THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Chimie Ecologie Géosciences Agrosciences « *Théodore Monod* »

Secteur de Recherche : Chimie organique, minérale, industrielle

Présentée par :

Lilian Olivet

****

Élaboration de matériaux innovants pour l'élimination de polluants organiques de l'air intérieur : application à l'oxydation catalytique du formaldéhyde

****

Directeurs de thèse : Jacques Barbier Jr, Céline Fontaine, Jérôme Mijoin

****

Soutenue le 9 Décembre 2019

devant la Commission d'Examen

****

JURY

Rapporteurs :

Rachid Brahmi	Professeur des Universités, Université El Jadida – Maroc
Jean-François Lamonier	Professeur des Universités, Université de Lille

Examinateurs :

Sonia Gil Villarino	Maître de conférences, Université Claude Bernard Lyon 1
Jacques Barbier Jr	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Céline Fontaine	Maître de conférences, Université de Poitiers
Jérôme Mijoin	Maître de conférences, Université de Poitiers

Remerciements :

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), dirigé par Mme Sabine Petit puis M. Yannick Pouilloux au sein de l'équipe E3 SamCat (du Site Actif au Matériau CATalytique) dirigée par Mme Florence Epron et Catherine Especel. Je tiens donc à les remercier de m'avoir accepté au sein de leur laboratoire et de leur équipe. J'aimerai également remercier le ministère de la recherche et de l'enseignement supérieur pour le support financier durant ces 3 ans ainsi que la fondation Campus France et l'école doctorale Gay-Lussac qui m'ont permis de partir à l'étranger pour un stage ou pour des congrès scientifiques internationaux.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Jean-François Lamonier, Professeur des Universités à l'Université de Lille d'avoir accepté d'être rapporteur avec M. Rachid Brahmi, Professeur des Universités à l'Université d'El Jadida (Maroc) que je remercie d'avoir présidé le jury mais également pour ses conseils post-soutenance. Je tiens également à remercier Mme Sonia Gil Villarino, Maître de conférences à l'Université de Lyon d'avoir accepté d'être examinatrice de ce travail.

Je remercie M. Jacques Barbier Jr. Professeur des Universités à l'Université de Poitiers ainsi que M. Jérôme Mijoin, Maître de conférences à l'Université de Poitiers de m'avoir confié ce sujet de recherche. J'aimerais également adresser mes remerciements à Mme Céline Fontaine, Maître de conférences à l'Université de Poitiers pour tout le soutien et l'encadrement qu'elle m'a apporté ainsi que pour tout le temps et la patience qu'elle m'a consacré dans les bons comme dans les mauvais moments.

Je souhaiterais également remercier M. Anthony Le Valant et M. Stéphane Célérier pour leur aide dans le domaine de la synthèse de matériaux ainsi que Mme Diane Reja pour son stage de master 1 dont certains résultats ont été intégrés dans ce manuscrit.

Merci également à M. Changhai Liang, Professeur à l'Université de Dalian (Dalian University of Technologie) ainsi que M. Ji Qi, Assistant Professor à l'Université de Dalian (DUT) de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire durant 2 mois. Ce stage n'aurait pas été possible sans l'aide de Mme Gwendoline Lafaye, que je remercie pour cela ainsi que pour sa bonne humeur durant ces 3 ans ainsi que sa positivité à toute épreuve.

Je souhaite également remercier M. Fabien Can et M. Xavier Courtois pour nous avoir fourni un système analytique de qualité afin de réaliser ce travail. Ces travaux de recherche n'auraient pas

été les mêmes si nous ne disposions pas au sein de l'IC2MP d'un pôle ingénierie si compétent. C'est pourquoi j'aimerai remercier profondément M. Bertrand Leroux, M. Claude Veit et M. Michel Chauveau mais également les souffleurs de verre M. Jean-Jacques Colin et M. Claude Rouvier que le laboratoire a la chance d'avoir.

Merci aux différentes personnes qui nous permettent de caractériser nos matériaux. Je pense notamment à M. Jean-Dominique Comparot, M. Lilian Eloy, Mme Sandrine Arrii, M. Stéphane Pronier, M. Mehrad Tarighi. Merci également aux ingénieurs, chercheurs et enseignants chercheurs avec qui j'ai pu échanger durant ces 3 ans, notamment ceux de l'équipe E3 comme Laurence, Alice, Nicolas, Laurence mais également à Claudie qui nous aura bien fait rire.

Mes remerciements ne pourraient se conclure sans parler de tous les doctorants et stagiaires que j'ai eu la chance de croiser durant mon passage dans l'institut. J'ai donc une pensée particulière aux pignoufs, Lola, Alexandre et Rémy pour m'avoir supporté, moi et ma mauvaise humeur au cours de la terrible phase de rédaction et je vous remercie pour la bonne humeur que vous avec su nous procurer en ces moments pénibles. Je remercie tout particulièrement Alexandre, notre bordelais, pour ces 3 ans passés dans ce bureau, sans fenêtre et donc sans lumière naturelle ni air frais dont on aurait bien eu besoin par moment. Merci à Charly et Fabien pour tous les moments passés ensemble, que ce soit pour un café au cours de la journée mais également en dehors du laboratoire pour des moments dont on se souviendra longtemps. Merci à tous ceux avec qui j'ai passé de supers moments également : Micka, Mathias (sacré Hubert), Kavita (avec ou sans Rachelle), Mélissandre, Marie-Laure, Paul (et son houmous), Pierre (et ses blagues qui ont au moins le mérite d'exister), Hugo (alias Brian Joubert), Thomas, Mohamed, Salma, Nadia etc.

Merci également à toutes les personnes qui m'ont soutenu en dehors du laboratoire, je pense notamment à Yoann, Stéphane, Seb, Adrien, Karine, Luc, Charly, Hugo, Jean-Loup, Lise, Aurora, Justine, la team meuble animal, les fistons, les amis du Hellfest cult etc (désolé si j'en oublie). J'ai une pensée émue et particulière pour Jérémy, qui nous a malheureusement quitté bien trop tôt …

Mes derniers remerciements seront adressés aux personnes les plus importantes, ma famille que j'aime énormément. Que ce soit, mes cousin(e)s, mes oncles et tantes etc pour tous ces merveilleux moments à vos côtés. Enfin, j'aimerai remercier mes parents pour tout leur soutien depuis toutes ces années ainsi que mon frère, sa femme et leurs 2 merveilleux enfants Aaron et Rosalie.

Introduction générale 11

I. Étude bibliographique 19

I-1. Les composés organiques volatils (COVs) 19

I-1.a Définition des COVs 19

I-1.b Les différentes familles de COVs 19

I-1.c Les émissions de COVs 20

I-1.d Impacts directs et indirects des COVs 22

I-1.d.i. Impacts environnementaux 22

I-1.d.ii. Impacts sanitaires 24

I-2. Le formaldéhyde 27

I-2.a Généralités sur le formaldéhyde 27

I-2.b Applications du formaldéhyde 27

I-2.c Sources de formaldéhyde 28

I-2.c.i. Présence du formaldéhyde dans l'air extérieur 28

I-2.c.ii. Sources de formaldéhyde dans l'air intérieur 28

I-2.d Effets indésirables sur la santé 31

I-3. Substitution du formaldéhyde 31

I-4. Méthodes d'élimination du formaldéhyde dans l'air 32

I-4.a Adsorption à l'aide de matériaux carbonés 34

I-4.b Les zéolithes : des matériaux aux propriétés intéressantes 36

I-5. L'oxydation catalytique comme voie de remédiation 42

I-5.a Catalyseurs à base de métaux nobles 43

I-5.b Catalyseurs sans métaux nobles 49

I-6. Stratégie utilisée durant la thèse 62

I-6.a Zéolithes HZSM-5 modifiées par substitution isomorphe 62

I-6.b Oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ substitués 63

I-6.c Matériaux de type $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ 63

II. Techniques expérimentales 69

II-1. Préparation des catalyseurs 69

II-1.a Modification de la zéolithe ZSM-5 par substitution isomorphe post-synthèse 69

II-1.b Synthèse d'oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ substitués 70

II-1.c Synthèse de matériaux de type $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ 71

II-2. Caractérisation des catalyseurs 72

II-2.a Analyse élémentaire ICP-OES 72

II-2.b Diffraction des rayons X (DRX) 73

II-2.c Physisorption d'azote à 77K 74

II-2.d Réduction en Température Programmée (RTP) 75

II-2.e Mesure d'acidité par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge (IR-Pyridine) 76

II-2.f Capacité de stockage de l'oxygène 78

II-2.g Microscopie Electronique en Transmission (MET) 81

II-3. Mesure des performances catalytiques des catalyseurs 82

II-3.a Ancien montage expérimental 83

II-3.b Modification du montage expérimental 84

II-3.c Conditions opératoires 85

II-3.c.i. Tests catalytiques sur les zéolithes 86

II-3.c.ii. Tests catalytiques sur les matériaux de type oxyde 86

II-3.d Analyse des résultats 87

lll. Étude de l'activité des zéolithes H-ZSM5 modifiées par substitution isomorphe pour la réaction d'oxydation du formaldéhyde 93

III-1. Modification de la zéolithe par substitution isomorphe post synthèse 93

III-2. Caractérisation des zéolithes substituées 94

III-2.a Composition chimiques des matériaux 94

III-2.b Propriétés structurales 96

III-2.c Propriétés acides 97

III-2.d Surface spécifique 101

III-3. Étude de la combustion catalytique du formaldéhyde 101

III-3.a Modification du montage expérimental initial 101

III-3.a.i. Choix de la source de formaldéhyde 101

III-3.a.ii. Changement du système analytique 103

III-3.b Oxydation catalytique du formaldéhyde sur les échantillons zéolithiques 106

III-3.b.i. Étude de la zéolithe mère H-ZSM5 106

III-3.b.ii. Comparaison des performances des catalyseurs pour la combustion catalytique du formaldéhyde 110

III-4. Conclusion 115

IV. Étude de l'activité d'oxydes mixtes $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ substitués pour la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde 121

IV-1. Synthèse des matériaux $Ce_xZr_XM_{(1-2x)}$ pour la dépollution de l'air intérieur 121

IV-2. Caractérisation des matériaux 122

IV-2.a Composition chimique..... 122

IV-2.b Cristallinité des matériaux..... 124

IV-2.c Surface spécifique des matériaux..... 128

IV-2.d Microscopie électronique en transmission 130

IV-2.e Capacité de stockage/déstockage de l'oxygène et réductibilité des matériaux..... 132

IV-2.e.i. Capacité de stockage/déstockage de l'oxygène..... 132

IV-2.e.ii. Réductibilité..... 134

IV-3. Oxydation du formaldéhyde..... 138

IV-4. Conclusion 151

V. Étude de l'activité de matériaux à base de CuO, ZnO et Al_2O_3 pour la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde 157

V-1. Caractérisation des matériaux 157

V-1.a Composition chimique..... 157

V-1.b Surface spécifique 158

V-1.c Structure cristallographique..... 159

V-1.d Réduction en température programmée (RTP) 163

V-2. Oxydation du formaldéhyde..... 164

V-3. Conclusion 171

Références bibliographiques..... 173

Conclusions générales et perspectives..... 189

Introduction générale

Alors que l'activité humaine ne cesse d'augmenter sur terre avec l'évolution de la population, la pollution est également grandissante. Bien qu'une partie de ces contaminations de l'eau, du sol ou de l'air soit de source naturelle, la pollution de source anthropique reste un fléau majeur et grandissant de notre société. Au-delà de tous les impacts environnementaux, la pollution est considérée comme un véritable serial-killer. En effet, cette dernière est quinze fois plus meurtrière que les guerres ou encore trois fois plus meurtrière que le Sida, la tuberculose et le paludisme réunis. Une étude publiée dans la revue médicale « The Lancet » estime que 9 millions de morts prématurées sont causées par des maladies engendrées des suites de l'exposition à la pollution soit 16 % de l'ensemble des décès dans le monde. Parmi ces maladies, il est possible de trouver principalement le cancer du poumon, la broncho-pneumopathie chronique obstructive ou encore des maladies cardiaques ainsi que des accidents vasculaires cérébraux. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé 7,2 millions de ces décès ont été attribués à la pollution de l'air en 2015 dont près de 800 000 en Europe. Cette pollution peut être divisée en deux catégories, la pollution de l'air intérieur et la pollution de l'air extérieur.

Parmi les différents polluants, une famille particulièrement dangereuse est largement étudiée dans la littérature : les composés organiques volatiles (COVs). Ces molécules contenant au moins un carbone sont considérées comme volatiles car leur pression de vapeur est de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K. Ils sont donc émis et diffusés très facilement dans l'atmosphère. L'exposition à ces composés de façon répétée, prolongée ou spontanée selon leur nature et/ou leur concentration peut avoir de nombreux effets négatifs sur la santé comme expliqué précédemment.

Le mauvais renouvellement de l'air intérieur dans les espaces clos tels que les milieux industriels, les écoles, les bureaux ou même les maisons peut conduire à des concentrations importantes et dangereuses en COVs. Et pour cause, les sources de pollution sont nombreuses dans nos environnements intérieurs. Si nous nous intéressons plus particulièrement au formaldéhyde, qui est le plus simple des aldéhydes, les objets du quotidien tels que la peinture, les plastiques, les produits d'entretien, les meubles en bois etc. … sont des sources importantes qui vont relarguer ce COV dans les espaces clos où elles se trouvent. Le contact avec ce composé peut conduire à de nombreux effets néfastes sur la santé de l'Homme tels que de simples irritations au niveau des yeux ou du système respiratoire avec quelques ppm, jusqu'à favoriser la survenue d'un cancer pour des expositions chroniques plus importantes.

Bien que la solution ultime soit de supprimer l'utilisation de tous produits pouvant conduire à l'émission de formaldéhyde dans l'air intérieur, celle-ci semble être difficilement envisageable puisqu'elle nécessiterait de repenser un nombre important de procédés industriels. S'il n'est pas

possible de stopper les émissions de ce composé, il devient alors nécessaire de diminuer sa présence dans ces espaces clos après sa diffusion. Pour cela, plusieurs voies sont envisageables comme l'adsorption. Dans ce cas, le composé nocif présent dans l'atmosphère va venir s'adsorber à la surface d'un solide. Pour cette application, les matériaux carbonés tels que le charbon actif ou les fibres de carbone ont prouvé leur efficacité. Cependant, l'adsorption de l'humidité de l'air peut être problématique. De plus, cette solution n'est pas considérée comme étant suffisante à elle-même puisqu'elle ne permet que de déplacer le polluant d'une phase gaz, vers une phase solide sans pour autant le détruire.

La catalyse peut alors intervenir en tant qu'outil d'élimination complète du formaldéhyde par oxydation totale. En effet, l'utilisation de certains matériaux va alors permettre de transformer complètement ce COV, en dioxyde de carbone et en eau. Les différentes études présentes dans la littérature s'accordent à dire que les matériaux les plus efficaces sont des matériaux contenant du platine. En effet, ces catalyseurs peuvent dans certaines conditions, permettre l'oxydation totale du formaldéhyde à température ambiante. Cependant, la rareté ainsi que le coût élevé de ce métal noble conduisent les recherches vers l'utilisation de matériaux moins onéreux. Ces dernières années, de nombreuses publications mettent en évidence les propriétés intéressantes de matériaux plus avantageux économiquement comme les oxydes de manganèse.

Au cours de ce manuscrit, une première partie permettra de contextualiser plus précisément l'intérêt de cette recherche financée par le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche ainsi qu'une présentation des travaux déjà réalisés sur le sujet via une étude bibliographique. Cette partie abordera alors des généralités sur les COVs et le formaldéhyde, les performances de certains matériaux pour l'adsorption puis une sélection de catalyseurs à base de métaux nobles ainsi que des métaux de transition pour l'oxydation totale du formaldéhyde.

Le chapitre II, sera consacré à la présentation et à la description des méthodes expérimentales ayant permis de réaliser ce travail telles que les synthèses de catalyseurs, leurs caractérisations physico-chimiques ou encore les conditions utilisées lors des tests catalytiques.

Les chapitres III, IV et V visant à présenter les résultats obtenus au cours de cette thèse s'articuleront tous de la même façon. Dans un premier temps, une présentation des conditions expérimentales utilisées au cours des synthèses suivie des caractérisations physico-chimiques puis de l'évaluation des performances de ces matériaux dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde sous atmosphère humide.

Le chapitre III s'intéressera plus particulièrement à des catalyseurs synthétisés en modifiant un matériau commercial. En effet, il a été décidé de modifier une zéolithe mère H-ZSM5 avec un rapport Si/Al de 23. Contrairement aux modifications classiques tels que l'imprégnation ou l'échange cationique, il a été choisi d'utiliser une méthode de substitution isomorphe de l'aluminium post-synthèse. Le choix d'utiliser une zéolithe a été fait afin de coupler leurs fortes propriétés adsorbantes aux propriétés redox apportées par les métaux insérés au sein de la charpente zéolithique au cours de la substitution isomorphe (fer, cobalt, manganèse ou cérium). Dans ce chapitre les propriétés adsorbantes ne seront cependant pas abordées contrairement aux propriétés catalytiques dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde.

Le chapitre IV traitera quant à lui de matériaux synthétisés à base de cérine-zircone. Ces catalyseurs synthétisés par méthode sol-gel par voie époxyde contiennent du cérium, du zirconium ainsi qu'un métal de transition. Le choix de ces matériaux a été effectué afin d'étudier l'influence de l'insertion d'un métal de transition sur des matériaux de type cérine-zircone. Pour cela, quatre séries de matériaux sont synthétisées, caractérisées et évaluées. Chaque série de catalyseurs sera composée de trois matériaux de type $Ce_xZr_xM_{(1-2x)}O_y$ où M peut être du cobalt, du cuivre, du fer ou du manganèse et où x est égal à 0,1, 0,2 ou 0,33.

Les résultats obtenus lors du chapitre IV, nous ont par la suite conduits à nous intéresser à des matériaux plus souvent utilisés pour la réaction d'hydrogénation du CO_2 en méthanol dans le chapitre V. Au cours de ce dernier chapitre, des matériaux à base d'oxyde de cuivre, de zinc et/ou d'alumine seront synthétisés, caractérisés puis testés dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde. L'intérêt de ces matériaux sera alors étudié en prenant en compte l'aspect économique parallèlement à leurs performances catalytiques. Des expériences en doubles lits seront aussi effectuées afin de déterminer si l'interaction entre l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre est nécessaire ou non pour l'obtention d'une activité intéressante.

Chapitre I :
Étude bibliographique

Table des matières

I. Étude bibliographique 19

I-1. Les composés organiques volatils (COVs) 19

I-1.a Définition des COVs 19

I-1.b Les différentes familles de COVs 19

I-1.c Les émissions de COVs 20

I-1.d Impacts directs et indirects des COVs 22

I-1.d.i. Impacts environnementaux 22

I-1.d.ii. Impacts sanitaires 24

I-2. Le formaldéhyde 27

I-2.a Généralités sur le formaldéhyde 27

I-2.b Applications du formaldéhyde 27

I-2.c Sources de formaldéhyde 28

I-2.c.i. Présence du formaldéhyde dans l'air extérieur 28

I-2.c.ii. Sources de formaldéhyde dans l'air intérieur 28

I-2.d Effets indésirables sur la santé 31

I-3. Substitution du formaldéhyde 31

I-4. Méthodes d'élimination du formaldéhyde dans l'air 32

I-4.a Adsorption à l'aide de matériaux carbonés 34

I-4.b Les zéolithes : des matériaux aux propriétés intéressantes 36

I-5. L'oxydation catalytique comme voie de remédiation 42

I-5.a Catalyseurs à base de métaux nobles 43

I-5.b Catalyseurs sans métaux nobles 49

I-6. Stratégie utilisée durant la thèse 62

I-6.a Zéolithes HZSM-5 modifiées par substitution isomorphe 62

I-6.b Oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ substitués 63

I-6.c Matériaux de type $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ 63

I. Étude bibliographique

Ce premier chapitre a pour but de contextualiser plus précisément l'étude abordée au cours de ce travail mais également de présenter les travaux réalisés précédemment sur ce sujet. Ce travail se place au cœur de l'un des plus gros fléaux de notre société actuelle : la pollution. En effet, selon une étude [1], la pollution serait responsable de 9 millions de morts prématurées en 2015 dont 7,2 millions exclusivement via la pollution de l'air. Cette présence de polluants dans l'atmosphère peut être divisée en deux catégories, à savoir la pollution de l'air intérieur et celle de l'air extérieur.

I-1. Les composés organiques volatils (COVs)

I-1.a Définition des COVs

Tous les composés organiques ont un point commun, ils possèdent tous un atome de carbone dans leur structure. Parmi eux, se trouvent les composés organiques volatils (COVs), qui, comme leur nom l'indique, se caractérisent par une grande volatilité ce qui facilite leur propagation. La directive européenne 1999/13/CE du 11 mars 1999 définit les COVs de la façon suivante : « Tout composé organique ayant une pression de vapeur de 10 Pa ou plus à une température de 293,15 K (20 °C) ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. » [2]. Cependant, cette définition n'est pas la même dans toutes les régions du monde [3].

Il y a encore quelques années, le méthane était considéré comme source de COV. Du fait de sa provenance (principalement les milieux naturels ou l'agriculture) et de son influence sur l'environnement, différentes de celles des autres COVs, le terme de composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) a fait son apparition en France. Afin de simplifier la lecture du manuscrit, le terme COV sera plus généralement utilisé.

I-1.b Les différentes familles de COVs

La définition des COVs étant assez large, et leur nature assez variée, il est possible de classer ces composés en différentes familles. La famille des hydrocarbures (composés formés de carbone et d'hydrogène) comprend les hydrocarbures aliphatiques (alcanes, alcènes et alcynes), les hydrocarbures alicycliques (cyclohexane, cyclohexène, cycloalcadiènes ou terpènes), les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures substitués. Cette dernière famille comporte énormément de COVs différents tels que :

- Les halogénés, caractérisés par la présence d'atomes tels que le fluor, le chlore, le brome ou encore l'iode qui se retrouvent dans l'atmosphère du fait de leur utilisation industrielle et domestique
- Les alcools, tels que le méthanol (CH_3-OH) ou l'éthanol (C_2H_5-OH) qui représentent une partie importante des COVs de par leur fonction de solvant
- Les cétones, comme l'acétone (H_3C-C(=O)-CH_3)
- Les dérivés azotés, qui se différencient par la présence de groupements amine, amide ou nitriles
- Les acides, tel que l'acide formique H-C(=O)OH
- Les esters et éthers, qui se retrouvent souvent dans de nombreux produits d'entretien par exemple
- Les aldéhydes, tel que le formaldéhyde H-C(=O)-H ou l'acétaldéhyde H_3C-C(=O)H, qui sont les 2 aldéhydes les plus toxiques.

I-1.c Les émissions de COVs

Bien que les sources d'émission de COVs soient multiples, il est possible de distinguer 2 grandes catégories : les sources naturelles et les sources anthropiques (dues à l'activité de l'homme). Selon le site du ministère de la transition écologique et solidaire, 90 % des émissions planétaires de COVs proviennent de sources naturelles telles que la végétation, les feux de forêts, les éruptions volcaniques, les zones géologiques contenant du pétrole, du charbon ou encore du gaz naturel [4]. La pollution d'origine anthropique est quant à elle plus ponctuelle, en particulier dans les zones fortement industrialisées ou urbaines. Le Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), l'organisme français en charge des estimations d'émissions nationales de polluants atmosphérique et gaz à effet de serre, a classé les sources de COVs anthropiques en 6 grands secteurs [5]. Les différents secteurs sont les suivants :

- La transformation d'énergie telle que l'extraction ou la transformation de combustibles, l'incinération de déchets avec récupération d'énergie etc. …
- L'industrie manufacturière comme la production de papier, la métallurgie ou encore la chimie
- Le résidentiel/tertiaire avec notamment le chauffage domestique, l'utilisation de peintures, vernis ou colles
- L'agriculture/sylviculture (hors sources liées à la vie et aux êtres vivants) avec la culture, l'élevage ou encore les transports agricoles

- Le transport routier comprenant les véhicules particuliers, utilitaires, les poids lourds ou encore les 2 roues
- Les autres transports (ferroviaire, maritime, fluvial et aérien)

Cependant, malgré ces catégories, certaines émissions anthropiques ne sont pas prises en compte dans le calcul total national comme les émissions maritimes internationales ou celles liées aux trafics aériens internationaux et domestiques en phase de croisière (≥ 1000 mètres d'altitude).

Depuis plus de 30 ans, les réglementations ne cessent d'évoluer permettant ainsi une diminution drastique des émissions nationales de COVs comme l'illustre la Figure I-1 [5].

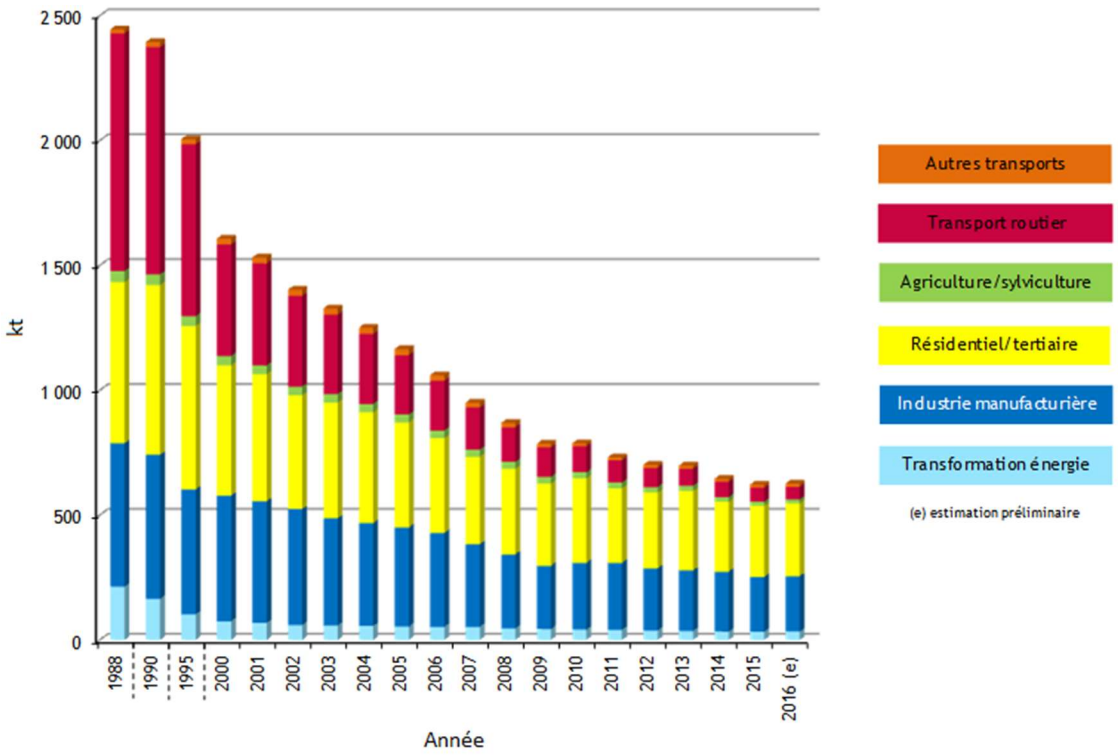


Figure I-1 : Émissions atmosphériques anthropiques de COVs par secteur en France métropolitaine (en kt) [5]

L'année 1988 correspond à la première étude de comptabilité des émissions de COVs en France métropolitaine par le CITEPA. Les valeurs obtenues lors de cette étude (2445 kt de COVs) sont prises comme référence dans le protocole à la convention de Genève 1991 [6] (1er protocole de réduction des émissions de COVs). Ce dernier fixait un objectif de réduction des émissions de 30 % entre 1988 et 1999. Le protocole de Göteborg, validé en 1999, fixe à la France l'objectif de passer sous la barre des 1100 kt d'émission de COVs avant 2010. Les émissions totales de la France passent alors à 788 kt en 2010 descendant même à 623 kt en 2015 [7] représentant une baisse de près de 75 %. Des efforts importants ont notamment été réalisés sur les transports routiers, responsables de 952 kt en 1988 contre 56 kt en 2015. Ces dernières années, les 2 secteurs les plus producteurs de COVs sont le

résidentiel/tertiaire et l'industrie manufacturière avec respectivement 47 % et 35 % des émissions totales.

I-1.d Impacts directs et indirects des COVs

La présence de COVs dans l'atmosphère peut être responsable de nombreux effets négatifs sur l'environnement et sur la santé. Les différents impacts peuvent être directs ou indirects.

I-1.d.i. Impacts environnementaux

Les COVs sont considérés comme précurseurs de la pollution photochimique (ou pollution photo-oxydante) avec les oxydes d'azote (NO et NO_2 que l'on nommera NOx) en conduisant à la formation d'ozone. 80 % de l'ozone de la troposphère (altitude entre 0 et 10 km) est dû aux réactions photochimiques entre ces différents polluants [8]. En effet, O_3 peut être produit de façon naturelle dans l'atmosphère selon le schéma réactionnel décrit par Chapman [9].

$O_2 + h\nu \longrightarrow O\bullet + O\bullet \quad (\lambda < 290\ nm)$ R.I.1

$O\bullet + O_2 + Y \longrightarrow O_3 + Y$ R.I.2

$O_3 + h\nu \longrightarrow O\bullet + O_2 \quad (\lambda < 320\ nm)$ R.I.3

$O\bullet + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$ R.I.4

Ce cycle débute par la photolyse de l'oxygène sous l'effet d'un rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 290 nm (R.I.1). Les atomes d'oxygène isolés vont alors rapidement réagir avec le dioxygène en présence d'une molécule ici nommée Y, correspondant à N_2, O_2 ou toute autre molécule pouvant absorber l'énergie vibrationnelle en excès et stabiliser l'ozone formé (R.I.2). Deux réactions de destruction de l'O_3 sont également présentes dans ce cycle : la photolyse de l'O_3 (R.I.3) ainsi que la réaction avec un atome d'oxygène pour former du dioxygène (R.I.4). La réaction R.I.2 étant très rapide, le dioxygène formé va rapidement conduire à la formation d'ozone.

Le cycle de Chapman n'est cependant pas majoritaire dans la troposphère puisqu'il est initié par la photolyse de l'oxygène sous un rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 290 nm. En effet, ces UV sont préalablement absorbés par l'O_2 et l'O_3 dans la stratosphère où le cycle de Chapman peut s'amorcer.

Le cycle de Leighton [10], va quant à lui être beaucoup plus présent dans la troposphère puisqu'il fait intervenir des UV ayant des longueurs d'ondes allant jusqu'à 420 nm. Ce cycle est amorcé par la présence de NO_x principalement émis par l'activité anthropique et notamment l'activité automobile.

$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O\bullet$ ($\lambda < 420$ nm) R.I.5

$O\bullet + O_2 + Y \rightarrow O_3 + Y$ R.I.2

$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ R.I.6

Dans ces conditions, la photolyse du NO_2 est possible et va conduire à la formation de NO et d'un atome d'oxygène (R.I.5). L'atome d'oxygène va ensuite réagir avec O_2 en présence d'une molécule Y (R.I.2). Cette réaction de photolyse va également permettre dans certaines conditions de détruire l'ozone via une recombinaison entre le monoxyde d'azote formé (R.I.5) et l'ozone (R.I.2) conduisant à la reformation de NO_2 (R.I.6). Ces 3 réactions étant rapides, ce cycle ne produit finalement pas d'ozone.

Cependant, les COVs vont venir perturber ce cycle via la création de radicaux peroxyles (ROO•) et perhydroxyles (HOO•). Ces deux espèces vont alors réagir avec NO et ainsi empêcher la destruction de l'ozone présentée en R.I.6.

$ROO\bullet + NO \rightarrow RO\bullet + NO_2$ R.I.7

$HOO\bullet + NO \rightarrow OH\bullet + NO_2$ R.I.8

Dans un premier temps, le COV va rencontrer un radical hydroxyle et former l'espèce radicalaire R• qui va rapidement réagir avec l'oxygène, donnant naissance à l'espèce radicalaire peroxyle ROO•. Cette espèce va alors réagir avec le NO présent dans la troposphère, conduisant à la formation de NO_2 et du radical RO• (R.I.7). Ce dernier, va conduire à la formation d'un radical perhydroxyle et à un composé carbonylé. Le radical ainsi formé va alors réagir avec NO ce qui conduira à la création de NO_2 et un radical hydroxyle (R.I.8) [11]. Les 2 molécules de NO_2 formées lors des étapes R.I.7 et R.I.8 vont alors réagir sous l'effet des UV ($\lambda < 420$ nm) comme décrit dans R.I.5. Les 2 radicaux oxygène vont alors réagir avec O_2 pour former 2 molécules d'ozone. Il y aura donc 2 molécules d'ozone formées pour une molécule de COVs. Les différentes réactions présentées précédemment peuvent être schématisées comme l'on fait Camredon et Aumont [12] sur la Figure I-2.

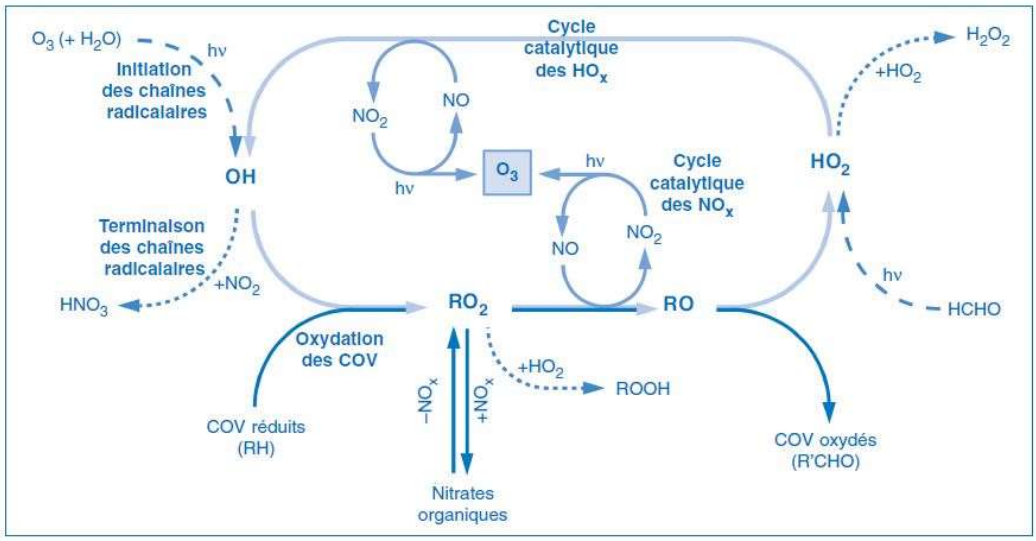


Figure I-2 : Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique [12]

L'ozone produit va alors avoir des effets néfastes sur l'environnement tels que le vieillissement prématuré de végétaux, une baisse des rendements agricoles mais aussi une perturbation de la photosynthèse. Si l'action de photosynthèse des végétaux est moins importante, alors la quantité de CO_2 stockée va diminuer et les teneurs en dioxyde de carbone libérées dans l'atmosphère par la végétation vont augmenter. La surproduction d'ozone peut également conduire à un effet de serre additionnel.

La présence de COVs dans l'atmosphère engendre d'autres phénomènes environnementaux comme la dégradation forestière (en augmentant le pouvoir acidifiant des oxydes d'azote ou de soufre) ou encore la création de smog [13]. D'après la loi n°96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie, les nuisances olfactives sont également considérées comme étant une pollution de l'environnement [14].

I-1.d.ii. Impacts sanitaires

En plus de leurs impacts sur l'environnement, les COVs, peuvent avoir divers effets négatifs sur la santé de l'Homme selon leur nature ou encore le temps d'exposition. Les effets observés peuvent aller de simples irritations (yeux, peau, système respiratoire) à des effets mutagènes et cancérigènes en passant par des maux de têtes, nausées ou encore vomissements.

L'oxydation des COVs peut également conduire à la formation d'aérosols organiques secondaires appelés AOS, qui se présentent sous forme de particules. Ces AOS représentent une partie importante des particules de tailles inférieures à 2,5 µm ($PM_{2.5}$) [15]. Ces particules vont alors pouvoir

être inhalées par les voies respiratoires et ainsi causer de nombreux troubles sur la santé de l'Homme ou des animaux tels que des maladies respiratoires ou cardiovasculaires.

Bien qu'en règle générale, l'opinion publique axe la discussion autour de la pollution extérieure, l'air intérieur peut-être un véritable poison. En effet, le temps passé en intérieur est en moyenne largement supérieur au temps passé en extérieur, que ce soit dans nos lieux de résidence, de travail, à la bibliothèque, dans les magasins, dans les véhicules etc. Le faible renouvellement de l'air peut rapidement conduire à une augmentation de la concentration des différents polluants dans les espaces clos. Des expositions de longues durées, combinées à des concentrations anormalement élevées, vont alors entraîner de gros risques pour la santé.

Des études ont d'ailleurs mis en évidence la présence de nombreux polluants dans des concentrations supérieures aux normes imposées. Dans leur étude, M. Derbez *et al*. [16] ont par exemple évalué la qualité de l'air dans 7 maisons neuves. Il ressort de cette étude que les concentrations de certains composés aromatiques tels que le toluène, l'éthyl-benzène, les xylènes ou le styrène, ainsi que les terpènes ou encore l'acétaldéhyde vont diminuer avec le temps. Pour ce qui est des éléments tels que les alcanes (n-décane et n-undécane) ou la majorité des aldéhydes (formaldéhyde et hexaldéhyde), les concentrations peuvent augmenter avec l'occupation de la maison et l'activité humaine qui peut s'y trouver (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Liste non-exhaustive de COVs présent dans l'air intérieur de 2 maisons témoins et leurs concentration en µg.m^{-3} : a) calibré à l'aide d'une calibration spécifique ; b) calibré en équivalent toluène selon [16].

COV	Maison témoin 1 (µg.m^{-3})			Maison témoin 2 (µg.m^{-3})		
	Pré-occupation	Été	Hiver	Pré-occupation	Été	Hiver
1,2,4-triméthylbenzène[a]	7,4	4,7	5,2	17,8	7,3	2,9
Toluène[a]	2	15,6	20	19,6	5,1	4,2
o-xylène[a]	4,9	3,8	3,8	5,8	3,1	1,9
n-décane[a]	2,2	7,5	4,6	192,1	5,1	2,1
Formaldéhyde[a]	**12**	**28,5**	**12,3**	**61,3**	**41,4**	**39,7**
Acétone[a]	4,7	3,5	< 1	< 1	< 1	< 1
Alpha-pinene[b]	19	16,4	13,7	56,4	25	13,6
Limonene[b]	5,5	6,3	9,2	24,5	13,5	9,4

Les valeurs répertoriées dans l'étude de M. Derbez *et al.* [16] mettent en évidence la complexité de la composition de l'air intérieur, qui peut contenir un nombre important de polluants en quantité non négligeable. Parmi tous ces composés, l'un d'entre eux présente des teneurs élevées

et supérieures aux valeurs guides recommandées par l'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail de 10 $g.m^{-3}$ dans le cas d'une exposition longue durée.

Les écoles maternelles ainsi que les crèches, où les enfants et les nourrissons passent une grande partie de leurs journées sont particulièrement surveillées. De nombreux rapports tels que celui publié par ATMO Rhône-Alpes [17] en janvier 2009 montrent l'importance de ce polluant dans des endroits stratégiques fréquentés par des populations fragiles. L'étude portant sur la mesure des concentrations en formaldéhyde dans les salles accueillant des enfants a été réalisée sur 28 écoles maternelles et 22 crèches sélectionnées au hasard dans les agglomérations principales des départements composant la région. Au cours de cette étude, 4 campagnes de mesures d'une semaine (en juin 2006, octobre 2006, décembre 2006 et mars 2007) ont été effectuées et analysées. Les concentrations moyennes observées sont toutes supérieures à la valeur guide comme le montre la Figure I-3.

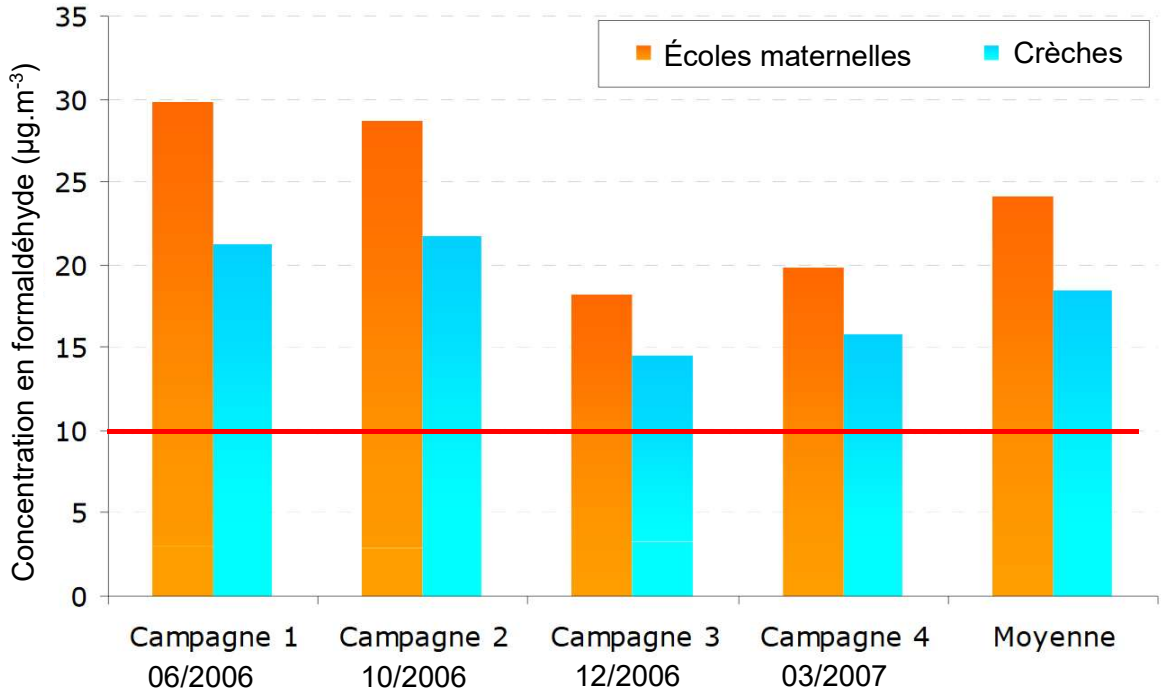


Figure I-3 : Concentrations moyennes en formaldéhyde dans les écoles maternelles et les crèches de la région Rhône-Alpes relevées au cours de 4 campagnes différentes en 2006-2007. Comparaison avec la valeur guide proposée par l'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET) pour une exposition à long terme [17].

Les concentrations moyennes en formaldéhyde relevées au cours des différentes semaines mettent en évidence l'importance de réguler la présence de cette molécule dans ces espaces clos puisque ce polluant d'intérêt est l'un des COVs les plus présents et l'un des plus irritants. En effet, quelle que soit la période étudiée, les concentrations moyennes sont supérieures à la valeur guide recommandée par l'AFSSET. A la vue des concentrations en formaldéhyde élevées dans les espaces

clos relatées dans la littérature, il nous a semblé intéressant de mener une étude sur l'oxydation catalytique de ce COV.

I-2. Le formaldéhyde

I-2.a Généralités sur le formaldéhyde

Le formaldéhyde (CAS 50-00-0) est le plus simple des aldéhydes puisqu'il est composé d'un seul carbone et sera représenté par la formule suivante : CH_2O. Cette molécule plane, également appelée méthanal ou aldéhyde formique se présente sous la forme d'un gaz incolore avec une odeur suffocante et piquante dans les conditions normales de pression et de température [18]. Le formaldéhyde est généralement vendu sous forme de solution aqueuse stabilisée par la présence de méthanol sous le nom de formol. En France, les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) correspondant au niveau de concentration dans l'air à ne pas dépasser sur un lieu de travail, sont fixées par le ministère du travail. La VLEP-8 heures (exposition longue durée) est de 0,5 ppm et la VLEP court terme (VLCT sur 15 minutes) est de 1 ppm alors que les valeurs limites d'exposition dans le cadre de REACH « Derived No Effect Level » DNEL sont fixées à 0,1 ppm pour une exposition longue et à 0,2 ppm pour les expositions de courtes durées [19].

Dans certains cas, le formaldéhyde peut se dismuter en acide formique et en méthanol (R.I.9) via un mécanisme de type Cannizzaro [20 – 22] :

$$2\ HCHO + H_2O \longrightarrow CH_3OH + HCOOH \qquad \text{R.I.9}$$

I-2.b Applications du formaldéhyde

Le formaldéhyde est un composé servant de matière première dans une multitude de processus industriels mais peut également servir de conservateur ou de désinfectant. CH_2O (ou HCHO) peut être utilisé dans la fabrication d'aminoplastes comme précurseur de polymères pour les adhésifs UF (à base d'urée et de formaldéhyde), MF (à base de mélamine et formaldéhyde) ou Phénol-Formaldéhyde (PF) utilisés comme colle à bois, isolant mais également présents dans la fabrication de plastiques pour les téléphones ou les postes de radio. La Figure I-4 résume brièvement les différents composés synthétisés à partir du formaldéhyde et leurs domaines d'activité [23].

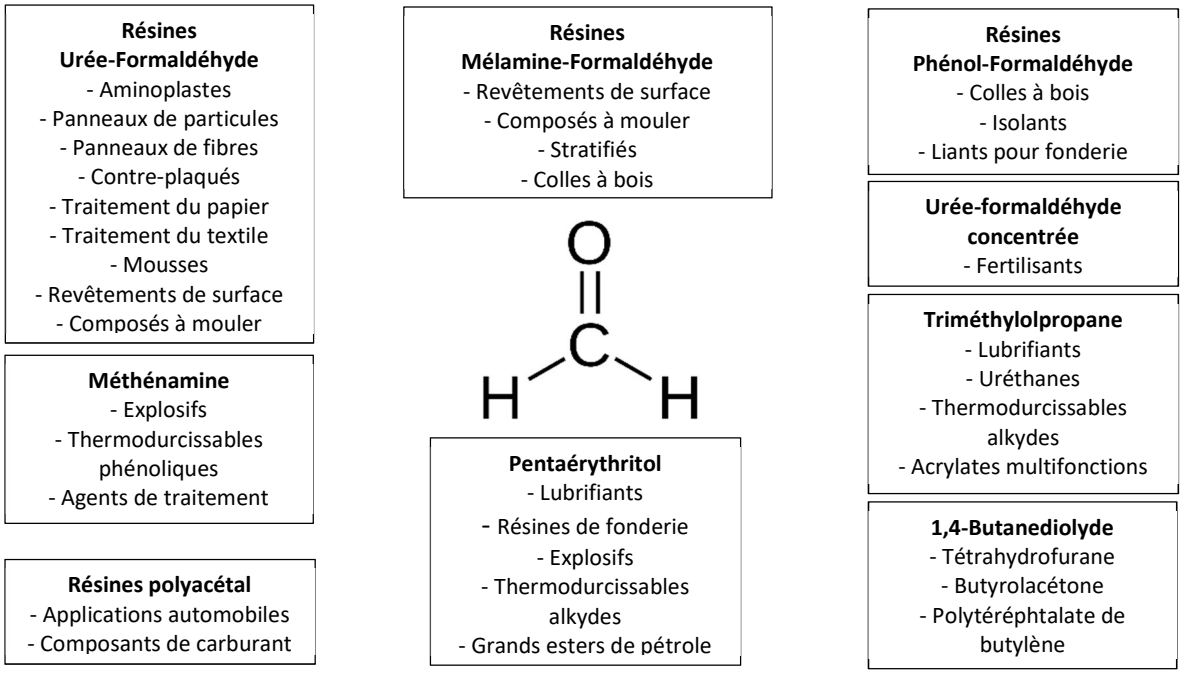


Figure I-4 : Exemples d'utilisation du formaldéhyde dans l'industrie, adapté de [23]

I-2.c Sources de formaldéhyde

I-2.c.i. Présence du formaldéhyde dans l'air extérieur

Le formaldéhyde dans l'air extérieur peut provenir de différentes sources naturelles ou anthropiques. Tout d'abord les sources naturelles sont nombreuses. En effet, sous l'effet des rayonnements UV et de la présence de molécules oxydantes dans l'atmosphère, une multitude de COVs d'origine naturelle (végétation principalement) sont oxydées ou se décomposent. Ces réactions conduisent à la production de différentes molécules nocives dont le formaldéhyde [20–23]. Le formaldéhyde étant un produit de réaction de combustion incomplète, il peut également être produit lors de feux de forêts (grosse source de pollution) en plus de particules fines, du monoxyde de carbone, d'oxydes d'azote etc. Les principales sources anthropiques de formaldéhyde dans l'air extérieur sont l'utilisation de véhicules ou les fumées d'industries comme peut le montrer la Figure I-1.

I-2.c.ii. Sources de formaldéhyde dans l'air intérieur

Le confinement en intérieur, ainsi que la mauvaise aération, font des espaces clos des zones où les concentrations en formaldéhyde peuvent être plus élevées que dans l'air extérieur. En particulier à cause de l'accumulation en polluant provoquée par la libération de formaldéhyde issu de nombreux matériaux manufacturés ou des phénomènes de combustion (cigarettes, bougies, cuisine …). Ces espaces, comprennent l'intérieur des maisons, des écoles, des bureaux, des industries mais

également des véhicules. Les sources de formaldéhyde sont nombreuses. Tout d'abord, les échanges d'air existant avec l'extérieur lorsqu'une fenêtre est ouverte par exemple.

T. Yoshiba et I. Matsunaga [27] ont réalisé une étude à Habikino (banlieue d'Osaka) sur les concentrations en formaldéhyde dans une voiture neuve. L'étude commence le 20 Juillet 1999 (approximativement 2 semaines après sa fabrication) et se finit le 22 Octobre 2002. Durant cette période, un particulier (non-fumeur) a utilisé la voiture étudiée quotidiennement, sans qu'aucun produit désodorisant ne soit utilisé au sein du véhicule afin d'éviter de fausser les résultats expérimentaux. Cette voiture sera stationnée à un emplacement ensoleillé, sans toit et sans grand trafic routier aux alentours. 44 mesures de concentrations du COV seront effectuées au long de cette période de 3 ans et 3 mois. Au moins 2 jours avant chaque mesure, tous les objets superflus se trouvant dans l'habitacle de la voiture (CD, mouchoirs, serviettes, cartes, poubelle de voiture, jouets pour enfants …) sont retirés. La voiture est ventilée, en ouvrant les portes et les fenêtres durant 30 minutes, puis de nouveau fermée complétement durant 5 heures avant de réaliser un prélèvement. Ainsi, les auteurs s'assurent que les concentrations du COV mesurées dans l'habitacle sont dues exclusivement aux éléments d'origine de la voiture. La Figure I-5 présente les résultats expérimentaux obtenus par les auteurs en fonction du temps.

