



UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAÂDI
FACULTE DES SCIENCES et TECHNIQUES
TANGER

Centre d'Études Doctorales : « Sciences et Techniques de l'Ingénieur »
Formation Doctorale : « Sciences et Techniques de l'Ingénieur »

THESE DE DOCTORAT

Présentée

Pour l'obtention du

DOCTORAT EN SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGENIEUR

Par :

Mhamed ASSEBBAN

Discipline : Génie des matériaux

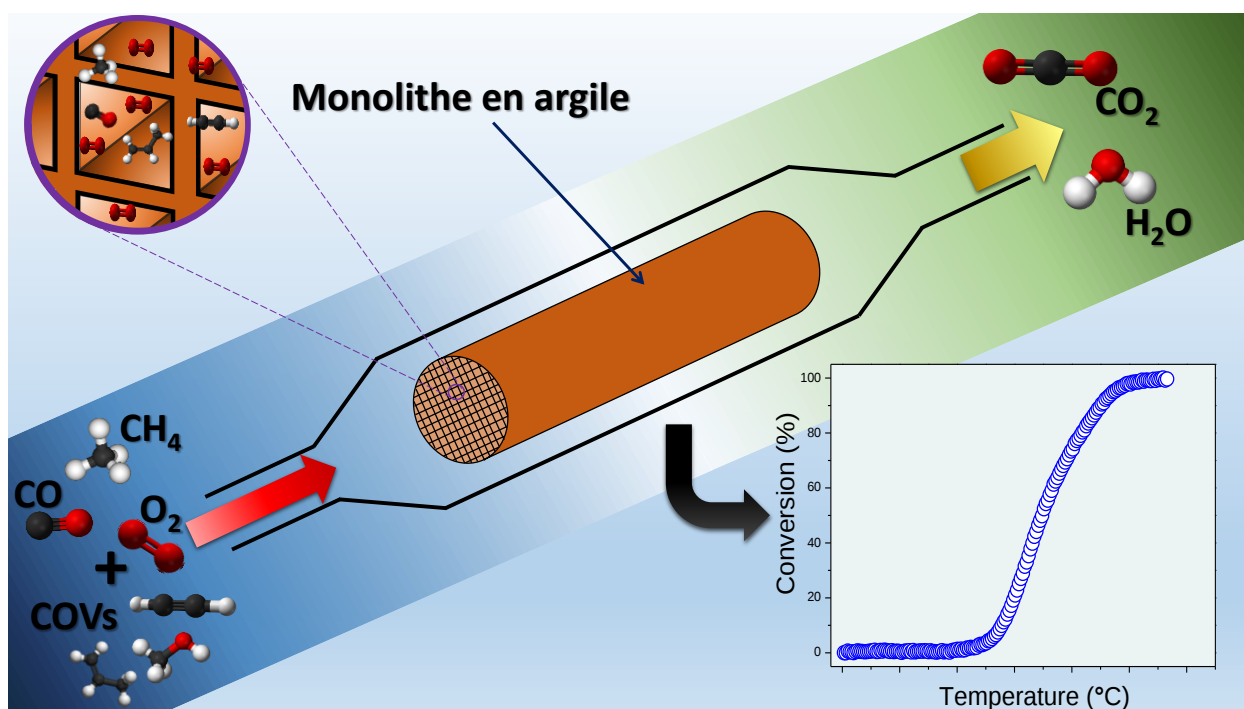
Spécialité : Génie chimique, Catalyse et Dépollution

Titre de la Thèse : Oxydation catalytique des polluants atmosphériques sur des monolithes d'argile extrudés sous forme de nid d'abeilles avec et sans dépôt d'oxyde de cobalt

Soutenue le 02/06/2016 devant le jury

Pr. Bilal ESSAID	Direction R & D, Groupe OCP – Casablanca	Président
Pr. Jean-François LAMONIER	Université de Lille, France	Rapporteur
Pr. Ouafae ACHAK	Université Abdelmalek Essaâdi, FST – Tanger	Rapporteur
Pr. Rachid BRAHMI	Université Chouaib Doukkali – El Jadida	Rapporteur
Pr. Abderrahim SOLHY	Université Mohammed VI Polytechnique	Examineur
Pr. Laila BEN ALLAL	Université Abdelmalek Essaâdi, FST – Tanger	Examineur
Pr. Tarik CHAFIK	Université Abdelmalek Essaâdi, FST – Tanger	Directeur de thèse

Oxydation catalytique des polluants atmosphériques sur des monolithes d'argile extrudés sous forme de nid d'abeilles avec et sans dépôt d'oxyde de cobalt



Dédicace

À ma mère et mon père

À mes frères et sœurs

«Nothing in life is to be feared, it is only to be understood. Now is the time to understand more, so that we may fear less. »

Marie Skłodowska-Curie

Remerciements

Les travaux de la présente thèse ont été réalisés au sein du groupe de Prof. Tarik Chafik au Laboratoire de Matériaux et Valorisation des Ressources (LMVR) à la FST de Tanger comme succession de la thèse de Mme Sanae Harti. Une partie de ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'un projet de coopération Maroco-Allemande avec l'université de Bielefeld et la Bundes Ministerium fur Bildung und Forschung, **BMBF**, (projet BMBF 3681 et 10/010/Morocco/Germany) que je remercie vivement pour leurs soutien financier. Je remercie également le Centre National de la Recherche Scientifique et Technique (**CNRST**) pour la bourse d'excellence qui m'ont octroyé dans le cadre du programme des bourses de recherche initié par le Ministère de l'Éducation National, de l'Enseignement Supérieur, de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique, ce soutien financier m'a permis de mener à terme ce travail.

Je remercie mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **Tarik Chafik** pour m'avoir encadré et pour avoir suivi avec beaucoup d'intérêt ce travail. Je le remercie pour son soutien sa confiance et pour m'avoir fait profiter de ses connaissances scientifiques ainsi que ses nombreux conseils avisés qui m'ont facilité les travaux de recherche. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Professeur **Katharina Khose-Hauinghouse** présidente de l'institut international de la combustion et chef du Laboratoire PC1 (Bielefeld- Allemagne) pour m'avoir bien accueilli au sein de son équipe et pour ses encouragements ainsi que pour son soutien scientifique durant mes différents séjours dans son laboratoire.

Je tiens également à remercier les **membres de jury** pour avoir pris le temps pour porter un regard critique sur mon travail. Je les remercie pour leurs commentaires, leurs critiques judicieuses et pour les pistes scientifiques qu'ils ont alors dégagées.

Que Monsieur Dr. **Naoufal Bahlawane**, EX-responsable de l'équipe de recherche CVD au laboratoire PC1 à Bielefeld, trouve ici toute ma gratitude pour son implication dans le projet et pour ses conseils, malgré la distance et ses nombreuses occupations ainsi.

Je remercie également Monsieur **Zhen-Yu Tian**, actuellement Professeur à Chinese Academy of sciences, pour m'avoir fait profiter de ses connaissances scientifiques et initiée à la technique de PSE-CVD et pour sa disponibilité et son amitié.

Je tiens également à remercier **Achraf El Kasmi**, qui me traine depuis 2001, simplement pour TOUT. Merci à toi aussi **Sanae Lamrani**, pour ta franche camaraderie et ton parler coloré.

Je remercie Dr. **Sanae Harti**, pour ces multiples conseils qui m'ont aidé à se mettre sur la bonne voie pour bien prendre la relève.

J'exprime ma profonde reconnaissance à tous mes collègues du Groupe du Professeur Chafik, **Ouassim, Mouhcine, Soukaina, Ahmed** et **Hamid** pour leur amitié, leur bonne humeur et les bons moments passés dans un environnement "serein".

J'associe à ces remerciements l'ensemble de l'équipe PC 1, en particulier **Udo, Vincent, Patrick, Marina** et **Daniel**, pour leur sympathie, leur bonne humeur et les agréables moments de détente qu'ils ont su créer. Grâce à eux, je garde de très bon souvenir de mes virées à Bielefeld.

Enfin, un énorme merci à **ma famille**, à mes proches et à mes amis pour leurs encouragements et leur soutien inconditionnel.

Merci du fond du cœur.

Table des matières

Sommaire abrégé

Résumé	1
Abstract.....	2
Introduction.....	5
Chapitre I. Etat de l'art et situation du sujet	11
I. Pollution atmosphérique	14
II. Méthodes de traitement des émissions de COVs.....	19
III. Oxydation catalytique	22
IV. Réacteurs monolithiques	32
Situation du sujet.....	37
Références bibliographiques	39
Chapitre II. Partie expérimentale	46
Introduction	50
I. Description des monolithes étudiés	51
II. Technique de dépôt de la phase active par CVD à injection pulsée (PSE-CVD)	53
III. Banc d'essais catalytiques	57
IV. Système d'acquisition et de traitement des données.....	66
V. Exploitation des résultats.....	70
Chapitre III. Caractérisation physico-chimique et mise en évidence des propriétés catalytiques du monolithe d'argile étudiée.	73
I. Caractérisation physico-chimique.....	75
II. Mise en évidence des propriétés catalytiques	82
Conclusion	97
Références bibliographiques	99

Chapitre IV. Propriétés catalytiques intrinsèques de l'argile extrudée en monolithe nid d'abeilles vis-à-vis de l'oxydation complète des polluants atmosphériques 103

Résumé.....	106
Introduction	108
I. Experimental	109
II. Results and discussion.....	111
Conclusions	120
Références bibliographiques	121

Chapitre V.Oxydation catalytique complète de l'acétylène et de propène sur l'argile mise en forme en comparaison avec le monolithe en cordiérite avec et sans une couche d'oxyde de cobalt déposée par CVD 125

Résumé.....	128
Introduction	130
I. Experimental	131
II. Results and discussion.....	134
Conclusions	147
Références bibliographiques	148

Conclusion générale..... 152

Recommandations et Perspectives 157

Liste des figures	160
Figures des annexes	162
Liste des tableaux	164

Annexe 1..... 165

I. Analyses chimiques par spectrométrie de fluorescence X	168
II. Microscopie électronique à balayage.....	168
III. Diffraction des rayons X	169

IV. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	171
V. Adsorption/désorption d'azote à 77K.....	173
<u>Annexe 2.....</u>	<u>180</u>

Résumé

Résumé

Les travaux de recherche développés dans ce mémoire portent sur l'étude des propriétés catalytiques d'une argile naturelle, facilement extrudée sous forme de monolithe type nid d'abeille, vis-à-vis de l'oxydation totale de polluants atmosphériques. Dans un premier temps, l'argile étudiée a été caractérisée par différentes techniques physico-chimiques, par la suite les propriétés catalytiques du monolithe extrudé ont été évaluées pour l'oxydation totale de 17 molécules sur la base de tests light-off. Il a été montré que la conversion totale peut être obtenue avec une sélectivité de 100% en CO₂, selon l'ordre suivant : Alcanes > aromatiques chlorés > alcènes > aromatiques > alcynes > CO > éthers > alcools > cétones. Ceci a été établi sur la base des températures T₁₀, T₅₀ et T₉₀ à lesquelles, respectivement, 10, 50 et 90% de conversion est atteinte ainsi que sur la base des énergies d'activation calculées. De plus, des écarts marquants par rapport à la réaction non-catalytique ont pu être mis en évidence. Par la suite, justifié par les résultats des travaux antérieurs utilisant la technique de dépôt chimique en phase vapeur à injection liquide pulsée (PSE-CVD), l'oxyde de cobalt (Co₃O₄) a été sélectionné pour faire l'objet d'une déposition sur le support monolithique à base d'argile ainsi que sur un monolithe commerciale de type cordiérite (pour servir de référence). Après différentes caractérisations, les performances catalytiques des catalyseurs ainsi préparés ont été étudiées par rapport à l'oxydation catalytique de deux COVs : l'acétylène et le propène. L'influence de divers paramètres expérimentaux sur la cinétique de la réaction a été particulièrement considérée. Ainsi, il a été révélé que le Co₃O₄ supporté sur l'argile présente une activité supérieure à celle où il est supporté sur la cordiérite, due à un effet synergétique favorable entre le support et la phase active qui vient s'ajouter aux propriétés intrinsèques de l'argile naturelle étudiée.

Mots-Clés : Argile; Monolithe; Co₃O₄; CVD; Oxydation catalytique; Polluants atmosphériques

Abstract

The research developed in the present thesis is devoted to the investigation of the catalytic performances of an easily extruded clay-based honeycomb monolith towards the complete oxidation of air pollutants. At first, the clay material was comprehensively characterized using various analytical techniques. Then, its intrinsic catalytic properties regarding the oxidation of 17 air pollutants were evaluated by means of light-off tests carried out under atmospheric pressure. All the studied molecules were completely destructed over the clay monolith following an oxidation difficulty order established with respect to their chemical structure as follows: Alkane> chlorinated aromatic> alkenes> aromatics> alkyne> CO> ethers> alcohols> ketones. The obtained results showed significant differences in terms of T_{10} , T_{50} and T_{90} values when compared to non-catalytic gas phase reaction. The last part of the work focused on catalysts based on cobalt oxide (Co_3O_4) deposited on both clay and cordierite (for reference sake) honeycomb monoliths using the so-called pulsed spray evaporation chemical vapor deposition (PSE-CVD) technique. The prepared catalysts were first physico-chemically characterized, then tested with respect to the catalytic oxidation of acetylene and propene. Influence of several experimental parameters on the reaction kinetics has been particularly considered. The clay supported Co_3O_4 displayed a higher activity than cordierite supported Co_3O_4 , highlighting thus, a beneficial synergistic effect between the cobalt oxide and the clay honeycomb support. Furthermore, the bare clay monolith displayed comparable, even superior, catalytic performance as compared to the Co_3O_4 -coated one. Hence, demonstrating, once again, the promising potential of the extruded clay monolith as a catalyst itself. At last, it has been evidenced that catalysts involving the use of the clay monolith permitted maintaining a good stability after a period of 9 hours under reaction mixture stream.

Keywords: Clay; Monolith; Co_3O_4 ; CVD; Catalytic oxidation; Atmospherique Pollutants

Introduction

Introduction

Aujourd'hui, la pollution atmosphérique est devenue une préoccupation majeure au niveau mondial. En effet, l'essor des activités industrielles, agricoles et de façon générale des activités liées au transport, a entraîné une dégradation de la qualité de l'air notamment par les rejets gazeux chargés de composés reconnus comme étant polluants atmosphériques. Les principaux polluants de l'atmosphère sont : le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NOx) et de soufre (SOx), l'ozone (O₃), les particules et les Composés Organiques Volatils (COVs) [1–3]. Un grand nombre d'études menées sur ces polluants montrent leurs propriétés toxiques et effets néfastes, à court et long terme, sur les écosystèmes et la santé humaine [4]. Ceci a conduit à la mise en place des directives, législations et des réglementations de plus en plus contraignantes dont l'objectif est de contrôler et réduire les concentrations de ces polluants dans les émissions gazeuses.

Les principales voies de traitement de l'air sont basées sur des méthodes physiques de transfert de matière (absorption, adsorption, condensation). L'adsorption des COVs, par exemple, permet de transférer les polluants de l'air sur un milieu solide poreux type charbon actif sans détruire les molécules. Cependant, cette technique génère des déchets solides toxiques lorsque les COVs captés ne sont pas recyclables [5,6], ce qui ne correspond qu'au transfert du problème d'une phase à une autre. Dans ce cas, des techniques dites "destructive" sont employées. Parmi celles-ci, l'incinération thermique est la plus utilisée, mais elle est accompagnée d'un coût énergétique élevé du fait qu'elle fonctionne à haute température (600 – 1000°C). De même elle peut conduire à la formation des NOx et de sous-produits (dioxines, furanes) plus toxiques que les composés de départ [7,8]. En revanche, l'oxydation catalytique s'avère être une technique intéressante puisqu'elle permet de procéder à des températures nettement plus basse (< 500°C) en présence d'un catalyseur. Ainsi, elle assure une élimination totale à un coût énergétique plus faible tout en évitant la formation de sous-produits toxiques [9,10]. Il est connu que l'oxydation catalytique se produit de préférence avec des formulations catalytiques faisant appel à des phases actives à base de métaux nobles (Pd, Pt, etc.). Ces métaux sont actifs à basse température mais leurs applications restent limitées à cause de leurs coûts relativement élevés et leurs sensibilité à l'empoisonnement [11,12]. De l'autre cotée, des résultats récents montrent également que les catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition (Cr, Co, Cu, Ni, et Mn) pourrait être plus intéressants en termes de coût et d'efficacité [13,14]. Parmi les oxydes métalliques étudiés dans la littérature, l'oxyde de cobalt (Co₃O₄) est reconnu comme étant très actif à basse température et plus résistant à l'empoisonnement [15].

Cependant, son activité demeure encore plus faible que celle de catalyseurs à base de métaux nobles et souffre souvent d'une faible stabilité thermique. Par conséquent, dans le but de rechercher et élaborer de nouveaux types de catalyseurs plus actifs, sélectifs et stables d'une part, économiques et écologiques d'autre part, les argiles ont été récemment évoquées comme candidats potentiels pour application dans les technologies de dépollution par oxydation catalytique. Grâce à leurs caractéristiques uniques en termes de composition chimique, structure et texture mais surtout leur large abondance et faible coût, les argiles sont largement développées et étudiées notamment en catalyse d'oxydation des COVs [16,17]. Toutefois, les argiles naturelles sont dans la majorité des cas catalytiquement inactives. Raison pour laquelle leur fonction est souvent associée à certains traitements physico-chimiques particuliers, tels que l'activation par acide ou l'intercalation par d'autres phases actives, dont le but est de doter le matériau de départ, l'argile brute, d'une fonction catalytique avancée [18,19]. D'autre part, la mise en forme du catalyseur est un facteur déterminant qui peut avoir un impact colossal sur sa performance globale. De ce fait, les procédés d'oxydation catalytique utilisent généralement des catalyseurs mis en forme de monolithe en nid d'abeille fabriqués en métal ou en céramique comme la cordiérite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) équipant les catalyseurs trois voies pour automobile reconnue pour sa bonne résistance thermique et mécanique [20,21]. Grâce à la grande ouverture frontale permettant l'accès aux canaux droits et la vaste surface géométrique, la structure monolithique est conçue pour engendrer une faible perte de charge et assurer un maximum de surface de contact possible avec les polluants permettant ainsi d'obtenir une performance catalytique plus importante [22]. Le succès d'une telle structure pour le traitement des émissions automobiles a conduit à l'extension de son application dans des processus industriels de raffinage, de combustion catalytique et de réduction d'ozone [22], etc.

Les travaux antérieurs réalisés par le laboratoire de génie chimique et valorisation des ressources sous la direction de Pr. Tarik CHAFIK ont permis l'extrusion avec succès, à l'échelle du laboratoire de monolithes en forme de nid d'abeille à partir d'une argile provenant du Nord Marocain [23,24]. Il est à souligner le caractère innovant de ces travaux ayant permis l'extrusion de cette argile en utilisant uniquement une quantité appropriée d'eau et sans avoir recours à des additifs chimiques (plastifiants et liants) tout en conservant des propriétés mécaniques satisfaisantes. Ce travail est donc une poursuite des travaux du laboratoire qui s'inscrivent dans un contexte de développement durable et de valorisation des ressources locales dont l'objectif capital est d'élaborer de nouveaux matériaux à forte valeur ajoutée en vue d'usage dans des applications plus sophistiquées telles que la catalyse hétérogène. De ce fait, l'idée de faire appel

à cette argile extrudée en monolithe afin de l'appliquer dans une réaction aussi importante que la réaction d'oxydation catalytique des COVs a été envisagée dans cette étude.

Dans le **premier chapitre** de ce manuscrit, une définition des principaux polluants atmosphériques traités dans ce travail sera exposée. Leurs effets nocifs sur l'environnement et la santé seront cités. De même, on présentera les différentes techniques de dépollution en mettant l'accent sur la catalyse d'oxydation et les types de catalyseurs y sont employés. La structure monolithique sera également présentée et les avantages apportés par l'adoption ce genre de structure seront soulignés. L'utilisation des argiles pour la fabrication des structures monolithiques sera montrée, ainsi que leurs différents champs d'application notamment dans le domaine de la catalyse.

Le **deuxième chapitre** est consacré aux matériels et méthodes employées dans cette étude pour la préparation des catalyseurs et leur caractérisation ainsi que pour la réalisation des essais catalytiques. Dans un premier temps, un aperçu sur la procédure d'extrusion des monolithes d'argile sera donné. Dans un second temps, Le banc d'essais catalytiques est décrit dans son intégralité, et les conditions opératoires générales sont indiquées. Dans une dernière partie, le réacteur PSE-CVD est présenté, tout d'abord d'un point de vue appareillage, en détaillant chaque partie du procédé, puis d'un point de vue expérimental, avec le mode opératoire ainsi que les conditions d'utilisation.

Dans le **troisième chapitre**, le résultat de la caractérisation physico-chimique et texturale de l'argile étudiée est exposé. Ensuite, les performances du monolithe argileux sont tout d'abord présentées pour l'oxydation catalytique de trois polluants, à savoir: le monoxyde de carbone, le méthane et l'éthanol, du point de vue du taux de conversion. L'étude des produits et sous-produits d'oxydation est ensuite proposée, pour chaque composé étudié, en considérant la sélectivité comme critère. Les résultats concernant des essais menés sur un réacteur ne contenant pas de catalyseur sont présentés afin de montrer le gain thermique (et donc énergétique) apporté par la présence du monolithe d'argile.

Dans le **quatrième chapitre** on s'est fixé comme objectif d'apporter des réponses concernant la réactivité chimique d'une variété d'hydrocarbures en essayant de déterminer quelles sont les familles d'hydrocarbures les plus réfractaires à l'oxydation totale en présence du monolithe d'argile et tenter d'expliciter dans certains cas le mécanisme susceptible d'avoir lieu. Il traitera la réactivité de 14 hydrocarbures, en plus de CO, CH₄ et C₂H₆O traitées dans le chapitre précédent. Une présentation par famille chimique sera faite. Ainsi, l'étude de l'oxydation de chaque composé pris isolément est menée en considérant d'abord le taux de conversion du composé, puis en se basant sur la valeur de l'énergie d'activation calculée.

L'objectif ciblé dans le **cinquième chapitre** est de pouvoir allier, entre autre, l'efficacité de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) en oxydation catalytique et les propriétés mécaniques et texturales offertes par le monolithe d'argile. De ce fait, des catalyseurs à base de Co_3O_4 déposé sur le support monolithiques à base d'argile et un autre en cordiérite (pour servir de référence) ont été préparés en utilisant la technique de dépôt chimique en phase vapeur à injection liquide pulsée (PSE-CVD). Les catalyseurs ainsi préparés ont fait l'objet d'une caractérisation et d'une étude approfondie dans l'oxydation catalytique de deux COVs modèles : l'acétylène et le propène. L'influence de divers paramètres tels que le débit de l'effluent, la vitesse spatiale et la concentration en COV, sur le taux de conversion sont étudiés. Enfin, l'étude de la désactivation du catalyseur, et donc sa stabilité sous le mélange réactionnel en fonction du temps est présentée.

Finalement, la **conclusion générale** synthétisera les principaux résultats obtenus au cours de ce projet puis proposera quelques **recommandations** et ouvrira sur des **perspectives** envisageables après cette étude.

Références bibliographiques

- [1] S. Ojala, S. Pitkäaho, T. Laitinen, N. Niskala Koivikko, R. Brahmi, J. Gaálová, L. Matejova, A. Kuchеров, S. Päivärinta, C. Hirschmann, T. Nevanperä, M. Riihimäki, M. Pirilä, R.L. Keiski, *Top. Catal.* 54 (2011) 1224.
- [2] J.J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2165.
- [3] R.J. Farrauto, R.M. Heck, *Catal. Today* 55 (2000) 179.
- [4] B. Huang, C. Lei, C. Wei, G. Zeng, *Environ. Int.* 71 (2014) 118.
- [5] F. Qu, L. Zhu, K. Yang, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 7.
- [6] F. Qu, L. Zhu, K. Yang, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 7.
- [7] P. Forzatti, *Catal. Today* 62 (2000) 51.
- [8] G. Centi, P. Ciambelli, S. Perathoner, P. Russo, *Catal. Today* 75 (2002) 3.
- [9] A. O'Malley, B.K. Hodnett, *Catal. Today* 54 (1999) 31.
- [10] K. Everaert, J. Baeyens, *J. Hazard. Mater.* 109 (2004) 113.
- [11] F. Diehl, J. Barbier Jr., D. Duprez, I. Guibard, G. Mabilon, *Appl. Catal. B Environ.* 95 (2010) 217.
- [12] M. Ousmane, L.F. Liotta, G. Pantaleo, a. M. Venezia, G. Di Carlo, M. Aouine, L. Retailleau, a. Giroir-Fendler, *Catal. Today* 176 (2011) 7.
- [13] R. Spinicci, a. Tofanari, M. Faticanti, I. Pettiti, P. Porta, *J. Mol. Catal. A Chem.* 176 (2001) 247.
- [14] S. Krishnamoorthy, J.A. Rivas, M.D. Amiridis, *J. Catal.* 193 (2000) 264.
- [15] Z. Tian, N. Bahlawane, F. Qi, K. Kohse-Höinghaus, *Catal. Commun.* 11 (2009) 118.
- [16] M.D. Nikalje, P. Phukan, A. Sudalai, *Org. Prep. Proced. Int.* 32 (2000) 1.
- [17] A. Gil, S. Korili, R. Trujillano, M.A. Vicente, *Pillared Clays Relat. Catal.* (2010) 1.
- [18] a. Aznárez, R. Delaigle, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, S. a. Korili, a. Gil, *Catal. Today* 246 (2015) 15.
- [19] A. Pérez, M. Montes, R. Molina, S. Moreno, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 18.
- [20] C.P. Rodrigues, V.T. da Silva, M. Schmal, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 1.
- [21] J. Li, J. Zhang, Z. Lei, B. Chen, *Energy and Fuels* 26 (2012) 443.
- [22] J.L. Williams, *Catal. Today* 69 (2001) 3.
- [23] T. Chafik, S. Harti, G. Cifredo, J.M. Gatica, H. Vidal, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 87.
- [24] G. Cifredo, J.M. Gatica, S. Harti, H. Vidal, *Appl. Clay Sci.* 47 (2010) 392.

Chapitre I

État de l'art et situation du sujet

Chapitre I. Etat de l'art et situation du sujet

Ce chapitre porte sur une synthèse des connaissances sur la problématique des polluants atmosphériques et plus particulièrement des COVs, leur impact sur l'homme et l'environnement ainsi que les différentes méthodes utilisées pour leur traitement. L'oxydation catalytique sera présentée de manière générale ainsi que les différents catalyseurs γ sont employés. Une étude bibliographique de la

Table des matières

I. Pollution atmosphérique	14
I. 1. Monoxyde de carbone (CO).....	15
I. 1. 1. Définition.....	15
I. 1. 2. Effets nocifs.....	15
I. 2. Méthane.....	15
I. 3. Les composés organiques volatils (COVs)	16
I. 3. 1. Définition des COVs	16
I. 3. 2. Sources des émissions de COVs.....	16
I. 3. 3. Effets des COVs	17
I. 3. 4. Effets directs.....	17
I. 3. 5. Effets indirects.....	17
i) La pollution photochimique	17
ii) Effet sur la santé et l'environnement.....	19
II. Méthodes de traitement des émissions de COVs.....	19
III. Oxydation catalytique	22
III. 1. Concept de la catalyse hétérogène	22
III. 2. Systèmes catalytiques utilisés pour l'oxydation des COVs.....	25
III. 2. 1. Catalyseurs massiques	25
III. 2. 2. Catalyseurs supportées	25
III. 2. 2. 1. Phases actives à base de métaux nobles.....	27
III. 2. 2. 2. Phases actives à base de d'oxydes métalliques	28
III. 2. 3. Systèmes catalytiques à base d'argiles	31
IV. Réacteurs monolithiques	32
IV. 1. Généralités sur la structure "monolithe"	32
IV. 2. Paramètres et configurations de monolithe en nid d'abeille	33
IV. 3. Types et propriétés des supports monolithiques	34
IV. 4. Matériaux argileux utilisés pour la fabrication des monolithes	36
Situation du sujet.....	37
Références bibliographiques	39

I. Pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique est définie comme étant "l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces confinés, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels ou susceptibles de provoquer tout type de nuisances". La prise de conscience sur l'impact, à court et long terme, des émissions de polluants atmosphériques a entraîné la mise en place de politiques de prévention et l'adoption de normes d'émission très restrictives. En 1997, dans le cadre du protocole de Kyoto, 37 pays se sont engagés dans des objectifs contraignants pour limiter ou réduire les quantités de certaines polluants et gazes à effet de serre émises dans l'air [1]. 184 pays, dont le Maroc, ont depuis ratifié le protocole, qui est entré en vigueur en 2005. L'organisation de l'accord de Marrakech fixant les règles d'application du Protocole de Kyoto (COP7) en 2001 est un bon témoignage de la contribution active du Maroc à l'effort international en matière de développement durable et de lutte contre les effets des changements climatiques [2]. Dans ce cadre, les pouvoirs publics du Royaume représentés par le Ministère Délégué chargé de l'Environnement (MDE) ont édicté un certain nombre de textes législatifs dont l'objectif est l'application des normes imposées par ce protocole, parmi lesquelles [3]:

- La loi n° 13-03 relative à la lutte contre la pollution de l'air.
- Le décret n° 2-09-286 du 8 décembre 2009 fixant les normes de qualité de l'air et les modalités de surveillance de l'air.
- Le décret n°2-09-631 du 6 juillet 2010 fixant les valeurs limites de dégagement d'émissions ou de rejets de polluants dans l'air émanant de sources de pollution fixes et les modalités de leur contrôle.
- Le décret n° 2-12-172 fixant les prescriptions techniques relatives à l'élimination et aux procédés de la valorisation des déchets par incinération.

L'ensemble des polluants faisant l'objet de réglementations sont classées selon leur nature et le degré de dispersion de leurs composants. On distinguera :

- Métaux toxiques (Pb, Hg, Cd...).
- Les polluants inorganiques : monoxyde de carbone (CO), oxydes d'azote (NO_x) et de soufre (SO_x), l'ozone (O₃), sulfure d'hydrogène (H₂S), ammoniac (NH₃), etc.

- Les polluants organiques : hydrocarbures saturés, insaturés, cycliques, polycycliques, oxygénés, soufrés, chlorés... Ces polluants organiques constituent pour la plupart les composés organiques volatils (COVs).
- Les aérosols (particules, suies, fumées, ...).

Parmi ces substances polluantes, les composés organiques volatils (COV) sont les plus étudiés puisqu'ils représentent un vaste et important groupe de polluants. C'est ce type de composés que nous détaillerons un peu plus loin dans ce chapitre.

I. 1. Monoxyde de carbone (CO)

I. 1. 1. Définition

Le monoxyde de carbone est un gaz incolore et inodore. Sa présence résulte d'une combustion incomplète, et ce quel que soit le combustible utilisé : bois, butane, charbon, essence, fuel, gaz naturel, pétrole, propane [4].

I. 1. 2. Effets nocifs

Une fois mélangé à l'air, il pénètre dans le sang par les poumons où il perturbe le transport de l'oxygène par les globules rouges. Les organes sont alors mal oxygénés, en particulier le cerveau qui est l'organe le plus sensible au manque d'oxygène. L'intoxication au monoxyde de carbone met rapidement la vie en danger. Le manque d'oxygénation de l'organisme entraîne des maux de tête, des vertiges pouvant aller jusqu'à des nausées et vomissements et dans les cas extrêmes, aller jusqu'au coma et à la mort [5].

En tant que gaz précurseur du dioxyde de carbone et de l'ozone, le monoxyde de carbone participe aux mécanismes de formation de l'ozone troposphérique néfaste pour la santé et l'environnement et contribue à l'effet de serre [6].

I. 2. Méthane

Le méthane (CH_4) est un gaz inodore, incolore et inflammable, c'est l'hydrocarbure le plus simple et le principal composant du gaz naturel. Les émissions de méthane proviennent naturellement de la décomposition de la matière organique présente dans les sites d'enfouissement de déchets solides urbains, certains systèmes d'entreposage du fumier du bétail, et certains systèmes de traitement des eaux usées municipales et agroindustrielles [7]. Les autres sources d'émissions sont les procédés industriels, l'extraction de combustibles fossiles, les mines de charbon, la combustion incomplète de combustibles fossiles et la décomposition des déchets dans les décharges [8]. Des quantités importantes sont également

rejetées par les stations génératrices de l'électricité fonctionnant au gaz naturel à l'issue d'une combustion incomplète [9]. Ses effets sur l'environnement et la santé se manifestent dans le fait qu'il est le troisième plus important gaz à effet de serre à contribuer au réchauffement de la planète après la vapeur d'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2) [10]. De plus, A très haute concentration, il peut cependant provoquer des asphyxies en prenant la place de l'oxygène dans l'air [11].

I. 3. Les composés organiques volatils (COVs)

I. 3. 1. Définition des COVs

Les Composés Organiques Volatils (COVs) peuvent être définis comme étant des substances organiques contenant du carbone et de l'hydrogène auquel se substituent partiellement ou totalement d'autres atomes de chlore, d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore [12]. Le méthane et les oxydes de carbone sont exclus de cette définition. L'agence américaine de protection de l'environnement (EPA) définit les COVs comme étant tout produit organique dont la tension de vapeur à température ambiante est suffisamment élevée pour être presque totalement à l'état de vapeur. L'EPA précise qu'il s'agit des produits dont pression de vapeur saturante supérieure à 13,3 Pa à une température de 25°C et qui possèdent une longévité et une réactivité avec l'atmosphère suffisante pour pouvoir participer à des réactions photochimiques [13]. Selon leur composition chimique, les COV peuvent être regroupés en quatre grandes familles différentes :

- Les COVs oxygénés : alcool, aldéhydes, cétones, esters,...
- Les hydrocarbures saturés ou insaturés : alcanes, alcènes, alcynes, ...
- Les Hydrocarbures Aromatiques Mono (HAM) et Polycycliques (HAP) : benzène, toluène, xylène, anthracène, ...
- Les halocarbones : dichlorométhane, chloroforme, dichloroéthylène, ...

I. 3. 2. Sources des émissions de COVs

Les émissions de COV proviennent de sources naturelles (biogéniques) et anthropiques. À l'échelle planétaire, l'émission de COV est principalement d'origine naturelle. Parmi ces sources, on compte les éruptions volcaniques, les poussières, la végétation, les feux de forêt, etc [14]. En revanche, dans les régions industrialisées et fortement peuplées ce sont les sources anthropiques qui prédominent. Les COV anthropiques sont principalement émis soit par évaporation dans les activités industrielles utilisatrices de solvants tels que les secteurs de

production de la peinture, de l'adhésif et l'imprimerie, soit par combustion incomplète de carburants fossiles dans les installations de production d'énergie thermique ou électrique [15].

En outre, les hydrocarbures imbrulés rejetés dans les échappements automobiles contribuent également d'une partie importante des émissions globales.

I. 3. 3. Effets des COVs

Les émissions de COV génèrent deux types d'impact : un impact direct sur la santé de l'homme et un impact indirect sur le climat et l'environnement.

I. 3. 4. Effets directs

Les émissions de COV ont un impact direct sur la santé humaine. L'ampleur et la nature des effets des COV sur la santé humaine dépendent de nombreux facteurs, notamment du type de COV envisagé (comme nous le montre le [Tableau I-1](#)) les COV ont des propriétés chimiques et toxicologiques qui varient d'un composé à l'autre), du niveau, de la durée et de la voie d'exposition (ingestion, respiration, et absorption cutanée). En général, les effets toxiques des COVs diffèrent selon la nature du composé organique même si des similitudes, telles que les propriétés irritantes, sont observées. Tandis que certains d'entre eux n'ont pas d'effet connu sur la santé, d'autres sont hautement toxiques. L'exposition aux COV peut donc entraîner des troubles digestifs, hépatiques et parfois rénaux, ils peuvent être neurotoxiques, irritants pour les yeux ou les muqueuses, mutagènes, cancérigènes [16,17]. Parmi les COV les plus dangereux nous pouvons citer le benzène reconnu responsable de la contraction de leucémies. D'autres symptômes comme les maux de tête, les nausées, les étourdissements, la fatigue, les troubles visuels, les réactions cutanées allergiques, ainsi que les troubles de la mémoire peuvent aussi être ressentis.

I. 3. 5. Effets indirects

Différents phénomènes induits par les COV se produisent dans les deux couches les moins élevées de l'atmosphère et conduisent à un bouleversement des phénomènes naturels et à une pollution environnementale : la pollution photochimique observée dans la troposphère par production excédentaire de composés oxydants (ozone), la destruction de la couche d'ozone stratosphérique, dans le cas des composés chlorés, et l'effet de serre dû à une classe particulière de COV, les chlorofluorocarbures (CFC) [18].

i) La pollution photochimique

La pollution photochimique désigne un ensemble de polluants formés dans la troposphère (basse atmosphère de 7 à 10 km d'altitude environ) à partir de réactions chimiques,

initiées par un rayonnement solaire, entre divers composés (oxydes d'azote, COV, monoxyde de carbone) qualifiés de précurseurs de la pollution photochimique. Ces réactions perturbent un équilibre naturel de formation puis de destruction de l'ozone dans la troposphère et conduisent à son accumulation à ce niveau d'altitude..

Tableau -1 Principaux COV: VLE et effets sur la santé humaine.

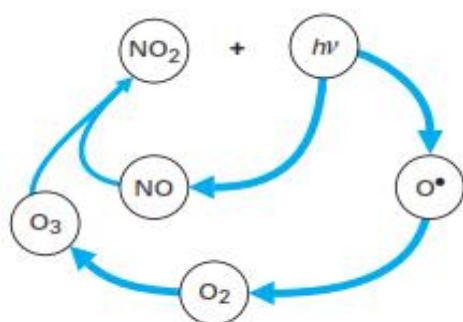
Composé	Type	VLE ¹ (ppm)	Effet sur la santé
Hexane	Hydrocarbures aliphatiques	50	- Irritation des voies respiratoires - Troubles du système nerveux - Irritations cutanées
Toluène	Hydrocarbures aromatiques	100	- Irritations cutanées - Troubles du système nerveux
Benzène		1	- Diminution de l'immunité cellulaire - Atteinte du système nerveux
Formaldéhyde	Aldéhydes	0,5	- Gêne olfactive
Acétaldéhyde		100	- Irritation des voies respiratoires
Acétone	Cétones	500	- Troubles neurologiques et digestifs - Irritations cutanées et olfactives

En effet, la dégradation de COV sous l'effet du rayonnement solaire, libère des espèces ayant un pouvoir oxydant fort qui à leur tour tendent à modifier le cycle de Chapman ([Figure -1 \(a\)](#)) [14]. Naturellement, l'ozone troposphérique provient de l'oxygène présent dans l'air et d'un atome d'oxygène issu de la dissociation du dioxyde d'azote sous l'effet du rayonnement solaire. Cet ozone réagit ensuite avec le monoxyde d'azote formé pour reformer le dioxyde d'azote complétant ainsi le cycle de Chapman en éliminant l'ozone [19].

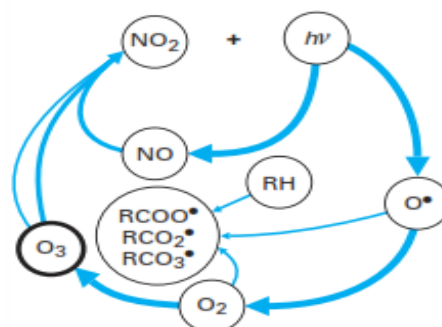
En revanche, les radicaux générés par la présence de COV induisent un déséquilibre dans le cycle de Chapman ([Figure -1 \(b\)](#)). Effectivement, le monoxyde d'azote réagit alors avec les radicaux pour former du dioxyde d'azote entraînant ainsi une baisse de la

¹ VLE : Valeur Limite d'Exposition (valeurs données par l'hygiène du travail (exposition 8h/jour et pour 40h par semaine)).

consommation de monoxyde d'azote par l'ozone, ce qui a pour conséquence directe l'augmentation de l'ozone dans la troposphère.



(a) cycle de Chapman



(b) modification du cycle de Chapman

ii) Effet sur la santé et l'environnement

L'ozone troposphérique ainsi formé est considéré comme un gaz à effet serre puisqu'il adsorbe dans l'infrarouge 2000 fois plus que le CO_2 [12]. Il est ainsi responsable à hauteur de 18 % de l'effet de serre mondiale. De plus, La production d'ozone s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides et oxydantes (aldéhydes, nitrates organiques, acide citrique, peroxyde d'hydrogène, ...) qui participent de façon significative à l'acidité des eaux de pluies en raison de leur forte solubilité. L'ozone troposphérique est également un polluant préoccupant parce qu'il présente plusieurs effets néfastes pour l'environnement (endommagement des arbres et des cultures) et pour les humains (engendre des maladies respiratoires, irrite les yeux) [20].

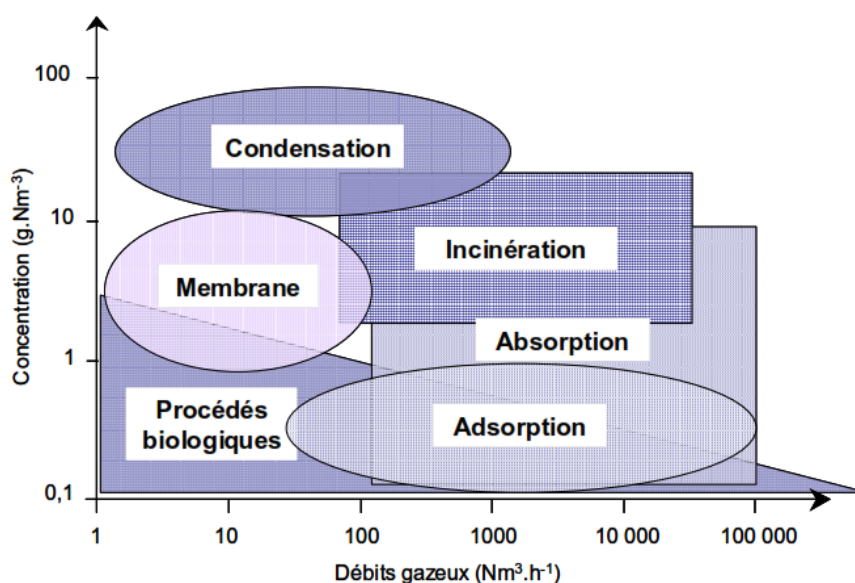
II. Méthodes de traitement des émissions de COVs

En matière de lutte contre la pollution atmosphérique, plusieurs stratégies peuvent être considérées. Premièrement, avant d'envisager le traitement des effluents industriels chargés en COV, il est nécessaire d'essayer de mettre en place d'actions préventives consistant à éviter ou à diminuer les émissions de COVs à la source. En d'autres termes, limiter ces émissions en amont, soit par l'usage de nouveaux produits ou matières premières soit par l'emploi de nouveaux procédés moins polluants [21]. Cette réduction, si elle est techniquement applicable, peut permettre de limiter l'emploi de COVs néfastes pour l'environnement en faveur d'autres moins nocifs, pour respecter les normes réglementaires. Toutefois, cette méthode de traitement est souvent difficilement réalisable, voire impossible, surtout qu'elle peut être accompagnée de contraintes techniques ou financières. De ce fait, l'apport de méthodes curatives apparaît alors indispensable pour enrayer le phénomène de pollution. Ces méthodes peuvent être classées en

deux groupes selon la finalité du traitement: les méthodes dites récupératives permettent l'éventuelle valorisation des composés alors que les méthodes destructives aboutissent à l'élimination des composés [22].

La récupération peut se faire par absorption ou lavage, par adsorption, par condensation ou par séparation membranaire. Pour la destruction, on distingue les procédés biologiques (biofiltres, biolaveurs), l'oxydation thermique et l'oxydation catalytique.

En effet, il n'existe pas de technique universelle pouvant s'adapter à tout type de rejet gazeux à traiter. Chaque procédé a son domaine de faisabilité et doit être choisi principalement selon les critères suivants. En premier lieu, on peut citer la nature de la source d'émission, fixes ou mobiles, la nature des COVs présents et la complexité du mélange. La présence d'un mélange de COV peut être également contraignante et on préférera une méthode destructive plutôt que récupératrice. Il faut également tenir compte des débits, des concentrations (Figure I-2), des paramètres physiques (Température et pression) et des paramètres de sécurité (explosivité, réactivité, corrosivité...). Le Tableau I-2 regroupe les principaux procédés de traitement des COVs tout en précisant leurs principe de fonctionnement, avantages et inconvénients.



En général, l'incinération thermique est de nos jours la méthode la plus utilisée. Cependant, le coût énergétique de cette méthode est très important du fait qu'elle se réalise à haute température (en général $> 800^{\circ}\text{C}$). Afin de limiter la dépense énergétique des catalyseurs peuvent être utilisés. L'oxydation catalytique présente l'avantage de limiter les dépenses

énergétiques en travaillant à basse température (entre 200 et 400°C) et permet d'éviter la formation de NO_x en tant que sous-produits, contrairement à l'incinération thermique qui génère énormément de ladite "NO_x thermique" [23].

Tableau I-2 Technologies de traitement des rejets atmosphériques de COV.

Procédé	Principe de fonctionnement	Avantage	Inconvénient
Procédés récupératifs			
Condensation [24]	Séparation des COVs d'un flux d'incondensables via changement de phase par abaissement de température	- Récupération des COVs condensées. - Fiabilité et souplesse d'utilisation. - Adéquat pour les très fortes concentrations.	- Limité aux COVs ayant une température d'ébullition inférieure à 40°C.
Séparation membranaire [25,26]	Fractionner un mélange gazeux mis au contact d'une membrane semi-perméable sur laquelle est appliqué un différentiel de pression.	- Des taux de récupération de 99% peuvent être atteints - Opérationnel jusqu'à des températures supérieures à 200°C - Taux de récupération dépasse souvent 95%	- Un post-traitement sera nécessaire afin d'atteindre les normes d'émission en vigueur. - Coût de fonctionnement élevé.
Absorption [27,28]	Transfert de masse (soluté) de la phase vapeur vers la phase liquide par lavage avec un absorbant (solubilisation).	- Rendements pouvant atteindre des valeurs de 98%. - Traitement sélectif.	- Complexe et coût élevée. - l'absorbant (solvant) est parfois lui-même toxique.
Adsorption [29,30]	Concentration d'un composé contenu dans une phase gazeuse sur un solide présentant une grande surface spécifique (e. g. charbons actifs).	- Efficacité de l'ordre de 95 %. - Utilisation facile. - Possibilité de récupération de polluant.	- Maintenance périodiques. - Régénération coûte cher. - Conditions de mise en œuvre Très restrictives.
Procédés Destructifs			
Destruction biologique [31,32]	Biodégradation en milieu aérobie des polluants par certains micro-organismes.	- Coûts d'exploitation faibles. - Possibilité de fonctionnement à température ambiante.	- Nécessitant un contrôle permanent du système (taux d'humidité, température...). - Limité aux COV biodégradables.

Incinération thermique [33]	Destruction des polluants gazeux avec une flamme en présence d'oxygène (combustion).	- Efficacité de destruction de 99,99%. - Récupération de la chaleur dégagée peut avoir lieu.	- Formation de NOx. - Coût énergétique très élevé. - Risques d'explosion.
Oxydation catalytique [23,34]	Dégradation des hydrocarbures en CO ₂ et H ₂ O à plus basse température sur un catalyseur.	- Températures de destruction plus faibles (entre 200 et 400°C). Pas de formation de NOx. - Très efficace jusqu'à 99%.	- Risque de désactivation ou empoisonnement du catalyseur. - Catalyseurs à base de métaux précieux trop chers.

III. Oxydation catalytique

III. 1. Concept de la catalyse hétérogène

Par définition, un catalyseur est une substance qui accroît la vitesse d'une transformation chimique sans en modifier la nature; le catalyseur ne subissant pas de modification durable, il se retrouve alors intact dans les produits finaux de la réaction. Pour une réaction chimique bimoléculaire du type $A + B \rightarrow C$ en phase gazeuse, l'interprétation de la vitesse de la réaction par la théorie cinétique des gaz, indique que la réaction se produit lors d'un choc entre A et B à condition qu'une quantité d'énergie cinétique suffisante : dite énergie d'activation ($E_a^\#$) soit transférée dans les réactifs (Figure I-3). Pour augmenter la cinétique de la réaction, deux méthodes sont possibles : (i) soit en augmentant la température ce qui augmente l'énergie cinétique des réactifs, (ii) soit en abaissant significativement l'énergie d'activation de la réaction (Figure I-3) par l'ajout d'un catalyseur dont la fonction est de diminuer la barrière énergétique à franchir en modifiant le chemin réactionnel qui entraîne une accélération de la vitesse de réaction. Ainsi, les énergies de transition des états à franchir lors d'une réaction catalytique ($E_{c1}^\#$ et $E_{c2}^\#$) sont plus faibles que l'énergie d'activation ($E_a^\#$) nécessaire pour réaliser une transformation sans catalyseur, la réaction résultante est ainsi plus rapide. L'enthalpie de la réaction (ΔH_r) demeure inchangée [35].

Si le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel (liquide ou gazeux), la catalyse est dite homogène. Par contre, si le catalyseur est insoluble dans les systèmes chimiques dont il provoque la transformation et forme une phase distincte, on parle alors de catalyse hétérogène.

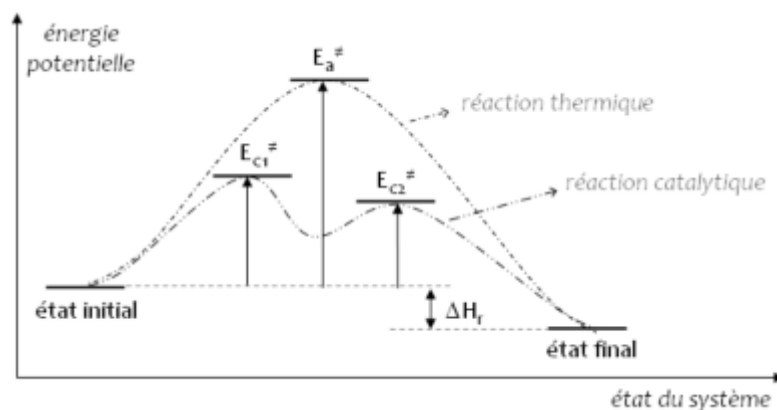


Figure I-3 Diagramme d'énergie illustrant le chemin réactionnel au cours d'une réaction chimique avec et sans catalyseur [36].

Dans la majorité des réactions de la catalyse hétérogène, le catalyseur est solide et les réactifs sont gazeux et/ou liquides. L'oxydation catalytique des COVs est de ce fait une réaction catalytique hétérogène qui permet d'augmenter la cinétique des réactions, par le biais d'un catalyseur, entre l'oxygène de l'air et les polluants émis.

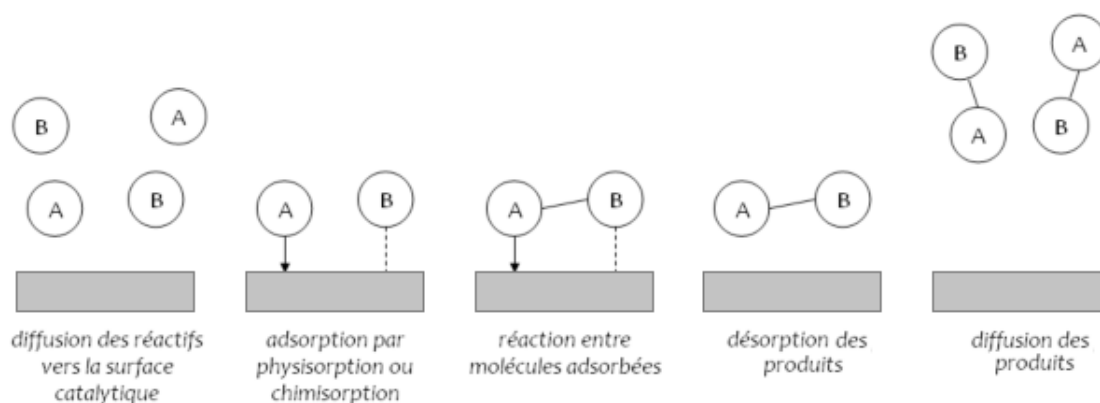


Figure I-4 Etapes d'une réaction biomoléculaire en catalyse hétérogène.

Une réaction en catalyse hétérogène s'effectue à l'interface solide-fluide et se déroule en cinq étapes, physiques et chimiques. Un schéma réactionnel général peut se présenter comme suit (Figure I-4):

- 1) Diffusion des réactifs de la phase gazeuse jusqu'à la surface du catalyseur, on distingue deux types de diffusion: (i) diffusion externe ou les molécules réactives doivent franchir une couche laminaire de molécules (réactifs, produits, diluants) entourant le grain (ii) diffusion interne qui s'effectue dans la porosité du catalyseur, elle permet l'accès du réactif à la surface interne du solide [37].

- 2) Adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur : les molécules des réactifs se fixent à la surface du catalyseur, selon un mode d'adsorption physique (physisorption) ou chimique (chimisorption). La physisorption est un phénomène réversible qui se produit à basse température faisant intervenir des interactions faibles de type Van der Waals (inférieures à 20 kJ/mol). La réactivité des molécules est légèrement augmentée, car les liaisons covalentes des molécules sont peu modifiées. Ce type d'adsorption est souvent négligeable en catalyse hétérogène, par rapport au phénomène de chimisorption, qui se produit à des températures un peu plus élevées que la physisorption. Une interaction forte de type liaison covalente se forme dans ce cas entre les réactifs et le catalyseur, les molécules adsorbées deviennent alors beaucoup plus réactives que dans le fluide. Bien que l'adsorption des réactifs soit essentielle, elle ne doit pas être trop forte car des espèces trop stables risquent de se former, empêchant alors leur ultérieur réaction/désorption et ainsi la réutilisation du site catalytique [38].
- 3) Réactions chimiques à la surface du catalyseur : les réactifs adsorbés sont rendus plus réactifs que dans le cas d'une réaction sans catalyseur. Ils peuvent réagir soit avec d'autres molécules également adsorbées à la surface du catalyseur (mécanisme de Langmuir-Hinselwood), soit directement avec des molécules présentes dans le fluide (mécanisme de Rideal-Eley).
- 4) Désorption des produits de la réaction : les produits obtenus sont détachés de la surface catalytique dans un processus endothermique. Cette étape est plus lente que dans le cas d'une physisorption, car beaucoup plus énergétique.
- 5) Diffusion du ou des produits dans le milieu réactionnel gazeux : Le transport des produits formés au cours de la réaction à travers la porosité interne et externe vers la phase gaz. Le catalyseur est finalement régénéré et apte pour un nouveau cycle catalytique.

Parmi ces différentes étapes, c'est la réaction la plus lente qui impose sa cinétique à l'ensemble, on dit alors qu'elle est l'Etape Déterminante de la Vitesse (EDV). Néanmoins, Les étapes (1) et (5) n'impliquent pas de transformation chimique. Il s'agit de processus régis par des phénomènes physiques de diffusion. Par conséquent, si l'une de ces étapes gouverne la vitesse globale de réaction, on dit que la vitesse est limitée par les phénomènes de diffusion.

III. 2. Systèmes catalytiques utilisés pour l'oxydation des COVs

Le choix du catalyseur est crucial. Les recherches dans ce domaine visent à optimiser les catalyseurs solides afin d'obtenir un catalyseur efficace, peu cher et durable. Idéalement, le catalyseur doit être actif à basse température et posséder une sélectivité importante en CO_2 . De plus, il doit être capable d'oxyder de faibles concentrations de COV à des débits élevés sans pour autant se désactiver. En générale, les catalyseurs aptes à effectuer ce type de réaction se subdivisent en deux grandes familles distinctes :

III. 2. 1. Catalyseurs massiques

Ils sont composés exclusivement de substances catalytiquement actives. Une variété de catalyseur à base d'oxydes métalliques a déjà été synthétisée. Cette variété comprend des oxydes simples comme CuO , Fe_2O_3 , NiO , Co_3O_4 et Mn_3O_4 [39–41], oxydes bimétalliques de types spinelle tels que MgCr_2O_4 et CuCr_2O_4 [42] et mixtes comme par exemple, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ [43]. Ces oxydes sont actifs à basse température mais leurs applications restent limitées à cause de leur faible surface spécifique en plus de leur stabilité thermique relativement médiocre. De l'autre côté, même si les solides à base de métaux nobles (Pt , Pd , Rh et Au) ont fait preuve d'excellente performance catalytique dans de nombreuses réactions [44], ils sont rarement utilisés comme catalyseur massique pour l'oxydation des COV. Ceci est dû essentiellement, mise à part le coût élevé et la disponibilité limitée de ces métaux, à la grande taille de particules que forment ces catalyseurs métalliques cristallins, qui par conséquent ne laisse qu'un faible pourcentage d'atomes métalliques exposés sur la surface réactionnelle. D'où l'intérêt d'utiliser un support à grande surface spécifique pour disperser la phase active de manière à assurer un maximum de surface de contact avec les polluants d'une part, et d'autre part d'utiliser de quantité de métal aussi faible que possible permettant ainsi de garantir un maximum d'activité pour un coût raisonnable.

III. 2. 2. Catalyseurs supportées

La phase active est déposée ou fixée sur un support conférant à l'ensemble les propriétés texturales et mécaniques recherchées. Généralement, les réactions d'oxydation ont toujours été effectuées sur des catalyseurs supportés soit à base de métaux nobles ou à base des oxydes de métaux de transition [45,46]. Les métaux nobles ont été appliqués presque exclusivement dans les réactions d'oxydation totale, alors que les oxydes de métaux de transition permettent par contre d'accéder conjointement à une oxydation totale (par exemple, Mn_3O_4 [47]) et à une oxydation sélective (par exemple, V_2O_5 [48]).

L'examen de la littérature montre que les modes d'action des métaux nobles et des oxydes métalliques lors d'une réaction d'oxydation catalytique sont très différents. En effet, la différence de comportement (activité, sélectivité) entre les métaux nobles et les oxydes de métaux de transition a été largement étudiée. Selon Trimm [49], il existe une relation étroite, qui retrouve ses origines dans le principe de Sabatier, entre la vitesse d'oxydation des hydrocarbures et de la force de liaison métal-oxygène [50]. De même, Golodets [51] a considéré que les propriétés thermochimiques, en particulier l'énergie de liaison de l'oxygène avec le catalyseur ou la chaleur de formation de l'oxyde est un paramètre principal qui détermine l'activité de l'oxyde. Depuis, diverses tentatives de corrélation entre les vitesses d'oxydation catalytique et l'énergie de liaison de l'oxygène avec l'oxyde ont été établies. En règle générale, cette corrélation peut être présentée comme une courbe dite de volcan (*volcano plot*). À titre d'exemple, la [Figure I-5](#) [52] décrit l'évolution du taux d'oxydation du propène en fonction de la chaleur de formation de l'oxyde rapportée à un atome d'oxygène. Il apparaît donc que plus cette énergie est faible plus le catalyseur est actif en oxydation totale avec un maximum pour le platine et le palladium qui se révèlent plus actifs pour l'oxydation catalytique. Néanmoins, il est très difficile de prévoir l'activité d'un catalyseur puisqu'elle dépend aussi de nombreux facteurs comme sa géométrie de surface, la présence de promoteurs, les défauts géométriques de surface, etc [53].

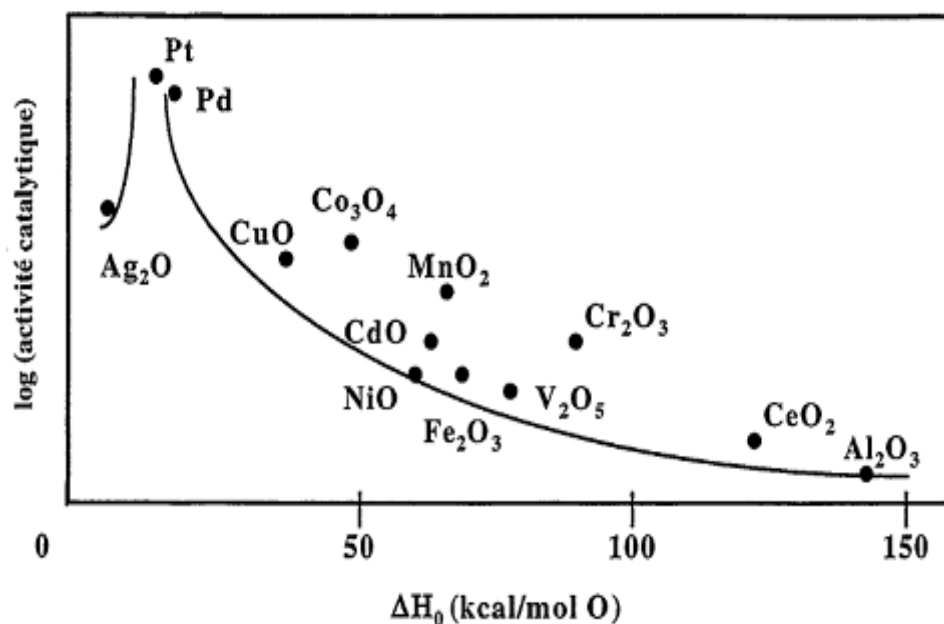


Figure I-5 Activité spécifique dans l'oxydation de propène en fonction de l'enthalpie de formation de l'oxyde (rapportée à un atome d'oxygène). La valeur de ΔH_0 représente la force de la liaison métal-oxygène).

III. 2. 2. 1. Phases actives à base de métaux nobles

Depuis plusieurs décennies, la combustion catalytique avec des catalyseurs à base de métaux nobles a fait l'objet de nombreuses études. Par rapport aux oxydes de métaux de transition, les métaux nobles supportés (en général sur Al_2O_3 ou SiO_2) présentent une activité spécifique d'un ordre de grandeur supérieure en plus d'une faible susceptibilité à l'empoisonnement par le soufre [54], ainsi leur application en tant que catalyseurs d'oxydation a toujours été privilégiée [55,56]. L'étude des métaux nobles se limite essentiellement au platine et au palladium supportés, en raison de leur faible coût comparé aux autres métaux tels que l'iridium, le rhodium, le ruthénium ou l'osmium. En outre, ces derniers peuvent former des oxydes relativement volatils ce qui est la plupart du temps incompatible avec une utilisation à des températures élevées. Étant donné que les réactions d'oxydation se produisent très rapidement sur les métaux nobles, ces phases actives hautement dispersées ne représentent qu'une fraction minime de la masse du catalyseur [57]. Le [Tableau I-3](#) regroupe une liste de quelques catalyseurs largement étudiés dans des réactions d'oxydation des hydrocarbures, avec métaux nobles (Pt, Pd et Au) comme phases actives supportées.

Tableau I-3 Vue d'ensemble de quelques catalyseurs à base de métaux nobles comme phases actives supportés pour l'oxydation des hydrocarbures.

Hydrocarbures		Catalyseur	Référence
Saturés	Méthane	Pt/ $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$	[58]
		Pt/ Al_2O_3	[59]
		Pd/ SnO_2	[60]
	Ethane	2% Au/ Al_2O_3	[61]
	Propane	Pt-Rh/ Al_2O_3 - CeO_2	[62]
		1%Pd/ γ - Al_2O_3	[63]
	Butane	Pt/Ba/ Al_2O_3	[64]
	Hexane	Pd/ γ - Al_2O_3	[57]
		Au/ Al_2O_3	[65]
Insaturés	Éthylène	Pt, Pd ou Rh/ SiO_2 , γ - Al_2O_3 , ZrO_2 ou TiO_2	[66]
	Propène	Pt/ $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$	[58]
		Pt-Rh/ Al_2O_3 - CeO_2	[62]
		Pd/ CeO_2 - ZrO_2	[67]
	Acétylène	Pt/Rh/ CeO_2 / γ - Al_2O_3	[68]

Aromatiques	Benzène	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ Au/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	[69] [65]
	Toluène	Pd/SBA-15 Pd/ZrO ₂ Pt/Al ₂ O ₃ monolithe	[70] [71] [72]
	Xylène	Pd/Al ₂ O ₃	[73]
Chlorés	1,2-dichloroethane	Pd et Pt/Al ₂ O ₃	[74]
	1,3,5-trichloroethylene	Pd et Pt/Al ₂ O ₃	[74]
	Chlorobenzène	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ Pd/LaCoO ₃	[75] [76]
Oxygénés	Méthanol	Au/Fe ₂ O ₃ Au/FeO _x /SBA-15	[77] [78]
	Ethanol	Au/TiO ₂ Pt/Al ₂ O ₃ Pt/bentonite	[79] [80] [81]
	Propanol	Pt/Al ₂ O ₃ /Al Au/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	[72] [65]
	Butanol	Pt/ Al ₂ O ₃	[82,83]
	Acétone	Au/Fe ₂ O ₃	[77]
	Méthyl éthyl cétone	Pt/Al-PILC	[84]
	Acétate éthylique	Pd/Beta Pd/ZSM-5 Pd/SBA-15 Pd/MCM-48	[85]
Hydrocarbures lourds		1%Pt/Al ₂ O ₃	[86]

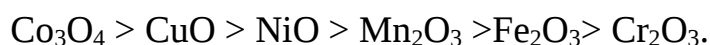
III. 2. 2. 2. Phases actives à base de d'oxydes métalliques

Les oxydes des métaux qui appartiennent à la quatrième période du tableau périodique sont les plus souvent utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation complète [87]. Ces oxydes sont caractérisés par une grande mobilité électronique et plusieurs états d'oxydation positifs. En général, les oxydes des métaux sont moins actifs que les métaux nobles supportés, mais ils sont plus résistants à l'empoisonnement (notamment avec halogènes, S et P). L'avantage primordial de l'utilisation des oxydes métalliques comme catalyseurs d'oxydation par rapport aux métaux nobles est leurs coûts plus réduits.

De nombreux oxydes métalliques, simples ou mixtes, ont été testés comme catalyseurs pour l'oxydation totale ou sélective d'une variété de composés organiques. Pour les oxydes simples, la littérature propose, l'utilisation des oxydes de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et V au regard de leurs propriétés électroniques et thermodynamiques qui leurs procurent une tendance aux fortes activités catalytique (Tableau I-4).

En effet, le comportement qualitatif illustré dans la [Figure I-5](#) implique nécessairement l'existence d'un degré optimal de l'énergie de liaison (ou enthalpie d'adsorption) entre le métal et l'oxygène dans un catalyseur oxyde. Si la liaison est trop faible, la concentration des espèces actives d'oxygène est faible et la vitesse de réaction est basse. Par contre, si cette liaison est trop forte l'oxygène est plus difficilement libéré et ne réagit pas. Cette représentation permet en fait de prévoir que généralement les oxydes possédants une chaleur d'adsorption de l'oxygène de valeur intermédiaire sont potentiellement intéressants pour la combustion catalytique [88]. Il s'agit bien là des oxydes de Co_3O_4 , CuO , NiO , MnO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 en plus de V_2O_5 . En outre, ces derniers sont bien reconnus comme étant des semi-conducteurs de type p (excepté pour V_2O_5 qui est de type n) dans lesquels le métal peut avoir plusieurs états d'oxydation. Dans les oxydes de type p, la conductivité électrique procède du déplacement de certains "trous" chargés positivement découlant du déficit d'électrons présents au sein du réseau oxyde. Leur principe d'action catalytique repose sur les électrons qu'ils peuvent fournir ou retirer au milieu réactionnel. Ainsi, ils peuvent adsorber très rapidement l'oxygène pour former des espèces de surface hautement réactives de type O^- ou O_2^{2-} [89].

De nombreuses études ont été conduites sur différents oxydes dont le but est de déterminer un ordre rationnel de leur activité catalytique vis-à-vis l'oxydation d'hydrocarbures. Cependant, une comparaison pareille est tellement délicate dans la mesure où les conditions opératoires diffèrent (quantité de catalyseur, type du catalytique, concentration, débit et nature de l'effluent). Dans une comparaison de l'activité des oxydes des métaux de la quatrième période du tableau périodique pour l'oxydation des hydrocarbures légers, Zwinkels et al [90] ont observé que Co_3O_4 a fait preuve d'une activité supérieure et ils ont constaté que globalement l'activité décroît dans l'ordre suivant :



Également, un classement similaire a été établi par McCarthy et al pour l'oxydation de méthane seulement [91]. Par ailleurs, l'activité élevée prévisible de Co_3O_4 a été pareillement mise en évidence par Moro-Oka dans des études comparatives entre les différents oxydes [50,52]. Il en ressort donc que Co_3O_4 s'est révélé être particulièrement le plus actif, en dépit de sa stabilité thermique limitée et de sa désactivation apparemment inévitable [92]. Toutefois, le choix judicieux de matériau de support ou de la nature de l'oxyde mixte est estimé pouvoir surmonter la limitation de la stabilité et améliorer encore son activité à basse température [93,94].

Tableau I-4 Catalyseurs à base d'oxydes métalliques utilisés dans les réactions d'oxydation de quelques hydrocarbures.

Hydrocarbures		Catalyseur	Référence
Saturés	Méthane	FeO _x /SiO ₂ LaMnO ₃ Mn ₃ O ₄ / SBA-15 Co ₃ O ₄	[95] [96] [97] [98]
	Ethane	VO _x et FeO _x /γ-Al ₂ O ₃ , MgCr ₂ O ₄	[99] [100]
	Propane	Co ₃ O ₄ et Cr ₂ O ₃ / γ-Al ₂ O ₃ Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ Mn ₃ O ₄ MgCr ₂ O ₄	[101] [39] [40] [100]
	Butane	Co ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , CuO and MnO ₂ MgCr ₂ O ₄	[102] [100]
	Hexane	LaFeO ₃ , LaCoO ₃ , LaMnO ₃ γ -MnO ₂	[103] [104]
insaturés	Propène	Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ Co ₃ O ₄ MgCr ₂ O ₄	[39] [105] [100]
	Acétylène	Co _{3-x} Mn _x O ₄ Co ₃ O ₄	[106] [105]
Aromatiques	Benzène	MgCr ₂ O ₄ CuO/Mn ₂ O ₃	[100] [107]
	Toluène	Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ CeO ₂ MgCr ₂ O ₄ CuO/Mn ₂ O ₃	[108] [109] [100] [107]
	Xylène	CuO/(CeO ₂ , γ-Al ₂ O ₃ , TiO ₂ et V ₂ O ₅) CuO/Mn ₂ O ₃	[110] [107]
Chlorés	1,2-dichloroethane	Mn _{0.4} ZrO _{0.6} O ₂	[111]
	1,3,5-trichloroethylene	CeO ₂ , ZrO ₂ , Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	[112]
	Chlorobenzène	TiO ₂ -V ₂ O ₅ -WO ₃	[113]
		V ₂ O ₅ /TiO ₂	[114]
		Vo _x /CeO ₂	[115]

Oxygénés	Méthanol	MoO ₃ / (TiO ₂ ,ZrO ₂ , Nb ₂ O ₅ , et Al ₂ O ₃)	[116]
	Ethanol	Fe ₂ O ₃	[108]
		CeO ₂	[109]
		MnO ₂	[117]
		CuO _x /Al ₂ O ₃	[118]
		LaFe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	[119]
	Propanol	Y ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , CeO ₂ , ZrO ₂ , V ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ , MoO ₃ , WO ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , NiO, CuO, SiO ₂ , SnO ₂	[120]
	Butanol	Zr _{0.4} Ce _{0.6-x} Mn _x O ₂	[121]
		ZnFe ₂ O ₄	[122]
	Acétone	M ₃ O ₄	[40]
		Mn ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	[123]
	Acétate éthylique	Co ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ ,CuO, MnO ₂	[102]
		CeO ₂	[109]
		CuO _x /Al ₂ O ₃	[118]
		La ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ ,CuO, NiO	[124]

III. 2. 3. Systèmes catalytiques à base d'argiles

De nos jours, les argiles sont universellement reconnues comme matériau fonctionnel, de premier choix, dans divers aspects de la technologie de dépollution de l'environnement. Dans ce contexte, en plus de leur usage pour le stockage des déchets nucléaires en formation géologique profonde [125], les argiles sont largement employées comme adsorbants, catalyseurs ou supports catalytiques [126,127]. En effet, grâce à leurs caractéristiques texturales (grandes surfaces spécifiques et porosités développées), ils possèdent un grand pouvoir d'adsorption et sont de ce fait utilisées pour épurer les eaux contaminées par des métaux lourds ainsi que pour dépolluer les effluents gazeux industriels contenant des polluants atmosphériques tel que les COVs [128].

La première application industrielle des argiles comme catalyseurs remonte à 1915 [129]. Les smectites sont employées depuis plus de cinquante ans en tant que catalyseurs pour le craquage du pétrole (procédé de Houdry), même si, après 1964, ils ont été remplacés par des zéolithes, en raison de leurs meilleures activité et sélectivité [130]. Tributaires des avantages qu'elles offrent en termes de, récupération simple, régénération et réutilisation, facilité de mise en place, possibilité de travail dans des conditions douces, gain en rendement et en sélectivité, etc., les argiles sont, en fait, des catalyseurs hétérogènes versatiles pour une grande variété de réactions organiques d'intérêt industriel, notamment dans le domaine de la synthèse organique et la chimie fine (pharmaceutique, cosmétique, arôme,...) [131]. Plus récemment, de

nombreuses approches ont été suivies pour pouvoir adapter ou améliorer la réactivité de certaines argiles vis-à-vis des réactions spécifiques, tels que, les réactions d'oxydoréduction, cycloaddition (réaction de Diels-Alder), alkylation de phénols, dimérisation d'alcènes, ...) [132,133].

En général, pour doter le matériau argileux de départ d'une fonction catalytique, on procède souvent à une modification soit par une activation par acide «argiles activées» ou par intercalation d'autres espèces dans leurs espaces interfoliaires «argiles pontées» [134]. Cependant, ces traitements sont parfois difficiles et assez complexes et engendrent des frais additionnels à cause de l'utilisation des précurseurs coûteux et les traitements à hautes températures. En effet, cette nouvelle classe de matériau est dotée d'une grande surface spécifique ainsi que des propriétés acido-basiques et redox particulières qui ont apporté le bénéfice de leur utilisation comme catalyseurs et/ou supports efficaces pour une gamme de phases actives oxydes/métalliques (V_2O_5 , $NiO...$ /Pt, Pd, Au...) destinées essentiellement à l'oxydation catalytique des polluants atmosphériques, ou à la réduction catalytique des NO_x [135–138].

IV. Réacteurs monolithiques

IV. 1. Généralités sur la structure “monolithe”

Dans un réacteur conventionnel en lit fixe, le catalyseur, sous forme de granules ou de poudre, est réparti uniformément dans le volume du réacteur. L'arrangement isotropique des particules catalytiques engendre alors une distribution irrégulière du flux. Par conséquent, les pertes de charge deviennent importantes et un profil de température et de concentration se développe le long du réacteur [139]. À cela s'ajoutent des difficultés de chargement du catalyseur et des problèmes de séparation de celui-ci d'avec la masse réactionnelle [140]. Dans le cas de réactions rapides, la diffusion intraparticulaire relativement lente limite le procédé réactionnel ; diminuer la taille des particules ne fait qu'accroître la résistance au flux et de ce fait la perte de charge [141]. Dans la mesure où la remédiation de ces problèmes liés au lit catalytique est concernée, des catalyseurs « structurés » ou « supportés » ont été développés [142].

Le monolithe nid d'abeille constitue un bon exemple de catalyseur structuré qui est révélé être très efficace pour la purification des gaz d'échappement provenant des sources stationnaire et mobiles. Grâce à la grande surface géométrique par unité de volume, la structure monolithique permet d'apporter des avantages en termes d'extrêmement faible perte de charge

et de faible consommation d'énergie, considérée comme une partie importante des coûts d'exploitation globaux [143]. Il s'agit d'une structure unitaire continue contenant des passages étroits, parallèles et droits, pareillement accessibles à l'écoulement du fluide. L'application la plus célèbre des monolithes est le fameux « pot catalytique » utilisée pour la combustion des gaz d'échappement des véhicules automobiles [144]. Le succès d'un tel matériel a conduit à l'extension de son application dans des processus industriels de raffinage, de combustion catalytique, de réduction d'ozone, etc [145,146].

IV. 2. Paramètres et configurations de monolithe en nid d'abeille

En fonction de la taille d'une cellule et de l'épaisseur de paroi (Figure I-6), les configurations des monolithes peuvent être décrites en termes de paramètres géométriques et hydrauliques suivants :

La densité de cellules (N) exprimée en cpsi (Cell Per Square Inch) est le nombre de canaux par unité de surface :

$$N = 1/a^2 \quad (1)$$

Le diamètre hydraulique (d_h) décroît avec la densité de cellules. C'est la différence entre l'espacement des cellules (d) et l'épaisseur des parois (e) :

$$d_h = a - e \quad (2)$$

La surface frontale ouverte (OFA pour Open Frontal Area) est une fonction de la densité de cellules (N), de l'épaisseur des parois (e) et de l'espacement des cellules (a). L'augmentation de la valeur de ce paramètre résulte d'un plus large diamètre des canaux permettant une perte de charge beaucoup plus faible :

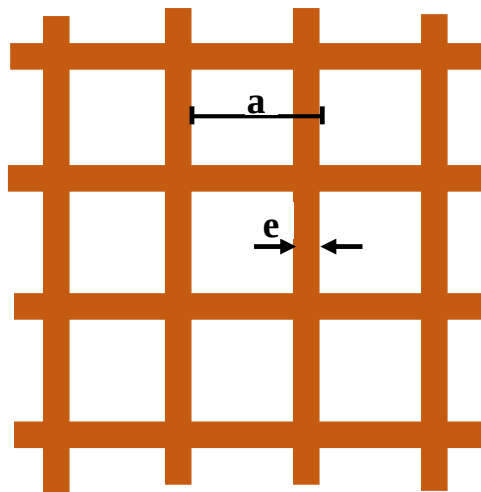
$$OFA = N d_h^2 \quad (3)$$

La surface géométrique (GSA pour Geometric Surface Area) est la somme des aires de tous les canaux :

$$GSA = 4 N d_h \quad (4)$$

Le facteur d'intégrité mécanique (MIF pour Mechanical Integrity Factor) décroît avec l'épaisseur des parois (e). Cette variation du MIF avec (e) peut être évitée en diminuant par exemple la porosité de minces parois :

$$MIF = e^2/(a d_h) \quad (5)$$



IV. 3. Types et propriétés des supports monolithiques

Généralement, un catalyseur monolithique est constitué d'une phase active dispersée uniformément sur une sous-couche poreuse d'enduction (i.e. washcoat) déposée sur les parois des canaux de toute la structure monolithe (Figure I-7) [147]. En effet, la porosité du washcoat (e.g. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , ZrO_2 , etc.) offre une surface spécifique plus importante qui conduit à un plus grand espace de diffusion des polluants et donc une plus grande surface de contact entre la phase active et les polluants contenus dans les effluents gazeux et également un temps de séjour plus important [148].

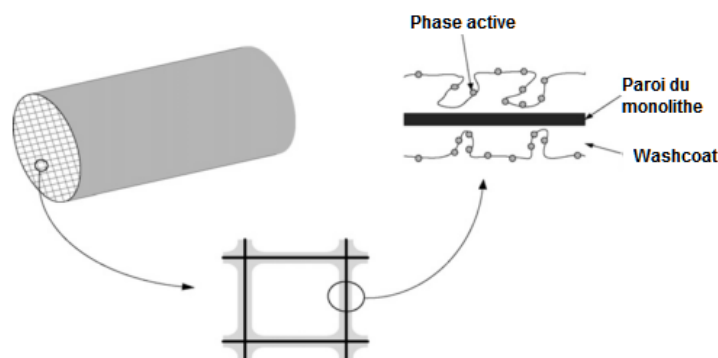


Figure I-7 Représentation schématique d'un catalyseur monolithique type nid d'abeille [147].

Le support monolithique se doit de posséder une bonne résistance mécanique ainsi qu'une grande stabilité thermique même si un compromis entre ces deux propriétés reste à

noter. Différents matériaux peuvent être utilisés pour la fabrication de nids d'abeilles, selon la température et les conditions de fonctionnement requises [90].

Ainsi, deux types de monolithes peuvent être distingués (Figure I-8): les monolithes métalliques (acier inoxydable, alliages de métaux) et les monolithes en céramique (principalement Cordiélite). Dans la première catégorie, le catalyseur peut être une partie intégrale de la structure (e.g. monolithe à base de zéolithes, $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$) [147]. Certains alliages de métaux constitués par le fer, le chrome, l'aluminium (par exemple, Fecralloy) fournissent d'excellentes propriétés mécaniques qui offrent la possibilité d'avoir une structure avec des parois de cellules ultraminces (jusqu'à 0,03 mm). Cela a permis de fabriquer des monolithes métalliques ayant des densités de cellules comparables à celles à base de céramique mais avec une quantité de solide par unité de volume nettement inférieure [143]. De plus, la conductivité thermique des monolithes métalliques est beaucoup plus grande que celle des céramiques, ce qui permet de les échauffer ou de les refroidir rapidement (par exemple, la chaleur générée par une réaction de combustion est rapidement évacuée du milieu réactionnel) [149]. Cependant, leur application à haute température est limitée par leur coefficient de dilatation thermique considérablement élevé [150].

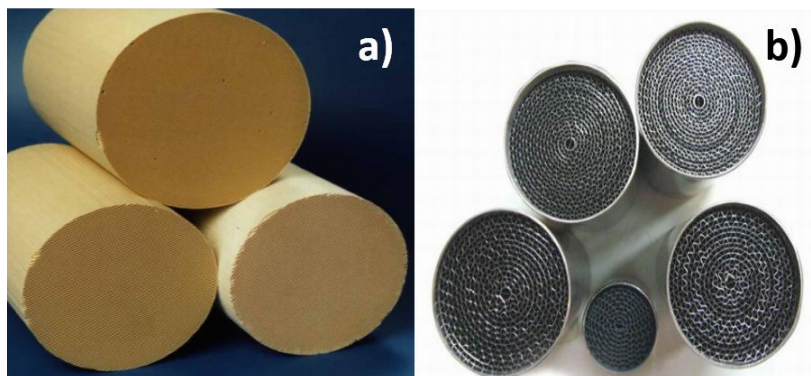


Figure I-8 Photo de monolithes a) céramiques et b) métalliques.

De l'autre côté, la cordiélite $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ est le matériau céramique le plus souvent utilisé pour des substrats monolithiques au regard des propriétés uniques qu'elle présente. En effet, la cordiélite possède un faible coefficient de dilatation thermique ce qui lui permet de résister aux chocs thermiques et une température de fusion d'environ 1450 °C lui permettant de conserver ses propriétés réfractaires à des températures très hautes [151]. La mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) et la zircone (ZrO_2) sont autant d'autres exemples de matériaux utilisables à plus hautes températures [152]. L'inconvénient des monolithes en céramique par rapport aux monolithes métalliques est leur faible conductivité thermique qui les exclut de toute application nécessitant des échanges de chaleur à travers leurs parois [139]. Le [153].

Tableau I-5 rassemble quelques propriétés physiques de matériaux utilisés pour la fabrication de support monolithique [153].

Tableau I-5 Propriétés physiques de matériaux de supports monolithiques

Matériau	Composition	Température maximale (°C)	Température de fusion (°C)	Coefficient d'expansion thermique ($10^{-6}.K^{-1}$)
Cordiérite	$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$	1200-1400	1470	1
Alumine	Al_2O_3	1500-1600	1870	8
Mullite	$3Al_2O_3.2SiO_2$	1350	1700	2
Zircone	ZrO_2	2200	2470	11,8
Carbure de silicium	SiC	1650	1920	4,7
Nitrure de silicium	Si_3N_4	1540	1810	3,7
Titanate d'aluminium	$Al_2O_3.TiO_2$	1800	2100	2
Fecralloy	Fe-Cr-Al-Yt	1350	1520	15

De point de vue synthèse, les propriétés rhéologiques exceptionnelles de la cordiérite en ont fait un matériau idéal pour la préparation de monolithes par des procédés d'extrusion [154,155]. Ainsi, une variété de formes et de configurations ont été fabriquée avec une densité de cellules pouvant atteindre 1600 cpsi [146].

IV. 4. Matériaux argileux utilisés pour la fabrication des monolithes

En générale, d'un point de vue fabrication, les monolithes en cordiérite sont des matériaux structurés à base d'argile avec une forte demande d'énergie car ils sont le résultat de la cuisson à des températures très élevées (généralement supérieures à 1300°C) d'une pâte céramique précédemment moulée. De plus, ces pâtes sont essentiellement préparées à partir d'un mélange de talc avec de l'alumine à laquelle les argiles sont simplement ajoutées pour favoriser le processus d'extrusion [153]. En fait, ces minéraux argileux sont caractérisés par une certaine plasticité lorsqu'ils sont mouillés et par une dureté et une compacité lorsqu'ils sont secs ; la plasticité étant l'aptitude du minéral argileux à acquérir et conserver toute forme possible au façonnage. Ceci justifie l'intérêt accordé ces dernières années à la fabrication de catalyseurs ou de supports catalytiques structurés à base d'argile par de nombreux chercheurs partout dans le monde [154,155].

Situation du sujet

Cette étude bibliographique montre dans un premier temps que les Composés Organiques Volatiles (COVs) sont connus pour avoir des effets néfastes directs et indirects sur l'Homme et l'environnement, d'où la nécessité de les éliminer avant d'être rejetés dans l'atmosphère.

Après avoir comparé brièvement les différentes techniques existantes pour réduire les émissions de COVs, il est avéré que l'oxydation catalytique est la plus convenable en termes de coût et efficacité.

Les rapports de littérature sur les catalyseurs utilisés dans la destruction des COVs révèlent deux grandes catégories de catalyseurs, généralement supportés, ceux à base de métaux nobles et ceux à base d'oxydes de métaux de transitions. Une comparaison, corroborée avec des raisons économiques, des résultats obtenus avec ces deux catégories a dévoilée la suprématie du rapport coût/efficacité des catalyseurs à base d'oxydes métalliques. Parmi ces derniers, l'oxyde de cobalt s'est avéré être le plus actif vis-à-vis de l'oxydation totale des COVs.

Mais la nature du métal utilisé n'est cependant pas le seul paramètre influençant l'activité d'un catalyseur. Il apparait que d'autres paramètres tels que la nature du support et sa mise en forme peuvent influencer de façon assez significative l'activité catalytique. Dans ce sens, la structure monolithique constitue la solution généralement adoptée pour, d'une part, apporter une résistance thermique et mécanique au catalyseur de base, et d'autre part, minimiser les pertes de charge dans les réacteurs. Une étude des divers supports monolithiques a été également présentée.

Les argiles, de par leur diversité, leur disponibilité et leur prix relativement bas, sont devenus au cours de ces deux derniers siècles, des matériaux d'intérêt dans la plupart des secteurs industriels, notamment ceux utilisant des procédés catalytiques. Pourtant, la plupart de la littérature disponible sur l'utilisation des argiles en tant que catalyseurs ou supports de phases actives se rapportent exclusivement à leur usage après certains traitements physiques ou chimiques (calcination, activation et intercalation), dont le but est de doter le matériau de départ d'une fonction catalytique. Néanmoins, en plus des frais additionnels engendrés, ces traitements sont parfois d'une difficulté et complexité assez élevées.

Dans le mouvement vers l'établissement des technologies vertes, il serait capital de développer de nouveaux catalyseurs alliant faible coût, efficacité et respectueux de l'environnement. Dans ce contexte, avoir une argile naturelle facilement extrudée en monolithe

et faisant preuve d'une réactivité et stabilité intéressantes serait le tout-en-un des systèmes catalytiques.

Finalement, dans l'optique d'une valorisation plus accrue du matériau argileux, se servir du monolithe d'argile pour supporter une phase active aussi performante que l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) pourrait être envisagé. En conséquence, une synergie pourrait résulter de l'association des propriétés particulièrement favorables des deux matériaux, donnant ainsi lieu à un système final encore plus performant.

Références bibliographiques

- [1] N. Unies, Protocole de Kyoto La Convention-Cadre Des Nations Unies Sur Les Changements Climatiques, 1998.
- [2] M.H. Babiker, H.D. Jacoby, J.M. Reilly, D.M. Reiner, Environ. Sci. Policy 5 (2002) 195.
- [3] Ministère délégué auprès du Ministre de l'énergie des Mines de l'Eau et de l'Environnement, Cadre Juridique Pour La Lutte Contre La Pollution de L'air, Maroc, 2010.
- [4] C. Clerbaux, D.P. Edwards, M. Deeter, L. Emmons, J.-F. Lamarque, X.X. Tie, S.T. Massie, J. Gille, Geophys. Res. Lett. 35 (2008) L03817.
- [5] J.M. Samet, M.C. Marbury, J.D. Spengler, Am. Rev. Respir. Dis. 136 (1987) 1486.
- [6] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 2012.
- [7] E. Matthews, I. Fung, Global Biogeochem. Cycles 1 (1987) 61.
- [8] P. Bousquet, P. Ciais, J.B. Miller, E.J. Dlugokencky, D.A. Hauglustaine, C. Prigent, G.R. Van der Werf, P. Peylin, E.-G. Brunke, C. Carouge, R.L. Langenfelds, J. Lathière, F. Papa, M. Ramonet, M. Schmidt, L.P. Steele, S.C. Tyler, J. White, Nature 443 (2006) 439.
- [9] R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, Fundamentals of Air Pollution Engineering, 2013.
- [10] C. Frankenberg, J.F. Meirink, M. van Weele, U. Platt, T. Wagner, Science 308 (2005) 1010.
- [11] L. Curtis, W. Rea, P. Smith-Willis, E. Fenyves, Y. Pan, Environ. Int. 32 (2006) 815.
- [12] P. Le Cloirec, Les Composés Organiques Volatiles Dans L'environnement, LAVOISIER S.A.S, 1998.
- [13] J. Dewulf, H. Van Langenhove, G. Wittmann, TrAC Trends Anal. Chem. 21 (2002) 637.
- [14] R. Atkinson, Atmos. Environ. 34 (2000) 2063.
- [15] D.L. Nguyen, Open J. Atmos. Clim. Chang. 1 (2014) 60.
- [16] P. Irigaray, J.A. Newby, R. Clapp, L. Hardell, V. Howard, L. Montagnier, S. Epstein, D. Belpomme, Biomed. Pharmacother. 61 (2007) 640.
- [17] P. Wolkoff, C.K. Wilkins, P.A. Clausen, G.D. Nielsen, Indoor Air 16 (2006) 7.
- [18] M.J. Molina, Pure Appl. Chem. 68 (1996) 1749.
- [19] S. Chapman, Q. J. R. Meteorol. Soc. 60 (2007) 127.
- [20] G.D. Clayton, F.E. Clayton, 1 (1978).
- [21] Z. Shareefdeen, A. Singh, eds., Biotechnology for Odor and Air Pollution Control, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [22] K.B. Schnelle, Jr., C.A. Brown, Air Pollution Control Technology Handbook, 2001.
- [23] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. Verykios, Appl. Therm. Eng. 18 (1998) 1005.
- [24] Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries, 1994.
- [25] S. Majumdar, D. Bhaumik, K.K. Sirkar, G. Simes, Environ. Prog. 20 (2001) 27.
- [26] T.K. Poddar, S. Majumdar, K.K. Sirkar, J. Memb. Sci. 120 (1996) 221.
- [27] M. Roustan, in: Tech. l'Ingénieur, T.I, Paris, 2004.
- [28] F. Heymes, P. Manno-Demoustier, F. Charbit, J.L. Fanlo, P. Moulin, Chem. Eng. J. 115

- (2006) 225.
- [29] I.I. Higuert, S. Vigneron, (n.d.).
 - [30] M.J. (Dedert C.. O.F.I. (United S.S.R.D.. Ruhl, Chem. Eng. Progress; (United States) 89:7 (1993).
 - [31] L.M.F. Dos Santos, A.G. Livingston, L. M. Freitas Dos Santos, A. G. Livingston. 1995. Nov. Membr. Bioreact. Detoxif. Voc Wastewaters Biodegrad. 1,2-Dichloroethane. Water Res. 29 179-194. 1 (1995) 179.
 - [32] A.H. Wani, R.M.R. Branion, A.K. Lau, J. Environ. Sci. Heal. . Part A Environ. Sci. Eng. Toxicol. 32 (1997) 2027.
 - [33] D.R. van der Vaart, W.M. Vatvuk, A.H. Wehe, J. Air Waste Manage. Assoc. 41 (1991) 92.
 - [34] K. Everaert, J. Baeyens, J. Hazard. Mater. 109 (2004) 113.
 - [35] S. Bach, F. Buet, G. Volet, CAPES de Sciences Physiques, Tome 2 : c, 2008.
 - [36] G. Ertl, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 47 (2008) 3524.
 - [37] J.F. Le Page, Catalyse de Contact: Conception, Préparation et Mise En Œuvre Des Catalyseurs Industriels, 1978.
 - [38] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, in:; Ullmann's Encycl. Ind. Chem., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
 - [39] M. Baldi, V.S. Escribano, J.M.G. Amores, F. Milella, G. Busca, Appl. Catal. B Environ. 17 (1998) 175.
 - [40] M. Baldi, E. Finocchio, F. Milella, G. Busca, Appl. Catal. B Environ. 16 (1998) 43.
 - [41] N. Watanabe, H. Yamashita, H. Miyadera, S. Tominaga, Appl. Catal. B Environ. 8 (1996) 405.
 - [42] G. Busca, M. Daturi, E. Finocchio, V. Lorenzelli, G. Ramis, R.J. Willey, Catal. Today 33 (1997) 239.
 - [43] E. Finocchio, M. Baldi, G. Busca, C. Pistarino, G. Romezzano, F. Bregani, G.. Toledo, Catal. Today 59 (2000) 261.
 - [44] Y. Yao, J. Catal. 87 (1984) 152.
 - [45] P. Papaefthimiou, T. Loannides, X.E. Verykios, Appl. Catal. B Environ. 13 (1997) 175.
 - [46] J.M. Gallardo-Amores, T. Armaroli, G. Ramis, E. Finocchio, G. Busca, Appl. Catal. B Environ. 22 (1999) 249.
 - [47] L. Lamaita, M. a. Peluso, J.E. Sambeth, H.J. Thomas, Appl. Catal. B Environ. 61 (2005) 114.
 - [48] A. Dinse, S. Khennache, B. Frank, C. Hess, R. Herbert, S. Wrabetz, R. Schlögl, R. Schomäcker, J. Mol. Catal. A Chem. 307 (2009) 43.
 - [49] D. Trimm, Appl. Catal. 7 (1983) 249.
 - [50] Y. Moro-Oka, Y. Morikawa, A. Ozaki, J. Catal. 7 (1967) 23.
 - [51] G.I. Golodets, Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen, Elsevier Science Pub. Co., Inc., New York, NY, New York, NY, 1983.
 - [52] Y. Moro Oka, A. Ozaki, J. Catal. 5 (1966) 116.
 - [53] R. Schlögl, CATTECH 5 (n.d.) 146.
 - [54] I.M. Freidel, A.C. Frost, K.J. Herbert, F.J. Meyer, J.C. Summers, Catal. Today 17 (1993) 367.
 - [55] L.F. Liotta, Appl. Catal. B Environ. 100 (2010) 403.

- [56] D. Johnson, *J. Catal.* 48 (1977) 87.
- [57] S. Ordóñez, L. Bello, H. Sastre, R. Rosal, F. V. Díez, *Appl. Catal. B Environ.* 38 (2002) 139.
- [58] C. Bozo, E. Garbowski, N. Guilhaume, M. Primet, 12th International Congress on Catalysis, Proceedings of the 12th ICC, Elsevier, 2000.
- [59] T.. Garetto, C.. Apesteguía, *Catal. Today* 62 (2000) 189.
- [60] X. Wang, Y. Xie, *React. Kinet. Catal. Lett.* 72 (n.d.) 115.
- [61] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Gold Bull.* 39 (2006) 3.
- [62] P. Marécot, D.E.A. El Idrissi, L. Pirault, G. Mabilon, M. Prigent, J. Barbier, *Catalyst Deactivation 1994, Proceedings of the 6th International Symposium*, Elsevier, 1994.
- [63] T. Maillot, C. Solleau, J. Barbier, D. Duprez, *Appl. Catal. B Environ.* 14 (1997) 85.
- [64] V. Labalme, E. Garbowski, N. Guilhaume, M. Primet, *Appl. Catal. A Gen.* 138 (1996) 93.
- [65] M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A Gen.* 234 (2002) 65.
- [66] C. Pliangos, I. Yentekakis, V. Papadakis, C. Vayenas, X. Verykios, *Appl. Catal. B Environ.* 14 (1997) 161.
- [67] N. Kamiuchi, M. Haneda, M. Ozawa, *Catal. Today* 241 (2015) 100.
- [68] J.M.A. Harmsen, J.H.B.J. Hoebink, J.C. Schouten, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 2019.
- [69] R.W. van den Brink, V. de Jong, R. Louw, P. Maggi, P. Mulder, *Catal. Letters* 71 (2001) 15.
- [70] C. He, P. Li, H. Wang, J. Cheng, X. Zhang, Y. Wang, Z. Hao, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 996.
- [71] K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka, M. Niwa, *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 325.
- [72] N. Burgos, M. Paulis, M. Mirari Antxustegi, M. Montes, *Appl. Catal. B Environ.* 38 (2002) 251.
- [73] W.G. Shim, J.W. Lee, S.C. Kim, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 133.
- [74] J.R. González-Velasco, a. Aranzabal, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, M. a. Gutiérrez-Ortiz, *Appl. Catal. B Environ.* 19 (1998) 189.
- [75] R. van den Brink, *Appl. Catal. B Environ.* 16 (1998) 219.
- [76] J.-M. Giraudon, a. Elhachimi, G. Leclercq, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 251.
- [77] S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, S. Galvagno, *Appl. Catal. B Environ.* 34 (2001) 277.
- [78] R. Bonelli, C. Lucarelli, T. Pasini, L.F. Liotta, S. Zacchini, S. Albonetti, *Appl. Catal. A Gen.* 400 (2011) 54.
- [79] M.C. Holz, K. Tölle, M. Muhler, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3495.
- [80] G. Avgouropoulos, E. Oikonomopoulos, D. Kanistras, T. Ioannides, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 62.
- [81] J.E. Colman-Lerner, M. a. Peluso, J.E. Sambeth, H.J. Thomas, *React. Kinet. Mech. Catal.* 108 (2012) 443.
- [82] H.-J. Sedjame, G. Lafaye, J. Barbier, *Appl. Catal. B Environ.* 132-133 (2013) 132.
- [83] H.-J. Sedjame, C. Fontaine, G. Lafaye, J. Barbier Jr, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 233.
- [84] A. Gil, M.A. Vicente, J.-F. Lambert, L.M. Gandía, *Catal. Today* 68 (2001) 41.

- [85] C. He, J. Li, J. Cheng, L. Li, P. Li, Z. Hao, Z.P. Xu, *Society* 123 (2009) 6930.
- [86] F. Diehl, J. Barbier, D. Duprez, I. Guibard, G. Mabilon, *Appl. Catal. B Environ.* 95 (2010) 217.
- [87] S. Andersson, *J. Catal.* 98 (1986) 138.
- [88] G.C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1974.
- [89] V.D. Sokolovskii, *Catal. Rev.* 32 (1990) 1.
- [90] M.F.M. Zwinkels, S.G. Järås, P.G. Menon, T.A. Griffin, *Catal. Rev.* 35 (1993) 319.
- [91] J.G. McCarty, H. Wise, *Catal. Today* 8 (1990) 231.
- [92] M. Tiernan, E. Fesenko, P. Barnes, G.M. Parkes, M. Ronane, *Thermochim. Acta* 379 (2001) 163.
- [93] V.G. Milt, M.A. Ulla, E.A. Lombardo, *Catal. Letters* 65 (n.d.) 67.
- [94] T. Xiao, S. Ji, H. Wang, K.S. Coleman, M.L. Green, *J. Mol. Catal. A Chem.* 175 (2001) 111.
- [95] J. He, Y. Li, D. An, Q. Zhang, Y. Wang, *J. Nat. Gas Chem.* 18 (2009) 288.
- [96] S. Cimino, R. Pirone, L. Lisi, 35 (2002) 243.
- [97] G. Laugel, J. Arichi, P. Bernhardt, M. Molière, A. Kiennemann, F. Garin, B. Louis, *Comptes Rendus Chim.* 12 (2009) 731.
- [98] N. Bahlawane, *Appl. Catal. B Environ.* 67 (2006) 168.
- [99] F. Klose, *Appl. Catal. A Gen.* 260 (2004) 101.
- [100] E. Finocchio, G. Busca, V. Lorenzelli, R.J. Willey, *J. Catal.* 151 (1995) 204.
- [101] Y. Kang, B. Wan, *Appl. Catal. A Gen.* (1994).
- [102] C.M. Pradier, F. Rodrigues, P. Marcus, M.V. Landau, M.L. Kaliya, A. Gutman, M. Herskowitz, *Appl. Catal. B Environ.* 27 (2000) 73.
- [103] R. Spinicci, A. Tofanari, M. Faticanti, I. Pettiti, P. Porta, *J. Mol. Catal. A Chem.* 176 (2001) 247.
- [104] C. Cellier, V. Ruaux, C. Lahousse, P. Grange, E. Gaigneaux, *Catal. Today* 117 (2006) 350.
- [105] Z. Tian, N. Bahlawane, F. Qi, K. Kohse-Höinghaus, *Catal. Commun.* 11 (2009) 118.
- [106] Z.-Y. Tian, P.H. Tchoua Ngamou, V. Vannier, K. Kohse-Höinghaus, N. Bahlawane, *Appl. Catal. B Environ.* 117-118 (2012) 125.
- [107] H.C. Genuino, S. Dharmarathna, E.C. Njagi, M.C. Mei, S.L. Suib, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 12066.
- [108] F.G. Durán, B.P. Barbero, L.E. Cadús, C. Rojas, M. a. Centeno, J. a. Odriozola, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 194.
- [109] S.S.T. Bastos, S.A.C. Carabineiro, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.J. Delgado, J.L. Figueiredo, *Catal. Today* 180 (2012) 148.
- [110] C.-H. Wang, S.-S. Lin, C.-L. Chen, H.-S. Weng, *Chemosphere* 64 (2006) 503.
- [111] J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, R. López-Fonseca, S. Martín, J.R. González-Velasco, *Chemosphere* 68 (2007) 1004.
- [112] J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 191.
- [113] R. Weber, *Appl. Catal. B Environ.* 20 (1999) 249.
- [114] J. Wang, X. Wang, X. Liu, J. Zeng, Y. Guo, T. Zhu, *J. Mol. Catal. A Chem.* 402 (2015)

- 1.
- [115] H. Huang, Y. Gu, J. Zhao, X. Wang, *J. Catal.* 326 (2015) 54.
- [116] G. Deo, I.E. Wachs, *J. Catal.* 146 (1994) 323.
- [117] M.A. Peluso, L. a. Gambaro, E. Pronso, D. Gazzoli, H.J. Thomas, J.E. Sambeth, *Catal. Today* 133-135 (2008) 487.
- [118] P.-O. Larsson, A. Andersson, *Appl. Catal. B Environ.* 24 (2000) 175.
- [119] G. Pecchi, P. Reyes, R. Zamora, L.E. Cadús, J.L.G. Fierro, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 905.
- [120] D. Kulkarni, I.E. Wachs, *Appl. Catal. A Gen.* 237 (2002) 121.
- [121] S. Azalim, M. Franco, R. Brahmi, J.M. Giraudon, J.F. Lamonier, *J. Hazard. Mater.* 188 (2011) 422.
- [122] R. Klimkiewicz, J. Wolska, A. Przepiera, K. Przepiera, M. Jabłoński, S. Lenart, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 15.
- [123] M. Paulis, L.M. Gandía, A. Gil, J. Sambeth, J.A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal. B Environ.* 26 (2000) 37.
- [124] X. Chen, S. a. C. Carabineiro, S.S.T. Bastos, P.B. Tavares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 795.
- [125] S.Y. Lee, R.W. Tank, *Appl. Clay Sci.* 1 (1985) 145.
- [126] I. Jarraya, S. Fourmentin, M. Benzina, S. Bouaziz, *Chem. Geol.* 275 (2010) 1.
- [127] H. Zaitan, D. Bianchi, O. Achak, T. Chafik, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 852.
- [128] H. Zaitan, A. Korir, T. Chafik, D. Bianchi, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 365.
- [129] M.L. Occelli, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22 (1983) 553.
- [130] S.M. Csicsery, *Zeolites* 4 (1984) 202.
- [131] A. Decarreau, *Matériaux argileux : Structure, propriétés et applications*, Société française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles, 1990.
- [132] R.S. Varma, *Tetrahedron* 58 (2002) 1235.
- [133] M.D. Nikalje, P. Phukan, A. Sudalai, *Org. Prep. Proced. Int.* 32 (2000) 1.
- [134] J.M. Adams, *Appl. Clay Sci.* 2 (1987) 309.
- [135] Z. Ding, J.T. Klopogge, R.L. Frost, G.Q. Lu, H.Y. Zhu, *J. Porous Mater.* 8 (n.d.) 273.
- [136] A. Gil, S. Korili, R. Trujillano, M.A. Vicente, in: *Pillared Clays Relat. Catal.*, 2010, pp. 99–128.
- [137] L. Jinjun, J. Zheng, H. Zhengping, X. Xiuyan, Z. Yahui, *J. Mol. Catal. A Chem.* 225 (2005) 173.
- [138] T. Mishra, in: A. Gil, S.A. Korili, R. Trujillano, M.A. Vicente (Eds.), *Pillared Clays Relat. Catal.*, Springer New York, New York, NY, 2010, pp. 99–128.
- [139] R.M. Heck, S. Gulati, R.J. Farrauto, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 149.
- [140] T. Suetsuna, S. Suenaga, T. Fukasawa, *Appl. Catal. A Gen.* 276 (2004) 275.
- [141] G. Desmet, J. De Greef, H. Verelst, G.V. Baron, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 3187.
- [142] P. Forzatti, F. Arosio, C. Cristiani, *Adv. Sci. Technol.* 45 (2006) 2188.
- [143] S. Irandoust, B. Andersson, *Catal. Rev.* 30 (1988) 341.
- [144] C.H. Wu, R.H. Hammerle, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22 (1983) 559.
- [145] A. Cybulski, J. a. Moulijn, *Catal. Rev.* 36 (1994) 179.
- [146] T. Boger, A.K. Heibel, C.M. Sorensen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 4602.
- [147] M. Najbar, V. Tomašić, *Catal. Today* 119 (2007) 106.