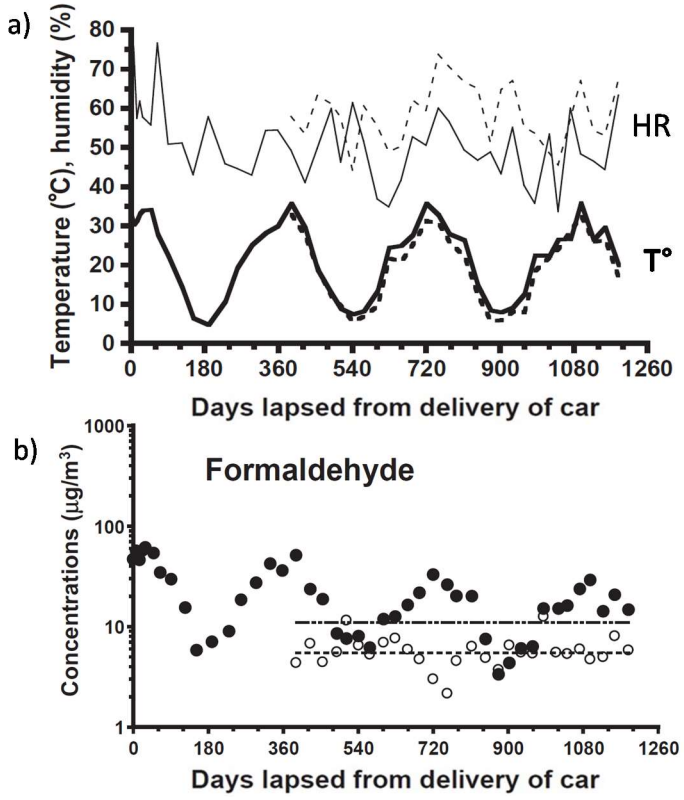


Figure I-5 : a) Évolution de la température et de l'humidité au sein de l'habitacle de la voiture (traits pleins) et à l'extérieur de la voiture (traits discontinus) en fonction du temps ; b) Évolution de la concentration en formaldéhyde au sein de l'habitacle (●) et à l'extérieur (○) [27]

L'étude ayant commencé en juillet, les températures sont parmi les plus élevées tandis que les températures après 180 jours (janvier) sont faibles. Cette figure montre qu'en hiver, la concentration en formaldéhyde est approximativement la même dans une voiture qu'en extérieur tandis que les concentrations en été sont plus importantes en intérieur qu'en extérieur. Ces relevés ont été effectués sur plus de 100 COVs. Tous les éléments analysés ne sont pas sensibles à la température comme le formaldéhyde peut l'être.

Ces différences observées entre les concentrations en été et en hiver dans les voitures peuvent également se vérifier dans les maisons ou les appartements. Celles-ci s'expliquent par différents phénomènes. En effet, les produits manufacturés tels que les meubles en bois, les matériaux d'isolation, les plastiques, les peintures, les vernis, les solvants, les produits d'entretien ou les magazines, pour ne citer que ces exemples, contiennent des résines ou des molécules synthétisées à base de formaldéhyde (Figure I-4). Avec le temps, l'humidité de l'air et la température, ces produits vont s'user et relâcher petit à petit du formaldéhyde dans l'environnement où ils se trouvent. Ce formaldéhyde peut être émis par la réversibilité des réactions utilisées lors des différentes synthèses (cf. exemple d'adhésifs Urée-Formaldéhyde Figure I-6) ou alors être « libre » sur les résines par exemple.

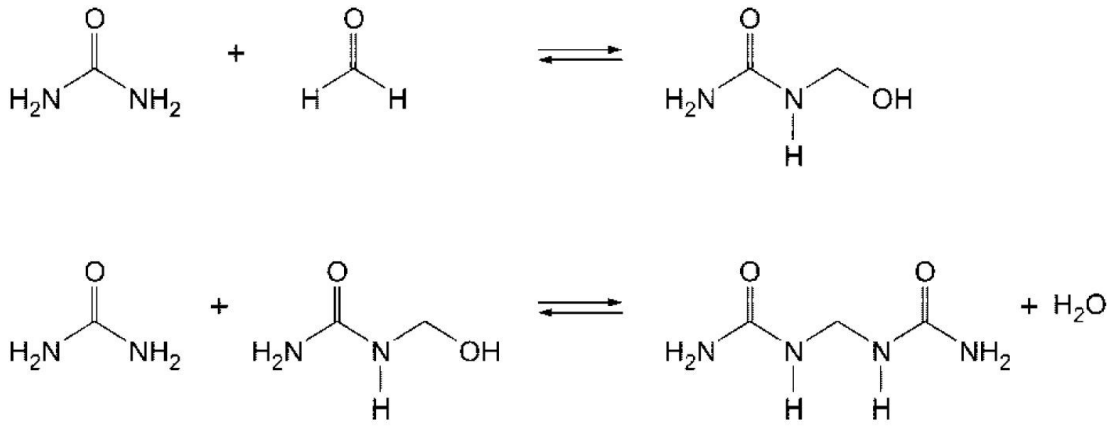


Figure I-6 : Schéma des réactions conduisant à la formation d'aminoplastes [23]

Le formaldéhyde présent dans l'air intérieur peut également provenir de phénomènes de combustions incomplètes comme les feux de cheminée [28, 29], le chauffage au fioul [30], la cuisine [30, 31], les anti-moustiques et les bougies [32] ou encore les cigarettes (traditionnelles ou électroniques) [33 – 36]. La concentration dans l'air intérieur va donc dépendre de beaucoup de paramètres comme les habitudes des personnes s'y trouvant ou encore les objets présents dans la pièce [37]. Dans une voiture, la concentration en formaldéhyde peut être multipliée par 10 après la combustion d'une seule cigarette [38].

I-2.d Effets indésirables sur la santé

Du fait de son état gazeux dans les conditions normales de pression et de température, la principale voie d'absorption du formaldéhyde par l'homme est la voie respiratoire. Dans l'industrie, il est possible d'être exposé au formaldéhyde par voie cutanée puisqu'il est régulièrement utilisé sous forme de formol. De nombreuses études ont été réalisées sur les effets sur la santé de l'Homme et ont montré qu'ils vont essentiellement dépendre de 2 paramètres : le temps d'exposition et la concentration [23, [39 – 46].

Pour les expositions de courtes durées (VLCT), les effets peuvent être limités à de simples irritations des yeux (picotement, larmes) ou du système respiratoire supérieur (brûlures à la gorge ou sur les muqueuses nasales, éternuements, gorge sèche …) dès 0,5 – 1 ppm. Avec l'augmentation de la concentration, les effets s'intensifient conduisant à des irritations plus importantes du système respiratoire (bronches, trachée), des nausées ou encore des migraines. Aux plus fortes concentrations, des détresses respiratoires ainsi que de graves lésions peuvent avoir lieu.

Dans les milieux industriels confrontés au formaldéhyde comme présenté précédemment (Figure I-4), les salariés peuvent être en contact régulier avec ce COV. Les effets sur la santé de ces longues expositions peuvent alors aller de la diminution des capacités respiratoires ou de l'allergie cutanée à des issues plus tragiques comme des leucémies, de l'asthme, des mutations génétiques ou encore des cancers naso-pharyngés pour des expositions plus longues. En effet, en 2014, le formaldéhyde a été classé cancérogène de catégorie 1B par le règlement UE n°605/2014. Il est également suspecté d'être mutagène mais il n'existe pas aujourd'hui suffisamment de données permettant de le conclure avec certitude. Une récente étude chez les souris montre que le formaldéhyde peut également avoir des effets sur le système reproductif [47].

Tous ces effets indésirables ont poussé les différentes institutions responsables des risques chimiques ou de la santé publique à limiter au maximum l'utilisation de produits dérivés du formaldéhyde, mais également à contrôler et diminuer les émissions probables. Le but étant de limiter l'exposition au formaldéhyde, en particulier dans les milieux industriels les plus touchés.

I-3. Substitution du formaldéhyde

Afin de limiter les expositions aux COVs en général et plus particulièrement au formaldéhyde, plusieurs voies sont envisageables. Cette partie a pour but de présenter des solutions ou des pistes permettant, non pas d'éliminer le formaldéhyde émis dans notre environnement mais de diminuer au maximum son utilisation puisque la première solution serait tout d'abord de bannir les matériaux

sources de pollution. Cependant, cette solution drastique semble peu envisageable puisqu'une substitution brutale d'une matière première n'est pas possible pour des raisons économiques et/ou techniques. Cette suppression aurait pour conséquence de repenser tous les procédés industriels. Certains secteurs parviennent toutefois à trouver des substituts.

Dans le milieu de la thanatopraxie, le formaldéhyde est traditionnellement injecté dans les cadavres afin de ralentir les processus de décomposition des corps. Son efficacité et son faible coût en ont fait une molécule de choix. Cependant l'exposition importante des thanatopracteurs pousse à trouver une solution. Le bronopol (2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol), un alcool synthétique de formule brute $C_3H_6BrNO_4$ a récemment prouvé son efficacité grâce à de bonnes propriétés biocides sans libérer de formaldéhyde. Des améliorations restent cependant à trouver puisque le méthanol (toxique) est utilisé comme solvant [48]. Mais le problème du formaldéhyde dans le monde de la thanatopraxie semble résolu.

Dans la sucrerie Saint Louis Sucre, dans le Calvados, le formol était énormément utilisé dans les années 1990 pour les propriétés biocides du formaldéhyde. Des solutions plus « douces » sont aujourd'hui utilisées comme augmenter la température de travail afin de tuer certains parasites, augmenter la cadence de travail, évitant ainsi les phénomènes de stagnation et donc de prolifération etc. L'utilisation de formol peut intervenir en dernier recours [48].

Dans l'industrie des meubles, la substitution du formaldéhyde est compliquée. En effet, les propriétés liantes sont difficiles à obtenir avec de nouvelles résines n'utilisant pas le formaldéhyde comme précurseur. Les liants issus de la biomasse ou pétrosourcés ne sont pas viables pour des raisons de disponibilité ou d'impacts environnementaux. Cependant, de nombreux travaux tendent à trouver de nouveaux additifs limitant au maximum la libération de molécules de formaldéhyde « libre » ou produit par les réactions réversibles présentées Figure I-6 [49].

I-4. Méthodes d'élimination du formaldéhyde dans l'air

La substitution totale du formaldéhyde dans les procédés industriels semble donc être difficile dans certains secteurs d'activité. Si les expositions post fabrication ont été diminuées dans le domaine de l'ameublement, l'exposition est toujours présente pour les employés lors de la confection de résines par exemple. Le problème de pollution de l'air intérieur par le formaldéhyde a donc été diminué mais pas éliminé. Il est alors nécessaire de trouver des solutions efficaces pour stocker et/ou détruire la partie non substituable.

Différentes méthodes de dépollution de l'air peuvent être mises en œuvre dans le cas des COVs. La première grande famille de procédés de traitement des COVs est la récupération qui peut être complétée par la seconde, la destruction par oxydation. Les différents procédés sont répertoriés par Pierre Le Cloirec dans la Figure I-7 [50].

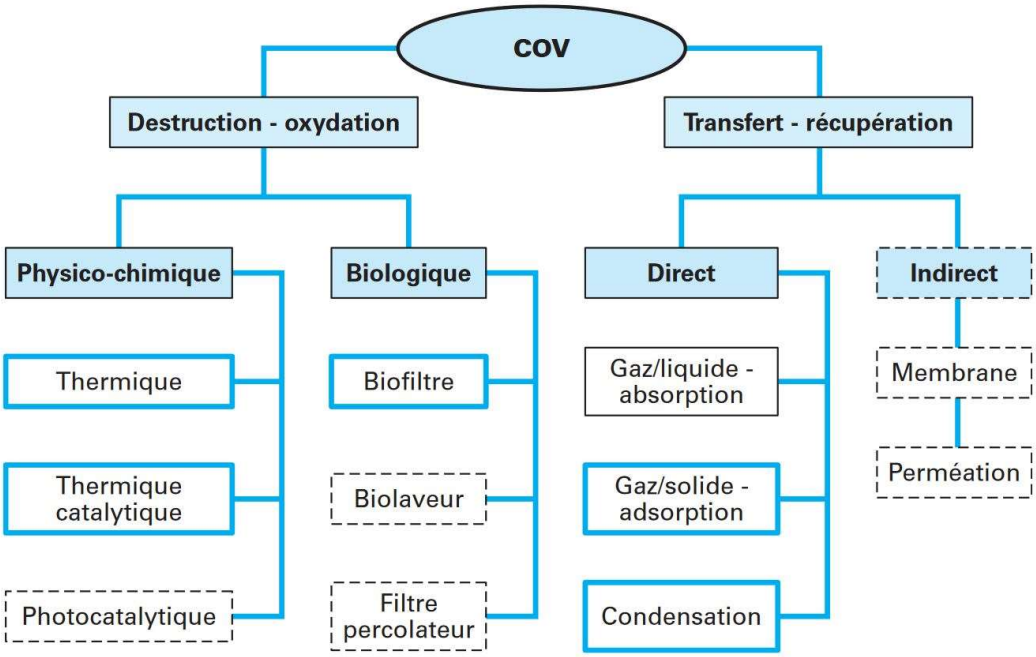


Figure I-7 : Principaux procédés de traitement des COVs [50]

Les principales techniques de récupération sont la condensation (mécanique ou cryogénique), l'absorption (contact gaz/liquide via un lavage des flux gazeux par l'eau, l'huile ou autre liquide absorbant) et l'adsorption (gaz/solide via adsorption sur des matériaux adsorbants).

Les procédés de destruction sont nombreux et peuvent principalement être physico-chimiques ou biologiques. Les biofiltres (organismes sur support type copeaux de bois, tourbe, écorces… dégradants les COVs) sont le plus souvent utilisés pour la partie biologique. Pour les destructions physico-chimiques, l'oxydation thermique permet de brûler les composés organiques contenus dans l'air afin d'obtenir du dioxyde de carbone et de l'eau. Dans le but de réduire la dépense énergétique, la combustion des COVs peut être assistée par la présence de catalyseurs. Ces dernières années, la photocatalyse connait un développement important et est également appliquée à l'élimination de COVs. En effet, ces catalyseurs peuvent être intégrés par exemple à des peintures et être activés par l'effet du soleil et ainsi oxyder les COVs présents dans l'air extérieur ce qui représente un procédé intéressant [51].

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons nous intéresser aux avancées sur l'adsorption puis à la combustion catalytique.

La technique d'adsorption des COVs sur des solides (adsorbants) est l'une des solutions les plus simples à mettre en place mais également l'une des plus économiques. En effet, les phénomènes d'adsorption étant réversibles, les composés organiques adsorbés (adsorbat) vont ensuite pouvoir être désorbés en augmentant la température et ainsi régénérer l'adsorbant. Ce dernier pourra alors être de nouveau utilisé ce qui, combiné au fait que les phénomènes d'adsorption ne nécessitent pas d'apport d'énergie, rend ce procédé économiquement viable du fait de la non consommation du solide.

I-4.a Adsorption à l'aide de matériaux carbonés

Les adsorbants les plus étudiés dans la littérature pour l'adsorption de formaldéhyde sont à base de carbone et plus particulièrement le charbon actif ou les fibres de carbone. Très tôt, les propriétés adsorbantes du charbon actif ont été remarquées. En effet, certains papyrus égyptiens datant de 1550 avant J.C font référence à des phénomènes d'adsorption sur du charbon. En 400 avant J.C Hippocrate recommande de filtrer l'eau sur du charbon de bois afin d'éliminer le goût et l'odeur mais également afin de limiter les risques de certaines maladies [52]. Cependant, le terme d'adsorption est utilisé pour la première fois par Heinrich Kayser en 1881 [53] qui met en avant la capacité qu'ont les cendres de bois à capter les vapeurs d'ammoniac. Par la suite, les domaines d'application de ces matériaux pouvant avoir de très grandes surfaces spécifiques se sont multipliés. Il est aujourd'hui possible de trouver le charbon actif dans des systèmes de filtration de l'air ou de l'eau mais également dans l'œnologie, dans le domaine du stockage d'hydrogène, ou encore pour des applications thérapeutiques.

Ces matériaux peuvent être obtenus à partir de toutes matières contenant du carbone tel que le bois, la houille, la coque de noix de coco, la tourbe, le lignite… Pour cela, l'activation peut se faire via un procédé physique ou un procédé chimique. La nature de l'activation ainsi que les protocoles appliqués vont avoir une influence importante sur la surface ou la porosité des matériaux et par conséquent sur leurs propriétés d'adsorption [54 – 56].

Après l'activation, il est possible de réaliser une étape de fonctionnalisation permettant de créer des sites actifs à la surface du matériau mais également une étape de mise en forme. Chaque étape aura donc une importance au niveau des propriétés physico-chimiques du matériau final obtenu [54–55].

Par ailleurs, l'adsorption du formaldéhyde dans l'air se fait en concurrence avec l'humidité présente et est plus efficace lorsqu'elle s'effectue sur un flux de gaz sec que lorsqu'elle s'effectue sur un flux de gaz humide. K.J. Lee *et al.* [59] ont réalisé des tests sur plusieurs fibres de carbones sous flux d'azote sec et avec 50 % d'humidité relative. Ils ont alors envoyé 10 ppm de formaldéhyde avec un débit de 100 $mL.min^{-1}$ (sec ou humide) sur 50 mg d'adsorbant et comparé le temps de « percée » (Breakthrough time) du formaldéhyde de chaque matériau en atmosphère sèche ou humide. Le temps de percée (exprimé ici en heure) correspond au temps nécessaire pour observer la présence de formaldéhyde à la sortie du réacteur. Plus le temps de percée est important, plus l'adsorbant est intéressant puisque son efficacité sera plus longue. La Figure I-8 montre clairement que le matériau qui présentait le meilleur temps de percée sous atmosphère sèche est finalement l'adsorbant le moins efficace en conditions réelles d'utilisation (50 % d'humidité).

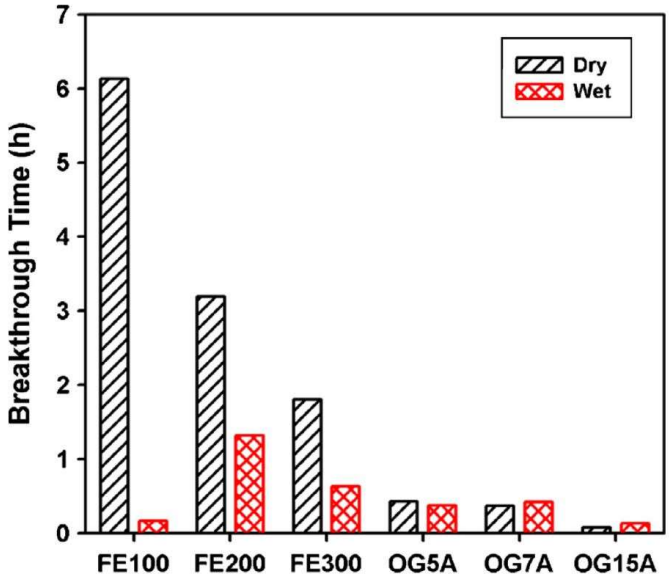


Figure I-8 : Comparaison des temps de percée du formaldéhyde sur différents charbons actifs sous flux gazeux sec (en noir) ou humide (en rouge)

Cependant, les matériaux carbonés ne sont pas sans risques puisque des augmentations locales de températures peuvent avoir lieu en présence d'une concentration importante en polluant. La présence de certains composés organiques peut entrainer des réactions secondaires telles qu'une déshydratation exothermique et ainsi être à l'origine d'une accumulation de chaleur si le flux de gaz est coupé. Les éléments carbonés supportent difficilement les hautes températures en présence d'oxygène. La régénération dans l'air peut finir par détruire le charbon par combustion rapide ou douce. Il est donc nécessaire de prendre des précautions ou d'utiliser d'autres matériaux plus résistants. L'utilisation de zéolithes, connues pour leurs propriétés adsorbantes peut alors être une solution intéressante [60] puisque ces matériaux supportent plus facilement les hautes températures.

I-4.b Les zéolithes : des matériaux aux propriétés intéressantes

Les zéolithes, dont le nom est originaire du grec « zeô » qui signifie bouillir et « lithos » signifiant pierre sont des aluminosilicates hydratés. En 1756, le minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt découvre pour la 1ère fois une zéolithe à l'état naturel, il s'agit de la Stilbite. A partir de 1948, le monde des zéolithes s'élargit et se développe rapidement grâce notamment à Richard Maling Barrer qui montre qu'il est possible de synthétiser des matériaux zéolithiques [61, 62]. Aujourd'hui, l'IZA (International Zeolite Association) répertorie environ 240 types de zéolithes [63] et attribue un code de 3 lettres à chacune des structures cristallines (exemples : MFI, FAU, MOR …).

Ces aluminosilicates parfaitement cristallisés sont généralement décrits par la formule suivante : $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$ avec M le cation extra réseau, n la valence de l'espèce extra réseau, x+y le nombre total de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- par maille. Le rapport molaire Si/Al est obtenu en faisant le rapport y/x et peut varier à l'infini [64]. Les atomes de silice et d'aluminium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène formant ainsi des tétraèdres TO_4 (SiO_4 et AlO_4^-) appelés TOT. L'aluminium étant trivalent, sa présence sous forme de tétraèdre est responsable de la création de charges négatives, compensées par les cations extra-réseau M comme schématisé dans la Figure I-9.

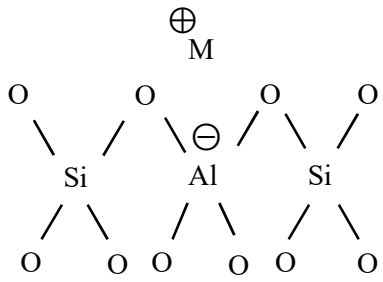


Figure I-9 : Schéma d'un enchainement de tétraèdres dans une zéolithe

Les zéolithes sont généralement étudiées pour leurs propriétés acides. Leur acidité totale va dépendre de plusieurs paramètres tels que la nature (Lewis ou Brønsted), la quantité, la force mais également l'environnement des sites acides.

Le rapport Si/Al est l'un des éléments clés, impactant tous ces paramètres puisque plus une zéolithe sera désaluminée, plus le rapport Si/Al augmentera et le nombre de sites acides diminuera. En effet, les acidités sont directement liées à l'aluminium.

L'acidité de Brønsted se basant sur la capacité d'un élément à donner un proton, chaque aluminium de la charpente peut correspondre à un site acide de Brønsted. En effet, le contre ion (qui

généralement est un atome de sodium) peut être, via un traitement sous NH_4Cl, remplacé par un ion ammonium puis par un proton par traitement thermique. Lorsque le contre ion représenté par M dans la Figure I-9 est un proton, un groupement hydroxyle ponté est alors créé (Figure I-10) et sa force dépendra de l'environnement des tétraèdres composant le groupement Si-OH-Al [65]. La concentration en sites acides de Brønsted est donc directement dépendante de la teneur en aluminium.

L'acidité de Lewis qui se caractérise par une espèce acceptant un doublet d'électrons est quant à elle apportée par la présence d'espèces Al extra-réseau ou de défauts mais n'est généralement pas directement responsable de l'activité catalytique d'une zéolithe.

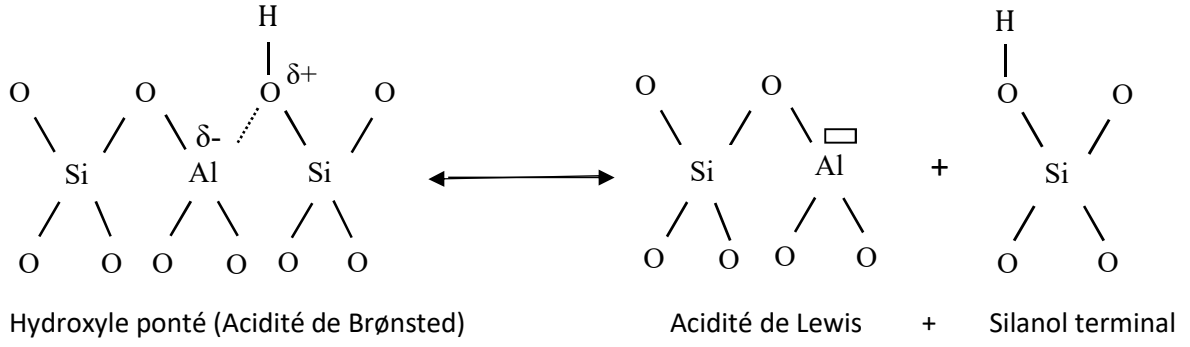


Figure I-10 : Différents sites acides dans une zéolithe

Les arrangements de tétraèdres constituent la charpente zéolithique, cristallisée et aérée permettant à de nombreuses molécules de se diffuser dans le réseau poreux de ces matériaux où se trouve la plupart des sites acides.

C'est pourquoi les différentes zéolithes peuvent être séparées en 3 catégories en fonction du nombre d'atomes T (Si et Al) constituant l'ouverture des pores. Cette taille d'ouverture de pores est l'un des paramètres les plus importants dans l'utilisation de matériaux zéolithiques. En effet, ce paramètre sera à l'origine des sélectivités dans diverses réactions, puisque la porosité du matériau peut former des sortes de « cages » réactionnelles où des molécules vont réagir entre elles pour former différents produits. Ces produits peuvent dans certains cas être trop volumineux pour passer à travers ces ouvertures et vont alors rester emprisonnés à l'intérieur de la zéolithe. Ces sélectivités stériques leur ont notamment values le surnom de « tamis moléculaires ».

Les différentes catégories sont les suivantes :

- Les zéolithes à petits pores ayant des diamètres libres compris entre 3 et 4,5 Å avec des ouvertures à 8 atomes T ;

- Les zéolithes à taille de pores intermédiaires ayant des diamètres libres compris entre 4,5 et 6 Å avec des ouvertures à 10 atomes T ;
- Les zéolithes à larges pores ayant des diamètres libres compris entre 6 et 8 Å avec des ouvertures à 12 atomes T.

Bien qu'il existe des ouvertures à moins de 8 atomes T, ces dernières ne sont pas reportées ici. En effet, afin d'obtenir de bonnes performances en adsorption ou en catalyse, il est nécessaire d'avoir une bonne diffusion dans le matériau et une ouverture de pore trop faible ne permettrait pas cela. Les réseaux poreux caractérisés par la taille des canaux ainsi que des cavités formées sont propres à chaque zéolithe et influenceront les propriétés des matériaux et leurs applications.

Les zéolithes les plus utilisées pour l'oxydation des COVs sont les faujasites (FAU), les betas (BEA), les mordénites (MOR) ainsi que les ZSM-5 (MFI). Dans ce travail nous nous intéresserons uniquement à cette dernière (Figure I-11) qui a déjà été couplée à des métaux nobles ou à des matériaux photo catalytiques dans l'étude de l'élimination du formaldéhyde [66, 67].

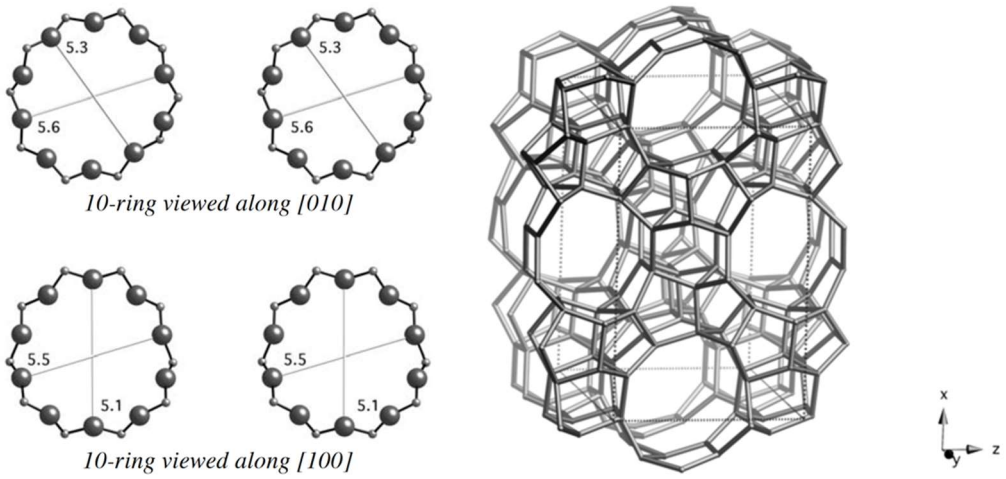


Figure I-11 : Structure des zéolithes MFI [68]

La ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil – 5ème préparation) de structure MFI (Mobil Five) est une zéolithe à taille de pores intermédiaire découverte par Mobil Oil en 1965 [69] et brevetée en 1975. Elle possède un réseau de canaux cylindriques interconnectés tridimensionnels avec des ouvertures à 10 atomes comprises entre 5,1 Å et 5,6 Å [68, 70 – 72]. Bien que son domaine d'application soit large, elle est principalement utilisée dans les procédés de craquage catalytique puisque l'organisation de sa porosité favorise les alcènes légers permettant ainsi d'augmenter l'indice d'octane des essences [69]. Cette zéolithe est aussi utilisée pour l'isomérisation de la coupe C8 en aromatique [73] ou également dans le procédé « Methanol To Gazoline » [74]. La ZSM-5 se caractérise par des rapports Si/Al élevés (de 10 à l'infini) et fait partie de la famille des pentasils.

Des études d'adsorption du formaldéhyde ou d'autres COVs sur des zéolithes ont pu mettre en évidence les propriétés intéressantes de ces matériaux. Dans la littérature, plusieurs aspects de ces matériaux sont abordés afin d'expliquer les différences qui peuvent exister dans les capacités d'adsorption des zéolithes.

L'un des paramètres pouvant expliquer les différences d'adsorption est la morphologie des pores de la zéolithe. Dans leur étude, K-J. Kim *et al.* [75] ont mis en évidence l'importance de ce paramètre en étudiant l'adsorption et la désorption par chauffage par micro-ondes de nombreux COVs (méthyl-éthyl-cétone, iso-propanol, éthanol, méthanol, p-xylène, m-xylène, o-xylène, toluène et benzène) sur des zéolithes de type mordenite, faujasite Y et faujasite X. La Figure I-12 représente les résultats obtenus sur les faujasites X et Y.

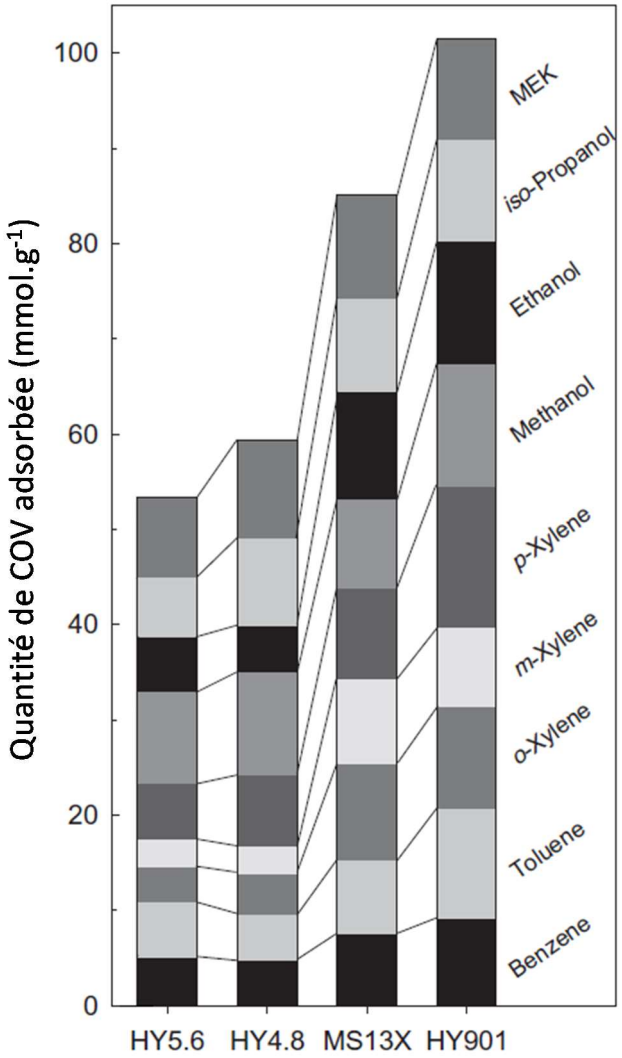


Figure I-12 : Variation des quantités de COVs adsorbés (MEK, iso-propanol, éthanol, méthanol, p-xylène, m-xylène, o-xylène, toluène et benzène) sur 3 faujasites Y (HY5.6, HY4.8, HY901) et une faujasite X (MS13X)

Si nous nous intéressons uniquement aux résultats obtenus pour l'adsorption sur les faujasites, il est en effet possible de remarquer que pour une même structure zéolithique, les performances d'adsorption peuvent varier. Les auteurs ont pour cela, utilisé 3 faujasites Y et une X :

Z-HY5.6	Z-HY4.8	HY901	MS13X
Si/Al = 5,6	Si/Al = 4,8	Si/Al = 80	Si/Al < 1,5
S_{BET} = 650 $m^2.g^{-1}$	S_{BET} = 663 $m^2.g^{-1}$	S_{BET} = 591 $m^2.g^{-1}$	S_{BET} = 582 $m^2.g^{-1}$
V_{micro} = 0,191 $cm^3.g^{-1}$	V_{micro} = 0,240 $cm^3.g^{-1}$	V_{micro} = 0,188 $cm^3.g^{-1}$	V_{micro} = 0,199 $cm^3.g^{-1}$
V_{meso} = 0,047 $cm^3.g^{-1}$	V_{meso} = 0,074 $cm^3.g^{-1}$	V_{meso} = 0,260 $cm^3.g^{-1}$	V_{meso} = 0,086 $cm^3.g^{-1}$

Les résultats obtenus pour les phases d'adsorption de COVs présentés dans la Figure I-12 montrent que la zéolithe la plus adsorbante est la HY901. En accord avec ces résultats et ceux de la littérature, il a clairement été établi que les performances d'adsorption de la HY901 sont liées à son volume mésoporeux plus important. Il est également possible de conclure sur le fait que la surface n'est pas l'élément clé ici puisque la HY901 est la faujasite Y avec la plus petite surface spécifique mesurée (591 $m^2.g^{-1}$). Par ailleurs, le rapport Si/Al n'est pas non plus un élément déterminant dans leur étude puisque MS13X et HY901 sont les deux matériaux les plus adsorbants alors que leur rapport Si/Al sont respectivement le plus petit et le plus grand.

J-P. Bellat *et al*. [76] ont plus particulièrement travaillé sur l'adsorption du formaldéhyde sur des matériaux nanoporeux : une silice (SBA-15), un charbon actif (AC), un MOF (metal-organic framework) à base de gallium (MIL53) ainsi que sur des zéolithes (DAY, NaY, KY, NaX, CuX et 3A). Les faujasites X ou Y dopées par du sodium ou du cuivre semblent être les meilleurs adsorbants comme le montre la Figure I-13.

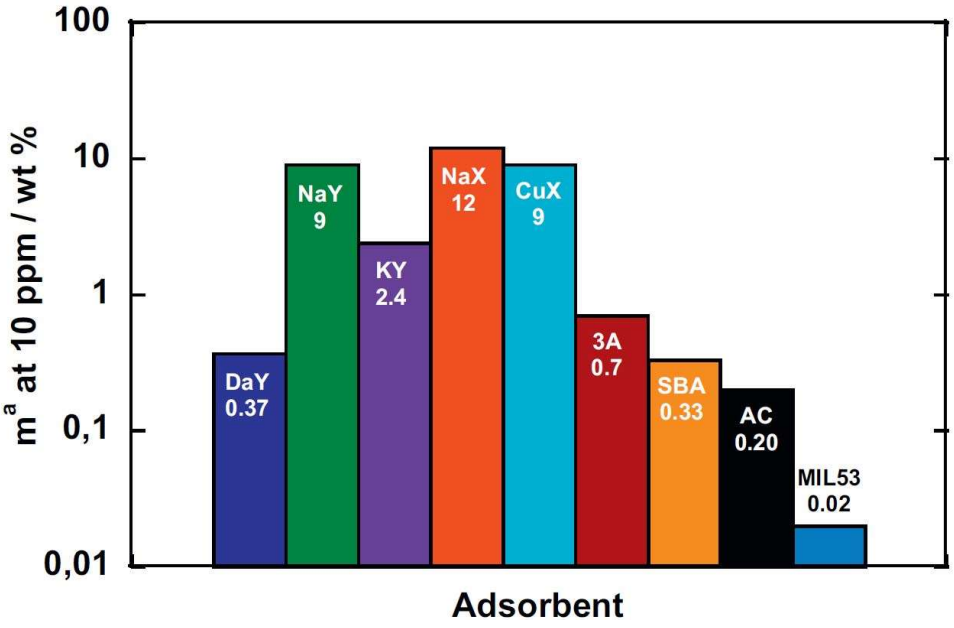


Figure I-13 : Capacité d'adsorption des matériaux étudiés à 25°C sous une pression de 0,01 hPa correspondant à une concentration en formaldéhyde de 10 ppm en phase gazeuse [76]

Les auteurs expliquent ces performances par la présence de cations extra réseau qui vont permettre une augmentation de l'affinité des matériaux avec le formaldéhyde. Les études de désorption sur ces mêmes matériaux ont néanmoins mis en évidence le fait que du formaldéhyde va se polymériser à l'intérieur des cages après la phase d'adsorption. Cette polymérisation va alors conduire à une désorption partielle puisque environ 2 à 8 % du formaldéhyde adsorbé ne sera pas désorbé à 200°C. La forte affinité de ces zéolithes avec le formaldéhyde rend alors ces matériaux intéressants. Cependant, les polarités du formaldéhyde et de l'eau étant très proches, une compétition d'adsorption entre le composé organique volatil et l'eau pourrait avoir lieu et viendrait alors réduire l'efficacité de la zéolithe, en particulier lorsque dans l'air, la concentration en formaldéhyde est faible par rapport à celle de l'eau.

Les auteurs ont alors réalisé une étude complémentaire sur l'adsorption seule ou la co-adsorption du formaldéhyde et de l'eau sur des zéolithes NaX, NaY et DaY [77]. Au cours de ces travaux, des équilibres d'adsorption de mélanges binaires ont été détérminés experimentalement. Les résultats montrent que malgré le fait que ces zéolithes soient très efficaces pour adsorber le formaldéhyde seul, la co-adsorption sur les zéolithes NaX et NaY est plus sélective en eau qu'en formaldéhyde en raison de la forte interaction de l'eau avec les cations sodium. Cette observation compromet alors l'utilisation de ces matériaux seuls pour la purification de l'air intérieur par manque de sélectivité en adsorption du formaldéhyde en présence d'eau. Une première étape d'adsorption sélective de l'eau sur des matériaux de type zéolithes 3A par exemple semble nécessaire puisque ce matériau a peu d'affinité avec le formaldéhyde et permettrait alors de réduire le taux d'humidité de l'air à traiter.

Une alternative peut être trouvée notamment *via* l'utilisation de zéolithes hydrophobes (exemple : zéolithe Y désaluminée nommée DaY), qui permettraient alors d'adsorber plus sélectivement le formaldéhyde. Cependant, les capacités d'adsorption observées lors de l'étude préliminaire sur DaY sont moins importantes que sur NaY ou NaX. La capacité d'adsorption ainsi que la sélectivité en faveur du formaldéhyde pourraient être améliorées en utilisant des structures zéolithiques à plus petits pores et avec des géométries différentes afin d'augmenter les interactions entre le COV et l'adsorbant. L'utilisation de zéosils, matériaux zéolithiques de silice pure dont il est possible de contrôler la structure pourrait alors être intéressante. En effet, ces matériaux semblent être de bons adsorbants hydrophobes [78].

Bien que l'adsorption semble pouvoir être une solution temporaire, elle n'est pas une solution définitive puisque les COVs sont uniquement transférés de la phase gaz à traiter, à la surface des matériaux adsorbants. La phase de régénération se passe généralement de la même façon, c'est-à-dire en chauffant l'adsorbant afin de désorber les molécules organiques. Si la température appliquée après la désorption est assez élevée, les polluants vont être éliminés par un processus d'oxydation thermique. Cette oxydation demande une grande quantité d'énergie afin d'atteindre des températures de 800-850 °C voire même 1300 °C pour certains COVs. C'est pourquoi l'une des voies les plus intéressantes semble être l'oxydation catalytique.

I-5. L'oxydation catalytique comme voie de remédiation

L'oxydation catalytique totale, également appelée combustion catalytique vise à détruire les COVs, nocifs pour l'environnement et la santé, en les transformant en dioxyde de carbone et en eau dans un environnement riche en oxygène. En effet, le dioxyde de carbone, bien connu comme étant le plus important gaz à effet de serre, reste tout de même moins nocif que peut l'être le formaldéhyde par exemple. L'intérêt d'utiliser un catalyseur est de pouvoir baisser les températures d'oxydation au maximum permettant ainsi une consommation d'énergie la plus basse possible afin d'obtenir le résultat espéré. Si les matériaux ne sont pas assez performants aux températures de travail, le risque est de se trouver dans le cas d'une oxydation incomplète et de ne pas transformer la totalité du COV ou de former des sous-produits tels que le monoxyde de carbone qui sont également toxiques pour l'Homme. Il est possible de distinguer 2 grandes catégories de catalyseurs : les catalyseurs à base de métaux nobles et les catalyseurs à base de métaux non nobles. Cette partie a pour but de présenter les différents matériaux étudiés dans la littérature.

I-5.a Catalyseurs à base de métaux nobles

Les métaux nobles tels que le platine, le rhodium, le palladium, l'or ou encore l'argent ont montré leur activité dans de nombreuses réactions d'oxydo-réduction et ont également prouvé leur efficacité dans l'oxydation du formaldéhyde. En effet, dans les années 2000, C. Zhang *et al.* [79] ont étudié l'activité de différents métaux nobles supportés sur de l'oxyde de titane TiO_2 et mis en évidence la domination du platine avec une conversion totale du formaldéhyde en dioxyde de carbone et en eau dès 20 °C comme illustré dans la Figure I-14.

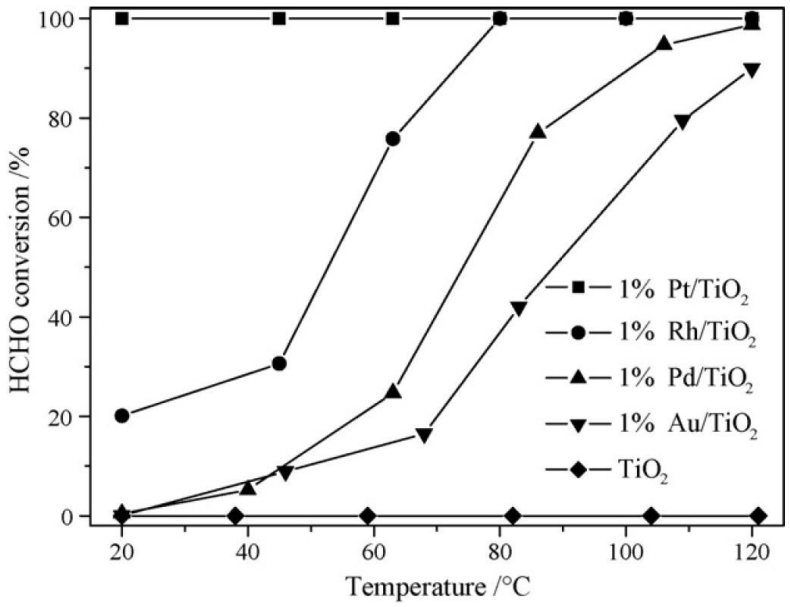


Figure I-14 : Conversion du formaldéhyde à l'aide de métaux nobles supportés sur TiO_2 ; [HCHO] = 100 ppm, O_2 20 % volumique, D_T = 50 mL.min^{-1}, GHSV = 50 000 h^{-1} [79]

Platine :

Bien que son coût soit élevé, l'élément le plus étudié dans la littérature reste le platine puisque comme montré dans la Figure I-14, les performances liées à l'utilisation du Pt sont les plus intéressantes. C. Zhang *et al.* [80] vont très vite proposer un mécanisme se basant sur la création d'espèces formiates à la surface des particules métalliques qui vont passer sous forme de CO puis vont s'oxyder en CO_2 grâce à l'oxygène contenu dans le flux de gaz à traiter. H. Chen *et al.* [81] proposent en 2014 le même schéma réactionnel où le formaldéhyde va se chimisorber puis réagir avec l'oxygène chimisorbé sur le platine formant une espèce formiate à la surface qui sera ensuite décomposée en CO adsorbé qui sera oxydé en CO_2 par l'oxygène du flux réactionnel ou par une autre espèce Pt-O conduisant à la régénération du catalyseur comme le présente la Figure I-15.

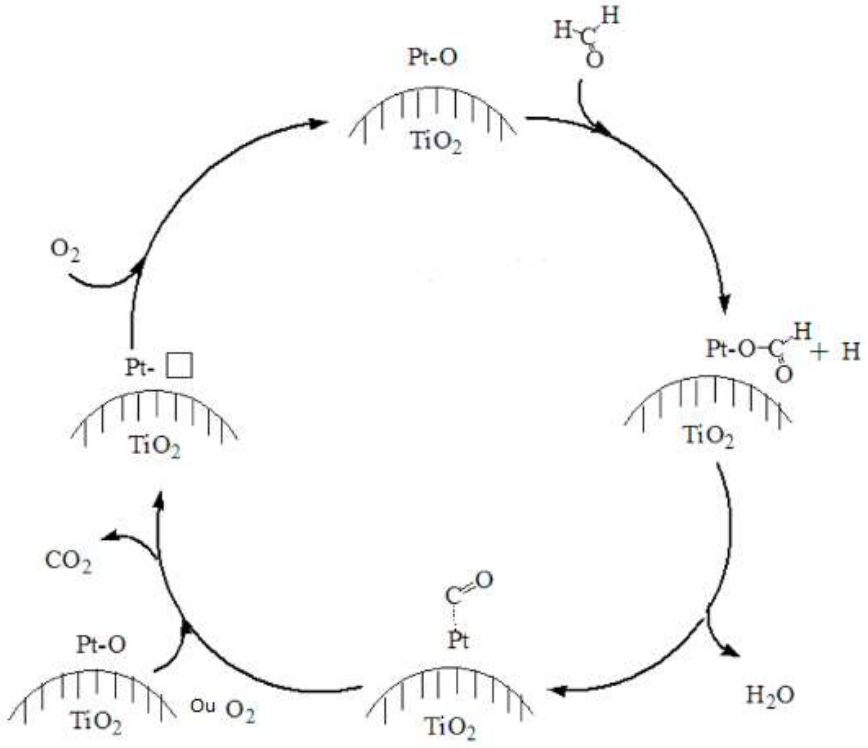


Figure I-15 : Oxydation catalytique du formaldéhyde par le platine supporté sur TiO_2 selon H. Chen et al. [81]

Ce mécanisme met ainsi en évidence le fait que les sites actifs lors de la réaction d'oxydation du formaldéhyde sont les particules de platine. Il est donc important d'optimiser au maximum la dispersion de ce dernier et ainsi permettre une bonne activité catalytique en réduisant la quantité de métal au maximum.

J. Peng et S. Wang [82] ont également montré l'importance de cette dispersion en faisant varier la teneur en Pt sur différents supports et plus particulièrement le TiO_2 puisqu'il permet une meilleure dispersion que le SiO_2 ou $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ et $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$ également synthétisés dans cette étude. Les auteurs montrent une activité catalytique optimale lorsque la teneur en platine sur TiO_2 est de 0,6 % massique. En effet, la dispersion est de 68,5 % avec une taille moyenne des particules de 1,5 nm dans ce cas, tandis qu'elle sera de 14,1 % (7,1 nm de taille moyenne) et 39,1 % (2,6 nm de taille moyenne) pour des imprégnations à 0,1 % et 1 % respectivement ce qui aura un impact sur les mesures d'activités (Figure I-16-a). La température de réduction du Pt sera également très importante. En effet, les tailles moyennes des particules de platine après une étape de réduction à 300 °C, 450 °C, 700 °C et 900 °C sont respectivement de 1,5 nm, 1,3 nm, 4,3 nm et 10 nm. La Figure I-16-b montre très clairement que l'activité en oxydation du formaldéhyde est directement liée à la taille de ces particules. En diminuant la température de réduction, les particules de platine sont de plus en plus petites, augmentant ainsi l'activité du catalyseur. Le catalyseur réduit à 300 °C présente néanmoins une taille de particule

supérieure à la taille des particules du catalyseur réduit à 450 °C (1,5 nm contre 1,3 nm). Le catalyseur réduit à 900 °C avec des particules de 10 nm ne présente que très peu d'activité.

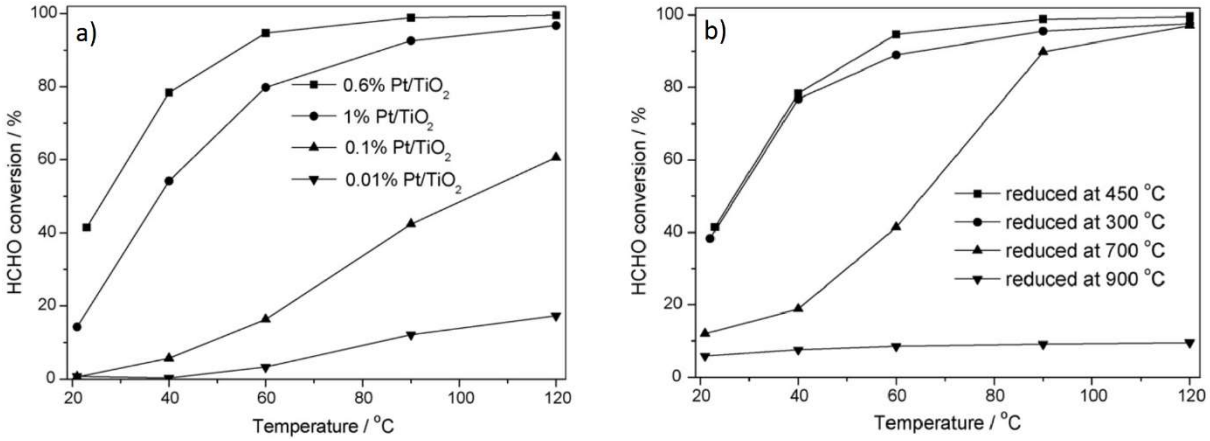


Figure I-16 : Impact a) de la teneur en platine ou b) de la température de réduction dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde ; HCHO 100 mg.m^{-3}, O_2 22 % volumique, D_T = 1200 cm^3.min^{-1}, GHSV = 300 000 cm^3.g^{-1}.h^{-1} [82].

En 2012, C. Zhang *et al.* [83], synthétisent des Pt/TiO_2 à 1 % de platine dopé par l'ion sodium. Ils observent une promotion de l'activité en présence de Na^+ à la surface des matériaux (Figure I-17). Cette augmentation de l'activité est expliquée par la création de groupements hydroxyles à la surface des matériaux grâce à la présence d'ions Na^+ et d'eau dans le milieu réactionnel. Pour les auteurs, le formaldéhyde va s'adsorber à la surface du catalyseur sous forme d'espèces formiates puis va être oxydé par les groupements hydroxyles conduisant à la formation de CO_2 et d'H_2O. Les groupements hydroxyles vont ensuite être régénérés grâce à la présence d'eau dans le flux de gaz à traiter. Cette régénération va alors permettre aux matériaux étudiés d'être stables dans le temps et de ne pas subir de désactivation durant de nombreuses heures.

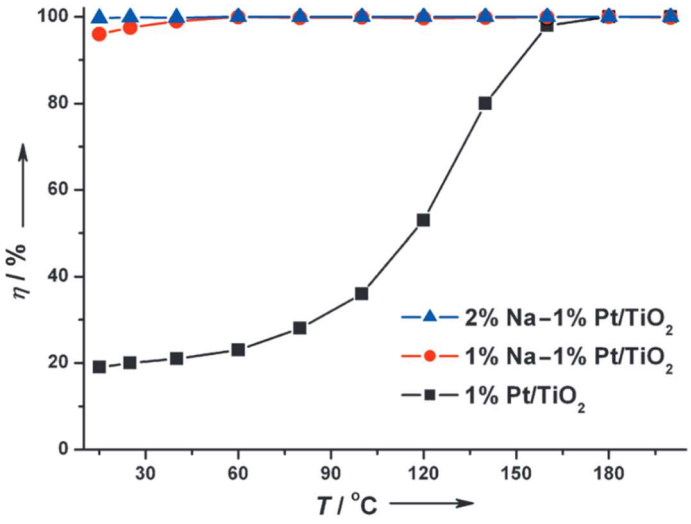


Figure I-17 : Conversion du formaldéhyde sur 1 % Pt/TiO_2 dopé par Na^+ ; [HCHO] = 600 ppm, 50 % d'humidité relative ; GHSV = 120 000 h^{-1} [83]

L. Nie *et al.* [84] ont également proposé en 2013 un mécanisme (Figure I-18) mettant en jeu les groupements hydroxyles apportés par la présence d'ion sodium. Ces derniers proposent dans un premier temps l'adsorption d'oxygène sur le platine ainsi que l'adsorption de formaldéhyde sur les groupements hydroxyles à la surface du support. Le formaldéhyde va ensuite s'oxyder en formiate à la surface du Pt (par l'intermédiaire de dioxyméthylène mis en évidence par les travaux de G. Busca *et al.* [85]). Les espèces formiates vont alors être décomposées en CO adsorbé et en eau. Le CO adsorbé va ensuite être oxydé en CO_2 et les groupements hydroxyles seront régénérés à l'aide notamment de l'eau présente dans le milieu réactionnel.

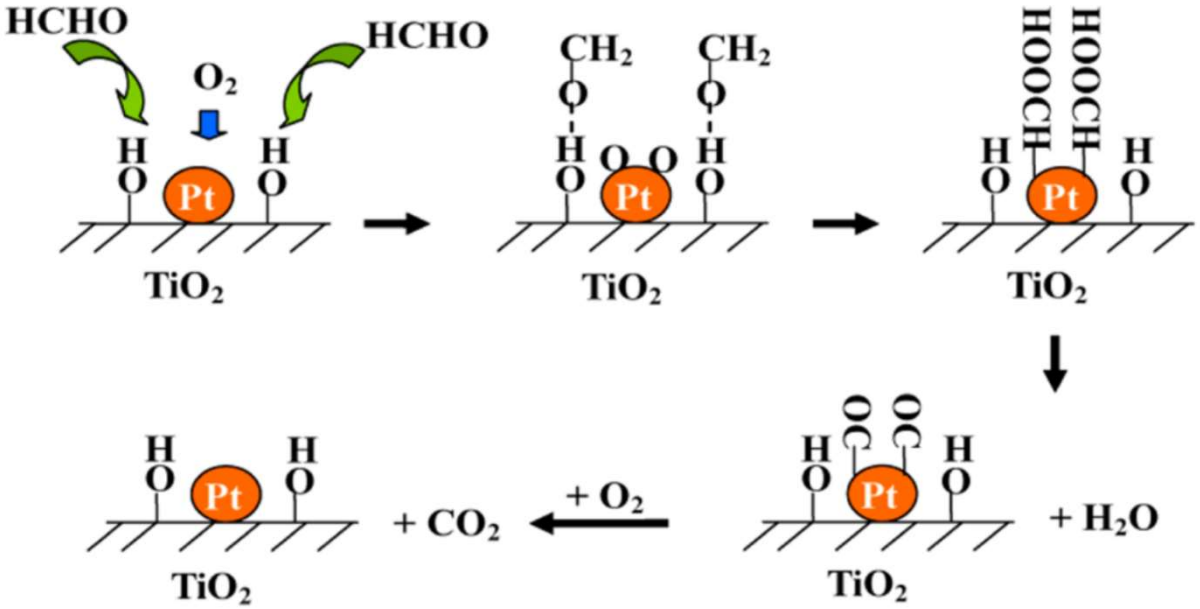


Figure I-18 : Mécanisme d'oxydation du formaldéhyde sur Pt/TiO_2 faisant intervenir les groupements hydroxyles [84]

Le TiO_2 est le support le plus étudié pour l'oxydation du formaldéhyde à l'aide de platine mais d'autres supports ont montré leur efficacité tels que le MnO_x-CeO_2 notamment grâce à la mobilité d'oxygène dans ce type de matériaux [86]. Les auteurs montrent que l'activité catalytique est meilleure lorsque le support contient un rapport atomique Mn/(Mn+Ce) de 0,5 puisque cette composition permet une forte interaction entre les 2 oxydes qui composent le support. L'oxygène peut alors être facilement activé grâce à un transfert d'atomes entre CeO_2 et MnO_2 comme illustré dans la Figure I-19.

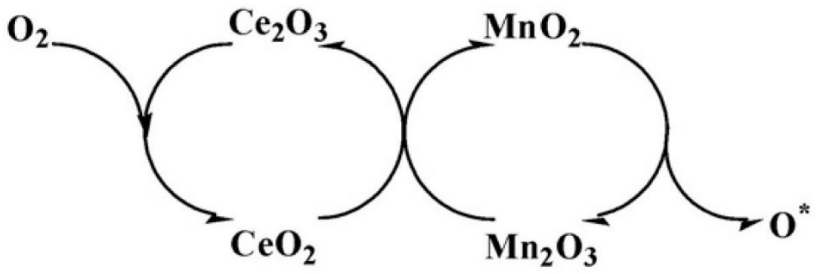


Figure I-19 : Mécanisme expliquant l'effet de synergie observé pour des matériaux de type MnO_x-CeO_2 [86]

Les auteurs expliquent que si Mn/(Mn+Ce) est supérieur à 0,5, la présence de MnO_2 isolé peut être responsable d'une baisse d'activité, tout comme la plus faible quantité d'espèces MnO_x-CeO_2 peut l'être si Mn/(Mn+Ce) est inférieur à 0,5.

H. Chen *et al.* [67] ont, quant à eux, utilisé une zéolithe de type ZSM-5 (Si/Al = 350) comme support. La préparation des échantillons s'est faite par une méthode d'imprégnation classique à l'aide de H_2PtCl_6 afin d'obtenir un pourcentage massique en platine de 0,4 %. L'échantillon est ensuite calciné à 400 °C pendant 4 heures sous air donnant ainsi Pt/ZSM-5. Ce dernier sera ensuite réduit à l'aide d'hydrogène Pt/ZSM-5(H_2) ou de formaldéhyde Pt/ZSM-5(HCHO). L'activité de ces trois matériaux est évaluée et leurs performances sont comparées à des catalyseurs de Pt/TiO_2 notés P25.

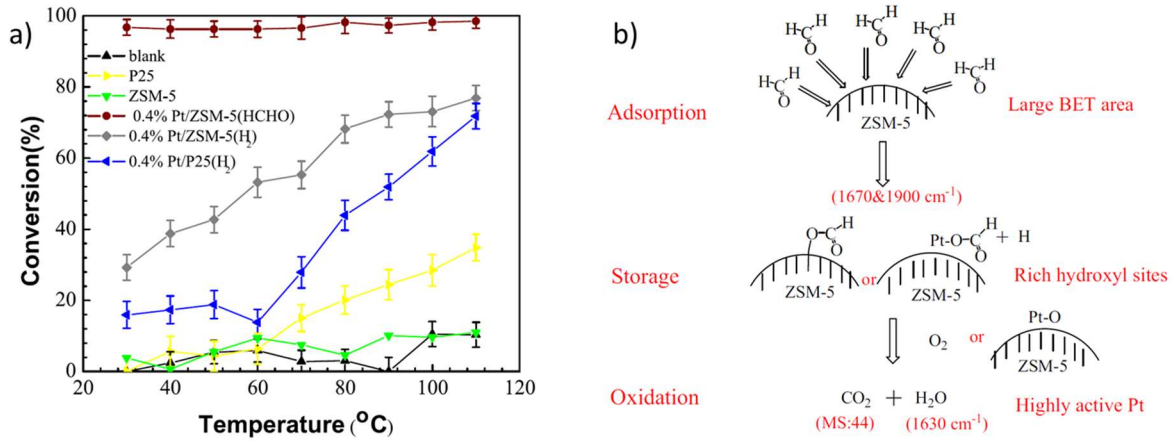


Figure I-20 : a) Conversion du formaldéhyde en fonction de la température sur catalyseurs supportés sur zéolithes ZSM-5 ou TiO_2, [HCHO] = 50 ppm, HR = 35 %, D_{total} = 100 mL.min^{-1}, $m_{catalyseur}$ = 200 mg ; b) Proposition de mécanisme réactionnel [67]

Les expériences montrent que l'utilisation d'une zéolithe comme support est préférable dans leurs conditions de réactions à du TiO_2. Les auteurs attribuent ce gain d'activité au fait que les paires d'électrons non partagées dans le groupe carbonyle du formaldéhyde ont une forte affinité avec les sites acides de la zéolithe présents en nombre conséquent à la surface de la ZSM-5. Ceci entraîne alors une capacité de stockage supérieure. Comme montré précédemment le platine est actif dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde dans sa forme réduite. Les auteurs montrent également que les

particules de platine obtenues après réduction dans une solution de formaldéhyde puis séchée sous air ont une taille d'environ 7,3 nm contre 12 nm dans le cas de la réaction sous flux d'hydrogène. Il semble logique que la surface métallique et donc l'activité catalytique soient plus importantes lors de l'utilisation de HCHO.

Afin d'ajouter des propriétés oxydo-réductrices à une zéolithe, différentes techniques (par synthèse directe ou par traitements post-synthèses) peuvent être utilisées avec des métaux nobles ou de transition. La synthèse directe se fait par voie hydrothermale et permet à l'espèce métallique de s'insérer au sein même de la structure zéolithique sous forme de cation lors de la cristallisation [87, 88]. Les autres méthodes sont des traitements post-synthèse comme l'échange cationique qui va consister à échanger le contre-ion en position extra réseau [89] ou l'imprégnation où des oxydes métalliques vont être ajoutés à la surface de la zéolithe [90]. Les mélanges mécaniques (qui peuvent être effectués par différents moyens tels que par vibration comme K. Velebná *et al.* [91]) ainsi que les dépôts chimiques en phase vapeur [92] vont permettre d'obtenir des espèces métalliques dans le réseau ainsi qu'en position extra réseau. La substitution isomorphe [93 – 95] qui consiste à remplacer l'aluminium de structure par l'élément souhaité peut également être une possibilité qui limiterait la quantité d'espèces extra-réseau.

Autres métaux nobles tels que l'or, le rhodium, le palladium, l'argent :

Sur un échantillon supporté sur TiO_2, le platine reste le plus actif contrairement aux catalyseurs à base d'autres métaux nobles qui présentent une plus faible activité à température ambiante (Figure I-14). Ici, l'or est le métal noble étudié ayant les moins bonnes performances dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde. Ainsi, de nombreux autres supports ont été étudiés tels que l'alumine [96 – 98], des zéolithes [97, 99 – 101], SiO_2 [97], FeO_x [97, 102], MnO_2 [103], Co_3O_4 [104, 105], CeO_2-Co_3O_4 [104] et plus particulièrement CeO_2 [97, 98, [106 – 109] pour ne citer que quelques exemples. Ces études ont montré différents paramètres pouvant avoir un impact direct ou indirect sur l'activité. La compréhension et l'exploitation de ces paramètres permettront d'obtenir à terme une conversion totale à température ambiante avec le moins de métal possible. Parmi ceux-là, la taille des nanoparticules métalliques, le degré d'oxydation des métaux, la présence d'eau dans le milieu réactionnel, la présence de lacunes en oxygène sur le support facilitant la mobilité des espèces oxygénées actives ou encore la présence d'espèces hydroxyles sont mis en avant comme dans le cas du platine. Le cas de chaque métal noble n'est donc pas détaillé afin d'éviter des répétitions dans les phénomènes observés et exposés.

Bien que les métaux nobles soient efficaces pour l'oxydation du formaldéhyde à basse température, leur prix et leur rareté sont un frein considérable à leur utilisation. C'est pourquoi de plus en plus d'études sont réalisées sur des matériaux n'utilisant pas de métaux nobles.

I-5.b Catalyseurs sans métaux nobles

Les métaux de transition ont l'avantage d'être plus abondants que les métaux nobles et par conséquent, d'être moins chers. De plus, les recherches effectuées sur certains oxydes montrent leur capacité à être de bons candidats dans les réactions d'oxydation des COVs [110]. Toutefois, la comparaison de leur performance peut parfois être compliquée puisque chaque équipe se place dans des conditions de travail différentes (concentration en formaldéhyde, humidité ou non, VVH, etc.). Très vite, un métal de transition se démarque de par ses performances importantes en oxydation du formaldéhyde : le manganèse. Depuis que les propriétés oxydantes de ce dernier ont été démontrées, la majorité des productions scientifiques sur l'utilisation de métaux de transition dans cette réaction présentent des catalyseurs incorporant le manganèse.

En 2002, Y. Sekine [111] réalise des tests sur différents oxydes (Ag_2O, MnO_2, TiO_2, CeO_2, CoO, Mn_3O_4, PdO, WO_3, Fe_2O_3, CuO, V_2O_5, ZnO et La_2O_3). Pour cela, 20 µL de solution de formol à 37 % sont placés dans un récipient scellé à l'abri de la lumière avec 500 mg de catalyseur. Le tout est placé à 25 °C. Durant l'incubation, le formaldéhyde gazeux va alors se diffuser à la surface des oxydes et les quantités d'HCHO et CO_2 dans la phase gaz sont mesurées au bout de 2 heures. Le blanc montre qu'après 2h, 750 ppm de HCHO se trouvent dans le milieu. La concentration en formaldéhyde est alors comparée pour chaque oxyde et reportée dans un tableau (Tableau I-2). Ces résultats montrent que certains oxydes de métaux non nobles sont bien plus efficaces que certains oxydes de métaux nobles comme le PdO. Cependant, ceci n'est pas totalement surprenant puisque comme il a été montré précédemment, le palladium est plus actif sous forme réduite. L'oxyde de manganèse MnO_2 se démarque de par sa grande activité mais également par la quantité de CO_2 formée. En effet, c'est le matériau qui permet la plus grande conversion en CO_2 à température ambiante dans les conditions opératoires utilisées. Par ailleurs, ces résultats obtenus peuvent être discutés puisque l'auteur ne fait état d'aucun produit de réaction à l'exception du CO_2 en faible quantité. De plus, la solution utilisée est ici du formaldéhyde en solution à 37 % qui est donc stabilisé par du méthanol. Ce méthanol pourrait alors également réagir ou s'adsorber à la surface des matériaux.

Tableau I-2 : Résultats d'une étude portant sur la concentration en HCHO mesurée après 2h de contact entre un catalyseur solide et le 750 ppm de HCHO en phase gaz dans une réacteur fermé [111]

Oxyde	HCHO en sortie (ppm)
AgO	50
MnO_2	70
TiO_2	160
CeO_2	300
CoO	300
Mn_3O_4	350
PdO	350
WO_3	450
Fe_2O_3	600
CuO	600
V_2O_5	700
ZnO	700
La_2O_3	750
Blanc	750

L'auteur a alors réalisé un test différent sur 10 grammes d'oxyde de manganèse (MnO_2) dans un sac de 100 litres où il a injecté 89 litres de formaldéhyde gazeux avec un débit d'un litre par minute. Le sac est ensuite fermé et les concentrations en formaldéhyde, dioxyde de carbone, acide formique et monoxyde de carbone sont mesurées et comparées à un blanc. Les ions formiates formés à la surface du MnO_2 sont extraits à l'aide d'eau déionisée et une solution contenant du carbonate et bicarbonate de sodium. Après 24 h, 92 % du formaldéhyde est éliminé (0,1 mmol restant pour 1,9 mmol initialement) tandis que 1,7 mmol de CO_2 sont formés. L'auteur ne détecte pas de formation de CO ou d'acide formique qui sont des coproduits d'oxydation présents dès le début de l'expérience dans le cas du blanc. Cependant, des formiates sont extraits du catalyseur (0,2 mmol) ce qui permet à l'auteur de proposer un mécanisme d'oxydation.

$HCHO_{(g)} + O_{(ads)} \longrightarrow HCHOO_{(ads)}$ R.I.10

$HCHOO_{(ads)} \longrightarrow HCHO_{(g)} + O_{(ads)}$ R.I.11

$HCHOO_{(ads)} \longrightarrow HCOO_{(ads)} + H_{(ads)}$ R.I.12

$HCOO_{(ads)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} + H_{(ads)}$ R.I.13

$2H_{(ads)} + O_{(ads)} \longrightarrow H_2O$ R.I.14

Y. Sekine propose donc que le formaldéhyde sous sa forme gazeuse réagisse avec un atome d'oxygène adsorbé (R.I.10) pour former une espèce HCHOO adsorbée. A la suite de cette étape qui peut être réversible (R.I.11), l'espèce ainsi adsorbée se transformerait en formiate adsorbé ainsi qu'en

atome d'hydrogène adsorbé (R.I.12). Le formiate donnera par la suite un second atome d'hydrogène adsorbé ainsi qu'une molécule de CO_2 en phase gaz (R.I.13). Les atomes d'hydrogène adsorbés ainsi que l'atome d'oxygène donneront par la suite une molécule d'eau (R.I.14).

Les résultats du Tableau I-2 montrent également l'importance de la nature de l'oxyde de manganèse utilisé. En effet, ce métal de transition peut être sous forme d'oxyde avec des degrés d'oxydation différents (+II, +III ou +IV) ce qui permet de nombreuses phases cristallographiques (groutite, groutellite, ramsdellite, manganite, pyrolusite, manganosite, bixbyite, hausmannite …).

S. Selvakumar *et al.* [112] ont fait le choix de s'intéresser plus particulièrement à la K-birnessite ($K_x(Mn^{4+},Mn^{3+})_2O_4$) en réalisant des études ToF-SIMS et SPX de l'oxydation du formaldéhyde à sa surface. Les auteurs observent dans un premier temps une adsorption du COV à la surface du manganèse. Par la suite, une réduction du manganèse est accompagnée de l'oxydation partielle du formaldéhyde conduisant à la formation d'intermédiaires réactionnels tels que des formiates monodentés, bidentés ou pontés, du dioxyméthylène, des carbonates ou encore sous forme méthoxyle (Figure I-21).

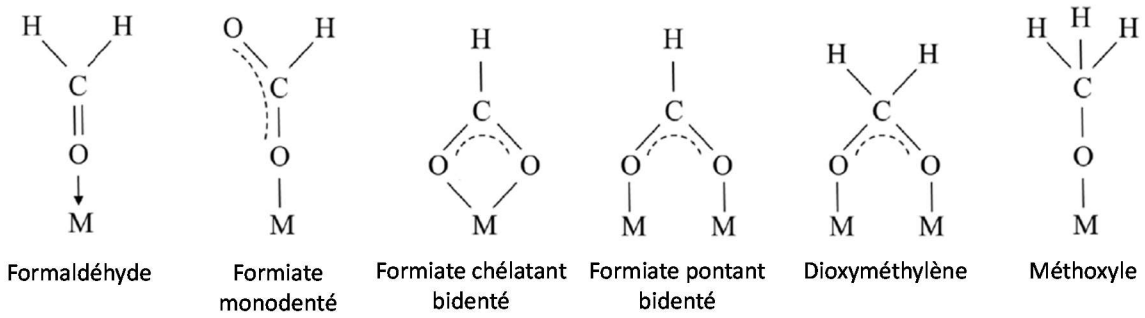


Figure I-21 : Différentes espèces de surface envisageables depuis l'interaction du formaldéhyde à la surface d'un site métallique noté M

Ces intermédiaires (et plus particulièrement les formiates) sont alors convertis en CO_2 gazeux à la surface du manganèse, entrainant une diminution du degré d'oxydation moyen (DOM) du Mn. En effet, après une exposition du matériau au formaldéhyde à température ambiante, le DOM du Mn passe de 3,8 à 3. Cependant, à ces températures, une partie du formaldéhyde reste adsorbée à la surface. Une étape de thermodésorption permet alors de désorber et de convertir les espèces formiates restantes. Le DOM du manganèse passe alors de 3 à 2,6, synonyme d'une réduction de la birnessite en Mn_3O_4. Les auteurs mettent également en évidence la formation de carbonates favorisée sur les sites potassiques mais également une transformation des espèces formiates en interaction avec K à des températures plus élevées, probablement dû à une décomposition thermique.

L. Zhou *et al.* [113] ont, quant à eux, synthétisé différents types de cristaux de MnO_2, la birnessite en nanosphère, le cryptomelane en nanotubes, le ramsdellite en nanotubes et un MnOOH monoclinique. Les mesures de performances pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde montrent que la phase la plus active semble être le cryptomelane (Figure I-22). Il semblerait donc que la structure cristalline de l'oxyde de manganèse influe grandement sur son activité. Les auteurs expliquent que la taille des nanotubes de cryptomelane et leur plus grande quantité de défauts et d'OH seraient plus favorables à l'adsorption du formaldéhyde et permettrait donc une meilleure activité catalytique.

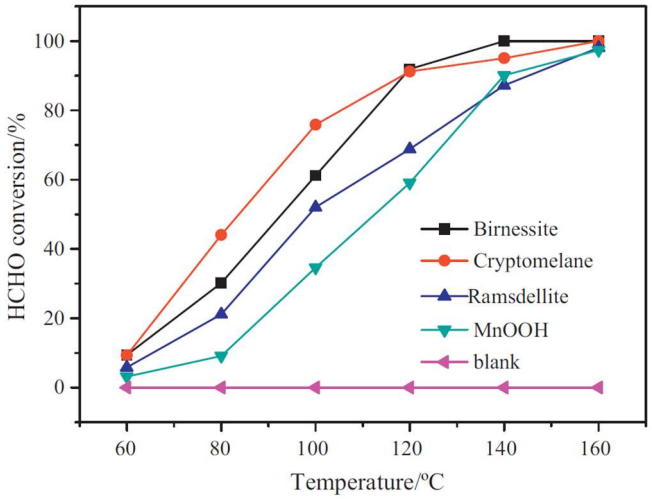


Figure I-22 : Oxydation du formaldéhyde, [HCHO] = 100 ppm, 20 % O_2/He, débit total = 50 mL.min^{-1}, 50 mg de catalyseur [113]

T. Chen *et al.* [114] ont synthétisé du MnO_2 sous forme pyrolusite (1x1), cryptomelane (2x2), et todorokite (3x3). Ces structures sont représentées sous forme d'agencements d'octaèdres MnO_6 (Figure I-23, a).

Dans cette étude, le cryptomelane est également la phase permettant d'obtenir les meilleurs résultats lors des tests catalytiques (Figure I-23 b). Les auteurs attribuent ceci au fait que la taille des pores ainsi que la taille d'une molécule de formaldéhyde soient similaires. En effet, le diamètre dynamique du formaldéhyde est évalué à 0,243 nm tandis que la taille des pores du cryptomelane est évaluée à 0,26 nm. La structure des matériaux est donc un point important dans la réaction d'oxydation de HCHO.

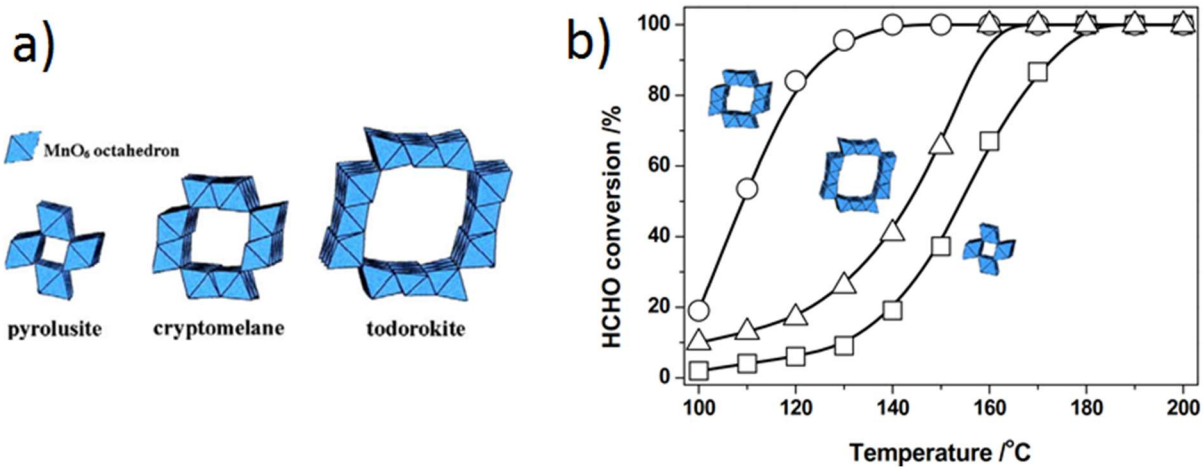


Figure I-23 : a) Structures de différentes phases MnO_2 ; b) Oxydation catalytique du formaldéhyde, [HCHO] = 400 ppm, 10 % volumiques O_2/N_2, débit total = 100 mL/min, 200 mg de catalyseur [114]

De plus, les auteurs mettent en évidence le fait que la cryptomelane possède en sa structure du potassium (KMn_8O_{16}). Ce potassium va alors doper l'oxyde de manganèse en faisant varier le rapport entre les espèces Mn^{4+} et Mn^{3+}. Ce dopage a donc un impact sur le degré moyen d'oxydation et par conséquent sur l'activité catalytique. Cette influence du DOM sur l'activité catalytique a également été observée par J. Quiroz *et al.* [115] lors d'un traitement acide sur un oxyde de manganèse. En effet, ce traitement acide semble permettre une dismutation du Mn_3O_4 en Mn_5O_8, induisant une mésoporosité et augmentant la surface spécifique du matériau mais également un DOM plus grand. Ces paramètres vont conduire à des activités catalytiques en oxydation du formaldéhyde plus importantes.

En 2017, M. Wang *et al.* [116] mettent en avant l'influence de la cristallinité d'oxydes de manganèse sur les performances catalytiques. Trois matériaux sont alors préparés : un parfaitement cristallisé, un partiellement cristallisé ainsi qu'un MnO_2 amorphe. L'échantillon partiellement cristallisé est le matériau le plus actif lors des tests d'oxydation catalytique d'un ppm de HCHO avec un débit total de 52 $L.min^{-1}$ avec une GHSV de 48 000 h^{-1}. Les auteurs expliquent cette activité par une plus grande surface spécifique du matériau. Les nombreux états de valence du manganèse (Mn^{2+}, Mn^{3+} et Mn^{4+}) ainsi que la présence d'une quantité importante d'oxygène adsorbée à la surface, montrée par étude XPS, sont également présentés comme des points clés dans les performances du matériau. Les auteurs proposent un mécanisme lors d'une oxydation sous air sec faisant intervenir des lacunes en oxygène ainsi que le manganèse Mn^{3+} et Mn^{4+}. Pour les auteurs, l'oxygène viendrait s'adsorber à la surface du matériau et arracher un électron aux espèces Mn^{3+} se trouvant à proximité pour former un site O^- ainsi que du Mn^{4+}. Le formaldéhyde adsorbé à la surface de l'oxyde de manganèse va ensuite être oxydé par l'oxygène en intermédiaire HCOOH entrainant un transfert d'électron d'O^- vers Mn^{4+}, réduisant cette espèce en Mn^{3+}. Par la suite, HCOOH se décomposerait en H^+ et $HCOO^-$ qui après

réaction avec un oxygène adsorbé, conduirait à la formation de $HCO_{3\ ads}$ dégradé en eau et en CO_2. Il est à noter la création de formiates, de CO ainsi que de carbonates bidentés à la surface du catalyseur et que l'accumulation de ces espèces pourrait entrainer une désactivation du catalyseur lors de son utilisation et plus particulièrement à de faibles températures de travail. Ces auteurs ont également étudié l'effet de la présence d'eau au sein du milieu réactionnel et ont montré que la présence d'eau améliorait les performances du catalyseur en facilitant la formation d'espèces hydroxyles qui réagissent avec les formiates et produisent des carbonates qui seront transformés en CO_2. Cependant, des quantités trop importantes d'eau auraient un effet inhibiteur puisqu'elle engendrerait une grande compétition d'adsorption entre l'eau et le formaldéhyde. En effet, la Figure I-24, qui montre la diminution de l'élimination d'un ppm de formaldéhyde en fonction du temps, permet de comparer l'activité d'un même catalyseur et montre que sans humidité ou avec 90 % d'humidité relative l'activité est similaire puisque les 50 % d'élimination du formaldéhyde (T_{50}) sont obtenus peu avant 150 °C. A contrario, dans le cas de 20 % ou 60 % d'humidité, les 50 % d'élimination du formaldéhyde sont atteints à partir de 260 minutes et 350 minutes respectivement.

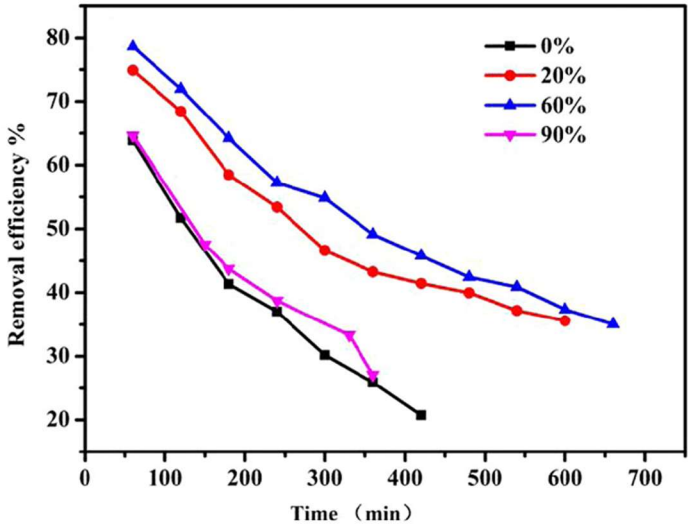


Figure I-24 : Effet de l'évolution de l'humidité relative dans l'éfficacité d'élimination d'un ppm de formaldéhyde à température ambiante, 48 000 h^{-1} [116]

Cet effet de l'eau a de nombreuses fois été évoqué dans la littérature, dont en 2015 par J. Wang *et al.* [117] qui observent également une baisse de la conversion dans le cas d'une humidité relative extrême du fait d'une compétition d'adsorption trop importante (Figure I-25, où S-300 est une birnessite calcinée à 300 °C et S-30 une birnessite séchée à 30 °C)

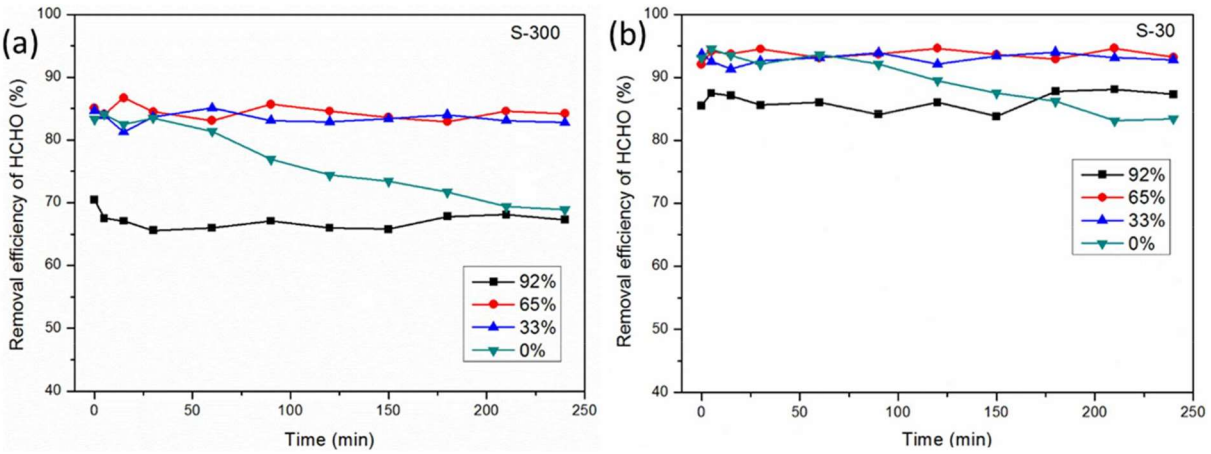


Figure I-25 : Effet de l'humidité relative sur l'élimination du formaldéhyde sur 2 échantillons a) S-300 et b) S-30 [117]

Comme les auteurs précédents, les résultats montrent qu'une humidité moyenne permet d'obtenir les meilleurs résultats en termes d'efficacité pour l'élimination du HCHO par rapport à des humidités extrêmes (0 % ou 92 %). Lors d'une étude infrarouge, les auteurs ont notamment montré l'effet de l'eau sur les formiates et les carbonates adsorbés à la surface de leur matériau (birnessite). Pour cela, la surface a tout d'abord été saturée de carbonates et formiates *via* un flux de 80 ppm d'HCHO/O_2 durant 60 minutes. Par la suite, une purge à température ambiante est réalisée sous O_2 pur dans un cas et par H_2O/O_2 dans l'autre. Dans le cas d'une purge sous oxygène pur, l'intensité des pics de formiates a légèrement diminué avec la consommation de groupements hydroxyles tandis que les intensités des deux pics correspondants aux carbonates (pontés ou monodentés) augmentent. Ces observations montrent que sous un flux d'air sec, les groupements hydroxyles ne peuvent se régénérer et que les carbonates s'accumulent à la surface *via* la décomposition des formiates, ce qui entraine la désactivation de la birnessite. Dans le cas d'une purge sous H_2O/O_2, les pics liés aux formiates et aux carbonates disparaissent petit à petit. La quantité de groupements hydroxyles, quant à elle, augmente ce qui a déjà été observé par de nombreuses équipes comme B. Chen *et al.* [102] par exemple. Cette augmentation de groupements hydroxyles s'explique par la réaction entre l'oxygène de surface activé et l'eau dans le flux réactionnel. Il est à noter que la quantité de groupements hydroxyles peut être augmentée en présence de K^+ à la surface des matériaux par exemple [118]. La présence d'eau est donc bénéfique à la régénération des groupements hydroxyles et ainsi à l'élimination des carbonates puisqu'il y a une compétition à l'adsorption de ces 2 espèces. Afin de vérifier que l'échantillon de birnessite avait bien été régénéré, les auteurs ont de nouveau appliqué un flux de formaldéhyde et détectent de nouveau la présence de formiates et de carbonates à sa surface tandis que la quantité de groupements hydroxyles diminue. Cette étude infrarouge couplée à une analyse par spectrométrie de masse, a permis aux auteurs de proposer le mécanisme présenté dans la Figure I-26.

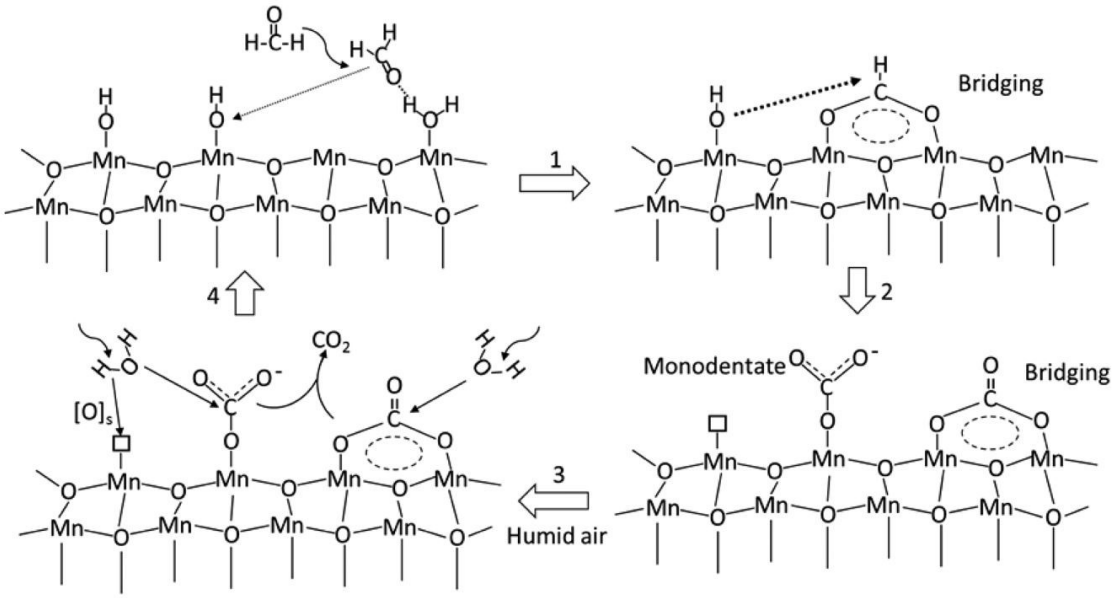


Figure I-26 : Mécanisme d'oxydation du formaldéhyde sur la birnessite en présence d'eau [117]

La première étape de ce mécanisme est l'adsorption du formaldéhyde sur la birnessite favorisée par la formation d'une liaison hydrogène avec un groupement hydroxyle. La seconde étape est l'oxydation du formaldéhyde en formiate ponté et en carbonate ponté ou monodenté par les groupements hydroxyles. La troisième étape est la régénération des groupements OH via la réaction entre les oxygènes actifs à la surface de la birnessite et l'eau. La dernière étape est la régénération du matériau *via* la désorption des carbonates favorisée par l'adsorption compétitive de l'eau.

Des lacunes de manganèse peuvent également apporter des propriétés intéressantes. En effet, J. Wang *et al.* [119] ont synthétisé de la birnessite (à partir de $KMnO_4$) avec des lacunes en manganèse. Les échantillons aux quantités de lacunes de Mn croissantes ont été nommés V_{Mn}-1, V_{Mn}-2 et V_{Mn}-3. Alors que leurs surfaces spécifiques sont respectivement de 146,7 $m^2.g^{-1}$, 35,3 $m^2.g^{-1}$ et 14,4 $m^2.g^{-1}$, les auteurs ont pu observer un gain d'activité malgré la perte de surface des échantillons. Ces lacunes en manganèse sont alors compensées par K^+ entrainant une augmentation de l'activité comme le montre la Figure I-27.

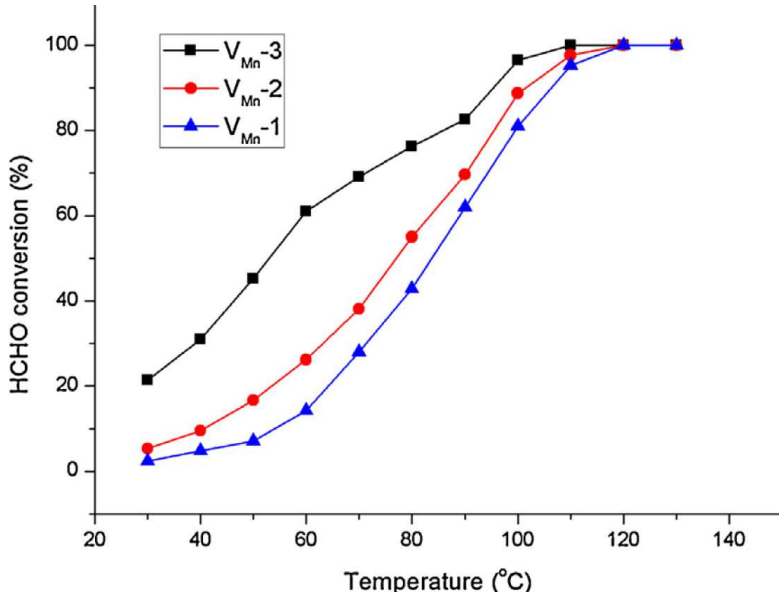


Figure I-27 : Effet des lacunes en manganèse dans une birnessite sur la conversion du formaldéhyde, [HCHO] = 40 ppm, [119]

Bien évidemment, le manganèse n'est pas le seul élément à avoir été étudié sous forme d'oxydes, mais les publications sur des oxydes simples ne sont pas nombreuses. La majeure partie des travaux réalisés sont effectués sur les oxydes mixtes. Les observations réalisées sur le manganèse sont également applicables pour les autres oxydes. En effet, la teneur en eau, la morphologie des matériaux, la cristallinité, le degré d'oxydation du métal, la présence de groupements hydroxyles à la surface, ou encore les défaillances en oxygène semblent être les paramètres clés d'une bonne activité. Z. Fan *et al.* [120] ont synthétisé, par exemple, des oxydes de cobalt Co_3O_4 en contrôlant la morphologie (cube, feuille ou tube) et ont évalué les performances catalytiques de ces matériaux pour l'oxydation du formaldéhyde (Figure I-28).

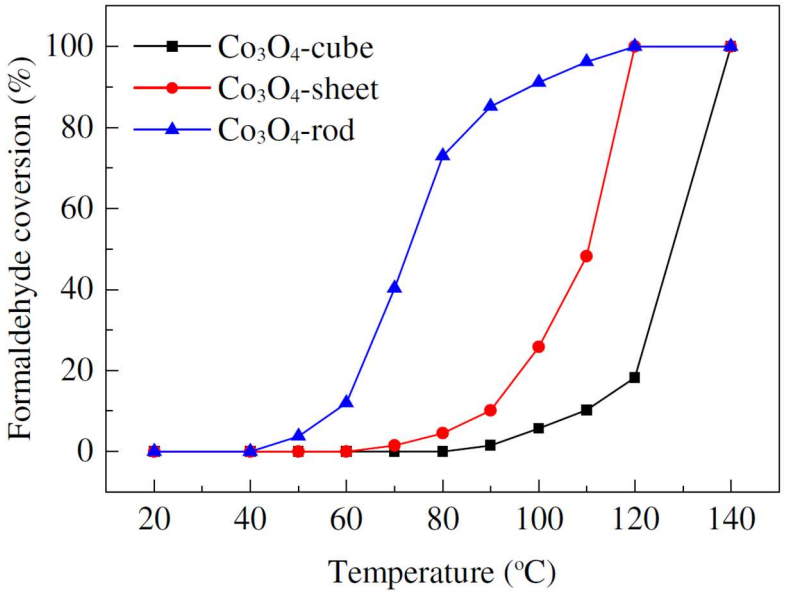


Figure I-28 : Conversion du formaldéhyde en fonction de la température selon différentes morphologies de Co_3O_4 ; [HCHO] = 100 ppmv, D_T = 100 mL.min^{-1}, 21 % volumique de O_2/N_2, 69 000 h^{-1}, $m_{catalyseur}$ = 100 mg [120]

Le Co_3O_4 sous forme de tubes est bien plus actif que le même oxyde sous forme de cubes ou de feuilles. Les auteurs attribuent cette meilleure activité à une plus grande surface spécifique mais également à des quantités de Co^{3+} et de groupements hydroxyles plus importantes à la surface du matériau. Ces synthèses avec une morphologie contrôlée ont permis d'obtenir de meilleurs résultats en tests catalytiques que lorsque celle-ci ne l'est pas [121]. J. Deng *et al.* [122] ont récemment réalisé une étude DFT où ils mettent en évidence certains points. Premièrement, il est nécessaire que la structure ne soit pas parfaite. En effet, l'oxygène ne peut s'adsorber sur une surface parfaite de Co_3O_4. Cependant, si le matériau contient une lacune en oxygène, l'O_2 peut alors s'adsorber et former une espèce active O_2^{2-} qui pourra facilement saisir un atome d'hydrogène et ainsi former un groupement hydroxyle. La présence d'OH va alors grandement favoriser la diffusion d'oxygène actif à la surface de Co_3O_4. Un excès d'eau dans le milieu pourrait cependant compenser le manque d'oxygène au détriment de l'adsorption d'O_2. Une étude micro-cinétique également présentée dans cet article montre que le taux de production de CO_2 sur la surface défectueuse ($1{,}84.10^{-2}$) est supérieur de 3 ordres de grandeur à celui obtenu sur une surface parfaite ($6{,}34.10^{-5}$) indiquant que les lacunes en oxygène améliorent l'activité catalytique globale.

C. Shi *et al.* [123] ont quant à eux, proposé d'oxyder le formaldéhyde à l'aide de $Mn_xCo_{3-x}O_4$ préparé par coprécipitation. Pour cela, plusieurs matériaux avec des ratios molaires variables entre Mn et Co ont été synthétisés (Co/Mn = 8 ; 3 ; 2 ; 1 ; 0,33), caractérisés et testés. Le catalyseur présentant la meilleure activité contient 3 fois plus de Co que de Mn. Ce dernier présente une conversion totale du formaldéhyde à 75 °C avec une humidité relative de 50 % et une GHSV de

120 000 h^{-1}. L'insertion du manganèse dans le réseau Co_3O_4 conduirait à un enrichissement des espèces oxygène adsorbées ainsi qu'à une meilleure réductibilité grâce notamment au fait qu'une partie des espèces Co^{3+} seraient remplacées par des espèces Co^{2+} et Mn^{4+}.

L'insertion de manganèse a également été étudiée sur des matériaux de type Fe_2O_3. P. Liu *et al.* [124] ont montré que l'insertion de Mn par substitution dans Fe_2O_3 de structure spinelle était possible sans modifier sa structure. Cependant la surface spécifique de ces matériaux diminue avec l'augmentation de Mn (sous forme Mn^{3+} et Mn^{4+}) ainsi que la quantité d'oxygène adsorbée à la surface. Bien que ces observations laissent penser que l'activité diminuerait, un gain d'activité est observé et expliqué par le fait que l'insertion de Mn dans la structure spinelle facilite sa réduction et améliore le pouvoir oxydant des cations métalliques sur la surface du catalyseur. A l'inverse, J. Wang *et al.* [125] ont inséré des cations (K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}) dans une birnessite. L'échantillon dans lequel le cation ajouté est le fer, présente une quantité d'hydroxyles de surface équivalente au double de tous les autres échantillons. Cette quantité d'hydroxyles est due à la forte teneur en oxygène insaturé causée par la présence de Mn^{3+} plus importante. La forte valence du fer entraine en effet un rapport Mn^{3+}/Mn^{4+} d'environ 1,4 alors que les rapports Mn^{3+}/Mn^{4+} pour les autres échantillons sont égaux à environ 0,4. Ceci permet au matériau d'éliminer une quantité de formaldéhyde plus importante.

X. Tang *et al.* [126] ont, quant à eux, étudié des matériaux de type MnO_x-CeO_2 avec un rapport molaire Mn/Ce de 1. Pour cela, 3 modes de synthèse ont été utilisés et comparés : Sol-gel (SG), coprécipitation (CP) et coprécipitation modifiée (MP) suivies d'une calcination à 773 K. La méthode MP se fait dans les mêmes conditions que la CP mais une partie du précurseur de manganèse ($Mn(NO_3)_2$, $6H_2O$) est remplacée par du $KMnO_4$. L'échantillon MP présente une activité largement supérieure aux 2 autres (Figure I-29).

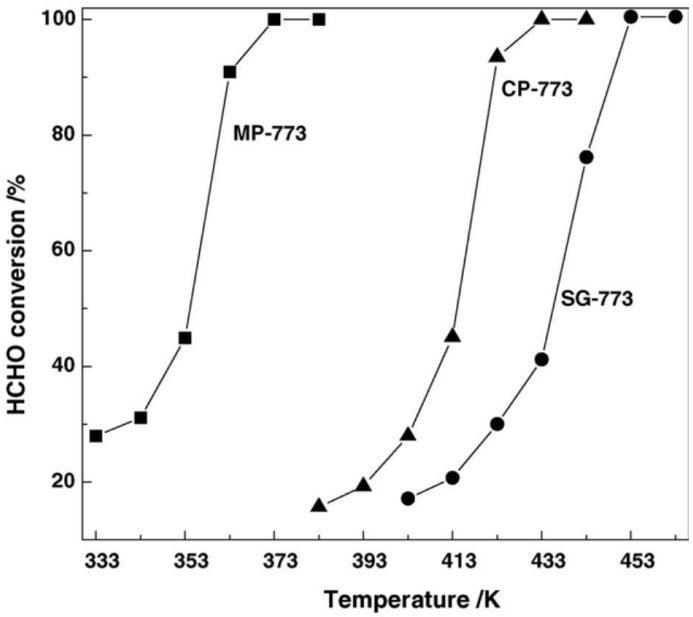


Figure I-29 : Effet du mode de synthèse de MnO_x-CeO_2 ; [HCHO] = 580 ppm, 18 % O_2/He, GHSV = 21 000 $mL.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$; synthétisés par voie Sol-gel (SG), coprécipitation (CP) et coprécipitation modifiée (MP) [126]

Les propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux, diamètre des pores) sont similaires pour MP et CP ce qui ne justifie pas la différence d'activité. L'étude TPR montre que les degrés d'oxydation moyens du manganèse sont de 3,9 pour MP, 3,3 pour CP et enfin 3,2 pour SG. Les auteurs ont également observé une plus grande quantité d'espèces oxygénées à la surface du MP générées par la formation de MnO_x-CeO_2. Ces 2 paramètres sont les raisons principales de cette activité plus importante puisqu'ils favorisent l'activation d'oxygène par le biais du mécanisme de transfert d'oxygène.

D'autres matériaux comprenant du cérium ont été étudiés dans la littérature. En effet, la cérine est connue pour sa capacité à stocker (OSC par anglicisme) ainsi qu'à le déstocker ce qui est très intéressant dans les réactions d'oxydation. En effet, cette capacité permet de faciliter les réactions d'oxydation de certaines molécules puisque de l'oxygène sera disponible et accessible facilement à la surface de ces matériaux. Cette capacité de stockage et déstockage de l'oxygène est notamment intéressante dans une application automobile où l'oxygène peut être manquant dans le milieu réactionnel. Afin d'améliorer ces propriétés, de très nombreuses méthodes de synthèse sont décrites dans la littérature. Les méthodes sol-gel permettent généralement d'obtenir des matériaux aux surfaces intéressantes. O.C Bujor *et al.* [127] ont développé une synthèse sol-gel par voie époxyde. Le mécanisme de formation du gel peut être expliqué par la Figure I-30. Dans un premier temps, l'attaque nucléophile du contre-ion métallique (par exemple NO_3^- ou Cl^-) va permettre d'ouvrir l'époxyde A. Par la même occasion, un proton d'un ligand aqua du complexe métallique B est capté par l'époxyde, conduisant à la formation de l'espèce C et du complexe hydroxo-aqua D (étape 1). Les espèces D vont

alors se condenser et former des oligomères qui vont former un gel en polymérisant (étape 2). Le gel sera ensuite séché puis calciné afin d'obtenir les matériaux catalytiques utilisés. Le choix des sels précurseurs s'est porté sur des chlorures pour les propriétés nucléophiles plus importantes de Cl^- en comparaison avec NO_3^-. En effet, le pouvoir nucléophile du contre ion est la clé pour l'ouverture de l'époxyde.