- [148] A.E.W. Beers, I. Hoek, T.A. Nijhuis, R.S. Downing, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Top. Catal.* 13 (n.d.) 275.
- [149] G. Groppi, E. Tronconi, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 2161.
- [150] J.W. Geus, J.C. van Giezen, *Catal. Today* 47 (1999) 169.
- [151] W.M. Carty, P.W. Lednor, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1 (1996) 88.
- [152] J.M. Gatica, H. Vidal, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 9.
- [153] D.L. Trimm, *Catal. Today* 26 (1995) 231.
- [154] I.M. Lachman, J.L. Williams, *Catal. Today* 14 (1992) 317.
- [155] R. Nath Das, C.. Madhusoodana, K. Okada, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2893.

Chapitre II

Partie expérimentale

Chapitre II. Partie expérimentale

Dans ce qui suit, le mode opératoire adoptée pour l'extrusion des monolithes d'argiles est présenté. Puis, l'appareillage du dispositif expérimental employé pour mener des essais catalytiques est exposé, tout en précisant les différents paramètres contrôlés ainsi que les grandeurs étudiées. Par la suite, le réacteur PSE-CVD utilisé pour l'élaboration des dépôts de Co_3O_4 est décrit, tout d'abord d'un point de vue appareillage, en détaillant chaque partie du procédé, puis d'un point de vue expérimental, avec le mode opératoire ainsi que les conditions d'utilisation.

Table des matières

Introduction	50
I. Description des monolithes étudiés	51
I. 1. Monolithe d'argile	51
I. 2. Monolithe en cordiérite	52
II. Technique de dépôt de la phase active par CVD à injection pulsée (PSE-CVD)	53
II. 1. Injection de précurseur	54
II. 2. Enceinte de dépôt	55
II. 2. 1. Zone d'évaporation (Zone 1, T = 230 °C) :	55
II. 2. 2. Zone de transport (Zone 2, T = 250 °C) :	56
II. 2. 3. Zone de dépôt (zone 3, T = 400 °C) :	56
II. 3. Pompage et évacuation	56
II. 4. Conditions opératoires	56
III. Banc d'essais catalytiques	57
III. 1. Schéma général	57
III. 2. Alimentation et Préparation des mélanges réactionnels	58
III. 2. 1. Caractéristiques physico-chimiques des COVs étudiés.....	58
III. 2. 2. Contrôle et régulation des débits gazeux	60
III. 2. 3. Systèmes d'injection des COVs liquides.....	60
III. 2. 3. 1. Barboteur-saturateur.....	60
III. 2. 3. 2. Pousse-seringue.....	61
III. 3. Réacteur et systèmes de régulation de température	63
III. 4. Déroulement d'un test d'oxydation catalytique	64
III. 4. 1. En mode température programmée	64
III. 4. 2. En mode isotherme	65
III. 5. Conditions opératoires	65
IV. Système d'acquisition et de traitement des données.....	66
IV. 1. Acquisition des données	66
IV. 2. Analyse quantitative par infrarouge	68
V. Exploitation des résultats.....	70

V. 1. Conversion du réactif	70
V. 2. Sélectivité.....	70
V. 3. Vitesse spécifique	70
V. 4. Énergie d'activation	71

Introduction

Comme déjà évoqué dans la partie Introduction, les travaux de cette thèse sont, en fait, une poursuite des travaux antérieurs réalisés par le laboratoire LGCVR dont l'objectif capital est la valorisation des ressources locales pour élaborer de nouveaux matériaux fonctionnels à forte valeur ajoutée. Ces matériaux élaborés sont destinés à l'usage dans des applications environnementales en tant que adsorbants ou catalyseurs hétérogènes.

Les travaux de thèse de Sanae Harti ont permis l'extrusion avec succès, à l'échelle du laboratoire, de monolithes en forme de nid d'abeilles à partir de différents matériaux (carbonés ou argileux), dont l'argile qui fait l'objet de la présente thèse en fait partie [1]. Cependant, la configuration des monolithes précédemment fabriquées diffère de celle des monolithes utilisés dans notre étude (Tableau II-1). De ce fait, et à l'appui des propriétés physico-chimiques et texturales que présente cette argile, l'idée de faire appel à ce monolithe, afin de le tester en tant que catalyseur ou support catalytique dans une réaction aussi importante que la réaction d'oxydation catalytique des polluants organiques, a été envisagée dans cette étude.

Tableau II-1 Caractéristiques géométriques de nouveau et ancien monolithe extrudé.

	Monolithe M_Clay	Monolithe 3x3
Géométrie du monolithe	Cylindrique	Rectangulaire
Diamètre (cm)	1,47	-
Forme des canaux	Carrée	Carrée
Taille d'un canal (mm)	1,6	2,8
Épaisseur des parois (mm)	0,2	0,8
Diamètre hydraulique (mm)	1,2	2,0
Densité de cellules (CPSI)	~ 250	88
OFA (%)	55,8	49,0
GSA (cm ² cm ⁻³)	18,75	10,4
Résistance à l'écrasement axial (MPa)	2,50	2,53

Néanmoins, le processus d'extrusion n'a pas fait l'objet d'études rapportées ici, vu que la méthodologie utilisée pour l'élaboration des monolithes employés dans ce travail est

identique à celle rapportée dans la thèse de Sanae. Seule une brève description sera donnée, à titre indicatif, dans une première partie de ce chapitre.

Une partie de ce travail s'appuie sur une technique spécifique de CVD à injection liquide pulsée: la PSE-CVD. Dans un premier temps, le réacteur PSE-CVD mis en place pour le dépôt des couches minces de Co_3O_4 a donc été décrit dans son intégralité. Le mode de fonctionnement est ensuite détaillé et les conditions opératoires générales sont indiquées.

Dans la dernière partie du présent chapitre, le dispositif expérimental sur lequel ont été réalisées les mesures de performances catalytiques a été présenté, tout d'abord d'un point de vue appareillage, en détaillant chaque partie du procédé, puis d'un point de vue expérimental, avec le mode opératoire, les conditions d'utilisation ainsi que l'outil analytique.

Les différentes techniques de caractérisation (physico-chimique et texturale) employées lors de cette étude seront présentées dans l'[Annexe 1](#).

I. Description des monolithes étudiés

I. 1. Monolithe d'argile

En général, le procédé d'élaboration des monolithes extrudés comporte quatre étapes principales comme illustré dans la [Figure II-1](#).

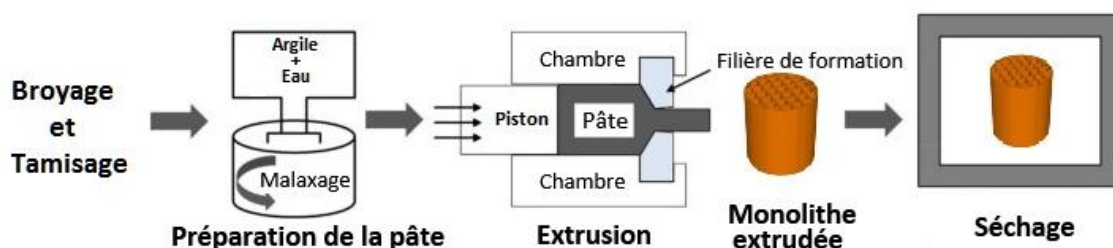


Figure II-1 Étapes de fabrication du monolithe nid d'abeille à base d'argile.

Premièrement, l'argile brute a été broyée puis tamisée à travers un tamis de 180 μm . Ensuite, une pâte a été préparée par malaxage avec une quantité appropriée de l'eau pour atteindre une formulation homogène présentant un comportement rhéologique plastique, afin de remplir les conditions nécessaires à l'opération d'extrusion.

La pâte préparée par malaxage est ensuite mise en forme par extrusion en utilisant une extrudeuse à piston. Ce dernier se déplace sous l'action d'une pression d'air de 4 bar et exerce ainsi une compression permettant de pousser la pâte à travers la filière de mise en forme. Ainsi, un monolithe en carotte de longueur variable est récupéré de l'autre côté de la filière. La dernière étape consiste à éliminer l'eau contenu dans les extrudés qui sont alors séchés dans

une étuve à 120°C pendant une nuit. La [Figure II-2](#) montre une image photographique du monolithe final ainsi qu'une vue en coupe transversale, alors que le [Tableau II-1](#) regroupe ses caractéristiques géométriques. Finalement, les carottes séchées sont découpées en petits segments selon la masse désirée et conservées dans un environnement sec pour éventuelle utilisation.

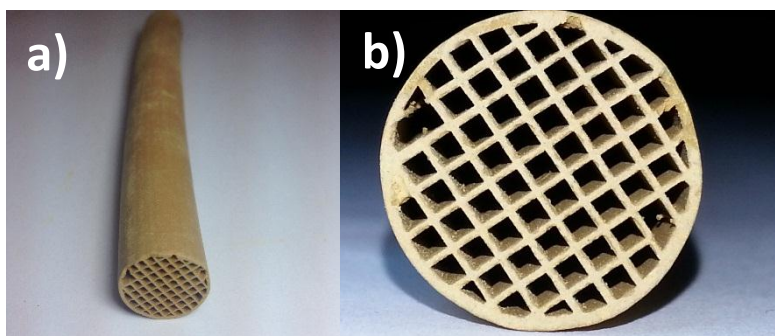


Figure II-2 (a) Photo d'un monolithe d'argile type nid d'abeilles, (b) vue transversale.

En effet, le caractère innovant de ce procédé réside dans l'utilisation de l'eau uniquement au lieu des plastifiants et liants chimiques pour obtenir une pâte facilement extrudable tout en conservant des propriétés mécaniques satisfaisantes. Ceci engendre des réductions de coûts de production (coût d'additifs et d'énergie liée au traitement thermique pour leur élimination), permettant ainsi de satisfaire les exigences du concept de la chimie verte.

I. 2. Monolithe en cordiérite

Le support utilisé pour la préparation des catalyseurs à base de l'oxyde de cobalt est un monolithe commercial fourni par la société Corning. Ce monolithe est constitué de la cordiérite ($2 \text{ MgO} \cdot 5 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$), un matériau inactif d'un point de vue catalytique. Initialement, ce support a été fourni sous forme de bloc rectangulaire de dimensions 15x15x30 cm ([Figure II-3 \(a\)](#)) et de caractéristiques géométriques répertoriées dans le [Tableau II-2](#). Ce bloc a été ensuite découpé à l'aide d'une petite scie à chantourner manuelle en carottes de dimension identiques à ceux du monolithe argileux ([Figure II-3 \(b\)](#)).

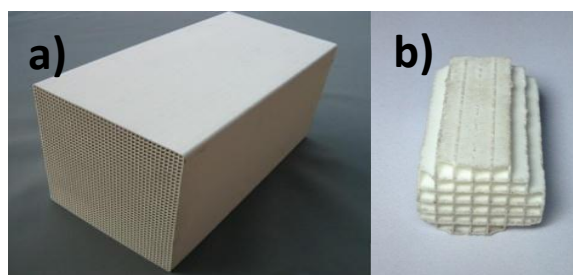


Figure II-3 (a) Photographie d'un bloc monolithique en cordiérite commercial, et (b) une carotte découpée en petits dimensions.

Tableau II-2 Caractéristiques géométriques du monolithe commercial utilisé.

Paramètre	Valeur
Forme des canaux	Carrée
Taille d'un canal (mm)	1,60
Épaisseur des parois (mm)	0,18
Diamètre hydraulique (mm)	1,42
Densité de cellules (CPSI)	200
OFA (%)	78,12
GSA (cm ² cm ⁻³)	18,5

II. Technique de dépôt de la phase active par CVD à injection pulsée (PSE-CVD)

Les dépôts de Co_3O_4 ont été réalisés avec un réacteur à injection pulsée PSE-CVD (en anglais, Pulsed Spray Evaporation Chemical Vapor Deposition) implanté au laboratoire PC1 à Bielefeld. On peut distinguer trois parties principales constituant ce réacteur (Figure II-4) : une source de précurseur (injecteur), une enceinte de dépôt et une partie de pompage et d'évacuation des vapeurs issues de la réaction. Les caractéristiques de ces différentes parties sont détaillées dans les paragraphes suivants.

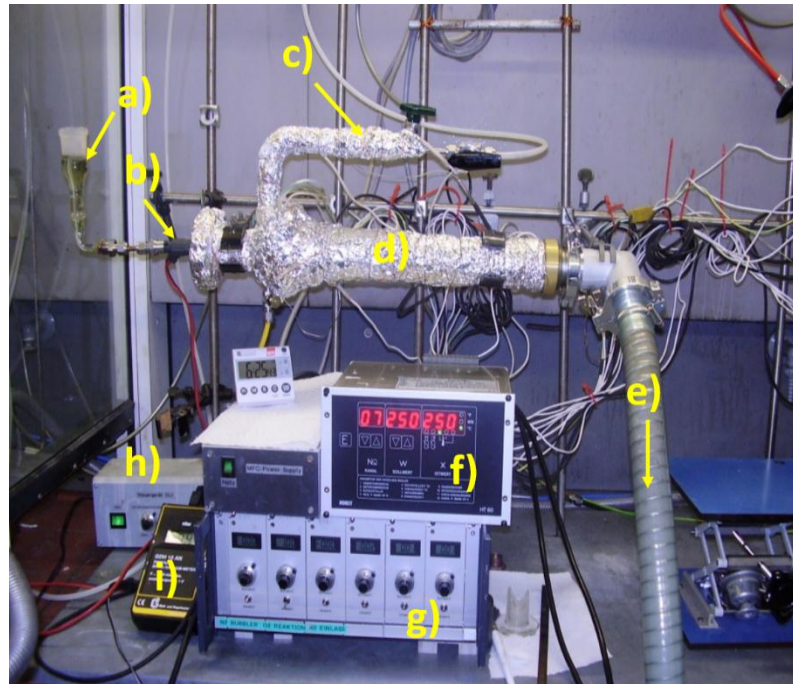


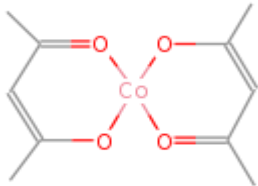
Figure II-4 Photo d'ensemble du dispositif expérimental PSE-CVD utilisé pour le dépôt de couche mince de Co_3O_4 sur monolithe.

- a) Solution de précurseur.
- b) Injecteur (Bosch).
- c) Flux de N_2/O_2 .
- d) Enceinte de dépôt.
- e) Pompage/évacuation.
- f) Contrôleur de température (Horst, HT60).
- g) Contrôleur des régulateurs des débits gazeux.
- h) Boîtier générateur d'impulsions d'injection.
- i) Enregistreur de température.

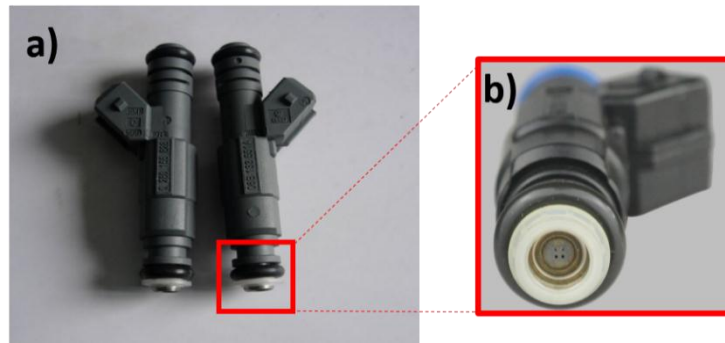
II. 1. Injection de précurseur

Le précurseur organométallique utilisé est le diacétylacétonate de cobalt ($Co(acac)_2$), dont les propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le [Tableau II-3](#). Une masse adéquate de $Co(acac)_2$ est dissoute dans l'éthanol pour préparer une solution de précurseur de concentration 5 mM qui est introduite, par la suite, dans un réservoir relié à l'injecteur (injecteur de voiture, marque «Bosch», à quatre trous) (voir [Figure II-5 \(a\)](#) et [\(b\)](#)). Les injecteurs sont pilotés électroniquement grâce à un boîtier générateur d'impulsions. On peut ainsi choisir la fréquence d'injection et le temps d'ouverture des trous. L'injecteur est extérieur à l'enceinte de dépôt, et seule son extrémité y pénètre.

Tableau II-3 Propriétés physico-chimiques de diacétylacétonate de cobalt ($Co(acac)_2$)

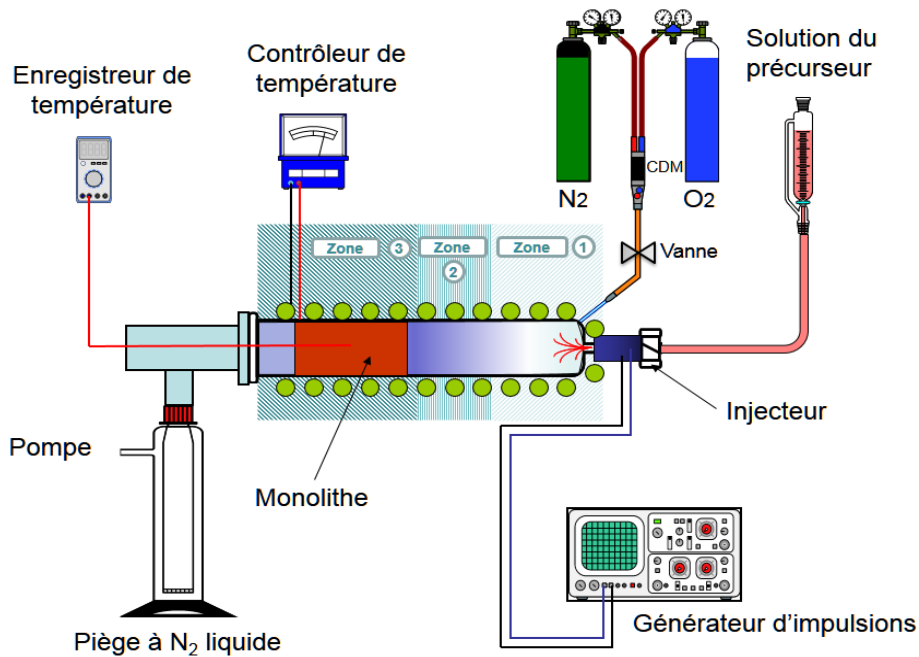
Apparence	Structure	Propriété	Valeur
		Formule moléculaire	$C_{10}H_{14}CoO_4$
		Masse molaire	257,14 g/mol
		Température de fusion	170 °C
		Solubilité dans l'eau (à 20 °C)	4,8 g/l

Ensuite, la solution liquide de précurseurs est injectée de façon pulsée dans l'enceinte, sous forme de microgouttes qui sont instantanément vaporisées. Ce système d'introduction permet un bon contrôle de flux de précurseur. Ainsi, en fonction des paramètres d'injection et de la concentration de la solution de précurseur, la vitesse de déposition peut être précisément contrôlée.



II. 2. Enceinte de dépôt

Elle consiste en un réacteur tubulaire horizontal de 35 cm de longueur et un diamètre intérieur de 2,8 cm. Les parois du réacteur sont chauffées; on parle d'un réacteur à murs chauds. On considère que le réacteur est constitué de trois zones chauffées, indépendamment, et maintenues à 3 différentes températures grâce à 3 éléments chauffants de type résistif contrôlés par un régulateur de température de type Horst (HT60) (Figure II-6).



II. 2. 1. Zone d'évaporation (Zone 1, $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$) :

Dans cette zone, la température passe brusquement de l'ambiante dans l'injecteur, à $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ au bout de l'injecteur. Les gouttelettes de précurseur injectées sont ainsi instantanément vaporisées. Ce fort gradient thermique est essentiel pour le bon déroulement de l'évaporation

dite « flash » typique du procédé PSE-CVD à injection pulsée. La vapeur générée est transportée par un mélange de gaz vecteur, l'azote, et d'oxygène, dont le débit est contrôlé par un régulateur de débit massique (type Brooks).

II. 2. 2. Zone de transport (Zone 2, T = 250 °C) :

La conception de cette zone permet, d'une part d'assurer une meilleure homogénéisation en composition et en température des espèces gazeuses, et d'autre part de déclencher la décomposition thermique de la molécule de précurseur. Le mélange gazeux est ensuite acheminé vers la zone 3 pour arriver sur le substrat.

II. 2. 3. Zone de dépôt (zone 3, T = 400 °C) :

Généralement, en CVD, la croissance du film solide résulte de réactions chimiques en phase hétérogène à partir d'un précurseur en phase gazeuse. Les réactions chimiques mises en jeu sont le plus souvent activées par une énergie thermique. Ainsi, dans notre cas et à une température de 400 °C, une couche de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) est formée sur la surface du substrat monolithique (d'argile ou de cordiérite) sous une pression totale de 20 mbar.

II. 3. Pompage et évacuation

Les résidus de la décomposition et les produits de la réaction chimique, qui doivent être obligatoirement gazeux, sont éliminés dans cette troisième partie du dispositif. Le système d'évacuation est constitué d'une pompe à huile et d'un piège cryogénique (en quartz) à azote liquide, dont le but est de condenser les vapeurs organiques issus du réacteur, non seulement pour protéger la pompe, mais aussi pour prévenir tout risque de réaction avec l'oxygène résiduel.

II. 4. Conditions opératoires

L'ensemble des paramètres opératoires adoptés dans ce travail pour l'élaboration des films minces de Co_3O_4 sur les substrats monolithiques sont regroupés dans le [Tableau II-4](#)

Tableau II-4 Conditions opératoires adoptées pour le dépôt de Co_3O_4 .

Paramètre	Valeur
Concentration de solution de précurseur	5 mM
Débit gazeux de N_2/O_2	1,00/0,08 Slm (litre standard par minute)
Fréquence d'injection	3 Hz

Temps d'ouverture des orifices de l'injecteur	4 ms
Pression	20 mbar
Température zone 1 / zone 2	230 / 250 °C
Température de dépôt	400 °C
Temps de dépôt	Variable (selon l'épaisseur désirée)

III. Banc d'essais catalytiques

III. 1. Schéma général

Cette partie décrit le montage expérimental utilisé pour l'oxydation catalytique des composés étudiés. Au cours de ce travail, deux dispositifs expérimentaux ont été mis en place, dont un a été installé au laboratoire PC1 à Bielefeld et un autre entièrement conçu et réalisé au laboratoire LGCVR à Tanger. À la différence du système de génération d'effluent pour les composés liquides et le mode de chauffage du réacteur, le principe et le mode de fonctionnement des deux installations sont identiques. Le schéma général du montage est présenté sous une forme simplifiée sur la [Figure II-7](#).

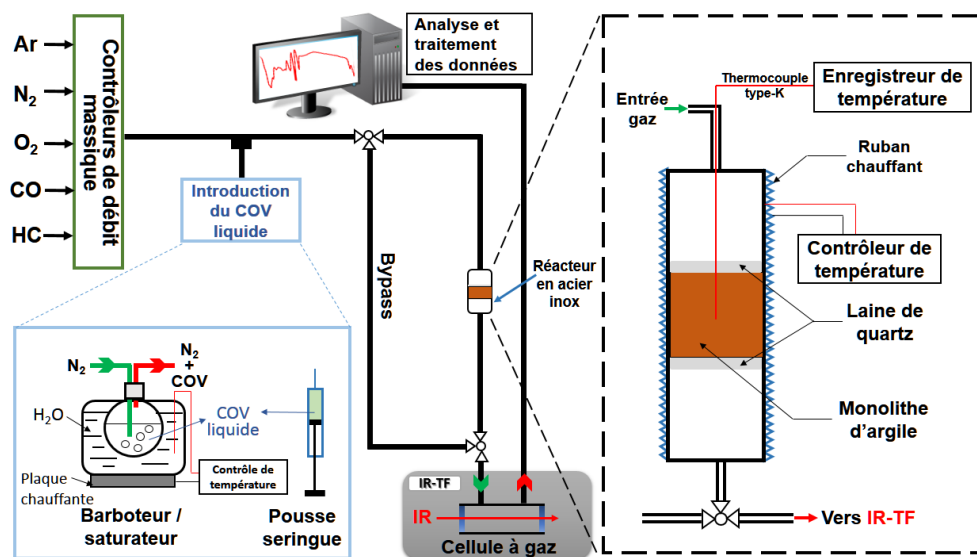


Figure II-7 Représentation schématique du montage expérimentale dédié à l'étude de la performance catalytique des monolithes.

Il se compose essentiellement de 3 parties distinctes : (i) les systèmes d'introduction des réactifs, (ii) le réacteur dans lequel la réaction catalytique a lieu et (iii) un appareil IRTF pour l'analyse en ligne de la sortie du réacteur. La [Figure II-8](#) montre une vue d'ensemble du banc réalisé à LGCVR tel qu'il se présente dans sa forme définitive. Les différents éléments du dispositif seront décrits un peu plus en détail dans les paragraphes suivants.

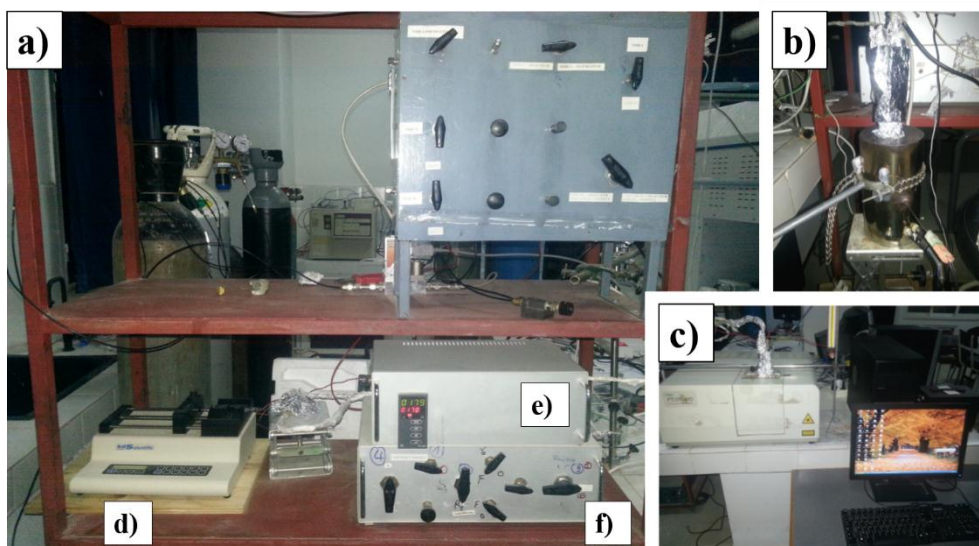


Figure II-8 Photo d'ensemble du banc d'essais catalytiques mis au point au laboratoire LGCVR.

Le réacteur (b) est placé en arrière alors que l'appareil IRTF avec l'ordinateur de contrôle (c) sont juste à droite. Les autres parties visibles sur la partie (a) de la [Figure II-8](#) sont nommées ci-dessous :

- d) : Pousse-seringue.
- e) : Contrôleur de température.
- f) : Boîtier à vannes.

III. 2. Alimentation et Préparation des mélanges réactionnels

III. 2. 1. Caractéristiques physico-chimiques des COVs étudiés

17 molécules modèles ont été choisies pour cette étude, à savoir : monoxyde de carbone, méthane, propane, acétylène, propène, n-butène, méthanol, éthanol, n-propanol, n-butanol, acétone, diméthyléther, benzène, toluène, o-xylène, chlorobenzène et o-dichlorobenzène. Le choix de ces molécules modèles, tous considérés comme des polluants dangereux, a été fait de façon à avoir plusieurs familles chimiques. Les propriétés de ces composés sont citées dans le [Tableau II-5](#).

À la température ambiante et à la pression atmosphérique, le monoxyde de carbone, méthane, propane, acétylène, propène, n-butène et diméthyléther se présentent à l'état gazeux alors que les autres composés sont sous forme liquide. Pour cette raison un système de préparation des mélanges réactionnels, prenant en charge les composés liquide et gazeux, a été mis en place.

Tableau II-5 Propriétés physico-chimiques caractéristiques des polluants étudiés.

Composé	Formule brute	Densité ^b g/l	Masse molaire (g/mol)	T _{ébu} ^c (°C)	Moment dipolaire (D)	Limites d'explosivité (%)	ΔH _{vap} ^d (kJ/mol)
Monoxyde de carbone	CO	1,15	28,01	-191	0,10	12,5-74,2	6,0
Méthane	CH ₄	0,65	16,043	-161	0	4,4 - 17	8,6
Propane	C ₃ H ₈	1,87	44,096	-42	0,08	1,7-10,8	18,8
Propène	C ₃ H ₆	1,75	42,08	-47	0,36	1,8 – 11,2	18,5
1-butène	C ₄ H ₈	2,41	56,11	-6	0,35	1,2 – 10,6	22,8
Acétylène	C ₂ H ₂	1,10	26,03	-84	0	2,3 - 100	16,3
Méthanol	CH ₄ O	0,79 .10 ³	32,04	65	1,70	6-50	35,2
Éthanol	C ₂ H ₆ O	0,79 .10 ³	46,07	78	1,66	3,1-27,7	39,3
1-propanol	C ₃ H ₈ O	0,80 .10 ³	60,10	97	1,68	2,1-19,2	43,5
1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	0,81 .10 ³	74,12	118	1,66	1,4-11,3	50,1
Acétone	C ₃ H ₆ O	0,79 .10 ³	58,08	56	2,91	2,5-14,3	31,8
Diméthyléther	C ₂ H ₆ O	1.99	46,07	-24	1,30	2,7-32	22,2
Benzène	C ₆ H ₆	0,88 .10 ³	78,11	80	0	1,2-8,6	31,5
Toluène	C ₇ H ₈	0,87 .10 ³	92,14	111	0,36	1,0-7,8	37,0
o-xylène	C ₈ H ₁₀	0,88 .10 ³	106,17	144	0,64	0,9-7,6	39,8
Chlorobenzène	C ₆ H ₅ Cl	1,11 .10 ³	112,56	132	1,69	1,3-11	38,8
o-dichlorobenzène	C ₆ H ₄ Cl ₂	1,32 .10 ³	147,00	179	1,77	1,7-12	44,5

^b Dans les conditions normales de pression et de température.

^c Température d'ébullition.

^d Enthalpie de vaporisation.

III. 2. 2. Contrôle et régulation des débits gazeux

Le système d'injection des composés gazeux est constitué d'un ensemble de régulateurs de débit massique de marques Brooks et Bronkhorst. Ces débitmètres, pilotés par ordinateur, fonctionnent sur des gammes de débits de 10 à 200 sccm pour l'introduction de N₂ et Ar, 3 à 20 sccm pour l'introduction de l'oxygène et 0,01 à 3 sccm pour l'introduction des polluants gazeux avec des précisions à pleine échelle respectives de $\pm 1\%$, $\pm 0,5\%$ et $\pm 0,1\%$ pour le dernier. Les gaz sous pression provenant de bouteilles de stockage subissent une détente à l'aide d'un détendeur afin de ramener leurs pressions à 3 bar avant régulation du flux. Toutes ces lignes sont ensuite raccordées ensemble, permettant le mélange et l'homogénéisation des différents constituants avant introduction en tête de réacteur. Par ailleurs, le circuit de distribution des gaz est équipé d'une ligne de «bypass» qui permet d'une part d'envoyer le gaz directement dans la cellule d'analyse du spectromètre infrarouge IRTF afin de vérifier les concentrations exactes et d'autre part, d'éviter les problèmes de surpression dans le réacteur au début des expériences quand on ouvre les vannes.

III. 2. 3. Systèmes d'injection des COVs liquides

III. 2. 3. 1. Barboteur-saturateur

Durant les travaux entrepris dans le cadre de cette thèse, deux systèmes d'injection des COVs liquides ont été utilisés. Au laboratoire PC1 les concentrations en COV étaient donc contrôlées par un système de barbotage-saturation. La reprise des travaux au laboratoire LGCVR a nécessité, par la suite, l'installation d'un système d'injection par une seringue remplaçant ainsi le saturateur et permettant plus de souplesse dans les concentrations relatives des COVs en mélange.

L'introduction du COV liquide (dans les conditions normales de pression et de température) dans le système s'effectue en faisant barboter un courant d'Ar dans un ballon contenant le COV et plongé dans un bain d'eau, comme le montre la figure 2 (b). La concentration en COV est ainsi contrôlée par la température du bain déposé sur une plaque chauffante et le débit du gaz vecteur qui assure aussi la dilution du mélange. La température à laquelle se trouve le ballon déterminera la pression du vapeur saturante du COV (P_{vap}), calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les données du NIST, et par conséquent sa concentration dans le courant gazeux. On a remarqué que d'éventuelles fluctuations de température peuvent conduire à de fortes variations de la concentration du polluant dans le flux gazeux. Nous avons donc été amenés à maintenir une température constante au cours de toute

l'expérience en introduisant, dans le bain, un thermocouple relié à la plaque chauffante équipée d'un système d'autorégulation thermique.

$$\log_{10} \frac{P_{\text{vap}}}{P_{\text{atm}}} = A - \frac{B}{T + C} \quad (6)$$

P_{vap} : Pression de la vapeur saturante.

P_{atm} : Pression atmosphérique.

T : Température.

A, B et C : Coefficients d'Antoine.

Pour une température de barboteur constante, la concentration en COV est fonction de débit de flux de barbotage et le débit du flux de dilution. Ces débits seront contrôlés par deux débitmètres massiques, le premier est placé en amont du barboteur, et le second qui régule le flux de dilution est placé en parallèle. Ainsi, le débit volumique total s'exprime en :

$$Q_{\text{vT}} = Q_{\text{v1}} + Q_{\text{v2}} + Q_{\text{O}_2} \quad (7)$$

avec Q_{vT} : Débit volumique total de l'effluent.

Q_{v1} : Débit volumique du flux de barbotage.

Q_{v2} : Débit volumique du flux de dilution.

Q_{O_2} : Débit volumique de l'oxygène.

Ce type de montage permet d'une part, de faire varier le débit total tout en maintenant la concentration constante à l'entrée du réacteur, et d'autre part de travailler à diverses concentrations initiales tout en maintenant un débit total constant. Le mélange réactionnel ainsi préparé est ensuite dirigé vers l'entrée du réacteur. Le calcul permettant de déterminer la concentration désirée en COV (C_{COV}) dans le mélange s'effectue en utilisant la relation ci-dessous :

$$C_{\text{COV}}(\%) = \frac{\frac{P_{\text{vap}}}{P_{\text{atm}}} \times Q_{\text{v1}}}{Q_{\text{vT}}} \times 100 \quad (8)$$

III. 2. 3. 2. Pousse-seringue

L'effluent gazeux est obtenu en vaporisant du COV liquide dans un courant de gaz vecteur et d'oxygène (O_2/N_2). Le COV liquide est tout d'abord introduit dans une microseringue en verre de marque Hamilton, de 250 μl en volume et de diamètre interne de 2,30 mm (Figure II-9 (a)). Un pousse-seringue de marque kdScientific est utilisé afin de pouvoir injecter de manière continue et reproductible de faibles quantités de COV, de l'ordre de quelques microlitres par minute Figure II-9 (b). Il convient d'indiquer à l'appareil le diamètre de la

seringue utilisée, ainsi que la consigne du débit désiré. Un volume connu de COV liquide est alors injecté dans le circuit à travers un septum puis immédiatement vaporisé et entraîné par un courant de O₂/N₂. Cette évaporation instantanée est assurée par chauffage à une température de 70 °C, au niveau du septum, à l'aide d'un cordon chauffant. Le pousse- seringue est paramétré de manière à ce que la quantité maximale injectée soit de 250 µl, soit la contenance de la seringue utilisée pour cet essai. De plus, une bague de sécurité renforce de manière mécanique cette consigne.

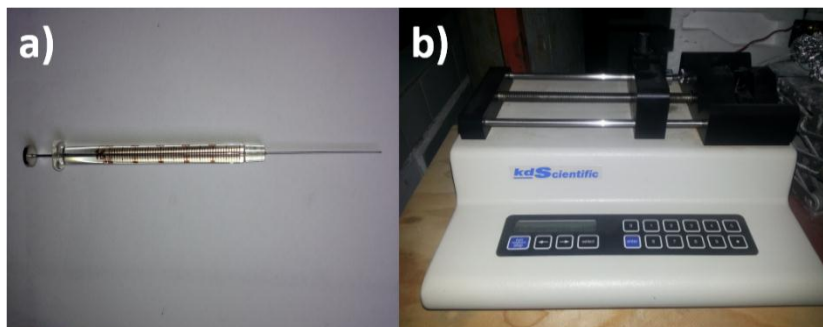


Figure II-9 Photographie de a) microseringue en verre, b) pousse-seringue.

La concentration en COV désirée dans le mélange est obtenue en introduisant un débit calculé de COV liquide en relation avec un débit de N₂/O₂ fixe et contrôlé selon l'équation suivante :

$$C_{\text{COV}}(\%) = \frac{Q_{\text{liq}} \times \rho_{\text{COV}} \times V_m}{M_{\text{COV}} \times Q_{\text{VT}}} \times 100 \quad (9)$$

Q_{liq} : Débit du COV liquide injecté par le pousse-seringue

ρ_{COV} : Masse volumique du COV liquide.

V_m : Volume molaire.

M_{COV} : Masse molaire du COV.

La concentration de COV effectivement injectée dans le réacteur peut être faussée par les phénomènes de condensation dans les lignes du circuit. Ainsi, des cordons chauffants ont été enroulés autour des conduites de gaz pour assurer une pression de vapeur saturante correspondant à une concentration supérieure à celle introduite dans le réacteur. Également, la cellule à gaz est chauffée et la température est maintenue à 70°C. Le but est de garantir que tous les produits introduits dans la cellule sont en phase gazeuse. Il convient de noter aussi que, avant toute réalisation de mélanges contenant des hydrocarbures, une attention particulière a été accordée pour veiller à ce que la composition est hors limites d'explosivité.

III. 3. Réacteur et systèmes de régulation de température

Dans la deuxième partie de ce montage se situe le réacteur où s'effectue la réaction catalytique. Le réacteur utilisé dans le cadre de ce travail est un réacteur en acier inoxydable (en U de diamètre interne 1,47 cm) qui permet de recevoir un monolithe d'une manière exacte sans laisser d'espace avec les parois internes (Figure II-10). Dans le cas d'utilisation de l'argile en poudre, ce dernier est retenu par un disque en quartz fritté (de 2 mm en épaisseur) déposé au fond du réacteur.



Figure II-10 Image photographique du réacteur en acier inoxydable.

Les montées en température du réacteur sont assurées, soit par un four tubulaire électrique ou par un cordon chauffant. Dans le premier cas, Le contrôle et la régulation en température est réalisé à l'aide d'un boîtier de régulation auquel est relié un thermocouple placé dans le four. Ce régulateur permet de contrôler la température et d'éventuellement imposer des programmations de vitesse de chauffe et de pallier. Dans le deuxième cas, la régulation de la température est assurée par un contrôleur électronique de type Horst (modèle HT 60) avec un thermocouple à fil posé sur la paroi externe du réacteur. L'ensemble étant calorifugé par la laine de quartz et du papier d'aluminium pour minimiser au maximum les pertes thermiques. La température du monolithe à l'intérieur du réacteur est relevée grâce à un thermocouple à fil fin de type K (diamètre 0,92 mm) inséré coaxialement au milieu du monolithe pour une mesure précise du profil de température pendant la réaction. Ce thermocouple est relié à un enregistreur de température (Voltcraft K204 ou Greisinger GMH3250, Figure II-11) lui-même est connecté à un ordinateur qui permet de visualiser l'évolution de la température en temps réel, ainsi que de récupérer le fichier du profile enregistré sous un format exploitable.



III. 4. Déroulement d'un test d'oxydation catalytique

III. 4. 1. En mode température programmée

Le test catalytique se déroule en trois étapes: une étape de prétraitement et une étape de stabilisation des conditions, suivies de la réaction catalytique proprement dite.

- 1) Lors de la première étape, le monolithe nid d'abeille préalablement gardé à l'étuve, est placé entre deux épaisseurs de laine de quartz dans le réacteur puis traité sous un flux de N_2 (ou Ar) de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) pendant deux heures. Après Prétraitement, le système est refroidi sous le même débit d'azote jusqu'à la température ambiante.
- 2) Dans la deuxième étape, le mélange réactionnel préparé est envoyé directement, via bypass, vers la cellule à gaz de l'IRTF pour y être analysé. Ces analyses à blanc serviront de référence lors du calcul de la conversion. Par la suite, le monolithe est mis en contact avec le mélange réactionnel gazeux (polluant + O_2 + N_2 ou Ar), selon un régime dynamique, jusqu'à ce que le débit et la concentration à la sortie du réacteur soient stables. Dans de telles conditions, il nous est possible d'éviter toute surévaluation de la conversion à cause des phénomènes d'adsorption sur le matériau d'argileux.
- 3) L'étape suivante est le test catalytique. Il consiste à mettre en route le programme de montée en température et d'analyser l'effluent du réacteur pour suivre la conversion du polluant et la formation des produits au cours de la réaction en fonction de la température. Ce mode de fonctionnement en température programmée permet de construire la courbe d'ignition (ou de light-off) et de de connaître la

gamme de température dans laquelle chaque polluant brûle. Après chaque expérience, le réacteur est purgé sous azote et laissé refroidir à l'air libre pour permettre une régénération du monolithe dans le cas où il serait utilisé pour une deuxième fois. Des expériences à blanc (réacteur + laine de quartz) ont été réalisées sans le monolithe d'argile pour examiner l'ampleur de la réaction en phase gaz, ainsi que l'inertie des parois intérieures du réacteur.

III. 4. 2. En mode isotherme

Ce mode d'analyse permet d'examiner les cinétiques de réaction ainsi que d'évaluer la durabilité des performances catalytiques du catalyseur au cours du temps. Le réacteur utilisé est le même décrit dans le paragraphe précédent. En effet, une expérience en mode isotherme consiste en même étapes que celles précisées ci-dessus pour le mode température programmée, sauf que la température du réacteur est programmée pour demeurer à une valeur de consigne préalablement déterminée.

III. 5. Conditions opératoires

Les différentes conditions opératoires du fonctionnement de l'installation expérimentale en mode isotherme et en mode température programmée sont récapitulées dans le [Tableau II-6](#),

Il est à préciser que la vitesse volumique horaire (VVH), également connue sous le nom de vitesse spatiale, est un paramètre important généralement utilisée pour décrire les conditions de fonctionnement des réacteurs catalytiques à lit fixe ou agité. Elle est définie comme étant le volume de charge par unité de volume de lit catalytique et par unité de temps :

$$VVH = \frac{Q_T}{V} \quad (10)$$

avec Q_T : Débit volumique totale.
 V : Volume du catalyseur

Tableau II-6 Conditions opératoires de prétraitement et du test d'oxydation catalytique.

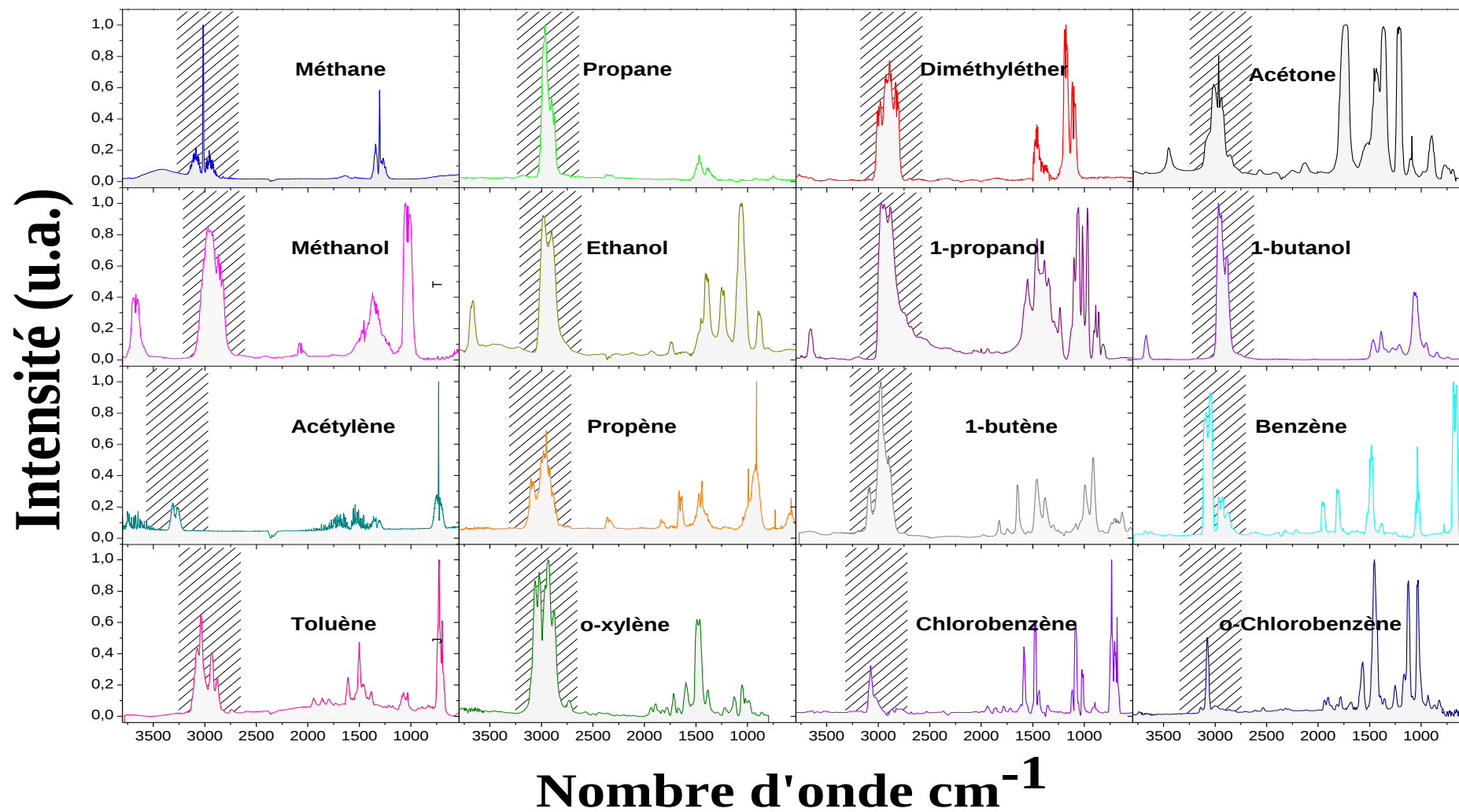
	Paramètre	Mode température programmé	Mode isotherme
Prétraitement	Débit gaz	100 cm ³ . min ⁻¹	
	Température	250 °C	
	Rampe de température	5 °C. min ⁻¹	
	Pression	~1 atm	
	Durée	120 min	
Oxydation catalytique	Température	100 – 700 °C	Constante
	Rampe	5 °C. min-1	-
	Débit gazeux totale	15 cm ³ . min ⁻¹	
	Concentration en polluant	1 %.vol	variable
	Pression	~1 atm	
	VVH	1000 et 2300 h ⁻¹	660 – 4000 h ⁻¹
	Masse de monolithe	1 ou 2,3 g	1,5 – 8,8 g

IV. Système d'acquisition et de traitement des données

IV. 1.Acquisition des données

Dans le cadre de cette étude, les analyses chimiques des réactifs et des produits sortants du réacteur catalytique ont été effectuées en ligne à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Nicolet 5700 et Jasco 410). L'acquisition et le traitement des spectres sont réalisés à l'aide du logiciel OMNIC. Tous les spectres acquis sont la moyenne de 20 scans avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹. La durée d'acquisition de chaque spectre est d'environ 30 secondes. Une macro développée à l'aide du logiciel OMNIC permet d'acquérir des spectres sans discontinuité lors des essais. Ainsi, chaque spectre acquis correspond à l'analyse du flux de gaz qui a traversé la cellule durant le temps d'acquisition. Les spectres infrarouges sont enregistrés soit en transmission, soit en absorbance.

Au préalable un spectre de référence (background) est réalisé avec la cellule sous un flux de gaz porteur et d'oxygène en absence du polluant. La [Figure II-12](#) montre les spectres d'absorption infrarouge typiques des espèces étudiés au cours de cette étude, ainsi que la région spectrale choisie pour l'analyse quantitative (zone hachurée). Un seul composé peut-être analysé sur plusieurs régions spectrales au cours de la même analyse, dans le cas où il présente des interférences des domaines d'absorption avec d'autres composés (intermédiaires).



IV. 2. Analyse quantitative par infrarouge

La quantification des composées est effectuée par integration des aires sous la courbe d'absorption délimitée par les nombres d'onde correspondant à la bande d'absorption de l'espèce considérée. Les valeurs des aires ainsi déterminées dans les mêmes conditions de température et de pression sont proportionnelles aux concentrations des espèces considérées selon la loi de Beer-Lambert. Grâce à cette loi, la mesure de l'absorbance (ou transmittance) à une longueur d'onde λ permet de déterminer la concentration d'un composé. Cette relation entre l'absorbance/transmittance d'un échantillon et sa concentration s'écrit :

$$\text{Abs}_{\lambda} = -\log T_{\lambda} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_{\lambda} \times l \times C \quad (11)$$

Avec Abs_{λ} : absorbance à la longueur d'onde λ .
 T_{λ} : transmittance à la longueur d'onde λ coefficient.
 I_0 : intensité lumineuse incidente.
 I : intensité lumineuse transmise.
 ϵ_{λ} : coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde λ .
 l : longueur du chemin optique.
 C : Concentration.

Pour une espèce spécifique, le coefficient d'extinction et de la longueur du trajet optique sont fixés, ainsi son rapport d'aire du pic à la température 'T' de la réaction (A_T) et sans réaction (A_0) doit être égale à son rapport molaire à la position 'T' :

$$\frac{A_{r,T}}{A_{r,0}} = \frac{N_{r,T}}{N_{r,0}} \quad (12)$$

Avec $A_{r,T}$: aire du pic du réactif résiduel à la température 'T' de la réaction.
 $A_{r,0}$: aire du pic du réactif sans réaction.
 $N_{r,T}$: nombre de moles résiduel du réactif à 'T'.
 $N_{r,0}$: nombre de moles initiales du réactif.

Par conséquent, le réactif en question peut être quantifié à chaque instant de la réaction par :

$$N_{r,t} = \frac{A_{r,T}}{A_{r,0}} \times N_{r,0} \quad (13)$$

De la même façon, le CO_2 produit est quantifié en utilisant l'équation suivante :

$$N_{CO_2,T} = \frac{A_{CO_2,T}}{A_{CO_2,f}} \times N_{CO_2,f} \quad (14)$$

Avec

$A_{CO_2,T}$: aire du pic de CO_2 à la position 'T' de la réaction.

$A_{CO_2,f}$: aire du pic de CO_2 pour une destruction totale du réactif.

$N_{CO_2,T}$: nombre de moles de CO_2 à 'T'.

$N_{CO_2,f}$: nombre de moles de CO_2 correspondant à une combustion totale du réactif.

Dans le cas où le CO est le seul sous-produit carbonique détecté lors d'une combustion incomplète, la réalisation d'un bilan carbone instantané permet de quantifier la quantité de CO générée selon l'équation :

$$N_{CO,T} = x \times N_{r,0} - N_{CO_2,T} \quad (15)$$

Avec «x» est le nombre d'atomes de carbone contenus dans le polluant organique.

Par contre dans le cas où un autre sous-produit est formé (aldéhyde par exemple) en plus de CO, on procède à une quantification par proportionnalité. Ainsi, pour un rapport des coefficients d'extinction molaire de CO_2 et de CO (respectivement, ϵ_{CO_2} et ϵ_{CO}) préalablement calibré, la quantité de CO est déterminée par :

$$N_{CO,T} = N_{CO_2,T} \times \frac{A_{CO,T}}{A_{CO_2,T}} \times \frac{\epsilon_{CO_2}}{\epsilon_{CO}} \quad (16)$$

Dans notre étude la seule réaction qui a fait l'objet d'une analyse quantitative et qui a produit un autre sous-produit, l'acétaldéhyde, ensemble avec le CO, est celle de l'oxydation de l'éthanol. De ce fait, la quantité produite de l'acétaldéhyde a été déterminée par un bilan carbone comme suit :

$$N_{Aa,T} = \frac{1}{2} \times (2 \times N_{EtOH,T} - N_{CO_2,T} - N_{CO,T}) \quad (17)$$

Avec

$N_{EtOH,T}$: nombre de moles d'éthanol initialement présents.

$N_{Aa,T}$: nombre de moles de l'acétaldéhyde produites à 'T'.