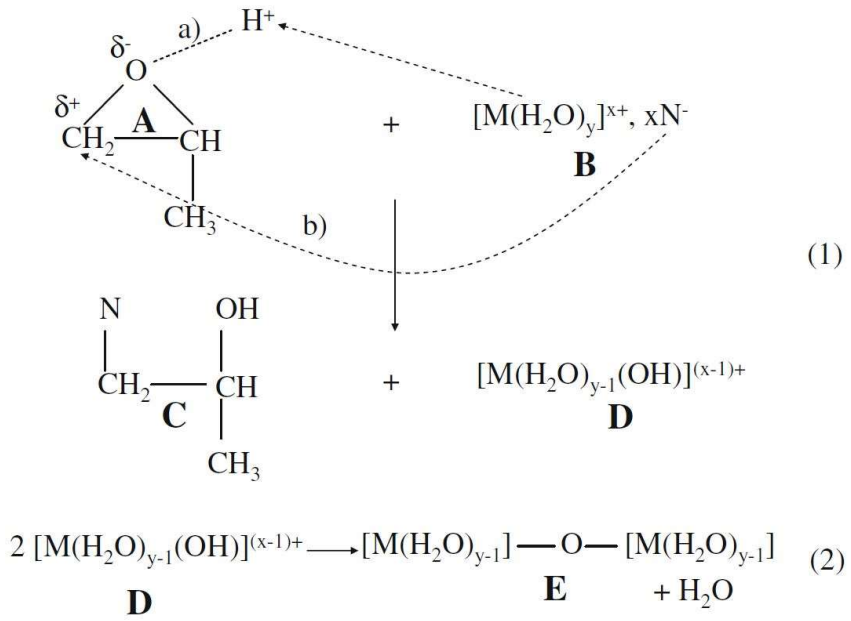


Figure I-30 : Mécanisme intervenant lors de la synthèse sol-gel par voie époxyde [127]

Il a été montré précédemment l'importance de la disponibilité de l'oxygène à la surface du catalyseur. S. Lu *et al.* [128] ont par exemple synthétisé des catalyseurs CeO_2-Co_3O_4 en faisant varier le rapport atomique Co/(Co+Ce) noté x dans l'écriture simplifiée $Ce_{1-x}Co_x$ (x = 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; 0,9 ou 0,95). Les auteurs ont pu mettre en évidence une synergie entre le CeO_2 et le Co_3O_4. En effet, la Figure I-31 met en évidence cette synergie puisque les oxydes simples ne suffisent pas à oxyder le formaldéhyde complétement avant 160 °C tandis que les matériaux de type $Ce_{1-x}Co_x$ oxydent totalement le formaldéhyde à des températures de plus en plus basses avec l'augmentation de x. L'optimum est obtenu pour une valeur de x de 0,95 (Figure I-31). Une étude de réduction en température programmée montre que l'interaction entre les 2 oxydes créée notamment grâce à la bonne dispersion de la cérine, facilite la création d'oxygènes actifs à la surface des matériaux.

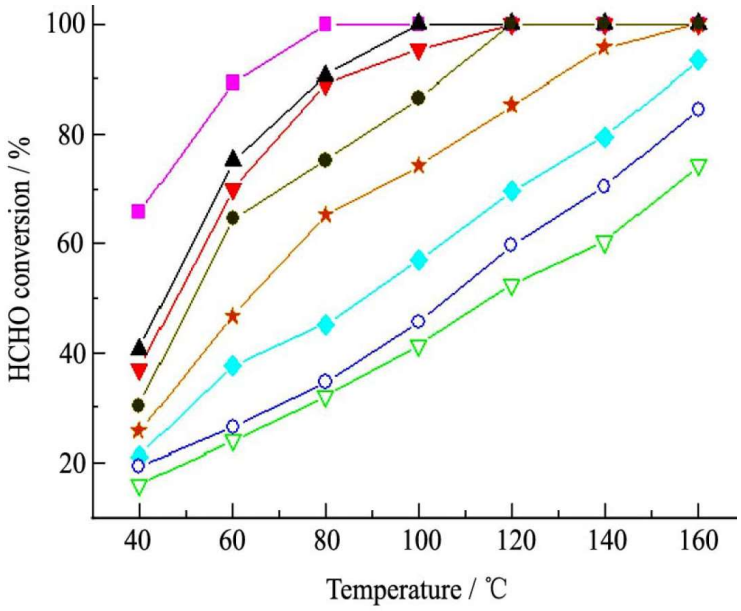


Figure I-31 : Oxydation du formaldéhyde sur différents catalyseurs (▼) $Ce_{0,02}Co_{0,98}$, (■) $Ce_{0,05}Co_{0,95}$, (▲) $Ce_{0,1}Co_{0,9}$, (●) $Ce_{0,2}Co_{0,8}$, (★) $Ce_{0,5}Co_{0,5}$, (◆) $Ce_{0,8}Co_{0,2}$, (○) Co_3O_4 and (▽) CeO_2 avec [HCHO] = 100 ppm, 21 % O_2/N_2, débit total = 30 mL.min^{-1}, 50 mg de catalyseur [128]

I-6. Stratégie utilisée durant la thèse

Dans ce manuscrit, trois familles de matériaux ont été étudiées pour la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde. Dans tous les cas, il a été choisi de travailler avec des matériaux ne contenant pas de métaux nobles pour des raisons économiques et également pour préserver au maximum ces ressources rares.

I-6.a Zéolithes HZSM-5 modifiées par substitution isomorphe

Il a précédemment été montré que les zéolithes pouvaient être de très bons candidats pour l'adsorption de COVs et que des matériaux à base de métaux non nobles pouvaient présenter des propriétés redox intéressantes. L'idée est donc dans un premier temps de synthétiser des matériaux pouvant allier adsorption et oxydation catalytique. Notre choix s'est porté sur les zéolithes car ces matériaux peuvent être très intéressants grâce à la combinaison de leur surface spécifique et de leur réseau poreux particulier. La méthode de modification choisie lors de notre étude sera la substitution isomorphe post-synthèse [93]. Cette méthode, permettant de remplacer des aluminiums de structure par un autre élément, est particulièrement étudiée pour des substitutions au fer car les zéolithes au fer ont un large domaine d'application (oxydation de CO, abattement de NOx…) mais également car le rayon ionique du fer (55 pm) est proche du rayon ionique de l'aluminium (54 pm). Les éléments choisis

dans cette étude sont des éléments pouvant avoir un degré d'oxydation +III et ayant montré des propriétés intéressantes lors de leur utilisation en oxydation catalytique du formaldéhyde à savoir le cérium (101 pm), le cobalt (65 pm), le fer et le manganèse (67 pm). La zéolithe utilisée lors de cette étude est une MFI (HZSM-5) car cette zéolithe a déjà été étudiée dans la littérature comme support de métaux nobles pour l'oxydation de HCHO mais également car la substitution isomorphe post-synthèse est possible sur ces matériaux [87, 88] et a déjà été réalisée au sein du laboratoire [94, 95]. Bien que le rapport Si/Al est généralement élevé dans la littérature, afin d'éviter au maximum l'adsorption de l'eau et stabiliser la zéolithe, nous avons choisi de travailler avec un rapport Si/Al initial de 23. En effet, le traitement appliqué sur le matériau ayant pour but de remplacer l'aluminium de structure, si le rapport Si/Al est élevé, le nombre d'aluminium est faible et il n'y aurait que peu d'impact lors de leur substitution.

I-6.b Oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ substitués

Comme montré précédemment, les matériaux contenant du cérium peuvent être intéressants, notamment grâce à la mobilité d'oxygène induite par des lacunes dans ces matériaux. L'idée ici est donc d'étudier des matériaux couplant les propriétés lacunaires apportées par le cérium avec les propriétés oxydantes de métaux de transition. La méthode de synthèse appliquée est celle publiée par O.C. Bujor *et al.* [127] développée au sein du laboratoire.

Bien que les auteurs aient uniquement réalisé des mélanges binaires de cérium et de zirconium, cette synthèse est envisageable avec 3 sels précurseurs par exemple afin d'obtenir un mélange intime des espèces. Le choix a cependant été de garder un ratio Ce/(Ce+Zr) constant en faisant varier la teneur en métal substituant. Les métaux dopants utilisés seront le cobalt, le manganèse, le fer mais également le cuivre.

I-6.c Matériaux de type $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$

La littérature a montré que les oxydes de métaux de transition peuvent être une solution viable comme substitut aux métaux nobles. En effet, de nombreuses études prouvent qu'il peut exister des effets de synergie lorsque des matériaux se retrouvent en contact. La réaction d'hydrogénation catalytique du CO_2 en méthanol en est un parfait exemple puisque le catalyseur industriel utilisé est à base de cuivre, d'oxyde de zinc et d'alumine [129]. Nous nous sommes donc demandé si ces matériaux utilisés pour l'hydrogénation du CO_2 pouvaient également être à l'origine d'activités intéressantes dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde dans une étude plus exploratoire.

En effet, des études menées au sein de l'IC2MP sur des systèmes binaires Cu/ZnO avec différents designs tels que des mélanges mécaniques, des coprécipités ou encore des systèmes cœur-coquilles [130 – 132], ont montré que la production de méthanol pouvait être expliquée par la migration de Zn dans le cuivre, formant un alliage CuZn puis à la création d'espèce $Cu_xZn_{(1-x)}O_y$ lors de l'étape de réduction de ces catalyseurs. Cette espèce permettrait ainsi d'obtenir des lacunes en oxygène, du $Cu^{\delta+}$ mais également des effets électroniques. Il serait possible d'imaginer que ces espèces puissent intervenir également dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde.

Chapitre II :
Techniques expérimentales

Table des matières

II. Techniques expérimentales 69

II-1. Préparation des catalyseurs 69

II-1.a Modification de la zéolithe ZSM-5 par substitution isomorphe post-synthèse 69

II-1.b Synthèse d'oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ substitués 70

II-1.c Synthèse de matériaux de type $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ 71

II-2. Caractérisation des catalyseurs 72

II-2.a Analyse élémentaire ICP-OES 72

II-2.b Diffraction des rayons X (DRX) 73

II-2.c Physisorption d'azote à 77K 74

II-2.d Réduction en Température Programmée (RTP) 75

II-2.e Mesure d'acidité par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge (IR-Pyridine) 76

II-2.f Capacité de stockage de l'oxygène 78

II-2.g Microscopie Electronique en Transmission (MET) 81

II-3. Mesure des performances catalytiques des catalyseurs 82

II-3.a Ancien montage expérimental 83

II-3.b Modification du montage expérimental 84

II-3.c Conditions opératoires 85

II-3.c.i. Tests catalytiques sur les zéolithes 86

II-3.c.ii. Tests catalytiques sur les matériaux de type oxyde 86

II-3.d Analyse des résultats 87

II. Techniques expérimentales

II-1. Préparation des catalyseurs

Cette partie présente les différentes méthodes de préparation des matériaux étudiés au cours de ce manuscrit.

II-1.a Modification de la zéolithe ZSM-5 par substitution isomorphe post-synthèse

La préparation des différentes zéolithes modifiées par substitution isomorphe post-synthèse étudiée dans les travaux de S. Han *et al.* [133] et au sein du laboratoire de l'IC2MP dans la thèse de M. Mounguengui Diallo [134] est réalisée sur une zéolithe commerciale ZSM-5 avec un rapport molaire Si/Al de 23 (Zéolyst, CBV2314). Cette méthode consiste à attaquer le réseau de la zéolithe par le fluorure d'ammonium (NH_4F). Cette attaque sous forme aqueuse va alors préférentiellement arracher l'aluminium de la charpente zéolithique laissant ainsi l'espace pour un nouvel élément. Dans cette étude, la substitution sera réalisée par le cérium, le cobalt, le fer ou encore le manganèse. Les différents précurseurs métalliques utilisés durant cette étude sont l'acétate de cérium $Ce^{III}(CH_3COO)_3$, $1,5H_2O$ (Alfar Aesar), un complexe de cobalt $[Co^{III}(NH_3)_6]Cl_3$ synthétisé à partir de chlorure de cobalt $Co^{II}Cl_2$, H_2O et de chlorure d'ammonium NH_4Cl comme décrit par Gregory M. Williams *et al.* [135], un nitrate de fer $Fe^{III}(NO_3)_3$, $9H_2O$ (Sigma Aldrich) ainsi qu'un acétate de manganèse $Mn^{III}(CH_3COO)_3$, $2H_2O$ (Acros Organics). Le fluorure d'ammonium quant à lui provient de Sigma Aldrich.

Pour préparer le matériau, 1 g de zéolithe mère est mis en suspension dans 100 mL d'eau ultra pure dans un bécher en téflon. Le mélange est placé sous agitation à une température de 80 °C. Des quantités précises de sel précurseur métallique et de NH_4F sont dissoutes dans l'eau ultra pure pour obtenir 100 mL de solution qui sont ajoutés goutte à goutte dans le milieu réactionnel. Les masses utilisées sont calculées afin d'avoir une quantité d'ions métalliques égale à 15 % molaire de la quantité d'aluminium dans la zéolithe mère. Le rapport molaire F/métal est fixé à 6. Ce dernier est alors laissé sous agitation à 80 °C durant 3 heures. La solution est ensuite filtrée sur Büchner et lavée à l'aide de 500 mL d'eau ultra pure puis séchée 24 h à l'étuve à 100 °C afin d'éliminer au maximum l'eau de la zéolithe modifiée. La dernière étape est la calcination de la poudre afin d'obtenir la forme protonique de la zéolithe.

Le matériau est calciné à 500 °C durant 15 heures après une programmation de température sous un flux d'air sec (80 % d'azote + 20 % d'oxygène) comme présenté sur la Figure II-1.

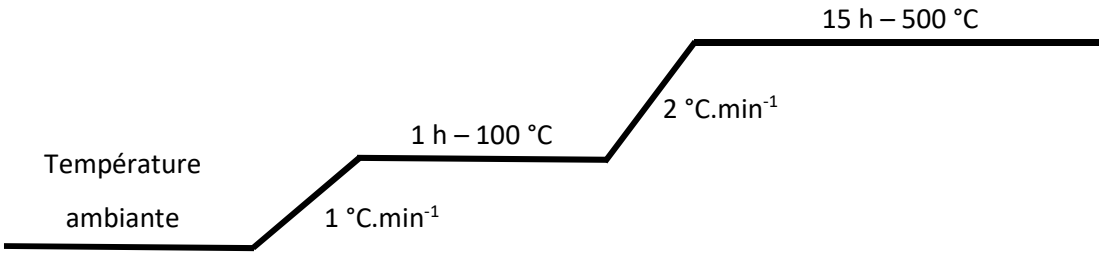


Figure II-1 : Programme de calcination des zéolithes après modification

Une fois le matériau calciné, celui-ci est récupéré sous forme de poudre, pastillé puis broyé et tamisé afin d'obtenir une granulométrie comprise entre 0,2 et 0,4 mm.

II-1.b Synthèse d'oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ substitués

La synthèse de ces catalyseurs est inspirée des travaux de O. C. Bujor *et al.* [136] sur la synthèse de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ par une méthode sol-gel époxyde se basant sur le mécanisme réactionnel présenté précédemment dans la partie bibliographique. Il est possible de doper ces matériaux aux propriétés intéressantes en insérant de nouveaux éléments lors de la synthèse. Dans ce manuscrit, des ajouts de cobalt, de cuivre, et de manganèse seront étudiés. Les différents produits utilisés pour les synthèses sont du chlorure de cérium $Ce^{III}Cl_3$, $7H_2O$, du chlorure de zirconium anhydre $Zr^{IV}Cl_4$, du chlorure de manganèse $Mn^{II}Cl_2$, $4H_2O$, de l'oxyde de propylène C_3H_6O (époxyde) et du méthanol (anhydre 99,8 %) sont tous fournis par Sigma Aldrich. Le chlorure de cobalt $Co^{II}Cl_2$, $6H_2O$ et le chlorure de cuivre $Cu^{II}Cl_2$ $2H_2O$ proviennent quant à eux de chez Alfa Aesar. Ce choix de sels précurseurs a été privilégié bien que l'utilisation de sels nitrés aurait été plus judicieuse afin de limiter les contaminations possibles qui peuvent exister après une calcination des matériaux synthétisés à partir de sels chlorés. Cependant, la formation du gel au cours de la synthèse est guidée par une réaction d'attaque nucléophile permettant l'ouverture de l'époxyde et qui est plus aisée avec l'utilisation de sels chlorés.

Dans un premier temps, les sels précurseurs de cérium, zirconium et de métal dopant sont dissout dans le méthanol. Une quantité contrôlée d'eau ultra pure est alors ajoutée puis l'époxyde est additionné goutte à goutte sous agitation. Les quantités de sel précurseur sont calculées afin d'obtenir les ratios souhaités et 2 grammes de catalyseur à la fin de la synthèse. Le volume de méthanol est déterminé afin d'obtenir une concentration en métaux de 0,5 mol/L et le volume d'eau est calculé afin d'obtenir une quantité de matière d'eau égale à 5 fois la quantité de matière de métal. L'hydratation

des sels métalliques est donc prise en compte dans les calculs afin de respecter au mieux ce ratio. L'époxyde est ensuite ajouté goutte à goutte pour que le rapport molaire époxyde/ions métalliques soit fixé à 10.

Le mélange réactionnel prend petit à petit la texture d'un gel. Ce dernier est ensuite laissé au repos toute une journée puis séché au bain de sable à 100 °C durant 24 heures. La poudre obtenue est alors calcinée à 400 °C sous air reconstitué durant 5 heures puis pastillée, broyée et tamisée entre 0,2 et 0,4 mm.

Les différentes compositions visées sont les suivantes : $Ce_{0,45}Zr_{0,45}M_{0,10}O_{2-x}$; $Ce_{0,40}Zr_{0,40}M_{0,20}O_{2-x}$ et $Ce_{0,33}Zr_{0,33}M_{0,33}O_{2-x}$.

II-1.c Synthèse de matériaux de type CuO-ZnO-Al_2O_3

Des catalyseurs de type CuO-ZnO-Al_2O_3 ont également été synthétisés. Cette synthèse mise au point au sein de l'IC2MP par C. Tisseraud *et al.* [137] consiste en une coprécipitation à pH et température contrôlés. Pour cela, différents sels précurseurs sont utilisés, à savoir du nitrate de cuivre, $Cu^{II}(NO_3)_2$, $3H_2O$, du nitrate d'aluminium $Al^{III}(NO_3)_3$, $9H_2O$ et du carbonate de sodium Na_2CO_3, $10H_2O$ de chez Sigma Aldrich ainsi que du nitrate de zinc $Zn^{II}(NO_3)_2$, $6H_2O$ fourni par Acros Organics.

Dans un premier temps, une solution métallique (appelée solution A) et une solution de carbonate de sodium (solution B) sont préparées. La solution A est obtenue par dissolution des différents précurseurs métalliques afin d'obtenir une solution de 250 mL avec une concentration en cations métalliques de 0,4 mol/L. La solution B est réalisée à partir du carbonate de sodium décahydraté afin d'obtenir une concentration de 1,5 mol/L. Les deux solutions sont ensuite versées par goutte à goutte dans un ballon d'un litre contenant 100 mL d'eau ultra pure préalablement chauffée sous agitation magnétique. La vitesse d'addition de la solution B est ajustée en permanence dans le but de garder un pH constant tout au long de cette étape. En effet, la température et le pH sont contrôlés afin de toujours rester dans les conditions souhaitées qui sont une température de 65 ± 5 °C et un pH de 6,5 ± 0,2. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est laissé sous agitation durant 30 minutes.

Le précipité obtenu est ensuite filtré sur Büchner et lavé à l'eau ultra pure (3 fois 250 mL) et à l'éthanol (250 mL) avant d'être placé à 100 °C dans une étuve durant une nuit. La calcination est réalisée à 350 °C dans un four à moufle durant 4 heures avec une montée en température de 2 °C.min^{-1}. Tout comme les matériaux présentés précédemment, la poudre obtenue est broyée, pastillée puis tamisée à une granulométrie comprise entre 0,2 et 0,4 mm.

II-2. Caractérisation des catalyseurs

Cette partie présente les techniques d'analyse utilisées ayant permis de caractériser les matériaux utilisés au cours de ces travaux.

II-2.a Analyse élémentaire ICP-OES

L'analyse chimique des matériaux est obtenue par spectroscopie d'émission optique à plasma inductif ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy) qui consiste à ioniser l'échantillon dans un plasma d'argon. Afin de pouvoir être analysés, les échantillons sous forme de poudre sont solubilisés par digestion acide. Cette digestion est effectuée en mélangeant plusieurs acides (HCl + HNO_3 mais également HF + H_3BO_3 dans le cas des zéolithes) puis en chauffant par micro-ondes permettant ainsi d'obtenir une bonne minéralisation. La solution obtenue peut donc ensuite être vaporisée dans une chambre de nébulisation puis dans un plasma permettant l'atomisation, l'ionisation ainsi que l'excitation thermique des éléments présents. La nature et la quantification de chaque élément contenu dans l'échantillon sont ensuite obtenues à l'aide de spectroscopie optique grâce aux différentes longueurs d'onde émises lors du passage dans le plasma. Les appareils utilisés sont un Perkin Elmer OPTIMA 2000 (Figure II-2) et un Agilent 5110 VDV.

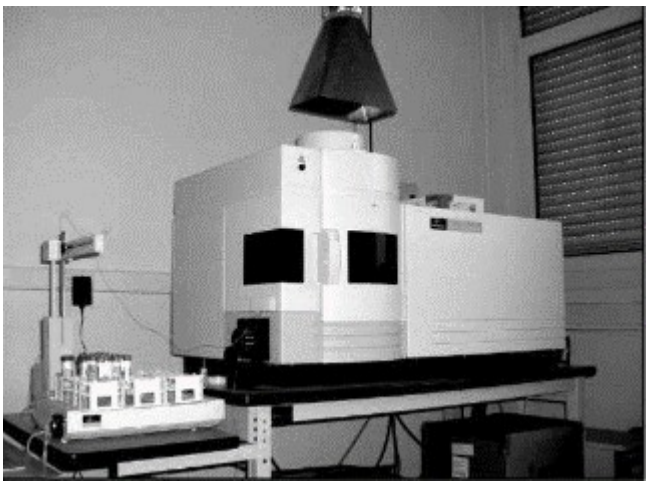


Figure II-2 : Photo du Perkin Elmer OPTIMA 2000

Cependant cette technique présente une limite puisque dans certains cas l'analyse n'est pas possible si la minéralisation de l'échantillon ne peut se faire correctement ce qui est le cas pour certains échantillons contenant du cérium.

II-2.b Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est fréquemment utilisée afin d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux. Durant cette analyse, la poudre est bombardée par un faisceau de rayons X avec une longueur d'onde connue λ comme présenté dans la Figure II-3. En contact avec un système cristallin, le rayon incident est renvoyé dans différentes directions caractéristiques de ce système ainsi que de la longueur d'onde de la source. Les interférences des rayons rentrés en contact avec la matière, vont alternativement être destructives ou constructives. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, sont appelés « pic de diffraction ». Les directions dans lesquels un signal est obtenu sont décrites par la loi de Bragg :

$$2 * d_{hkl} * \sin(\theta) = n * \lambda \qquad \text{Eq.II-1}$$

Avec :

d_{hkl} : la distance interréticulaire (distance entre 2 plans cristallographiques en Å) avec h, k et l représentent les indices de Miller

θ : l'angle de Bragg (demi angle de déviation en radian)

n : ordre de diffraction (entier)

λ : la longueur d'onde du faisceau incident (Å)

Les diffractogrammes obtenus grâce au détecteur de rayons X en mouvement autour de l'échantillon présentent les intensités de rayon X détectées en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau diffracté. L'identification des phases cristallines se fait ensuite par comparaison avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Si les matériaux analysés sont amorphes, les diffractogrammes ne présenteront pas de pics de diffraction.

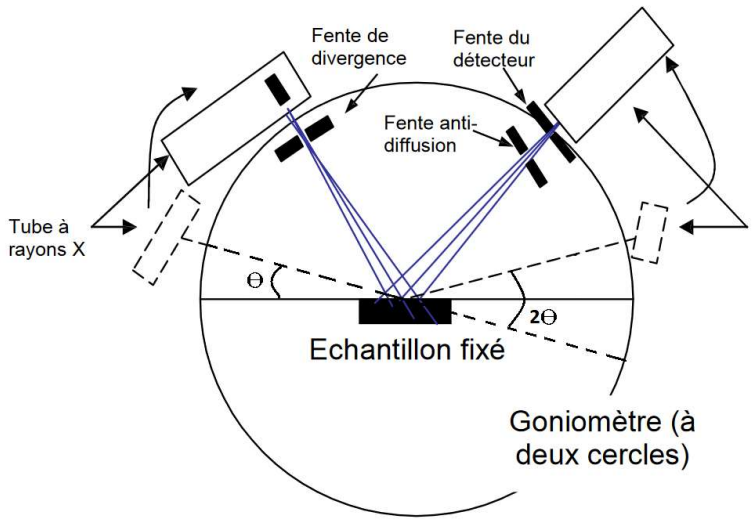


Figure II-3 : Schéma d'un diffractomètre

Les diffractogrammes ont été enregistrés par un diffractomètre Empyrean (PANanalytical), un Bruker-Nonius D8 ADVANCE ainsi qu'un D/Max-RB (Rigaku Japan) tous équipés d'une anode en cuivre Cu-$K_{\alpha 1}$ (λ = 1,54Å).

II-2.c Physisorption d'azote à 77K

Dans le but de connaitre la surface spécifique des matériaux, une adsorption/désorption d'azote est réalisée. La méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) [138] se basant sur les hypothèses de Langmuir [139] est utilisée. L'hypothèse principale est le fait que l'azote s'adsorbe sous la forme d'une monocouche. Environ 300 mg d'échantillon sont pesés et mis dans une cellule où il va être prétraité à 350 °C ou 250 °C sous vide afin d'éliminer l'eau ou toute autre espèce résiduelle adsorbée à la surface. La masse est de nouveau relevée, permettant ainsi d'attribuer la surface calculée à la masse exacte de l'échantillon propre et sec. A partir des isothermes obtenues, la surface spécifique nommée S_{BET} peut être calculée grâce à l'équation II-2.

$$S_{BET} = \frac{V * N_a * \sigma}{V_m * m} \qquad \text{Eq.II-2}$$

Avec :

S_{BET} : la surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)

V : le volume de N_2 adsorbé

N_a : Le nombre d'Avogadro ($6{,}023.10^{23}$ molécules par mole)

σ : la surface occupée par une molécule de N_2 ($12{,}2.10^{-20}$ m^2)

V_m : le volume molaire ($mL.mol^{-1}$)

m : la masse de l'échantillon après dégazage (g)

Les appareillages utilisés sont un Autorb-iQ de chez Quantachromes ainsi qu'un Tristar 3000 de chez Micromeritics (Figure II-4).



Figure II-4 : Appareil de physisorption d'azote Tristar de chez Micromeritics

II-2.d Réduction en Température Programmée (RTP)

Cette technique consiste à envoyer sur un échantillon de l'hydrogène afin de le réduire tout en effectuant une montée en température. La consommation d'hydrogène est mesurée par un TCD.

Les données expérimentales obtenues à l'aide d'un appareil Micromeritics AutoChem II (Figure II-5), permettent de tracer la consommation d'hydrogène en fonction de la température afin d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation des espèces métalliques. La position du maximum du pic de réduction est également intéressante puisqu'elle peut nous renseigner sur des interactions potentielles entre les différents oxydes.

Si elle est totale, la réduction des métaux s'effectue selon la réaction suivante :

$$M_xO_y + yH_2 \rightarrow xM + yH_2O$$

Environ 100 mg de poudre sont introduits dans un réacteur en U. Un flux d'hydrogène dilué dans de l'argon (10 % H_2/Ar) est envoyé dans le système (avec un débit de 30 mL.min^{-1}) qui est alors soumis à une montée en température de 5 °C.min^{-1} jusqu'à 350 °C ou 400 °C selon les échantillons.



Figure II-5 : Appareil de réduction en température programmée de chez Micromeritics AutoChem II

II-2.e Mesure d'acidité par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge (IR-Pyridine)

L'adsorption de pyridine puis sa thermodésorption suivie par infrarouge est une technique utilisée afin d'étudier les interactions entre cette base forte (pKa = 5,2), facile d'utilisation et le matériau utilisé (les zéolithes dans notre cas) et ainsi, sonder de façon quantitative les sites acides selon leur nature et leur force.

L'interaction entre les sites acides du matériau et la pyridine fait apparaître des bandes d'adsorption entre 1400 et 1700 cm^{-1}. Les bandes à 1490, 1545 et 1640 cm^{-1} peuvent être attribuées aux ions pyridinium (PyH^+) provenant de la protonation de la pyridine sur les sites acides de Brønsted alors que les bandes à 1455, 1490 et 1600-1630 cm^{-1} sont attribuées à la coordination de la pyridine sur les sites acides de Lewis (PyL).

Les quantifications des 2 natures de sites acides se font à partir des bandes à 1545 cm^{-1} pour Brønsted et 1455 cm^{-1} pour les sites de Lewis selon l'équation suivante :

$$Q = \frac{A * S}{\varepsilon * m} \qquad \text{Eq.II-3}$$

Avec :

Q : la quantité de sites acides ($\mu mol.g^{-1}$)

A : l'aire de la bande étudiée (cm^{-1})

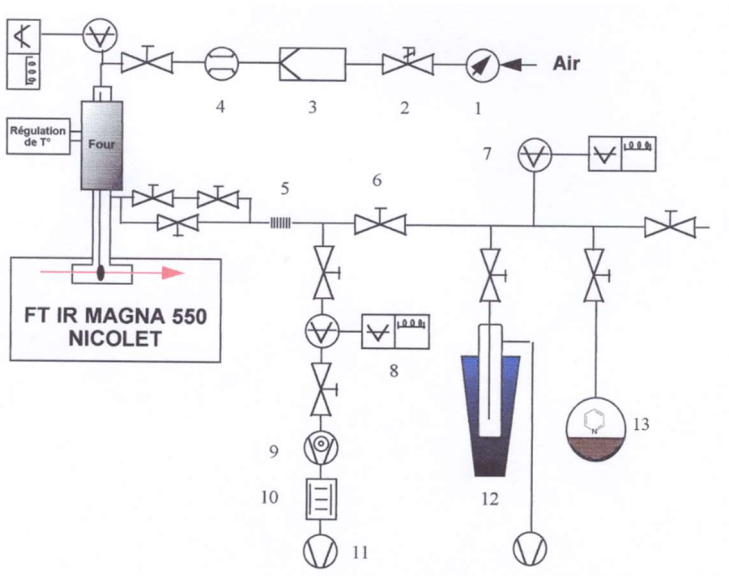
S : la surface de la pastille (cm^2)

ε : le coefficient d'extinction molaire (cm.µmol^{-1})

m : la masse de la pastille (g)

Les coefficients d'extinction molaire ont été déterminés au laboratoire en ajoutant de faibles quantités connues de pyridine sur des solides dépourvus d'acidité de Brønsted afin d'obtenir le coefficient d'extinction molaire de la bande PyL ou dépourvus d'acidité de Lewis pour le coefficient d'extinction molaire de la bande PyH^+. Ces coefficients sont égaux à 1,13 cm.µmol^{-1} pour la bande PyH^+ (1545 cm^{-1}) et 1,28 cm.µmol^{-1} pour la bande PyL [140] (1455 cm^{-1}).

Le montage expérimental est composé d'un banc à vide en communication avec la cellule contenant l'échantillon à analyser ainsi qu'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourrier (FTIR) Nexus Thermo Nicolet Magna.



1 : Manomètre

2 : Vanne

3 : Cartouche desséchante

4 : Rétrécissement de ligne

5 : Soufflet métal

6 : Vanne

7 : Capteur de pression

8 : Lecteur de pression

9 : Pompe turbo

10 : Boitier de contrôle de pompe turbo

11 : Pompe primaire

12 : Piège d'azote liquide

13 : Source de pyridine

Figure II-6 : Schéma du montage expérimental d'adsorption de pyridine suivie par infra-rouge

15 à 20 mg sont utilisés afin de réaliser une pastille d'échantillon d'environ 2 cm² et 1,6 cm de diamètre. Cette pastille est prétraitée *in situ* à 450 °C sous un flux d'air (60 mL.min^{-1}) durant une nuit puis une heure sous vide secondaire à 200 °C (10^{-6} mbar) afin d'éliminer le maximum d'eau et d'impuretés à sa surface. Après refroidissement de la cellule contenant l'échantillon, un spectre référence est enregistré puis 2 mbar de pyridine sont envoyés sur le catalyseur à 150 °C durant 10 minutes. Afin d'éliminer l'excédent de pyridine (non adsorbée ou physisorbée), le banc est mis sous

vide secondaire durant une heure. La thermodésorption de la pyridine est alors réalisée à 150 °C, 250 °C, 350 °C et 450 °C. Pour chaque température, le spectre infra-rouge est enregistré à température ambiante. En effet, un système d'aimant permet de déplacer la pastille dans un tube en verre. Une partie de ce tube se situe dans un four où les thermodésorptions sont réalisées tandis que la partie basse de ce tube (à température ambiante) se trouve au niveau du spectromètre infrarouge. Chaque spectre est traité en normalisant les masses des échantillons et en le soustrayant à la référence normalisée. La quantification peut alors être réalisée grâce à l'aire obtenue et à l'équation présentée précédemment. Plus un site acide est fort, plus la température à laquelle la pyridine se désorbe est élevée.

II-2.f Capacité de stockage de l'oxygène

Les matériaux de type $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ dopés ont également été étudiés par mesure de la capacité de stockage de l'oxygène et de la capacité maximale de stockage de l'oxygène (respectivement OSC et OSCC par anglicisme). Cette technique consiste à suivre l'oxydation de monoxyde de carbone envoyé par pulses sur le matériau utilisé. La quantité de dioxyde de carbone formée après l'envoi du pulse de CO permet de déterminer la quantité d'oxygène disponible dans l'échantillon suivant l'équation suivante :

$$CO_{(g)} + O_{catalyseur} \rightarrow CO_{2(g)} + \square_L$$

Avec $\square_L$ la lacune en oxygène créée en surface.

Une masse de 20 mg d'échantillon est pesée et placée entre 2 couches de laine de quartz au sein d'un réacteur en verre. Les mesures des quantités d'O_2, CO et CO_2 sont réalisées à l'aide d'un TCD. L'expérience est effectuée à 400 °C (montée en température de 10 °C.min^{-1}) avec un débit d'hélium de 30 mL.min^{-1}. Entre chaque série de pulses (d'un volume unitaire de 0,465 mL), une purge sous hélium est réalisée afin d'être sûr de ne pas avoir de réaction entre de l'oxygène et du monoxyde de carbone en dehors de la surface du matériau. Un schéma simplifié du montage d'OSC en fonctionnement (pulse de CO en cours) est présenté en Figure II-7.

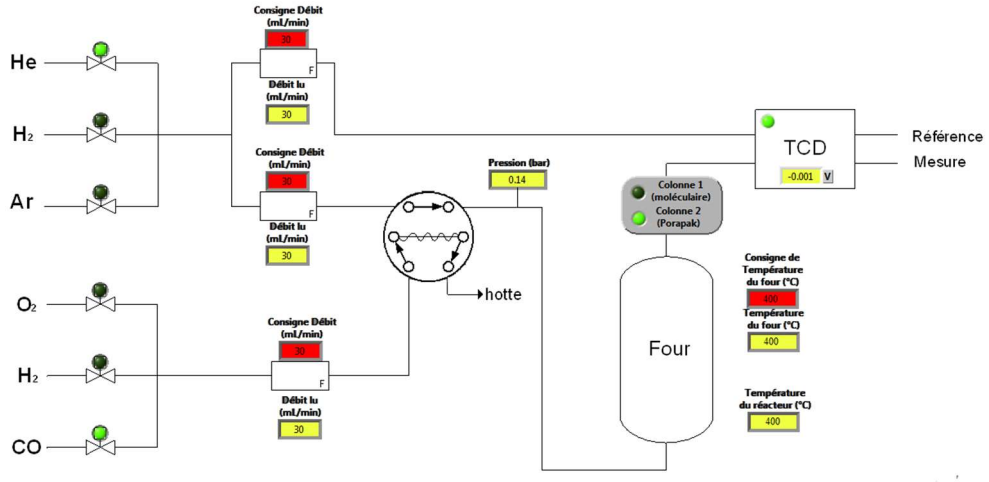


Figure II-7 : Schéma simplifié du montage d'OSC/OSCC

Le principe de l'expérience est présenté dans la Figure II-8. Une première série de 5 pulses d'oxygène est d'abord effectuée, permettant de s'assurer que la surface du catalyseur est bien oxydée. Après 10 minutes de purge sous hélium, 10 pulses de CO (phase 1 de saturation sous CO) sont envoyés. Les réponses en CO et CO_2 après le premier pulse de CO seront utilisées pour déterminer la valeur d'OSC tandis que l'intégralité des réponses sur les 10 pulses seront utilisées pour déterminer la valeur d'OSCC.

Le phénomène étant supposé réversible, la consommation en oxygène sur les 5 pulses suivants (phase 2 de saturation sous O_2) doit permettre de retrouver la valeur d'OSCC puisque les lacunes créées par la saturation en CO vont de nouveau être oxydées. Cette valeur sera appelé $OSCC_{reox}$ correspondant à l'OSCC de réoxydation.

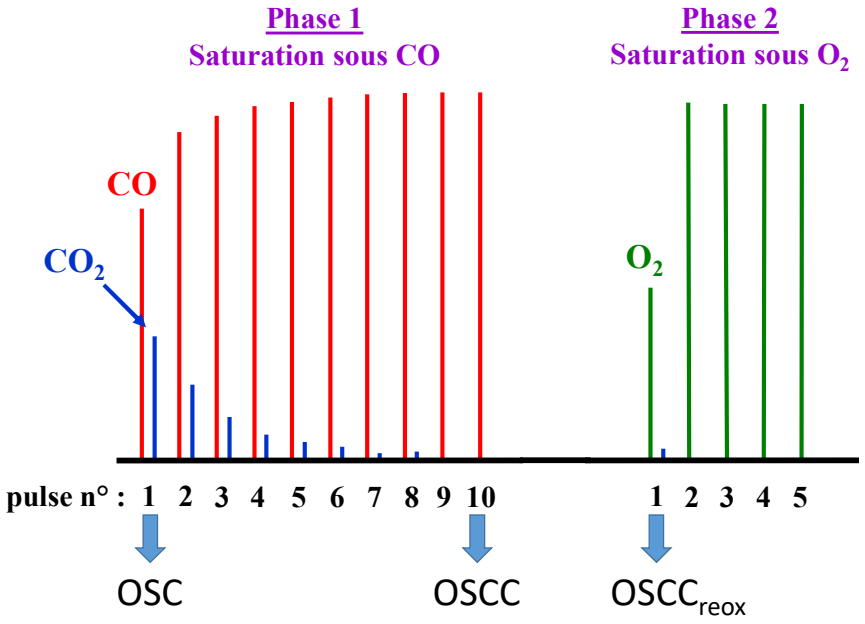


Figure II-8 : Protocole de l'analyse OSC/OSCC

Le rapport des facteurs de réponse du CO et CO_2, F_{CO}/F_{CO_2} a été déterminé expérimentalement à 0,86. A l'aide de cette valeur, la conversion de CO en CO_2 peut être calculée pour chaque pulse par l'équation suivante :

$$X_{CO} = \frac{A_{CO_2} * 0{,}86}{(A_{CO} + A_{CO_2} * 0{,}86)_{max}} \qquad \text{Eq.II-4}$$

Avec :

X_{CO} : le taux de conversion du CO

A_{CO_2} : l'aire en CO_2 (u.a.)

$(A_{CO} + A_{CO_2} * 0{,}86)_{max}$: la valeur maximale de la somme des aires de CO et CO_2 normalisées (u.a.)

Le nombre d'atomes d'oxygène libérés par gramme de catalyseur à chaque pulse (égal à la quantité de CO_2 formée) est calculé de la façon suivante :

$$n_O = \frac{X_{CO} * P * V_{boucle}}{T * R * m} \qquad \text{Eq.II-5}$$

Avec :

n_O : le nombre d'atomes d'oxygène libérés par gramme de catalyseur sur un pulse ($\mu mol.g_{cata}^{-1}$)

P : la pression atmosphérique relevée sur baromètre au moment de l'analyse (Pa)

V_{boucle} : le volume de la boucle ($4{,}65.10^{-7}$ m^3)

T : la température dans la pièce au moment de l'analyse (K)

R : la constante universelle des gaz parfaits (8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$)

m : la masse de l'échantillon (g)

La valeur obtenue lors du 1er pulse de CO correspond à la valeur d'OSC.

Afin de déterminer la valeur d'OSCC, les n_O sont calculés pour chaque pulse puis additionnés. Cependant, il a été montré lors de précédents travaux qu'un pic résiduel de CO_2 se forme après chaque pulse de CO. Ce pic résiduel est dû à la présence d'un équilibre et sera systématiquement présent, quel que soit le nombre de pulse. La valeur d'OSCC est donc corrigée de la manière suivante :

$$OSCC = \sum_j n_{O_j} - j * n_{O_{min}} \qquad \text{Eq.II-6}$$

Avec :

OSCC : la capacité maximale de stockage de l'oxygène ($\mu mol.g_{cata}^{-1}$)

j : le nombre de pulses (10)

n_{O_j} : le nombre d'atomes d'oxygène libérés par gramme de catalyseur sur le pulse j ($\mu mol.g_{cata}^{-1}$)

$n_{O_{min}}$: le nombre minimal d'atomes d'oxygène libérés par gramme de catalyseur ($\mu mol.g_{cata}^{-1}$)

Enfin, l'$OSCC_{reox}$ peut être calculée en appliquant la loi des gaz parfait à la quantité d'oxygène consommée lors du premier pic d'O_2 de saturation sous oxygène.

II-2.g Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Afin d'obtenir de plus amples informations sur la composition, la morphologie et la structure des $Ce_xZr_{1-x}O_2$ dopés, certains échantillons sont observés par microscopie électronique en transmission (MET) couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX par anglicisme). L'appareillage utilisé est un TEM/STEM JEOL 2100 UHR dont un schéma fonctionnel est représenté Figure II-9.

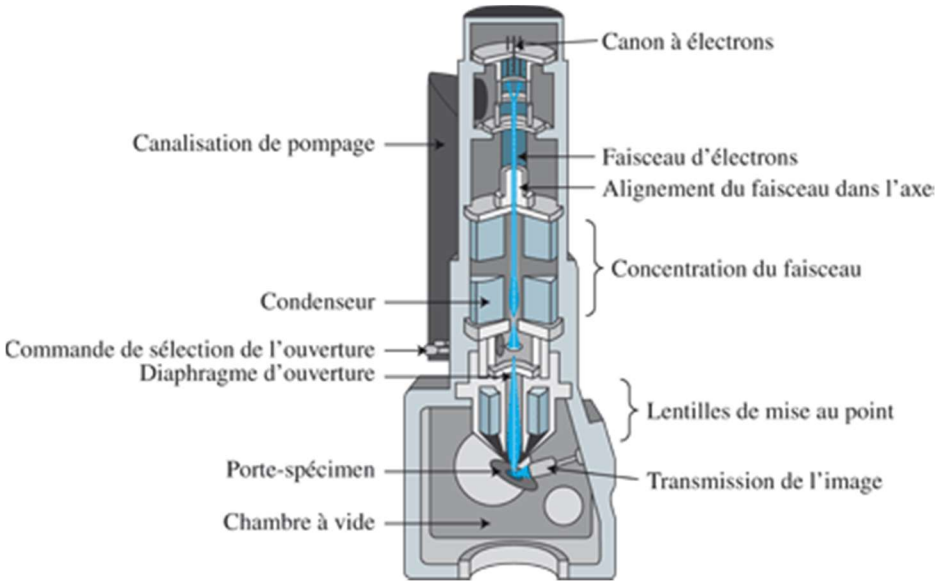


Figure II-9 : Schéma du Microscope Electronique en Transmission

Un filament de LaB6 est chauffé dans le but d'émettre des électrons qui seront focalisés, polarisés négativement puis accélérés afin d'obtenir un faisceau qui sera envoyé sur l'échantillon à analyser. La microscopie repose sur l'interaction entre les électrons bombardés et le matériau observé. En effet, au contact de l'échantillon, plusieurs phénomènes vont avoir lieu. Ces phénomènes d'absorption, de diffraction ou de transmission sont plus ou moins accentués en fonction de l'échantillon. L'épaisseur, la densité ou encore la nature chimique de ce dernier sont des paramètres influençant la qualité de l'image obtenue.

L'analyse EDX, permettant de déterminer la composition chimique de la zone ciblée par le faisceau repose sur l'interaction inélastique qui conduit à l'ionisation d'un atome. Cet atome est alors dans un état excité et va alors émettre un rayon X pour se désexciter. Chaque longueur d'onde de rayons X étant propre à l'élément qui le libère, il est possible d'estimer de façon qualitative et semi-quantitative, la composition chimique de l'échantillon à l'endroit observé. En ciblant différentes zones de l'échantillon, il sera possible d'obtenir des informations sur l'homogénéité du matériau.

Pour préparer la prise de clichés, le catalyseur est mélangé à l'éthanol et dispersé à l'aide d'un bain à ultrasons. La solution est déposée sur une plaque de cuivre puis séchée par évaporation de l'éthanol avant analyse.

II-3. Mesure des performances catalytiques des catalyseurs

Dans le but d'évaluer les performances catalytiques des matériaux, pour la dépollution de l'air intérieur, une molécule de grand intérêt a été choisie : le formaldéhyde. Les expériences menées

consistent donc en l'oxydation catalytique complète du formaldéhyde menant à la production de CO_2 et H_2O. La réaction étudiée est donc la suivante :

$$HCHO + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

La réaction d'oxydation des COVs a été étudiée au laboratoire depuis de nombreuses années. Lors de cette thèse, il s'est avéré que les arrivées de COVs et les conditions analytiques n'étaient plus du tout adaptées et un gros travail de modification a été entrepris afin de répondre à notre nouvelle problématique : produire une quantité contrôlée, stable et mesurable de HCHO et pouvoir l'analyser ainsi que les autres produits de réaction de manière fiable.

II-3.a Ancien montage expérimental

Le montage d'oxydation des composés organiques volatils en phase gaz utilisé au début de ces travaux de recherche est présenté dans la Figure II-10.

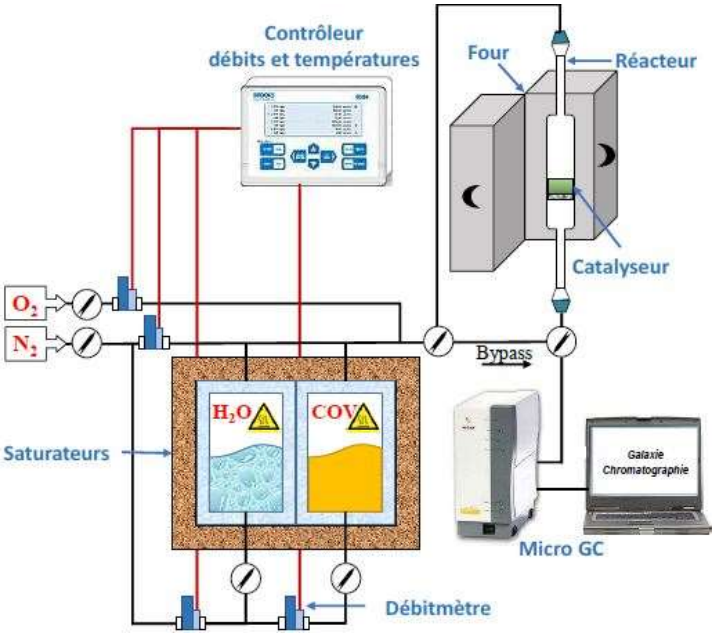


Figure II-10 : Montage expérimental d'oxydation catalytique des COVs au début du projet

Ce montage expérimental, utilisé lors des 2 thèses précédentes d'H. J. Sedjame [141] et V. Melang Me Nze [142] était équipé de :

- Deux arrivées de gaz, l'une d'azote et l'autre d'oxygène,
- Des lignes en inox, chauffées à l'aide de cordons chauffants dans le but de ne pas avoir de problèmes de condensation du COV ou de l'eau,

- Deux saturateurs, enfermés dans une caisse isotherme, contenant de l'eau dans l'un et le COV souhaité sous forme liquide dans l'autre,
- Plusieurs débitmètres permettant de contrôler les débits d'azote passant par les saturateurs ou non,
- Plusieurs thermocouples permettant de contrôler les températures de lignes,
- Des contrôleurs de températures et de débits permettant de réguler les débitmètres ainsi que les cordons chauffants et le four,
- Un four, dans lequel un réacteur tubulaire contenant le catalyseur à tester est déposé. Il est composé de 3 parties indépendantes, permettant d'obtenir une meilleure homogénéité de la température. Le four peut être évité à l'aide d'un système de by-pass permettant d'envoyer le mélange de gaz directement au système analytique, contrôlant ainsi la composition avant de lancer un test,
- Un micro Chromatographe en phase Gaz (micro GC) CP-4900 version 2 canaux de chez Agilent. Ce système d'analyse est placé après le four afin d'analyser les gaz en sortie de réaction. Les colonnes utilisées étaient une CP-Sil-5CB de 6 mètre de long et de 0,15 mm de diamètre et une Porapak Q (PPQ) de 10 mètres de long et 0,25 mm de diamètre. Le détecteur est un détecteur TCD. La colonne CP-Sil-5CB peut servir à identifier le formaldéhyde, l'eau, le méthanol ou encore l'acide formique. Le traitement des aires chromatographiques est effectué grâce au logiciel Galaxie.

II-3.b Modification du montage expérimental

Le système analytique initial a été remplacé par un nouveau système analytique afin de suivre plus précisément les expériences d'oxydation. Ce nouvel appareillage est un analyseur Infra Rouge de chez MKS (MKS Multigas 2030). Il permet d'analyser de nombreuses molécules en continu tel que le formaldéhyde, le CO_2, le CO, le méthanol, l'acide formique ou encore l'eau pour ne citer que les molécules d'intérêt dans la suite de ce manuscrit. Cet appareillage, qui possède un seuil de détection de l'ordre du ppm permet d'enregistrer la concentration de chacune des molécules souhaitées à chaque seconde.

Le système d'injection du COV a également été modifié puisque la caisse isotherme contenant les 2 saturateurs est remplacée par un saturateur en verre déposé dans un cryostat. Ce saturateur est rempli de billes de verre tandis que le bullage d'azote dans la solution se fait via un tube en verre possédant un verre fritté à son extrémité. Ce système permet d'obtenir de plus fines bulles d'azote et d'augmenter la surface de contact de ces bulles avec la solution et idéalement atteindre l'équilibre liquide/vapeur attendu.

Un schéma du nouveau montage expérimental est présenté dans la Figure II-11 tandis que les résultats expérimentaux nous ayant conduit à ces modifications seront exposés au cours du chapitre III.

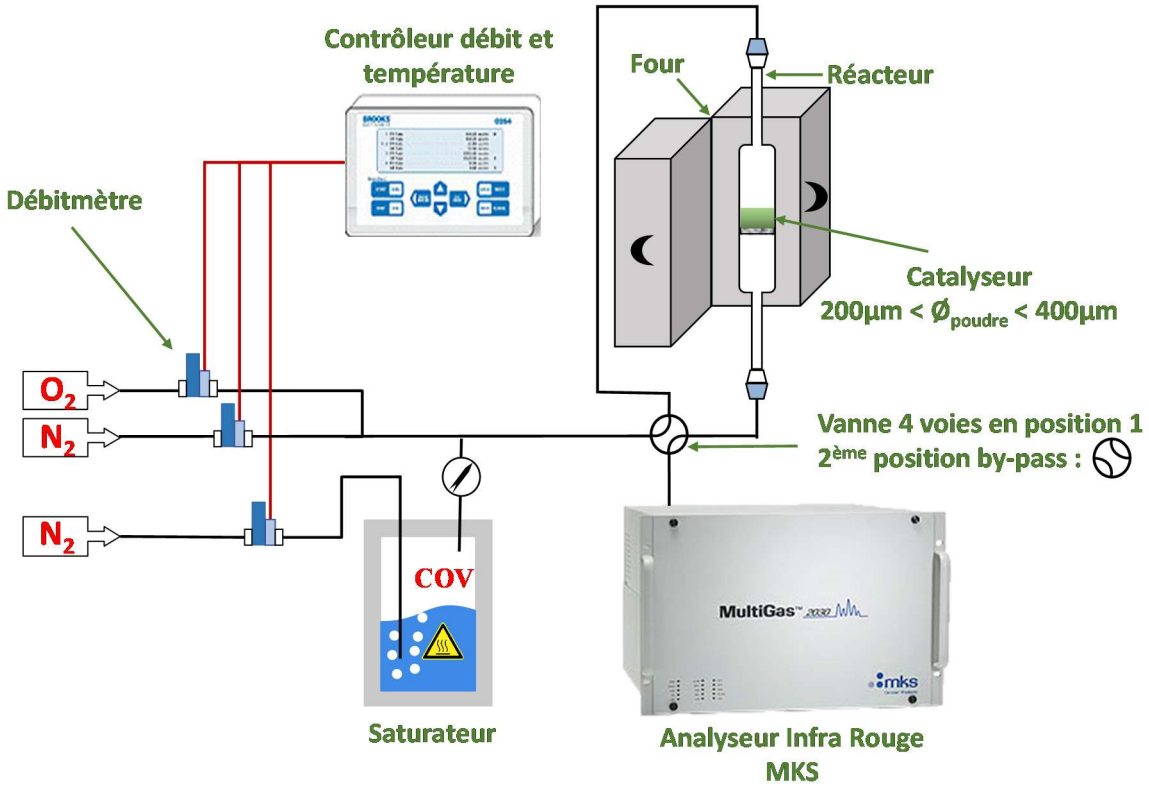


Figure II-11 : Nouveau montage expérimental pour l'oxydation catalytique des COVs

En position 1, la vanne 4 voies permet d'envoyer le débit de gaz dans le réacteur tandis que le gaz en sortie est envoyé à l'analyseur. En position 2, le montage est en by-pass et le débit de gaz est envoyé directement à l'analyseur, permettant ainsi de vérifier au préalable la concentration en formaldéhyde qui sera envoyée sur le catalyseur.

II-3.c Conditions opératoires

Il a également fallu mettre en place et optimiser les conditions d'injections du formaldéhyde. Le formaldéhyde est usuellement disponible en solution stabilisée à 37 % ou en bouteille de gaz (Air liquide peut fournir des bouteilles à 400 ppm). Les inconvénients de ces conditionnements sont nombreux. La solution est stabilisée par du méthanol en quantité importante (10-15 %) qui peut interférer dans la réaction qui nous intéresse. Des expériences préliminaires ont montré que les 2 réactifs se retrouvaient dans la phase gaz aux mêmes températures et réagissent probablement ensemble sur des catalyseurs conventionnels de type Pt/Al_2O_3. Il aurait donc été difficile de séparer les produits de réaction et des effets de mélange auraient pu apparaitre et n'étaient pas le but de cette

étude. La bouteille de gaz semblait être une option intéressante, cependant, le prix, les délais de livraison ainsi que le manque de stabilité dans la bouteille au cours du temps nous ont conduits à utiliser un autre système. Les laboratoires travaillant également avec cette molécule utilisent différents systèmes de génération du formaldéhyde. L'UCCS Lille utilise par exemple un tube à perméation dans lequel du paraformaldéhyde est disposé [143]. Bien que ce système semble fiable, notre choix s'est porté sur un système paraissant plus facile à mettre en place. En effet, notre souhait étant de pouvoir injecter le plus simplement le formaldéhyde à des concentrations modifiables et stables dans le temps, l'utilisation d'un saturateur contenant une solution de formaldéhyde préparée par dissolution du paraformaldéhyde nous a paru intéressante. A. Oancea *et al.* [144] ont montré qu'il était possible de solubiliser le paraformaldéhyde et de le dépolymériser afin de n'obtenir que du formaldéhyde avec une stabilité allant de quelques jours à plusieurs mois. L'ajout de quelques gouttes d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol.L^{-1} permet de faciliter la dépolymérisation.

Dans la suite de cette étude, la source de formaldéhyde utilisée lors des tests provient donc de la dissolution du paraformaldéhyde à 50 °C durant une nuit sous agitation. La masse de solide pesée dépendra de la concentration souhaitée et sera dissoute dans 100 mL d'eau ultra pure et 1 mL de solution de soude à 0,1 mol.L^{-1} afin de stabiliser le mélange.

II-3.c.i. Tests catalytiques sur les zéolithes

Les mesures de performances catalytiques sur zéolithes ont été réalisées dans des réacteurs en verre tubulaires équipés de verre fritté. Le diamètre intérieur du réacteur est de 20,4 mm. Le débit total de gaz envoyé est de 140 mL.min^{-1} (20 % O_2/N_2) avec une concentration en formaldéhyde de 600 ppm et 2,5 % d'eau. Les expériences se font en montée de température de 50 °C à 500 °C avec une rampe de 1 °C.min^{-1}. Des masses de 280 mg de catalyseur et 2 g de carborundum (SiC) ont été utilisées et la GHSV est donc de 30 000 mL.g_{cata}^{-1}.h^{-1}.

II-3.c.ii. Tests catalytiques sur les matériaux de type oxyde

Les mesures d'activité sur les matériaux de type oxyde ont été réalisées dans des conditions différentes de celles utilisées pour les zéolithes. En effet, des expériences préliminaires sur cette famille de matériaux nous ont permis de montrer que ces conditions n'étaient pas adaptées pour ces tests (Cf. chapitre IV). Les mesures de performances ne se font plus en montée directe de température mais en montée avec palier. Une rampe de 5 °C.min^{-1} avec des paliers d'une heure tous les 20 °C sont appliqués jusqu'à 350 °C. La concentration en formaldéhyde a été diminuée à 100 ppm (afin de s'approcher des conditions pouvant être rencontrées) et le débit total a été abaissé à 70 mL.min^{-1}. Le mélange de gaz 20 % O_2/N_2 contient entre 5 et 7 % d'eau. Des réacteurs en verre tubulaires de diamètre

intérieur de 0,6 cm équipés de pointes de Vigreux ont été confectionnés afin d'éviter tout problème de pollution lié à l'utilisation d'un verre fritté. En effet, une couche de laine de Quartz est installée afin d'y déposer le catalyseur (50 mg) permettant ainsi de remplacer le matériau à tester ainsi que son réceptacle à chaque nouvelle expérience. Dans le cas des réacteurs utilisés précédemment, des grains de catalyseur pourraient être amenés à se coincer dans le verre fritté et ne pas être éliminés au cours de la phase de nettoyage du réacteur. La GHSV est donc de 84 000 $mL.g_{cata}^{-1}.h^{-1}$.

L'utilisation de paliers de température a été mise en place afin d'obtenir des courbes d'activité plus précises. En effet, le fait de réaliser des paliers d'une heure tous les 20 °C va permettre d'obtenir une activité plus précise à chacune des températures étudiées. La Figure II-12 présente la teneur en formaldéhyde détectée à l'aide de l'analyseur infra-rouge sur les 37 dernières minutes d'un palier au cours d'une expérience.

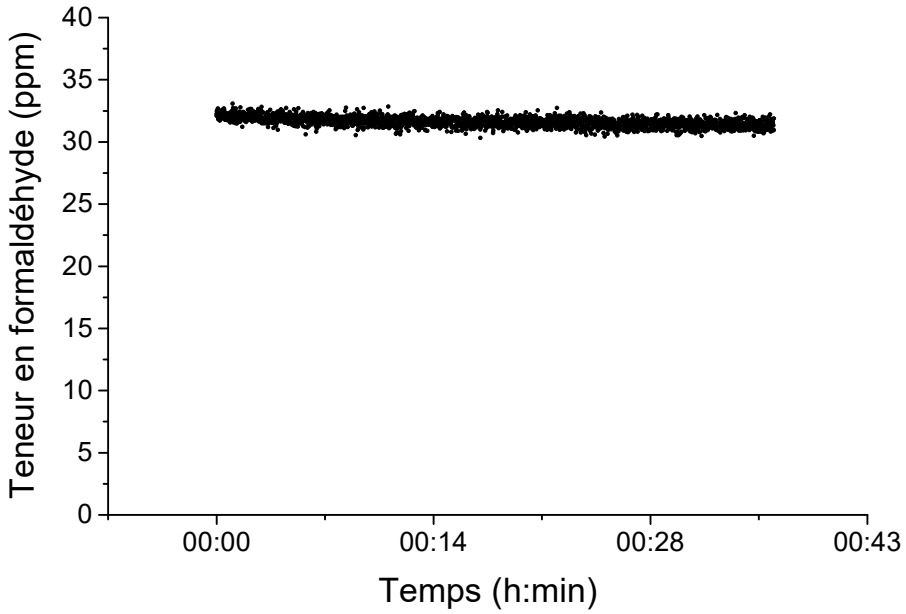


Figure II-12 : Évolution de la teneur en formaldéhyde sur les 37 dernières minutes d'un palier de température

Les valeurs expérimentales (une mesure par seconde) sont stables à la fin du palier. Chaque activité sera calculée à l'aide de la moyenne sur les 60 derniers points de chacun des paliers. L'incertitude de mesure est alors extrêmement faible.

II-3.d Analyse des résultats

Chaque calcul présenté dans cette partie est réalisé à tous les paliers de températures. Les différentes concentrations se stabilisant bien, une moyenne est faite sur 60 points en fin de palier.

Afin de calculer la conversion, les teneurs de formaldéhyde mesurées pour chaque température ($HCHO_T$) ainsi que celle mesurée en by-pass après stabilisation ($HCHO_{BP}$) sont utilisées selon l'équation II-7 :

$$X_{HCHO}(\%) = \frac{HCHO_{BP}\text{-}HCHO_T}{HCHO_{BP}} * 100 \qquad \text{Eq.II-7}$$

Les sélectivités apparentes en dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, méthanol et acide formique sont calculées comme présenté ci-dessous dans l'exemple du CO_2 :

$$S_{CO_{2T}}(\%) = \frac{CO_{2T}}{CO_{2T}+CO_T+CH_3OH_T+CH_2O_{2T}} * 100 \qquad \text{Eq.II-8}$$

Les valeurs de sélectivités précédentes vont permettre de calculer les rendements de ces produits comme présenté dans l'exemple du CO_2 sur l'équation II-9 :

$$\eta_{CO_{2T}}(\%) = S_{CO_{2T}} * X_{HCHO} \qquad \text{Eq.II-9}$$

Chapitre III : Étude de l’activité des zéolithes H-ZSM5 modifiées par substitution isomorphe

Table des matières

III. Étude de l'activité des zéolithes H-ZSM5 modifiées par substitution isomorphe pour la réaction d'oxydation du formaldéhyde 93

III-1. Modification de la zéolithe par substitution isomorphe post synthèse 93

III-2. Caractérisation des zéolithes substituées 94

III-2.a Composition chimiques des matériaux 94

III-2.b Propriétés structurales 96

III-2.c Propriétés acides 97

III-2.d Surface spécifique 101

III-3. Étude de la combustion catalytique du formaldéhyde 101

III-3.a Modification du montage expérimental initial 101

III-3.a.i. Choix de la source de formaldéhyde 101

III-3.a.ii. Changement du système analytique 103

III-3.b Oxydation catalytique du formaldéhyde sur les échantillons zéolithiques 106

III-3.b.i. Étude de la zéolithe mère H-ZSM5 106

III-3.b.ii. Comparaison des performances des catalyseurs pour la combustion catalytique du formaldéhyde 110

III-4. Conclusion 115

III. Étude de l'activité des zéolithes H-ZSM5 modifiées par substitution isomorphe pour la réaction d'oxydation du formaldéhyde

Dans ce chapitre, les activités de zéolithes commerciales de type MFI modifiées par substitution isomorphe post-synthèse seront étudiées dans la réaction de combustion catalytique du formaldéhyde. Pour cela, la substitution a été réalisée au laboratoire avec différents éléments : le cobalt, le fer, le cérium ainsi que le manganèse. Dans un premier temps, la préparation des zéolithes modifiées sera détaillée et les principales caractéristiques physico-chimiques de ces catalyseurs seront présentées. Ces matériaux seront ensuite testés sur le montage expérimental développé. Ce chapitre a donc pour but d'étudier l'effet d'ajout de nouveaux éléments au sein même de la charpente zéolithique sur l'activité catalytique des matériaux.

III-1. Modification de la zéolithe par substitution isomorphe post synthèse

Comme indiqué dans l'étude bibliographique, les zéolithes peuvent être modifiées de nombreuses façons, lors de la synthèse ou après. La formule brute d'une maille cristalline de zéolithe mère de type MFI, étudiée ici est $H_n(Al_nSi_{(96-n)}O_{192})$, 16 H_2O. Dans notre cas, l'analyse ICP-OES (Tableau III-2) présente un rapport Si/Al de 23 ce qui correspond à une valeur de n égale à 4. La masse molaire par maille de cette zéolithe est donc d'environ 6056 $g.mol^{-1}$. Les synthèses sont réalisées à partir d'un gramme de zéolithe mère soit $1{,}65.10^{-4}$ mol de zéolithe. La valeur de n étant de 4, la quantité de matière d'aluminium dans un gramme de zéolithe est donc de $6{,}61.10^{-4}$ mol. Une étude préliminaire réalisée par un stagiaire au sein du laboratoire a montré que la substitution isomorphe post synthèse pouvait être difficilement réalisable avec certains éléments au-delà de 20 % d'atomes d'aluminium de structure. Il a donc été décidé que le taux de substitution visé serait de 15 %, ce qui représente $9{,}91.10^{-5}$ mol par maille de zéolithe. Les calculs de masses de sel précurseurs ont donc été réalisés dans le but d'obtenir cette quantité de matière dans le milieu réactionnel (Tableau III-1). Le rapport molaire entre les ions fluorure et les ions aluminium à substituer est fixé à 6. Les catalyseurs ainsi synthétisés seront appelés M HZSM-5 où M sera l'élément substituant l'aluminium (exemple : Fe H-ZSM5).

Tableau III-1 : Masses calculées pour réaliser la subtitution isomorphe de l'Al^{3+}dans la zéolithe mère H-ZSM5

Catalyseur	Masse de zéolithe mère (g)	Masse de sel précurseur (mg)	Masse de NH_4F (mg)
Fe H-ZSM5	1,0	40,0	22,0
Co H-ZSM5	1,0	26,5	22,0
Ce H-ZSM5	1,0	34,1	22,0
Mn H-ZSM5	1,0	26,6	22,0

III-2. Caractérisation des zéolithes substituées

III-2.a Composition chimiques des matériaux

Après avoir modifié et calciné les zéolithes, une analyse ICP est réalisée afin de vérifier la composition des matériaux étudiés. L'analyse sur la zéolithe mère après calcination montre que les pourcentages massiques en aluminium et en silicium sont inférieurs aux valeurs attendues mais le rapport molaire entre les deux éléments est bien de 23. Les zéolithes étant des matériaux capables d'adsorber énormément d'eau, l'humidité de l'air ambiant peut donc charger plus ou moins la zéolithe analysée en eau et donc fausser les masses pesées lors de l'échantillonnage puisque cette hydratation n'est pas prise en compte dans la masse théorique de la zéolithe. Cependant, le calcul des rapports molaires Si/Al et Si/(Al+M) permet d'obtenir des informations sur le taux de substitution. Le taux de substitution visé étant de 15 %, le calcul de la masse molaire théorique de chacun des matériaux est effectué à partir de la formule développée suivante : $H_4(Al_{3,4}M_{0,6}Si_{92}O_{192})\ 16H_2O$. Il est donc possible à partir de cette formule de calculer les pourcentages massiques attendus pour le silicium, l'aluminium et l'élément M (Tableau III-2). Pour les éléments analysés (Si, Al et M avec M = Fe, Co, Ce ou Mn), les pourcentages massiques calculés à partir des formules théoriques sont présentés, ainsi que les pourcentages massiques obtenus. Si 15 % d'aluminium sont bien arrachés de la structure, alors le rapport Si/Al doit être de 27,06. Pour les zéolithes échangées au cobalt, au cérium et au manganèse, le rapport molaire Si/Al avoisine les 24, ce qui correspondrait à une perte en aluminium d'environ 5,5 % en considérant la quantité de silicium inchangée. Dans le cas de la substitution au fer, le rapport Si/Al est de 30,52, synonyme d'une trop grande désalumination.

Tableau III-2 : Analyse ICP-OES des différents catalyseurs étudiés

Catalyseur	$\%_{massique}$ Si		$\%_{massique}$ Al		$\%_{massique}$ M		Rapport molaire	
	Attendu	Obtenu	Attendu	Obtenu	Attendu	Obtenu	Si/Al	Si/(Al+M)
H-ZSM5	42,66	36,5	1,78	1,52	-	-	23,07	23,07
Fe H-ZSM5	42,54	35,90	1,51	1,13	0,55	0,55	30,52	24,71
Co H-ZSM5	42,53	37,30	1,51	1,47	0,58	0,44	24,38	20,65
Ce H-ZSM5	42,19	34,60	1,50	1,37	1,37	1,18	24,26	20,35
Mn H-ZSM5	42,55	33,27	1,51	1,31	0,54	0,45	24,40	20,29

Les rapports Si/(Al+M) dans le cas d'une substitution isomorphe parfaite devraient être de 23 puisque chaque atome d'aluminium arraché doit être remplacé par un atome M. Dans le cas de l'échange au cobalt, cérium ou manganèse, ce rapport se situe aux alentours de 20. Cela signifie que soit la quantité de métal ajoutée est trop grande, soit que la quantité d'aluminium éliminée n'est pas suffisante ce qui est cohérent avec un rapport Si/Al inférieur à 27. Dans le cas de l'échange au fer, cette valeur est légèrement supérieure à 23 ce qui signifie que n est légèrement inférieur à 4 ce qui peut également s'expliquer par une désalumination trop importante.

En considérant le coefficient stœchiométrique du silicium dans la formule de la zéolithe constant et égal à 92 après synthèse dans la formule suivante : $H_n(Al_{(n-z)}M_zSi_{(96-n)}O_{192})$, les valeurs de n et z peuvent être estimées à partir des rapports molaires Si/Al et Si/M (Tableau III-3). Les substitutions au cobalt, au cérium et au manganèse semblent engendrer une augmentation de Al+M. Ceci peut être expliqué par la tailles des atomes de ces éléments dont le rayon atomique est supérieur au rayon atomique de l'aluminium, empêchant leur insertion en position tétraédrique dans la structure. Ces éléments peuvent alors s'ajouter aux matériaux en dehors de la charpente, l'aluminium gardant alors sa place, en engendrant une diminution du rapport Si/(Al+M).

Tableau III-3 : Formules brutes des matériaux calculées à partir des caractérisations par ICP-OES

Catalyseur	Formule brute calculée
H-ZSM5	$H_4(Al_4Si_{92}O_{192})$
Fe H-ZSM5	$H_4(Al_{3,01}Fe_{0,71}Si_{92}O_{192})$
Co H-ZSM5	$H_4(Al_{3,77}Co_{0,52}Si_{92}O_{192})$
Ce H-ZSM5	$H_4(Al_{3,79}Ce_{0,63}Si_{92}O_{192})$
Mn H-ZSM5	$H_4(Al_{3,77}Mn_{0,64}Si_{92}O_{192})$

III-2.b Propriétés structurales

Dans le but d'identifier la structure des matériaux, une étude de diffraction des rayons X a été réalisée. En effet, la substitution isomorphe post synthèse n'est pas sans risque. Si la substitution ne se fait pas totalement, de l'aluminium de la charpente zéolithique pourrait être extrait sans être remplacé par le métal souhaité. Cette non insertion pourrait alors avoir comme conséquence de fragiliser la structure cristalline du matériau initial. En effet, si un nombre trop important d'aluminium n'est pas substitué mais simplement éliminé par le traitement acide, la charpente zéolithique peut s'effondrer. Ceci entrainerait donc une perte de cristallinité mais également une perte importante de surface spécifique. De plus, la DRX permettra de donner des informations sur l'éventuelle apparition de clusters d'oxydes cristallisés. Au cours de ces travaux, l'opportunité s'est présentée d'aller faire un stage de 2 mois au sein de l'équipe du professeur Changhai Liang dans un laboratoire de la Dalian University of Technology en Chine. Durant ce stage qui visait à caractériser nos matériaux, les DRX ont été réalisées et les différents diffractogrammes obtenus sont présentés dans la Figure III-1

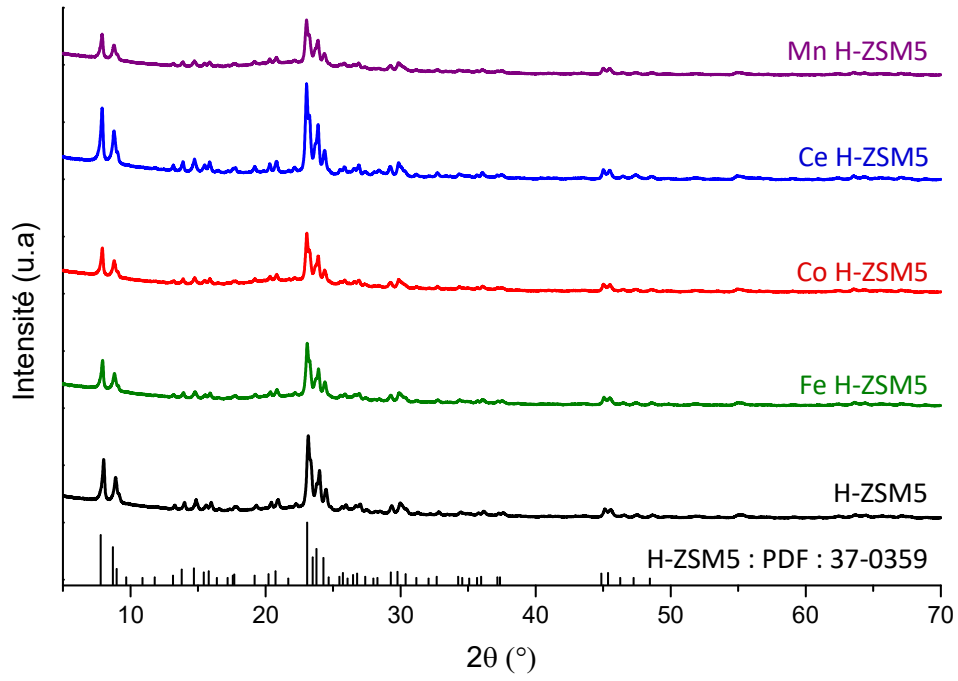


Figure III-1 : Diffractogrammes théorique et enregistrés de la zéolithe H-ZSM5 ainsi que des matériaux substitués M H-ZSM5

Sur cette figure, il est possible de voir que les principaux pics caractéristiques d'une zéolithe ZSM5 sous sa forme protonique sont bien présents. En effet, les pics ayant la plus forte intensité à 7,8 ° ; 8,7 ° ; 23,1 ° ; 23,5 ° ; 23,8 ° et 24,3 ° sont présents et bien définis dans chacun des diffractogrammes. La substitution isomorphe n'a donc pas eu d'effet destructeur sur la zéolithe mère. Par ailleurs, il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics de diffraction, ce qui signifie qu'il n'y pas de

création d'une nouvelle espèce cristallisée après la substitution. Cependant, ce résultat n'exclut pas l'existence d'oxydes non cristallisés ou non détectés de par le faible pourcentage massique des éléments ajoutés.

III-2.c Propriétés acides

L'acidité des zéolithes peut être évaluée grâce à l'adsorption/thermodésorption de pyridine suivie par infrarouge. Dans un premier temps, un spectre référence est enregistré pour chacun des matériaux avant adsorption de pyridine. Ce spectre sera ensuite soustrait des spectres enregistrés à chaque température de désorption afin de pouvoir d'observer uniquement la contribution de la pyridine.

La comparaison des différents spectres après prétraitement et avant adsorption de la molécule sonde peut donner des informations sur leur structure. Pour cela, les profils des spectres après prétraitement ont été normalisés à une masse de 10 mg et superposés (Figure III-2). Il est possible d'observer des différences entre le spectre de la zéolithe mère et les zéolithes substituées. Le pic à 3779 cm^{-1} n'est présent que sur la H-ZSM5 mère. Ce pic peut être attribué aux groupements hydroxyles OH sur un métal terminal tel que l'aluminium (groupement AlOH) dans des cages larges ou en surface externe de la zéolithe [145] supposant que le traitement post-synthèse aurait pu éliminer des aluminiums extra-réseau. Cependant, le pic à 3661 cm^{-1} caractéristique des groupements OH sur des aluminiums extra-réseau est présent pour chaque matériau. L'aire de ce pic est plus importante dans le cas de la zéolithe mère indiquant qu'une partie des aluminiums extra-réseaux massivement présents sur la zéolithe mère ont pu être éliminés notamment par l'action du NH_4F. Le pic à 3744 cm^{-1} (ou 3745 cm^{-1} dans le cas de Mn H-ZSM5) peut être attribué aux silanols externes ou sur des défauts de réseau (silanols terminaux). Le pic à 3610 cm^{-1} est quant à lui caractéristique des espèces OH pontées dans les canaux larges ou les grandes cages. La région entre 2100 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} (non présentée ici) contient également des pics, mais aucune différence n'est observée (allure similaire, pas de déplacement).

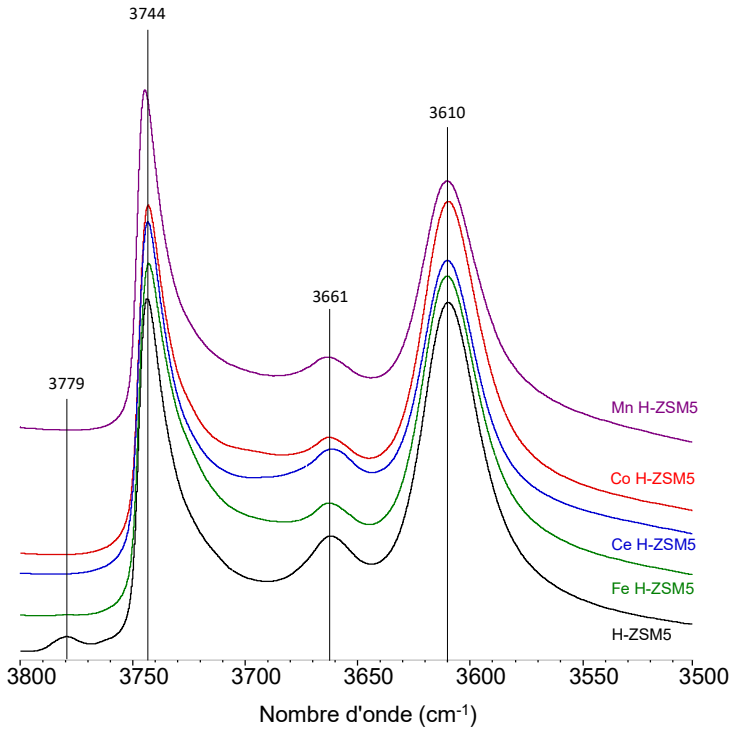


Figure III-2 : Spectres infra-rouge des zéolithes après prétraitement et avant adsorption de pyridine (normalisés à 10 mg)

La pyridine est ensuite adsorbée à température ambiante sur le matériau puis désorbée à 150 °C, 250 °C, 350 °C et 450 °C. Les spectres infra-rouge sont alors enregistrés à température ambiante permettant de révéler les interactions qui peuvent exister entre le solide et la molécule sonde adsorbée. La quantification des acides de Brønsted et de Lewis après désorption à 150 °C peut être considérée comme l'acidité totale accessible à la pyridine tandis que la quantification à 450 °C permet de quantifier les sites acides « forts » accessibles à la pyridine. Les valeurs obtenues par quantification après thermodésorption sont reportées dans le Tableau III-4. Les quantités des différents sites acides diminuent logiquement avec l'augmentation de la température de thermodésorption puisque les sites acides les plus faibles ne retiennent pas la pyridine à des températures élevées. A l'exception de la zéolithe au fer, les zéolithes substituées présentent une acidité de Lewis plus importante que la zéolithe mère. Cette observation n'est pas aberrante puisque l'ICP montre que le rapport Si/(Al+M) était inférieur à la valeur attendue ce qui signifie que la somme de aluminium et de l'élément M est plus importante que si la substitution était parfaite. L'acidité de Lewis étant principalement apportée par la présence des espèces extra-réseau, ce résultat semble logique. Dans le cas de l'acidité de Brønsted, la substitution diminue la quantité totale de sites acides sauf lors d'une substitution au cobalt où cette valeur ne varie pas de celle obtenue pour la zéolithe mère.

Tableau III-4 : quantification de l'acidité des zéolithes après différentes températures de désorption

Catalyseur	150 °C		250 °C		350 °C		450 °C	
	Acidité de Lewis ($\mu mol.g^{-1}$)	Acidité de Brønsted ($\mu mol.g^{-1}$)	Acidité de Lewis ($\mu mol.g^{-1}$)	Acidité de Brønsted ($\mu mol.g^{-1}$)	Acidité de Lewis ($\mu mol.g^{-1}$)	Acidité de Brønsted ($\mu mol.g^{-1}$)	Acidité de Lewis ($\mu mol.g^{-1}$)	Acidité de Brønsted ($\mu mol.g^{-1}$)
H-ZSM5	80	302	50	275	37	238	31	142
Fe H-ZSM5	38	237	31	219	30	188	30	111
Ce H-ZSM5	96	231	50	206	41	173	28	96
Co H-ZSM5	111	309	85	286	70	245	52	141
Mn H-ZSM5	135	281	87	244	73	193	41	35

Afin d'obtenir des informations sur la nature des sites acides, nous allons dans la suite de cette étude nous intéresser aux spectres infrarouges obtenus après thermodésorption à 150 °C afin d'étudier l'ensemble de l'acidité et non pas uniquement les sites acides forts observables après désorption à 450 °C. La Figure III-3, représente la bande permettant de quantifier l'acidité de Brønsted pour les zéolithes après normalisation à 10 mg. Il est possible d'observer un pic symétrique et similaire pour chacun des matériaux ce qui indique que la nature des sites de Brønsted n'est pas affectée par la substitution isomorphe post-synthèse.

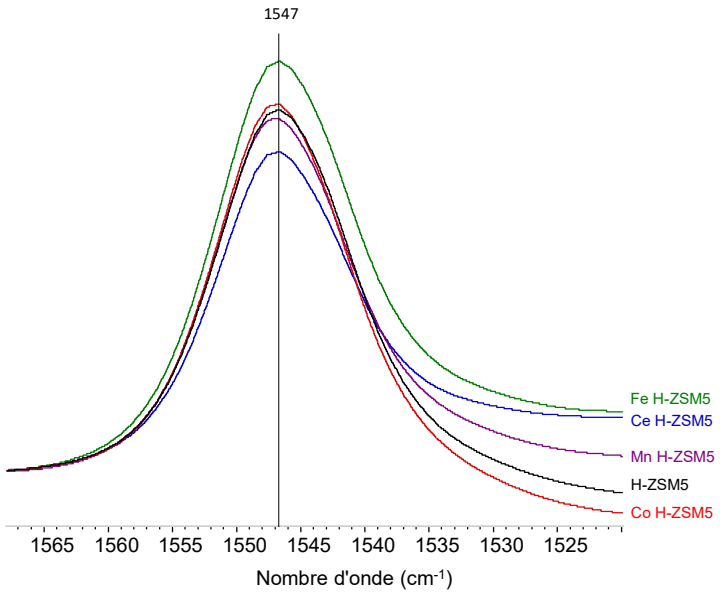


Figure III-3 : Adsorption de pyridine suivie par FTIR : bande caractéristique de l'acidité de Brønsted sur les spectres des zéolithes après désorption à 150 °C (spectres normalisés)

Si nous nous intéressons maintenant aux bandes caractéristiques de l'acidité de Lewis, le constat est totalement différent. En effet, la zéolithe mère présente 2 pics avec des épaulements à 1636 cm^{-1} (acidité de Brønsted) et 1623 cm^{-1} (Figure III-4-a). L'épaulement du pic à 1623 cm^{-1} est

sensiblement le même pour la zéolithe substituée au fer mais est plus prononcé pour Ce H-ZSM5. Dans le cas des zéolithes substituées au cobalt ou au manganèse, l'apparition d'un nouveau pic à respectivement 1612 cm^{-1} et 1611 cm^{-1} est visible. Ce phénomène a déjà pu être observé dans le cas de zéolithes modifiées au cuivre par exemple [146]. Les auteurs font état de l'apparition d'un pic à 1610 cm^{-1}, synonyme de la création d'un nouveau type de centre acide de Lewis, attribué à l'échange d'ions Cu(II) avec un des protons acides pontés.

Dans le cas du cuivre, R. Baran *et al.* [146] observent également la formation d'un pic à 1450 cm^{-1}. La Figure III-4-b, s'intéresse donc à cette région. En effet, dans le cas de la substitution au manganèse, au cobalt ou encore au cérium, de nouveaux pics apparaissent, respectivement à 1451 cm^{-1}, 1452 cm^{-1} et 1445 cm^{-1}. R. Baran *et al.* ont également observé ce pic à 1450 cm^{-1} dans le cas de zéolithes au cobalt [147] ou au manganèse [148]. Dans le cas d'une zéolithe imprégnée au cérium, G. F. Ghesti *et al.* [149] font également référence à la présence d'un nouveau site acide mis en évidence par l'apparition d'une bande à 1450 cm^{-1} lors de la coordination de la pyridine avec des particules d'oxyde de cérium. Cette observation tend à montrer qu'à l'exception du fer, les espèces M ne remplacent pas uniquement les aluminiums de structure mais permettent également la création de nouveaux sites acides de Lewis. Ceci permet également de justifier les rapports Si/(Al+M) inférieurs à la valeur de 23 attendue lors des analyses ICP. Ces différences observables dans le cas des substitutions au cobalt, manganèse ou cérium ne le sont pas dans le cas du fer pour lequel aucun nouveau pic ne fait son apparition.

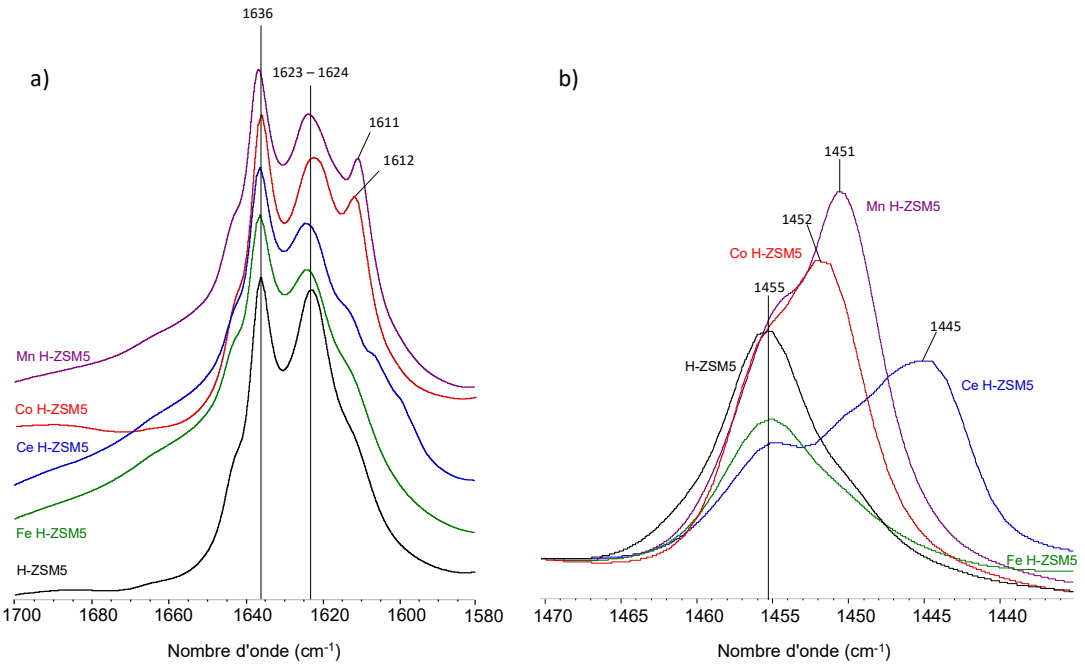


Figure III-4 : Adsorption de pyridine suivie par FTIR : pics caractéristiques de l'acidité de Lewis sur les spectres infra-rouge des zéolithes après désorption à 150 °C (spectres normalisés)

III-2.d Surface spécifique

Les physisorptions d'azote, ont été réalisées à la Dalian University of Technology, au sein de l'équipe du professeur Changhai Liang dans le cadre d'un échange. Ces mesures permettent de comparer les surfaces spécifiques des différents matériaux. Dans un premier temps, il est possible d'observer que la modification de la zéolithe mère ne semble pas affecter grandement sa porosité. En effet, il est possible d'observer pour chaque matériau les mêmes isothermes. Les calculs de surface B.E.T permettent d'observer un léger gain de surface mais qui n'est pas très significatif. En effet, la zéolithe mère présente une surface de 422 $m^2.g^{-1}$ tandis que les matériaux ayant subis une modification présentent des surfaces de 428 $m^2.g^{-1}$ dans le cas du cobalt, 431 $m^2.g^{-1}$ dans le cas du fer et du manganèse et 432 $m^2.g^{-1}$ dans le cas du cérium. Ceci montre une nouvelle fois que la structure globale du matériau est conservée.

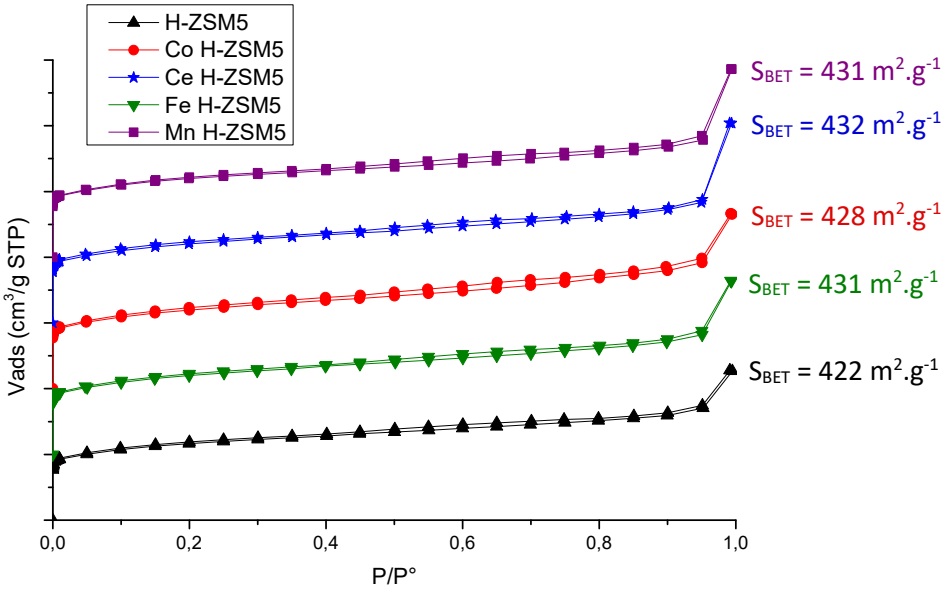


Figure III-5 Isothermes d'adsorption et désorption d'azote et surfaces spécifiques des différents matériaux zéolithiques

III-3. Étude de la combustion catalytique du formaldéhyde

III-3.a Modification du montage expérimental initial

III-3.a.i. Choix de la source de formaldéhyde

Comme expliqué dans le chapitre II, le montage expérimental permettant de tester les catalyseurs synthétisés sur la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde a été modifié en début de projet. Cette partie a pour but d'expliquer les raisons ainsi que de présenter les modifications apportées nous ayant conduit au montage expérimental utilisé lors de ces travaux.

Une des difficultés liées à l'oxydation du formaldéhyde est l'obtention de la molécule en phase gaz et en quantité bien contrôlée. Pour l'utilisation de cette molécule, les rares publications détaillant la mise en œuvre de ce COV ont été utilisées et tentées d'être reproduites.

Nous avons dans un premier temps étudié la possibilité d'acheter des bouteilles de formaldéhyde gazeux mais le manque de stabilité, les temps de livraison ainsi que les coûts engendrés nous ont conduits vers d'autres solutions. Les solutions de formol n'ont pas retenu notre attention du fait de l'ajout de méthanol comme agent stabilisant. Nous avons ensuite essayé d'injecter du formaldéhyde par sublimation du paraformaldéhyde en chauffant ce solide à l'aide d'un bain thermostaté. Malheureusement, le formaldéhyde se repolymérisait à la sortie du saturateur ce qui conduisait à un bouchage systématique du tube de sortie. Une autre solution a donc dû être envisagée, cette fois en dépolymérisant le paraformaldéhyde en phase liquide [144]. La solution liquide permet d'injecter le formaldéhyde ainsi que de l'eau *via* le même saturateur. Pour cela, 7 g de paraformaldéhyde sont dissous dans 100 mL d'eau ultra pure additionnés de 1 mL de soude à 0,1 M durant 15 heures sous agitation magnétique à 50 °C. Une partie de la solution est alors placée dans un saturateur en verre, placé lui-même dans un cryostat à 50 °C. Un débit d'azote est injecté en continu dans le saturateur puis complété par un débit d'azote et d'oxygène afin d'obtenir un débit total de 140 $mL.min^{-1}$ composé de 20 % d'oxygène dans de l'azote ainsi que 1000 ppm de formaldéhyde et 2,5 % d'eau.

Plusieurs solutions de bullage ont été testées comme un tube de verre classique, un capillaire ou encore un tube de verre équipé d'un verre fritté en son extrémité. Le tube équipé d'un verre fritté nous a semblé être la solution la plus adaptée puisque ce dernier permettait d'obtenir des bulles de gaz plus fines et régulières. Le flux réactionnel, obtenu par la combinaison de gaz sec avec le flux passant par le saturateur est envoyé sur 280 mg de catalyseur au platine ($1\%Pt/Al_2O_3$) à haute température (450 °C) afin d'être sûr d'obtenir une combustion totale du formaldéhyde en CO_2 et analysé à l'aide de la µGC Varian 430 initialement présente sur le montage expérimental. La Figure III-6 représente, l'évolution de la teneur en CO_2 obtenue, avec le saturateur contenant uniquement la solution de formaldéhyde. Il est possible de voir que les teneurs en CO_2 et donc initialement en formaldéhyde ne sont pas stables dans le temps. Nous avons donc décidé de remplir le saturateur de billes de verre ainsi que d'installer un cordon chauffant à la sortie du saturateur afin d'éviter la présence de point froid et limiter au maximum les risques de condensation. Les tests, réalisés sur 2 solutions de formaldéhyde, montrent clairement que ce choix permet d'obtenir un débit en formaldéhyde beaucoup plus stable qu'initialement.

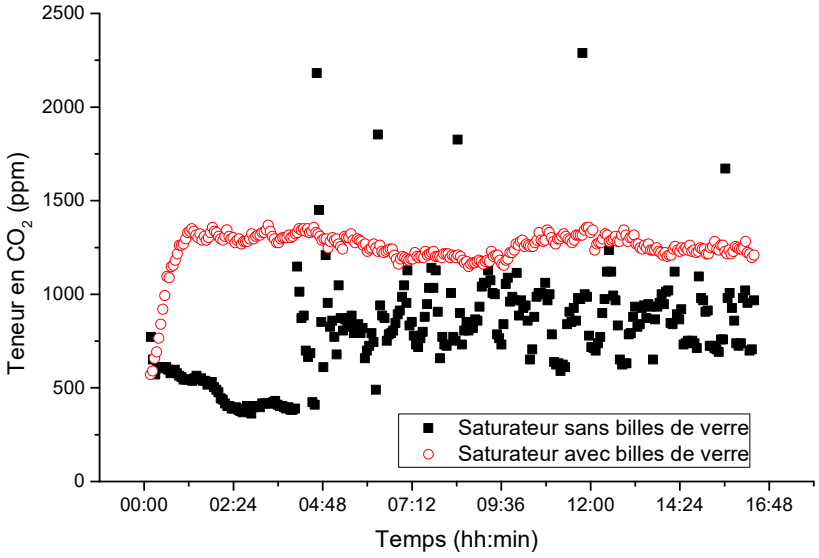


Figure III-6 : Oxydation du formaldéhyde sur 1%Pt/Al_2O_3, teneur en CO_2 en fonction du temps avec et sans billes de verre dans le saturateur, [HCHO] = 1000 ppm, 450 °C, D_T = 140 mL.min^{-1}, $m_{catalyseur}$ = 280 mg

III-3.a.ii. Changement du système analytique

Une des premières expériences a été de vérifier les étalonnages de la µGC. Pour cela, une bouteille de CO_2 à 2000 ppm dans l'hélium a été ajoutée afin de tracer une courbe d'étalonnage. Du fait de la sensibilité faible de l'appareil chromatographique, les teneurs en CO_2 mesurées dans le montage se devaient d'être assez élevées (Figure III-6). Dès le départ, une teneur de 1000 ppm minimum se devait d'être injectée afin d'assurer une détection correcte du produit. Bien que cette quantité soit trop importante par rapport aux conditions réelles de mesures [150]. La courbe d'étalonnage est obtenue entre 400 ppm et 1000 ppm (Figure III-7).

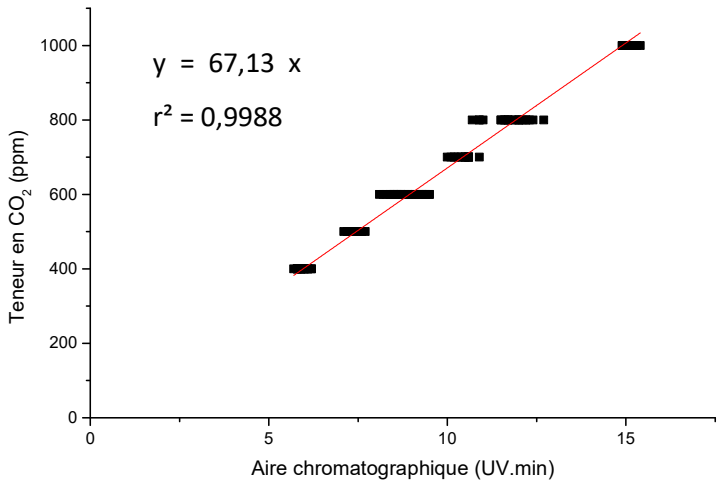


Figure III-7 : Courbe d'étalonnage de CO_2 obtenue à l'aide d'une bouteille de 2000 ppm de CO_2 dans de l'hélium

Le coefficient de corrélation obtenu sur la Figure III-7 est assez bon mais il est possible d'observer que les aires mesurées sont parfois assez largement dispersées ce qui peut entrainer des problèmes de reproductibilités des expériences. En effet, lors des différents tests, nous avons pu observer de nombreuses variations en fonction des jours. Une concentration de 1000 ppm a été envoyée dans le montage réactionnel en by-pass afin que le mélange de gaz soit analysé.

La Figure III-8 présente l'évolution de la teneur en CO_2 détectée par le système chromatographique durant différents tests sur 3 jours d'expériences en utilisant l'équation obtenue précédemment. Chacune des expériences est effectuée à l'aide d'une bouteille de CO_2 à 2000 ppm dans de l'hélium. Pour cela, 30 $mL.min^{-1}$ de ce mélange ainsi que 30 $mL.min^{-1}$ d'azote sont injectés en by-pass dans le système analytique. Les résultats obtenus montrent que l'aire chromatographique des pics de CO_2 n'est pas constante selon les jours de test bien que les tests aient tous été réalisés dans les mêmes conditions. Par exemple, pour le test 3, la valeur minimum mesurée est de 1172 ppm tandis que la valeur maximale est de 1305 ppm, soit 133 ppm d'écart sur une valeur moyenne de 1216 ppm. Si on compare maintenant toutes les valeurs mesurées, une différence plus importante peut être relevée entre la plus grande (1305 ppm) et la plus faible valeur (834 ppm) tandis que 1000 ppm de CO_2 sont injectés.

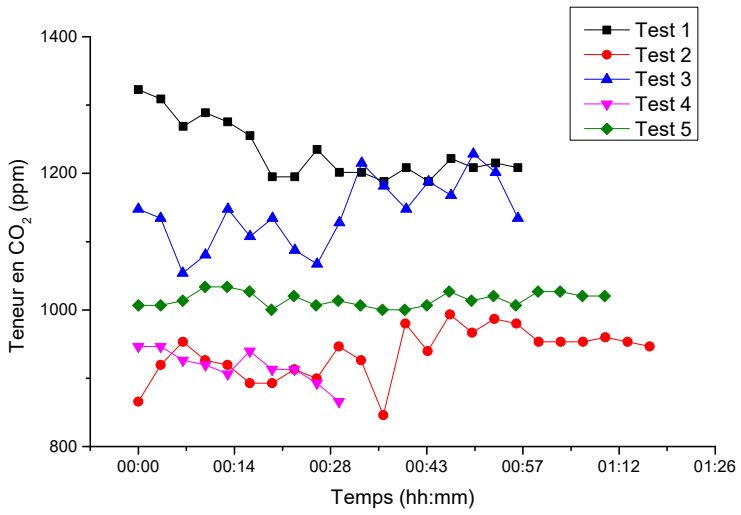


Figure III-8 : Évolution de la teneur en CO_2 pour une concentration initialement injectée de 1000 ppm en fonction du temps

De telles variations ne sont pas acceptables si nous souhaitons réaliser une étude avec des résultats fiables et reproductibles. Par ailleurs ce système analytique ne permet d'enregistrer qu'un point toutes les 3 minutes et 20 secondes et les limites de détection restent assez élevées. Afin d'améliorer les conditions d'analyse, le système analytique a donc été remplacé. Un analyseur MKS Multigas 2030 a été installé à la place de la µGC. Ce nouveau système analytique possède une meilleure

résolution temporelle et dispose de plus faibles seuils de détection que la µGC. En effet, ce spectromètre infra-rouge permet des mesures fiables à partir de quelques ppm ainsi que l'enregistrement d'un point par seconde. Chaque molécule possède une méthode de quantification qui lui est propre à partir des spectres IR et ces méthodes sont développées par la société MKS. Une nouvelle méthode avait été spécialement développée par MKS afin de quantifier le CO_2 pour des teneurs inférieures à 2000 ppm. L'insertion de nouvelles méthodes peut impacter la mesure pour d'autres molécules. Il est donc nécessaire de comparer les valeurs enregistrées pour le CO_2 lorsque la méthode est utilisée de manière isolée ou en même temps que d'autres méthodes (eau, monoxyde de carbone, méthane, méthanol et acide formique). Les teneurs mesurées pour de faibles teneurs en CO_2 sont proches des valeurs souhaitées mais une légère dérive est présente à partir d'environ 200 ppm. La Figure III-9 présente les teneurs moyennes de CO_2 mesurées en fonction des teneurs injectées par by-pass du réacteur dans le cas de l'utilisation de la méthode CO_2 seule ou en même temps que d'autres méthodes. Les relevés montrent que les 2 droites se superposent et que l'utilisation de la méthode CO_2 seule ou simultanée n'a pas d'influence sur les spectres IR. Ces valeurs mesurées lors de 2 journées différentes montrent que le système est fiable contrairement au système analytique précédent.