V. Exploitation des résultats

V. 1. Conversion du réactif

L'activité des catalyseurs sera évaluée par la mesure du taux de conversion, calculé sur la base de la consommation des hydrocarbures, et défini à la température « T » par la relation suivante:

$$X (\%) = \frac{N_{r,0} - N_{r,T}}{N_{r,0}} \times 100 \quad (18)$$

Après calcul, la conversion du polluant est reportée, soit en fonction de la température du réacteur (courbe de light-off), soit en fonction de la durée de la réaction à température constante. De plus, les températures T_{10} , T_{50} et T_{90} où la réaction catalytique atteint un taux de conversion de 10 %, 50 % et 90 %, respectivement, seront prises en considération à titre de comparaison.

V. 2. Sélectivité

On peut également déterminer les valeurs de la sélectivité en CO_2 et CO à partir de la relation suivante :

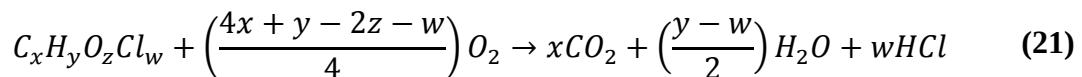
$$S_{CO_2}(\%) = \frac{N_{CO_2,T}}{x \times (N_{r,0} - N_{r,T})} \times 100 \quad (19)$$

et

$$S_{CO}(\%) = \frac{N_{CO,T}}{x \times (N_{r,0} - N_{r,T})} \times 100 \quad (20)$$

V. 3. Vitesse spécifique

La réaction étudiée est l'oxydation totale du polluant, qui s'exprime sous une forme générale par l'équation suivante :



Dans notre cas, la vitesse spécifique de la réaction catalytique r_T correspond au nombre de moles de polluant ayant réagi (ou de CO_2 s'étant formées) à une température donnée et par unité de temps, elle est donnée par la relation suivante :

$$r_T = \frac{F_0 \times X}{m \times S_{BET}} \quad (22)$$

Avec

F_0 : débit molaire du polluant à l'entrée du réacteur.

X : taux de conversion à la température 'T'.

M : masse utilisée du catalyseur.

S_{BET} : surface spécifique.

Cette vitesse spécifique peut donc être ramenée, soit par unité de masse, soit par unité de surface spécifique du catalyseur.

V. 4. Énergie d'activation

Pour une réaction catalytique, l'énergie d'activation E_a représente l'énergie minimale que doivent posséder les réactifs pour se transformer en produits. Plus cette énergie est élevée, plus la réaction sera « difficile à réaliser ». Cette énergie est reliée à la température et la constante de vitesse par une loi, purement empirique, dite d'Arrhenius selon la relation suivante :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (23)$$

k : constante de vitesse est mesurée.

E_a : l'énergie d'activation de la réaction, elle s'exprime en joules par mole par mole.

A : le facteur préexponentiel (appelé aussi facteur de fréquence).

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

T : température en Kelvin.

Dans notre étude, l'énergie d'activation a été déterminée en appliquant cette loi d'Arrhenius aux points du courbe light-off ou la conversion ne dépasse pas 15 %.

Pour ce faire, une transformée linéaire est appliquée à l'équation (18) en prenant le logarithme de chaque membre pour obtenir :

$$\ln X = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (24)$$

Si une réaction obéit à la relation d'Arrhenius, les points obtenus en portant $\ln X$ en fonction de $1/T$, doivent s'aligner sur une droite de pente ($-E_a/R$) et d'ordonnée à l'origine $\ln A$. Ainsi, les valeurs de E_a et de A sont déterminées à partir des paramètres de la droite obtenue avec les relations suivantes :

$$E_a = -R \times \text{pente} \quad \text{et} \quad A = \exp(\text{ordonnée à l'origine}) \quad (25)$$

Chapitre III

Caractérisation physico-chimique et
mise en évidence des propriétés
catalytiques du monolithe d'argile
étudiée

Chapitre III. Caractérisation physico-chimique et mise en évidence des propriétés catalytiques du monolithe d'argile étudiée.

Dans une première partie de ce chapitre, le résultat de la caractérisation physico-chimique et texturale de l'argile étudiée seront exposés. Dans la deuxième partie on s'est intéressé à l'étude des performances catalytiques de M_Clay dans les réactions d'oxydation de trois polluants, le monoxyde de carbone, le méthane et l'éthanol, de point de vue du taux de conversion et de sélectivités en CO₂ et en sous-produits. Parallèlement, les résultats concernant des essais menés sur un réacteur ne contenant pas de catalyseur sont présentés afin de montrer le rôle

Table des matières

I. Caractérisation physico-chimique de l'argile étudiée	75
I. 1. Analyse chimique.....	75
I. 2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	75
I. 2. 1. Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse:	76
I. 2. 1. 1. Liaisons O–H	76
I. 2. 1. 2. Liaisons Si–O	77
I. 2. 1. 3. Liaisons Si–O–MO	77
I. 2. 1. 4. Liaisons MO–OH	77
I. 2. 2. Bandes d'absorption caractéristiques des minéraux accessoires	77
I. 3. Diffraction des rayons X (DRX)	78
I. 4. Caractérisation texturale	80
II. Mise en évidence des propriétés catalytiques du monolithe en argile.....	82
II. 1. Étude de l'oxydation catalytique de CO sur M_Clay	82
II. 1. 1. Résultat de la réaction d'oxydation totale de CO catalysée par M_Clay	82
II. 1. 2. Écart entre la réaction d'oxydation de CO catalysée par M_Clay et celle non catalytique	83
II. 1. 3. Comparaison entre les performances catalytiques de M_Clay et d'autres catalyseurs de la littérature vis-à-vis l'oxydation totale de CO.....	84
II. 2. Étude de l'oxydation catalytique du méthane en présence de M_Clay	85
II. 2. 1. Résultat de l'oxydation catalytique du mélange CH ₄ /O ₂ sur M_Clay	85
II. 2. 2. Conversion et sélectivité de la réaction catalytique en CO et CO ₂	88
II. 2. 3. Apport catalytique de M_Clay à la réaction du mélange CH ₄ /O ₂	89
II. 2. 4. Comparaison de M_Clay vis-à-vis de différents systèmes catalytiques de la littérature	90
II. 3. Étude de l'oxydation catalytique de l'éthanol sur le M_Clay.....	91
II. 3. 1. Gain catalytique dû à l'utilisation de M_Clay pour l'oxydation totale de l'éthanol .	91
II. 3. 2. Évolution des produits de l'oxydation de l'éthanol sur le M_Clay	93
II. 3. 3. Mesure de la sélectivité catalytique de M_Clay dans la réaction d'oxydation de l'éthanol	94
Conclusion	97
Références bibliographiques	99

I. Caractérisation physico-chimique

I. 1. Analyse chimique

Dans une étude portant sur les argiles, il est important d'établir la constitution chimique élémentaire du solide étudié parce que ses propriétés dépendront fortement des éléments présents. Le résultat de l'analyse élémentaire obtenue par fluorescence X est reporté dans le [Tableau III-1](#). Les éléments présents dans cette argile, exprimés sous forme d'oxydes, ont été présentés en pourcentages relatifs dans la totalité de l'échantillon.

Tableau III-1 Composition chimique de l'argile, en pourcentage massique, déterminée par fluorescence X

Compound	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	ZrO ₂	MnO ₂	Perte à feu
Teneur (% massique)	58,50	23,90	11,11	2,29	1,55	1,46	0,63	0,22	0,02	0,02	0,30

D'après le [Tableau III-1](#), SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ sont les composés les plus abondants, tandis que les autres éléments ne sont présents qu'en petites quantités. La teneur en SiO₂ de 58,50% et celle en Al₂O₃ de 23,90% donne un rapport Si/Al d'environ 2,5. En effet, le rapport Si/Al peut être utile en tant qu'indice qualitatif pour évaluer le degré de pureté de notre argile en son contenu de phases argileuses, à partir de sa composition chimique seulement. Ainsi, le faible rapport obtenu pour notre argile, peut aussi indiquer une faible teneur en phase sableuse constituée par le quartz.

Il convient de noter aussi que la teneur en fer relativement élevée (11,11%), montre l'abondance de cet élément plus probablement sous forme d'oxyde libre. En effet, une haute teneur en Fe₂O₃ a toujours été suspectée d'être à l'origine d'une coloration brune rougeâtre, tel est le cas de notre argile [1,2].

I. 2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

La [Figure III-1](#) présente le spectre infrarouge de l'argile utilisée dans cette étude. L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption dues à la phase argileuse et ceux dus à des impuretés (minéraux accessoires).

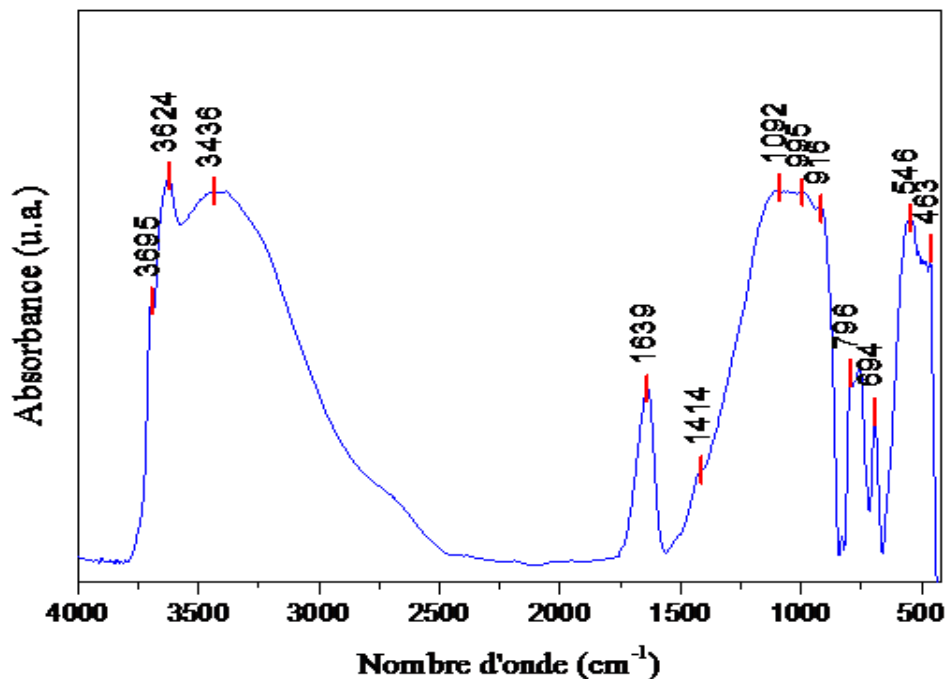


Figure III-1 Spectre d'absorption infrarouge obtenue pour l'argile étudiée.

I. 2. 1. Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse:

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH.

I. 2. 1. 1. Liaisons O-H

La position des bandes d'absorption du groupement OH, dépend largement du type de feuillet (di- ou tri-octaédrique), de la nature des cations dans les sites octaédriques et du taux d'occupation. L'examen de ce spectre révèle un ensemble de bandes d'absorption de O-H que nous présentons comme suit :

- la bande centrée à 1639 cm^{-1} est attribuée à la superposition des vibrations de déformation symétrique et asymétrique de l'eau liée par liaison hydrogène. Elle correspond aux vibrations de l'eau de constitution ou de l'eau d'hydratation contenue entre les feuillets [3].
- les vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées sont caractérisées par la bande 3436 cm^{-1} [4,5].
- En générale, les bandes situées dans l'intervalle $3600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$, correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH structuraux, internes et externes. Dans notre cas, la bande observée à 3695 cm^{-1} caractérise les groupements OH de la couche octaédrique exposés à la surface, alors que la bande observée à 3624 cm^{-1} caractérise les groupements OH

coordonnées à 2 atomes d'aluminium (Al_2OH) et situés entre la couche octaédrique et la couche tétraédrique [6,7].

I. 2. 1. 2. Liaisons Si–O

Le spectre enregistré de l'argile naturelle présente une large bande d'absorption intense, située entre $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$. Cette bande est centrée vers 995 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations d'élongation de la liaison Si–O. En outre, une autre bande, correspondant aux vibrations de valence de la même liaison, apparaît à 1092 cm^{-1} . Ce léger déplacement serait dû, soit à la présence d'ions trivalents (Al^{3+}) substitués au silicium en sites tétraédriques, soit aux ions ferriques substitués à l'aluminium en sites octaédriques.

I. 2. 1. 3. Liaisons Si–O–M^O

La notation M^{O} désigne les métaux Al et Mg situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle $450 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Ainsi, les bandes situées à 546 et 463 cm^{-1} sont attribuées, respectivement, aux vibrations de déformation des liaisons Si–O–Al^O et Si–O–Mg^O

I. 2. 1. 4. Liaisons M^O–OH

Généralement, les vibrations Al^O–OH se manifestent à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium en position octaédrique, peut déplacer ce pic vers les basses fréquences [7]. Dans le cas de notre échantillon, ce pic apparaît plutôt aux environs de 915 cm^{-1} et révèle ainsi la présence du Fer dans la structure de l'argile analysée. Également, la bande des vibrations de la liaison Mg–OH, confondue avec celles de Si–O–M^O, est localisée à 524 cm^{-1} [8].

I. 2. 2. Bandes d'absorption caractéristiques des minéraux accessoires

Les bandes situées à 796 et 694 cm^{-1} peuvent être attribuées aux impuretés cristallines [9]. Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz. La bande caractéristique de la silice libre cristallisée (quartz) se situe à 1010 cm^{-1} [10], cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si–O (vers 1092 cm^{-1}), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre.

Dans le spectre infrarouge, on remarque aussi la présence d'un faible pic de vibration à 1414 cm^{-1} caractérisant la calcite (CaCO_3).

I. 3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'échantillon de l'argile a été analysé par diffraction des rayons X pour pouvoir caractériser les phases minéralogiques présentes et préciser la nature des minéraux argileux. Le diffractogramme obtenue pour notre argile est montré sur la [Figure III-2](#).

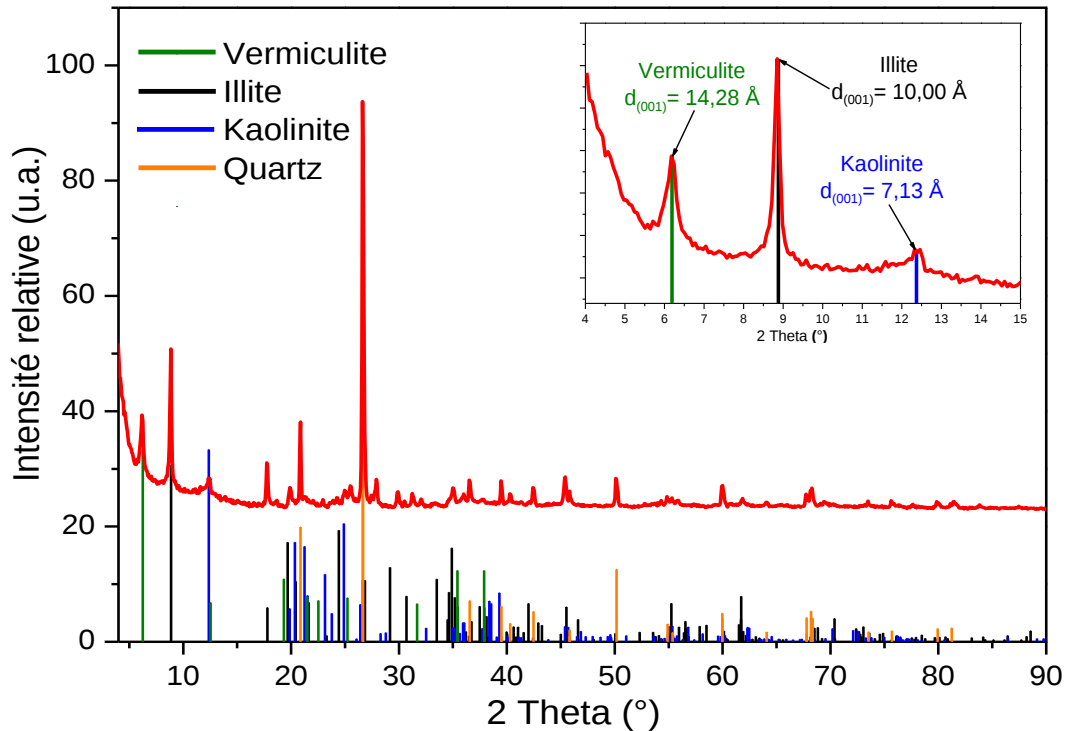


Figure III-2 Diffractogramme des rayons X et distances basales (coin supérieur droit) déterminées pour les minéraux présents dans l'argile étudiée.

L'examen de ce diffractogramme nous a permis de révéler la présence de trois principaux minéraux argileux, qui ont été identifiés pour être Illite, Kaolinite et Vermiculite en se référant à la base de données ICDD (International Center for Diffraction data). Les diffractogrammes standard des minéraux identifiés ont été groupés dans la [Figure III-2](#) pour coïncider parfaitement avec le diffractogramme de l'argile. Également, d'autres pics intenses ont été détectés à $2\theta = 20,87$; $26,65$ et $50,17^\circ$ et sont attribués à la présence de quartz comme impureté cristalline majeure.

Le diffractogramme présenté dans le coin supérieur droit, montre en effet la présence de pics relativement intenses aux angles de diffraction $2\theta = 6,19$; $8,88$; et $12,37^\circ$ correspondant à des distances basales respectives de $14,28 \text{ \AA}$; $10,00 \text{ \AA}$; et $7,13 \text{ \AA}$ caractéristiques, de vermiculite, illite et kaolinite, respectivement. Le [Tableau III-2](#) regroupe l'ensemble des minéraux identifiés par cette analyse, leur formule chimique ainsi que leur distance basale.

Tableau III-2 Composition minéralogique de l'argile étudiée.

Minéral	Code de référence (ICDD)	Formule chimique	Distance basale (Å)
Vermiculite	01-076-0847	$Mg_{3,41}Si_{2,86}Al_{11,14}O_{10}(OH)_2(H_2O)_{3,72}$	14,28
Illite	00-026-0911	$Al_3Si_3O_{10}(OH)_2$	10,00
Kaolinite	00-029-1488	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	7,13
Quartz	01-087-2096	SiO_2	3,34

Dans le but de s'assurer de la persévérance de l'intégrité structurale de l'argile en fonction de la température durant la réaction catalytique, sa stabilité thermique a été donc étudié et suivie par DRX à différentes températures.

Comme le montre la [Figure III-3](#), en comparaison avec l'échantillon analysé à la température ambiante, aucune disparition ni apparition de nouveau pic n'a été observé dans les diffractogrammes des échantillons analysées à des températures de 200, 400 et 500 °C. Ceci démontre que l'argile étudiée a bien pu retenir sa structure ainsi que sa composition minéralogique dans cet intervalle de températures. Par conséquent, l'activité catalytique que découle de cette argile serait attribuée exclusivement aux minéraux caractérisés ci-dessus, avec probablement une contribution de part d'autres éléments constitutives tel que l'oxyde de fer.

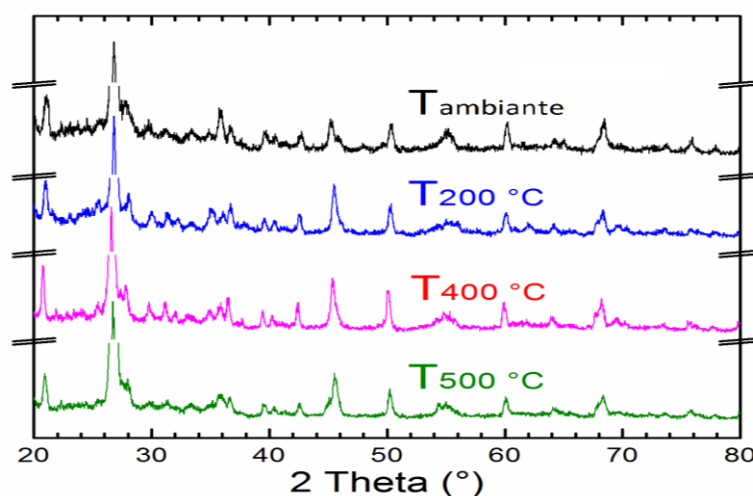


Figure III-3 Diffractogrammes de l'argile analysée à différentes températures.

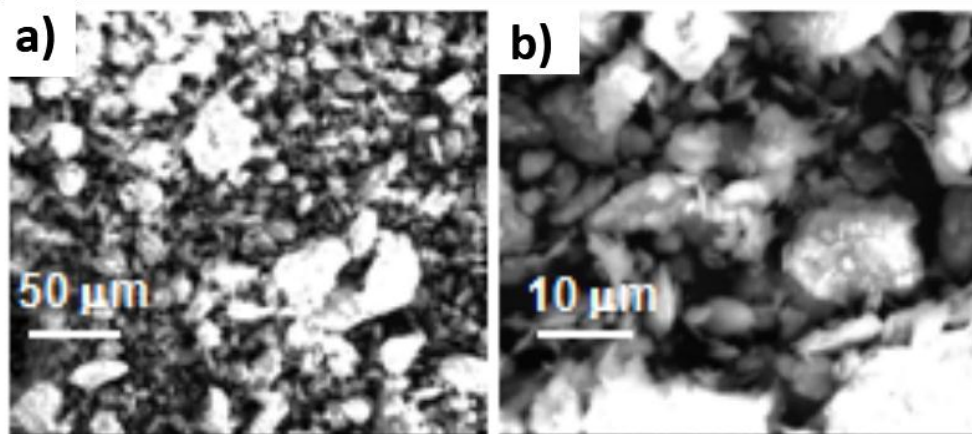


Figure III-4 Micrographies au MEB de l'argile à a) grande et b) petite échelle.

Un échantillon du matériau argileux a été analysé par MEB à deux différents grossissements. Le micrographe obtenu (Figure III-4 a) révèle que notre argile est constituée d'une agglomération de particules de tailles hétérogènes et de formes irrégulières. Une observation à fort grossissement (Figure III-4 b) démontre également une répartition irrégulière des particules constitutives dans l'ensemble de l'échantillon. Outre, des cavités intergranulats/agglomérats ont été observées. Ces cavités pourraient être associées à la macroporosité du matériau argileux.

I. 4. Caractérisation texturale

L'isotherme d'adsorption et de désorption de diazote à 77 K de l'échantillon d'argile est présentée sur la Figure III-5. Cette isotherme est de type IV, caractéristique d'un matériau mésoporeux d'après la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). On observe également la présence d'une boucle d'hystérésis avec la branche de désorption pour des pressions relatives (p/p_0) supérieures à 0,45 (car la désorption de l'azote condensé dans les mésopores n'est pas réversible). L'hystérésis est de type H4 généralement observée pour des matériaux mésoporeux possédant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

La surface spécifique et le volume poreux, sont déterminés par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (Tableau III-3) ; on obtient une surface spécifique de $41,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et un volume poreux de $0,0992 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Le diamètre des pores déterminé par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) est estimé à 9,51 nm. Cette valeur de la taille des pores est bien dans la fourchette de tailles des mésopores ($2 < \text{pores} < 50 \text{ nm}$).

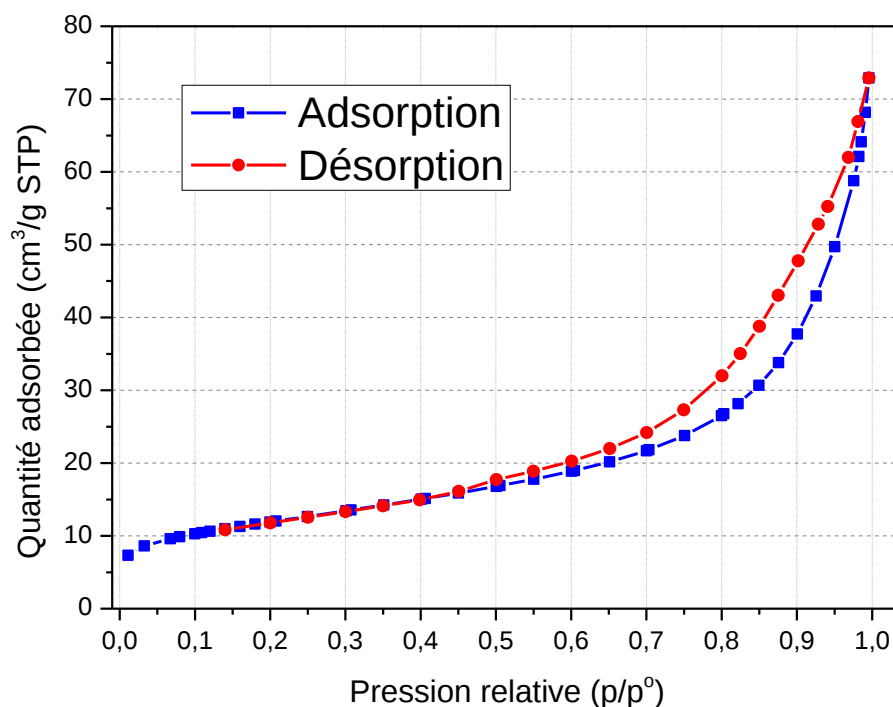


Figure III-5 Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K obtenu pour l'argile étudiée.

La méthode dite « t-plot » a été appliquée avec l'équation de Harkins et Jura afin de déterminer la surface spécifique due aux micropores ainsi que leur contribution dans le volume total des pores (Tableau III-3). On obtient une surface spécifique des micropores de $5,05 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et un volume microporeux de $0,0024 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Ces valeurs sont incluses dans les valeurs obtenues avec la méthode BET, ce qui montre que cette argile est majoritairement constituée de mésopores.

Tableau III-3 Caractéristiques texturales de l'argile étudiée.

Paramètre	S_{BET} (m^2/g)	V_t^a (cm^3/g)	V_{meso}^b (cm^3/g)	S_{ext}^c (m^2/g)	S_{mic}^d (m^2/g)	V_{mic}^e (cm^3/g)	D_p^f (nm)
Valeur	41,7	0,0992	0,0968	36,65	5,05	0,0024	9,51

^a V_t : volume total des pores.

^b V_{meso} : volume mésoporeux.

^c S_{ext} : surface spécifique externe.

^d S_{mic} : surface des micropores.

^e V_{mic} : volume microporeux.

^f D_p : diamètre des pores.

II. Mise en évidence des propriétés catalytiques

II. 1. Étude de l'oxydation catalytique de CO sur M_Clay

D'après l'étude bibliographique menée dans le premier chapitre de cette thèse, il a été mis en évidence que le monoxyde de carbone provenant de la combustion incomplète des toutes sortes d'hydrocarbures est présent dans toutes les émissions gazeuses en particulier celles d'origine automobile. L'oxydation du CO sur des catalyseurs à base de métaux nobles ou d'oxydes métalliques est l'une des réactions plus étudiées comme l'atteste la littérature [11–14]. Elle présente en effet de nombreux intérêts industriels et académiques du fait de la simplicité de la structure des réactifs (CO/O_2) et du produit (CO_2), ce qui en fait une réaction modèle. À ce sujet, des tests d'oxydations du mélange CO/O_2 sur le monolithe d'argile ont été menés, en considérant le taux de conversion en fonction de la température. À titre comparatif, une étude parallèle a été effectuée sur le réacteur ne contenant pas de catalyseur, le CO y est ainsi dégradé uniquement par un processus thermique.

II. 1. 1. Résultat de la réaction d'oxydation totale de CO catalysée par M_Clay

À l'issue des essais d'oxydation dans le réacteur, une courbe en 3D regroupant les spectres infrarouges prélevés en fonction de la température du réacteur est construite (Figure III-6 a). Alors qu'une autre figure relative à l'intensité des pics en fonction de la température est représentée sous forme d'un tracé de contour (mappage couleur), dont le but est d'illustrer d'avantage l'évolution des espèces présentes durant la réaction. Ainsi, à partir des données de la Figure III-6 b, et en intégrant l'aire des bandes d'absorption caractéristiques de CO et CO_2 , on peut tracer la Figure III-7 qui montre l'évolution de la conversion de CO en CO_2 en fonction de la température.

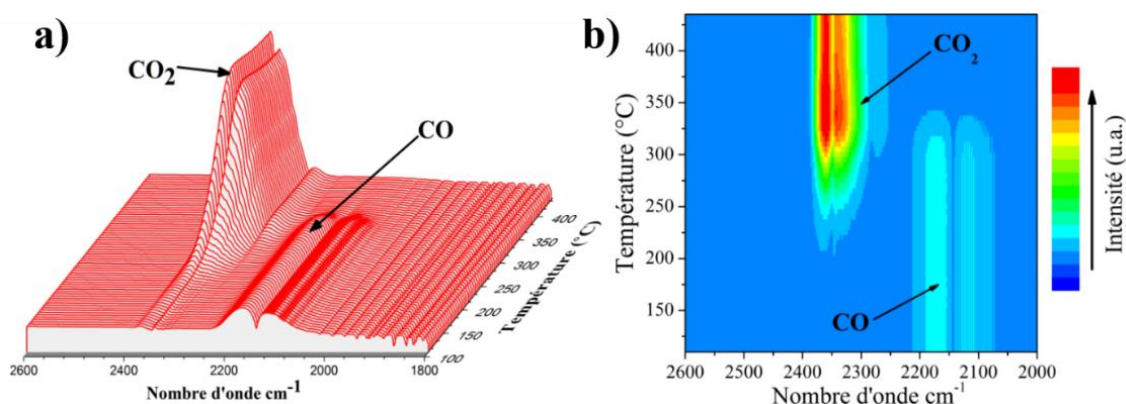


Figure III-6 Évolution des spectres infrarouges prélevés (région $1800\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$) en fonction de la température, en 3D (a) et en mappage de couleur (b).

II. 1. 2. Écart entre la réaction d'oxydation de CO catalysée par M_Clay et celle non catalytique

La Figure III-7 illustre les courbes de conversion de CO, ainsi que l'écart de température obtenu entre l'oxydation thermique (réacteur vide) et l'oxydation catalytique. Les résultats montrent que le monolithe d'argile est efficace pour la réaction d'oxydation totale de CO en CO₂. En effet, la réaction s'amorce à une température d'environ 211 °C et atteint une conversion totale à 345 °C. En revanche, la courbe de l'oxydation thermique étant décalée vers des températures supérieures, où la conversion commence à 319 °C et s'achève à une température de 671 °C, mettant en évidence l'apport catalytique du M_Clay.

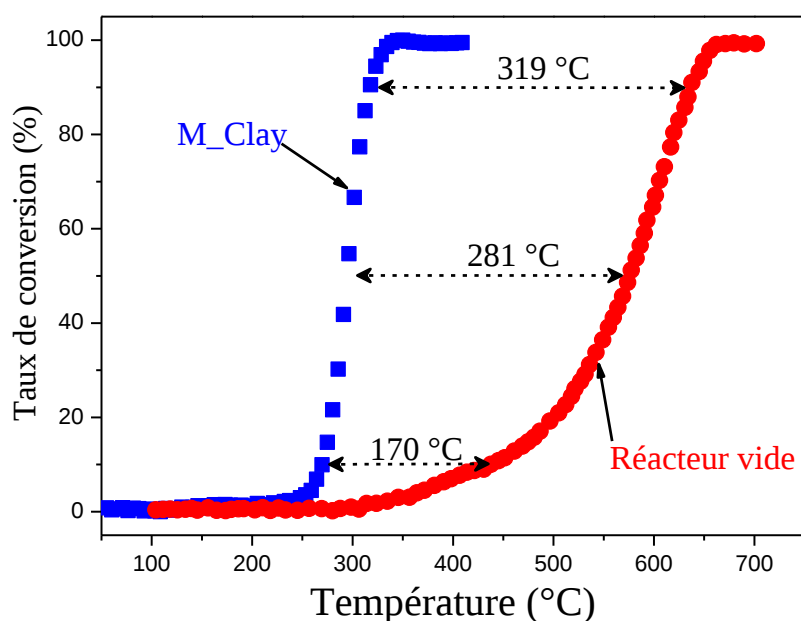


Figure III-7 Évolution du taux de conversion de CO en fonction de la température du réacteur en présence et en absence d'une carotte de M_Clay.

Il en est possible également de tirer la conclusion que les parois internes du réacteur n'ont pas des effets secondaires catalytiques pour la réaction étudiée et que la destruction totale du CO en absence du catalyseur devient possible seulement à hautes températures par oxydation thermique. Par ailleurs, les allures des courbes d'oxydations thermique et catalytique sont d'une forme sigmoïdale qui diffère considérablement d'une réaction à l'autre. La courbe, de l'oxydation catalytique se caractérise par une augmentation abrupte de la conversion en fonction de température indiquant ainsi une sensibilité importante de la réaction à l'augmentation de la température, alors que celle du processus thermique s'étende sur un intervalle de température plus étendu.

II. 1. 3. Comparaison entre les performances catalytiques de M_Clay et d'autres catalyseurs de la littérature vis-à-vis l'oxydation totale de CO.

Une étude comparative entre nos résultats et ceux obtenues dans la littérature sur différents catalyseurs a été menée en considérant les valeurs de T_{10} , T_{50} et T_{90} qui sont généralement considérées comme paramètres simples permettant de donner une bonne indication de l'oxydabilité globale d'un composé sur un catalyseur donné. Les valeurs extraites des courbes de light-off montrées dans la [Figure III-7](#) et celles prélevées de la littérature sont répertoriées dans le [Tableau III-4](#).

Tableau III-4 Comparaison des valeurs de T_{10} , T_{50} et T_{90} obtenues pour le M_Clay avec celles de quelques catalyseurs rapportés dans la littérature.

Catalyseur	Masse (g)	Débit gazeux (ml min ⁻¹)	Composition du mélange gazeux	Vitesse spatiale (h ⁻¹)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)	Référence
M_Clay	1	15	1% CO/10% O ₂ /Ar	2.300	270	295	317	Présent travail
Fe ₂ O ₃	1	1000	2,5% CO/1,7% O ₂ /He	60.000	327	367	397	[15]
CeO ₂	0,1	100	2% CO/2% O ₂ /N ₂	60.000	308	356	419	[16]
Co ₃ O ₄	0,02	15	1% CO/10% O ₂ /Ar	75.000	329	345	361	[17]
Mn ₃ O ₄	0,02	15	1% CO/10% O ₂ /Ar	75.000	246	271	331	[18]
LaMn _{0,85} Pd _{0,15} O ₃	-	-	1% CO dans l'air	10.000	180	240	300	[19]
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	1	1000	2,5% CO/1,7% O ₂ /He	60.000	262	327	377	[15]
CuO/CeO ₂	0,1	100	-	60.000	54	68	76	[20]
Au/PILC	0,1	30	3% CO/3% O ₂ /N ₂	18.000	-	159	191	[21]
Pt/ZrO ₂	0,05	100	3,5% CO/4% O ₂ /N ₂	120.000	202	213	221	[22]
Pt/Al ₂ O ₃	0,2	-	1% CO/1,38% O ₂ /N ₂	90.000	180	212	247	[23]

Il apparaît qu'une grande part des catalyseurs référencés, particulièrement ceux à base d'oxydes métalliques (Fe_2O_3 , Co_3O_4 , Mn_3O_4 ...), présentent des performances moindres que le monolithe d'argile, notamment en ce qui concerne les températures requises pour obtenir 90% de conversion qui sont toutes supérieures à 360 °C, alors que le CO s'oxydant le plus facilement sur le M_Clay à une température de 317 °C. Une exception est faite pour l'oxyde de cuivre supporté sur la cérine (CuO/CeO_2) qui surpasse le M_Clay avec des températures nettement très basses allant jusqu'à 54 et 76 °C pour T_{10} et T_{90} , respectivement. D'autre part, les catalyseurs contenant des métaux nobles soit supportés tel que $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, ou en oxyde mixte tel que $\text{LaMn}_{0,85}\text{Pd}_{0,15}\text{O}_3$, sont généralement plus performant que le M_Clay.

Cependant, il faut bien noter que les conditions opératoires rapportées dans les travaux de la littérature sont très variables (concentration, vitesse spatiale, quantité de catalyseur...) ce qui rend la comparaison un peu délicate. Par exemple, nous avons utilisé une quantité assez élevée du monolithe argileux (1g), contrairement aux quantités utilisées dans les études référencées qui sont autour de quelques dizaines ou centaines de milligrammes. Par conséquent, l'usage de T_{10} , T_{50} et T_{90} pour une comparaison, même si il se révèle d'un usage assez pratique, il faut qu'il soit utilisé avec précaution, car les conditions opératoires peuvent influencer (dans certaines limites) les résultats de mesures de ces paramètres lors d'un test catalytique.

II. 2. Étude de l'oxydation catalytique du méthane en présence de M_Clay

II. 2. 1. Résultat de l'oxydation catalytique du mélange CH_4/O_2 sur M_Clay

La combustion catalytique du méthane est un bon moyen de produire de l'énergie thermique de haute qualité par la combustion catalytique à des températures plus basses que dans le cas du procédé classiques de combustion à flamme, tout en générant un minimum de sous-produits indésirables. En outre, le méthane est généralement utilisé comme composé modèle pour l'élimination catalytique des composés organiques en raison, d'une part, de sa grande difficulté à être oxydé, et d'autre part de son important effet de serre [24,25].

À cet égard, la capacité de notre monolithe d'argile à oxyder le méthane en CO_2 a été évaluée sur le banc à tests catalytique en mode température programmée. Le suivi par spectroscopie infrarouge (IRTF) du flux gazeux à la sortie du réacteur nous a permis de construire la [Figure III-8](#) et la [Figure III-9](#) constituées par l'ensemble des spectres d'absorption infrarouge obtenus lors de l'oxydation du méthane sur le M_Clay. Ces deux figures illustrent d'une façon bien visible l'évolution des pics caractéristiques de différentes espèces mises en

jeu lors de la réaction en fonction de la température. Par ailleurs, ces figures montrent également que l'oxydation du méthane n'est pas totale car en plus de CO_2 nous observons l'apparition de la bande d'absorption caractéristique du CO dans des températures intermédiaires. Il est à noter qu'aucun autre composé n'est détecté dans nos conditions expérimentales.

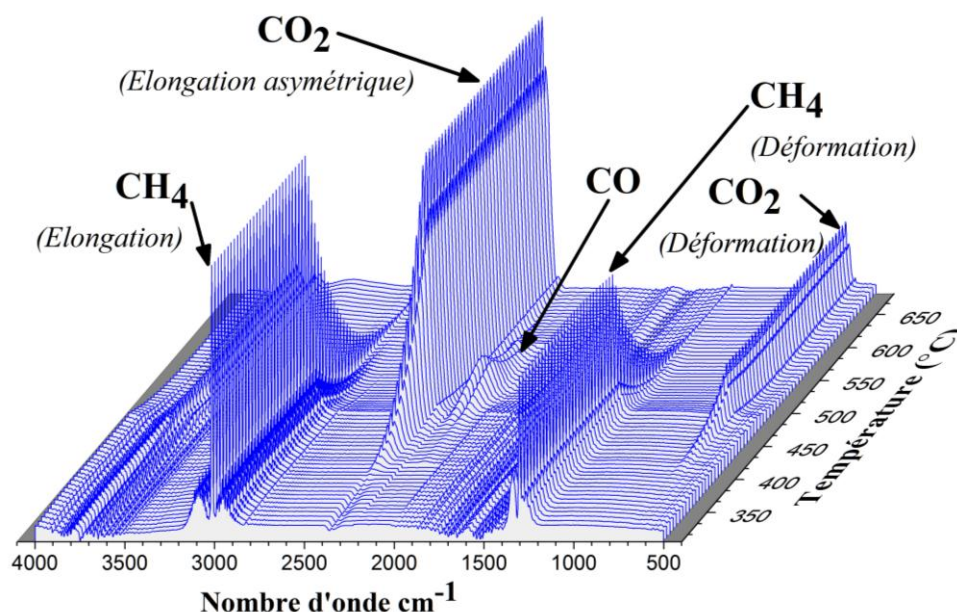


Figure III-8 Évolution des spectres infrarouges analysés à la sortie du réacteur durant l'oxydation de CH_4 sur M_Clay .

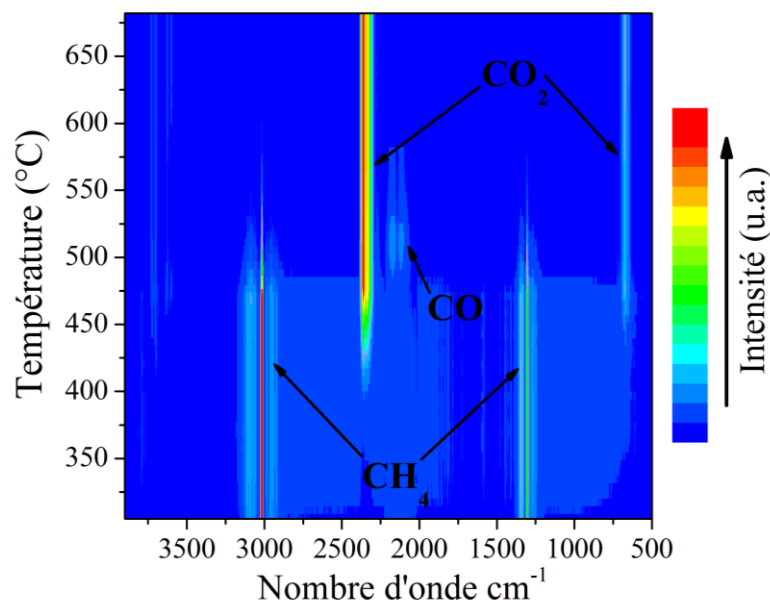


Figure III-9 Mappage en couleur de l'évolution de l'intensité des bandes d'absorption des espèces présentes durant l'oxydation de CH_4 sur M_Clay .

Ensuite, nous avons étudié l'évolution de la quantité (en flux molaire à la sortie du réacteur) du méthane consommé et de CO/CO₂ produites lors de la réaction catalytique en fonction de la température. Ces grandeurs ont été calculées en considérant les équations présentées dans la partie V du Chapitre II. Ainsi, le profil du flux molaire de chaque espèce est représenté sur la Figure III-10 en fonction de la température.

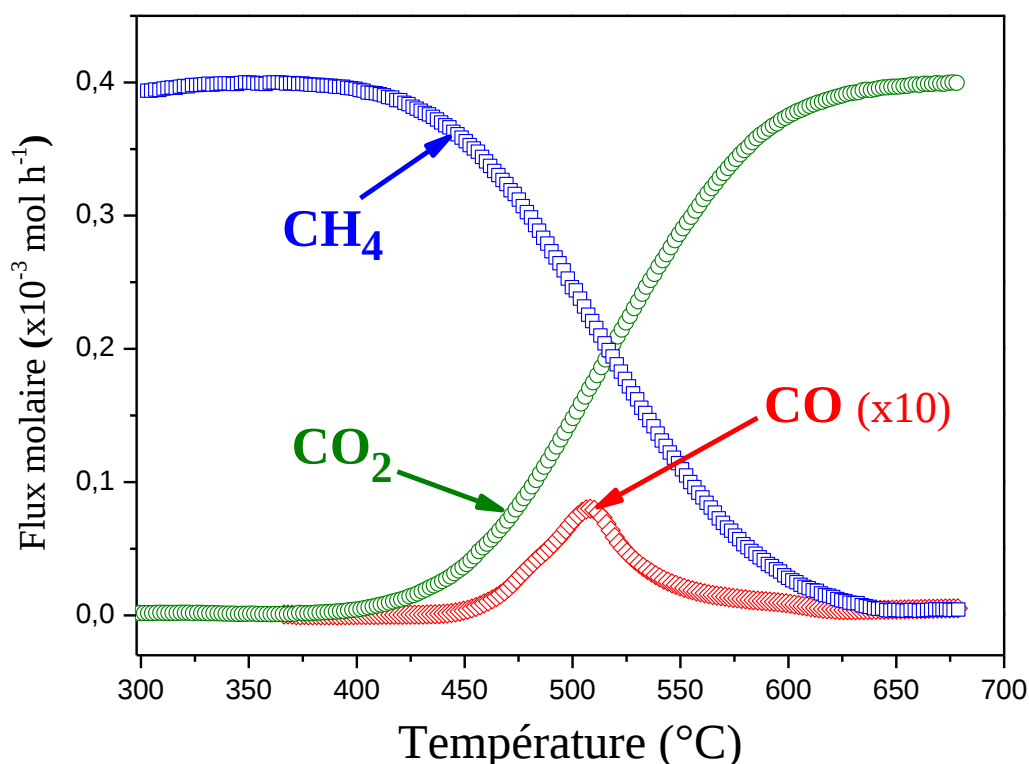


Figure III-10 Profils des espèces produites durant la réaction d'oxydation de CH₄ en présence de M_Clay.

Les produits majoritaires issus de cette réaction sont le dioxyde de carbone et l'eau (l'eau n'étant pas quantifiée). Néanmoins, la réaction n'est pas entièrement sélective en CO₂, il existe une formation d'une faible quantité de monoxyde de carbone (CO) avant la conversion totale. En effet, à partir d'une température de 445 °C à laquelle la formation de CO₂ a déjà débutée, le CO commence à se former parallèlement et augmente progressivement pour atteindre une teneur maximale de l'ordre de 8 μmol h⁻¹ à 505 °C. La quantité de CO diminue par la suite graduellement au fil de la température jusqu'à disparition totale à la fin de la réaction. Pour les hautes températures, le CO₂ est le seul produit d'oxydation, marquant ainsi une oxydation totale du méthane. Ceci peut être considéré un trait avantageux pour le M_Clay, car des teneurs importantes en CO, dont il faut tenir compte, sont souvent persistantes dans les effluents gazeux même à des conversions de CH₄ élevées [27].

II. 2. 2. Conversion et sélectivité de la réaction catalytique en CO et CO₂.

La performance du M_Clay vis-à-vis l'oxydation du méthane peut être étudiée en considérant non seulement le taux de conversion, mais aussi la sélectivité en CO et CO₂. La partie suivante traite alors la conversion ainsi que la sélectivité en CO et CO₂ formés durant la réaction (Figure III-11).

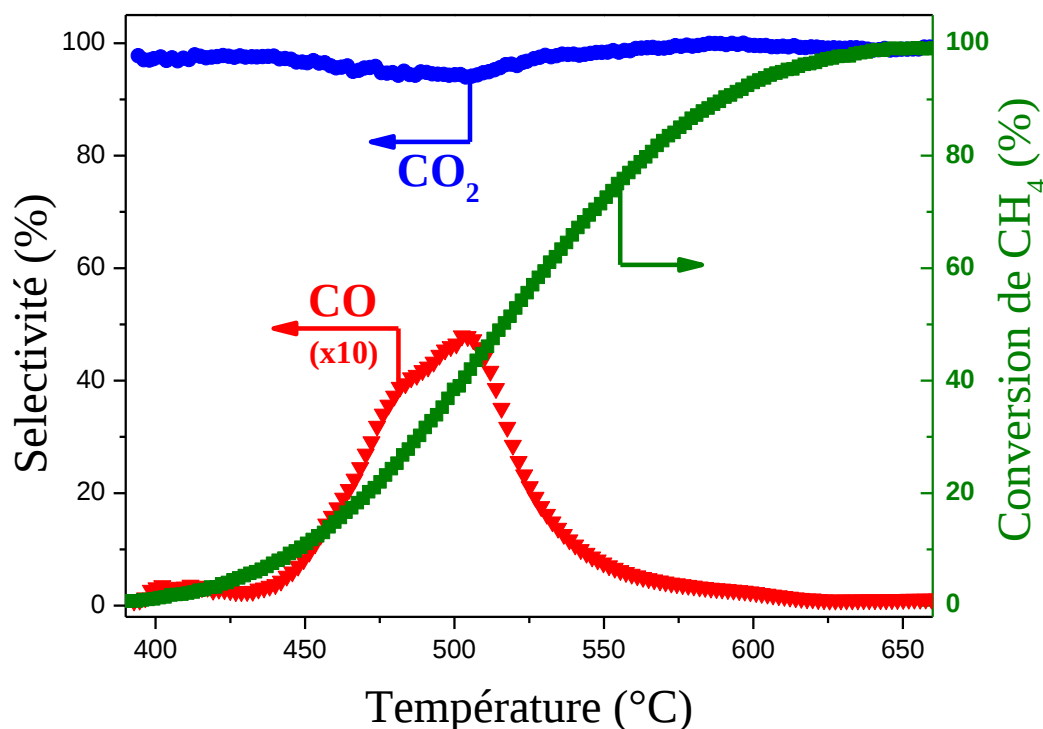


Figure III-11 Conversion de CH₄ et sélectivité en CO et CO₂ en fonction de la température du réacteur contenant 1 g de M_Clay.

La courbe de conversion-température du méthane présente la forme sigmoïdale, caractéristique d'une courbe light-off, qui s'étend sur un large intervalle de température (400-643 °C). Pour des conversions inférieures à 15%, la conversion augmente rapidement avec la température donnant lieu à une courbe avec une pente abrupte qui s'explique en grande partie par la grande exothermicité de la réaction qui va localement chauffer les grains de l'argile. Au-delà de 15% la conversion augmente lentement et progressivement avec la température jusqu'à atteindre la conversion maximale à 636 °C.

Comme le montre la Figure III-11, quelle que soit la température dans le domaine 400-600 °C, la sélectivité en CO est toujours largement plus faible que celle en CO₂ même si la conversion correspondante de méthane est faible. À partir d'une température de 434 °C, la sélectivité en CO₂ diminue légèrement tandis que celles en CO augmente avec la température du gaz (ou avec la conversion du méthane). La sélectivité en CO augmente pour atteindre une

sélectivité maximale de l'ordre de 4,9% correspondant à une température de 504 °C (et 48% de conversion), Par la suite, elle diminue pour redevenir nulle à 100 % de conversion.

Nous pouvons donc constater que malgré que le M_Clay puisse convertir efficacement le méthane, son activité catalytique n'est pas suffisante pour oxyder totalement CO en CO₂ à basse taux conversion. Cependant, la présence de CO à de telles températures (440-600 °C) dans le cas de l'oxydation du méthane, alors qu'il est complètement converti en CO₂ à une température de 344 °C dans le cas de l'oxydation de CO seul, laisse penser à l'existence d'une certaine compétitivité entre le CO et le CH₄. Ainsi, il s'avère légitime de suggérer un effet inhibiteur, exercé par le CH₄, qui empêche les molécules de CO de s'adsorber sur les sites actifs et éventuellement s'oxydés en CO₂.

II. 2. 3. Apport catalytique de M_Clay à la réaction du mélange CH₄/O₂.

Pour révéler le gain catalytique apporté par le M_Clay à la réaction d'oxydation du méthane, un test à réacteur vide a été effectué dans les mêmes conditions. Le résultat de ce test ainsi que celui de la réaction catalytique sont représentés sur la Figure III-12.

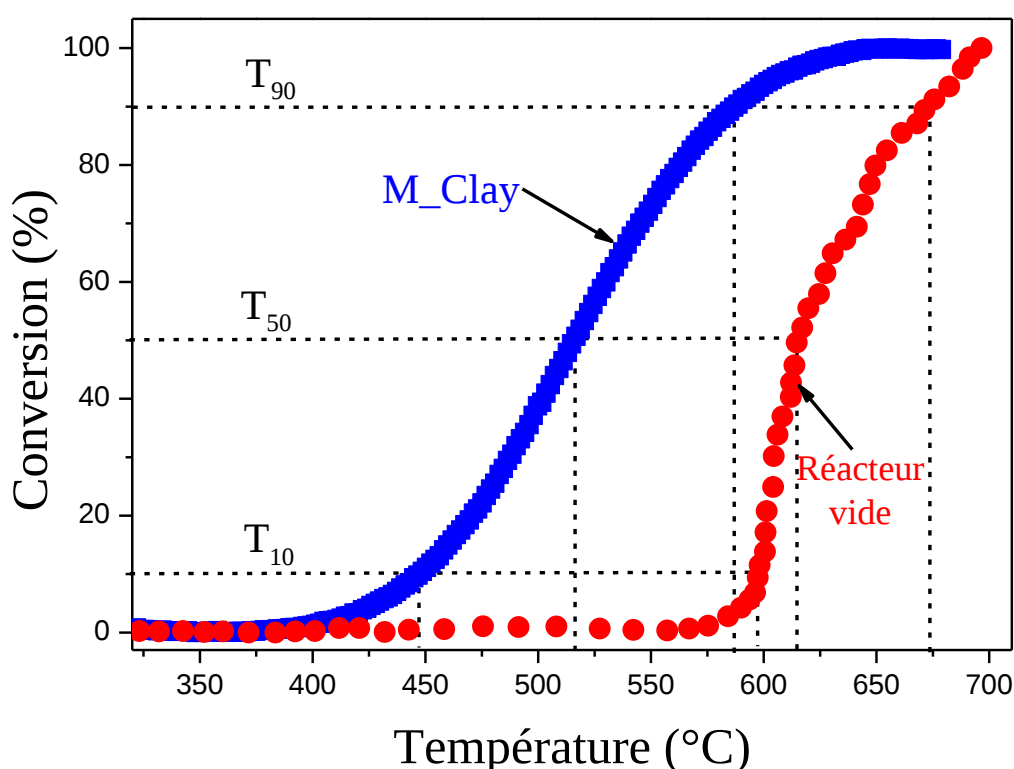


Figure III-12 Comparaison des courbes de «light-off» obtenues pour la réaction du mélange CH₄/O₂ en présence et en absence de M_Clay.