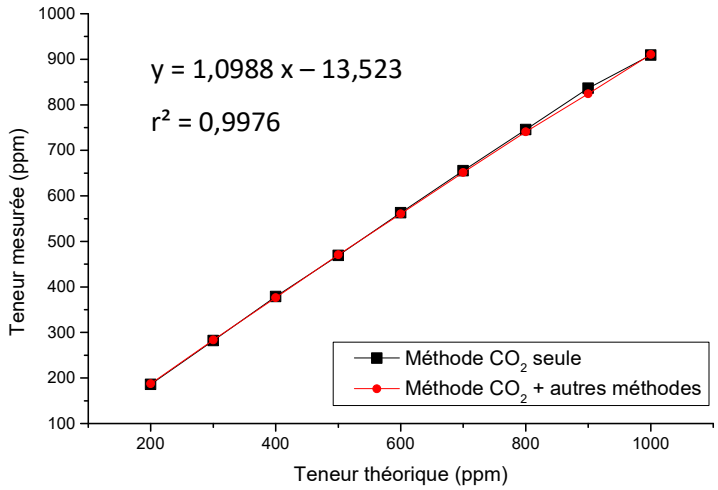


Figure III-9 : Comparaison des teneurs en CO_2 mesurées lorsque la méthode CO_2 est utilisée seule ou non, en by-pass, à l'aide de l'analyseur infra-rouge MKS multigas 2030

A partir de la droite d'étalonnage obtenue, des expériences sont effectuées sur le mode d'injection du formaldéhyde. Ces tests sont effectués en by-pass en suivant les teneurs en eau et en formaldéhyde au cours de plusieurs heures. Dans un premier temps, de nombreuses fluctuations sont observées (Figure III-10-a). Ces fluctuations sont les mêmes sur la teneur en eau et en formaldéhyde, ce qui laisse à penser l'existence de points froids sur les lignes. Toutes les pièces en verre ont donc été chauffées à l'aide d'un cordon chauffant et du papier aluminium est disposé autour afin de les isoler

au maximum. Toutes les lignes en inox chauffées sont également de nouveau isolées afin de minimiser la présence d'éventuels points froids, puis de nouveaux tests de stabilisation sont effectués avec une nouvelle solution de formaldéhyde. La Figure III-10-b montre que les modifications apportées au montage permettent une injection stable sur plusieurs heures. Par la suite, les réacteurs ont également été raccourcis afin d'éviter des phénomènes de condensation en entrée et sortie et limiter les parties en verre de réacteur se trouvant en dehors du four.

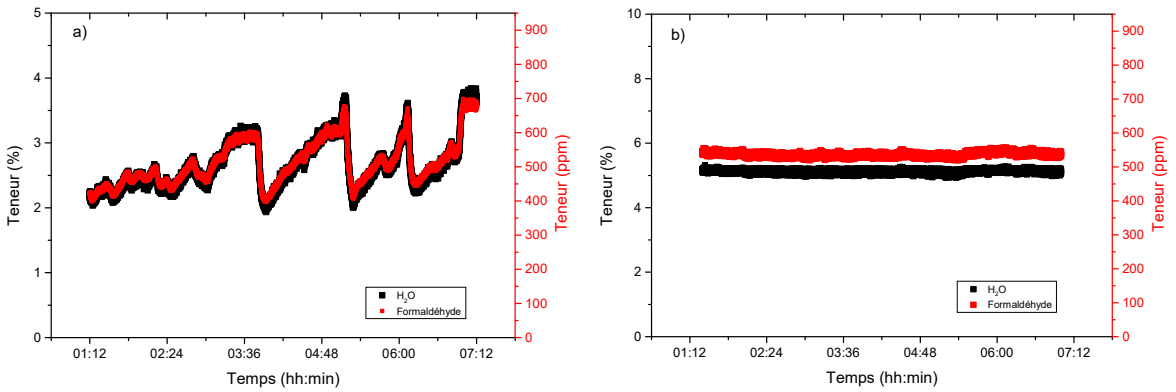


Figure III-10 : Teneur en eau (en %) et en formaldéhyde (en ppm) mesurées par FTIR en fonction du temps en by-pass réacteur a) avant modifications b) après modifications (isolation et optimisation du saturateur)

III-3.b Oxydation catalytique du formaldéhyde sur les échantillons zéolithiques

Après avoir caractérisé les matériaux synthétisés, optimisé le système analytique ainsi que le système d'injection du formaldéhyde, les performances catalytiques des matériaux peuvent être évaluées pour la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde. Ces expériences seront effectuées sur 280 mg de zéolithes mélangés à 2 g de carborundum avec un débit total d'air reconstitué de 140 $mL.min^{-1}$ contenant 2,5 % d'eau avec une teneur initiale en formaldéhyde de 700 ppm. Ce carborundum va permettre de diluer la masse de catalyseur mais également d'améliorer l'homogénéité thermique du lit catalytique. La GHSV est donc de 30 000 $mL.g_{catalyseur}^{-1}.h^{-1}$. La réaction d'oxydation est étudiée entre 50 °C et 500 °C avec une rampe en température de 1 $°C.min^{-1}$. Le système analytique enregistre les teneurs de chaque produit toutes les secondes.

III-3.b.i. Étude de la zéolithe mère H-ZSM5

Dans un premier temps, un test à blanc dans un réacteur vide a été réalisé. Cette expérience permet de vérifier que les activités observées sont bien dues à l'utilisation de nos matériaux catalytiques. La Figure III-11-a présente la conversion du formaldéhyde en fonction de la température dans le cas d'un réacteur vide mais également dans le cas de l'utilisation de la zéolithe mère H-ZSM5 qui sert de référence. La méthode de calcul ne prenant pas en compte les phénomènes d'adsorption

pouvant se produire aux plus faibles températures. L'activité peut donc être légèrement surestimée aux températures les plus basses (jusqu'à 150 °C environ).

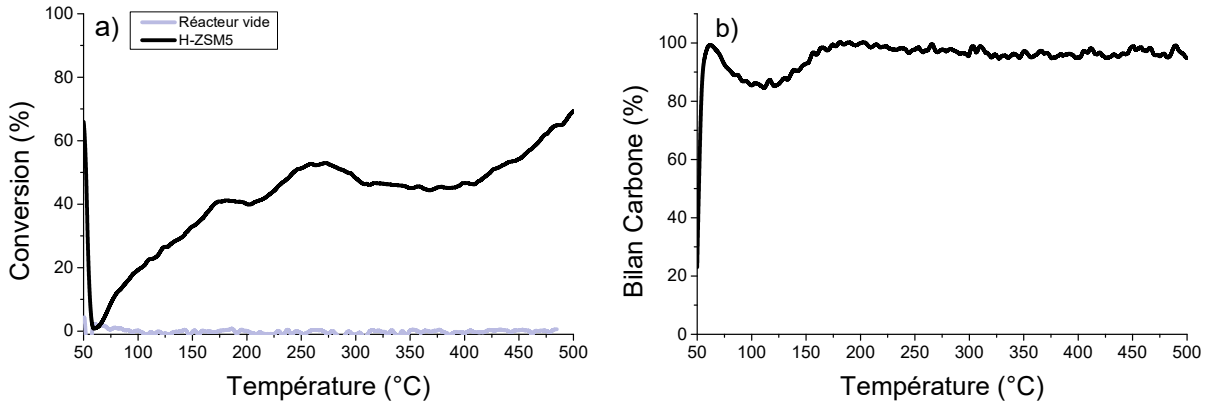


Figure III-11 : a) Conversion du formaldéhyde sur la zéolithe H-ZSM5 et dans un réacteur vide en fonction de la température ; b) Bilan carbone en fonction de la température lors du test sur H-ZSM5 ; D_T = 140 mL.min^{-1} avec 20 % O_2/N_2 , [HCHO] = 700 ppm ; 2,5 % H_2O ; $m_{catalyseur}$ = 280 mg ; m_{SiC} = 2 g

Dans le cas de l'utilisation d'un réacteur vide, la conversion du formaldéhyde est nulle dans la gamme de température étudiée. Toutes les activités qui seront observées pourront donc être attribuées à l'utilisation des catalyseurs. Le choix a été fait de ne pas faire subir de traitement thermique *in-situ* aux matériaux avant de les tester. En effet, bien que ce prétraitement permette de « nettoyer » la surface des matériaux, l'idée de cette étude est plutôt de s'orienter sur une utilisation de catalyseur ayant déjà été exposé à l'air ambiant tel que pourrait l'être un système de purification de l'air intérieur disposé chez un particulier ou dans une entreprise.

La zéolithe mère présente quant à elle une activité non négligeable. En effet, les premiers signes d'activité apparaissent dès 50 °C jusqu'à atteindre un premier palier vers 170 °C. Ce premier petit palier à 40 % de conversion s'étend jusqu'à 200 °C. La conversion augmente ensuite jusqu'à 53 % pour redescendre aux alentours de 46 % de 300 °C à 400 °C. Le T_{50} de la zéolithe mère, c'est-à-dire la température à laquelle la conversion du formaldéhyde atteint 50 %, est de 243 °C. La conversion est ensuite stable jusqu'à 424 °C. À haute température (à savoir 500 °C) la conversion atteint les 70 % au maximum. Cependant, il est nécessaire de vérifier que le bilan carbone est bon lorsqu'une expérience est menée. La Figure III-11-b présente le bilan carbone obtenu lors de la combustion catalytique de la zéolithe mère et montre qu'aux faibles températures (T° < 200 °C), le bilan carbone n'est pas tout à fait complet. Cette « perte » de carbone peut être expliquée par des phénomènes d'adsorption du COV à la surface du matériau. En effet, les zéolithes sont connues pour leurs propriétés adsorbantes, il n'est donc pas surprenant d'observer une perte de carbone aux faibles températures. Par la suite, le bilan carbone est stable et égal à 100 % (aux erreurs expérimentales près). Ce résultat nous permet de valider le système analytique et expérimental et ainsi que la quantification des produits et sous-

produits obtenus. En effet, si l'intégration des bandes infra-rouge de l'un des produits ne se faisait pas correctement ou que des interférences existaient entre les intégrations, le bilan carbone ne serait pas égal à 100 %.

Les sélectivités des différents produits de réaction ont également été reportées (Figure III-12). Les teneurs en méthane ont-elles aussi été mesurées. Celles-ci étant égales à 0 sur toute la durée de l'expérience ainsi que sur toutes celles présentées dans ce manuscrit, le méthane ne sera par conséquent, jamais présenté dans les différentes figures.

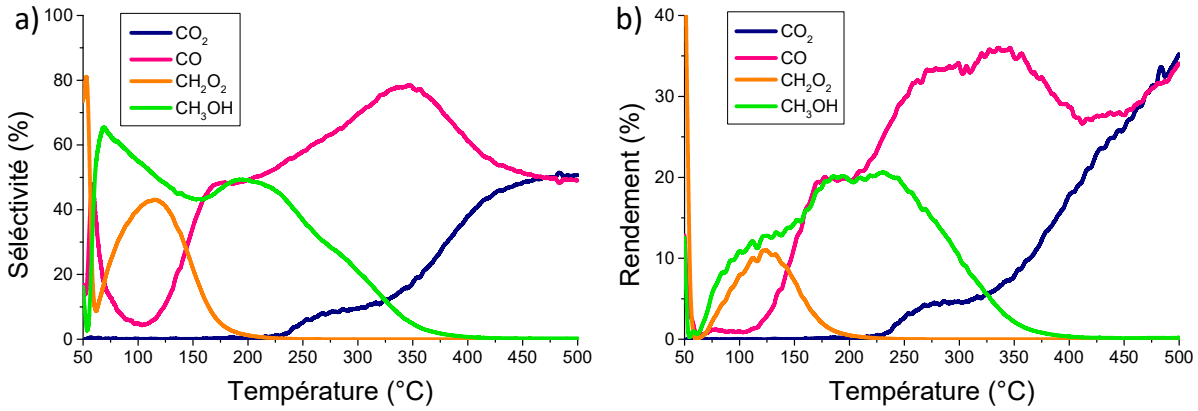


Figure III-12 : a) Évolution des sélectivités en produits lors de l'oxydation du formaldéhyde sur zéolithe H-ZSM5 en fonction de la température ; b) Évolution des rendements en produits obtenus lors de la réaction d'oxydation du formaldéhyde sur H-ZSM5 en fonction de la température, D_T = 140 mL.min^{-1} avec 20 % O_2/N_2 , [HCHO] = 700 ppm ; 2,5 % H_2O ; $m_{catalyseur}$ = 280 mg ; m_{SiC} = 2 g

Au niveau de la sélectivité des produits, il est possible d'observer la formation d'acide formique (CH_2O_2) avec une sélectivité maximale de 43 % aux alentours de 120 °C et de méthanol (CH_3OH) avec une sélectivité maximale de 65 % à de faibles températures. Ces 2 produits disparaissent ensuite au bénéfice du monoxyde de carbone (CO) et du dioxyde de carbone (CO_2). Il faut cependant être critique à l'égard de ces résultats car les conversions sont faibles à basses températures. Dans la suite du manuscrit, les rendements seront donc présentés (Figure III-12-b) en fonction de la température. Le rendement prenant en compte la sélectivité et la conversion, il est donc plus facile de comparer les catalyseurs entre eux. Un catalyseur idéal présenterait un rendement de 100 % en CO_2 aux plus faibles températures possibles. Sur la Figure III-12-b, l'utilisation de la zéolithe mère seule présente un rendement en acide formique de 11 % à 122 °C. Le méthanol atteint un rendement maximal de 20 % à partir de 180 °C jusqu'à 240 °C. Le monoxyde de carbone commence à être formé à partir de 100 °C, température à laquelle le rendement de l'acide formique cesse d'augmenter. Le rendement en CO atteint finalement un maximum de 35 % pour une température de 350 °C. La production de dioxyde de carbone commence à 225 °C, température à laquelle le rendement en méthanol commence à diminuer. Finalement, les rendements en CO_2 et en CO sont les mêmes à 500 °C.

Afin de vérifier de la répétabilité des résultats, un nouvel échantillon de la zéolithe mère a été testé dans les mêmes conditions. La Figure III-13 présente les conversions du formaldéhyde lors de ces 2 expériences différentes entre 50 °C et 500 °C. La superposition de ces résultats permet de vérifier la fiabilité du système analytique et la reproductibilité des expériences puisque, à l'exception des faibles températures, où les phénomènes de mise en régime du montage expérimental et d'adsorption interviennent, les courbes sont parfaitement superposables. Avant toute réaction, la stabilisation du flux réactionnel se fait en by-pass puis le formaldéhyde est injecté dans le réacteur à partir de 50 °C. Quelques minutes sont donc nécessaires pour que le flux se stabilise correctement au sein du réacteur et des lignes en inox n'ayant pas encore été traversées par le flux réactionnel, ce qui peut expliquer la conversion négative du début de réaction.

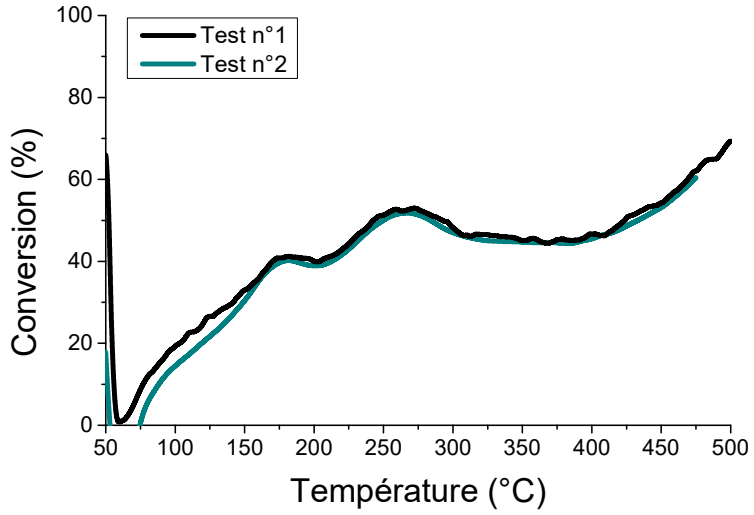


Figure III-13 : Expérience de reproductibilité sur le catalyseur H-ZSM5 pour la conversion du formaldéhyde en fonction de la température, D_T = 140 mL.min^{-1} avec 20 % O_2/N_2 , [HCHO] = 700 ppm ; 2,5 % H_2O ; $m_{catalyseur}$ = 280 mg ; m_{SiC} = 2 g

Les rendements mesurés lors de la seconde expérience (Figure III-14-b) sont similaires au premier test puisque l'acide formique présente également un maximum à environ 10 % vers 120 °C tandis que le méthanol présente un palier d'environ 20 % entre 180 °C et 240 °C. Les productions de CO et de CO_2 commencent respectivement à 100 °C et 225 °C comme lors du 1er test. Le rendement de CO est à son maximum à 350 °C à 35 % dans les 2 expériences et le rendement en CO_2 est marqué par une rupture de pente entre 250 °C et 350 °C dans les 2 cas. Lors du 1er test, les rendements en CO et CO_2 étaient chacun à 30 % à 475 °C et sont de 31 % dans le cas du CO et 29 % pour le CO_2 lors de la seconde expérience. Les expériences peuvent donc être considérées comme reproductibles.

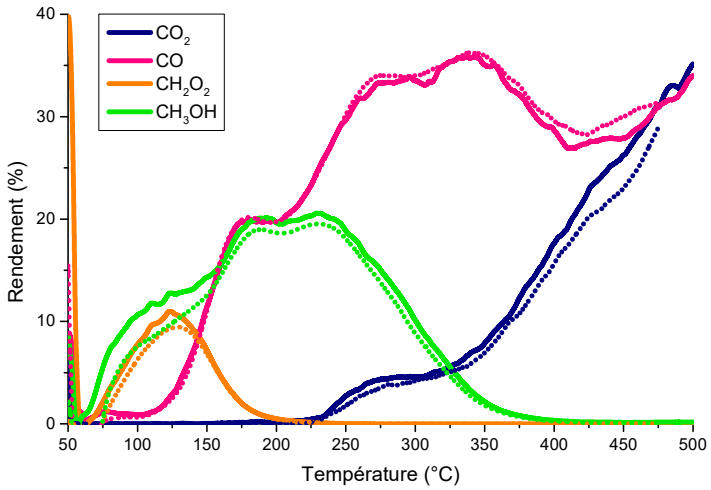


Figure III-14 : Évolution des rendements des différents produits lors des tests catalytiques sur la H-ZSM5 en fonction de la température Test n°1 (continu) ; Test n°2 (pointillés), D_T = 140 mL.min^{-1} avec 20 % O_2/N_2 , [HCHO] = 700 ppm ; 2,5 % H_2O ; $m_{catalyseur}$ = 280 mg ; m_{SiC} = 2 g

Après avoir vérifié que les résultats obtenus sont bien tous cohérents et reproductibles, les zéolithes ayant subi une substitution peuvent également être testées. Les résultats obtenus sont présentés et comparés entre eux afin de mieux comprendre et de tenter d'expliquer les phénomènes observés.

III-3.b.ii. Comparaison des performances des catalyseurs pour la combustion catalytique du formaldéhyde

Les courbes de conversion en fonction de la température sont présentées sur la Figure III-15. Cette figure permet de se rendre assez vite compte de l'impact qu'ont apporté les modifications de la zéolithe mère au niveau de l'activité du matériau initial. Sur chacun des matériaux modifiés, il est possible d'observer la présence d'un petit palier d'activité (généralement avant 150 °C). L'activité des matériaux à ces températures-là est faible et la formation d'acide formique et de méthanol est observée en faible quantité (nous y reviendrons un peu plus loin). Dans le cas de Fe HZSM-5, un palier d'activité est présent entre 125 °C et 150 °C à 15 % puis la conversion du formaldéhyde augmente avec la température jusqu'à atteindre une conversion totale à environ 446 °C. Le palier d'activité pour le Ce HZSM-5 se situe à 6 % entre 125 °C et 175 °C. La conversion du formaldéhyde augmente progressivement jusqu'à 17 % à 300 °C puis augmente plus rapidement pour atteindre une conversion totale du formaldéhyde à 470 °C. Le catalyseur au cobalt, quant à lui, voit son activité stagner jusqu'à 300 °C et atteindre les 93 % à 500 °C. Le matériau contenant du manganèse est le catalyseur oxydant le formaldéhyde à plus basse température dans la gamme étudiée. En effet, l'activité mesurée stagne de 100 °C à 130 °C puis augmente jusqu'à atteindre une conversion totale dès 345 °C. De plus, l'allure

de la courbe de conversion de Mn H-ZSM5 est la plus pentue. L'activation du matériau se fait donc plus rapidement. Contrairement à la zéolithe mère qui atteint 70 % de conversion à 500 °C, chacune des zéolithes modifiées, à l'exception de Co H-ZSM5 permettent d'obtenir une conversion totale dans les conditions choisies. En effet, la conversion maximale atteinte dans le cas de Co H-ZSM5 est de 93 %. Cependant, la forme de la courbe suppose que la conversion totale aurait été atteinte si la température finale était légèrement supérieure à 500 °C. L'ajout de petites quantités de métaux de transition (de l'ordre de 0,5 % massique) permet ainsi une nette amélioration de l'activité catalytique.

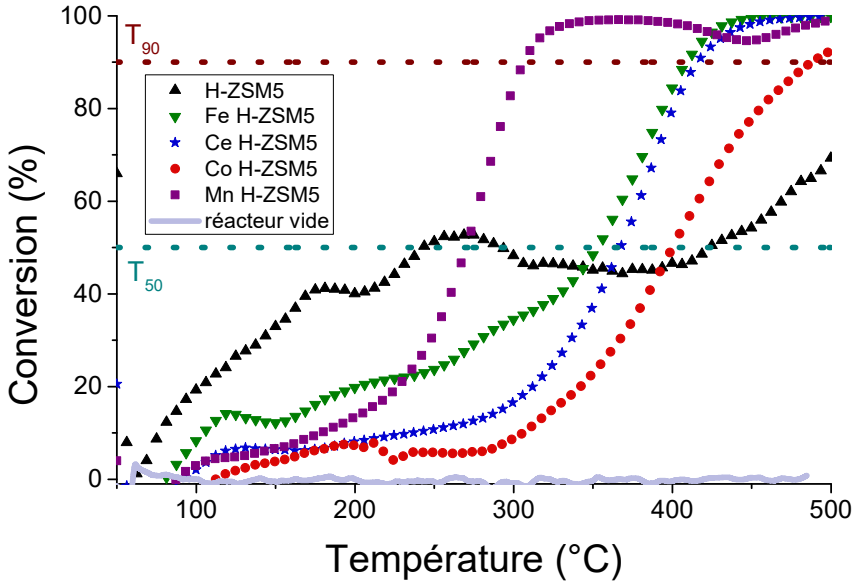


Figure III-15 : Conversions du formaldéhyde en fonction de la température, D_T = 140 mL.min^{-1} avec 20 % O_2/N_2 , [HCHO] = 700 ppm ; 2,5 % H_2O ; $m_{catalyseur}$ = 280 mg ; m_{SiC} = 2 g

Dans le but de comparer les différents matériaux, 2 points sont particulièrement étudiés dans le domaine de la catalyse : le T_{50} et le T_{90}, températures auxquelles 50 % et 90 % de conversion sont obtenues. L'échantillon le plus intéressant est celui pour lequel des conversions de 50 % ou de 90 % aux températures les moins élevées possibles sont observées. La Figure III-16 présente ainsi un histogramme récapitulatif des T_{50} (en vert) et T_{90} (en rouge) des matériaux. Sur cette figure, il est possible de constater qu'à l'exception de la zéolithe mère qui propose un T_{50} faible mais dont on sait que la conversion ne sera jamais totale (Figure III-11-a), le catalyseur présentant le T_{50} le plus faible est Mn H-ZSM5 avec une valeur de 270 °C. Les catalyseurs modifiés au fer et au cérium présentent un T_{50} quasiment similaire avec respectivement 353 °C et 367 °C tandis que le T_{50} de Co H-ZSM5 est de 400 °C. Pour ce qui est du T_{90}, la zéolithe mère ne dépasse pas les 70 % de conversion, par conséquent, H-ZSM5 ne présente pas de valeur de T_{90}. Cependant, une valeur de T_{90} peut être mesurée pour tous les matériaux substitués. L'ordre des activités est alors le même que pour les T_{50} et Mn H-ZSM5 est le catalyseur le plus actif avec un T_{90} de 307 °C soit une température inférieure aux T_{50} des autres

matériaux modifiés. Ceci montre clairement l'activité largement supérieure obtenue via une modification au manganèse. Les T_{90} de Fe H-ZSM5 et Ce H-ZSM5 sont très proches avec 409 °C dans le cas du fer et 416 °C dans le cas du cérium. Le T_{90} du catalyseur au cobalt est quant à lui mesuré à 488 °C soit 181 °C au-dessus du T_{90} du catalyseur modifié par du manganèse.

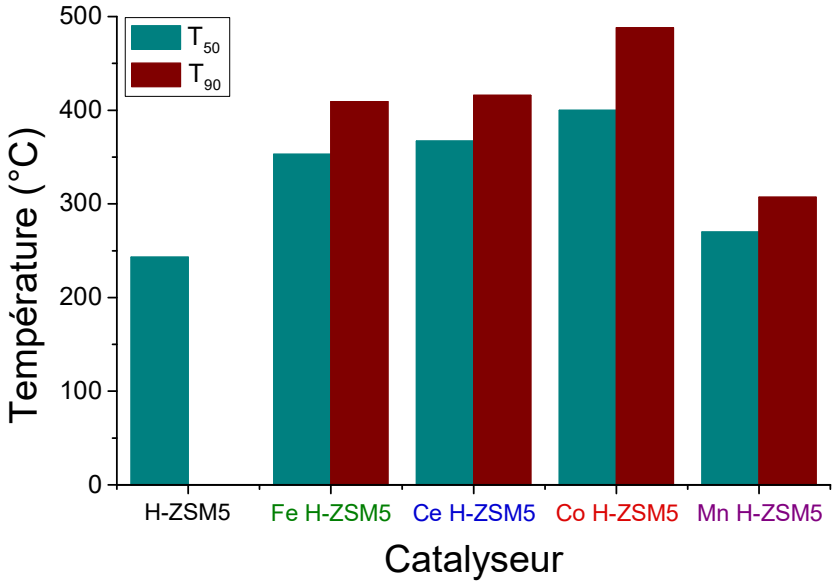


Figure III-16 : Histogramme de T_{50} et T_{90} en oxydation catalytique du formaldéhyde selon les catalyseurs testés, D_T = 140 mL.min^{-1} avec 20 % O_2/N_2 , [HCHO] = 700 ppm ; 2,5 % H_2O ; $m_{catalyseur}$ = 280 mg ; m_{SiC} = 2 g

Au bilan, l'ordre des catalyseurs est du plus actif au moins actif :

Mn H-ZSM5 > Fe H-ZSM5 > Ce H-ZSM5 > Co H-ZSM5 > H-ZSM5.

Afin d'expliquer cette différence d'activité, nous avons comparé les résultats expérimentaux obtenus lors de la phase d'évaluation des performances dans la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde avec la quantité de sites acides. En effet, le catalyseur au manganèse qui est le plus performant est également le matériau présentant la plus grande acidité de Lewis avec 135 µmol.g^{-1}. Cependant le catalyseur au cobalt est le 2ème matériau présentant le plus de sites acides de Lewis avec 111 µmol.g^{-1} mais il est également le matériau substitué le moins actif. Aucune corrélation n'est donc possible entre l'activité catalytique et l'acidité de Lewis. De plus, aucune corrélation n'a été relevée dans le cas de l'acidité de Brønsted.

L'activité n'est pas la seule condition de choix d'un catalyseur puisque la sélectivité joue également un rôle crucial. En effet, dans notre cas, si le matériau le plus actif est également le plus sélectif en coproduits nocifs, celui-ci ne sera pas du tout intéressant pour une application en dépollution de l'air intérieur. Il est donc nécessaire de comparer les rendements en produits obtenus

à l'aide des différents matériaux. Dans nos conditions expérimentales, quatre produits sont régulièrement détectés : CO_2, CO, CH_2O_2 et CH_3OH (Figure III-17). Il semble que trois schémas réactionnels se dessinent. L'un à de faibles températures (inférieurs à environ 125 °C, un autre au niveau des températures intermédiaires (entre 125 °C et 225 °C) tandis qu'un dernier schéma réactionnel semble apparaitre aux plus hautes températures.

Dans le cas des faibles températures, l'ajout des métaux de transition fait chuter les rendements de l'acide formique et du méthanol (cf. : Figure III-17 a et b). Cependant, ces diminutions sont liées à la plus basse conversion à faible température sur les matériaux modifiés. Il est néanmoins possible de remarquer lors des tests catalytiques, que pour les matériaux modifiés, les productions de méthanol et d'acide formique sont similaires jusqu'à environ 120 °C, température à laquelle la production d'acide formique diminue. Cette observation suggère une dismutation du formaldéhyde suivant une réaction de type Cannizzaro. En effet, en présence d'eau, 2 molécules de formaldéhyde peuvent réagir entre elles et jouer le rôle de réducteur pour l'une ou oxydante pour l'autre [151]. Cette réaction permet donc de former de l'acide formique ainsi que du méthanol dans des proportions identiques comme indiqué par l'Eq.III.1.

$$HCHO + HCHO + H_2O \rightarrow CH_3OH + CH_2O_2 \qquad \text{(Eq.III.1)}$$

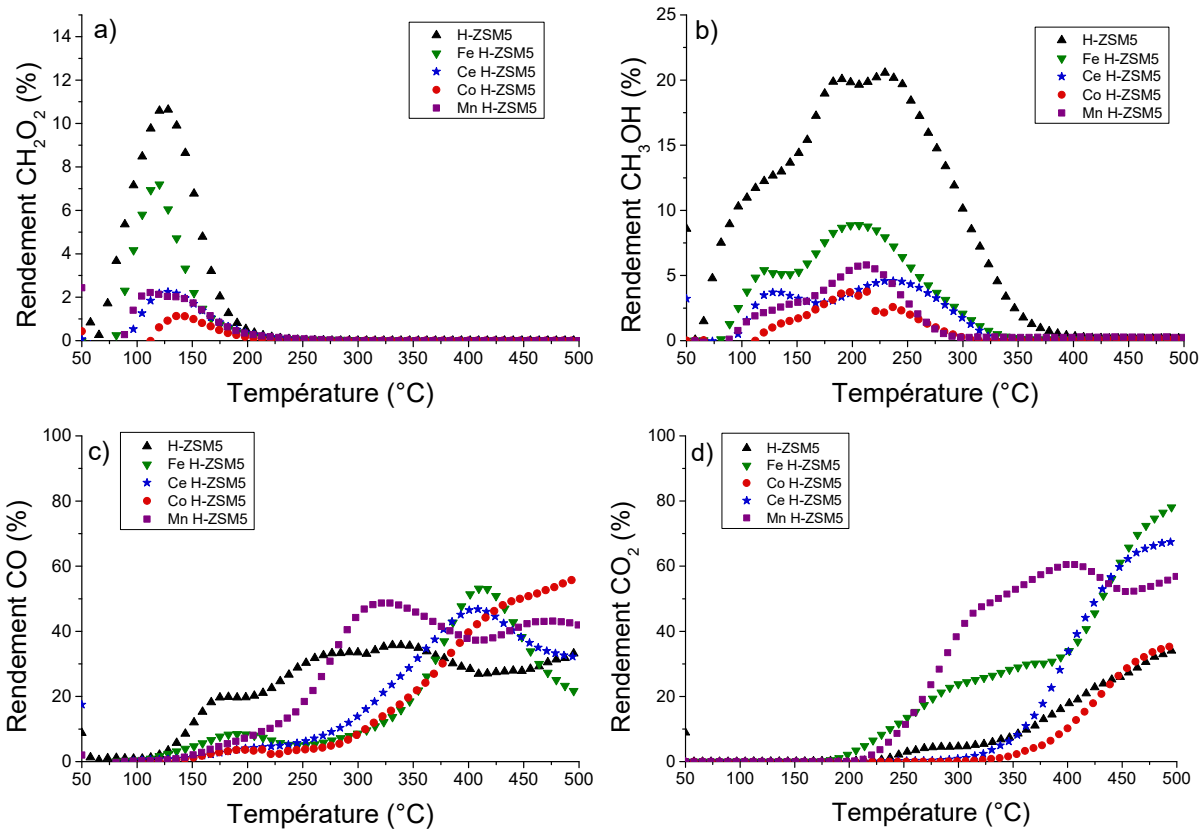


Figure III-17 : Rendements obtenus en fonction de la température sur les catalyseurs H-ZSM5 substitués ou non en a) acide formique ; b) méthanol ; c) monoxyde de carbone ; d) dioxyde de carbone

Avec l'augmentation de la température, l'acide formique va se décomposer en monoxyde de carbone et en eau à partir d'environ 120 °C. En effet, les rendements en CO commencent à augmenter au moment où les rendements en acide formique diminuent et les productions de monoxyde de carbone et de méthanol sont les mêmes dès lors que les teneurs en acide formique sont nulles. A la suite de la réaction de type Cannizzaro, le méthanol resterait donc sous forme d'alcool tandis que l'acide formique se décomposerait en monoxyde de carbone et en eau selon l'Eq.III.2. L'oxydation en CO_2 est possible (Eq.III.3) mais ne peut être observée qu'aux plus hautes températures.

$$CH_2O_2 \longrightarrow CO + H_2O \qquad \text{(Eq.III.2)}$$

$$CH_2O_2 + ½\ O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \qquad \text{(Eq.III .3)}$$

À de plus hautes températures, de nouvelles réactions peuvent entrer en jeu. En effet, les teneurs en méthanol diminuent avec l'augmentation de la température tandis que les rendements en CO et CO_2 augmentent selon les réactions suivantes :

$$CH_3OH + O_2 \longrightarrow CO + 2\ H_2O \qquad \text{(Eq.III.4)}$$

$$CH_3OH + 3/2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O \qquad \text{(Eq.III.5)}$$

$$HCHO + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \text{(Eq.III.6)}$$

Alors que dans le cas de la zéolithe mère, les rendements en CO et en CO_2 sont les mêmes à 500 °C, l'ajout de métal de transition permet d'améliorer non seulement l'activité globale du catalyseur mais également la sélectivité en CO_2.

Ces gains d'activité et de sélectivité pourraient être expliqués par l'apport de sites redox dans la structure de la zéolithe. Le formaldéhyde qui va vraisemblablement s'adsorber sous forme de formiate à la surface du catalyseur [152] pourra ensuite être désorbé sous forme de CO ou de CO_2. On ne peut exclure que le CO formé précédemment puisse également s'adsorber à la surface et ensuite s'oxyder en CO_2. En effet, lors des tests catalytiques, une baisse des rendements en monoxyde de carbone est observée. La présence d'une réaction de water gas shift n'est pas à exclure non plus puisque des matériaux à base de H-ZSM5 contenant du cuivre ont déjà montré leur capacité à transformer du CO en CO_2 en présence d'eau [153, 154]. Cependant, les éléments en notre possession ne nous permettent pas d'établir avec certitude un schéma réactionnel lors de ces températures un peu plus élevées.

III-4. Conclusion

Une zéolithe mère H-ZSM5 de rapport Si/Al de 23 a été modifiée par traitement acide à l'aide de NH_4F, dans le but de substituer 15 % des atomes d'aluminium de structure. Les éléments substituants étudiés sont le fer, le cérium, le cobalt et le manganèse. Les différentes caractérisations telles que la diffraction des rayons X ou la physisorption d'azote semblent montrer que la structure du matériau initial a été conservée. En effet, les diffractogrammes obtenus sont les mêmes pour les cinq matériaux et la surface spécifique mesurée par la méthode BET varie au maximum de 2,5 % sur des surfaces spécifiques de l'ordre de 400 $m^2.g^{-1}$. Cependant, les analyses ICP indiqueraient que dans le cas du cérium, cobalt et manganèse, des espèces extra réseau pourraient exister. En effet, le rapport Si/(Al+M) est inférieur à 23, indiquant que la quantité d'atomes de substituant ajoutée est supérieure à la quantité d'atomes d'aluminium éliminée. De plus, les spectres infra-rouges des zéolithes montrent la création de nouvelles espèces acides de Lewis avec la présence de 2 pics supplémentaires à 1610 cm^{-1} et entre 1445 cm^{-1} et 1452 cm^{-1}.

Les expériences de combustion catalytique du formaldéhyde ont montré l'intérêt de la modification de la zéolithe mère qui atteint un maximum de conversion du formaldéhyde de 70 % à 500 °C tandis que les matériaux modifiés atteignent 100 % de conversion à des plus basses

températures dans le cas du fer, du cérium et du manganèse et 93 % dans le cas du cobalt. Les T_{50} permettent également de comparer les performances catalytiques. Le T_{50} le plus faible est celui obtenu pour le catalyseur au manganèse à 270 °C tandis que celui du cobalt se trouve à 400 °C. La valeur du T_{90} est généralement étudiée également. Les tendances observables pour les valeurs de T_{50} le sont aussi pour les T_{90} avec un T_{90} de 307 °C pour Mn HZSM-5 qui est les plus faible tandis que le T_{90} du catalyseur au cobalt est de 488 °C. Cependant, aucun matériau ne permet d'obtenir une sélectivité totale en CO_2. Ils produisent tous de l'acide formique et du méthanol aux faibles températures puis du dioxyde de carbone accompagné de monoxyde de carbone aux températures plus élevées. Le rendement en CO_2 le plus intéressant à 500 °C est obtenu après modification au fer avec 79 % tandis que la zéolithe mère permettait d'obtenir un rendement en CO_2 de l'ordre de 35 % uniquement. Aucune corrélation n'a pu être effectuée entre l'activité catalytique des matériaux et leur acidité.

Ces matériaux présentent donc une meilleure activité ainsi qu'une meilleure sélectivité en dioxyde de carbone que la zéolithe mère. Il est important de noter que la masse de l'élément ajouté ne représente qu'environ 0,5 % (1,2 % dans le cas du cérium) de la masse totale du catalyseur ce qui est extrêmement faible. Des quantités plus importantes de métaux de transition pourraient être substituées mais il faudrait faire attention à ne pas engendrer un effondrement de la charpente zéolithique en essayant d'y insérer une quantité trop importante de métal. Bien que les activités développées par ces matériaux ne soient pas suffisantes pour une application réelle, les résultats obtenus montrent l'intérêt que peut susciter l'utilisation de métaux non nobles pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde.

Dans le chapitre suivant, nous allons donc nous intéresser à des matériaux de type cérine-zircone, dopés par des métaux non nobles. En effet, l'ajout de métaux non nobles peut engendrer une hausse d'activité et de sélectivité, et en nous appuyant sur la bibliographie, nous avons pensé qu'il serait intéressant de coupler cela à des matériaux présentant des lacunes en oxygène comme les matériaux de type cérine-zircone.

Chapitre IV : Étude de l'activité d'oxydes mixtes $Ce_{0,5}Z_{0,5}O_2$ substitués

Table des matières

IV. Étude de l'activité d'oxydes mixtes $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ substitués 121

IV-1. Synthèse des matériaux $Ce_xZr_XM_{(1-2x)}$ pour la dépollution de l'air intérieur 121

IV-2. Caractérisation des matériaux 122

IV-2.a Composition chimique 122

IV-2.b Cristallinité des matériaux 124

IV-2.c Surface spécifique des matériaux 128

IV-2.d Microscopie électronique en transmission 130

IV-2.e Capacité de stockage/déstockage de l'oxygène et réductibilité des matériaux 132

IV-2.e.i. Capacité de stockage/déstockage de l'oxygène 132

IV-2.e.ii. Réductibilité 134

IV-3. Oxydation du formaldéhyde 138

IV-4. Conclusion 151

IV. Étude de l'activité d'oxydes mixtes $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ substitués pour la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde

Dans ce chapitre, les activités catalytiques des matériaux de type $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ dopés par des métaux non nobles seront étudiées pour la réaction d'oxydation du formaldéhyde. Pour cela, la synthèse des matériaux ainsi que leur caractérisation ont été réalisées au laboratoire. Les matériaux ont été synthétisés selon le protocole initial de Bujor *et al.* [127] présenté dans les chapitres précédents. Afin de faciliter la lecture du manuscrit, les catalyseurs seront noté $Ce_xZr_xM_{(1-2x)}$. Les différents métaux substituants ou dopants (notés M) étudiés seront : le cobalt, le cuivre, le fer ainsi que le manganèse. Dans un premier temps, les valeurs expérimentales utilisées pour la synthèse ainsi que les principales caractéristiques physico-chimiques de ces catalyseurs seront présentées. Les activités de ces matériaux seront ensuite évaluées sur la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde après avoir ajusté les paramètres expérimentaux. Le choix de ces matériaux a notamment été motivé par l'idée de combiner les propriétés de stockage et déstockage de l'oxygène que peuvent présenter les matériaux de type cérine-zircone aux propriétés redox pouvant être apportées par les métaux de transition.

IV-1. Synthèse des matériaux $Ce_xZr_XM_{(1-2x)}$ pour la dépollution de l'air intérieur

Dans un premier temps les oxydes dits « simples » sont synthétisés. Ces oxydes sont les matériaux contenant uniquement du cérium, du zirconium ou cérium et zirconium en quantités équivalentes. Quatre séries de matériaux contenant des rapports molaires M/(M+Ce+Zr) de 0,10 ; 0,20 ou 0,33 où M est du cobalt, du cuivre, du fer ou du manganèse, ont ensuite été synthétisés. Dans chacune de ces séries, les quantités de cérium et de zirconium sont égales. Les masses de précurseurs ou d'époxyde ainsi que les volumes d'eau ou de méthanol sont répertoriés dans le Tableau IV-1. Les masses et volumes utilisés lors des synthèses de ce chapitre sont calculés afin de synthétiser 2 grammes de catalyseur. Les conditions de synthèse sont : une concentration en ions métalliques de 0,5 $mol.L^{-1}$ dans du méthanol, un rapport molaire de 5 entre l'eau et les ions métalliques ainsi qu'un rapport molaire de 10 entre l'époxyde et les ions métalliques. Après une étape de maturation de 24 heures, les gels obtenus sont cassés à l'aide d'un agitateur en verre et les récipients contenants les préparations sont placés au bain de sable 80 °C afin de sécher le mélange. Les matériaux obtenus sont ensuite broyés et calcinés à 400 °C sous air sec reconstitué durant 4 heures.

Tableau IV-1 : Masses et volumes expérimentaux utilisés pour les synthèses de 2 grammes de matériaux

Catalyseur	$m_{sels\ précurseurs}$ (g)			$V_{méthanol}$ (mL)	V_{eau} (µL)	$M_{époxyde}$ (g)
	Ce	Zr	M			
CeO_2	4,33	-	-	23	-	6,75
ZrO_2	-	3,79	-	33	1753	9,43
$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	2,52	1,58	-	27	-	7,87
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Co_{0,10}$	2,36	1,48	0,34	28	317	8,18
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Co_{0,20}$	2,19	1,37	0,70	30	264	8,52
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Co_{0,33}$	1,92	1,20	1,23	32	200	9,09
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Cu_{0,10}$	2,35	1,47	0,24	28	417	8,15
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Cu_{0,20}$	2,17	1,36	0,50	29	472	8,47
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Cu_{0,33}$	1,90	1,19	0,87	31	565	8,99
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Fe_{0,10}$	2,37	1,48	0,38	29	318	8,20
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Fe_{0,20}$	2,20	1,37	0,80	30	265	8,56
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Fe_{0,33}$	1,94	1,21	1,41	32	202	9,16
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Mn_{0,10}$	2,37	1,48	0,28	28	623	8,20
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Mn_{0,20}$	2,20	1,38	0,58	30	638	8,57
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Mn_{0,33}$	1,94	1,22	1,03	32	675	9,18

IV-2. Caractérisation des matériaux

Après avoir synthétisé et calciné les matériaux souhaités, différentes analyses sont effectuées afin de s'assurer que les teneurs en chaque élément sont respectés, afin de connaitre leur structure cristalline ou encore leur surface. Cette partie présente les résultats obtenus lors de ces caractérisations.

IV-2.a Composition chimique

Après avoir synthétisé puis calciné les matériaux, les compositions sont vérifiées par ICP-OES. Les pourcentages massiques obtenus permettent alors de déterminer après normalisation, les pourcentages molaires de chaque élément. Les pourcentages molaires de cérium et de zirconium attendus dans chaque catalyseur doivent être similaires. Le Tableau IV-2 répertorie les pourcentages molaires attendus et obtenus par analyse ICP. Pour cela, les pourcentages massiques de chaque élément (Ce, Zr, M) sont déterminés après minéralisation des échantillons. Ces pourcentages

permettent alors de calculer la quantité de matière de chaque élément afin de déterminer les pourcentages molaires X/(Ce+Zr+M) où X peut être le cérium, le zirconium ou le métal de transition dopant.

Tableau IV-2 : Analyse ICP-OES

Catalyseur	$\%_{molaire}$ Ce		$\%_{molaire}$ Zr		$\%_{molaire}$ M	
	Attendu	Obtenu	Attendu	Obtenu	Attendu	Obtenu
CeO_2	100	100	0	0	0	0
ZrO_2	0	0	100	100	0	0
$Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$	50	54	50	46	0	0
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Co_{0,10}$	45	49	45	42	10	10
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Co_{0,20}$	40	43	40	38	20	19
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Co_{0,33}$	33	36	33	32	33	32
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Cu_{0,10}$	45	48	45	43	10	9
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Cu_{0,20}$	40	43	40	39	20	18
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Cu_{0,33}$	33	35	33	33	33	32
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Fe_{0,10}$	45	49	45	42	10	9
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Fe_{0,20}$	40	44	40	37	20	19
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Fe_{0,33}$	33	36	33	32	33	32
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Mn_{0,10}$	45	47	45	44	10	9
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Mn_{0,20}$	40	42	40	39	20	19
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Mn_{0,33}$	33	35	33	33	33	32

Les analyses ICP ont permis de vérifier que les compositions obtenues sont similaires aux compositions visées. Les plus gros écarts se trouvent sur les échantillons au fer et au cobalt $Ce_{0,45}Zr_{0,45}M_{0,10}$ avec des pourcentages molaires en cérium et en zirconium de 49 % et 42 % respectivement. Un écart de 4 % par rapport à la composition attendue est également observé pour l'échantillon $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$.

Globalement, les échantillons possèdent légèrement plus de cérium que de zirconium. Cette légère différence peut être expliquée par le fait qu'une petite partie du zirconium n'est pas minéralisée lors de la préparation de l'échantillon pour l'analyse. Dans la suite de ce manuscrit, les catalyseurs seront donc dénommés $Ce_{0,45}Zr_{0,45}M_{0,10}$, $Ce_{0,40}Zr_{0,40}M_{0,20}$ et $Ce_{0,33}Zr_{0,33}M_{0,33}$ pour plus de clarté.

IV-2.b Cristallinité des matériaux

Bien que l'analyse ICP permette de confirmer que les compositions molaires obtenues sont relativement proches des compositions souhaitées, la diffraction des rayons X va nous permettre de déterminer les phases cristallines en présence. En effet, des informations peuvent être obtenues au niveau de la cristallinité des échantillons, à savoir si les matériaux sont cristallisés ou non et si la présence d'un seul oxyde mixte ou d'un mélange d'oxydes est observée. Ces analyses sont réalisées à l'aide d'un appareil Empyrean équipé d'une cathode au cuivre. La Figure IV-1 montre les diffractogrammes obtenus pour les échantillons de référence à savoir CeO_2, ZrO_2 et $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$. Le matériau contenant uniquement du cérium cristallise dans un système cubique de type fluorine (CaF_2) ayant pour groupe d'espace Fm-3m décrit dans la fiche ICSD 98-016-7160. Les pics caractéristiques sont bien présents avec un pic principal à 28,5 ° puis à 33,1 °, 47,5 ° et 56,4 ° pour ce qui est des pics les plus intenses. L'échantillon contenant uniquement du zirconium semble être partiellement cristallisé sous une forme quadratique de groupe d'espace $P4_2/nmc$ décrit dans la fiche ICSD 98-065-5671. Les pics principaux sont à des valeurs de 2 Θ de 30,3 °, 50,4 ° (comprenant très probablement 2 pics) ainsi qu'à 60,0 ° (comprenant également 2 pics).

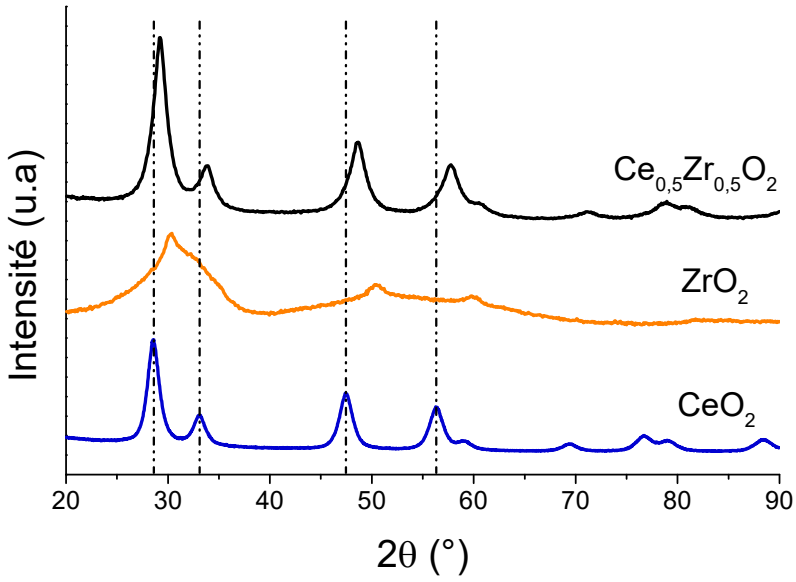


Figure IV-1 : Diffractogrammes de CeO_2, ZrO_2 et $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ synthétisés par voie époxyde sol-gel

L'échantillon contenant du cérium et du zirconium semble être similaire à CeO_2 mais un décalage est observé rendant ce diffractogramme similaire à un oxyde mixte de cérine zircone $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ cristallisé dans un système cubique de groupe d'espace Fm-3m décrit par la fiche ICSD 98-016-1650. Les pics principaux sont présents pour des valeurs de 2Θ de 29,2 °, 33,8 °, 48,6 ° et 57,7°. Ces phases ont également été observées dans l'étude de O. C. Bujor *et al*. avec cependant une

différence sur $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ puisque les auteurs observent une structure quadratique $P4_2/nmc$ pour cette composition et une structure cubique Fm-3m à partir d'un ratio molaire de cérium de 0,6.

Lorsque la teneur en zirconium insérée dans la cérine est inférieure à 50 %, la structure type fluorine de la cérine est conservée. Cependant, la substitution de cations Ce^{4+} d'un rayon ionique de 0,97 Å par des cations Zr^{4+} ayant un rayon ionique moins important (0,84 Å) s'accompagne d'une contraction de la maille élémentaire. Cette contraction conduit alors à une diminution du paramètre de maille « a » et par conséquent, à un déplacement des angles de diffraction vers les hauts thêtas. Le paramètre de maille « a » de l'échantillon $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ a pu être déterminé grâce au logiciel JANA 2006 et est égal à 5,302 Å. D'après cette valeur, il est possible d'appliquer la loi de Végard. Afin de déterminer la teneur en zirconium insérée dans la structure de la cérine, l'évolution du paramètre de maille « a » en fonction du pourcentage molaire de zirconium est représenté dans la Figure IV-2 grâce aux valeurs du Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Numéros des fiches ICSD ou PDF utilisées afin d'appliquer la loi de Végard pour des solutions solides cérine zircones avec une teneur en zircone ainsi qu'un paramètre de maille variable

Composé	Fiche ICSD[1] ou PDF[2]	a (Å)	$\%_{molaire}$ Zr inséré
CeO_2	98-016-7160[1]	5,417	0
$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	28-0271[2]	5,349	25
$Ce_{0,60}Zr_{0,40}O_2$	38-1439[2]	5,305	40
$Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$	98-016-1650[1]	5,284	50

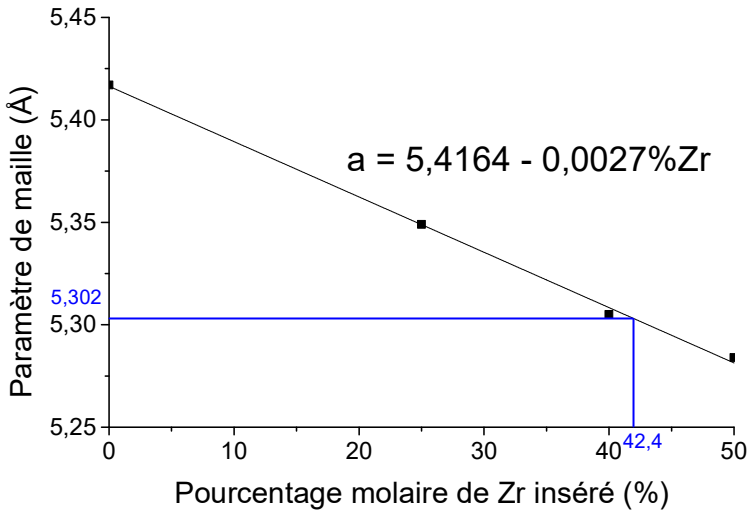


Figure IV-2 : Evolution du paramètre de maille a en fonction de la teneur en zirconium insérée dans la maille de cérine afin d'appliquer la loi de Végard

Le paramètre de maille de 5,302 Å correspond à une insertion de 42,4 % de Zr dans la maille de la cérine. Cette valeur est proche de la valeur obtenue par ICP qui est de 46 %.

Après avoir vérifié que le système contenant autant de cérium que de zirconium cristallise bien dans une forme cubique dans nos conditions de calcination (400 °C durant 5 heures), l'impact de l'insertion de métaux de transition sur la cristallinité des échantillons peut être étudié (Figure IV-3).

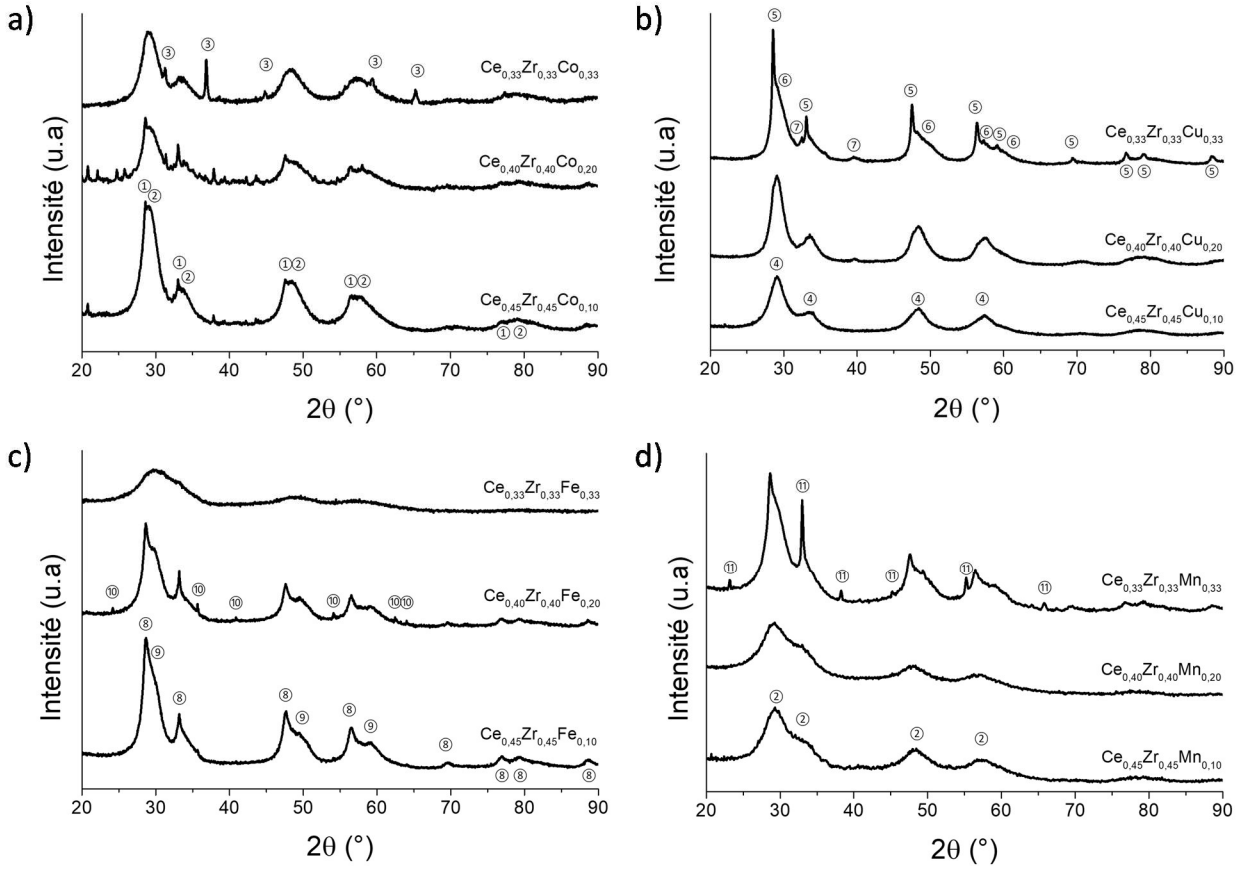


Figure IV-3 : Diffractogrammes des matériaux dopés au a) cobalt, b) cuivre, c) fer et d) manganèse synthétisés par voie époxyde sol-gel avec ①CeO_2, 98-062-1716 ; ② $Ce_{0,5}O_2Zr_{0,5}$, 98-016-1650 ; ③ $Ce_{2,54}O_4$, 98-017-3821 ; ④$Ce_2O_{7,5}Zr_2$, 98-015-1445 ; ⑤ CeO_2, 98-015-5604 ; ⑥ $O_2Zr_{0,952}$, 98-007-2708 ; ⑦ $H_3ClCu_2O_3$, 98-000-1810 ; ⑧ CeO_2, 98-015-5604 ; ⑨ ZrO_2, 98-017-3961 ⑩ Fe_2O_3, 98-002-2505 ⑪ Mn_2O_3, 98-000-9091

Dans un premier temps nous allons nous intéresser aux échantillons dopés au cobalt dont les diffractogrammes obtenus sont présentés par la Figure IV-3-a. Les échantillons $Ce_{0,45}Zr_{0,45}Co_{0,10}$ et $Ce_{0,40}Zr_{0,40}Co_{0,20}$ présentent des profils similaires avec ce qui semble être une phase $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ combinée à une phase CeO_2. Ces deux phases sont de structure cubique de groupe d'espace Fm-3m et sont respectivement répertoriées dans les fiches ICSD 98-016-1650 et 98-062-1716. La phase CeO_2 est plus accentuée sur l'échantillon contenant 20 % molaire de cobalt avec des pics fins à 28,6 °, 33 °, 47,5 ° ou encore 56,4 ° soit les 4 pics les plus intenses de la phase cérine décrite par la fiche ICSD 98-062-1716. De nombreux pics parasites sont présents, notamment sur $Ce_{0,40}Zr_{0,40}Co_{0,20}$. Ces pics sont dus à des phénomènes de fluoration avec la cathode au cuivre en présence de cobalt dans l'échantillon. Ce phénomène est plus accentué sur l'échantillon présentant la plus faible intensité des pics. L'échantillon contenant autant de Ce, Zr et Co présente quant à lui les pics caractéristiques de $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ de la fiche

ICSD 98-016-1650 à 29,1 °, 33,4 °, 57,3 ° et 78,9 ° avec un décalage des pics vers les angles les plus petits. Ces décalages pourraient s'expliquer par l'insertion d'atomes de cobalt dans la structure de la phase $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$. Les pics caractéristiques d'une phase spinelle $Co_{2,54}O_4$ de structure cubique (Fd-3m, fiche ICSD 98-017-3821) sont présents à des angles de diffraction de 2Θ de 19 °, 31,2 °, 36,9 °, 44,9 °, 59,4 ° et 65,3 °.

Dans le cas du cuivre, les diffractogrammes sont représentés dans la Figure IV-3-b. Le matériau contenant le moins de cuivre semble présenter les pics caractéristiques d'une structure cubique type pyrochlore de $Ce_2Zr_2O_{7,5}$ ayant pour groupe d'espace F-43m décrit par la fiche ICSD 98-015-1445. Les principaux pics se trouvent à des valeurs de 2Θ de 29,1 °, 33,6 °, 48,3 ° et 57,4 °. $Ce_{0,40}Zr_{0,40}Cu_{0,20}$ présente un profil similaire, cependant, il est possible de voir que ces mêmes pics commencent à présenter un épaulement. Ceci laisse à penser qu'une phase riche en cérium semble commencer à cristalliser avec une addition de cuivre plus importante. De fait, dans le cas de $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Cu_{0,33}$, une phase riche en cérium cristallisant sous une forme cubique de CeO_2 (Fm-3m, fiche ICSD 98-015-5604) est identifiée à l'aide des pics fins présents à des valeurs de 2Θ de 28,6 °, 33,1 °, 47,5 ° et 56,3 ° mais également à l'aide des plus petits pics à 76,6 °, 79,1 ° et 88,4 °. Une phase riche en zirconium, responsable des épaulements observés sur les principaux pics de la phase riche en cérium est également identifiée. Cette phase est un oxyde de type $Zr_{0,952}O_2$ sous sa forme quadratique ($P4_2/nmc$) décrit par la fiche ISCD 98-007-2708. Les pics n'appartenant à aucune de ces deux phases sont attribués à une phase hexagonale (R-3) de paratacamite $H_3Cl_1Cu_2O_3$ décrit par la fiche ICSD 98-000-1810. Ceci mettrait alors en évidence le fait qu'une partie des chlorures utilisés comme sels précurseurs ne soit pas éliminée au cours de l'étape de calcination ce qui n'est pas surprenant. En effet, l'étude réalisée par O. C. Bujor *et al.* [136] faisait également état de la présence de chlore résiduel mis en évidence par ATD-ATG.

La Figure IV-3-c présente les diffractogrammes enregistrés pour les matériaux contenant du fer. Il est possible d'observer que les profils obtenus pour $Ce_{0,45}Zr_{0,45}Fe_{0,10}$ et $Ce_{0,40}Zr_{0,40}Fe_{0,20}$ sont similaires. En effet, les principaux pics se situent aux mêmes valeurs de 2Θ et présentent les mêmes épaulements. Cela est dû à la présence d'une phase CeO_2 cubique (Fm-3m, fiche ICSD 98-015-5604) et ZrO_2 quadratique ($P4_2/nmc$, fiche ICSD 98-017-3961). Il demeure tout de même quelques différences entre ces 2 diffractogrammes puisque le matériau contenant 20 % molaire de fer présente des pics annexes de plus faible intensité. Ces pics correspondent à l'apparition d'une nouvelle phase hexagonale à savoir Fe_2O_3 sous la forme hématite (R-3m, ICSD 98-002-2505). Lorsque la quantité de fer présente dans l'échantillon s'intensifie, le diffractogramme montre que l'échantillon est partiellement cristallisé. Bien que les pseudos pics enregistrés se situent aux mêmes angles de

diffraction que les échantillons présentés ci-dessus, il est difficile de conclure sur les phases présentes dans cet échantillon qui semble ne pas être très bien cristallisé.

Le dernier élément à avoir été utilisé comme dopant est le manganèse. En effet, et comme on l'a vu précédemment, cet élément a prouvé son efficacité dans de très nombreuses études portant sur l'oxydation catalytique du formaldéhyde et sa combinaison avec un matériau tel que la cérine zircone peut être très intéressante à étudier. Les diffractogrammes des matériaux contenant du manganèse (Figure IV-3-d) sont similaires pour ce qui est de $Ce_{0,45}Zr_{0,45}Mn_{0,10}$ et $Ce_{0,40}Zr_{0,40}Mn_{0,20}$. Ces derniers présentent les pics caractéristiques d'une cérine zircone sous la forme cubique type de la fluorine (Fm-3m, ICSD 98-016-1650). L'ajout d'une plus grande quantité de manganèse laisse apparaitre de nouveaux pics de diffractions. La phase cérine zircone semble subir une sorte de « démixtion » puisque les phases présentes seraient plutôt une phase riche en zirconium, une autre riche en cérium ainsi qu'une phase riche en manganèse. En effet, le diffractogramme enregistré pour $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Mn_{0,33}$ est très proche de celui obtenu pour $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Cu_{0,33}$. Cependant, les pics caractéristiques de la phase au cuivre sont remplacés par les pics d'une bixbyite C cubique (Ia-3, ICSD 98-000-9091) de formule Mn_2O_3.

Pour tous les échantillons, il est possible de conclure que l'ajout d'un nouvel élément ne semble pas être favorable à la cristallisation d'une phase mixte. En effet, dans la majorité des matériaux, un mélange d'oxydes est observé, ce qui laisse à penser que les échantillons ne sont pas forcément homogènes. Cependant, il n'est pas impossible que ces différentes phases soient en forte interaction. De plus, bien que certaines phases de type CeO_2 ou ZrO_2 aient été observées, il ne serait pas surprenant que les éléments dopants se soient insérés au sein même de ces phases riches en cérium ou en zirconium.

IV-2.c Surface spécifique des matériaux

La surface spécifique des matériaux est mesurée à l'aide de la physisorption d'azote à 77K en appliquant la méthode BET. Les isothermes complètes des matériaux de référence sont représentées dans la Figure IV-4. La zircone décrit une isotherme adsorption/désorption de type I, caractéristique des matériaux microporeux. La cérine et la cérine-zircone présentent des isothermes caractéristiques de matériaux mésoporeux (Type IV) avec une hystérèse vraisemblablement due à une condensation capillaire et qui serait donc essentiellement présente entre les cristallites. Ces isothermes présentes également des caractéristiques du type IIb.

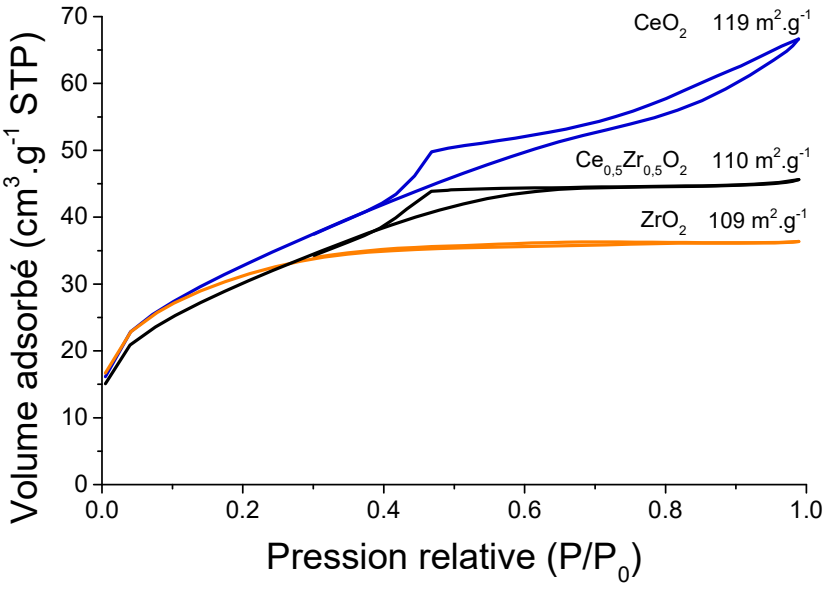


Figure IV-4 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K mesurées pour les 3 échantillons CeO_2, $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ et ZrO_2.

En appliquant la méthode BET pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,25, il est possible de déterminer la surface spécifique de ces matériaux. Les surfaces spécifiques mesurées sont de 119 $m^2.g^{-1}$ pour la cérine seule, 109 $m^2.g^{-1}$ pour la zircone seule et 110 $m^2.g^{-1}$ pour la cérine-zircone. Les surfaces sont donc similaires. Si des différences d'activité sont observées pour ces matériaux, celles-ci ne seront probablement pas liées à leur surface spécifique.

Les profils d'isothermes enregistrés sur les matériaux contenant des métaux de transition sont similaires au profil de la cérine présenté dans la Figure IV-4 (type IV + IIb). Les physisorptions d'azote réalisées sur les matériaux contenant du fer et du cuivre présentent les mêmes évolutions. En effet, pour ces deux séries de catalyseurs, la surface diminue avec l'augmentation de la teneur du dopant. Dans le cas du manganèse, la surface la plus importante est de 102 $m^2.g^{-1}$ puis passe à 67 $m^2.g^{-1}$ et enfin 42 $m^2.g^{-1}$ pour $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Mn_{0,33}$. Dans le cas du fer, les surfaces spécifiques mesurées sont respectivement de 99 $m^2.g^{-1}$, 84 $m^2.g^{-1}$ et 62 $m^2.g^{-1}$ avec l'augmentation des teneurs en fer. La DRX semblait montrer que l'augmentation des teneurs en élément M tendait à engendrer une « démixtion » de phase, ce qui pourrait être responsable de cette perte de surface.

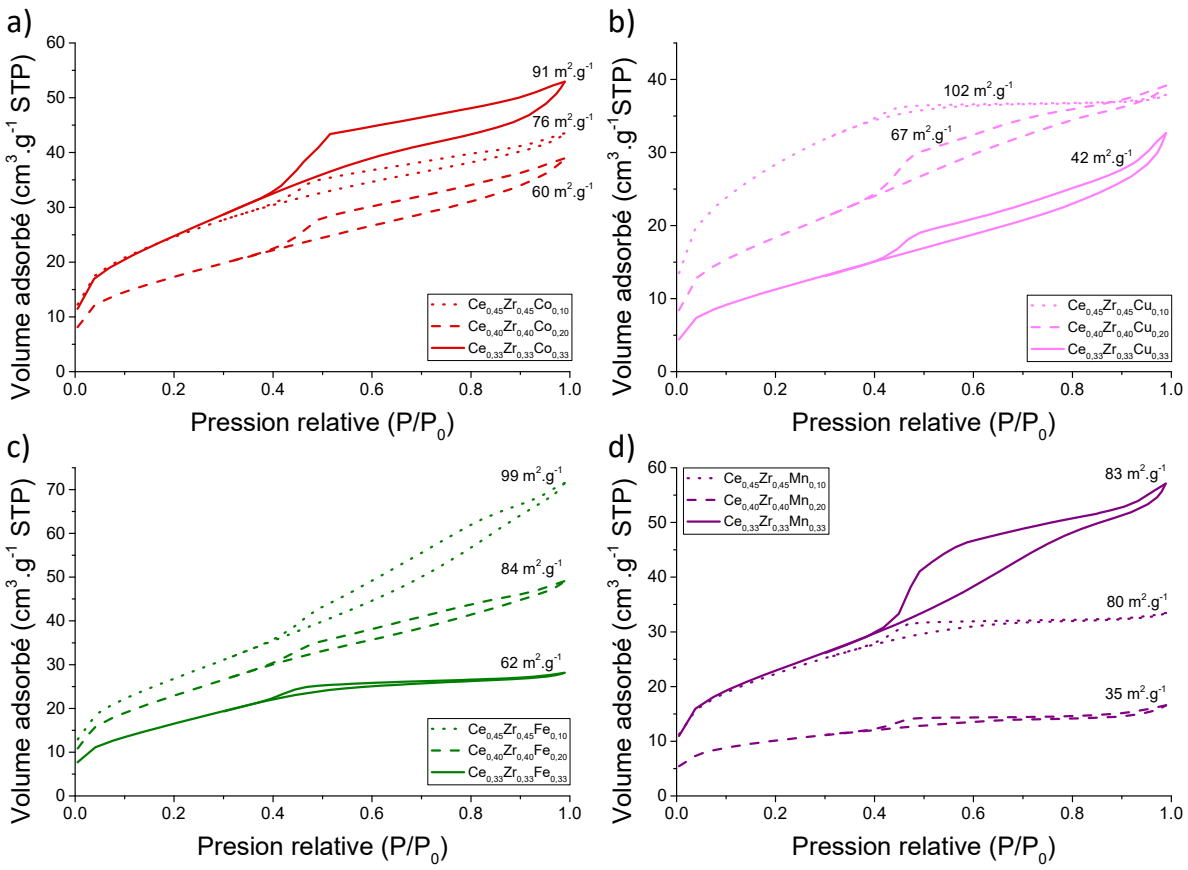


Figure IV-5 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K sur les matériaux contenant du a) Cobalt, b) Cuivre, c) Fer ou d) Manganèse

Dans le cas des échantillons contenant du cobalt et du manganèse, les observations sont toutes autres et plus difficiles à analyser. En effet, l'ajout du dopant n'entraine pas une évolution logique des surfaces spécifiques puisque les matériaux $Ce_{0,40}Zr_{0,40}Mn_{0,20}$ et $Ce_{0,40}Zr_{0,40}Co_{0,20}$ possèdent une surface plus faible. Le matériau contenant le plus de cobalt est également le matériau ayant la surface spécifique la plus importante avec 91 $m^2.g^{-1}$. La plus petite surface spécifique est obtenue pour $Ce_{0,40}Zr_{0,40}Co_{0,20}$ avec 60 $m^2.g^{-1}$ tandis que le catalyseur ayant le moins de cobalt a une surface spécifique de 76 $m^2.g^{-1}$. Pour les matériaux contenant du manganèse, la surface spécifique mesurée est de l'ordre de 80 $m^2.g^{-1}$ sauf pour $Ce_{0,40}Zr_{0,40}Mn_{0,20}$ qui présente une surface de 35 $m^2.g^{-1}$. Mis à part le cas de l'ajout de fer, l'addition d'un métal de transition au cours de la synthèse semble apporter de la mésoporosité. Cela pourrait alors s'expliquer par la présence d'espaces créés entre les particules des différentes phases.

IV-2.d Microscopie électronique en transmission

Dans le but d'obtenir des informations sur la morphologie des matériaux synthétisés et plus particulièrement de ceux ayant pour composition $Ce_{0,33}Zr_{0,33}M_{0,33}$, des clichés de microscopie

électronique en transmission ont été enregistrés. Le choix a été fait de présenter les clichés correspondant à l'échantillon au manganèse (Figure IV-6).

La Figure IV-6-a montre de gros cristaux, de morphologie visiblement aléatoire ayant des tailles comprises entre 50 et 100 nm. L'analyse EDS de cette zone montre qu'elle contient 99,40 % de manganèse ainsi que quelques traces de Zr et de Ce. L'analyse de diffraction réalisée dans la zone cerclée en blanc confirme bien la présence d'une phase Mn_2O_3 détectée en analyse DRX.

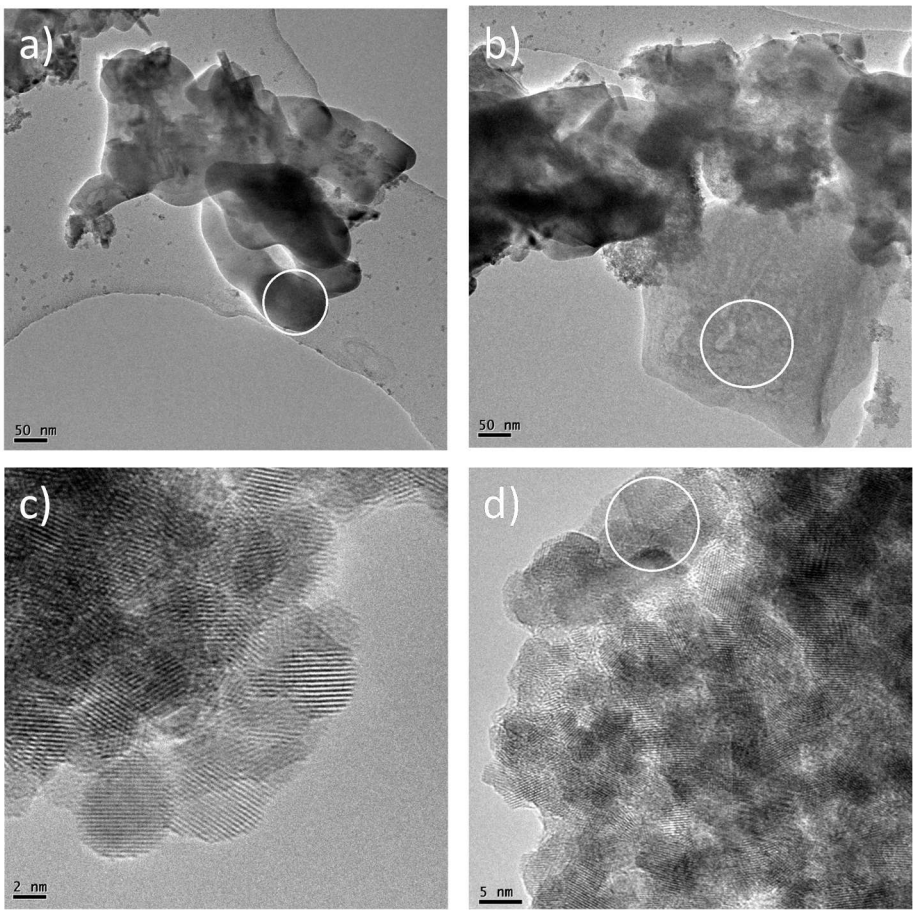


Figure IV-6 : Différents clichés microscopiques réalisés sur l'échantillon $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Mn_{0,33}$ avec en a) Mn_2O_3 ; b) CeO_2 amorphe ; c) $Ce_2O_{7,5}Zr_2$ et d) $Ce_{0,973}Mn_{0,027}O_2$

La Figure IV-6-b, montre un cliché présentant une zone riche en cérium. En effet, selon l'analyse EDS, il y aurait ici, 97,79 % atomique de cérium contre 1,35 % de Mn et 0,86 % de Zr. Le test de diffraction réalisé à l'intérieur du cercle blanc indique que cette phase est amorphe.

Les clichés des Figure IV-6 c et d montrent l'existence d'une population non négligeable de petits cristaux (quelques nm) agrégés. La Figure IV-6-c présente une phase $Ce_2O_{7,5}Zr_2$ tandis que l'analyse de diffraction réalisée sur la zone cerclée dans la Figure IV-6-d met en évidence l'existence d'une phase $Ce_{0,973}Mn_{0,027}O_2$.

Ces différentes observations montrent bien que les échantillons synthétisés ne sont pas homogènes. Les clichés présentés ici sont tous réalisés sur $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Mn_{0,33}$, mais les analyses microscopiques réalisées sur les catalyseurs contenant d'autres métaux de transition conduisent également à observer des populations hétérogènes au sein des matériaux.

IV-2.e Capacité de stockage/déstockage de l'oxygène et réductibilité des matériaux

IV-2.e.i. Capacité de stockage/déstockage de l'oxygène

Les mesures de capacités de stockage d'oxygène à 400 °C relevées sur les matériaux de référence sont très petites, montrant que ces solides ont une faible disponibilité d'oxygène (Tableau IV-4). En effet, aucune formation de CO_2 n'est enregistrée lors des pulses de CO sur le catalyseur ZrO_2. En ce qui concerne les échantillons contenant du cérium, les valeurs d'OSC sont similaires (14 µmol.g^{-1}) et très proches de celles d'OSCC (14 et 19 µmol.g^{-1}), ce qui montre une faible réductibilité de surface comme de bulk. En effet, ces valeurs sont inférieures aux valeurs pouvant être observées dans la littérature. O.C. Bujor *et al.* [127] avaient souligné la présence de chlore en surface après l'étape de calcination par des analyses d'ATG. Cette présence de chlore pourrait alors affecter les mesures d'OSC et d'OSCC en bloquant certaines lacunes.

La quantité de cérium dans $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ est cependant moins importante que dans la cérine pure. Une différence est toutefois observée sur les valeurs d'OSC de réoxydation. En effet, la valeur d'OSC_{reox} pour CeO_2 est de 36 µmol.g^{-1} contre 69 µmol.g^{-1} pour $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$. Cela signifierait également que l'ajout de zircone à de la cérine améliorerait la réductibilité du matériau ce qui est largement admis dans la littérature [155]. Les effets électroniques induits par la présence de Zr au sein de la maille initiale de CeO_2 vont ainsi permettre d'apporter une meilleure réductibilité au matériau. En effet, si on peut observer une réoxydation, cela signifie que le cérium s'est réduit au cours de l'oxydation du monoxyde en dioxyde de carbone. Cependant, nous sommes ici en présence de faibles quantités de déstockage d'oxygène.

Les mesures de capacité de stockage et de déstockage de l'oxygène sur les matériaux contenant du cobalt (Tableau IV-4) sont faibles pour les deux matériaux contenant le moins de cobalt. Ces valeurs étant proches de celles obtenues pour les matériaux ne contenant pas de métal de transition, les profils de réductibilité observés en TPR pourraient être semblables. Le catalyseur contenant le plus de cobalt semble être plus intéressant puisque son OSC est de 56 µmol.g^{-1}, et son OSCC de 87 µmol.g^{-1}. Il est probable qu'une partie du cobalt commence à se réduire à 400 °C lorsque cet élément se trouve en plus grande quantité. Cependant, ces valeurs d'OSC et d'OSCC restent dans l'ensemble plutôt faibles.

Tableau IV-4 : OSC, OSCC et OSCC de réoxydation des matériaux de référence et des catalyseurs contenant les métaux de transition

Catalyseur	OSC (µmol.g^{-1})	OSCC (µmol.g^{-1})	$OSCC_{reox}$ (µmol.g^{-1})
CeO_2	14	14	32
ZrO_2	-	-	-
$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	14	19	69
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Co_{0,10}$	16	22	53
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Co_{0,20}$	7	12	48
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Co_{0,33}$	56	87	154
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Cu_{0,10}$	383	457	539
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Cu_{0,20}$	537	730	793
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Cu_{,33}$	637	866	977
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Fe_{0,10}$	38	70	213
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Fe_{0,20}$	27	44	159
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Fe_{0,33}$	21	33	117
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Mn_{0,10}$	15	23	57
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Mn_{0,20}$	19	34	70
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Mn_{0,33}$	92	165	180

Les oxydes métalliques contenant du cuivre, du cérium et du zirconium ont récemment été étudiés et ont montré un intérêt pour l'oxydation de COVs à basse température où le CuO est considéré comme le composant actif en raison de son excellente réductibilité [156]. La présence de CeO_2 ne va pas seulement favoriser la dispersion des espèces de cuivre actives mais elle va également offrir une capacité de stockage et de libération de l'oxygène grâce au couple redox Ce^{4+}/Ce^{3+}. Le zirconium quant à lui ne permet pas d'apporter un effet direct sur l'activité catalytique mais va améliorer la réductibilité ainsi que l'OSC et l'OSCC de la cérine [157, 158] mais également lui offrir une meilleure stabilité thermique [158], améliorant ainsi ses propriétés catalytiques. Dans notre étude l'ajout de cuivre améliore grandement les mesures d'OSC lorsque les teneurs en Cu augmentent (383 µmol.g^{-1}, 537 µmol.g^{-1} et 637 µmol.g^{-1}) et d'OSCC (457 µmol.g^{-1}, 730 µmol.g^{-1} et 866 µmol.g^{-1}) comme présenté dans le Tableau IV-4. La différence entre ces échantillons et les autres pourrait également être expliquée par l'apparition d'une phase pyrochlore, détectable en DRX. En effet, l'énergie nécessaire pour créer une lacune d'oxygène dans une structure pyrochlore est largement inférieure à l'énergie nécessaire dans une structure de type fluorite. Les valeurs d'OSC pour les matériaux de type pyrochlore sont par conséquent plus importantes que pour les matériaux cristallisant sous la forme fluorite [159, 160].

Dans le cas des catalyseurs au fer, il est possible de constater que l'ajout de fer en petite quantité permet d'obtenir une légère capacité de stockage et de libération d'oxygène. Cependant, une augmentation de la teneur en fer va ensuite conduire à une diminution des mesures d'OSC et d'OSCC. Ces diminutions pourraient s'expliquer par l'apparition de la phase hexagonale Fe_2O_3. Cependant, le manque de cristallisation dans l'échantillon $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Fe_{0,33}$ ne nous permet pas d'affirmer que cette diminution soit liée à la cristallinité de l'échantillon. Par ailleurs, il ne serait pas étonnant que ces phases se séparent encore plus avec l'augmentation de la teneur en fer. Z. Gu *et al.* [161] ont montré que l'interaction entre CeO_2 et Fe_2O_3 permettait d'augmenter les OSC et OSCC de ce dernier. La diminution des mesures de capacité de stockage et déstockage de l'oxygène avec l'augmentation de la teneur en fer montre la faible interaction qu'il peut exister entre ces oxydes dans nos matériaux.

En ce qui concerne les échantillons au manganèse, les valeurs d'OSC et d'OSCC sont encore une fois assez faibles, mais augmentent avec l'augmentation de la quantité de Mn. Les résultats de DRX semblaient montrer une phase mieux cristallisée pour des quantités en Mn plus importantes qui pourraient expliquer les plus grandes OSC et OSCC. Cependant, la MET a montré que les échantillons étaient très hétérogènes et d'autres facteurs pourraient entrer en compte. A notre connaissance, aucune étude portant sur ces familles de matériaux n'a pu aider à argumenter ces résultats.

IV-2.e.ii. Réductibilité

Afin de pouvoir vérifier l'hypothèse que le cérium se réduit légèrement dans des proportions quasiment similaires à celles observées lors de l'OSC à 400 °C, une analyse de réduction en température programmée (TPR) peut également être réalisée. Nous avons choisi de réaliser cette réduction jusqu'à 400 °C correspondant à la température de calcination. Les profils de consommation d'hydrogène de ces 3 matériaux jusqu'à 400 °C sont présentés dans la Figure IV-7.

Cette figure montre que pour l'échantillon contenant uniquement du zirconium, la réduction de l'échantillon est quasi-nulle à 400 °C, ce qui n'est pas surprenant puisque la zircone n'est pas un matériau facilement réductible [162, 163]. Au niveau de la cérine et de la cérine-zircone les profils de réduction sont similaires avec une consommation d'hydrogène plus importante pour la cérine. Cette différence de consommation d'hydrogène peut s'expliquer puisque l'échantillon CeO_2 contient 78,7 % massique de cérium tandis que l'échantillon $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ ne contient que 44,7 % massique de cérium.

La réduction du cérium se fait selon l'équation suivante : $2\ Ce^{IV}O_2 + H_2 \longrightarrow Ce^{III}_2O_3 + H_2O$

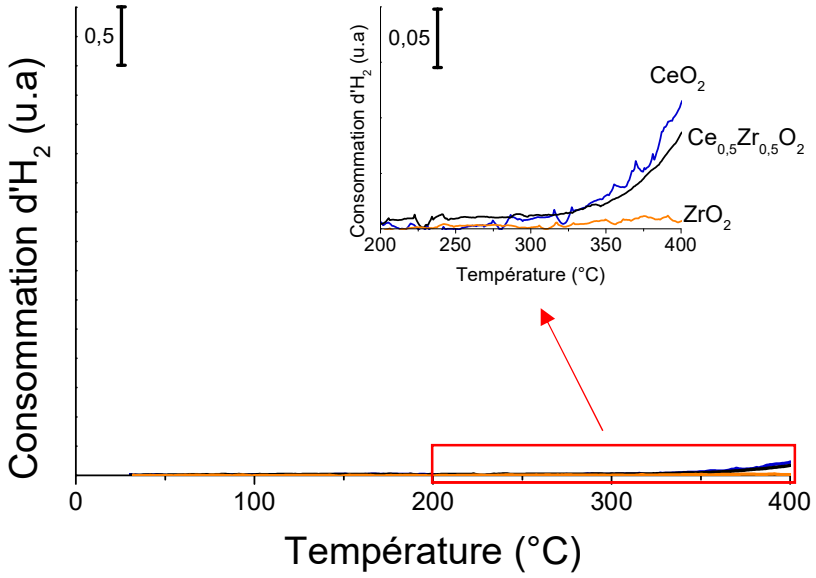


Figure IV-7 : Profils de réduction en température programmée des 3 matériaux référence

En intégrant la consommation d'H_2 jusqu'à 400 °C (les valeurs des intégrations sont répertoriées dans le Tableau IV-5), la quantité consommée par $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ est de 70 µmol.g^{-1}. Il est donc possible de conclure d'après l'équation de réduction de CeO_2 présentée ci-dessus, que 140 µmol de cérium sont réduites par gramme de catalyseur. Or, la quantité molaire de cérium dans ce matériau est de 3190 µmol.g^{-1}. Après la TPR, 4,3 % de cérine sont donc réduits sur l'échantillon $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$.

Dans le cas de CeO_2, le pourcentage massique de cérium dans l'échantillon est déterminé à 78,7 % par ICP-OES. Ce qui correspond à 5617 µmol de cérium par gramme de matériau. Après intégration de l'intégralité de la consommation d'hydrogène, 59 µmol d'H_2 sont consommées par gramme de catalyseur soit 2,1 % de la cérine présente dans l'échantillon. L'ajout de zirconium permet donc d'améliorer la réductibilité de la cérine dans l'échantillon ce qui peut être très intéressant pour des réactions d'oxydation. Ces consommations d'hydrogène sont assez faibles, mais il est à noter que dans la littérature, les TPR montrant des consommations plus importantes sont réalisées à des températures plus élevées [157, 162, 164].

Les profils de réductibilité obtenus par TPR (présentés dans la Figure IV-8), montrent que les matériaux contenant le moins de cobalt sont également ceux qui conduisent à une plus faible consommation d'hydrogène (Figure IV-8-a). L'insertion de cobalt en plus grande quantité entraîne une consommation d'hydrogène plus importante mais également l'apparition d'un pic de réduction centré à 400 °C tandis que les échantillons avec de plus petites proportions de cobalt présentent ce qui pourrait être le début d'un pic de consommation centré à plus haute température. Le pic de consommation à 400 °C peut être attribué à la réduction de la phase spinelle mise en évidence par la

DRX. En effet, certains auteurs ayant synthétisés une phase spinelle Co_3O_4 par voie sol-gel montrent l'existence d'un pic de réduction unique à 400 °C [165] également présent lors de la réduction de Co_3O_4 commercial [166]. Dans la littérature, le pic de réduction du cobalt se déplace vers les 500 °C lorsqu'il se trouve en interaction avec d'autres éléments tels que le zirconium [167, 168] ce qui semble être le cas pour les matériaux avec les plus faibles teneurs en cobalt.

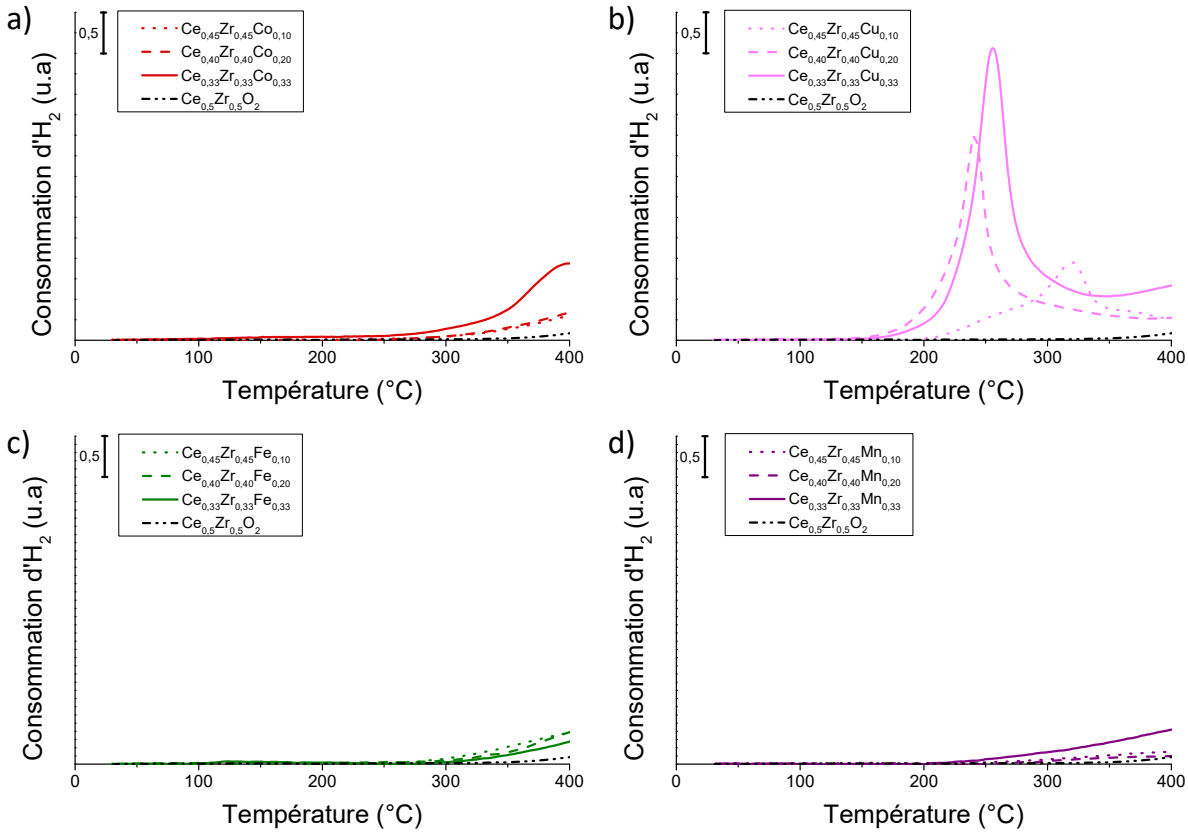


Figure IV-8 : Profils de réduction jusqu'à 400 °C des matériaux contenant du a) cobalt, b) cuivre, c) fer ou d) manganèse.

Les profils de réduction enregistrés pour les catalyseurs au cuivre (Figure IV-8-b) montrent que la réductibilité de ces matériaux est supérieure aux matériaux contenant d'autres métaux de transition. Bien que le choix d'une échelle commune pour les consommations d'hydrogène dans les Figure IV-8 a, c et d ne semble pas optimal, cette représentation a été réalisée ainsi afin de mettre en évidence l'importance de la consommation dans la Figure I-8-b. En effet, les intégrations montrent des consommations d'H_2 de 1163 µmol.g^{-1}, 1908 µmol.g^{-1} et 2744 µmol.g^{-1} avec l'augmentation de la teneur en cuivre à 0,1, 0,2 et 0,33 respectivement. Ces résultats sont cohérents avec les mesures d'OSC. En effet, dans les résultats présentés précédemment, les échantillons au cuivre s'étaient également démarqués. La réductibilité du cuivre ainsi que la structure pyrochlore observée en DRX pourraient expliquer ces différences. Le profil de réduction $Ce_{0,45}Zr_{0,45}Cu_{0,10}$ est similaire à un échantillon contenant ces 3 éléments préparé par mélange mécanique des sels précurseurs suivi d'une

calcination de 2 heures à 550 °C [169]. Les auteurs attribuent alors le 1er pic observable ayant pour maximum une température proche de 250 °C à la réduction de Cu^{2+} dans la structure de CeO_2 et le 2ème pic centré après 300 °C à du CuO massique ou à la réduction de la cérine. Cet échantillon étant celui qui contient le moins de cuivre, la seconde hypothèse semble être plus approprié. L'apparition de cette phase CuO devrait en effet être favorisée avec l'augmentation des teneurs en cuivre. Les profils de réduction des 2 autres échantillons de cette famille ne semblent donc pas valider la 1ère hypothèse. Les échantillons $Ce_{0,40}Zr_{0,40}Cu_{0,20}$ et $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Co_{0,33}$ laissent quant à eux apparaitre un seul pic de réduction centré vers 250 °C. Ces pics sont alors attribués à la présence de cuivre dans une phase CeO_2. En effet, la DRX montre qu'en augmentant la quantité de cuivre lors de la synthèse, l'apparition d'une phase riche en CeO_2 est favorisée ce qui expliquerait l'intensification de ce pic de réduction. A la suite de ces pics de réduction, la ligne de base n'est pas atteinte et la réduction semble se poursuivre à de plus hautes températures. G. Zhou *et al.* [170] expliquent ce phénomène par le fait qu'en présence de grandes quantités de cuivre dans ce genre de matériaux, une saturation du réseau CeO_2 conduit à une quantité importante de CuO isolé ou agrégé.

Tableau IV-5 : Consommation d'H_2 lors des réductions en température programmée de 30 °C à 350 °C

Catalyseur	Consommation d'H_2 ($\mu mol.g^{-1}$)
CeO_2	59
ZrO_2	16
$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	70
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Co_{0,10}$	238
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Co_{0,20}$	254
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Co_{0,33}$	719
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Cu_{0,10}$	1163
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Cu_{0,20}$	1908
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Cu_{,33}$	2744
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Fe_{0,10}$	335
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Fe_{0,20}$	302
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Fe_{0,33}$	208
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Mn_{0,10}$	189
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Mn_{0,20}$	95
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Mn_{0,33}$	432

Dans le cas des échantillons contenant du fer, l'augmentation de la teneur en fer engendre une diminution de la réductibilité de l'échantillon. Un pic de réduction semble commencer à apparaître

à partir de 300 °C mais la création de la phase Fe_2O_3 n'est pas favorable à une amélioration de la réduction du matériau. En effet, les consommations d'H_2 sont faibles et diminuent avec l'augmentation de fer puisque les intégrations sont respectivement de 335 µmol.g^{-1}, 302 µmol.g^{-1} et 208 µmol.g^{-1} pour une teneur en fer dans l'échantillon de 0,1, 0,2 et 0,33. Ces résultats sont également en accord avec les OSC et OSCC puisque ces valeurs faibles diminuent avec l'augmentation de fer.

Les échantillons contenant du manganèse présentent également très peu de réductibilité avec une consommation maximale d'H_2 de 432 µmol.g^{-1} pour $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Mn_{0,33}$. Cependant, contrairement aux matériaux contenant du fer, la consommation d'hydrogène commence légèrement à partir de 200 °C. Ces profils de réduction sont cohérents avec les faibles valeurs obtenues en OSC et OSCC puisque les valeurs sont faibles et le $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Mn_{0,33}$ semble se réduire plus facilement.

IV-3. Oxydation du formaldéhyde

Tout d'abord, il est important de noter que les conditions expérimentales ont été modifiées par rapport à l'étude portant sur les catalyseurs à base de zéolithes, et ce pour se rapprocher encore plus des conditions réelles. De ce fait, la teneur en formaldéhyde initiale a été abaissée à 100 ppm. Bien que nous soyons encore loin des teneurs rencontrées dans la réalité [150], de nombreuses études dans la littérature se placent à des concentrations de l'ordre de la centaine de ppm. Afin de conserver une VVH similaire aux expériences précédentes, les premières expériences ont été réalisées sur 280 mg de cérine-zircone commerciale avec un débit total de 70 mL.min^{-1}. La montée en température était de 3 °C.min^{-1} de 50 °C à 350 °C. Dans ces conditions expérimentales, la conversion du formaldéhyde atteignait 100 % dès 50 °C, et ce, quels que soient les échantillons. Il est donc possible de dire immédiatement que les échantillons comportant du Ce et du Zr sont beaucoup plus actifs que les zéolithes. Afin de poursuivre notre étude, et dans le but d'essayer de comprendre l'impact réel de la composition de nos matériaux, il a été décidé de diminuer la masse d'échantillon à 50 mg, soit une GHSV de 84 000 mL.$g_{catalyseur}^{-1}$.h^{-1}. Dans ces conditions, les réacteurs en verre utilisés ont également été redimensionnés.

Afin de limiter l'impact sur les courbes d'activités des phénomènes d'adsorption/désorption pouvant avoir lieu à la surface des matériaux la rampe de température a également été modifiée. La montée en température directe n'étant pas la plus adapté, il a finalement été décidé de travailler en montée de température avec des paliers. Pour cela, une montée en température de 5 °C.min^{-1} est appliquée entre 50 °C et 350 °C et des paliers d'une heure sont fixés tous les 20 °C. Le flux réactionnel d'oxygène dans l'azote avec un rapport N_2/O_2 de 4, contenant environ 100 ppm de formaldéhyde et de 5 à 7 % de vapeur d'eau.

Des expériences préliminaires avec un réacteur vide ont été réalisées (Figure IV-9) avec 87 ppm de formaldéhyde et 6 % d'eau dans le milieu. Dans ces conditions expérimentales, la conversion du formaldéhyde est nulle jusqu'à la fin du test (350 °C). Afin de mettre en avant la stabilité de l'injection, il a été décidé de représenter ce test en fonction du temps contrairement aux tests catalytiques qui utiliseront les points à chaque fin de palier. Après une période de stabilisation en by-pass, le mélange réactionnel est envoyé dans le réacteur lorsque qu'il a atteint les 50 °C. Avant 100 °C, il est possible d'observer une période de stabilisation du système. Les résultats expérimentaux obtenus avant 100 °C seront donc difficilement interprétables. Il est possible d'observer que dans ces nouvelles conditions expérimentales, le formaldéhyde ne se transforme pas thermiquement jusqu'à 350 °C et sa teneur reste stable. Les activités observées par la suite seront donc attribuées à la présence des matériaux catalytiques synthétisés.

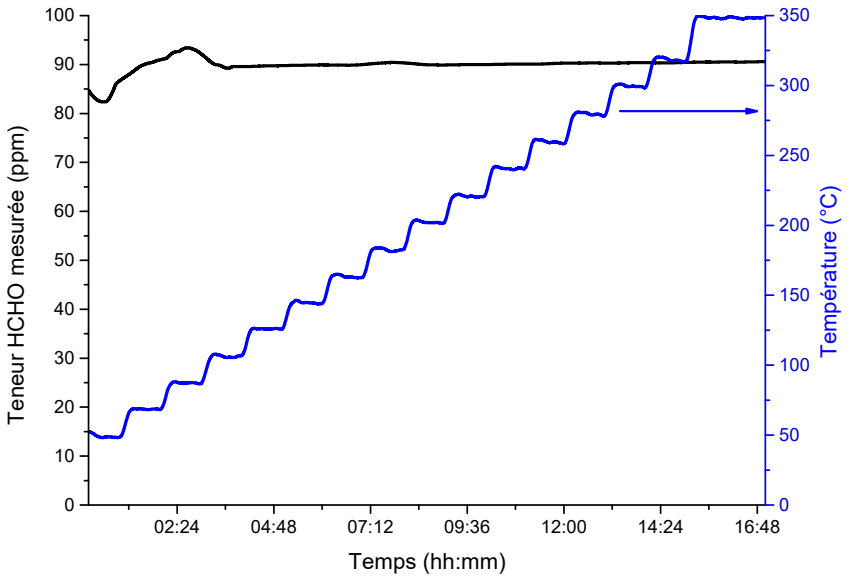


Figure IV-9 : Évolution de la teneur en formaldéhyde et de la température en fonction du temps avec un réacteur vide ; 70 mL.min^{-1} [HCHO] = 87 ppm ; 20 % O_2/N_2 ; 6% H_2O

La Figure IV-10 permet de comparer les conversions du formaldéhyde dans nos conditions expérimentales pour les 3 matériaux ne contenant pas de métal de transition. Les résultats montrent que le catalyseur ZrO_2 est moins actif que les deux autres. En effet, la conversion maximale du formaldéhyde atteinte par ZrO_2 est de 96 % à 350 °C, tandis que les deux matériaux contenant du cérium atteignent une conversion totale dès 300 °C. La présence de Ce semble donc être nécessaire pour améliorer l'activité. En revanche, les activités de CeO_2 seul et de $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ semblent proches pour des températures supérieures à 200 °C. A plus basse température, de légères différences peuvent être observées et une petite amélioration peut être notée lorsque les deux éléments sont associés.