En absence de M_Clay, la conversion du méthane ne commence qu'à une température de 575 °C, puis augmente rapidement pour achever une conversion totale au bout d'une

température de presque 700 °C. Par conséquent, il est observé que des écarts importants de T_{10} , T_{50} et de T_{90} (Tableau) existent entre les deux types d'oxydation. Par exemple, en utilisant le M_Clay la T_{10} du méthane est diminuée de 148 °C, alors que l'écart a diminué pour atteindre 98 et 87 °C pour la T_{50} et T_{90} , respectivement. Nous déduisons que la présence du monolithe d'argile au sein du réacteur permet ainsi de diminuer sensiblement la température d'oxydation du méthane en passant d'un processus de dégradation purement thermique à une réaction d'oxydation catalytique.

II. 2. 4. Comparaison de M_Clay vis-à-vis de différents systèmes catalytiques de la littérature

Il est généralement admis que la rupture de la liaison C-H est l'étape première et limitante de l'oxydation des alcanes [3]. Cette rupture mène à la formation d'un intermédiaire qui réagit par la suite avec l'oxygène pour former le CO_2 et H_2O . De nombreuses formulations catalytiques ont été élaborées et testées vis-à-vis du clivage de cette liaison à basses températures. Dans cette partie, nous avons choisi de comparer les performances de M_Clay avec différents types de catalyseurs (Tableau III-5), bien que dans le cas de l'oxydation catalytique du méthane les données de la littérature pour les températures T_{10} , T_{50} et T_{90} sont plus variées parce qu'elles dépendent de plusieurs facteurs.

Généralement, parmi les catalyseurs référencés dans le Tableau III-5, nous constatons que les valeurs de T_{10} , T_{50} et T_{90} pour l'oxydation totale du méthane en présence de métaux nobles sont nettement inférieurs à ceux de M_Clay, notamment le système Pt-Pd/ Al_2O_3 qui, à une température de 294 °C, arrive à convertir 90% du méthane contenu dans le flux gazeux. Par contre, il apparaît que l'activité de M_Clay excède celle de Au/ Al_2O_3 , qui nécessite une température de 649 °C, soit 63 °C de plus, pour atteindre 90% en conversion.

D'autre part, les performances des catalyseurs à base d'oxydes de métaux cités dans le tableau semblent être surpassées par le M_Clay, sauf le système LaMnO_3 qui présente des valeurs de T_{10} , T_{50} et T_{90} proche de celles obtenues pour le M_Clay. Un autre exemple trouvé dans la littérature et qui peut être comparé avec notre monolithe, décrit l'oxydation du méthane sur des oxydes mixtes type pérovskites à base de différents métaux de transition, incluant aussi le système Ln-Fe-O, qui a été structuré sous une forme monolithique [26]. Dans ce travail de Isupova et al, la T_{10} pour l'oxydation du méthane a été trouvée autour de 497 °C et leur valeur obtenue pour T_{50} est autour de 590 °C, donc avec, respectivement, 50 et 76 °C de plus que la T_{10} et T_{50} de notre catalyseurs M_Clay.

Cette comparaison avec ces différents catalyseurs montre, encore une fois, l'excellent comportement de notre système jamais enregistré pour cette catégorie de matériaux naturels.

Tableau III-5 Comparaison, à base des valeurs de T_{10} , T_{50} et T_{90} , de M_Clay avec quelques catalyseurs de la littérature vis-à-vis de l'oxydation de CH_4 .

Catalyseur	Masse (g)	Débit gazeux (ml min ⁻¹)	Composition du mélange gazeux	Vitesse spatiale (h ⁻¹)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)	Référence
M_Clay	1	15	1% CH_4 /10% O_2 /Ar	2.300	447	514	586	Ce travail
LaMnO ₃	0,4	-	0,4% CH_4 /10% O_2 /N ₂	40.000	422	511	579	[27]
Co ₃ O ₄ /SiO ₂	0,15	50	2500 ppm CH_4 /air	-	450	545	605	[28]
Oxyde mixte de Co _{1,5} Mg _{1,5} Al	0,5	400	1% CH_4 /air	50.000	455	530	600	[29]
Ln-Fe-O monolithe	1,4	-	0,5% CH_4 /9% O_2 /He	4.000	497	590	-	[26]
Au/Al ₂ O ₃	0,2	30	0,8% CH_4 /3,2% O_2 /He	1.800	481	592	649	[30]
Pd/TiO ₂	-	-	300 ppm CH_4 /air	21.000	315	375	450	[31]
Pt-Pd/Al ₂ O ₃	-	-	300 ppm CH_4 /air	21.000	228	261	294	[31]
Pd-Co/ γ -Al ₂ O ₃ /cordiérite	-	-	1% CH_4 /air	20.000	330	391	426	[32]

II. 3. Étude de l'oxydation catalytique de l'éthanol sur le M_Clay

II. 3. 1. Gain catalytique dû à l'utilisation de M_Clay pour l'oxydation totale de l'éthanol

Depuis la proposition faite d'utiliser l'éthanol comme carburant et que des tests concluants ont été menés [33–35], de nombreuses études portant sur l'oxydation de cet hydrocarbure ont vu le jour [36–38]. Le bioéthanol apparaît en effet comme étant un potentiel biocarburant très avantageux [39–41]. Parmi ces avantages, sa forte teneur en hydrogène

(13,04%) comparé au méthanol (12,50%), sa plus faible tension de vapeur et sa plus grande tolérance à la contamination par l'eau, etc...[42]. Sa toxicité et sa volatilité, bien que faibles, placent l'éthanol dans la liste des polluants organiques volatils à éliminer dans le cadre de la dépollution atmosphérique. De nombreux travaux ont alors également été menés dans ce sens [43,44].

Dans le but d'évaluer le potentiel de notre monolithe d'argile à oxyder l'éthanol, une étude de la réaction d'oxydation catalytique de l'éthanol est donc envisagée afin d'en tirer d'avantage informations sur l'activité et la performance du M_Clay. Les résultats présentés dans cette partie concernent ceux de l'oxydation de l'éthanol sur le monolithe d'argile et la réaction en phase gaz dans le réacteur vide. La Figure III-13 montre les courbes de light-off obtenues dans le deux cas et le Tableau III-6 indique les températures de conversion T_{10} , T_{50} et T_{90} extraites.

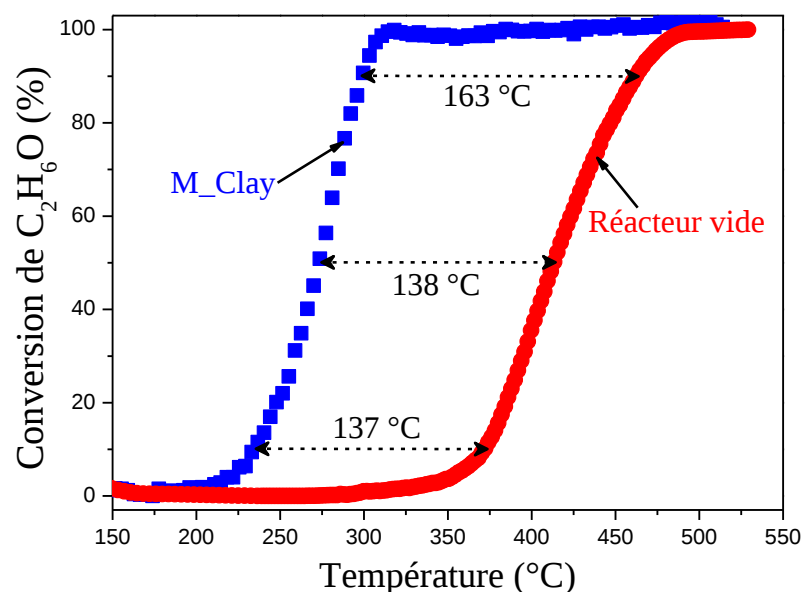


Figure III-13 Écarts de température entre les courbes de light-off obtenues pour l'oxydation catalytique de l'éthanol sur M_Clay et en phase homogène (réacteur vide).

Tableau III-6 Valeurs de T_{10} , T_{50} et T_{90} pour les tests d'oxydation de l'éthanol sur M_Clay et en réacteur vide.

	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)
M_Clay	234	273	299
Réacteur vide	371	411	462

Il est observé que l'oxydation de l'alcool sur M_Clay s'amorce à basse température (à 197 °C), en comparaison avec le CO et le méthane, et l'oxydation est totale dès 310 °C, alors que en réacteur vide la conversion du même composé commence à 300 °C et n'est totale qu'à 492 °C.

En effet, l'écart de température entre les deux tests est significativement large, il est de l'ordre de 137 °C entre les T_{10} et T_{50} , tandis qu'il est encore plus large entre les T_{90} atteignant 163 °C. Là, encore une fois, l'apport catalytique du monolithe argileux est souligné, appuyant ainsi ses propriétés catalytiques intrinsèques remarquables.

II. 3. 2. Évolution des produits de l'oxydation de l'éthanol sur le M_Clay

L'étude des produits et sous-produits de la réaction est donc menée afin de déterminer leur concentration dans l'effluent, mais aussi afin d'examiner leur évolution en fonction de la température. Le graphique présenté dans la Figure III-14 indique alors l'évolution selon la température des flux molaires de produits et sous-produits formés à l'issue de l'oxydation de l'éthanol.

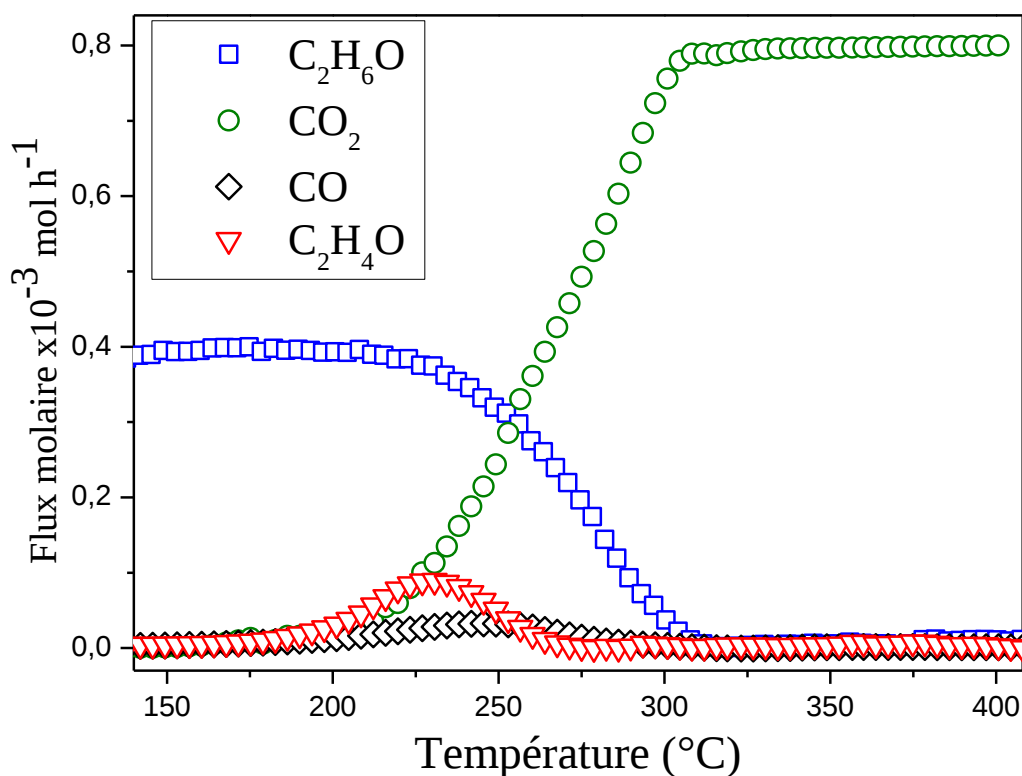


Figure III-14 Profils d'évolution de différentes espèces carbonées durant l'oxydation catalytique de l'éthanol sur le M_Clay.

Il est à noter tout d'abord que le dioxyde de carbone (CO_2) est le produit d'oxydation principalement formé, l'eau n'étant pas quantifiée (elle n'est ainsi pas citée mais cependant présente). Mais d'autres composés sont également détectés, indiquant une oxydation partielle du l'éthanol. L'identification de ces composés a mis en évidence la formation de l'acétaldéhyde $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (observé dans la plage de température de 190 à 270 °C, avec une teneur maximale de presque $0,089 \text{ mmol h}^{-1}$ à 230 °C) et de CO (présent dans la plage de température de 200 à 290 °C avec une teneur maximale de $0,032 \text{ mmol h}^{-1}$ à 245 °C).

II. 3. 3. Mesure de la sélectivité catalytique de M_Clay dans la réaction d'oxydation de l'éthanol

L'étude de la sélectivité de la réaction d'oxydation de l'éthanol en fonction de la conversion est également un paramètre important à prendre en compte. En effet l'oxydation partielle d'un alcool peut conduire à la formation de composés plus toxiques que le produit de départ (généralement des aldéhydes). La formation de ces produits d'oxydation partielle peut également nous donner des renseignements précieux sur un chemin réactionnel préférentiel.

Les résultats concernant l'évolution des sélectivités en fonction de la conversion sont présentés sur la [Figure III-15](#).

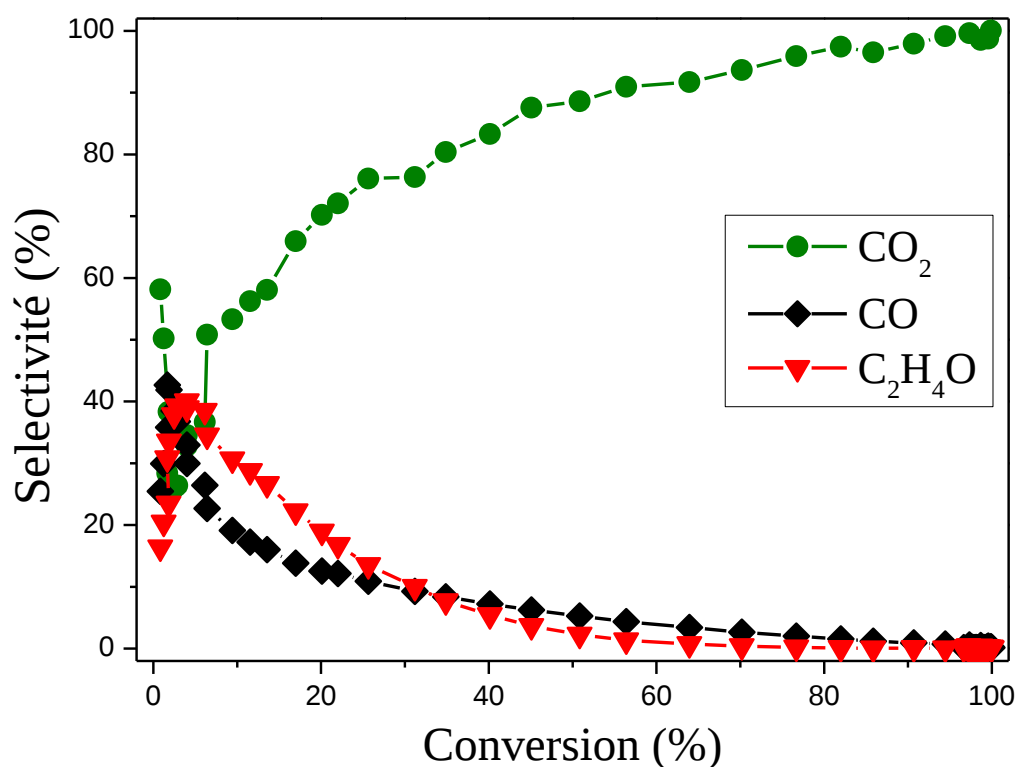
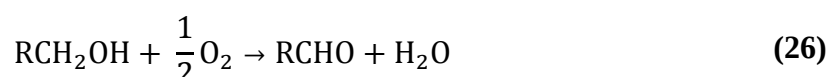


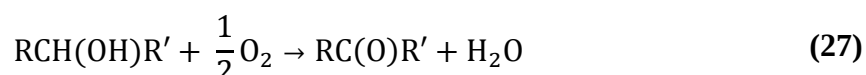
Figure III-15 Sélectivité en espèces carbonées en fonction du taux de l'éthanol converti.

Pour un très faible taux de conversion (~1%) une assez bonne sélectivité en CO₂ est mesurée (58%), alors que des sélectivités en CO et en acétaldéhyde de, respectivement, 25 et 16% ont été détectées. Ces deux derniers augmentent légèrement et passent par un maximum lorsque la sélectivité en CO₂ est au minimum. Pour un taux de conversion d'environ 2%, une sélectivité maximale en CO de 42% est mesurée, alors qu'une sélectivité maximale en acétaldéhyde de 39% est observée autour de 3% de conversion. Par la suite, la sélectivité en acétaldéhyde ainsi qu'en CO diminuent progressivement avec l'augmentation de la conversion, tandis que la sélectivité en CO₂ augmente. En fin d'expérience, pour un taux de conversion en éthanol de 100%, CO₂ est le seul produit carboné détecté avec une sélectivité de 100%.

Les différentes études menées sur l'oxydation catalytique des alcools montrent que cette réaction passe toujours par la formation d'un intermédiaire aldéhyde ou cétone [45–48]. Ainsi Huang et al [49], lors de leur étude portant sur la déshydrogénation oxydante des alcools sur des catalyseurs à base de Cu ou Ag supportés sur un oxyde de métal, montrent que lorsque l'alcool utilisé est un alcool primaire, la formation d'un aldéhyde est observée suivant la réaction :



Et lorsque l'alcool étudié est un alcool secondaire, le produit de la déshydrogénation oxydative est une cétone et l'équation de la réaction est la suivante :



L'oxydation catalytique de l'éthanol passe ainsi par la formation de l'acétaldéhyde comme sous-produit principal[45,46,50]. Cependant, les hypothèses quant au schéma réactionnel de l'oxydation de l'éthanol ont souvent divergé selon les auteurs.

En effet, les hypothèses quant au schéma réactionnel de l'oxydation de l'éthanol font actuellement débat et sont souvent divergent selon les auteurs. Golodet et Germain [51], proposent un mécanisme parallèle suivant lequel l'éthanol pourrait s'oxyder directement en CO₂ sans passer par une formation de l'aldéhyde d'une part, et d'autre part s'oxyder d'abord en acétaldéhyde qui s'oxyderait par la suite en CO₂ et en H₂O (Figure III-16). En fonction du catalyseur utilisé, la réaction est plus ou moins sélective en une réaction au détriment de l'autre.

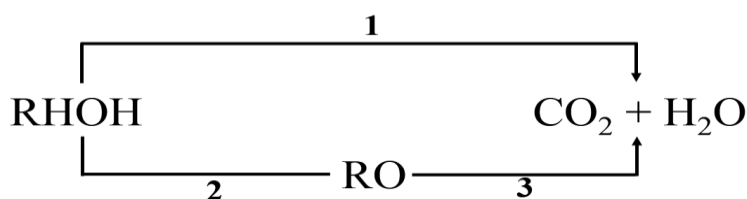


Figure III-16 Mécanisme parallèle proposé par Golodet et al pour l'oxydation totale d'un alcool primaire.

D'autres auteurs comme Hermia et al [46] contredisent cette hypothèse. Ils proposent un mécanisme linéaire selon lequel l'alcool primaire (n-butanol) s'oxyde toujours en aldéhyde (butanal) avant que ce dernier ne se transforme à son tour en dioxyde de carbone et en eau.

Rappelons que, en présence de M_Clay, lorsque la transformation de l'éthanol est incomplète, l'acétaldéhyde et le CO sont les seuls sous-produits carbonés observés, et que la formation de ces sous-produits se fait d'une manière simultanée avec la formation du dioxyde de carbone. Par conséquent le schéma réactionnel le plus probable est le mécanisme parallèle suivant :

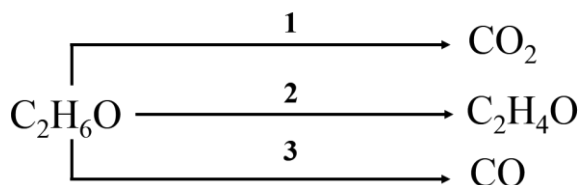


Figure III-17 Schéma réactionnel proposé pour la formation parallèle des (sous-) produits carbonés lors de l'oxydation catalytique de l'éthanol sur M_Clay.

Où les trois réactions pouvant se produire parallèlement lors de l'oxydation catalytique de l'éthanol, mais à des vitesses différentes. L'augmentation de la température aurait comme effet de favoriser (ou d'accélérer) la réaction d'oxydation totale de l'éthanol au détriment des autres réactions observées. Ce mécanisme a également été confirmé par plusieurs autres auteurs [36,52].

Il est à préciser également que l'avantage de M_Clay n'est pas seulement lié à sa surface spécifique, mais il semble exister aussi un effet chimique intrinsèque. En effet, il est généralement connu que les argiles ayant en surface des espèces Al^{3+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} pouvant être décrites comme des acides de Lewis (accepteur de doublet d'électrons). Une base de Lewis comme l'éthanol (présence de doublets libres sur l'oxygène) peut donc réagir avec les sites acides de Lewis pour former ainsi l'acétaldéhyde.

Conclusion

Les données de caractérisation et d'application générées à l'issu de ce chapitre nous ont permis de dégager quelques conclusions quant aux propriétés et performances catalytiques du monolithe d'argile. Ainsi, l'analyse par fluorescence X nous a permis de déterminer la composition chimique élémentaire de l'argile étudiée, qui s'est avérée composé essentiellement de SiO_2 et de Al_2O_3 avec une teneur en Fe_2O_3 relativement élevée. Ce dernier est suspecté d'être à l'origine de la coloration brune rougeâtre de l'argile étudiée.

Le spectre résultant de l'analyse à IRTF a indiqué la présence des bandes d'absorption correspondant aux vibrations d'une variété de liaisons telles que, Si-O et Al-O ainsi qu'au groupement O-H de l'eau de constitution ou lié aux atomes de fer ou d'aluminium en position octaédrique.

Au terme de la caractérisation structurale et minéralogique de l'argile constituant nos monolithes, il ressort qu'elle est majoritairement constituée de trois minéraux argileux, identifiés pour être illite, kaolinite et vermiculite et que le quartz a été indiqué comme impureté cristalline majeure. La stabilité thermique est confirmée, elle aussi, grâce à l'analyse DRX pour des températures allant jusqu'à 500 °C.

L'analyse au MEB a révélé que cette argile est constituée d'une agglomération de particules de tailles hétérogènes et de formes irrégulières.

L'échantillon de l'argile, analysé par la méthode BET, présente une surface spécifique de 41,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, un volume poreux de 0,0992 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ et un diamètre moyen des pores de 9,51 nm. La présence de la mesporosité au sein du réseau poreux de l'argile a bien été confirmée par le type d'hystérésis existant entre la branche d'adsorption à celle de désorption de N_2 .

Dans une deuxième partie, l'oxydation catalytique de trois polluants, le monoxyde de carbone, le méthane et l'éthanol, est ensuite étudiée en considérant les différents produits retrouvés à l'issue de la réaction. L'influence de la température a également été étudiée en considérant le taux de conversion du polluant et la sélectivité de la réaction d'oxydation, qui augmentent globalement avec la température.

Lors de la dégradation des trois composés étudiés, l'utilisation du monolithe d'argile permet d'atteindre des taux de conversion supérieurs à 99 % tout en évitant la formation de sous-produits, en assurant ainsi une sélectivité en CO_2 à 100 %. Les sous-produits détectés par IRTF, à faibles taux de conversion, à la sortie du réacteur ont alors pu être caractérisés de

manière qualitative et quantitative. Il s'agit pour la plupart de composés du monoxyde de carbone en plus de l'acétaldéhyde dans le cas de l'oxydation de l'éthanol.

Des essais sur un réacteur ne contenant pas de catalyseur ont ensuite été menés pour mettre en évidence l'apport catalytique lié à l'utilisation du monolithe d'argile. Il apparaît que, indépendamment du type de composé traité, les résultats obtenus avec un processus catalytique faisant appel au monolithe d'argile sont nettement supérieurs à ceux obtenus avec le processus thermique. L'utilisation du monolithe d'argile permet alors de limiter l'apport énergétique puisque les températures requises pour obtenir des conversions identiques sont largement inférieures.

En ce qui concerne l'activité de l'ensemble de catalyseurs référencés à titre comparatif, il apparaît que le M_Clay est généralement moins efficace que les catalyseurs à base de métaux nobles. En revanche, il est comparable voire plus performant qu'une grande partie de formulations catalytiques à base d'oxydes de métaux de transition.

La formation de l'acétaldéhyde lors de l'oxydation partielle de l'éthanol a, quant à elle, été spéculativement attribuée à la présence de sites de type acides de Lewis (Al^{3+} , Fe^{2+} et Fe^{3+}) qui favorisent une réaction parallèle selon laquelle l'alcool subit une déshydrogénation à basses températures.

Il apparaît finalement que les performances catalytiques du M_Clay dans l'oxydation totale de molécules aussi simples que le monoxyde de carbone, le méthane et l'éthanol sont très encourageantes, ouvrant la voie ainsi à l'exploration de son activité vis-à-vis l'oxydation d'une large gamme de composés avec des structures et des natures chimiques encore plus complexes.

Références bibliographiques

- [1] C. Sadik, I.-E. El Amrani, A. Albizane, *New J. Glas. Ceram.* 03 (2013) 59.
- [2] Y.-J. Kwon, B.-H. Lee, *J. Ceram. Soc. Japan* 122 (2014) S1.
- [3] J. Madejová, *Vib. Spectrosc.* 31 (2003) 1.
- [4] O. Bouras, J.-C. Bollinger, M. Baudu, H. Khalaf, *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 240.
- [5] M. Hajjaji, S. Kacim, M. Boulmane, *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 203.
- [6] C. Hidalgo, M. Thiry, F. Elsass, P. Quantin, (1998).
- [7] J. Madejova, P. Komadel, B. Cicel, *Clay Miner.* 29 (n.d.) 319.
- [8] P. Djomgoue, D. Njopwouo, *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 03 (2013) 275.
- [9] H. Moenke, *Infrared Spectra Miner.* (1974).
- [10] H. Graetsch, *Rev. Mineral. Geochemistry* 29 (1994) 209.
- [11] H.-K. Lin, H.-C. Chiu, H.-C. Tsai, S.-H. Chien, C.-B. Wang, *Catal. Letters* 88 (2003) 169.
- [12] J.M.A. Harmsen, J.H.B.J. Hoebink, J.C. Schouten, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 2019.
- [13] O. Dulaurent, M. Nawdali, A. Bourane, D. Bianchi, *Appl. Catal. A Gen.* 201 (2000) 271.
- [14] W. Liu, M. Flytzani-stephanopoulos, *J. Catal.* (1995).
- [15] J. Walker, *J. Catal.* 110 (1988) 298.
- [16] P.A. Deshpande, S.T. Aruna, G. Madras, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1683.
- [17] P.M. Kouotou, Z.-Y. Tian, U. Mundloch, N. Bahlawane, K. Kohse-Höinghaus, *RSC Adv.* 2 (2012) 10809.
- [18] Z.-Y. Tian, H.J. Herrenbrück, P. Mountapmbeme Kouotou, H. Vieker, A. Beyer, A. Göllzhäuser, K. Kohse-Höinghaus, *Surf. Coatings Technol.* 230 (2013) 33.
- [19] B. Kucharczyk, *Catal. Letters* 145 (2015) 1237.
- [20] X. Guo, R. Zhou, *Catal. Sci. Technol.* (2016).
- [21] L. Liu, Y. Gao, P. Zhao, X. Wang, G. Feng, R. Zhang, *RSC Adv.* 6 (2016) 15121.
- [22] H.-C. Wu, L.-C. Liu, S.-M. Yang, *Appl. Catal. A Gen.* 211 (2001) 159.
- [23] A. Törncrena, M. Skoglundh, P. Thormählen, E. Fridell, E. Jobson, *Appl. Catal. B Environ.* 14 (1997) 131.
- [24] J. Li, J. Zhang, Z. Lei, B. Chen, *Energy & Fuels* 26 (2012) 443.
- [25] P. Forzatti, *Catal. Today* 62 (2000) 51.
- [26] L. a. Isupova, G.M. Alikina, O.I. Snegurenko, V. a. Sadykov, S. V. Tsybulya, *Appl. Catal. B Environ.* 21 (1999) 171.

- [27] S. Cimino, S. Colonna, S. De Rossi, M. Faticanti, L. Lisi, I. Pettiti, P. Porta, *J. Catal.* 205 (2002) 309.
- [28] G. Laugel, J. Arichi, P. Bernhardt, M. Molière, A. Kiennemann, F. Garin, B. Louis, *Comptes Rendus Chim.* 12 (2009) 731.
- [29] Z. Jiang, J. Yu, J. Cheng, T. Xiao, M.O. Jones, Z. Hao, P.P. Edwards, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 97.
- [30] A.C. Gluhoi, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* 119 (2007) 305.
- [31] A. Janbey, W. Clark, E. Noordally, S. Grimes, S. Tahir, *Chemosphere* 52 (2003) 1041.
- [32] J. Li, J. Zhang, Z. Lei, B. Chen, *Energy and Fuels* 26 (2012) 443.
- [33] K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, T. A. Cooll, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C. K. Westbrook, P. R. Westmoreland, *Angew. Chemie Int. Ed.* 49 (2010) 3572.
- [34] K. Kohse-Höinghaus, P. Osswald, T.A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C.K. Westbrook, P.R. Westmoreland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 49 (2010) 3572.
- [35] W.-D. Hsieh, R.-H. Chen, T.-L. Wu, T.-H. Lin, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 403.
- [36] J. a. Gómez-Cuaspud, M. Schmal, *Appl. Catal. B Environ.* 148 (2014) 1.
- [37] P.-O. Larsson, A. Andersson, *Appl. Catal. B Environ.* 24 (2000) 175.
- [38] H. Idriss, E.G. Seebauer, *J. Mol. Catal. A Chem.* 152 (2000) 201.
- [39] M. Balat, H. Balat, *Appl. Energy* 86 (2009) 2273.
- [40] K. Nakata, S. Utsumi, A. Ota, K. Kawatake, T. Kawai, T. Tsunooka, in: 2006.
- [41] A. Wheals, *Trends Biotechnol.* 17 (1999) 482.
- [42] H. von Blottnitz, M.A. Curran, *J. Clean. Prod.* 15 (2007) 607.
- [43] M.A. Peluso, L. a. Gambaro, E. Pronso, D. Gazzoli, H.J. Thomas, J.E. Sambeth, *Catal. Today* 133-135 (2008) 487.
- [44] L. Lamaita, M. a. Peluso, J.E. Sambeth, H.J. Thomas, *Appl. Catal. B Environ.* 61 (2005) 114.
- [45] P. Papaefthimiou, T. Loannides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B Environ.* 13 (1997) 175.
- [46] J. Hermia, S. Vigneron, *Catal. Today* 17 (1993) 349.
- [47] K.C. Waugh, M. Bowker, R.W. Petts, H.D. Vandervell, J. O'Malley, *Appl. Catal.* 25 (1986) 121.
- [48] K. Rendulic, *J. Catal.* 78 (1982) 126.
- [49] I.-D. Huang, L.M. Polinski, K.K. Rao, *Oxidative Dehydrogenation of Alcohols to Aldehydes and Ketones*, 1979.
- [50] A. Iriondo, M.B. Guemez, J. Requies, V.L. Barrio, J.F. Cambra, P.L. Arias, J.L.G. Fierro, *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts - Proceedings of*

the 10th International Symposium, Louvain-La-Neuve, Belgium, July 11-15, 2010, Elsevier, 2010.

- [51] G.I. Golodets, Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen, Elsevier Science Pub. Co., Inc., New York, NY, New York, NY, 1983.
- [52] J.E. Sawyer, M.A. Abraham, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 2084.

Chapitre IV

Propriétés catalytiques intrinsèques
de l'argile extrudée en monolithe nid
d'abeilles vis-à-vis de l'oxydation
complète des polluants
atmosphériques

Chapitre IV. Propriétés catalytiques intrinsèques de l'argile extrudée en monolithe nid d'abeilles vis-à- vis de l'oxydation complète des polluants atmosphériques

L'objectif de ce chapitre est d'apporter des réponses concernant la réactivité chimique d'une variété d'hydrocarbures en présence du monolithe d'argile, en essayant de déterminer quelles sont les familles d'hydrocarbures les plus réfractaires à l'oxydation totale et tenter d'explicitier dans certains cas le mécanisme susceptible d'avoir lieu. Il traitera la réactivité de 14 hydrocarbures, en plus de CO, CH₄ et C₂H₆O traitées dans le chapitre précédent, par le biais de test d'oxydation en température contrôlée. Une présentation par famille chimique

Ce chapitre est un article publié dans le Journal of hazardous materials, volume 300, 29 Juillet 2015, pages 590-597.

Table des matières

<u>Résumé</u>	<u>106</u>
<u>Introduction.....</u>	<u>108</u>
I. Experimental	109
II. Results and discussion.....	111
<u>Conclusions.....</u>	<u>120</u>
<u>Références bibliographiques.....</u>	<u>121</u>

Résumé

Le présent travail met en relief les propriétés catalytiques intrinsèques d'une argile extrudée sous forme de monolithe type nid d'abeille vis-à-vis de l'oxydation complète de divers polluants atmosphériques, à savoir : monoxyde de carbone, méthane, propane, acétylène, propène, n-butène, méthanol, éthanol, n-propanol, n-butanol, acétone, diméthyle éther, benzène, toluène, *o*-xylène, monochlorobenzène et 1,2-dichlorobenzène. L'oxydation catalytique complète de tous les composés testés a été atteinte avec des réactivités différentes en fonction de la nature chimique et structurale de chaque polluant. Une comparaison des molécules étudiées à la base des valeurs de T_{50} , température à 50% de conversion, extraites des courbes de light-off nous a permis d'établir un classement de chaque famille de composés par ordre de réactivité décroissante selon la séquence suivante : cétone > alcool > éther > CO > alcyne > aromatique > alcène > aromatique chloré > alcane. Les performances catalytiques intrinsèques de l'argile naturelle extrudée paraissent vraisemblablement associées à la présence d'un mélange très complexe constitué par les groupes OH (acides de Brönsted) et des cations coordinativement-insaturés, tels que Al^{3+} , Fe^{3+} et Fe^{2+} (acides de Lewis). La combinaison des performances catalytiques intrinsèques et l'extrudabilité extrêmement facile de l'argile étudiée, suggère un potentiel prometteur d'une valorisation technologique dans divers applications notamment dans le contrôle de la pollution atmosphérique.

Mots-clés: Oxydation catalytique; Monoxyde de carbone ; COVs ; Argile naturelle ; Monolithe en nid d'abeille.



Intrinsic catalytic properties of extruded clay honeycomb monolith toward complete oxidation of air pollutants



Mhamed Assebban, Achraf El Kasmi, Sanae Harti, Tarik Chafik*

Laboratory LGCVR-UAE/L01FST, Faculty of Sciences and Techniques, University Abdelmalek Essaadi, B.P. 416 Tangier, Morocco

HIGHLIGHTS

- Clay monolith catalytic performance toward air pollution abatement was evaluated.
- 17 air pollutants including CO, CH₄ and various VOCs were tested.
- All tested compounds were effectively completely oxidized to H₂O and CO₂.
- Intrinsic catalytic activity of the clay was tentatively attributed to predisposed acid centers.
- Dissimilarities between reactants induced differences in clay's catalytic activity.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 June 2015

Received in revised form 25 July 2015

Accepted 28 July 2015

Available online 29 July 2015

Keywords:

Catalytic oxidation

Carbon monoxide

VOCs

Natural clay

Honeycomb monolith

ABSTRACT

The present work highlights the intrinsic catalytic properties of extruded clay honeycomb monolith toward complete oxidation of various air pollutants namely CO, methane, propane, acetylene, propene, n-butene, methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol, acetone, dimethyl ether, benzene, toluene, o-xylene, monochlorobenzene and 1,2-dichlorobenzene. Total catalytic conversion was achieved for all tested compounds with different behaviors depending on pollutants' structural and chemical nature. The comparison of T₅₀ values obtained from light-off curves allowed the establishment of the following reactivity sequence: ketone > alcohol > ether > CO > alkyne > aromatic > alkene > chlorinated aromatic > alkane. The intrinsic catalytic performances of the natural clay was ascribed to the implication of a quite complex mixture constituted by OH groups (Brønsted acids) and coordinately-unsaturated cations, such as Al³⁺, Fe³⁺ and Fe²⁺ (Lewis acids). Hence, the combination of the clay's intrinsic catalytic performances and easier extrudability suggests a promissory potential for application in air pollution control.

Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) have been widely recognized as major source of air pollution due to their high potential toxicity, as well as their role in the formation of photochemical smog and destruction of ozone layer [1,2]. Catalytic oxidation has been proved to be less costly and environmentally advantageous when compared to the conventional thermal incineration for simultaneous destruction of CO and VOCs encountered in various kinds of industrial gaseous effluents [3,4]. The key to this process is a highly efficient catalyst that could prompt the complete oxidation of VOCs at rather low temperatures. Generally, the catalysts that are used fall into two categories: supported noble metal-based catalysts, typically platinum, palladium or gold and oxides of the transition metals, mainly oxides of cobalt, copper, nickel and lanthanum [5–8]. Among the noble metal-based catalysts, Pt and Au supported catalysts are the preferred ones because of their high specific activity [9–11]. However, their high cost and vulnerability to chlorine and sulfur poisoning constitute serious drawbacks for their application [12,13]. On the other hand, although they are less active than noble metals, transition metal oxides are a suitable alternative because of their resistance to poisoning as well as their lower price [14,15]. In particular, cobalt containing mixed oxides have been claimed for their effectiveness in VOCs oxidation [16–19]. Much attention has been paid to clays as functional materials in the field of catalysis, due to their low cost and operational simplicity [20]. Particularly, vis-à-vis VOCs oxidation, clays have recently caught interest as efficient catalysts owing to their unique features in composition, structure and texture [21]. Of interest, the presence of suitable Brønsted and Lewis acid sites is known as a prevailing parameter governing the catalytic performance of clays toward the deep oxidation of VOCs [22]. So far, it is believed that Brønsted acidity (proton donor) is mainly deriving from the clay structural hydroxyl groups, while Lewis acidity (electron pair acceptor) is attributed to the aluminum (Al^{3+}) and iron (Fe^{2+} and Fe^{3+}) species located in the octahedral layer and at broken edges [23,24]. Generally, both Brønsted and Lewis acid sites are common, whereas one of them might be dominant and/or catalytically beneficial [25]. Recently, we introduced catalytic performances of a natural clay towards the oxidation of three VOCs, namely, *n*-butanol, acetylene and propene without the need of any chemical treatment or modification (e.g. pillaring, intercalation) [26,27]. Furthermore, noteworthy is the clay successful binderless extrusion into a honeycomb-like monolithic shape within the range of required mechanical strength and thermal stability [28]. This configuration offers additional major advantage in

terms of low pressure drop as compared to conventional packed bed, especially when large volumetric flow rates have to be handled [29–31]. It is known that monolithic structures are typically made out with cordierite and are commonly associated with automotive three way catalyst and industrial applications [32–34]. To the best of our knowledge, the application of honeycomb extruded clay monolith to the abatement of common air pollutants is relatively scarce.

The present work aims to investigate the catalytic performances of extruded clay with honeycomb monolithic shape (M_Clay) in terms of complete oxidation of carbon monoxide (CO) and 16 targeted compounds, namely, methane, propane, acetylene, propene, *n*-butene, methanol, ethanol, *n*-propanol, *n*-butanol, acetone, dimethyl ether (DME), benzene, toluene, *o*-xylene, chlorobenzene and 1,2-dichlorobenzene. These compounds were selected as representatives of different types of VOCs (i.e., alkanes, unsaturated hydrocarbons, oxygenated hydrocarbons, aromatics and chlorinated aromatics) all of which are considered as hazardous pollutants. This issue will be addressed considering the differences in reactivity of the tested compounds induced by their chemical and structural dissimilarities with respect to the clay intrinsic catalytic properties.

I. Experimental

The extrusion process of the clay honeycomb monolith (M_Clay) used in this work has been described elsewhere [26]. The M_Clay was comprehensively characterized in terms of chemical, structural and textural properties in our previous publication [27]. In brief, chemical composition of the clay as revealed by X-ray fluorescence was; SiO₂ (58.50 wt. %), Al₂O₃ (23.90 %), Fe₂O₃ (11.11 %), K₂O (2.29 %), MgO (1.55 %), Na₂O (1.46 %), TiO₂ (0.63 %), CaO (0.22 %), ZrO₂ (0.02 %), and MnO₂ (0.02 %), loss on ignition (0.30 %). The mineralogical composition was found to be a mixture of quartz, illite, kaolinite and vermiculite. Briefly, the main characteristics of the studied M_Clay are depicted in [Tableau IV-1](#).

Tableau IV-1 Main characteristics of the used M_Clay honeycomb monolith.

Specific surface area (S _{BET})	41.7 m ² /g
Monolith geometry	Cylindrical
Cell density	250 CPSI*
Axial strength	2.5 MPa
Cross-sectional diameter	14.7 mm

Channels shape	Square
Size of the channel openings	1.2 mm
Wall thickness	0.2 mm
Void fraction	55.8 %

* CPSI: stands for Cells Per Square Inch.

The investigations of M_Clay catalytic performances were conducted in a continuous flow stainless steel reactor (i.d. 1.47 cm) under atmospheric pressure. Typically, 1g of the M_Clay was stacked between two quartz wool plugs and loaded into the reactor which was heated stepwise at a rate of 5 °C min⁻¹ by a heat controller (Horst). A K-type thin thermocouple was positioned coaxially in the middle of the monolith for accurate measurement of the temperature profile during the reaction with a precision of ±2 °C. The total flow rate of the reactant feed mixture (1 vol. % reactant + 10 vol. % O₂ diluted in Ar or N₂) was set at 15 ml min⁻¹, corresponding to a GHSV (considering the compact volume of the monolith) of 2,300 h⁻¹. CO, DME, methane, acetylene, propene, propane and *n*-butene were introduced into the gaseous stream by means of mass flow controllers (MKS and Bronkhorst instruments), while the remaining VOCs were generated through evaporation following continuous injection into O₂/N₂ mixture gaseous stream using a syringe pump and Hamilton micro-syringe (250 µl) (Figure IV-1).

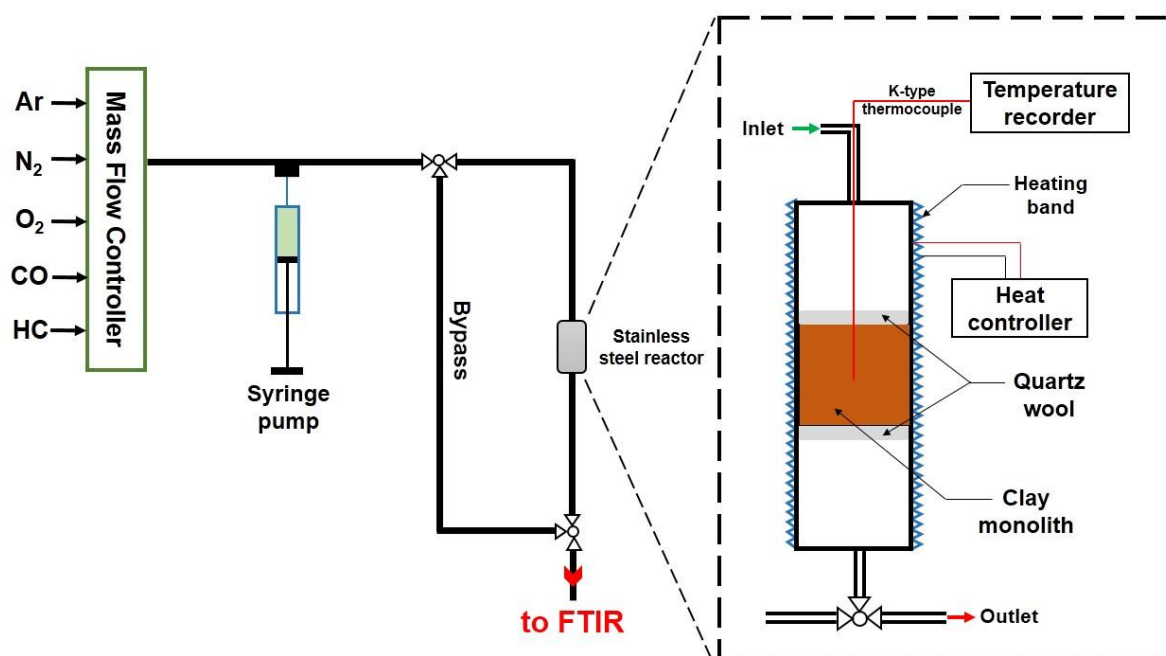


Figure IV-1 Schematic representation of the experimental set-up used for the catalytic tests.

Particular attention has been paid to avoid encountering flammable limits and to hold the VOC partial pressure always lower than the vapor pressure value so as to prevent its condensation in the reactor. Therefore, the reactant desired inlet concentration is obtained accurately by adjusting the syringe pump to the corresponding injection rate. Moreover, all the tubes and connections of the experimental setup were wrapped with a heating tape and maintained at 70 °C to guarantee an instantaneous evaporation of the injected liquid reactant. Note that the catalytic test was launched once reactant mixture reached steady state (i.e., the concentration at the outlet became stable) in order to avoid eventual overestimation of the conversion due to adsorption on the clay material. Blank experiments were conducted without the clay monolith to examine the extent of homogenous reaction and adsorption over the quartz wool as well as the inertness of the inner walls of the stainless steel reactor. In this work, neither conversion nor adsorption was observed in the temperature range where the catalytic reaction takes place with respect to each tested compound. Furthermore, the reproducibility of the results was checked by repeating the measurements at least twice using either fresh or used clay monolith (results not shown). Reactants and products formed during reaction were monitored on-line using FTIR spectroscopy (Nicolet 5700 / Jasco 410) equipped with homemade gaseous cell. Accordingly, reactant conversion values were calculated by subtracting the reactant outlet and inlet concentrations and then divided by the inlet concentration. Therefore, the collected data permit obtaining light-off curves indicating conversion profiles versus temperature and allow extraction of T_{10} , T_{50} and T_{90} values defined as temperatures at which, respectively, 10%, 50% and 90% conversion was achieved.

II. Results and discussion

The studied compounds were arranged within four groups and the results of their catalytic conversion on M_Clay, as indicated by light-off curves, were superposed and plotted in separate figure as following: CO and alkanes (Figure IV-2), unsaturated hydrocarbons (Figure IV-3), oxygenated hydrocarbons (Figure IV-4) and aromatic hydrocarbons (Figure IV-5). The comparison of these four figures shows that (i) complete conversion was achieved with respect to each compound; (ii) all the obtained light-off curves presented a typical sigmoidal shape; (iii) acetone is the most reactive compound, whereas methane is the least reactive one; (iv) the overall reactivity decreases following the order; ketone > alcohol > ether > CO > alkyne > aromatic > alkene > chlorinated aromatic > alkane.

Tableau IV-2 summarizes the values of T_{10} , T_{50} and T_{90} resulting from the different testing as well as the presence or not of any detected by-product(s) during the oxidation processes that

were, by the way, all vanished at total conversion. Note that the complete oxidation of the VOCs yields to CO₂ and H₂O in addition to HCl in the case of chlorinated VOCs.

Tableau IV-2 T₁₀, T₅₀, T₉₀ values, apparent activation energies (E_{appa}) and by-products detected during the oxidation processes

Compounds	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	E _{appa} (kJ mol ⁻¹)	By-products
CO	270	295	316	137	n.d.*
methane	445	512	585	165	CO
propane	359	420	473	133	CO
acetylene	255	299	337	117	CO
propene	277	355	429	78	CO
<i>n</i> -butene	280	351	385	63	CO
methanol	223	261	301	92	CO; formaldehyde
ethanol	233	272	298	97	CO; acetaldehyde
<i>n</i> -propanol	226	271	324	96	CO; propanal
<i>n</i> -butanol	242	278	313	99	CO; butanal
acetone	179	228	259	77	n.d.*
DME	265	286	307	221	n.d.*
benzene	306	345	387	109	n.d.*
toluene	266	329	369	78	CO
<i>o</i> -xylene	234	321	386	71	CO
chlorobenzene	353	395	444	133	CO
1,2-dichlorobenzene	371	414	449	173	CO

Among all tested hydrocarbons, alkanes were found to present the highest refractoriness against oxidation. As displayed in [Figure IV-2](#), methane undergoes 10% and 50% conversion at temperatures of 445 °C and 512 °C, respectively, and it is completely oxidized around 660 °C. Comparatively, propane is rather easy to be converted with T₁₀, T₅₀ and T₉₀ values at 359, 420 and 473 °C, respectively. These results make the performance of M_Clay surpass that of an alumina-supported gold catalyst reported by Gluhoi et al [35], which featured a T₅₀ value of 592 and 447 °C with regard to methane and propane oxidation, respectively. In case of CO, a sharp increase of conversion was observed by increasing temperature as indicated by the small difference of only 46 °C between its T₁₀ (270 °C) and T₉₀ (316 °C).

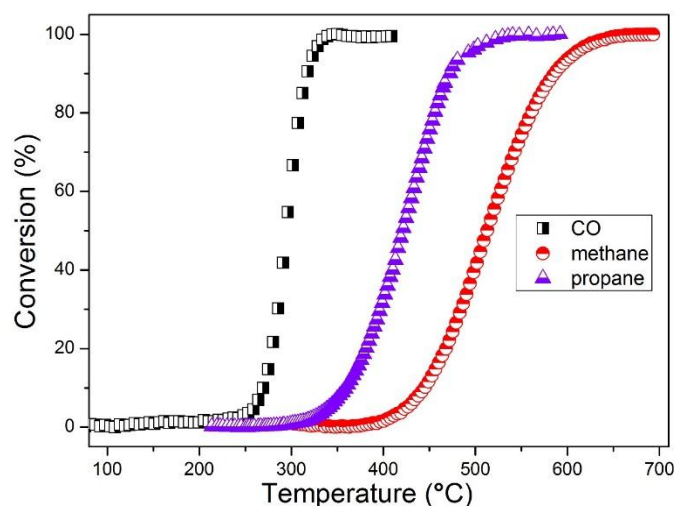


Figure IV-2 Light-off curves of CO, methane and propane oxidation reactions over M_Clay.

The unsaturated hydrocarbons under scrutiny (i. e. acetylene, propene and *n*-butene) were found to present intermediate reactivity as revealed by the conversion profiles depicted in Figure IV-3. Although the oxidation of the three compounds starts at approximately the same temperature, acetylene oxidation proceeds afterwards to a higher extent undergoing 50% and 90% conversion at 299 and 337 °C, respectively. Concerning propene and *n*-butene, the obtained light-off curves are nearly overlapped in the low and medium conversion regime (i. e. conversion $\leq 50\%$). Nonetheless, the profile of propene becomes spread over a broad range of temperature beyond 50% conversion, giving rise to a difference of 44 °C at T_{90} between the two curves.

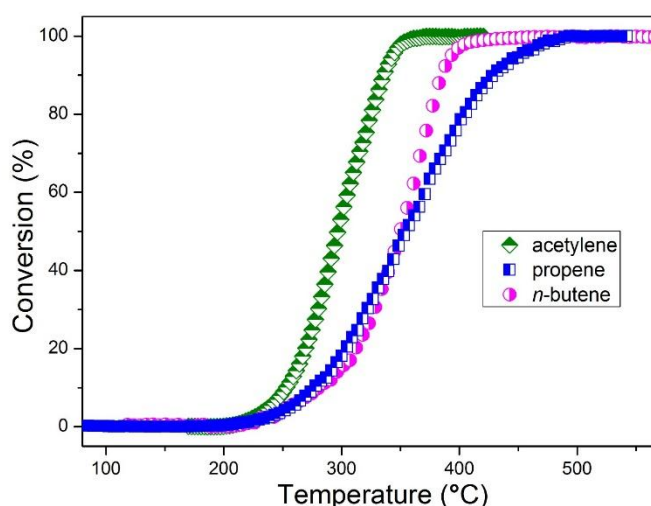


Figure IV-3 Light-off curves of unsaturated hydrocarbons (acetylene, propene and *n*-butene) complete catalytic oxidation over M_Clay.

Regarding oxygenated hydrocarbons, Figure IV-4 illustrates interesting catalytic performances particularly for acetone showing the lowest T_{90} at 259 °C. Taking into account the comparatively high T_{50} value of 281 °C obtained in the work of Gil et al [36] through acetone oxidation over platinum catalyst supported on Al-pillared clay, these results show the good catalytic potential of the natural clay in the present work. As far as alcohols are concerned, quite similar oxidation profiles were obtained and almost overlap within a wide range of temperature. Hence, no significant temperature gap was noticed between their T_{10} , T_{50} and T_{90} , except for *n*-propanol and ethanol showing a difference of 26 °C between their T_{90} . As illustrated in Tableau IV-2, the oxidation of the tested alcohols is accompanied by the formation of aldehydes together with CO. Note that formaldehyde, acetaldehyde, *n*-propanal and *n*-butanal were produced during the oxidation of methanol, ethanol, *n*-propanol and *n*-butanol, respectively. As compared to the other oxygenated hydrocarbons, DME seems to be more difficult to be converted as indicated by its higher T_{10} at around 265 °C. However, its conversion increases sharply to reach 90% by increasing the temperature by 42 °C only (T_{90} = 307 °C), which is comparable to the values obtained with alcohols. It should be pointed out that for both acetone and DME, the oxidation yields to CO₂ and H₂O without formation of any detectable by-products.

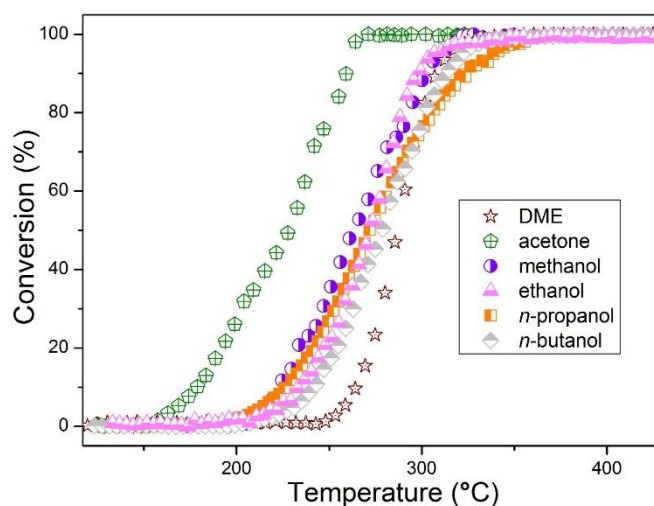


Figure IV-4 Light-off curves of oxygenated hydrocarbons catalytic oxidation over M_Clay.

As shown in Figure IV-5, the reactivity of aromatics is definitely lower than that of oxygenated hydrocarbons but still higher than that of alkanes. Furthermore, among the investigated aromatics, methyl-substituted molecules were found to be the most reactive. 10% conversion of *o*-xylene was achieved at 32 °C lower than that of toluene. T_{50} of toluene and *o*-

xylene are quite similar. However, T_{90} of toluene is 369 °C, which is 17 °C lower than that of *o*-xylene. Benzene shows T_{10} at 306 °C, and the conversion increases steeply in a narrow range of temperature to attain 90% without giving rise to any partial oxidation products. In the case of chlorinated aromatics, the catalytic oxidation was found to proceed with a lesser extent than non- and methyl-substituted aromatics. Moreover, the conversion profile of chlorobenzene is adjacent to that of 1,2-dichlorobenzene with a slight difference of 18 °C between their T_{10} values. As temperature increases, the curves get closer and the difference becomes less pronounced at 90% conversions (i.e. 5 °C). Besides, by-products other than CO were not detected during the catalytic oxidation. It is of interest to note that the M_Clay presents a competitive activity in the oxidation of the aromatics as compared to some literature works dealing with clay based catalysts. For instance, Oliveira et al [37] achieved complete conversion of xylene and chlorobenzene at 600 °C, over Al-PILC bentonite impregnated with 5 wt% Pd. Nogueira et al [38] investigated the oxidation of toluene over a montmorillonite-rich clay impregnated with iron oxide, obtained 90% toluene conversion at 378 °C. Whilst Zuo et al [39] oxidized 90% benzene over Pd catalyst supported on Na-exchanged montmorillonite (0.2 wt% Pd content) at a temperature of 384 °C.

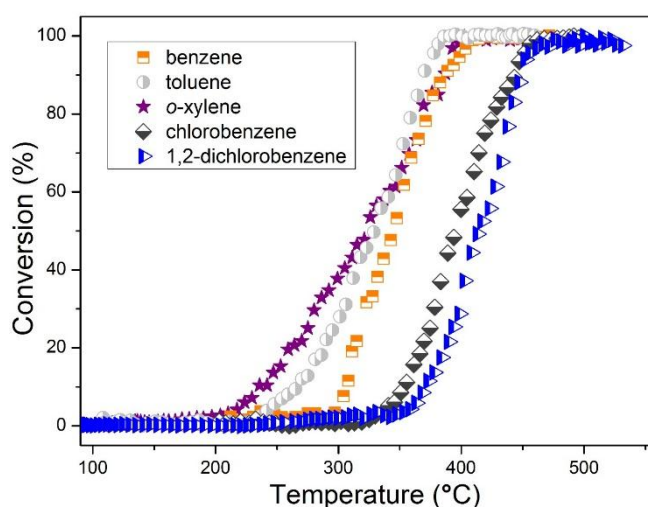


Figure IV-5 Catalytic oxidation profiles of aromatics over M_Clay.

The aforementioned light-off curves have been used to estimate apparent activation energy (E_{appa}) by using Arrhenius plot of the experimental data where conversion is lower than 15 % [17] and the results are listed [Tableau IV-2](#). As expected, it was found that among oxygenated compounds, acetone exhibited the lowest E_{appa} (77 kJ mol⁻¹). As for DME and CO, calculated E_{appa} values were found to be exceedingly high amounting to 221 and 137 kJ mol⁻¹,

respectively. Regarding alcohols, no major differences were observed between E_{appa} values (i. e. ranging from 92 to 99 kJ mol⁻¹), indicating that the chain length of primary alcohols has no significant effect on their reactivity. Nevertheless, the presence of one extra methyl group yields to about 15 kJ mol⁻¹ difference between E_{appa} values of propene and *n*-butene, while a much higher E_{appa} amounting to 117 kJ mol⁻¹ is obtained for acetylene. In the case of saturated hydrocarbons, the E_{appa} for propane is predictably lower than that of methane with values of 133 and 165 kJ mol⁻¹, respectively. Concerning the aromatics, the obtained E_{appa} values range from 71 to 173 kJ mol⁻¹ following reactivity order; *o*-xylene > toluene > benzene > chlorobenzene > 1,2-dichlorobenzene. Accordingly, it can be obviously seen that the ease of activation of the studied aromatic compounds decreases with decreasing degree of alkylation and increasing degree of chlorination with respect to non-substituted benzene. On the other hand, it is to be underlined that the overall order of reactivity as indicated by high conversion at lowest T_{10} appears to be partly different from the one given by obtained E_{appa} values. In general, the intrinsic activation energy (E_a) follows the same order as the ease of oxidation (i. e. the easier the molecule is oxidized, the lower the E_a) [40]. This might be no longer valid for apparent activation energy, because E_a is always associated with overall elementary steps or at least the identified rate-determining step in the absence of mass transfer limitation [41]. In fact, the catalytic reaction is controlled by both reaction kinetics and reaction equilibrium [42]. Thus, in our case, the measured E_{appa} combines both E_a and heat of adsorption (ΔH_{ads}) for all the intermediates involved in the overall adsorption and reaction processes. In this sense, multiple factor effects related to both characteristics of the VOC (e. g. degree of unsaturation, nature of functional groups, molecular polarization and ionization potential) and intrinsic properties of the catalyst (e. g. specific surface area, acidity, presence of promoters, nature and accessibility of active sites) need to be taken into account [43]. As a matter of fact, it is well established that acidity of the catalyst plays an essential role in the adsorption and oxidation of VOCs [22,44]. Of particular interest, beside chemical composition and textural properties, the clays acidic characteristics stemming from hydroxyl groups and coordinately-unsaturated cations were found to be prevailing parameters for their catalytic performances [45,46]. So far, the elemental and mineralogical characterization of the studied clay were likely correlated to the intrinsic catalytic performance presumably associated with total acidity due to terminal OH centers (Brønsted acids) and Al³⁺, Fe³⁺ and Fe²⁺ cations (Lewis acids) [47].

On the other hand, the crucial role of the acidic sites in the oxidation of saturated hydrocarbons, as well as the importance of the activation or rupture of the weakest C-H bond during the adsorption process, have been recently highlighted by several authors [48,49]. Thus,

lower activation energy generally implies easier activation process associated with lower C-H bonding energy [50,51], such as the case of C-H bond dissociation energy for methane and propane of 439 kJ mol^{-1} and 410 kJ mol^{-1} , respectively, yield to higher activation energy for methane in agreement with the E_{appa} values obtained in this work. Moreover, the effect of double bond (C=C) is illustrated by comparing the oxidation behavior of propane and propene. As more already mentioned, the oxidation of propene proceeds to a higher extent than propane, giving rise to a drastic decrease in the E_{appa} value. This is attributed to the implication of π -electrons of the C=C double bond in unsaturated adsorption on Lewis acid sites, which makes them more prone to subsequent reaction [52–54]. Furthermore, when an extra methyl group is added to the chain, π -electrons in the C=C bond of *n*-butene become slightly more reactive than in propene [55], which explains the difference in E_{appa} values found between the two molecules. However, acetylene E_{appa} value was found to be curiously nearly two folds higher as compared to propene, apparently due to the high capacity of acetylene as an electron donor which makes it strongly adsorbed on the surface [56]. In fact, the qualitative relationship between strength of adsorption and catalytic activity is suggested to be attributed to so-called “the volcano plot” reported by Bond [57]. Accordingly, the catalytic activity increases with adsorption strength until reaching an optimum (crest of the volcano), then the activity decreases as the adsorption gets stronger. This postulate might also explain the catalytic behavior as indicated by the higher E_{appa} value obtained with DME. The latter possess an oxygen atom, attached to two methyl groups, that seems to have a strong affinity toward Al^{3+} and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ centers via interaction with the electron lone pair of oxygen. This could also explain the high E_{appa} value obtained in the case of CO oxidation due to the strong interaction between the carbon lone pair of electrons and the clay predisposed Lewis acid sites, which gives rise to stable adsorbed species hardly reactive. Concerning acetone, it seems that catalytic reaction is attributed to the clay Lewis acid sites, according to Zaki et al [58]. The latter emphasized that surface reactions of acetone is critically controlled by the Al_2O_3 surface acidic properties through adsorptive interactions involving coordination of the ketone’s carbonyl group to Al^{3+} acted as Lewis acid sites.

As for all investigated alcohols, similar conversion profiles and comparable E_{appa} values were obtained regardless the chain length, suggesting a common reaction pathway yielding to aldehyde as by-product along with CO. Recently, it was reported that interaction between the lone pair electrons on the oxygen in alcohols and a Lewis acid center is the primary mode of sorption of these compounds [59–61]. While it was also suggested that the sorption may occur through hydrogen bonding from the hydroxyl in alcohols toward oxygen atoms in Brønsted acid centers [62]. In view of these propositions, two reasonable interpretations can be made with

respect to the clay under study. (i) The oxidation of alcohols proceeds through adsorption on Al^{3+} , Fe^{3+} and Fe^{2+} centers via interaction with oxygen lone pair which results in the weakening of O-H bond that will undergo abstraction, thus leaving a strongly adsorbed alcoxyl at the surface [63]. (ii) A hydrogen bond is formed between oxygen of the octahedral hydroxyl groups and hydrogen of alcohol's OH. Subsequently, the adsorbed alcohol undergoes dehydrogenation giving rise to a weakly adsorbed aldehyde [64].

In the case of aromatics, it is strongly accepted that the rate-controlling step is the dissociative adsorption involving the break of the weakest bond [65–67]. Thus, since C-Cl (390 kJ mol^{-1}) bond is weaker than C-H (470 kJ mol^{-1}) and C-C (432 kJ mol^{-1}) bonds [68,69], and so more likely to undergo abstraction during activation process, the reactivity sequence is expected to follow the order: chlorobenzene (C-Cl) > benzene (C-H) > toluene (C-C). Indeed, such sequence was observed by many authors, for instance, Everaert et al. reported similar order for oxidation reactions carried out with mixed oxide $\text{V}_2\text{O}_5\text{--WO}_3 / \text{TiO}$ catalyst [70]. Lichtenberger et al. stated that the activation of chlorobenzene on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst is easier than the activation of benzene and proposed a mechanism involving a 'nucleophilic attack' in the weak C-Cl position rather than in the C-H position [71]. Similar conclusion was drawn by van den Brink et al. [72] implicating the C-Cl bond scission as a first step in the oxidation of chlorobenzene over $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A point to note however, is that the above noted interpretations were obtained with metal and metal oxide-based catalysts, and that the reactivity trend (and E_{appa} likewise) obtained in our work is completely the reverse of the foregoing; that is to say: toluene > benzene > chlorobenzene. Therefore, it appears plausible to suggest that the activation process involving clay predisposed acid sites proceeds differently. Hence, the activation of these aromatic compounds is most likely initiated by the adsorption via π -bonding of the aromatic ring followed by the interruption of aromaticity at catalyst surface [73–75]. As compared to benzene, toluene showed higher reactivity apparently due to the electron-donating effect of the methyl substituent toward the aromatic ring system. The methyl substituent destabilizes the benzene ring by increasing its electron density resulting in a significant increase in reactivity. This destabilization is even more intensified when the degree of methyl substitution increases, thus rendering the destruction of the aromatic ring easier as indicated by the slightly lower E_{appa} value obtained for *o*-xylene in comparison with toluene. On the other hand, chlorobenzene is more difficult to be oxidized than benzene due to electron-withdrawing effect of chlorine which protects the aromatic ring from oxidation by reducing its electronic density [76]. Furthermore, aromaticity rupture is substantially more difficult in the presence of a second chlorine substituent as indicated by the higher E_{appa} values associated with increased

chlorination degree. The effect of chlorination degree has been formerly examined by several investigators [77–79], though different conclusions were drawn. Similar trend as obtained in the present study with chlorobenzene and 1,2-dichlorobenzene was also asserted by Lichtenberger et al [71]. Conversely, Weber et al [80] disclosed that the rate of oxidation of chlorobenzenes (i.e., 1,2-dichlorobenzene, 1,2,3-trichlorobenzene, 1,2,4,5-tetrachlorobenzene, hexachlorobenzene) decreases with increasing chlorination degree. However, Furrer et al. reported that chlorination degree has no significant effect on the conversions of chlorobenzenes [81].

Although the proposed interpretations based on clay predisposed acid sites explains fittingly the observed catalytic behavior towards the oxidation of the studied organic molecules, it might require deeper investigation considering the complexity of clay chemical composition. For example, given the important iron content in the investigated clay (11,11 wt.%), other forms of iron such as, hydroxides and oxides may possibly be present [82,83], which might suggest the implication of redox interactions. Moreover, it is well established that clay minerals present a variety of surface oxygens [25], which might act as additional active sites offering probably an extra route for the catalytic process. Further clay components such as, K, Na, Ca and Mg are also suggested to act as promoters providing another type of active centers for oxygen adsorption, which may in turn increase the reactivity and reduce activation energy of the overall process and introducing thus efficient contribution into reaction network [84–86].

Conclusions

In this work, intrinsic catalytic performances of natural clay extruded honeycomb monolith were tested with respect to complete oxidation of CO and different kinds of hydrocarbons such as, saturated, unsaturated, oxygenated and aromatic hydrocarbons. All the tested compounds were completely oxidized and the reactivity sequence was found to be as follows: ketone > alcohol > ether > CO > alkyne > aromatic > alkene > chlorinated aromatic > alkane. In light of the gathered conversion and apparent activation energy data extracted from light-off curves, an attempt is made to explain the promising intrinsic catalytic behavior of the clay monolith considering several predisposed active sites. It is assumed that the clay active centers for catalytic oxidations involve quite complex mixture constituted by OH groups (acting as Brønsted acids) and coordinately-unsaturated cations such as, Al^{3+} , Fe^{3+} and Fe^{2+} (acting as Lewis acids). Finally, structural dissimilarities between the organic molecules, such as unsaturation and nature/degree of substitution, were found to have significant influence on their reactivity.

Références bibliographiques

- [1] J.J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2165.
- [2] M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A Gen.* 234 (2002) 65.
- [3] S. Ojala, S. Pitkäaho, T. Laitinen, N. Niskala Koivikko, R. Brahmi, J. Gaálová, L. Matejova, A. Kuchеров, S. Päivärinta, C. Hirschmann, T. Nevanperä, M. Riihimäki, M. Pirilä, R.L. Keiski, *Top. Catal.* 54 (2011) 1224.
- [4] A. O'Malley, B.K. Hodnett, *Catal. Today* 54 (1999) 31.
- [5] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. Verykios, *J. Catal.* 178 (1998) 214.
- [6] T. Maillet, C. Solleau, J. Barbier, D. Duprez, *Appl. Catal. B Environ.* 14 (1997) 85.
- [7] J.J. Spivey, *Catal. Today* 100 (2005) 171.
- [8] X. Chen, S. a. C. Carabineiro, S.S.T. Bastos, P.B. Tavares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 795.
- [9] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, *Catal. Today* 54 (1999) 81.
- [10] S.S.T. Bastos, S.A.C. Carabineiro, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.J. Delgado, J.L. Figueiredo, *Catal. Today* 180 (2012) 148.
- [11] S.A.C. Carabineiro, X. Chen, O. Martynyuk, N. Bogdanchikova, M. Avalos-Borja, A. Pestryakov, P.B. Tavares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Catal. Today* 244 (2015) 103.
- [12] S. Krishnamoorthy, J.A. Rivas, M.D. Amiridis, *J. Catal.* 193 (2000) 264.
- [13] S.K. Agarwal, J.J. Spivey, J.B. Butt, *Appl. Catal. A Gen.* 82 (1992) 259.
- [14] M. Baldi, E. Finocchio, F. Milella, G. Busca, *Appl. Catal. B Environ.* 16 (1998) 43.
- [15] X. Chen, S.A.C. Carabineiro, S.S.T. Bastos, P.B. Tavares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Appl. Catal. A Gen.* 472 (2014) 101.
- [16] T. Garcia, A.M. Dejoz, B. Puertolas, B.E. Solsona, in: L.J. Vidmar (Ed.), *Cobalt Charact. Compd. Appl.*, Nova Science Publishers Inc, New York, 2011, pp. 163–186.
- [17] Z.Y. Tian, N. Bahlawane, F. Qi, K. Kohse-Höinghaus, *Catal. Commun.* 11 (2009) 118.
- [18] X. Chen, S.A.C. Carabineiro, P.B. Tavares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 344.
- [19] S.A.C. Carabineiro, X. Chen, M. Konsolakis, A.C. Psarras, P.B. Tavares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Catal. Today* 244 (2015) 161.
- [20] A. Gil, S. Korili, R. Trujillano, M.A. Vicente, *Pillared Clays Relat. Catal.* (2010) 1.
- [21] P. Mohapatra, T. Mishra, K.M. Parida, *Key Eng. Mater.* 571 (2013) 71.
- [22] S. Zuo, F. Liu, R. Zhou, C. Qi, *Catal. Commun.* 22 (2012) 1.
- [23] R. Arundhathi, B. Sreedhar, G. Parthasarathy, *Clay Miner.* 45 (2010) 281.
- [24] B.P. Bandgar, L.S. Uppalla, V.S. Sadavarte, *Green Chem.* 3 (2001) 39.
- [25] R.A. Schoonheydt, C.T. Johnston, in: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), *Handb. Clay Sci.*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 87–113.
- [26] Z.Y. Tian, T. Chafik, M. Assebban, S. Harti, H. Vidal, J.M. Gaticac, G.A. Cifredoc, N. Bahlawane, P. Mountapmbeme Kouotou, K. Kohse-Höinghaus, *Appl. Energy* 108 (2013) 528.
- [27] M. Assebban, Z.Y. Tian, A. El Kasmi, N. Bahlawane, S. Harti, T. Chafik, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 1252.
- [28] T. Chafik, S. Harti, G. Cifredo, J.M. Gatica, H. Vidal, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 87.
- [29] J.L. Williams, *Catal. Today* 69 (2001) 3.
- [30] J.M. Gatica, D.M. Gómez, S. Harti, H. Vidal, *Appl. Catal. A Gen.* 458 (2013) 21.

- [31] R.M. Heck, S. Gulati, R.J. Farrauto, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 149.
- [32] P. Forzatti, D. Ballardini, L. Sighicelli, *Catal. Today* 41 (1998) 87.
- [33] D.L. Trimm, *Catal. Today* 26 (1995) 231.
- [34] M. Najbar, V. Tomašić, *Catal. Today* 119 (2007) 106.
- [35] A.C. Gluhoi, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* 119 (2007) 305.
- [36] A. Gil, M.A. Vicente, J.-F. Lambert, L.M. Gandía, *Catal. Today* 68 (2001) 41.
- [37] L.C.A. Oliveira, R.M. Lago, J.D. Fabris, K. Sapag, *Appl. Clay Sci.* 39 (2008) 218.
- [38] F.G.E. Nogueira, J.H. Lopes, A.C. Silva, R.M. Lago, J.D. Fabris, L.C. a Oliveira, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 385.
- [39] S. Zuo, R. Zhou, *Microporous Mesoporous Mater.* 113 (2008) 472.
- [40] Y. Moro-Oka, Y. Morikawa, A. Ozaki, *J. Catal.* 7 (1967) 23.
- [41] a Bourane, *J. Catal.* 222 (2004) 499.
- [42] M. Witko, *J. Mol. Catal.* 70 (1991) 277.
- [43] W.G. Shim, S.C. Kim, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5566.
- [44] R. López-Fonseca, A. Aranzabal, J.I. Gutiérrez-Ortiz, J.I. Álvarez-Uriarte, J.R. González-Velasco, *Appl. Catal. B Environ.* 30 (2001) 303.
- [45] M.D. Nikalje, P. Phukan, A. Sudalai, *Org. Prep. Proced. Int.* 32 (2000) 1.
- [46] C.H. Zhou, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 85.
- [47] G. Lagaly, M. Ogawa, I. Dékány, in: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), *Handb. Clay Sci.*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 309–377.
- [48] V. Choudhary, *J. Catal.* 130 (1991) 411.
- [49] T.V. Choudhary, S. Banerjee, V.R. Choudhary, *Appl. Catal. A Gen.* 234 (2002) 1.
- [50] G. Busca, M. Daturi, E. Finocchio, V. Lorenzelli, G. Ramis, R.J. Willey, *Catal. Today* 33 (1997) 239.
- [51] G. Busca, E. Finocchio, G. Ramis, G. Ricchiardi, *Catal. Today* 32 (1996) 133.
- [52] L. van de Beld, M.C. van der Ven, K.R. Westerterp, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 34 (1995) 469.
- [53] A. Corma, H. García, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3837.
- [54] R.K. Grasselli, *Top. Catal.* 21 (2002) 79.
- [55] J. Haber, M. Witko, *Catal. Letters* 9 (1991) 297.
- [56] Y. Azizi, C. Petit, V. Pitchon, *J. Catal.* 269 (2010) 26.
- [57] G.C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principales and Applications*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1974.
- [58] M.I. Zaki, M. a. Hasan, L. Pasupulety, *Langmuir* 17 (2001) 768.
- [59] G. Busca, *Catal. Today* 27 (1996) 457.
- [60] S.Y. Nishimura, R.F. Gibbons, N.J. Tro, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 6831.
- [61] P.A. Clayborne, T.C. Nelson, T.C. DeVore, *Appl. Catal. A Gen.* 257 (2004) 225.
- [62] S. Cai, K. Sohlberg, *J. Mol. Catal. A Chem.* 193 (2003) 157.
- [63] M. a. Peluso, E. Pronsato, J.E. Sambeth, H.J. Thomas, G. Busca, *Appl. Catal. B Environ.* 78 (2008) 73.
- [64] J. a. Gómez-Cuaspud, M. Schmal, *Appl. Catal. B Environ.* 148 (2014) 1.
- [65] R. van den Brink, *Appl. Catal. B Environ.* 16 (1998) 219.
- [66] J.F.M. Aarts, K.G. Phelan, *Surf. Sci.* 222 (1989) L853.
- [67] M.A. Larrubia, G. Busca, *Appl. Catal. B Environ.* 39 (2002) 343.
- [68] J. Cioslowski, G. Liu, D. Moncrieff, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 957.
- [69] S.J. Blanksby, G.B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* 36 (2003) 255.
- [70] K. Everaert, J. Baeyens, *J. Hazard. Mater.* 109 (2004) 113.
- [71] J. Lichtenberger, M.D. Amiridis, *J. Catal.* 223 (2004) 296.
- [72] R.W. van den Brink, V. de Jong, R. Louw, P. Maggi, P. Mulder, *Catal. Letters* 71 (2001) 15.

- [73] B.L. Su, V. Norberg, *Langmuir* 16 (2000) 6020.
- [74] A.A. Barresi, G. Baldi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 2964.
- [75] M.X. Yang, M. Xi, H. Yuan, B.E. Bent, P. Stevens, J.M. White, *Surf. Sci.* 341 (1995) 9.
- [76] R. Weber, M. Plinke, Z. Xu, M. Wilken, *Appl. Catal. B Environ.* 31 (2001) 195.
- [77] H. Hagenmaier, *VDI. Ber.* 730 (1989) 239.
- [78] Y. Ide, K. Kashiwabara, S. Okada, T. Mori, M. Hara, *Chemosphere* 32 (1996) 189.
- [79] R. Weber, T. Sakurai, *Appl. Catal. B Environ.* 34 (2001) 113.
- [80] R. Weber, *Appl. Catal. B Environ.* 20 (1999) 249.
- [81] J. Furrer, M. Stoll, H. Seifert, G. Schaub, *Proc. IT3 Conf.* (1999).
- [82] E. Murad, *Clay Miner.* 31 (1996) 45.
- [83] J.W. Stucki, in: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), *Handb. Clay Sci.*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 423–475.
- [84] A.A. Lemonidou, L. Nalbandian, I.A. Vasalos, *Catal. Today* 61 (2000) 333.
- [85] G. Avgouropoulos, E. Oikonomopoulos, D. Kanistras, T. Ioannides, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 62.
- [86] A. Gotti, *J. Catal.* 175 (1998) 302.

Chapitre V

Oxydation catalytique complète de l'acétylène et de propène sur l'argile mise en forme en comparaison avec le monolithe en cordiélite avec et sans une couche d'oxyde de cobalt déposée par CVD

Chapitre V. Oxydation catalytique complète de l'acétylène et de propène sur l'argile mise en forme en comparaison avec le monolithe en cordiélite avec et sans une couche d'oxyde de cobalt déposée par CVD

Au regard des propriétés physico-chimiques, texturales et mécaniques, le monolithe extrudée s'avère être un très bon candidat pour servir de support pour d'autres phases catalytiquement actives. L'oxyde de cobalt (Co_3O_4), reporté dans la littérature comme étant efficace dans l'oxydation totale des hydrocarbures, a été retenu pour être déposé sur le monolithe d'argile et un monolithe de référence en cordiélite via la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les catalyseurs ainsi préparés seront l'objet d'une étude comparative de l'oxydation

Ce chapitre est un article publié dans le Chemical Engineering Journal, volume 262, 01 November 2014, pages 1252-1259.

Table des matières

<u>Résumé</u>	<u>128</u>
<u>Introduction.....</u>	<u>130</u>
I. Experimental	131
I. 1. Preparation of the catalysts	131
I. 2. Catalyst characterization	132
I. 3. Catalytic performance	132
I. 4. Catalyst stability.....	133
I. 5. Kinetic measurement	133
II. Results and discussion.....	134
II. 1. Chemical composition	134
II. 2. X-Ray diffraction analysis	134
II. 3. Surface area and porosity	136
II. 4. Catalytic activity measurements	137
II. 5. Catalyst stability.....	143
II. 6. Kinetics	143
<u>Conclusions.....</u>	<u>147</u>
Références bibliographiques	148

Résumé

L'oxydation catalytique de l'acétylène (C_2H_2) et de propène (C_3H_6), sélectionnés comme modèles des hydrocarbures non saturés, a été étudié sur une argile naturelle extrudée en monolithe type nid d'abeilles, revêtues ou non d'une couche d'oxyde de cobalt (Co_3O_4). Leurs performances catalytiques ont été par la suite comparées à une référence, le monolithe commercial à base de cordiérite. Le Co_3O_4 , choisi en raison de sa remarquable activité, tel récemment démontré, a été déposé sur les monolithes en utilisant la technique de CVD (Chemical Vapor Deposition). Une étude de l'activité catalytique des monolithes préparés a été menée en déterminant le taux de conversion en fonction de la température, la vitesse spécifique de la réaction et l'énergie d'activation associée. Les résultats obtenus ont révélé une performance catalytique intrinsèque prometteuse du monolithe d'argile non revêtue par Co_3O_4 . En outre, une interaction synergique entre l'argile et le dépôt de Co_3O_4 a entraîné une amélioration des performances catalytiques de cet oxyde en comparaison avec le cas où il est supporté sur la cordiérite. Le présent document révèle un prometteur potentiel d'application de cette argile naturelle en tant que catalyseur et/ou support catalytique à travers l'association des avantages offerts par la composition chimique et la structure monolithique type nid d'abeille.

Mots-Clés: Oxidation catalytique; COV; Argile; Monolithe nid d'abeille; Co_3O_4 ; CV



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cejChemical
Engineering
Journal

Catalytic complete oxidation of acetylene and propene over clay versus cordierite honeycomb monoliths without and with chemical vapor deposited cobalt oxide

Mhamed Assebban^a, Zhen-Yu Tian^{b,*}, Achraf El Kasmi^{a,b}, Naoufal Bahlawane^{b,1}, Sanae Harti^a, Tarik Chafik^{a,*}

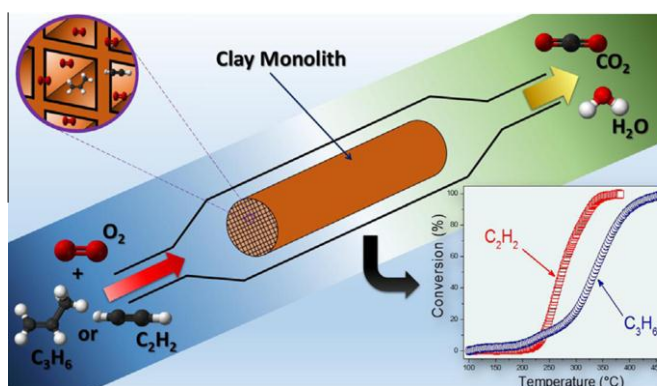
^a Laboratory LGCVR, Faculty of Sciences and Techniques, University Abdelmalek Essaadi, B.P. 416 Tangier, Morocco

^b Physical Chemistry 1, Department of Chemistry, Bielefeld University, D-33615 Bielefeld, Germany

HIGHLIGHTS

- Clay monolith exhibited good catalytic performance toward C_2H_2 and C_3H_6 oxidation.
- Crystalline Co_3O_4 was successfully coated upon clay and cordierite monoliths.
- Co_3O_4 coated clay monolith showed higher activity than coated cordierite monolith.
- Clay-based monolithic catalysts maintained good stability on time.
- Promising potential application of the clay as catalyst and/or as catalyst support.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 September 2014

Received in revised form 21 October 2014

Accepted 25 October 2014

Available online 1 November 2014

Keywords:

Catalytic oxidation

VOC

Clay

Honeycomb monolith

Chemical vapor deposited cobalt oxide

ABSTRACT

The catalytic oxidation of acetylene (C_2H_2) and propene (C_3H_6), selected as model unsaturated hydrocarbons, was investigated over uncoated- and Co_3O_4 -coated natural clay honeycomb monoliths and their performance was compared with commercial cordierite. Co_3O_4 was deposited using chemical vapor deposition (CVD) and chosen based on its recently demonstrated high activity. The catalytic behavior of the clay and cordierite-based monolithic samples has been investigated for the determination of the temperature-dependent conversion yield, specific reaction rate and related activation energy. The obtained results revealed a promising intrinsic catalytic performance of the uncoated clay monoliths. Furthermore, a synergetic interaction between the clay and the Co_3O_4 film has enabled an improved performance relative to the coated cordierite. The present paper reveals a promising potential application of the natural clay as catalyst and/or catalyst-support through the association of the advantages offered by the chemical composition and honeycomb monolithic structure of clay.

2014 Elsevier B.V. All rights reserved

Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are major contributors to the in- and outdoor air-quality deterioration [1–3]. Due to the progressive increase of their emissions, more strict legislations have been established and led to the development of various treatment technologies allowing higher efficiency and lower cost. The catalytic oxidation, which is one of the most widely used techniques, offers the possibility to operate efficiently at low temperatures (usually less than 500 °C) while avoiding the release of undesirable by-products, such as dioxins and NO_x [4,5]. The widely used catalysts fall broadly into two categories: supported noble metal-based catalysts and transition metal oxides such as chromium, cobalt, copper, nickel and manganese oxides [6,7]. Although Pd and Pt catalysts are generally considered to be highly active, cobalt oxide (Co₃O₄) has been reported as one of the most efficient catalysts among transition metal oxides [8–10].

On the other hand, the physicochemical properties of the supported catalysts have a determinant impact on the overall performance of the catalysts. Among the available supported structures, the cordierite monolithic ceramic (2MgO–2Al₂O₃–5SiO₂) is widely used due to its high thermal stability and plasticity [11,12]. This material has been found to be very effective in a number of standard applications including automobile emission control and selective catalytic removal of NO_x from exhaust gases [13,14]. The usually used monolithic shapes of this material have a considerable advantage in terms of pressure drop as compared to pellet-shaped or powdered catalysts [15]. Besides the cordierite, some recent publications have reported that some natural clays might be easily extruded in diverse honeycomb monolithic shapes paving the way towards potential environmental and industrial applications [16,17]. Clays are abundant, inexpensive, and environmental friendly, widely spread and naturally occurring materials. It is not surprising that they were used in pollution control and environmental protection as adsorbent for the removal of VOCs for a long period of time [18,19]. More recently, clays have been studied as catalysts or supports for catalytically active phases in oxidation processes [20,21]. However, their function is often associated with some particular modification or pre-treatment, such as pillaring and acid activation, as to enhance their effectiveness towards a specific catalytic reaction [22,23].

Till date, in spite of the numerous studies covering the catalytic oxidation of VOCs over various modified clays [24,25], there is no report dealing with deep oxidation of unsaturated hydrocarbons over natural unmodified clays or over Co₃O₄-supported on clay structures.

Therefore, this paper aims to investigate the catalytic behavior of these novel structured materials in the catalytic oxidation of acetylene (C_2H_2) and propene (C_3H_6), chosen as representative compounds for unsaturated hydrocarbons in automotive exhaust gas [26,27]. The catalytic performance is discussed relative to the cordierite supported Co_3O_4 that exhibits a considerable efficiency [28,29].

I. Experimental

I. 1. Preparation of the catalysts

The honeycomb monoliths were made out of clay that was collected from a deposit in the northern region of Morocco. The raw clay was crushed and sieved to retain particles fraction diameter less than $120\ \mu m$, then extruded at the laboratory of Chemistry of Solids and Catalysis at University of Cadiz, Spain, following a procedure published elsewhere [30]. The obtained monoliths were cylinder-shaped with a diameter of $14.7\ mm$ characterized by square open channels featuring a size of $1.2\ mm$ and a cell density about 250 cpsi(channels per square inch). The cordierite monoliths were cut out from commercial honeycomb samples (Corning) characterized by a cell density of 200 cpsi.

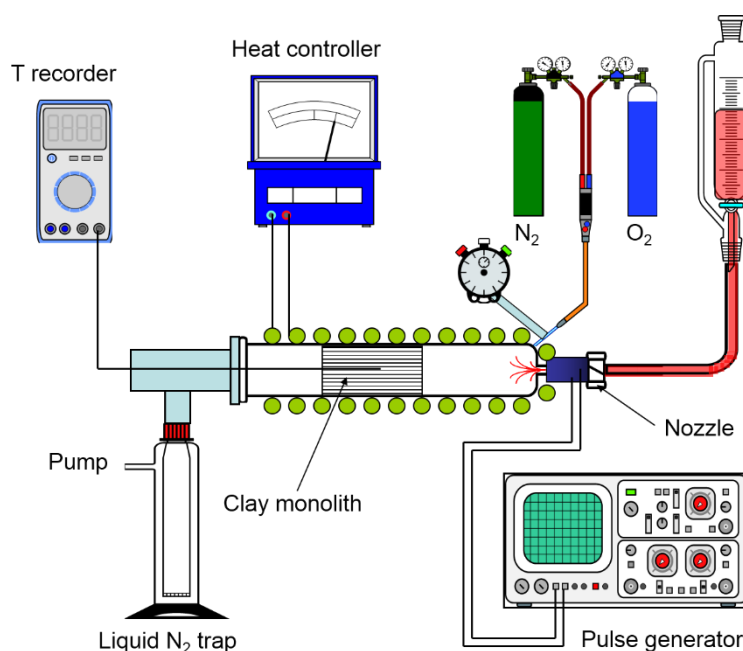


Figure V-1 Schematic illustration of the experimental CVD reactor facility.

The deposition of cobalt oxide films was carried out with the pulsed-spray evaporation chemical vapor deposition (PSE-CVD) using the experimental setup shown in Figure V-1. It consists of a 35 cm-long tubular horizontal hot-wall reactor with an inner diameter of 2.8 cm.

The reactor was equipped with a cold trap to clean the outlet gas from the solvent and the reactants. Cobalt acetylacetonate (II) ($\text{Co}(\text{acac})_2$) was dissolved in ethanol to obtain a liquid feedstock with a concentration of 5 mM. The injection of this feedstock was achieved using a four-opening spray nozzle with a controlled frequency of 3 Hz and an opening time of 4 ms. The liquid feedstock was evaporated at 230 °C and then mixed with 1.00/0.08 slm (standard liter per minute) of O_2/N_2 at 20 mbar and the deposition occurred at 400 °C. The amount of the deposited Co_3O_4 was calculated based on the rate of deposition taking into account the geometric area of the monolith. By varying the deposition time from 3-10 hours, four samples with different Co_3O_4 loading were prepared in this work.

I. 2. Catalyst characterization

Elemental analysis of the crushed clay monolith was performed by X-Ray fluorescence using an Axios-type spectrometer, while the XRD analysis of planar pieces of the monoliths was performed using a Phillips X'Pert-PRO (PW3064/PW3830) with a $\text{Cu-K}\alpha$ monochromatic radiation source operated at 40 mA-45 kV/30 mA- 40 kV.

The prepared catalysts' texture, specific surface area (calculated by BET method), total pore volume and average pore size were determined by the adsorption and desorption of N_2 at 77 K using an automated device (Micromeritics ASAP 2020). Samples were outgassed for 2 h at 250 °C under inert gas flow prior to their use.

I. 3. Catalytic performance

The catalytic performance of clay monoliths (M_Clay), Co_3O_4 coated clay monoliths (Co/M_Clay), Co_3O_4 coated cordierite monoliths (Co/M_Crd) and bare cordierite monoliths (M_Crd) was determined with respect to the total oxidation of C_2H_2 and C_3H_6 . The catalytic tests were performed under atmospheric pressure using a stainless steel reactor containing 2.3 g (± 0.2 g) of the catalyst. Similarly, powdered clay (P_Clay) was loaded into the same reactor using at both ends wool-packed quartz as a catalytic bed. Light-off curves were measured with a heating rate of 5 °C min^{-1} for all experiments using a HT60 controller (Horst), a K-type thermocouple and a digital thermometer (Greisinger, GMH3250). In each experiment, the argon inlet gas included 1 vol.% of the VOC, C_2H_2 or C_3H_6 , and 10 vol.% of oxygen to a total flow of 15 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ (sccm). These conditions correspond to a Gas Hourly Space Velocity (GHSV) of 50.000 h^{-1} . Blank tests of non-catalytic combustion were carried out by feeding the reactants mixture to the empty stainless steel reactor. The measurements were repeated at least twice in order to confirm the reproducibility of the results. Prior to the catalytic tests, the clay monoliths

were dried at 120 °C for two days, whereas the cordierite monolith was used as-received without any pretreatment. The samples were kept under the feed stream until the outlet concentrations of the hydrocarbons became constant. The outlet gas stream was monitored with FTIR spectroscopy (Nicolet 5700) using a transmission measurement cell. The conversion was calculated based on hydrocarbon consumption as:

$$X(\%) = \frac{N_0 - N_i}{N_0} \times 100 \quad (1)$$

where X , N_0 and N_i are conversion, number of moles of hydrocarbons contained in the inlet and outlet gases, respectively. The conversion yield to CO_2 was calculated as the ratio of given CO_2 concentrations and its value corresponding to the complete reactant conversion. The CO yield was calculated as moles of produced CO divided by the moles of carbon atoms of the hydrocarbon fed into the reactor.

I. 4. Catalyst stability

The isothermal aging of the M_Clay and Co/M_Clay catalysts was investigated as a function of time on stream. The reaction mixture was introduced into the reactor containing the monolithic sample and heated ($5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) from room temperature up to 340 °C and 270 °C. These temperatures were maintained during the testing under the reaction stream for the oxidation of C_3H_6 and C_2H_2 , respectively.

I. 5. Kinetic measurement

The kinetic analysis of the collected conversion data was performed by identifying the appropriate empirical mathematical model that provides the best fit. Several preliminary experiments were carried out to find suitable conditions where the mass transfer plays a negligible role. Accordingly, such conditions were obtained with total gas flow rates ranging between 10 and 60 ml min^{-1} , while keeping the space time (W/F) constant. In addition, the effect of the space time on the hydrocarbons conversion was investigated by varying simultaneously the clay monolith weight and the flow rate within values of W/F ranging from 14 to 82 g h mol^{-1} . On the other hand, the determination of C_2H_2 and C_3H_6 reaction order was achieved by varying the inlet concentration of the reactant while maintaining the oxygen concentration constant at 10 vol.%. Here, the hydrocarbon concentration was varied between 0.5 and 1.4 vol.% in argon with a total flow rate of 15 ml min^{-1} .

II. Results and discussion

II. 1. Chemical composition

Chemical analysis data (Tableau V-1) obtained by X-ray fluorescence of the raw clay indicates the presence of silica, alumina (with Si/Al ratio of 2.5) and iron as major constituents, along with traces of sodium, calcium, zirconium, manganese, potassium, titanium, and magnesium oxides. It should be noted that the observed dull reddish color of the studied clay is associated with its high content of Fe_2O_3 which is typical of not only Moroccan clays [31,32], but also several clays worldwide [33–36].

Tableau V-1 Chemical analysis of the studied clay by X-ray fluorescence.

Compound	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	TiO_2	CaO	ZrO_2	MnO_2	LOI^*
wt %	58.5	23.9	11.11	2.29	1.55	1.46	0.63	0.22	0.02	0.02	0.3

II. 2. X-Ray diffraction analysis

Figure V-2 displays the X-ray diffraction pattern of the clay. Based on the International Centre for Diffraction Data (ICDD) database, the mineralogical composition involves quartz (SiO_2); Illite ($\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$); Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) and Vermiculite ($\text{Mg}_{3.41}\text{Si}_{2.86}\text{Al}_{1.14}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})_{3.72}$).

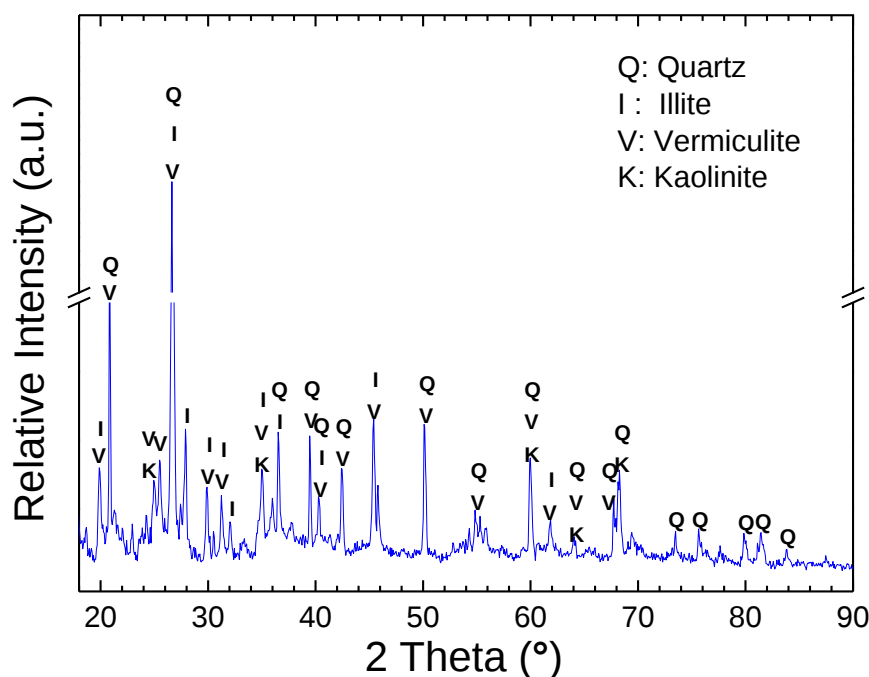


Figure V-2 XRD analysis of the clay (M_Clay) and the assignment of the reflexes to the identified phases based on ICDD database.

Figure V-3(a) shows superposition XRD profiles of M_Clay and Co/M_Clay samples. Typical Co_3O_4 diffraction lines at 31.2° and 36.8° , that are indexed to (220) and (311) planes, were observed, confirming the successful growth of the cubic spinel Co_3O_4 (symmetry group: $F3dm$) on the clay surface. The XRD patterns of Co/M_Crd and M_Crd are depicted in Figure V-3(b). The indexation of the different peaks clearly shows the formation of Co_3O_4 crystalline phase over the cordierite surface as well. It can be seen that further characteristic peaks of crystalline Co_3O_4 appeared at 44.9° (400), 59.3° (422) and 61.9° (511), showing stronger intensity and implying enhanced crystallinity or a higher loading. It should be noted that peaks due to the clay and cordierite supports are not distinguishable after the deposition of Co_3O_4 . This is an indication of the full coverage of the surface by the grown thin film. Full Width at Half Maximum (FWHM) of the most intense diffraction peak, (311), was used to estimate the average size of the crystallite in the Co_3O_4 coatings from the Scherrer equation:

$$D_s = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

where D_s is the crystallite size, K is a constant (taken as 0.9), λ is the incident radiation wavelength (0.154056 nm for $\text{Cu K}\alpha$ radiation), β is the FWHM and θ is the diffraction angle. The particle size was calculated to be 13 nm and 17 nm for Co/M_Clay and Co/M_Crd, respectively. These values fit well to the ranges generally reported in the literature for supported Co_3O_4 [37,38].

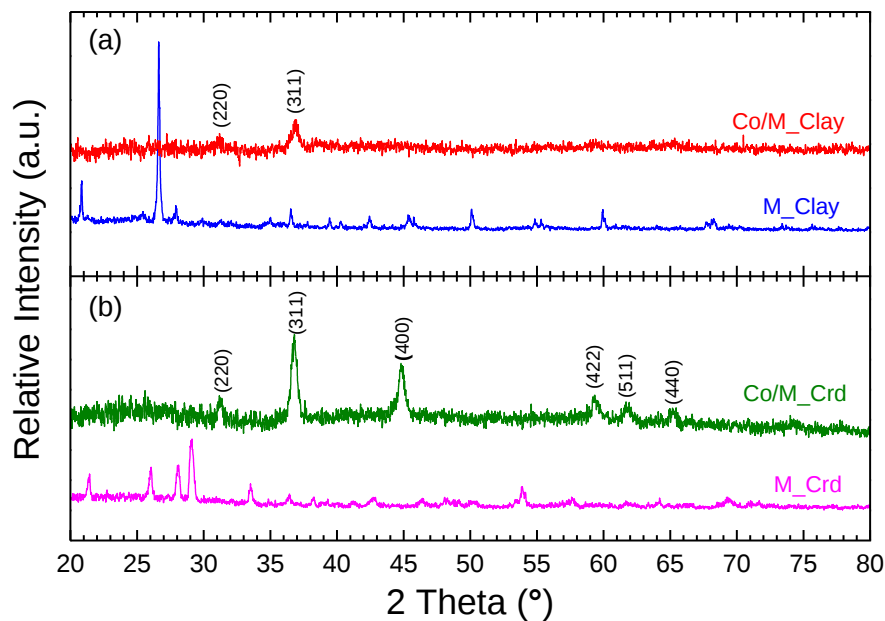


Figure V-3 XRD patterns of clay and Co_3O_4 -coated clay (a); cordierite and Co_3O_4 -coated cordierite (b).

II. 3. Surface area and porosity

The N₂ adsorption/desorption isotherms of M_clay and Co/M_clay as well as Co/M_Crd are displayed in Figure V-4. Although M_Crd was also subjected to the same analysis, no isotherm point could be determined by the apparatus, indicating the absence of detectable porosity in the cordierite. The M_clay sample exhibits a type IV isotherm and a hysteresis loop of H4 according to the IUPAC classification. The observed hysteresis is typically attributed to the capillary condensation of N₂ in the mesoporous structure. The isotherms of Co/M_Clay and Co/M_Crd samples present similar characteristics compared to the bare M_Clay, but exhibit lower quantity of adsorbed N₂. The fact that the capillary condensation region of Co/M_Clay becomes narrower than in the case of M_Clay might be ascribed to a fraction of Co₃O₄ crystallites filling the smaller pores of the clay thereby blocking the access of N₂. The measured specific surface areas (S_{BET}) of M_clay, Co/M_Clay and Co/M_Crd are (41.7 ± 0.3) , (17.47 ± 0.06) and (6.91 ± 0.01) m² g⁻¹, respectively. In addition, the total pore volume, determined from the amount of N₂ adsorbed at a relative pressure of 0.99, is rather higher for M_Clay ($0.0992 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) in comparison to Co/M_Clay ($0.0618 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) and Co/M_Crd ($0.0209 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

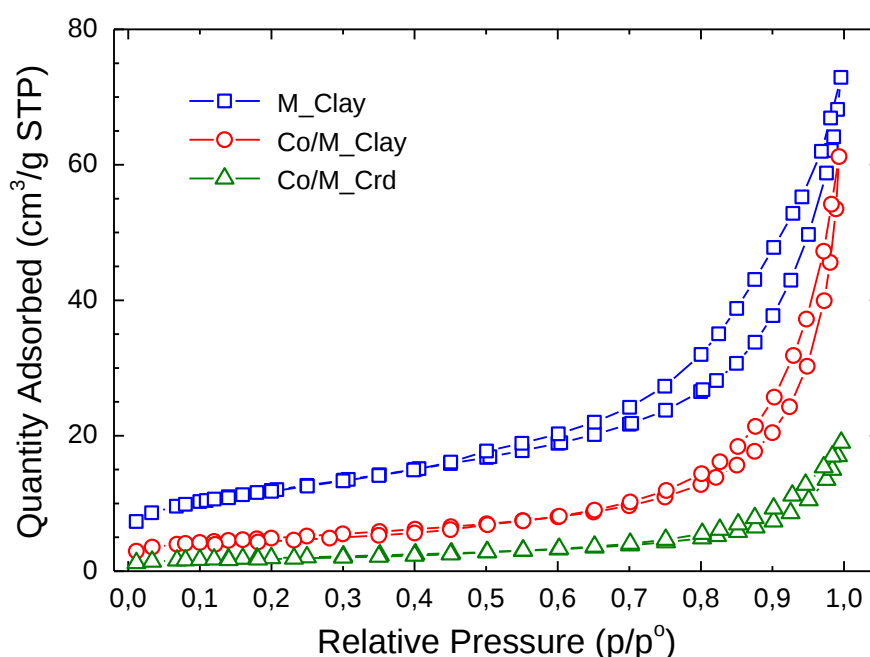


Figure V-4 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the clay monolith and both Co₃O₄-coated clay and cordierite monoliths.

It is worth noting that the contribution from the microporous volume seems to be insignificant since N₂ uptake at low relative pressures ($P/P^0 < 0.1$) is not very high. On the other

hand, a strong N₂ uptake at high relative pressures ($P/P^0 > 0.8$) was observed, confirming the presence of mesoporous structures in these solids. The determined microporous and mesoporous volumes are depicted in [Tableau V-2](#). Hence, the resulting average pore size values calculated using BJH (Barrett-Joyner-Halenda) method fit well in the mesopore size distribution. The pore size distribution is centered at 9.51, 14.14 and 12.09 nm for the M_Clay, Co/M_Clay and Co/M_Crd, respectively.

Tableau V-2 Textural parameters of M_Clay, Co/M_Clay, Co/M_Crd and M_Crd.

Solids	S _{BET} (m ² /g)	V _t ^a (cm ³ /g)	V _{meso} ^b (cm ³ /g)	S _{ext} ^c (m ² /g)	S _{mic} ^d (m ² /g)	V _{mic} ^e (cm ³ /g)	D _p ^f (nm)
M_Clay	41.7 (±0.3)	0.0992	0.0968	36.65	5.05	0.0024	9.51
Co/M_Clay	17.47 (±0.06)	0.0618	0.0606	15.49	1.98	0.0012	14.14
Co/M_Crd	6.91 (±0.01)	0.0209	0.0205	5.78	1.13	0.0004	12.09
M_Crd	n.d. ^g	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Note:^aV_t is the total pore volume; ^bV_{meso} stands for the mesoporous volume; ^cS_{ext} refers to the external specific surface; ^dS_{mic} is the specific micropore surface area; ^eV_{mic} is the microporous volume; ^fD_p refers to the pore diameter; ^gn.d. stands for not detectable.

II. 4. Catalytic activity measurements

The light-off curves of C₂H₂ and C₃H₆ over fine powder (P_Clay) and monolithic M_Clay are reported in [Figure V-5](#). The figure shows that the clay catalyst can enable complete conversion of C₂H₂ and C₃H₆ at 350 °C and 445 °C, respectively, regardless of the shape of the clay samples as long as the total mass is kept constant. Indeed, in our previous contribution dealing with the catalytic oxidation of *n*-butanol, the clay form (tablet, powder and monolith) was found to have no significant effect on its catalytic behavior under the investigated experimental conditions [39]. The blank experiments were conducted for both hydrocarbons to identify the temperature range where contributions from the gas phase or the surface reactions on the inner walls of the reactor are negligible. The presence of clay induces a significant catalytic effect highlighted by the large difference between the non-catalyzed and clay-catalyzed reactions, thus indicating its good catalytic potential. [Figure V-6](#) shows the superposition of normalized terms of light-off curves. The main products of the reaction were CO₂ and H₂O along with small quantities of CO. Further detailed product distributions as a

function of reaction temperature on the aforementioned catalysts can be found in the supplementary material ([Annexe 2](#)). It is worth noting that the measurements were repeated at least twice using both fresh and used samples and the uncertainty remains around ± 5 °C(see [Annexe 2](#)).

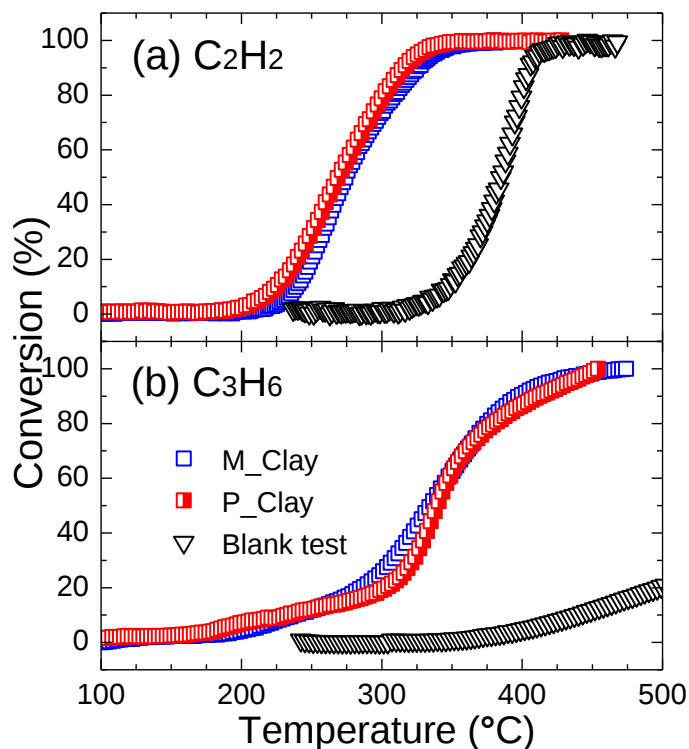


Figure V-5 Light-off curves of C_2H_2 (a) and C_3H_6 (b) oxidation over the same mass of powdered and monolithic clay as well as through an empty reactor.

The effect of the deposition of cobalt oxide was investigated using adjusted loadings ranging from 0.22 to 0.72 wt.%. The data displayed in the [Annexe 2](#) show that the loading has negligible impact on the light-off behavior. This indicates that it was in a saturation regime where only a fraction of the coating contributes to the catalytic activity. The subsequent experiments were limited to the use of 0.43 wt.% loading on clay and cordierite monolith samples, respectively, named Co/M_Cl and Co/M_Crd.

[Figure V-6\(a\)](#) shows that M_clay and Co/M_Cl exhibit comparable behavior with respect to C_2H_2 conversion, both being more active than Co/M_Crd. For the C_3H_6 oxidation, Co/M_Cl outperforms the non-coated clay monolith ([Fig. 6\(b\)](#)). It should be noted that, regardless of the catalyst used, C_2H_2 is being more reactive than C_3H_6 , which agrees with the results reported for total oxidation of hydrocarbons: $C_2H_2 > C_3H_6$ [40,41].

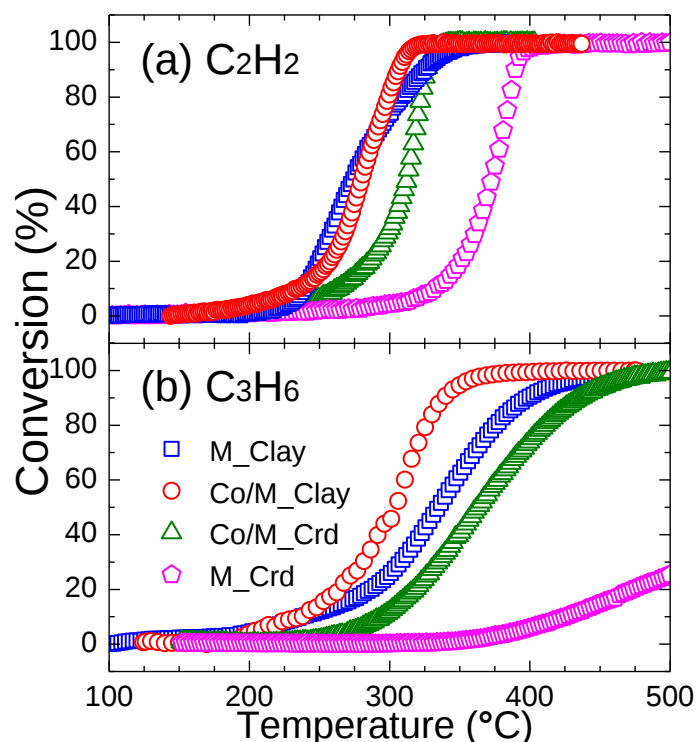


Figure V-6 Light-off curves of C_2H_2 (a) and C_3H_6 (b) oxidation over M_Clays, Co/M_Clays, Co/M_Crds and M_Crds.

The comparison of the catalytic performance was based on the values of the temperatures T_{10} , T_{50} and T_{90} extracted from light-off curves where the conversion corresponds to 10%, 50% and 90% of the fuel gas, respectively. As displayed in [Tableau V-3](#), T_{10} , T_{50} and T_{90} corresponding to C_2H_2 oxidation over M_clay are reached, respectively, at 239, 274 and 325 °C. Although Co/M_clay can reach 90 % conversion 19 °C lower than M_clay, the two systems were found to exhibit quite similar activity towards C_2H_2 oxidation. Moreover, Co/M_Crd presents a relatively lower activity as indicated by the increase of T_{10} , T_{50} and T_{90} values by, respectively, 29, 32 and 20 °C from oxidation on Co/M_clay. The effect of the deposition of cobalt oxide was investigated using adjusted loadings ranging from 0.22 to 0.72 wt.%. The data displayed in the [Annexe 2](#) show that the loading has negligible impact on the light-off behavior. This indicates that it was in a saturation regime where only a fraction of the coating contributes to the catalytic activity. The subsequent experiments were limited to the use of 0.43 wt.% loading on clay and cordierite monolith samples, respectively, named Co/M_Clays and Co/M_Crds.

Tableau V-3 Catalytic performance of the studied catalysts denoted by T₁₀, T₅₀ and T₉₀ (temperatures at which, respectively, 10%, 50% and 90% of the hydrocarbon conversion were achieved).

	C ₂ H ₂			C ₃ H ₆		
	T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀	T ₁₀	T ₅₀	T ₉₀
M_Clay	239	274	325	237	336	398
Co/M_Clay	235	280	306	238	302	339
Co/M_Crd	264	312	326	295	363	437
M_Crd	332	373	389	423	-	-

Figure V-6(b) shows that cobalt oxide leads to an increase in activity of the monolithic clay toward C₃H₆ oxidation. The T₅₀ decreased by 34 °C, while T₉₀ decreased by 59 °C. Moreover, Co/M_clay is noticed to clearly outperform the Co/M_Crd. This finding suggests the existence of a significant synergetic effect between natural clay and Co₃O₄ coatings, enhancing the catalytic performance, which is not the case when using the cordierite support. A subsequent comparison of the catalytic performance was made using the specific reaction rate calculated at 300 °C [42,43], as well as the apparent activation energies (*E_a*) extracted from Arrhenius-type plots of the light-off curves where less than 15 % of the hydrocarbon was converted [44]. The specific reaction rate of the hydrocarbon removal from the gas stream was calculated from the molar flow rate *F*₀ and the conversion achieved at 300 °C then normalized to the specific surface area using the following equation:

$$r_{300} = F_0 X_{(300^\circ\text{C})} / S_{\text{BET}} \text{ (mol m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{)} \quad (3)$$

Since cordierite support was shown to have no contribution to the catalytic behavior, no *r*₃₀₀ was calculated for M_Crd sample. As displayed in Figure V-7, M_Clay sample exhibits the lowest rate of C₂H₂ conversion, whereas coating with Co₃O₄ enhances the latter rate by approximately a factor of 3. Meanwhile, the *r*₃₀₀ measured for Co/M_Crd is comparable to the rate measured for Co/M_Clay. Although the rates calculated with respect to the C₃H₆ oxidation followed the same trend as abovementioned, they were found to be twice as low as the rates of C₂H₂ oxidation.

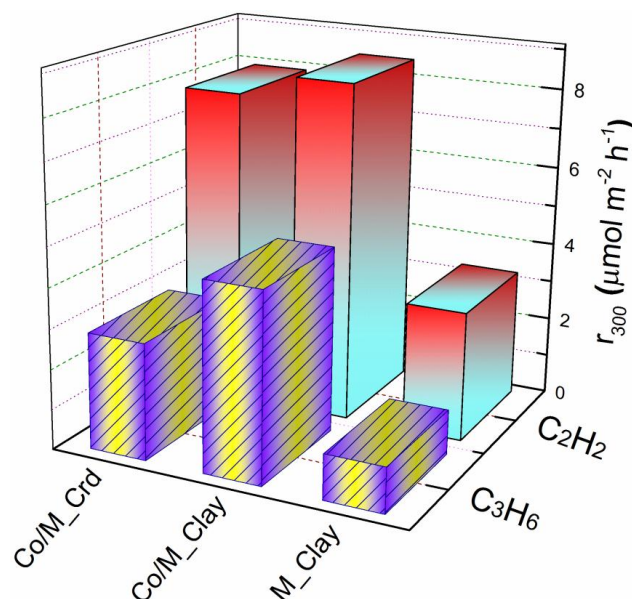


Figure V-7 Specific reaction rate of C_2H_2 and C_3H_6 oxidation reaction, calculated at 300 °C.

As shown in Figure V-8, Co/M_clay exhibits lower E_a than Co/M_Crd regardless of the hydrocarbon used, bringing to light the synergetic effect between Co_3O_4 thin film and the clay when used as support instead of cordierite. Although Co/M_Clay is more active toward C_3H_6 oxidation than M_Clay, the E_a calculated for the latter is lowered by around 16.9 kJ mol^{-1} . By contrast, though M_Clay exhibited similar catalytic performance toward C_2H_2 oxidation as compared to Co/M_Clay as previously observed, the calculated E_a is surprisingly much higher (124 ± 4) kJ mol^{-1} . This finding might be explained by the compensation effect [45].

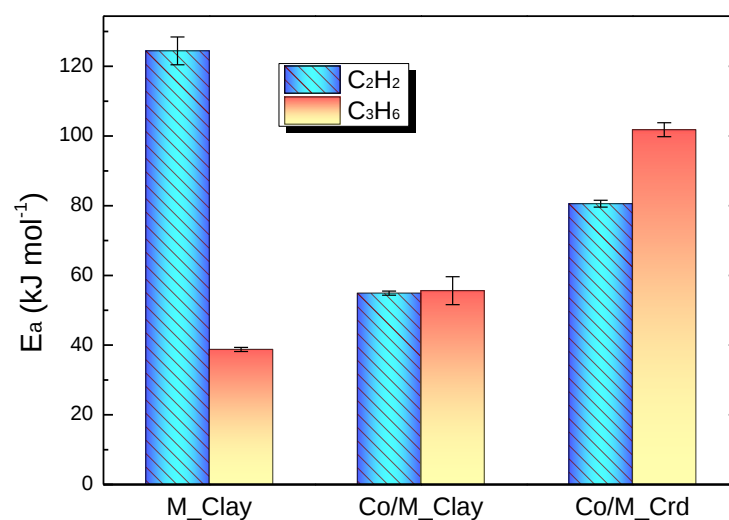


Figure V-8 Apparent activation energy calculated from data where conversion is less than 15% for C_2H_2 and C_3H_6 oxidation reaction.

So far, the above-discussed data strongly suggest the influence of the support nature on the behavior of the Co_3O_4 leading to favorable interaction between Co_3O_4 film and clay surface, causing the improvement in the mobility of surface oxygen of the film and thus increasing its catalytic performance [46], which is not the case of cordierite support favoring the formation of large particle size decreasing the catalytic performance of the Co_3O_4 [47].

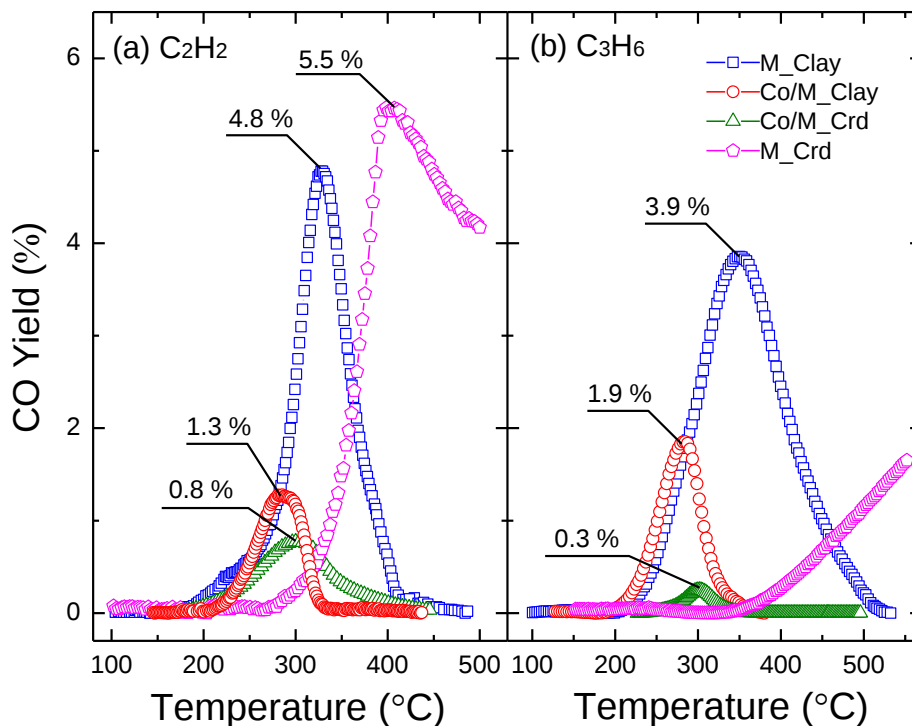


Figure V-9 CO yield during the oxidation of C_2H_2 (a) and C_3H_6 (b) over M_Cl, Co/M_Cl, Co/M_Crd and M_Crd.

Figure V-9 shows the profiles of the CO yield as a function of the reaction temperature. Although the CO is the only by-product produced in the oxidation process, its yield during the oxidation of C_2H_2 shows a maximum at 4.8 % for M_Cl, 1.3 % for Co/ M_Cl and 0.8 % for Co/M_Crd. In the case of C_3H_6 oxidation, M_Cl presented the highest CO yield of 3.9 %, followed by Co/M_Cl with a value of 1.9 % and the lowest yield was exhibited by Co/M_Crd with only 0.3 %. One way to explain the observed considerable CO yield exhibited by the oxidation over the clay catalyst is the inhibition of CO oxidation by the competing adsorption of C_2H_2 and C_3H_6 . This is presumably related to the surface affinity toward the hydrocarbons. Such behavior was reported by Y. Azizi et al [48], who observed that, in the presence of C_2H_2 , CO oxidation was strongly inhibited at the surface of several gold-based catalysts.

II. 5. Catalyst stability

Stability tests were performed using the M_Clay and Co/M_Clay catalysts. Due to the difference in reactivity, the samples were maintained during 9h under a stream of C_2H_2 and C_3H_6 at 270 °C and 340 °C, respectively. Results are displayed in Figure V-10. The conversion of C_2H_2 showed a decrease of 6.7% on M_clay after 500 minutes, while the conversion fell down from 33% to about 24% in the case of Co/M_Clay (Figure V-10 (a)). C_3H_6 conversion over Co/M_Clay catalyst decreased gradually from 90% to about 84%, meanwhile slightly decreased by 3% over M_Clay in the first 60 minutes and then sustained at 50 % (Figure V-10 (b)).

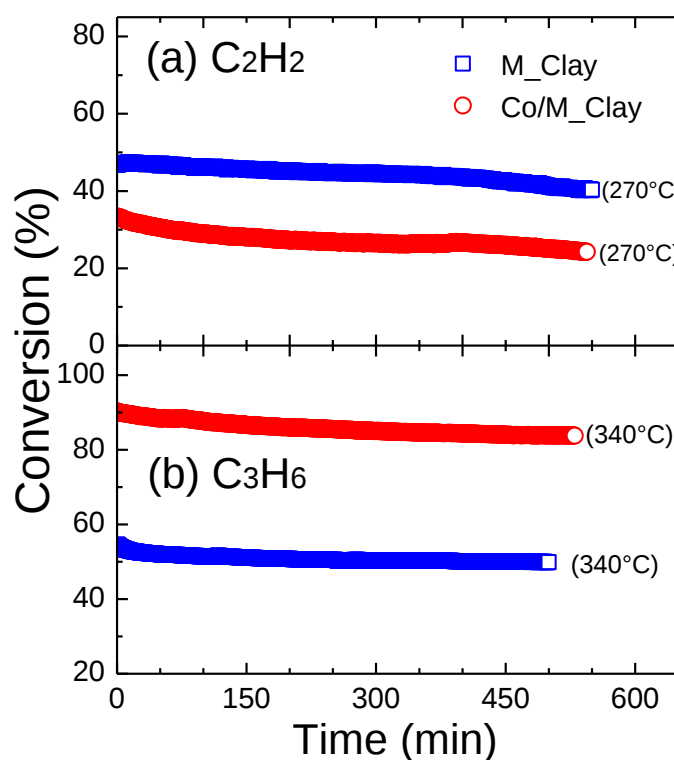


Figure V-10 C_2H_2 (a) and C_3H_6 (b) conversion as a function of time over M_Clay and Co/M_Clay catalysts.

II. 6. Kinetics

The remarkable performance exhibited by the uncoated clay monolith prompted us to carry out additional investigations in order to gain further insight into C_2H_2 and C_3H_6 oxidation reaction kinetics over this catalyst. For this purpose, the necessary preliminary tests were performed so as to check the experimental conditions to avoid the mass-transfer limitations. First, the effect of total flow rate on the conversion at constant space velocity was examined by checking whether the conversion varies by changing the gas flow rate, e.g. constant conversion

indicates that the system is not subjected to mass-transfer limitation [49,50]. Figure V-11 shows the plots of conversion variation as a function of total flow rate, at constant space velocity for oxidation of both C_2H_2 and C_3H_6 at different temperature. At lower temperatures ($T \leq 220$ °C), increasing the flow rate from 10 sccm to 60 sccm was found to have no significant effect on the conversion. However, increase of the total flow rate from 10 sccm to 15 sccm results in a slight increase of the conversion at relatively high temperatures ($T \geq 250$ °C). The curves tend to form a plateau for flow rates higher than 15 sccm, indicating that external mass-transfer effects can be negligible when working at 15 sccm or higher.

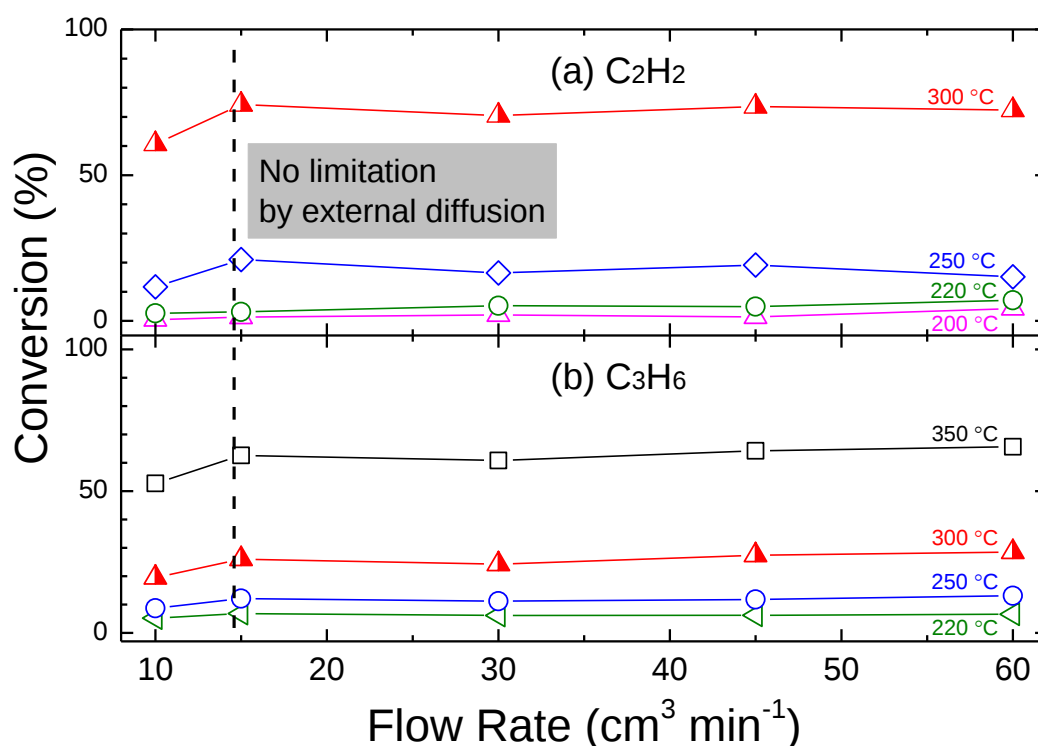


Figure V-11 Flow rate test: influence of the total flow rate on C_2H_2 (a) and C_3H_6 (b) conversion at a constant space time and at different temperatures over M_Clay.

Furthermore, the effect of space time on the conversion at different temperatures (Figure V-12), reveals an important influence of W/F on C_2H_2 and C_3H_6 conversion when W/F is lower than $55 g h mol^{-1}$, whilst beyond this value the plots become independent of W/F . Therefore, diffusion effects can be drastically neglected. Accordingly, the kinetics studies might be carried out under the suitable conditions determined above ($F = 15$ sccm and $W/F = 55 g h mol^{-1}$).

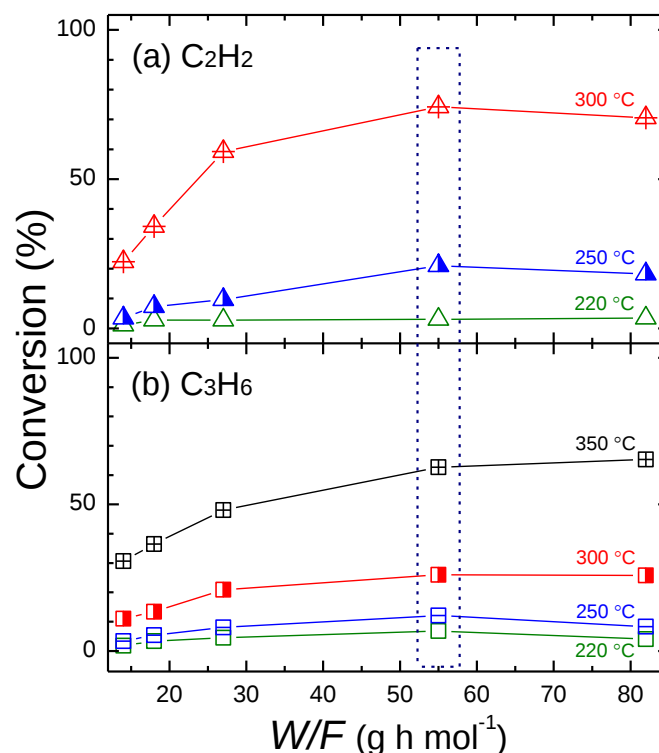


Figure V-12 C₂H₂ (a) and C₃H₆ (b) vs Space time at different temperatures.

Considering the oxygen concentration to be in excess, the rate expression can be simplified to a power law equation as follows:

$$r = k \cdot [HC]^\alpha \quad (3)$$

where k , $[HC]$ and α represent the kinetic rate constant, hydrocarbon concentration and reaction order, respectively.

The values of reaction order and kinetic rate constant were obtained from the plots of the reaction rate (at 300 °C) against the hydrocarbon concentration, then fitted using the above power law equation and are shown in Figure V-13. The fitting coefficient (R^2) value was in both cases at around 0.99, indicating that the experimental results were well represented by the power law model. However, the difference of orders found for C₂H₂ and C₃H₆ oxidation reactions might result from the difference in adsorption strength, since it is well known that C₂H₂ is characterized by its very strong adsorption property due to its high capacity as an electron donor [51]. Indeed, Y. Moro-Oka et al studied competitive oxidation of hydrocarbons over metal oxide and have established a sequence of adsorption strength as C₂H₂ > C₃H₆ [41]. Furthermore, they concluded that the reaction orders are as C₃H₆ > C₂H₂, which is in line with the results obtained in the current work.

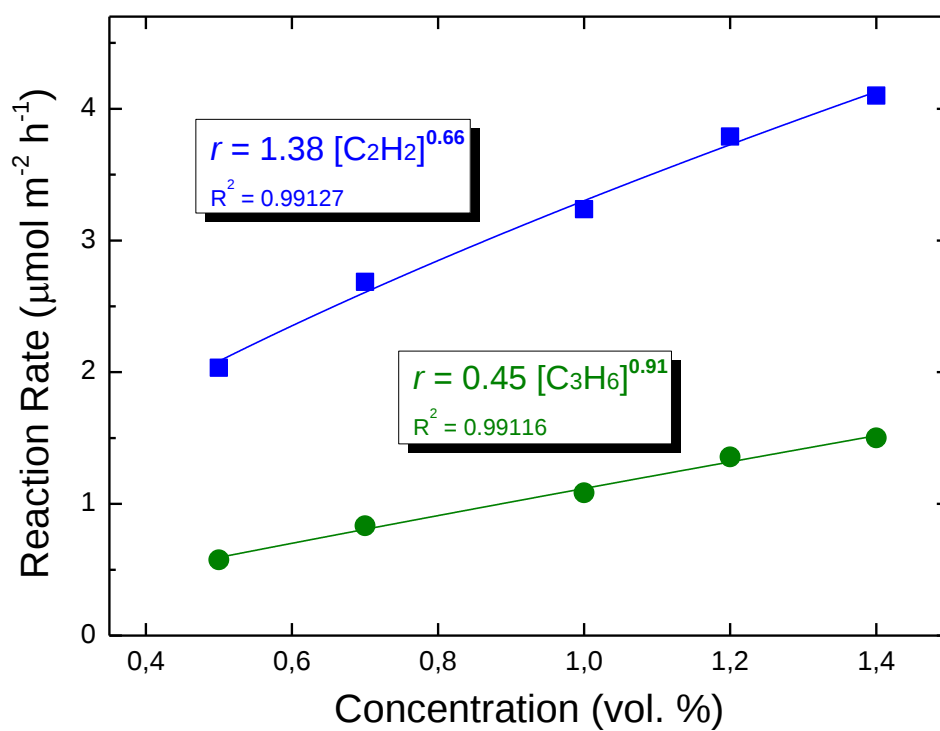


Figure V-13 Variation of C_2H_2 and C_3H_6 reaction rate over the clay monolith with concentration fitted with power law equation (R^2 is the correlation coefficient).

Conclusions

The results demonstrate that complete oxidation of unsaturated hydrocarbons such as C_2H_2 and C_3H_6 can be achieved over easily extruded clay monoliths below 360 °C and 460°C, respectively, yielding a maximum CO concentrations which do not exceed 5 % in the reaction products. The catalytic performance of the studied samples was tested under appropriate experimental conditions permitting to overcome the limitation of the contribution of mass-transfer and leading to reaction order of 0.66 and 0.91 with respect to C_2H_2 and C_3H_6 , respectively. The intrinsic catalytic properties of the clay were compared to supported cobalt oxide, which was successfully coated on both clay and cordierite monolithic substrates. Of interest, the higher catalytic performance exhibited by Co_3O_4 supported on clay monolith as compared to cordierite supported Co_3O_4 , is apparently due to a synergetic effect induced by the clay surface chemical composition. In addition, the specific reaction rate and the activation energy were calculated. Furthermore, the studied honeycomb clay monolith was found to maintain stable activity during 9 hours under the reactive stream. The obtained results confirmed the applicability of this clay as an efficient and economical catalyst and/or catalyst support for the oxidation of unsaturated hydrocarbons.

Références bibliographiques

- [1] M. Amann, M. Lutz, J. Hazard. Mater. 78 (2000) 41.
- [2] R.M. Heck, R.J. Farrauto, Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology, 1995.
- [3] S. Ojala, S. Pitkäaho, T. Laitinen, N. Niskala Koivikko, R. Brahmi, J. Gaálová, L. Matejova, A. Kuchеров, S. Päiväranta, C. Hirschmann, T. Nevanperä, M. Riihimäki, M. Pirilä, R.L. Keiski, Top. Catal. 54 (2011) 1224.
- [4] N. Bahlawane, Appl. Catal. B Environ. 67 (2006) 168.
- [5] F. Garin, M. Maamache, G. Schmerber, C. Demangeat, A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, Catal. Today 113 (2006) 178.
- [6] B. Yue, R. Zhou, Y. Wang, X. Zheng, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 5820.
- [7] L.F. Liotta, Appl. Catal. B Environ. 100 (2010) 403.
- [8] B. de Rivas, R. López-Fonseca, C. Jiménez-González, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Chem. Eng. J. 184 (2012) 184.
- [9] X. Chen, S. a. C. Carabineiro, S.S.T. Bastos, P.B. Tavares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, J. Environ. Chem. Eng. 1 (2013) 795.
- [10] B. Solsona, T.E. Davies, T. Garcia, I. Vázquez, A. Dejoz, S.H. Taylor, Appl. Catal. B Environ. 84 (2008) 176.
- [11] Y. Zhu, L. Yu, X. Wang, Y. Zhou, H. Ye, Catal. Commun. 40 (2013) 98.
- [12] D.M. Gómez, J.M. Gatica, J.C. Hernández-Garrido, G. a. Cifredo, M. Montes, O. Sanz, J.M. Rebled, H. Vidal, Appl. Catal. B Environ. 144 (2014) 425.
- [13] G. Groppi, W. Ibashi, E. Tronconi, P. Forzatti, Catal. Today 69 (2001) 399.
- [14] J.M. Gatica, H. Vidal, J. Hazard. Mater. 181 (2010) 9.
- [15] R.M. Heck, S. Gulati, R.J. Farrauto, Chem. Eng. J. 82 (2001) 149.
- [16] G. Cifredo, J.M. Gatica, S. Harti, H. Vidal, Appl. Clay Sci. 47 (2010) 392.
- [17] S. Harti, G. Cifredo, J.M. Gatica, H. Vidal, T. Chafik, Appl. Clay Sci. 36 (2007) 287.
- [18] H. Zaitan, D. Bianchi, O. Achak, T. Chafik, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 852.
- [19] I. Jarraya, S. Fourmentin, M. Benzina, S. Bouaziz, Chem. Geol. 275 (2010) 1.
- [20] F.G.E. Nogueira, J.H. Lopes, A.C. Silva, R.M. Lago, J.D. Fabris, L.C. a Oliveira, Appl. Clay Sci. 51 (2011) 385.
- [21] a. Aznárez, F.C.C. Assis, a. Gil, S. a. Korili, Catal. Today 176 (2011) 328.
- [22] L.. Gandía, M.. Vicente, a Gil, Appl. Catal. B Environ. 38 (2002) 295.
- [23] A. Pérez, M. Montes, R. Molina, S. Moreno, Appl. Clay Sci. 95 (2014) 18.
- [24] G. Mata, R. Trujillano, M. a. Vicente, C. Belver, M. Fernández-García, S. a. Korili, a. Gil, Appl. Catal. A Gen. 327 (2007) 1.
- [25] D. Li, C. Li, K. Suzuki, Appl. Clay Sci. 77-78 (2013) 56.
- [26] S. Sharma, M.S. Hegde, R.N. Das, M. Pandey, Appl. Catal. A Gen. 337 (2008) 130.
- [27] T. Li, H. Ogawa, Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng. 223 (2009) 673.
- [28] J. a. Gómez-Cuaspud, M. Schmal, Appl. Catal. B Environ. 148 (2014) 1.
- [29] S. Zuo, F. Liu, J. Tong, C. Qi, Appl. Catal. A Gen. 467 (2013) 1.
- [30] T. Chafik, S. Harti, G. Cifredo, J.M. Gatica, H. Vidal, J. Hazard. Mater. 170 (2009) 87.

- [31] M. Hajjaji, H. Mezouari, Appl. Clay Sci. 51 (2011) 507.
- [32] C. Sadik, I.-E. El Amrani, A. Albizane, New J. Glas. Ceram. 03 (2013) 59.
- [33] B.G. Davey, J.D. Russell, M.J. Wilson, Geoderma 14 (1975) 125.
- [34] B.C. Deb, J. Soil Sci. 1 (1950) 212.
- [35] P.D. Krynine, Trans. N. Y. Acad. Sci. 11 (1949) 60.
- [36] Y.-J. Kwon, B.-H. Lee, J. Ceram. Soc. Japan 122 (2014) S1.
- [37] S. Farhadi, J. Safabakhsh, P. Zaringhadam, J. Nanostructure Chem. 3 (2013) 69.
- [38] G. Laugel, J. Arichi, M. Molière, a. Kiennemann, F. Garin, B. Louis, Catal. Today 138 (2008) 38.
- [39] Z.Y. Tian, T. Chafik, M. Assebban, S. Harti, H. Vidal, J.M. Gaticac, G.A. Cifredoc, N. Bahlawane, P. Mountapmbeme Kouotou, K. Kohse-Höinghaus, Appl. Energy 108 (2013) 528.
- [40] Z.Y. Tian, N. Bahlawane, F. Qi, K. Kohse-Höinghaus, Catal. Commun. 11 (2009) 118.
- [41] Y. Moro-Oka, Y. Morikawa, A. Ozaki, J. Catal. 7 (1967) 23.
- [42] L.F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, G. Marci, L. Retailleau, a. Giroir-Fendler, Appl. Catal. A Gen. 347 (2008) 81.
- [43] S. Cimino, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 6670.
- [44] N. Bahlawane, E. Fischer Rivera, K. Kohse-Höinghaus, A. Brechling, U. Kleineberg, Appl. Catal. B Environ. 53 (2004) 245.
- [45] A. Baylet, C. Capdeillayre, L. Retailleau, J.L. Valverde, P. Vernoux, A. Giroir-Fendler, Appl. Catal. B Environ. 102 (2011) 180.
- [46] L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello, Appl. Catal. B Environ. 66 (2006) 217.
- [47] R. Xie, C. Wang, L. Xia, H. Wang, T. Zhao, Y. Sun, Catal. Letters 144 (2014) 516.
- [48] Y. Azizi, C. Petit, V. Pitchon, J. Catal. 269 (2010) 26.
- [49] M.F. Gomez, L. a Arrua, M.C. Abello, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 3468.
- [50] C. Perego, Catal. Today 52 (1999) 133.
- [51] A.M. Gabelnick, A.T. Capitano, S.M. Kane, J.L. Gland, D.A. Fischer, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 143.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse avait pour objectif global de contribuer au projet de valorisation des ressources naturelles via l'élaboration de matériaux catalytiques à base d'une argile naturelle extrudée sous forme de monolithe type nid d'abeille pour application dans l'oxydation totale des polluants atmosphériques (monoxyde de carbone, méthane et composés organiques volatils). L'approche suivie comportait comme premier objectif la caractérisation de ce matériau argileux sur le plan physico-chimique, minéralogique et texturale.

La composition chimique, déterminée par fluorescence X (XRF), a montré que les principaux constituants sont SiO_2 (58,5%) et Al_2O_3 (23,9%) avec une teneur en Fe_2O_3 relativement élevée d'environ 11,1%.

La caractérisation minéralogique du matériau argileux par des méthodes classiques (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge) a permis de déterminer sa composition en minéraux argileux et non-argileux. L'argile est constituée de trois minéraux argileux, identifiés pour être Illite, Kaolinite et Vermiculite et le quartz comme impureté cristalline majeure.

La surface spécifique déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K par la méthode de BET donne une valeur de l'ordre de $41,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ associée à un réseau de porosité essentiellement mésoporeux.

L'observation morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB) montre que cette argile est constituée d'une agglomération de particules de tailles hétérogènes et de formes irrégulières.

Une étude de l'oxydation catalytique de trois polluants, le monoxyde de carbone, le méthane et l'éthanol a été menée en considérant le taux de conversion et la sélectivité de la réaction. Le seul sous-produit détecté durant l'oxydation des trois composés était le CO , en plus de l'acétaldéhyde dans le cas de l'éthanol. Globalement, une conversion totale et une sélectivité en CO_2 de 100 % ont pu être atteintes dans tous les cas.

Des essais sur un réacteur vide ont ensuite été menés pour mettre en évidence l'apport catalytique lié à l'utilisation du monolithe d'argile. Les résultats indiquent que, indépendamment du type de composé traité, les conversions obtenues avec un processus catalytique faisant appel au monolithe d'argile sont nettement meilleures que celles obtenues avec le processus thermique (non-catalytique). L'utilisation du monolithe d'argile permet donc de limiter considérablement l'apport énergétique.

Les résultats obtenus dans le troisième chapitre mettent en évidence des comportements très différents de 17 composés polluants lors de leur oxydation totale en température programmée en présence du monolithe d'argile. Il en ressort plusieurs observations intéressantes selon le composé étudié :

Dans le cas des alcanes, la réactivité semble être entièrement gouvernée par la capacité de ces molécules à subir une première étape de rupture de la liaison C-H la plus faible. Ceci a été mis en évidence par l'étude de l'oxydabilité du méthane et du propane en faisant le lien avec l'énergie de dissociation de leur plus faible liaison C-H.

L'étude des hydrocarbures insaturés (acétylène, propène et n-butène) a montré qu'une molécule présentant une fonctionnalité telle que la présence d'une double liaison avait finalement un comportement très différent de celui d'un alcane. Son oxydabilité est apparemment gouvernée par la force d'adsorption de la double liaison. Celle-ci est assez élevée dans le cas de la triple liaison de l'acétylène.

L'étude des composés oxygénés (acétone, méthanol, éthanol, propanol, butanol et éther diméthylque) a montré que la présence d'un groupement carbonyle dans une structure hydrocarbonée de type aliphatique bouleverse la réactivité de cette molécule.

Ainsi, il semble qu'une adsorption à travers la double liaison carbonyle avec des espèces se comportant comme des acides de Lewis (Al^{3+} , Fe^{3+} et Fe^{2+}), modifie la force des liaisons voisines ce qui a pour effet d'en favoriser la rupture, tel dans le cas de l'acétone qui a été complètement oxydé à seulement 271 °C. En ce qui concerne les alcools, il a été trouvé que, indépendamment de la longueur de la chaîne carbonique, ils ont tous presque la même réactivité par rapport à la surface de l'argile. En outre, la formation de l'aldéhyde correspondant, en plus de CO, à des taux de conversion intermédiaires suggère un mécanisme réactionnel commun où l'étape déterminante serait l'interaction du groupement hydroxyle de l'alcool avec le site actif. Ce dernier est suspecté être un site de type acide de Lewis (Al^{3+} , Fe^{2+} et Fe^{3+}) qui favorisent une réaction parallèle selon laquelle l'alcool subit une déshydrogénation à basses températures pour donner lieu à l'aldéhyde correspondant.

Le cas de l'éther diméthylque est curieusement intéressant car, parmi tous les composés oxygénés étudiés, sa réaction d'oxydation s'amorce à une température nettement supérieure ($T_{10} = 265$ °C). En revanche, une fois démarrée, son comportement devient très sensible à la température.

L'étude des composés aromatiques a permis de montrer que les composés aromatiques chlorés (i. e. chlorobenzène et 1,2 dichlorobenzène) sont légèrement plus difficiles à oxyder que les aromatiques méthylés (i. e. toluène et o-xylène). Le benzène constitue un état

intermédiaire entre les deux types de composés, il s'oxyde assez aisément par rapport à ses homologues substitués au chlore mais plus difficilement par rapport à ceux substitués au méthyle. Ceci nous a permis de suggérer que l'activation de ces composés aromatiques à la surface de l'argile procède probablement via une adsorption plane du noyau aromatique par une liaison π suivie de l'interruption de l'aromaticité.

En effet, l'examen de la nature de substituants du noyau aromatique a montré que si ce groupement est de nature donneur d'électrons (effet inductif donneur), le composé aromatique devient aisément destructible (cas du toluène). Ce que nous avons interprété comme la conséquence d'une déstabilisation due à l'augmentation de la densité électronique au niveau du noyau aromatique.

L'effet du nombre de substituants méthyles sur le noyau benzénique a permis de montrer qu'une substitution de plus induit une légère différence de comportement par rapport au composé monosubstitué, due également à l'accroissement de la densité électronique sous l'influence des effets inductifs des deux groupements méthyle (cas de l'*o*-xylène).

En revanche, il paraît que la présence d'un groupement attracteur d'électrons (par effet inductif négatif) tel que le chlore, apporte une certaine résistance à l'oxydation. Ainsi, dans le cas du chlorobenzène, il semble que la présence du chlore a pour effet de diminuer la densité électronique au niveau du noyau aromatique ce qui permet de le stabiliser et devient, par conséquent, difficilement destructible. Lorsque le nombre de substituant chloré augment (cas de 1,2 dichlorobenzène), le cycle benzénique tend à devenir légèrement plus réfractaire à l'oxydation, grâce à l'agencement de l'effet attracteur des deux substituants en chlore.

Enfin, des interprétations, même si légèrement spéculatives, des phénomènes d'interaction chimique pouvant être impliqués durant le processus d'oxydation des différents composés ont pu être proposés dans cette étude. Par ailleurs, il semble que la force d'adsorption des hydrocarbures peut jouer un rôle prépondérant dans la majorité de cas, ce qui est en bon conformité avec le comportement qualitative dite de "volcan" qui décrit la relation entre la force d'adsorption d'une espèce et sa réactivité.

Le deuxième objectif de cette thèse était de viser une valorisation encore plus accrue du monolithe d'argile, au regard des propriétés mécaniques et texturales qu'il offre, via une utilisation comme support d'une autre phase active (Co_3O_4) à l'instar de son homologue commercial à base de la cordiérite. Pour cela, des catalyseurs à base de Co_3O_4 déposé sur le monolithe d'argile et un monolithe en cordiérite (pour servir de référence) ont été préparés en utilisant la technique de dépôt chimique en phase vapeur à injection liquide pulsée (PSE-CVD).

Les catalyseurs ainsi préparés ont été testés dans la réaction d'oxydation catalytique de l'acétylène et du propène.

Une couche de Co_3O_4 a été déposée avec succès sur les monolithes d'argile (Co/M_Clay) et de cordiérite (Co/M_Crd). L'analyse par DRX de cette couche déposée a bien permis de confirmer qu'il s'agit bien d'une phase cubique spinelle de Co_3O_4 . La caractérisation texturale a indiqué que le dépôt de Co_3O_4 a diminué la surface spécifique du support argileux qui passe de 41,7 à 17,4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Le volume microporeux passe de 0,0024 à 0,0012 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Cette baisse est peut être due au blocage des pores par des petites cristallites de Co_3O_4 .

Cependant, il s'est avéré que d'autres paramètres opératoires peuvent également intervenir dans la mesure de l'activité catalytique, en particulier la forme de l'argile, le débit de l'effluent, la vitesse spatiale et la concentration du polluant. L'étude de l'influence des paramètres opératoires sur les performances des catalyseurs a ainsi été effectuée en considérant l'oxydation de l'acétylène et le propène en présence du M_Clay. Les résultats indiquent que la réaction n'est pas sujette à un phénomène de limitation diffusionnelle dans ce domaine de conditions expérimentales.

De plus, l'utilisation de l'argile extrudée sous forme de monolithe n'a pas entraîné dans notre cas une amélioration significative des performances catalytiques (ni une diminution d'ailleurs). Les activités spécifiques sont du même ordre de grandeur sur monolithe que sur l'argile en poudre. Cette observation s'explique par le fait que les tests catalytiques présentés dans ce manuscrit sont effectués à l'échelle du laboratoire avec des débits faibles (15 ml min^{-1}).

Par la suite, les performances catalytiques des catalyseurs ainsi élaborés ont été, tout d'abord, évaluées en considérant les courbes de conversion de l'acétylène et le propène, puis comparées en se basant sur les valeurs de T_{10} , T_{50} , T_{90} et l'énergie d'activation ainsi que la vitesse spécifique de la réaction comme critères de comparaison.

À l'issue de cette étude comparative, il en ressort que le Co_3O_4 supporté sur l'argile présente une activité supérieure au cas où il est supporté sur la cordiérite, mettant ainsi en lumière l'effet favorable du monolithe d'argile quand utilisé en tant que support. Ce résultat permet de montrer l'existence d'un effet de synergie marqué lors de l'emploi de M_Clay comme support de Co_3O_4 .

D'autre part, en comparant le Co/M_Clay avec le monolithe non revêtu (M_Clay), il est clair que ce dernier présente une performance qui dépasse remarquablement celle de Co/M_Clay vis-à-vis l'oxydation du propène, alors que dans le cas de l'oxydation de l'acétylène leurs performances sont assez comparables. Ceci montre, encore une fois, que les performances de

ce système sont très encourageantes, même si sont pas à la hauteur des catalyseurs commerciaux.

Finalement, au cours d'un test de durabilité sous flux de mélange réactionnel en fonction du temps, les deux catalyseurs ont maintenu une bonne stabilité au bout d'une durée de 9h.

Recommandations et Perspectives

À l'issue de ce travail basé sur les résultats d'études exploratoires, beaucoup de questions restent encore non résolues. Des études complémentaires doivent donc être menées pour affiner les interprétations que nous avons données à certains phénomènes ou mécanismes.

Il serait intéressant d'affiner l'étude de la structure de l'argile constituant ce monolithe, notamment pour évaluer l'acidité et/ou la basicité à la surface et d'en préciser la nature et la force ainsi que le nombre de site présent. Dans la même idée, pour une meilleure compréhension du rôle du fer contenu dans l'argile, il faudrait pouvoir vérifier sa nature (oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde) et sa fonction catalytique (active, promoteur ou spectateur).

Les résultats obtenues dans l'étude de l'oxydation catalytique des différentes familles de composés organiques s'avèrent d'être intéressantes et méritent d'être approfondies. Il serait donc appréciable de proposer un modèle cinétique ou mécanistique pour chaque composé en se basant sur des données plus pertinentes.

Il serait également approprié de s'approcher des conditions réelles rencontrées dans les installations industrielles en employant un flux contenant un mélange de deux ou plusieurs composés et d'en étudier l'effet sur les performances globales de nos catalyseurs.

-Il serait souhaitable de caractériser la phase active déposée (Co_3O_4) par spectroscopie de photoélectrons (XPS). Cette technique permettra de déterminer les concentrations des constituants en surface et même de suivre leur évolution en fonction des conditions thermiques ou atmosphériques.

Les travaux relatifs à l'utilisation du monolithe d'argile comme support de Co_3O_4 ont révélé un impact notable sur les performances de cet oxyde. Il serait ainsi pertinent d'étudier la nature de l'interaction argile/ Co_3O_4 et également le mécanisme de cette synergie.

Dans l'idée d'optimiser d'avantage notre catalyseur monolithique, des méthodes de traitement spécifiques pourraient être envisagées, comme activation par acide ou encore par intercalation d'autres espèces actives à l'intérieur de la structure poreuse du matériau. Celle-ci donnerait la possibilité d'allier l'efficacité de l'argile traitée et les avantages offerts par la structure monolithique facilement obtenue par extrusion.

En Générale, les argiles naturelles sont utilisées dans des procédés de traitement des effluents gazeux afin de retenir et de piéger les composés toxiques via un processus d'adsorption dans leur réseau poreux. L'emploi de ce genre de matériau, extrudé sous forme d'une structure monolithique, dans les catalyseurs d'oxydation permettra de tirer profit de cette

capacité de rétention pour améliorer les performances de ces systèmes. Par exemple, lors du démarrage à froid, le catalyseur automobile n'est pas suffisamment chaud pour oxyder les hydrocarbures et le CO. En adoptant cette formulation, ces polluants vont donc s'adsorber sur l'argile. À plus haute température, ils seront désorbés puis oxydés.

Enfin, les performances catalytiques du monolithe d'argile révélées dans ce travail permettraient également d'envisager son utilisation dans divers applications, allant de production de l'énergie (par combustion catalytique du biogaz) jusqu'à des procédés de synthèse en chimie fine ou pharmaceutique en passant par les systèmes d'épuration des gaz d'échappement automobiles

Liste des figures

Figure I-1 Cycle de Chapman (a) normal et (b) modifié par la présence de COVs.....	19
Figure I-2 Domaines d'application des différentes techniques de traitement des effluents gazeux [12].	20
Figure I-3 Diagramme d'énergie illustrant le chemin réactionnel au cours d'une réaction chimique avec et sans catalyseur [36].	23
Figure I-4 Etapes d'une réaction biomoléculaire en catalyse hétérogène.....	23
Figure I-5 Activité spécifique dans l'oxydation de propène en fonction de l'enthalpie de formation de l'oxyde (rapportée à un atome d'oxygène). La valeur de ΔH_0 représente la force de la liaison métal- oxygène).	26
Figure I-6 Caractéristiques géométriques d'un substrat monolithique type nid d'abeille.	34
Figure I-7 Représentation schématique d'un catalyseur monolithique type nid d'abeille [147].	34
Figure I-8 Photo de monolithes a) céramiques et b) métalliques.	35
Figure II-1 Étapes de fabrication du monolithe nid d'abeille à base d'argile.	51
Figure II-2 (a) Photo d'un monolithe d'argile type nid d'abeilles, (b) vue transversale.	52
Figure II-3 (a) Photographie d'un bloc monolithique en cordiérite commercial, et (b) une carotte découpée en petits dimensions.	52
Figure II-4 Photo d'ensemble du dispositif expérimentale PSE-CVD utilisé pour le dépôt de couche mince de Co_3O_4 sur monolithe.	53
Figure II-5 a) Image photographique de l'injecteur employée, b) regard de près des quatre ouvertures à l'extrémité de l'injecteur	55
Figure II-6 Représentation schématique du réacteur PSE-CVD.	55
Figure II-7 Représentation schématique du montage expérimentale dédié à l'étude de la performance catalytique des monolithes.	57
Figure II-8 Photo d'ensemble du banc d'essais catalytiques mis au point au laboratoire LGCVR.....	58
Figure II-9 Photographie de a) microseringue en verre, b) pousse-seringue.	62
Figure II-10 Image photographique du réacteur en acier inoxydable.	63
Figure II-11 Photo des enregistreurs de température utilisés, a) Voltcraft K204, et b) Greisinger GMH3250.	64
Figure II-12 Spectres IR typiques de différentes molécules étudiées et la région spectrale intégrée (en hachurée).....	67
Figure III-1 Spectre d'absorption infrarouge obtenue pour l'argile étudiée.	76

Figure III-2 Diffractogramme des rayons X et distances basales (coin supérieur droit) déterminées pour les minéraux présents dans l'argile étudiée.....	78
Figure III-3 Diffractogrammes de l'argile analysés à différentes températures.	79
Figure III-4 Micrographies au MEB de l'argile à a) grande et b) petite échelle.	80
Figure III-5 Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K obtenu pour l'argile étudiée.	81
Figure III-6 Évolution des spectres infrarouges prélevés (région 1800-2600 cm^{-1}) en fonction de la température, en 3D (a) et en mappage de couleur (b).	82
Figure III-7 Évolution du taux de conversion de CO en fonction de la température du réacteur en présence et en absence d'une carotte de M_Clay.	83
Figure III-8 Évolution des spectres infrarouges analysés à la sortie du réacteur durant l'oxydation de CH_4 sur M_Clay.	86
Figure III-9 Mappage en couleur de l'évolution de l'intensité des bandes d'absorption des espèces présentes durant l'oxydation de CH_4 sur M_Clay.	86
Figure III-10 Profils des espèces produites durant la réaction d'oxydation de CH_4 en présence de M_Clay.	87
Figure III-11 Conversion de CH_4 et sélectivité en CO et CO_2 en fonction de la température du réacteur contenant 1 g de M_Clay.	88
Figure III-12 Comparaison des courbes de «light-off» obtenues pour la réaction du mélange CH_4/O_2 en présence et en absence de M_Clay.	89
Figure III-13 Écarts de température entre les courbes de light-off obtenues pour l'oxydation catalytique de l'éthanol sur M_Clay et en phase homogène (réacteur vide).	92
Figure III-14 Profils d'évolution de différentes espèces carbonées durant l'oxydation catalytique de l'éthanol sur le M_Clay.	93
Figure III-15 Sélectivité en espèces carbonées en fonction du taux de l'éthanol converti.	94
Figure III-16 Mécanisme parallèle proposé par Golodet et al pour l'oxydation totale d'un alcool primaire.....	96
Figure III-17 Schéma réactionnel proposé pour la formation parallèle des (sous-) produits carbonés lors de l'oxydation catalytique de l'éthanol sur M_Clay.	96
Figure IV-1 Schematic representation of the experimental set-up used for the catalytic tests.	110
Figure IV-2 Light-off curves of CO, methane and propane oxidation reactions over M_Clay.	113
Figure IV-3 Light-off curves of unsaturated hydrocarbons (acetylene, propene and n-butene) complete catalytic oxidation over M_Clay.	113
Figure IV-4 Light-off curves of oxygenated hydrocarbons catalytic oxidation over M_Clay.....	114
Figure IV-5 Catalytic oxidation profiles of aromatics over M_Clay.	115

Figure V-1 Schematic illustration of the experimental CVD reactor facility.	131
Figure V-2 XRD analysis of the clay (M_Clay) and the assignment of the reflexes to the identified phases based on ICDD database.	134
Figure V-3 XRD patterns of clay and Co ₃ O ₄ -coated clay (a); cordierite and Co ₃ O ₄ -coated cordierite (b).	135
Figure V-4 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the clay monolith and both Co ₃ O ₄ -coated clay and cordierite monoliths.	136
Figure V-5 Light-off curves of C ₂ H ₂ (a) and C ₃ H ₆ (b) oxidation over the same mass of powdered and monolithic clay as well as through an empty reactor.	138
Figure V-6 Light-off curves of C ₂ H ₂ (a) and C ₃ H ₆ (b) oxidation over M_Clay, Co/M_Clay, Co/M_Crd and M_Crd.	139
Figure V-7 Specific reaction rate of C ₂ H ₂ and C ₃ H ₆ oxidation reaction, calculated at 300 °C.	141
Figure V-8 Apparent activation energy calculated from data where conversion is less than 15% for C ₂ H ₂ and C ₃ H ₆ oxidation reaction.	141
Figure V-9 CO yield during the oxidation of C ₂ H ₂ (a) and C ₃ H ₆ (b) over M_Clay, Co/M_Clay, Co/M_Crd and M_Crd.	142
Figure V-10 C ₂ H ₂ (a) and C ₃ H ₆ (b) conversion as a function of time over M_Clay and Co/M_Clay catalysts.	143
Figure V-11 Flow rate test: influence of the total flow rate on C ₂ H ₂ (a) and C ₃ H ₆ (b) conversion at a constant space time and at different temperatures over M_Clay.	144
Figure V-12 C ₂ H ₂ (a) and C ₃ H ₆ (b) vs Space time at different temperatures.	145
Figure V-13 Variation of C ₂ H ₂ and C ₃ H ₆ reaction rate over the clay monolith with concentration fitted with power law equation (R ² is the correlation coefficient).	146

Figures des annexes

Figure A1-1 Représentation schématisée d'un microscope électronique à balayage.	168
Figure A1- 2 Schéma de la diffraction des rayons X selon les plans réticulaires.	169
Figure A1- 3 Représentation schématisée d'un diffractomètre	170
Figure A1- 4 Énergie de liaison interatomique d'une molécule diatomique (les niveaux d'énergie sont représentés par des traits horizontaux).	171
Figure A1- 5 Schématisation des modes de vibrations internes.	173
Figure A1- 6 Classement par l'IUPAC des isothermes d'adsorption/désorption physique.	174
Figure A1- 7 Classement par l'IUPAC des boucles d'hystérésis.	177

Figure A2- 1 N ₂ adsorption/desorption isotherms of the prepared Co/M_Clay samples with different Co ₃ O ₄ loadings*	184
Figure A2- 2 Conversion of C ₂ H ₂ (a) and C ₃ H ₆ (b) as a function of temperature on three different heating runs performed over M_Clay sample.	185
Figure A2- 3 Light-off curves and CO molar fraction at the output of the reactor during catalytic oxidation of C ₂ H ₂ over Co/M_Clay with different Co ₃ O ₄ loading.	185
Figure A2- 4 Detailed production profiles of C ₂ H ₂ oxidation reaction over all the prepared catalysts along with cordierite monolith and through empty reactor.....	186
Figure A2- 5 Light-off curve and CO concentration in the outlet stream versus temperature in the course of C ₃ H ₆ oxidation over differently loaded Co/M_Clay samples.	187
Figure A2- 6 Detailed production profiles at the outlet during C ₃ H ₆ oxidation over all the prepared catalysts and cordierite monolith in addition to a blank test.	188

Liste des tableaux

Tableau I-1 Principaux COV: VLE et effets sur la santé humaine.	18
Tableau I-2 Technologies de traitement des rejets atmosphériques de COV.....	21
Tableau I-3 Vue d'ensemble de quelques catalyseurs à base de métaux nobles comme phases actives supportés pour l'oxydation des hydrocarbures.	27
Tableau I-4 Catalyseurs à base d'oxydes métalliques utilisés dans les réactions d'oxydation de quelques hydrocarbures.	30
Tableau I-5 Propriétés physiques de matériaux de supports monolithiques	36
Tableau II-1 Caractéristiques géométriques de nouveau et ancien monolithe extrudé.	50
Tableau II-2 Caractéristiques géométriques du monolithe commercial utilisé.	53
Tableau II-3 Propriétés physico-chimiques de diacétylacétonate de cobalt (Co(acac) ₂).....	54
Tableau II-4 Conditions opératoires adoptées pour le dépôt de Co ₃ O ₄	56
Tableau II-5 Propriétés physico-chimiques caractéristiques des polluants étudiés.	59
Tableau II-6 Conditions opératoires de prétraitement et du test d'oxydation catalytique.	66
Tableau III-1 Composition élémentaire de l'argile, en pourcentage massique, déterminée par fluorescence X.....	75
Tableau III-2 Composition minéralogique de l'argile étudiée.	79
Tableau III-3 Caractéristiques texturales de l'argile étudiée.	81
Tableau III-4 Comparaison des valeurs de T ₁₀ , T ₅₀ et T ₉₀ obtenues pour le M_Clay avec celles de quelques catalyseurs rapportés dans la littérature.	84
Tableau III-5 Comparaison, à base des valeurs de T ₁₀ , T ₅₀ et T ₉₀ , de M_Clay avec quelques catalyseurs de la littérature vis- à-vis de l'oxydation de CH ₄	91
Tableau III-6 Valeurs de T ₁₀ , T ₅₀ et T ₉₀ pour les tests d'oxydation de l'éthanol sur M_Clay et en réacteur vide.....	92
Tableau IV-1 Main characteristics of the used M_Clay honeycomb monolith.....	109
Tableau IV-2 T ₁₀ , T ₅₀ ,T ₉₀ values, apparent activation energies (E _{appa}) and by-products detected during the oxidation processes.....	112
Tableau V-1 Chemical analysis of the studied clay by X-ray fluorescence.	134
Tableau V-2 Textural parameters of M_Clay, Co/M_Clay, Co/M_Crd and M_Crd.....	137
Tableau V-3 Catalytic performance of the studied catalysts denoted by T ₁₀ , T ₅₀ and T ₉₀ (temperatures at which, respectively, 10%, 50% and 90% of the hydrocarbon conversion were achieved).	140

Annexe 1

Annexe 1

Techniques d'analyses et de caractérisations

Tables des matières

I. Analyses chimiques par spectrométrie de fluorescence X	168
II. Microscopie électronique à balayage.....	168
III. Diffraction des rayons X	169
IV. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	171
IV. 1. Principe de la spectroscopie IR.....	171
IV. 2. Modes de vibration	172
IV. 3. Préparation de pastille pour analyse IRTF d'un échantillon solide	173
V. Adsorption/désorption d'azote à 77K.....	173
V. 1. Détermination de la surface spécifique : méthode BET	175
V. 2. Détermination de la surface spécifique externe : méthode « t »	176
V. 3. Détermination de la mésoporosité : méthode BJH.....	177

I. Analyses chimiques par spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X a été utilisée pour déterminer la concentration des éléments chimiques présents dans l'argile. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon à analyser avec des rayons X. L'élément excité par l'énergie des rayons X réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X en revenant à son état fondamental : c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis est caractéristique de chaque élément dont est composé l'échantillon. Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre en dispersion de longueur d'ondes de type Axios. Les échantillons ont été préparés en compactant environ 200 mg de poudre de l'argile à l'aide d'une presse afin d'obtenir une pastille. L'analyse élémentaire a été réalisée sur la pastille ainsi obtenue.

II. Microscopie électronique à balayage

Dans un microscope électronique à balayage (MEB), un faisceau incident d'électrons suffisamment accéléré, appelé aussi électrons primaires, interagit avec l'échantillon. Il en résulte des modifications internes de la cible (agitation thermique, absorption d'électrons, création de paires électron-trou,...) et diverses émissions d'électrons (secondaires, rétrodiffusés, transmis et Auger) et de photons sur un spectre large de longueur d'onde (rayons X, ultra-violet, visible, infra-rouge,...). Les signaux émis sont utilisés en imagerie ou en spectroscopie et apportent des informations notamment sur la morphologie et la topographie de l'échantillon. La [Figure A1-1](#) présente le schéma d'un microscope à balayage par réflexion.

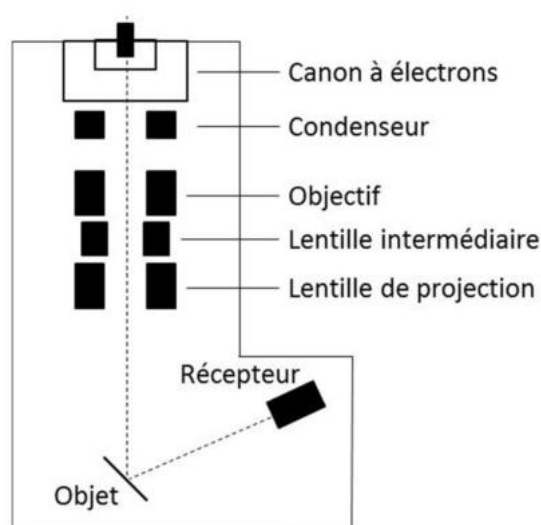


Figure A1-1 Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.

Les observations en MEB ont été réalisées dans cette étude avec un microscope de type Hitachi, modèle S-450. Pour la poudre, l'échantillon est observé en direct après mise en suspension dans de l'éthanol, puis dispersée sous ultrasons. Une goutte de cette suspension est ensuite déposée sur une grille porte échantillon constituée par un tamis en cuivre, recouverte d'un film très fin de carbone transparent aux électrons et séché sous une lampe à rayonnement infrarouge.

III. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse structurale non-destructive qui permet de caractériser des matériaux cristallins. C'est une technique basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné. Ainsi, elle permet d'identifier et quantifier les phases cristallines, de déterminer la structure cristallographique de ces phases, de mesurer des contraintes résiduelles et d'estimer la taille des cristallites.

Le matériau à analyser est ainsi exposé à un rayonnement X de longueur d'onde connue. Les rayons diffractés par le matériau sont analysés ce qui permet de déterminer la nature cristalline des composés de l'échantillon. Le rayon est diffracté selon des directions particulières selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Où n est l'ordre de la réflexion, λ est la longueur d'onde du rayon X incident, d_{hkl} est la distance entre deux plans réticulaires définis par les nombre h , k et l et θ est l'angle de Bragg (demi angle de diffraction). La [Figure A1- 2](#) montre la diffraction des rayons X selon les plans réticulaires.

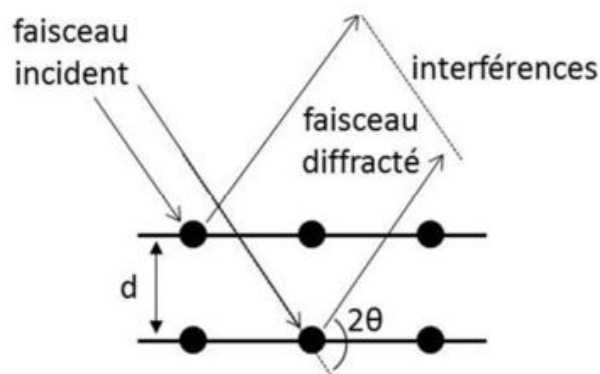


Figure A1- 2 Schéma de la diffraction des rayons X selon les plans réticulaires.

En diffraction des poudres, la longueur d'onde est gardée constante alors que l'angle de Bragg varie. Le balayage angulaire restitue un diffractogramme présentant des pics de diffraction aux valeurs de 2θ correspondants aux plans hkl présents dans l'échantillon. Par comparaison avec les diffractogrammes de diffractions de matériaux de référence répertoriés dans des bases de données comme celle de l'International Center for Diffraction Data (ICDD), il est alors possible d'identifier les phases présentes dans l'échantillon.

L'appareil de diffraction des rayons X est composé : de la source (un tube à rayons X), d'un goniomètre, d'un système de fentes, de l'échantillon et du détecteur. Ces éléments sont représentés sur la Figure A1- 3.

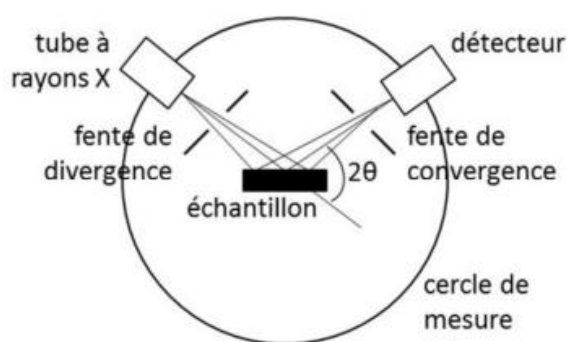


Figure A1- 3 Représentation schématique d'un diffractomètre

Dans cette étude les analyses DRX ont été menées sur deux diffractomètres Phillips X'Pert-PRO (PW3064/PW3830) en utilisant un rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,154$ nm) à une tension de 40/45 kV et un courant de 30/40 mA. Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire allant de 10 à 90° , avec un pas de 0.017° pour une durée d'acquisition de 1,81 secondes par pas.

Une estimation de la taille des particules est également possible à partir des mesures de DRX. La formule de Scherrer relie la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction d'un plan cristallin hkl à la distance inter-plan d_{hkl} :

$$d_i = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

où:

d_i = taille moyenne (en Å) des cristallites,

λ = longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda_{K\alpha} = 1.54\text{Å}$),

β = largeur à mi-hauteur de la raie (en radian),

θ = angle de diffraction de Bragg (en radian),

K = facteur de forme (≈ 0.9).

IV. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

IV. 1.Principe de la spectroscopie IR

L'onde électromagnétique émise dans l'infrarouge correspond à une description ondulatoire et corpusculaire. L'irradiance (énergie lumineuse par unité de temps et de surface) représente ainsi un flux de particules : les photons. L'énergie E d'un photon associée à l'onde électromagnétique de fréquence ν est donnée par l'équation (3) :

$$E = h \nu \quad (3)$$

avec h la constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s).

- Le domaine spectral est découpé en trois parties selon la longueur d'onde λ d'émission : Le proche infrarouge (PIR) : $12500 > \nu > 4000 \text{ cm}^{-1}$,
- Le moyen infrarouge (MIR) : $4000 > \nu > 400 \text{ cm}^{-1}$,
- Le lointain infrarouge (LIR) : $400 > \nu > 30 \text{ cm}^{-1}$.

Nous nous intéressons ici au domaine MIR, où les radiations sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Les niveaux moléculaires sont caractérisés par des spectres discrets (non continus). L'absorption d'un photon par une molécule induit une transition vibrationnelle au sein de cette molécule, en appliquant le principe de conservation de l'énergie :

$$h \nu = E_{final} - E_{initial} \quad (4)$$

Seules certaines fréquences précises correspondent donc à des phénomènes d'absorption, pour lesquelles les domaines du spectre électromagnétique sont corrélés aux niveaux d'énergie des molécules. Cet effet est représenté sur la [Figure A1- 4](#), qui décrit le comportement énergétique d'une molécule composée de deux atomes en fonction de la distance interatomique.

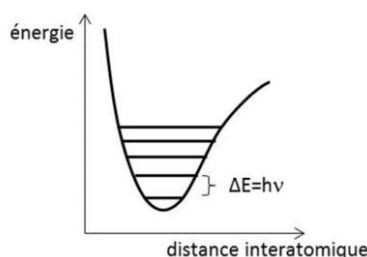


Figure A1- 4 Énergie de liaison interatomique d'une molécule diatomique (les niveaux d'énergie sont représentés par des traits horizontaux).

Les adsorptions sont donc quantifiées, et elles sont à l'origine d'oscillations de l'énergie potentielle de la molécule. Cet oscillateur possède, dans l'approximation harmonique, une fréquence propre et un nombre d'onde d'oscillation donnés par :

$$\begin{aligned} \nu_0 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \\ \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \end{aligned} \quad (5)$$

où μ est la masse réduite de la molécule diatomique, m_1 et m_2 les masses de ses atomes et k la constante de raideur de l'oscillateur harmonique. Ce modèle a été amélioré, notamment en y ajoutant une force de frottement, mais la mesure de ν_0 renseigne sur la constante de raideur de la liaison chimique et donc sur la force de liaison et sur les masses des atomes impliqués dans la vibration.

Le nombre quantique n des niveaux d'énergie est ajouté à cette expression, on obtient alors :

$$h \nu_{\text{photon}} = h(n' - n)\nu_0 = h(n' - n) \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ avec } n \in \mathbb{N} \quad (6)$$

avec n' et n les nombres quantiques respectivement final et initial de la molécule en interaction avec le photon. On retrouve la fréquence du photon impliqué dans une adsorption (équation (7)) en posant :

$$n' = n \pm 1 \quad (7)$$

Cette relation est appelée « règle de sélection » en absorption infrarouge et dans l'approximation harmonique, et elle gouverne les transitions électroniques possibles. Seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule s'observent en infrarouge. En conséquence, la vibration de liaisons polarisées donnera lieu à des bandes intenses, alors que les bandes de liaisons non-polarisées seront peu ou pas visibles.

IV. 2. Modes de vibration

Une molécule à N atomes ($N > 2$) possède $3N - 6$ ($3N - 5$ si la molécule est linéaire) modes de vibration interne (qui déforment la molécule sans qu'elle ne subisse un mouvement de translation ou de rotation). Ces modes de vibration, schématisés sur la [Figure A1- 5](#), sont décrits par :

- Des déformations d'élongation : variations de la distance interatomique, qui peuvent être symétrique (notée v) ou antisymétrique (notée v_{as}),
- Des déformations angulaires : variations de l'angle entre deux liens adjacents, qui peuvent être de cisaillement (notées γ hors du plan et δ dans le plan), de balancement (notées ρ_w), de rotation pure (notées ρ_r) ou de torsion (notées ρ_t).

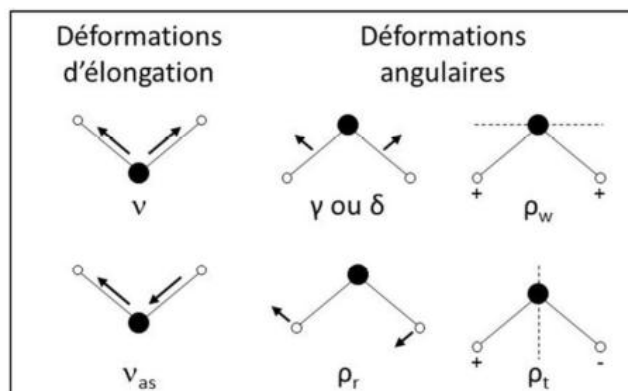


Figure A1- 5 Schématisation des modes de vibrations internes.

La fréquence dépend des masses des atomes en jeu et de leur force de liaisons, la présence dans un spectre de certaines fréquences est donc caractéristique de la présence d'un groupement chimique donné, qui se comporte comme un oscillateur indépendant.

IV. 3. Préparation de pastille pour analyse IRTF d'un échantillon solide

Dans le cas des solides, nous avons utilisé des pastilles à base de KBr. Le mélange (1 mg de l'argile dans 400 mg de KBr) est broyé dans un mortier de manière homogène et ensuite pressé à environ 5 Tonnes dans un moule.

V. Adsorption/désorption d'azote à 77K

La technique d'adsorption/désorption d'azote permet de mesurer la surface spécifique (c'est-à-dire la surface accessible par des molécules en phase gaz ou liquide) et d'autres grandeurs liées à la texture poreuse d'un matériau. Elle repose sur l'adsorption physique de diazote, à sa température normale de liquéfaction (77K), dans les pores du matériau. La quantité adsorbée dépend de trois paramètres :

- l'étendue de l'interface solide/gaz,
- la pression du gaz,
- la température.

Une masse connue du matériau est mise en équilibre avec une pression de diazote à 77K.

Lors de l'augmentation progressive de la pression relative d'équilibre (rapport de la pression p sur la pression de vapeur saturante du diazote P_0) jusqu'à la pression de vapeur saturante du diazote P_0 , il y a d'abord adsorption sur la surface du matériau puis condensation capillaire dans ses pores dans l'ordre croissant de leur taille. La mesure de la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du rapport P/P_0 à température constante donne l'isotherme d'adsorption. L'isotherme de désorption est obtenue lors du phénomène inverse, lors d'une diminution de la pression relative d'équilibre, où la désorption a lieu dans les pores dans l'ordre décroissant de leur taille. La Figure A1- 6 présente le classement par l'IUPAC des isothermes d'adsorption/désorption physique.

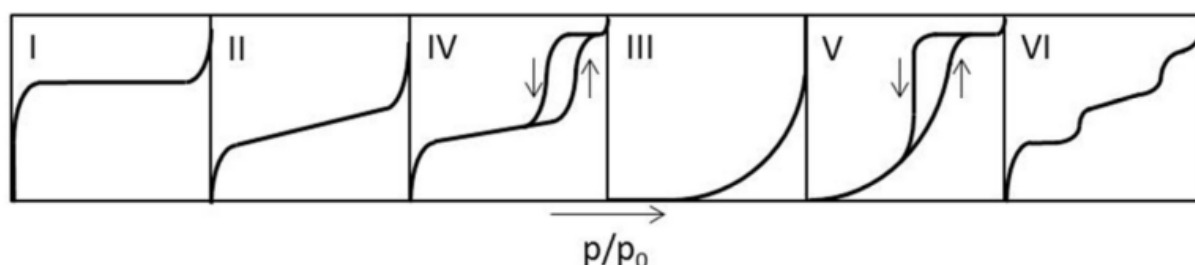


Figure A1- 6 Classement par l'IUPAC des isothermes d'adsorption/désorption physique.

Chaque isotherme, par son allure, est caractéristique de la porosité du matériau. Six modèles d'isothermes ont été définis par l'IUPAC :

- Type I : existence d'un palier horizontal qui traduit la saturation de l'adsorbant ; cette isotherme est caractéristique d'un matériau possédant uniquement des micropores qui se remplissent à une pression d'autant plus faible qu'ils sont petits.
- Type II : augmentation très progressive de la quantité adsorbée avec la pression relative d'équilibre ; cette isotherme est caractéristique d'un matériau non poreux ou macroporeux, sur lequel une adsorption multimoléculaire entraîne l'épaississement progressif de la couche adsorbée.
- Type IV : allure similaire à l'isotherme de type II pour $P/P_0 < 0,42$, et palier de saturation de longueur variable (parfois réduit à un point d'inflexion) pour des pressions plus élevées ; cette isotherme est caractéristique d'un matériau mésoporeux dans lequel a lieu une condensation capillaire. On observe généralement une hystérésis avec la désorption (car la désorption de l'azote condensé dans les mésopores n'est pas réversible).

- Type III et V : beaucoup plus rares, elles diffèrent des isothermes de type II et IV pour des pressions faibles ; ce changement de courbure du début de l'isotherme, interprété par des interactions adsorbat/adsorbant faibles, est observé lors de l'adsorption de vapeur d'eau sur une surface hydrophobe.
- Type VI : adsorption à marches (formation successive des couches adsorbées). Les isothermes expérimentales peuvent être composées d'une combinaison de plusieurs types d'isothermes.

La description qui suit est une liste non exhaustive des méthodes développées pour la technique d'adsorption/désorption d'azote à 77K. Seules celles utilisées dans cette étude sont décrites.

V. 1. Détermination de la surface spécifique : méthode BET

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller, 1938) est une extension de la théorie de Langmuir, qui concerne l'adsorption d'une monocouche moléculaire. Elle peut s'appliquer à l'adsorption de multicouches avec les hypothèses suivantes :

- les molécules de gaz s'adsorbent physiquement sur un solide en couches successives,
- il n'y a pas d'interaction entre les différentes couches d'adsorption,
- la théorie de Langmuir peut s'appliquer à chaque couche.

L'équation résultante est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{1}{V \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (8)$$

où V est le volume mesuré de gaz adsorbé et V_m celui d'une monocouche de gaz adsorbé (par gramme de solide). C'est la constante BET, exprimée par :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (9)$$

avec E_1 la chaleur d'adsorption de la première couche et E_L

- la chaleur de liquéfaction - celle de la seconde (les chaleurs d'adsorption des couches suivantes sont égales à E_L). L'équation (8) est caractéristique d'une isotherme d'adsorption. On obtient un graphique linéaire, appelé « BET plot », en portant P/P_0 en abscisse et $\frac{1}{V \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)}$ en ordonnée. La relation linéaire de cette équation est maintenue dans le domaine de pressions $0,05 < P/P_0 < 0,35$. La pente A et l'intersection à l'ordonnée I de cette droite sont utilisées pour

calculer la quantité de gaz adsorbée en monocouche V_m et la constante BET « C ». La surface spécifique est finalement donnée par l'équation (10):

$$S_{BET} = \frac{V_m A_m N_a}{V_{N_2}} \quad (10)$$

où V_{N_2} est le volume molaire d'azote, N_A la constante d'Avogadro et A_m la surface recouverte par une molécule d'azote ($A_m = 16,27 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pour N_2 à 77K).

V. 2. Détermination de la surface spécifique externe : méthode « t »

La méthode « t » de De Boer permet de calculer la surface spécifique externe (étendue de la surface d'un solide non poreux). L'épaisseur t de la couche multimoléculaire adsorbée est calculée, pour chaque valeur de P/P_0 , à partir du nombre de couches adsorbées N et de l'épaisseur e d'une couche monomoléculaire :

$$t = N e \quad (11)$$

Plusieurs hypothèses sont posées par De Boer :

- la couche adsorbée pour un gramme d'adsorbant est liquide, – chaque couche monomoléculaire a la même épaisseur e ($t = 0,354 \text{ nm}$ pour N_2 liquide à 77K),
- le nombre N de couches monomoléculaires peut être calculé pour un solide non poreux par la relation :

$$N = \frac{V}{V_m} \quad (12)$$

Le volume V de gaz adsorbé est mesuré pour chaque pression relative d'équilibre et V_m le volume d'une monocouche de gaz adsorbé est déterminé par la méthode BET. On obtient finalement, pour le diazote adsorbé à 77K, à partir des équations (13) et (14) :

$$t(nm) = 0,354 \frac{V}{V_m} \quad (13)$$

De Boer propose alors de retracer les isothermes d'adsorption dans les coordonnées $V/V_m = g(t)$, où les valeurs de l'épaisseur t de la couche multimoléculaire adsorbée sont obtenues à partir d'une « courbe universelle ». Plusieurs auteurs ont proposé une équation permettant de représenter l'évolution de l'épaisseur t avec P/P_0 , citons celle de Harkins et Jura:

$$t(nm) = \left(\frac{0,1399}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

Cette équation est valable pour $P/P_0 < 0,8$. (14)

La comparaison de la valeur de la surface spécifique externe avec S_{BET} permet d'accéder à la valeur de microporosité.

V. 3. Détermination de la mésoporosité : méthode BJH

La méthode BJH (Barret, Joyner et Halenda, 1951) permet de calculer, dans le cas d'isothermes de type IV : la surface spécifique, le volume mésoporeux, le diamètre mésoporeux moyen et la distribution de taille des mésopores. Il est fréquent pour ce type d'isothermes d'observer une boucle d'hystérésis. La Figure A1- 7 présente le classement de l'IUPAC de ces boucles.

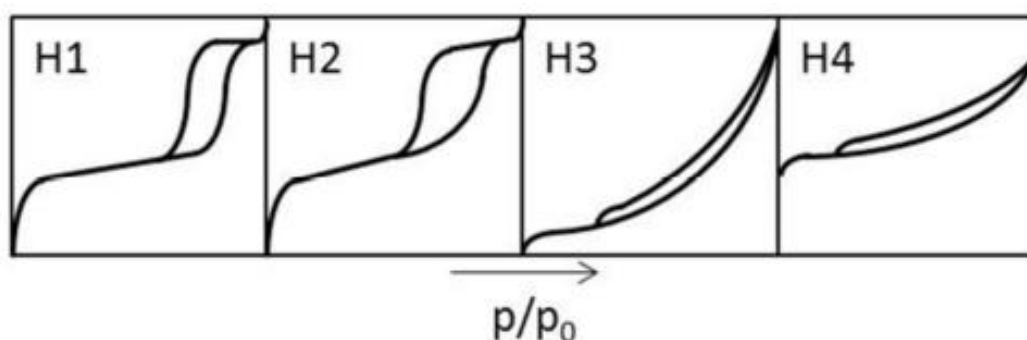


Figure A1- 7 Classement par l'IUPAC des boucles d'hystérésis.

Quatre modèles d'hystérésis ont été définis par l'IUPAC :

- Boucle d'hystérésis H1 : branches d'adsorption et de désorption étroites et presque verticales ; cette boucle est caractéristique d'adsorbants possédant une distribution très étroite de mésopores.
- Boucle d'hystérésis H2 : branche d'adsorption non verticale à l'opposé de celle de désorption qui l'est ; cette boucle est caractéristique d'adsorbants possédant des mésopores en intercommunication.
- Boucles d'hystérésis H3 et H4 : elles apparaissent pour des isothermes de type II, qui ne présentent pas de palier de saturation. La boucle H3 est observée lorsque l'adsorbant forme des agrégats, avec une condensation capillaire dans une structure non rigide, cette boucle n'est pas caractéristique d'une porosité définie. La boucle H4 est observée pour des adsorbants microporeux possédant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

La méthode BJH est appliquée pour des isothermes de type IV présentant une boucle d'hystérésis H1 ou H2. Elle est basée sur la relation de Kelvin (équation (15)) qui exprime la

pression de vapeur p en équilibre avec une surface liquide contenue dans un pore cylindrique de rayon r_k :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma V_M}{r_k RT} \cos \theta \quad (15)$$

où V_M est le volume molaire de l'adsorbant sous forme liquide, γ la tension de surface du liquide, θ l'angle de contact liquide/surface. En posant les hypothèses suivantes :

- les pores sont cylindriques,
- ils sont tapissés d'une couche multimoléculaire de gaz adsorbé d'épaisseur t qui est fonction de la pression relative d'équilibre.

Cette relation devient, pour l'azote à 77K :

$$r_k(nm) = -\frac{0,415}{\log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (16)$$

Les pores sont le siège d'une condensation capillaire à partir d'une certaine pression. On détermine ainsi le rayon réel du pore p avec l'équation :

$$r_k \cos \theta = r_p - t \quad (17)$$

La validité de la Loi de Kelvin est cependant limitée à des pores avec $r_p > 5$ nm. De plus, l'hypothèse selon laquelle la tension interfaciale d'un fluide dans un pore reste inchangée par rapport à sa valeur en-dehors est remise en question. Le volume poreux total est mesuré lorsque P/P_0 tend vers 1. On a alors W_s , masse adsorbée à saturation qui tend vers le volume correspondant adsorbé V_l . La méthode BJH permet de déterminer la distribution de la taille des mésopores en posant plusieurs hypothèses :

- l'équation de Kelvin est applicable sur tout le domaine mésoporeux,
- $\theta = 0$ et r_c du ménisque est contrôlé par la taille et la forme du pore uniquement,
- les pores sont rigides et de forme bien définie,
- on ne détermine que des mésopores,
- le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation dans le réseau poreux,
- l'adsorption dans le pore se produit de la même façon qu'elle se produirait sur une surface ouverte.

La méthode se base sur un calcul par récurrence de l'aire de la paroi et du volume de chaque catégorie de pores à l'aide de la branche de désorption. La somme de toutes ces valeurs donne accès à la surface spécifique cumulée et au volume poreux cumulé. Un point important

à vérifier est que $S_{BJH} < S_{BET}$; sans cela la méthode BJH sous-estime la taille des pores pour des pores dans le cas de pores de taille inférieure à 4-5 nm, et surestime la surface spécifique associée.

- **Appareillage** : Micromeritics ASAP 2020.

- **Protocole de mesure** :

- (i) pesée des échantillons (≈ 200 mg),
- (ii) dégazage sous vide pendant 2 heures à 150°C avant l'analyse,
- (iii) analyse d'adsorption/désorption d'azote à 77K.

Annexe 2

Annexe 2

**Figures et tableaux non présentées dans le texte
du Chapitre V**

Catalytic oxidation of acetylene and propene over clay versus cordierite honeycomb monoliths without and with chemical vapor deposited cobalt oxide

Mhamed Assebban¹, Zhen-Yu Tian^{2,3}, Achraf El Kasmi^{1,2}, Naoufal Bahlawane^{2,4}, and Tarik Chafik¹

¹ *Laboratory LGCVR, Faculty of Sciences and Techniques, University Abdelmalek Essaadi, B.P. 416 Tangier, Morocco*

² *Physical Chemistry I, Department of Chemistry, Bielefeld University, D-33615 Bielefeld, Germany*

³ *Present address: Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, 100190 Beijing, China*

⁴ *Present address: Nanomaterials Research Unit, SAM Department, Centre des Recherche Public - Gabriel Lippmann, L-4422 Belvaux, Luxembourg.*

Comme indiqué dans la [section II. 4](#) du Chapitre V, quatre échantillons de monolithe d'argile ont été revêtus avec un dépôt de Co_3O_4 à des quantités variables (différentes épaisseurs), à savoir 4,98, 9,94, 14,91 et 16,56 mg, correspondant respectivement à 0,22, 0,43, 0,57 et 0,72% en teneur massique du monolithe final. Bien que seul l'échantillon avec 0,43% de charge a été sélectionné pour le reste de l'étude, les autres échantillons ont également été soumis à une caractérisation texturale par adsorption / désorption de N_2 et leurs performances vis-à-vis de l'oxydation catalytique de C_2H_2 et C_3H_6 ont été mesurées. Les figures correspondant aux résultats de l'effet du pourcentage massique de Co_3O_4 sur les performances catalytiques du monolithe revêtus ainsi que sur la quantité du CO générée au cours des réactions sont présentées ici. En outre cette annexe fournit des profils détaillés des espèces chimiques présentes à la sortie du réacteur pendant toutes les mesures catalytiques effectuées, ainsi que de données liées à la reproductibilité des résultats vérifiés sur un échantillon de monolithe en argile.

Catalytic oxidation of acetylene and propene over clay versus cordierite honeycomb monoliths without and with chemical vapor deposited cobalt oxide

Mhamed Assebban¹, Zhen-Yu Tian^{2,3}, Achraf El Kasmi^{1,2}, Naoufal Bahlawane^{2,4}, and Tarik Chafik¹

¹ *Laboratory LGCVR, Faculty of Sciences and Techniques, University Abdelmalek Essaadi, B.P. 416 Tangier, Morocco*

² *Physical Chemistry I, Department of Chemistry, Bielefeld University, D-33615 Bielefeld, Germany*

³ *Present address: Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, 100190 Beijing, China*

⁴ *Present address: Nanomaterials Research Unit, SAM Department, Centre des Recherche Public - Gabriel Lippmann, L-4422 Belvaux, Luxembourg.*

Supplementary material

As mentioned in section 3.4 of the main text, four samples of clay monolith were coated with different loadings of Co_3O_4 , namely 4.98, 9.94, 14.91 and 16.56 mg, corresponding, respectively, to 0.22, 0.43, 0.57 and 0.72 wt. %. Although only the sample with 0.43 % loading was selected for subsequent studies, the other samples were also subjected to textural characterization by N_2 adsorption/desorption and tested toward catalytic oxidation of C_2H_2 and C_3H_6 . Figures corresponding to the effect of Co_3O_4 loading on the catalytic performance and CO yielded during the reactions are given here. In addition this supplemental support provides detailed production profiles at the outlet of the reactor during all the catalytic measurements performed in this paper, as well as reproducibility of the results, checked over a clay monolithic sample.

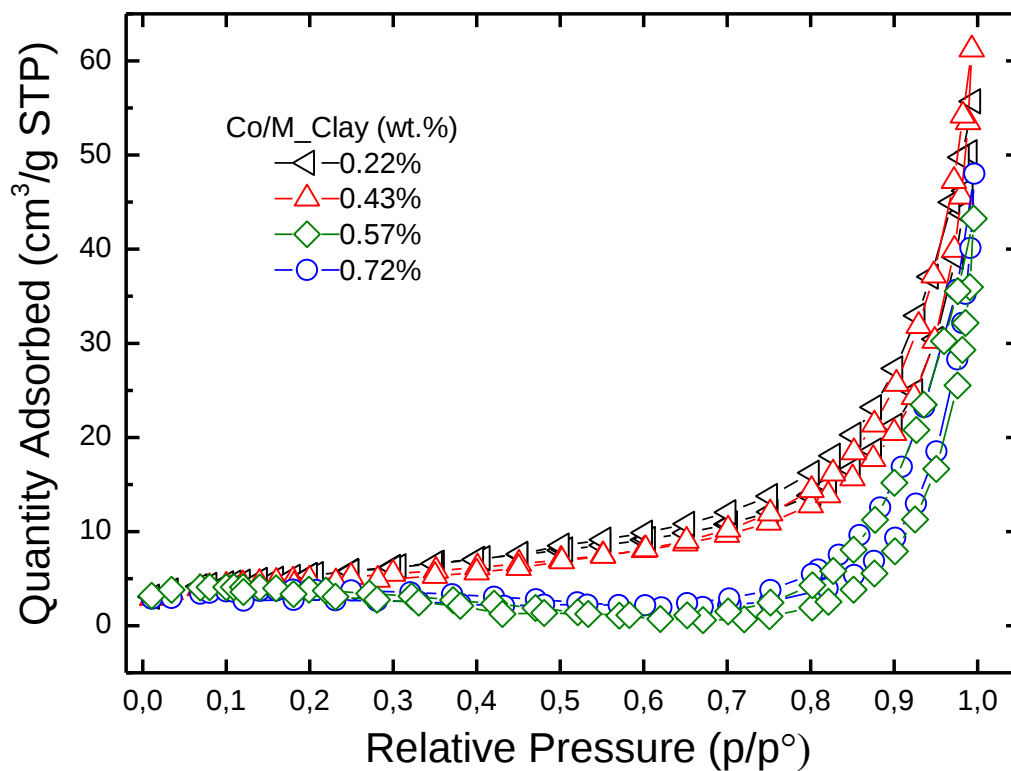


Figure A2- 1 N₂ adsorption/desorption isotherms of the prepared Co/M_Clay samples with different Co₃O₄ loadings*.

*Note: Co/M_Clay (0.43 %) already displayed in Fig. 4 in the main text is shown here for the sake of comparison.

Loading (wt. %)	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$D_p(\text{nm})$
0.22	19.60 (± 0.11)	14.57
0.43	17.47 (± 0.06)	14.14
0.57	10.69 (± 0.59)	20.39
0.72	9.14 (± 0.62)	21.78

Table A2- 1 Specific surface area (S_{BET}) and pore diameter (DP) calculated for the samples of Co/M_Clay loaded by 0.22, 0.43, 0.57 and 0.72 wt. % of Co₃O₄

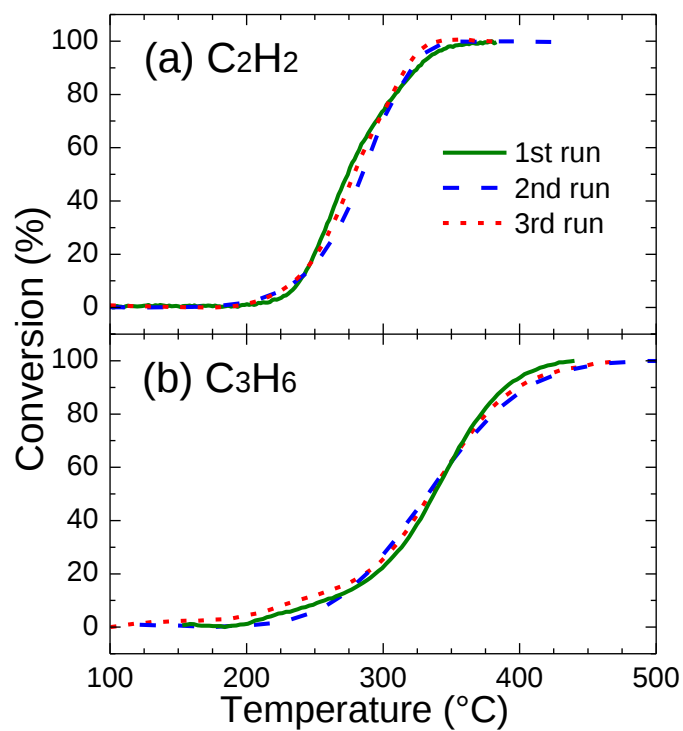


Figure A2- 2 Conversion of C_2H_2 (a) and C_3H_6 (b) as a function of temperature on three different heating runs performed over M_Clay sample.

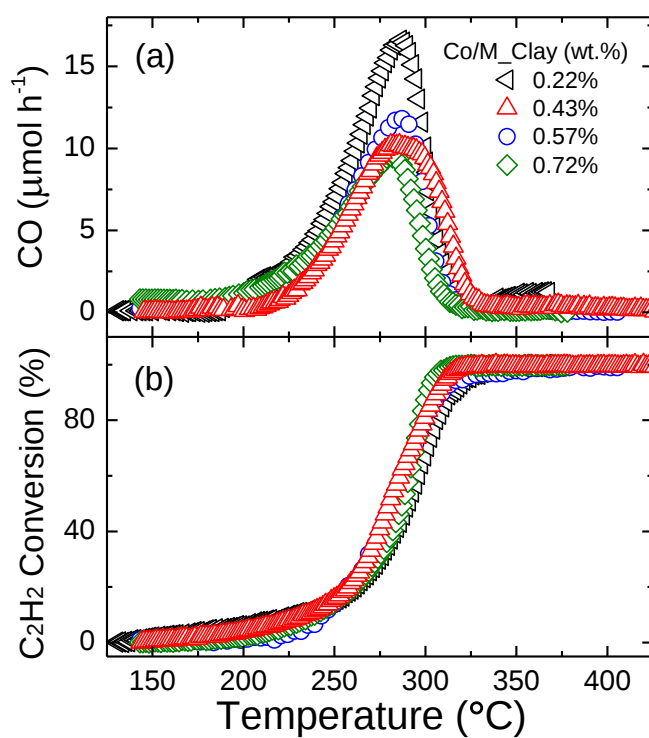


Figure A2- 3 Light-off curves and CO molar fraction at the output of the reactor during catalytic oxidation of C_2H_2 over Co/M_Clay with different Co_3O_4 loading.

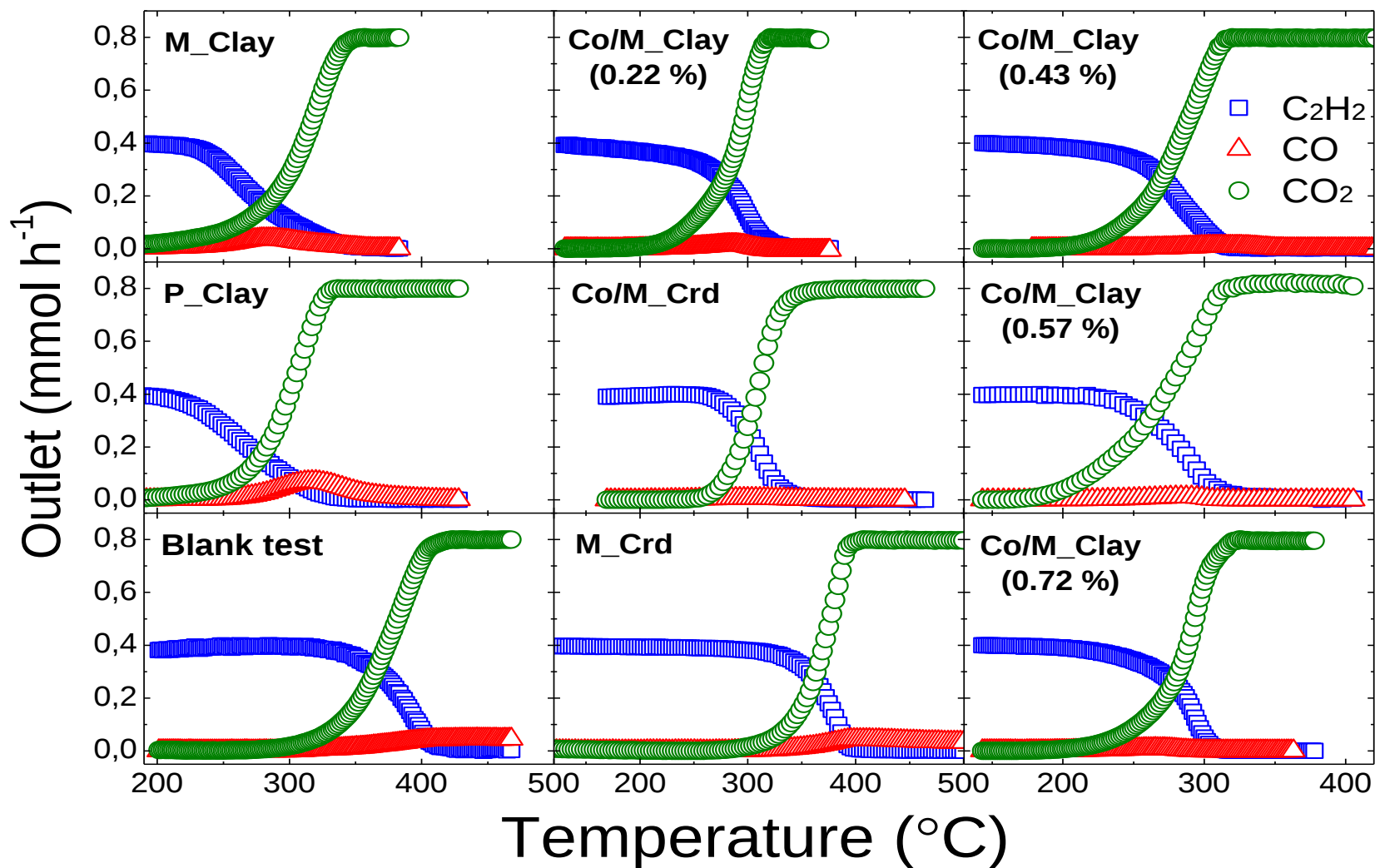


Figure A2- 4 Detailed production profiles of C₂H₂ oxidation reaction over all the prepared catalysts along with cordierite monolith and through empty reactor.

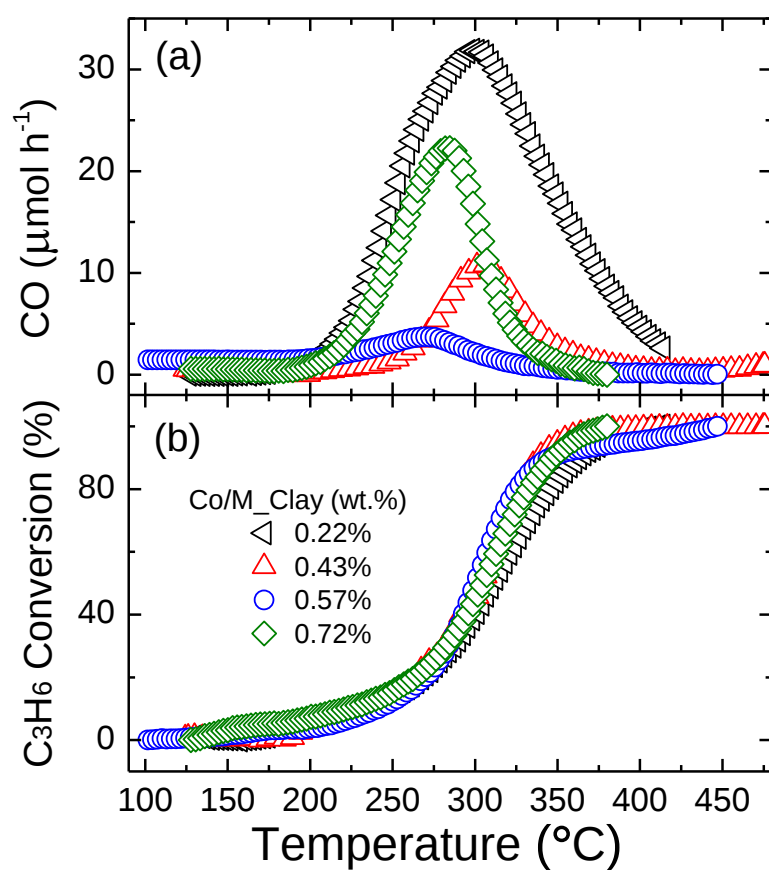


Figure A2- 5 Light-off curve and CO concentration in the outlet stream versus temperature in the course of C₃H₆ oxidation over differently loaded Co/M_Clay samples.

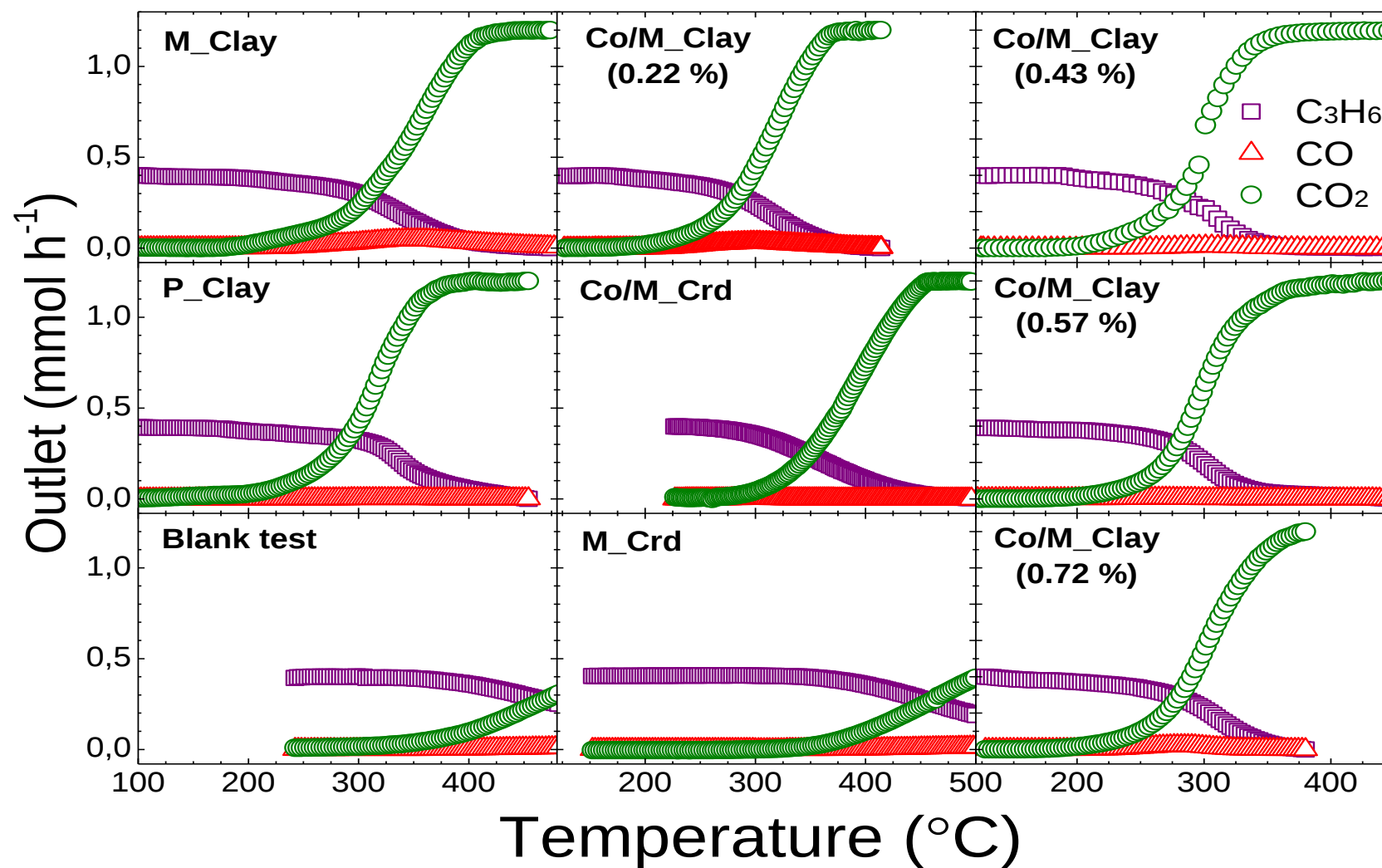


Figure A2- 6 Detailed production profiles at the outlet during C_3H_6 oxidation over all the prepared catalysts and cordierite monolith in addition to a blank test.