L'oxyde de zirconium seul n'est pas intéressant en comparaison avec l'oxyde de cérium seul mais il permet d'améliorer les performances de CeO_2 malgré la quantité de cérium dans une même masse d'échantillon plus faible. Comme montré précédemment, $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ contient moins de cérium, mais l'ajout de zirconium confère au cérium présent une meilleure réductibilité ce qui pourrait alors expliquer une meilleure activité dans cette réaction d'oxydation.

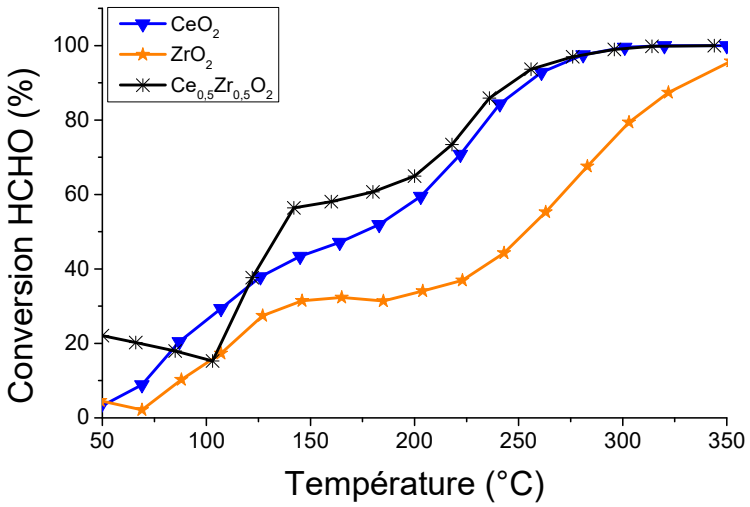


Figure IV-10 : Conversion du formaldéhyde (100 ppm, N_2/O_2 = 4 ; 5-7 % H_2O ; 70 mL.min^{-1}) sur 50 mg de CeO_2, ZrO_2 et $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$

En complément des conversions formaldéhyde (Figure IV-10), les rendements en différents produits peuvent être comparés en fonction des catalyseurs (Figure IV-11). Quatre produits ont été observés, à savoir le CO_2, le CO, l'acide formique (CH_2O_2) et le méthanol (CH_3OH).

Le produit souhaité majoritairement est le CO_2 et la Figure IV-11-a montre que cette molécule est très peu formée avec ZrO_2 alors que c'est bien le produit principal pour CeO_2 et $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$. Le produit majoritaire obtenu à l'aide de ZrO_2 est le monoxyde de carbone (Figure IV-11-b) avec un rendement de 71 %. Le CO étant extrêmement toxique, sa production n'est pas souhaitée. Ces résultats sont en accord avec les expériences d'OSC pour ces échantillons puisqu'une partie du CO est oxydé en CO_2 en OSC tandis que le ZrO_2 n'a pas réagi lors de cette caractérisation.

Il est également possible d'observer la formation d'acide formique (Figure IV-11-c) et de méthanol (Figure IV-11-d) pour chacun de ces trois matériaux. Les catalyseurs contenant du cérium produisent de l'acide formique correspondant à une oxydation partielle du formaldéhyde entre 100 °C et 250 °C tandis que ZrO_2 continue à produire CH_2O_2 jusqu'à 300 °C. En effet, les aldéhydes peuvent généralement être facilement transformés en acides carboxyliques lors de réactions d'oxydation. Dans

le cas du méthanol, sa production commence dès les plus faibles températures et ce, jusqu'à plus de 300 °C. Le ZrO_2 produit toujours du méthanol aux plus hautes températures mesurées à savoir 350 °C.

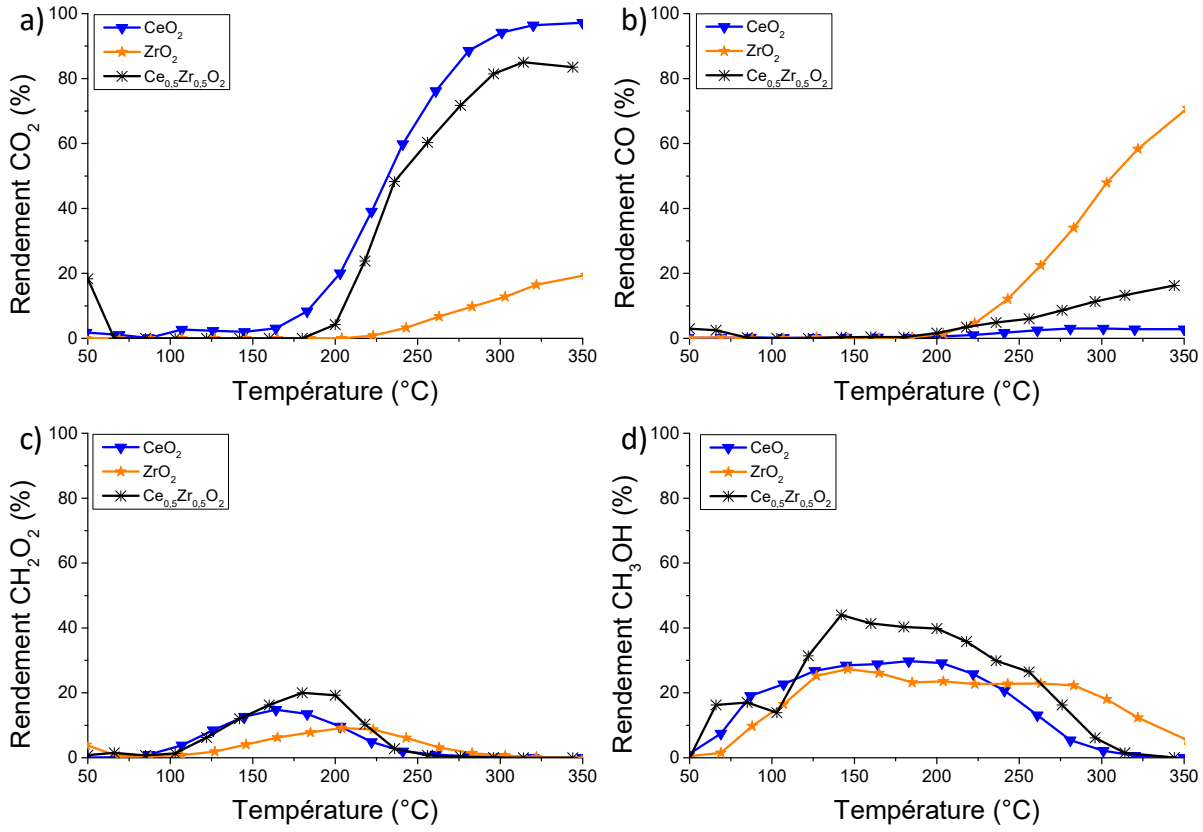


Figure IV-11 : Rendements obtenus lors des tests catalytiques sur CeO_2, ZrO_2 et $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ pour a) Dioxyde de carbone, b) Monoxyde de carbone, c) Acide formique et d) Méthanol

Ces résultats montrent que les catalyseurs contenant de la cérine sont intéressants pour l'oxydation du formaldéhyde, même en petite quantité (50 mg). Cependant, des améliorations d'activités et/ou de sélectivité en CO_2 peuvent être apportées.

Les matériaux dopés par la présence de cobalt, cuivre, fer ou de manganèse synthétisés et caractérisés ont ensuite été testés dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde sous atmosphère humide. Le Tableau IV-6, présenté ci-après synthétise les valeurs de T_{50} et de T_{90} ainsi que les rendements en dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, acide formique et méthanol à ces températures.

Ce tableau permet dans un premier temps de remarquer qu'en termes de T_{50}, la cérine-zircone est le catalyseur le plus intéressant puisque celui-ci convertit la moitié du formaldéhyde injecté à une température de 135 °C. Cependant, il est important de noter que ce matériau ne produit pas de CO_2

lorsqu'il a atteint sa valeur de T_{50}. Les matériaux dopés au cuivre semblent ensuite être les matériaux les plus intéressants. En effet, un T_{50} de 155 °C est relevé pour $Ce_{0,45}Zr_{0,45}Cu_{0,10}$ et de 170 °C pour les 2 autres teneurs. Le CeO_2 seul et le $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Mn_{0,33}$ ont quant à eux des T_{50} de 176 °C et 190 °C respectivement. Les autres catalyseurs ont des valeurs de T_{50} comprises entre 202 °C et 218 °C, à l'exception de ZrO_2 qui présente un T_{50} de 254 °C. Bien que le T_{50} soit une information intéressante dans les réactions d'oxydation, le but ultime dans notre étude est d'obtenir une conversion totale à la plus faible température possible. Afin de comparer les catalyseurs dans des conditions proches de la combustion catalytique (ou oxydation totale), il est également possible de comparer les températures auxquelles une conversion de 90 % est atteinte (T_{90}).

Tableau IV-6 : Récapitulatif des rendements mesurés en CO_2, CO, CH_2O_2 et CH_3OH pour les températures correspondants aux T_{50} et T_{90} ; (100 ppm de HCHO, N_2/O_2 = 4 ; 5-7 % H_2O ; 70 mL.min^{-1}) sur 50 mg de catalyseur

Catalyseur	T_{50}	Rendements à T_{50} (%)				T_{90}	Rendements à T_{90} (%)			
	(°C)	CO_2	CO	CH_2O_2	CH_3OH	(°C)	CO_2	CO	CH_2O_2	CH_3OH
CeO_2	176	6	0	14	29	254	70	3	1	16
ZrO_2	254	5	18	4	23	333	17	63	0	10
$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	135	0	0	10	40	247	54	6	2	28
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Co_{0,10}$	216	26	0	15	9	247	85	2	2	1
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Co_{0,20}$	203	21	0	15	14	234	79	2	6	3
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Co_{0,33}$	203	25	0	18	7	238	87	0	3	0
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Cu_{0,10}$	155	5	1	34	10	204	73	1	15	1
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Cu_{0,20}$	170	14	0	35	1	216	80	0	10	0
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Cu_{0,33}$	170	15	0	34	1	210	74	0	16	0
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Fe_{0,10}$	207	14	2	13	21	266	85	3	1	1
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Fe_{0,20}$	205	17	1	12	20	252	81	3	3	3
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Fe_{0,33}$	218	25	1	10	14	270	82	5	2	1
$Ce_{0,45}Zr_{0,45}Mn_{0,10}$	202	28	1	9	12	285	86	3	1	0
$Ce_{0,40}Zr_{0,40}Mn_{0,20}$	209	34	1	9	6	247	85	3	1	1
$Ce_{0,33}Zr_{0,33}Mn_{0,33}$	190	23	0	21	6	216	79	1	8	2

En comparant ces T_{90}, une série de matériaux se distingue tout particulièrement. En effet, les trois matériaux contenant du cuivre se trouvent être les échantillons atteignant 90 % de conversion aux plus basses températures avec 204 °C ($Ce_{0,45}Zr_{0,45}Cu_{0,10}$), 210 °C ($Ce_{0,33}Zr_{0,33}Cu_{0,33}$) et 216 °C ($Ce_{0,40}Zr_{0,40}Cu_{0,20}$). L'échantillon contenant le plus de manganèse convertit également 90 % du formaldéhyde injecté à 216 °C. Il est à noter que 3 matériaux ont un T_{90} de 247 °C à savoir $Ce_{0,45}Zr_{0,45}Co_{0,10}$, $Ce_{0,40}Zr_{0,40}Mn_{0,20}$ ainsi que $CeZrO_2$. L'effet de l'ajout de métal à la cérine-zircone est

des plus intéressants. En effet, à la même température, même conversion, les 2 matériaux contenant un métal de transition présentent un rendement en CO_2 de 85 % tandis que $CeZrO_2$ permet seulement d'obtenir un rendement en CO_2 de 54 %. A titre d'exemple, si nous nous intéressons uniquement aux T_{90} des échantillons de type $Ce_{0,33}Zr_{0,33}M_{0,33}$ ainsi qu'à $CeZrO_2$, le matériau contenant du cuivre semble être le plus intéressant, suivi de celui au manganèse puis celui au cobalt avant la cérine-zircone non dopée et enfin l'échantillon au fer. Les performances catalytiques supérieures observées pour les matériaux contenant du cuivre sont cohérentes avec les résultats d'OSC et de réduction en température programmée. En effet, les catalyseurs au cuivre étant les matériaux les plus facilement réductibles, il n'est donc pas étonnant qu'ils permettent des activités catalytiques intéressantes aux plus faibles températures dans les réactions d'oxydation du formaldéhyde.

Si les rendements en CO_2 associés aux T_{90} des matériaux de type $Ce_{0,33}Zr_{0,33}M_{0,33}$ sont comparés, l'échantillon pour lequel M = Cu, semble être le moins intéressant. En effet, $Ce_{0,33}Zr_{0,33}Cu_{0,33}$ présente un rendement en CO_2 de 74 % contre 79 % pour l'échantillon au manganèse, 87 % pour celui au cobalt et 82 % pour le catalyseur au fer. Or, lorsque les rendements en CO_2 en fonction du temps sont tracés (Figure IV-12) pour ces catalyseurs, il est alors plus aisément remarquable que les matériaux dopés permettent une meilleure sélectivité en CO_2 et que le métal de transition le plus intéressant est le cuivre. La température correspondant aux 90 % de conversion pour le matériau au cuivre étant plus basse, la sélectivité en CO_2 est plus faible et donc par conséquent le rendement en ce dernier également. C'est pourquoi la Figure IV-12 est intéressante pour comparer ces catalyseurs. D'après cette figure il est préférable que l'élément M soit du cuivre suivie du manganèse, du cobalt et enfin du fer. Il est à noter que l'ajout de fer, bien qu'améliorant le rendement final en CO_2 en comparaison avec $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ ne permet pas d'atteindre 100 % de CO_2.

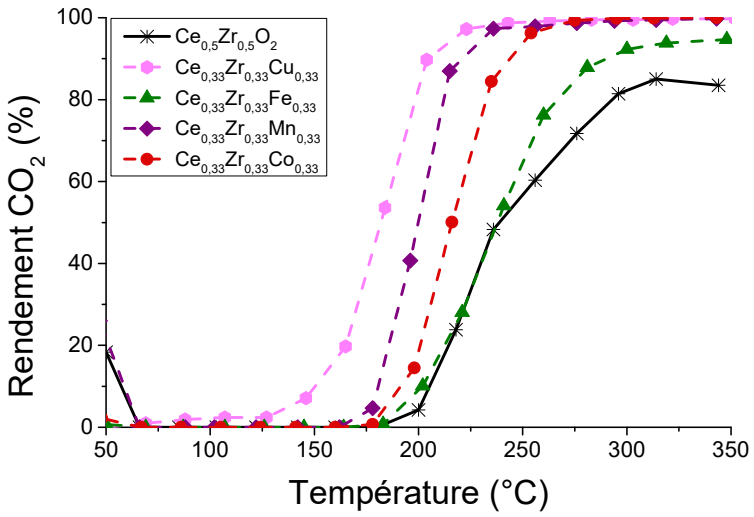


Figure IV-12 : Comparaison des rendements en CO_2 en fonction du temps entre la cérine-zircone simple et les matériaux de type $Ce_{0,33}Zr_{0,33}M_{0,33}$ (100 ppm de HCHO, N_2/O_2 = 4 ; 5-7 % H_2O ; 70 mL.min^{-1}) sur 50 mg de catalyseur

D'après le Tableau IV-6, des quantités non négligeables de méthanol sont détectées. Cette molécule n'étant pas un produit d'oxydation du formaldéhyde mais un produit de réduction, nous nous sommes alors interrogés sur sa présence dans le flux après son passage à travers le lit catalytique. De plus, la littérature récente ne fait pas état de ce genre de produit de réaction.

Dans le chapitre III, il a été proposé que la présence de méthanol puisse s'expliquer par une réaction de type Cannizzaro conduisant à une formation équimolaire de méthanol et d'acide formique, ce dernier pouvant ensuite être converti en monoxyde ou dioxyde de carbone. Cependant, au cours de l'étude de l'activité des matériaux à base de cérine-zircone, cette condition n'est pas respectée et la production de méthanol est bien supérieure à la production d'autres produits comme observé par exemple sur les échantillons au fer (Figure IV-14 sur laquelle nous reviendrons par la suite). La production de méthanol lors de la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde en phase gaz n'est quasiment pas mentionnée dans la littérature. M. Ai, fait néanmoins état de résultats similaires en 1983 [171]. Dans cette étude, l'auteur met en évidence la formation de différents produits tels que l'acide formique, le méthanol, le formiate de méthyle ($HCOOCH_3$), le dioxyde de carbone ou encore le monoxyde de carbone en proportions non négligeables lors du passage de formaldéhyde sur différents oxydes métalliques en présence de vapeur d'eau. Les expériences de M. Ai ont été réalisées en montée de température sur 15 grammes de catalyseur. Dans cette étude, des nombreux matériaux sont testés tels que l'alumine, des oxyde d'étain, de potassium, de fer, de titane etc… en système simple ou dans des systèmes binaires. Si nous prenons comme exemple le cas du dioxyde d'étain, l'acide formique est formé en faible quantité parallèlement au formiate de méthyle (produit de dimérisation du formaldéhyde). Leurs rendements maximaux sont obtenus lorsque la conversion du formaldéhyde est de 50 % avec respectivement 4 % et 33 %. Il est à noter que la sélectivité en $HCOOCH_3$ atteint jusqu'à

70% mais les rendements n'excèdent pas 33 % du fait d'une conversion inférieure à 40 %. Par la suite, les rendements en méthanol, CO et CO_2 augmentent rapidement au détriment d'une diminution de la formation du formiate de méthyle et de l'acide formique. L'auteur explique alors que ces produits sont formés par dégradation consécutive du $HCOOCH_3$ et de l'acide formique. Ceci a pour conséquence de limiter le rendement en formiate de méthyle à 33 % en raison de ces réactions consécutives qui peuvent se produire. L'auteur propose donc le schéma réactionnel qui a été adapté dans la Figure IV-13 où il spécifie également le type de sites favorisant ces réactions (acides notés A ou basiques notés B).

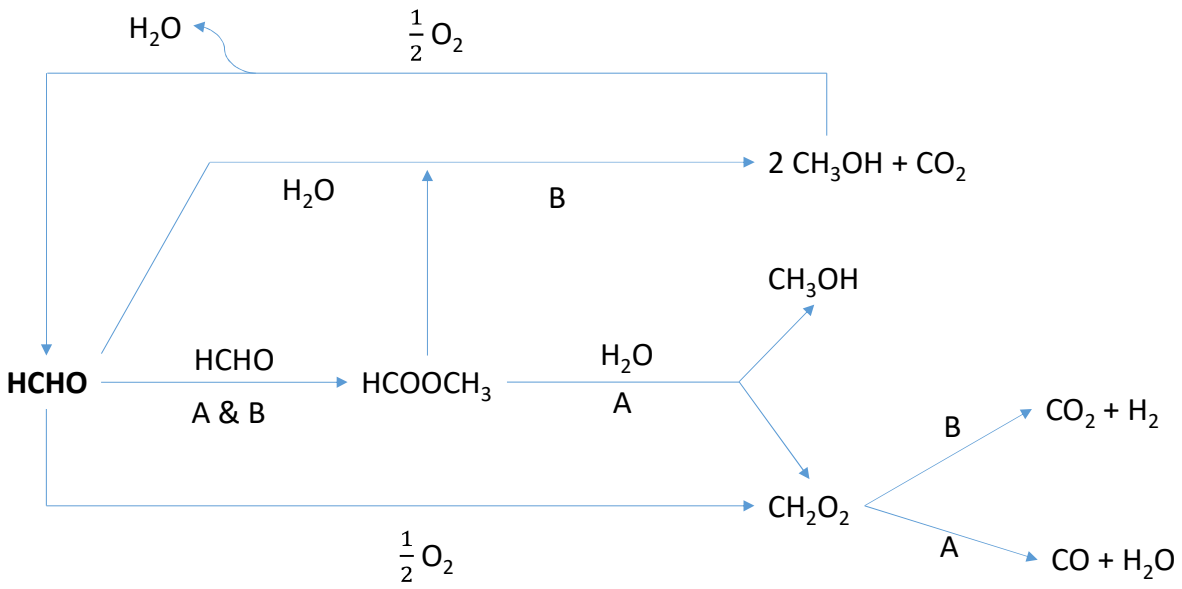


Figure IV-13 : Schéma réactionnel proposé par M. Al où A représente les sites acides et B les sites basiques adapté de [171]

En prenant connaissance de l'existence de ce schéma réactionnel dans la littérature et en prenant en compte la non existence de méthode permettant de vérifier et de quantifier la présence de $HCOOCH_3$ via l'analyseur infrarouge, nous avons décidé de réaliser une expérience complémentaire qui pourrait alors nous confirmer la présence de cet intermédiaire clé et ainsi confirmer ce schéma réactionnel. Pour cela, des analyses du mélange gazeux en spectrométrie de masse après son passage sur un échantillon présentant des rendements en méthanol importants, à savoir le $Ce_{0,45}Zr_{0,45}Fe_{0,10}$ à une température de 150 °C, ont été réalisées. C'est en effet à cette température que le rendement en méthanol observé sur cet échantillon était le plus important lors du test catalytique avec environ 30% de rendement pour une conversion du formaldéhyde de 40 % (Figure IV-14). Aux températures inférieures à 200 °C, les rendements en CO (Figure IV-14-b) et en CO_2 (Figure IV-14-a) étant nuls, CH_2O_2 et CH_3OH semblent être les 2 seuls produits présents. Cependant, contrairement à ce qui a pu être observé dans l'étude sur les zéolithes, les rendements en acide formique (Figure IV-14-c) et en méthanol (Figure IV-14-d) ne sont pas similaires. En effet, la quantité de méthanol produite est bien supérieure à celle de l'acide formique ce qui semble exclure une réaction de dismutation de type

Cannizzaro. Le maximum de production de méthanol avec le moins d'acide formique étant observé pour l'échantillon $Ce_{0,45}Zr_{0,45}Fe_{0,10}$ à une température de 150 °C, nous avons effectué les prélèvements dans ces conditions.

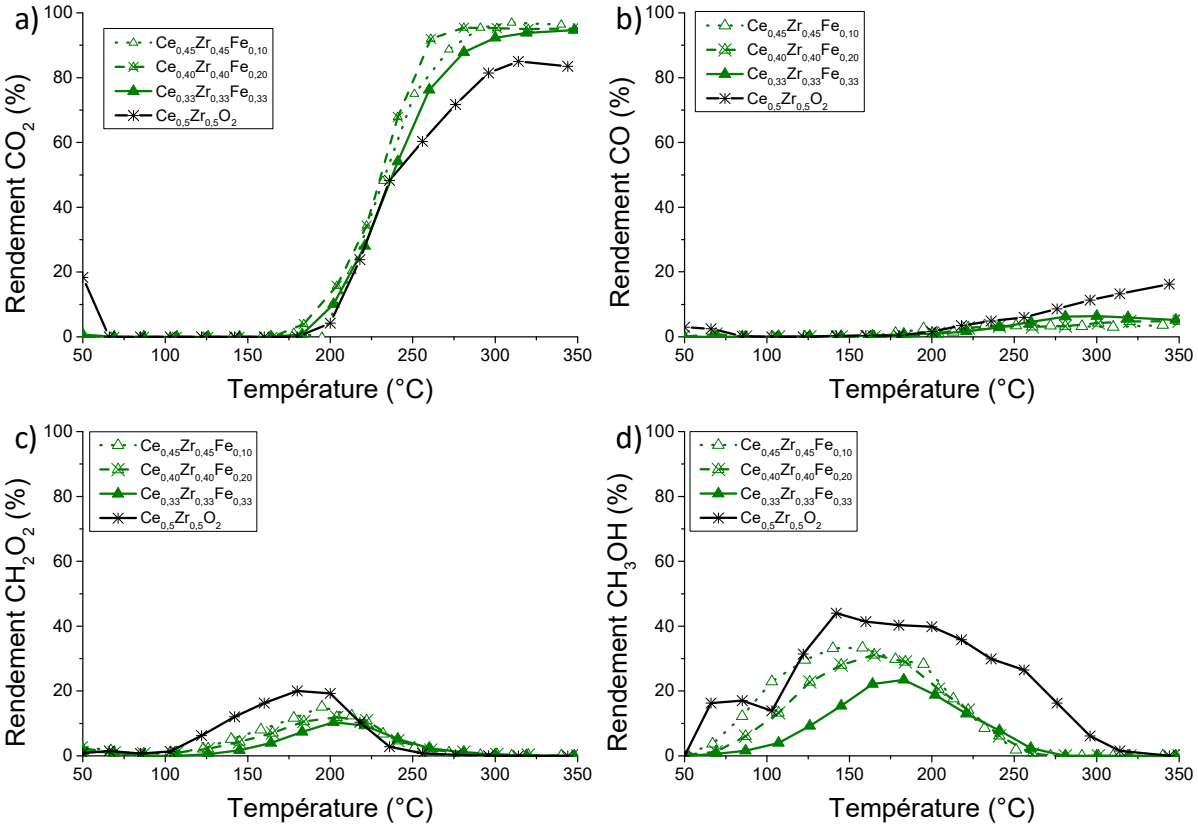


Figure IV-14 : Evolution des rendements en fonction du temps pour les catalyseurs contenant du fer (100 ppm de HCHO, N_2/O_2 = 4 ; 5-7 % H_2O ; 70 mL.min^{-1}) sur 50 mg de catalyseur

Dans un premier temps, un échantillon gazeux est prélevé à la sortie du réacteur et injecté dans un 7200 GC/Q-TOF de chez Agilent, un chromatographe en phase gaz équipe d'une colonne OPTIMA 5 MS de 30 mètres de diamètre intérieur de 250 µm et d'épaisseur de film de 0,25 µm et couplé à un spectromètre de masse haute résolution. Cette colonne ne permet pas d'analyser le méthanol ou le formaldéhyde, cependant, un suivi de masse exacte est réalisé pour une masse de 60,0211 uma (unité de masse atomique) correspondant à la masse exacte du formiate de méthyle.

La Figure IV-15 montre le TIC (Total Ion Current) obtenu sur l'échantillon, puis le suivi de masse exacte correspondant au $HCOOCH_3$ permettant de mettre en évidence la présence de cet intermédiaire réactionnel. En effet, si nous nous intéressons au suivi de la masse exacte du formiate de méthyle, un pic correspondant à la présence certaine de cet élément est observable pour un temps de rétention de 3,3 minutes. Ce résultat, permet ainsi de confirmer qu'une réaction de dimérisation du formaldéhyde a bien lieu dans nos conditions de réaction et valide les observations faites par M. Ai.

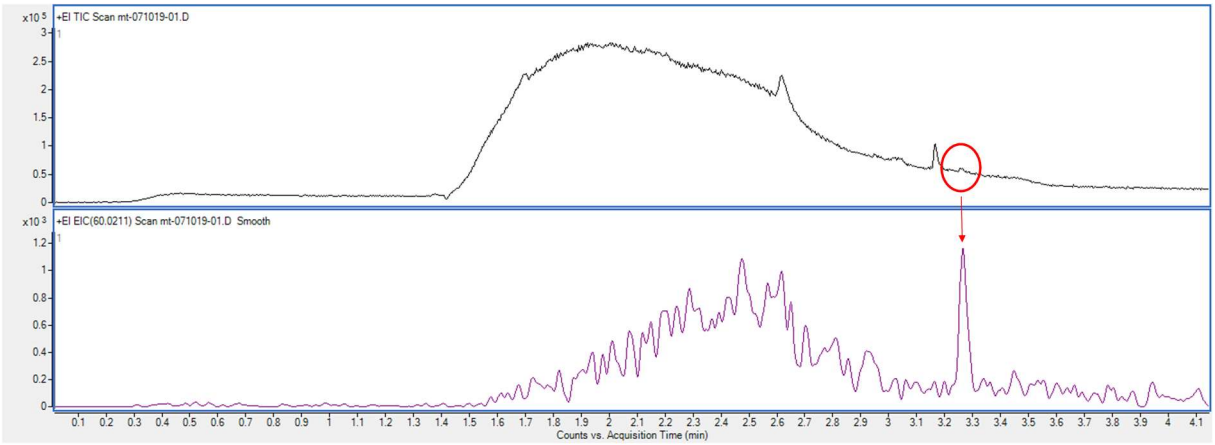


Figure IV-15 : TIC obtenu sur l'échantillon de flux gazeux prélevé après le lit catalytique (50 mg de $Ce_{0,45}Zr_{0,45}Fe_{0,10}$; 150 °C) ainsi que le suivi de masse exacte à 60,0211 uma correspondant à l'espèce $HCOOCH_3$

Afin de mettre en évidence la présence de méthanol, une colonne plus adaptée est utilisée. Des premiers tests avec des vapeurs de méthanol issues d'une bouteille (99,9 %, VWR) ont montré que la détection du CH_3OH était difficile puisque ce dernier sortait en même temps que le pic de l'air. L'échantillon de gaz réactionnel ne présentait quant à lui pas de méthanol ni de formaldéhyde car ce problème de temps de rétention combiné aux faibles teneurs empêchaient son analyse.

Il a donc été choisi d'utiliser une fibre SPME (solid phase microextraction). Cette fibre a été placée 10 minutes en sortie de réacteur afin de concentrer les COVs dans l'échantillon prélevé. Ce prélèvement concentré est ensuite analysé à l'aide d'un GCMS/MS TSQ 9000, triple quadripôle de chez Thermo Scientific. Pour cette étude en spectrométrie de masse, 3 échantillonnages ont été effectués. Le premier, dans les conditions présentées précédemment, à savoir en sortie de réacteur, avec une teneur en méthanol mesurée par l'analyseur infrarouge entre 30 et 40 ppm. Le second échantillon est préparé en plaçant la cartouche SPME dans la partie haute d'une bouteille de méthanol (99,9 %, VWR) permettant ainsi de n'observer que le pic attribué à la présence de méthanol. Le dernier échantillon est récupéré après le réacteur dans des conditions expérimentales dans lesquelles la conversion du formaldéhyde est très faible et les teneurs en méthanol sont de l'ordre de 3 ppm.

Dans le cas où la teneur en méthanol mesurée par le détecteur infrarouge est de l'ordre de quelques dizaines de ppm, 4 pics principaux sont observés. Les pics à 4,1 minutes et 4,7 minutes sont principalement dus à l'azote et à l'oxygène constituant la majorité du flux gazeux. Le pic à 4,4 min est attribué à la présence de formaldéhyde non converti au cours de la réaction. En effet, les masses principalement détectées correspondent aux masses attendues pour une analyse du formaldéhyde à savoir les masses 28, 29 et 30 uma. La présence de la masse 32 ainsi que l'importance de la masse 28,

s'expliquent par la présence de O_2 et N_2. Le pic chromatographique à 5 minutes est quant à lui attribué au méthanol du fait de la présence des masses 28, 29, 30, 31 et 32 uma.

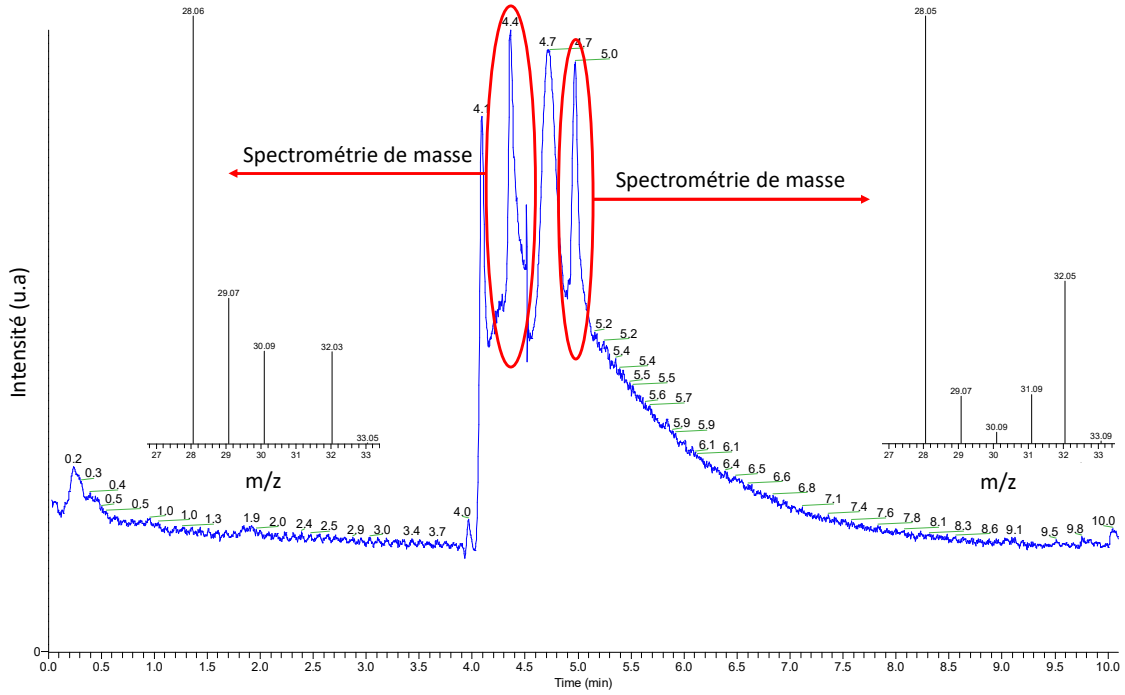


Figure IV-16 : Analyse chromatographique du flux gazeux après passage par le catalyseur $Ce_{0,45}Zr_{0,45}Fe_{0,10}$ à une température de 150 °C. Le suivi de masse est intégré à la figure pour les pics à 4,6 minutes et à 5 minutes, correspondant respectivement au formaldéhyde et au méthanol

L'attribution du pic à 5 minutes à la présence de méthanol est confirmée par l'analyse des vapeurs de méthanol seules présentée sur la Figure IV-17 en GC-MS.

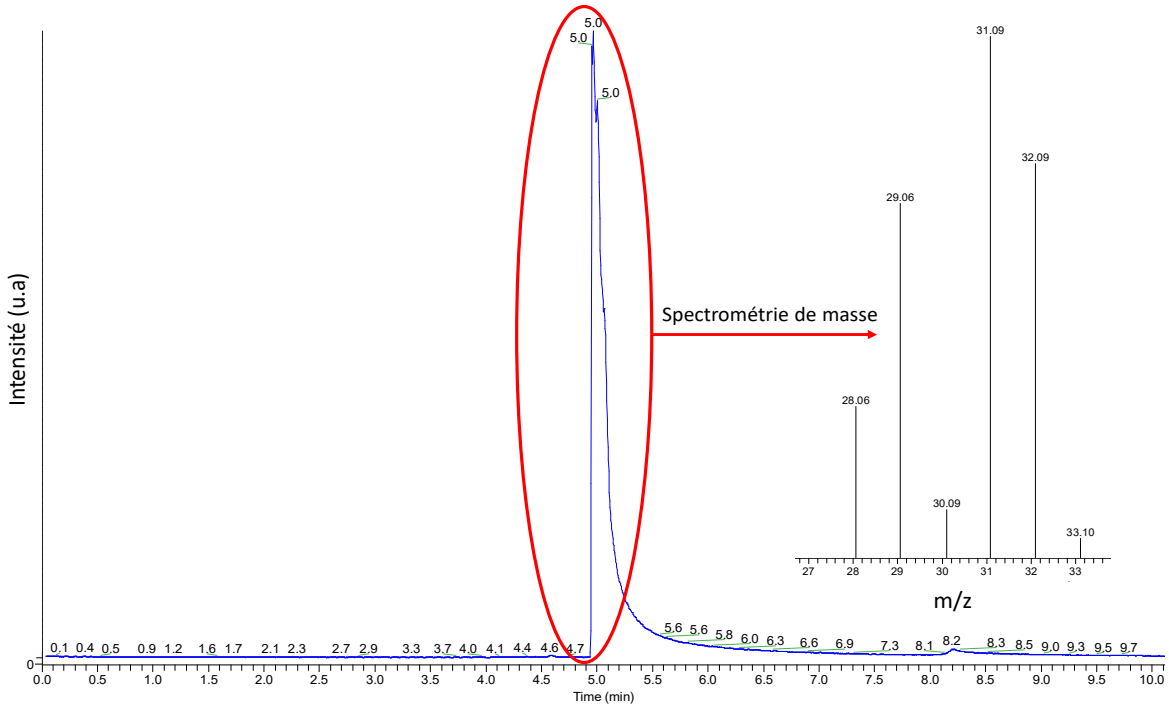


Figure IV-17 : Analyse chromatographique et spectrométrique de masses des vapeurs de méthanol

Alors que le prélèvement du dernier échantillon à l'aide de la fibre SPME s'est effectué à un moment où l'analyseur infra-rouge indiquait la présence majoritaire du formaldéhyde accompagné de seulement quelques traces de méthanol, l'analyse par GC-MS (Figure IV-18) révèle deux pics principaux à 4,4 min (attribué au formaldéhyde) et à 4,6 min (air). Un pic beaucoup moins intense est également présent à un temps de rétention de 5 minutes et est caractéristique du méthanol selon l'analyse des vapeurs de ce produit présenté dans la Figure IV-17. Le fait que ce dernier pic soit beaucoup moins intense que le pic à 5 minutes de rétention dans la Figure IV-16, confirme que le méthanol se trouvait bien dans des proportions beaucoup moins importante au moment de ce dernier prélèvement, comme l'indiquait l'analyseur infra-rouge.

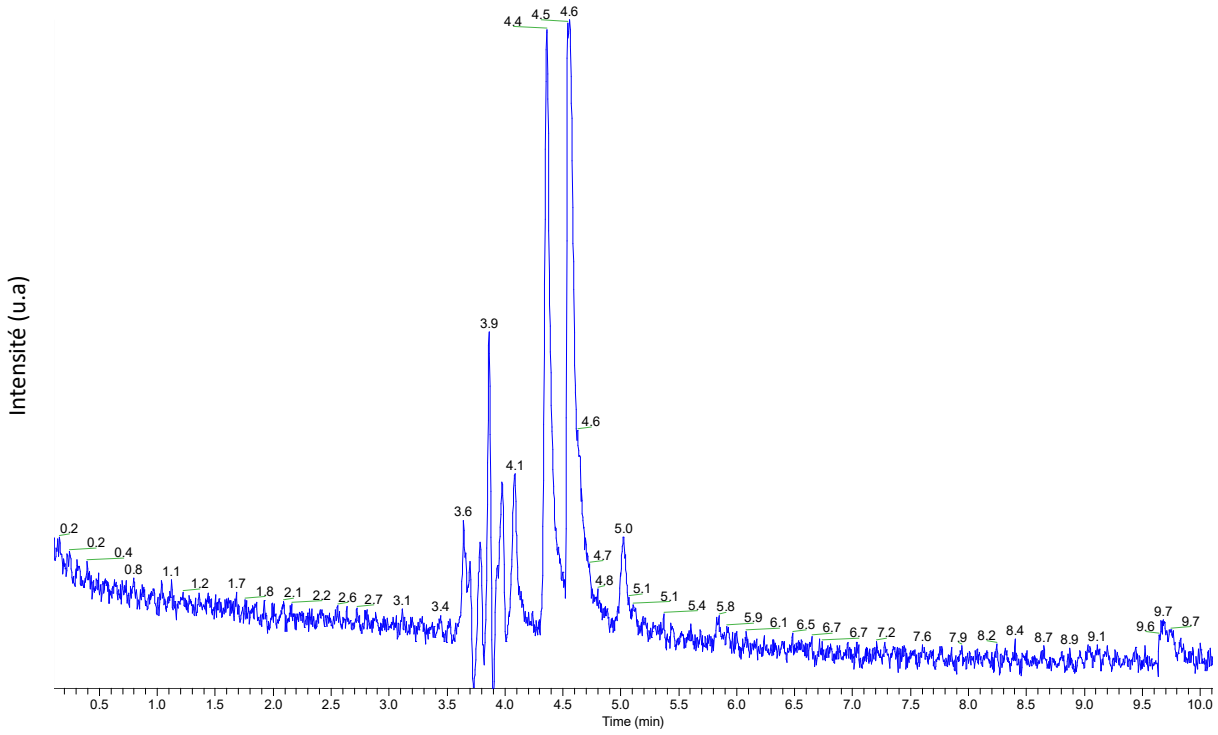


Figure IV-18 : Analyse chromatographique du flux gazeux après passage par le catalyseur $Ce_{0,45}Zr_{0,45}Fe_{0,10}$ à une température de 60 °C

Ces analyses par spectrométrie de masse viennent alors confirmer que le méthanol est produit au cours de l'oxydation du formaldéhyde par l'intermédiaire de la formation de formiate de méthyle ce qui semble donc confirmer le schéma réactionnel proposé par M. Ai en 1983 et présenté dans la Figure IV-13.

IV-4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'objectif était de s'intéresser à l'influence que pouvait avoir l'insertion d'un métal de transition à un système équimolaire de cérine-zircone. Pour cela, 15 catalyseurs ont été synthétisés par le biais d'une méthode sol-gel par voie époxyde. Dans un premier temps, 3 matériaux dits de référence à savoir CeO_2, ZrO_2 et $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ puis 12 matériaux de formules $Ce_{0,45}Zr_{0,45}M_{0,10}$, $Ce_{0,40}Zr_{0,40}M_{0,20}$ et $Ce_{0,33}Zr_{0,33}M_{0,33}$ où M peut être du cobalt, du cuivre, du fer ou du manganèse. La composition chimique des échantillons a pu être contrôlée par ICP-OES et correspond bien aux matériaux attendus puisque les compositions molaires sont respectées.

Parmi tous les échantillons, il est possible de faire une observation commune à savoir que l'ajout d'un nouvel élément ne semble pas être favorable à la cristallisation d'une seule et unique phase mixte. En effet, dans la majorité des matériaux, il est possible d'observer un mélange d'oxydes (simple ou mixtes) ce qui laisse à penser que les échantillons ne sont pas forcément homogènes. Des clichés microscopiques viennent alors confirmer le manque d'homogénéité des échantillons. Cependant, il n'est pas impossible que ces différentes phases soient en forte interaction. De plus, bien que certaines phases de type CeO_2 ou ZrO_2 aient été observées, il ne serait pas surprenant que les éléments dopants se soient insérés au sein même de ces phases riches en cérium ou en zirconium comme il a pu être observé sur certaines populations de particules lors d'analyses microscopiques.

Les différentes caractérisations s'apparentant à des études de réductibilité des matériaux telles que la TPR ou les mesures d'OSC ont permis de mettre en évidence que l'ajout de cuivre pouvait se révéler être l'un des choix les plus intéressants pour des réactions d'oxydation.

L'ensemble de matériaux a donc été testé pour la réaction d'oxydation de 100 ppm de formaldéhyde dans de l'air reconstitué en présence d'humidité. En étudiant les produits de réaction, la présence de méthanol (produit de réduction) nous a interpellés. Une étude datant de 1983 réalisée par M. Ai [171] fait état d'observations similaires. En effet, l'auteur présente un schéma réactionnel dans lequel, le formaldéhyde se transforme en formiate de méthyle par une réaction de dimérisation. Cette espèce à deux carbones va alors en présence d'eau pouvoir conduire à la formation d'acide formique et de méthanol. L'acide carboxylique ainsi formé peut se transformer en monoxyde ou dioxyde de carbone selon la nature des sites rencontrés à la surface du catalyseur, tandis que le méthanol peut parallèlement se réoxyder en formaldéhyde. Des analyses complémentaires du flux réactionnel prélevé après le lit catalytique ont donc été réalisées à l'aide d'outils de chromatographie couplés à un spectromètre de masse. Ces analyses ont alors confirmé la présence du méthanol mais

également de l'intermédiaire réactionnel présenté par Mamoru Ai, à savoir le formiate de méthyle validant ainsi son schéma réactionnel.

L'ajout d'un métal de transition comme dopant de la cérine-zircone ne semble pas systématiquement affecter l'activité catalytique à proprement parler mais se trouve être intéressant au niveau des sélectivités et par conséquent, des rendements. En effet, l'ajout de ces éléments va alors permettre d'intégrer des propriétés redox au matériau initial et ainsi permettre une meilleure sélectivité en CO_2 qui est le produit de réaction souhaité. Parmi ces dopants, le cuivre a particulièrement retenu notre attention puisqu'il permet d'obtenir les meilleures évolutions de rendements en CO_2 en fonction de la température

Parmi ces métaux de transition, le cuivre semble être le meilleur candidat pour cette réaction d'oxydation du formaldéhyde. En effet, en comparant les courbes d'évolution du rendement en CO_2 en fonction du temps, ces matériaux sont ceux qui permettent d'obtenir 100 % de CO_2 aux températures les plus faibles. Ces observations nous ont alors conduits à nous intéresser à des catalyseurs préparés à base d'oxydes de cuivre, de zinc et d'aluminium pour la réaction d'hydrogénation du CO_2 en méthanol.

Chapitre V : Étude de l'activité de matériaux à base de CuO, ZnO et Al_2O_3

Table des matières

V. Étude de l'activité de matériaux à base de CuO, ZnO et Al_2O_3 157

V-1. Caractérisation des matériaux 157

V-1.a Composition chimique..... 157

V-1.b Surface spécifique 158

V-1.c Structure cristallographique..... 159

V-1.d Réduction en température programmée (RTP) 163

V-2. Oxydation du formaldéhyde..... 164

V-3. Conclusion 171

V. Étude de l'activité de matériaux à base de CuO, ZnO et Al_2O_3 pour la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde

L'addition de cuivre dans des matériaux de type CeZrM étant intéressante, nous avons fait le choix de nous intéresser à l'oxyde de cuivre et plus particulièrement à sa combinaison avec l'oxyde de zinc et l'alumine. En effet, des mélanges de cuivre métallique avec des oxydes de zinc et d'aluminium ont su prouver leur efficacité dans la réaction d'hydrogénation du CO_2 en méthanol [172, 173]. La question est donc de savoir si les effets de synergie existant lors de l'utilisation de ces matériaux sont également observables en oxydation du formaldéhyde lors d'une combinaison de CuO, ZnO et Al_2O_3.

V-1. Caractérisation des matériaux

Afin de connaître plus précisément la nature des catalyseurs, les échantillons contenant CuO, ZnO, Al_2O_3 séchés et calcinés à 350 °C ont été caractérisés par les différentes techniques présentes au laboratoire.

V-1.a Composition chimique

Les matériaux monométalliques, bimétalliques et trimétalliques ont été préparés avec une répartition équimassique. Le choix d'étudier les rapports massiques et non molaires pour ces catalyseurs a été influencé par les études réalisées préalablement sur des matériaux similaires au sein du laboratoire ou dans la littérature [174 – 178]. Afin de déterminer la composition chimique des matériaux, des analyses d'ICP-OES sont réalisées. Les pourcentages massiques mesurés pour le cuivre, le zinc ou l'aluminium permettront de déterminer les fractions molaires des oxydes puis de déterminer et de normaliser les fractions massiques de chacun des oxydes. Le Tableau V-1 rassemble les fractions massiques des oxydes dans les matériaux synthétisés ainsi que les masses des différents sels précurseurs utilisés au cours des synthèses.

Tableau V-1 : Fractions massiques et masses de sels précurseurs utilisées lors des synthèses

Catalyseur	Fraction massique des oxydes			Masse de sel précurseur (g)		
	CuO	ZnO	Al_2O_3	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}
CuO	1,00	0,00	0,00	23,08	_	_
ZnO	0,00	1,00	0,00	_	28,91	_
Al_2O_3	0,00	0,00	1,00	_	_	38,29
CuO-ZnO	0,50	0,50	0,00	12,23	15,01	_
CuO-Al_2O_3	0,52	0,00	0,48	9,43	_	23,31
ZnO-Al_2O_3	0,00	0,52	0,48	_	11,69	23,54
CuO-ZnO-Al_2O_3	0,34	0,34	0,32	6,84	8,39	16,90

Les pourcentages massiques souhaités pour les systèmes binaires et ternaires sont respectés. En effet, les fractions massiques dans les systèmes binaires sont proches de 50 % et de 33 % dans le cas du système ternaire.

V-1.b Surface spécifique

Les profils d'isothermes obtenus (type IV) et présentés dans la Figure V-1 sont tous composés d'une hystérèse du fait de la condensation capillaire pouvant être présente entre les grains induisant de la mésoporosité.

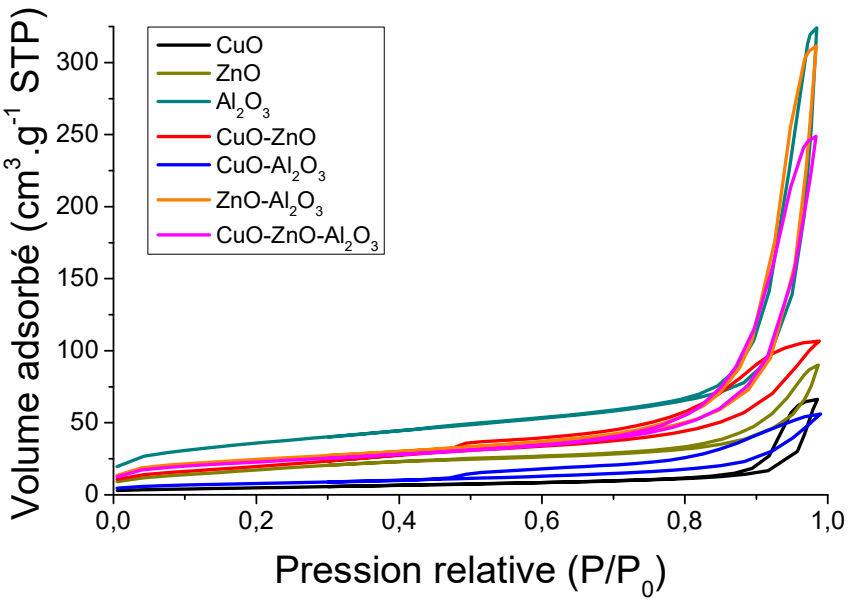


Figure V-1 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K des catalyseurs à base de CuO, ZnO et Al_2O_3

Les surfaces spécifiques des échantillons ont également été mesurées (Tableau V-2) et le catalyseur contenant uniquement de l'aluminium est le matériau avec la surface spécifique la plus

importante puisque celle-ci avoisine les 130 $m^2.g^{-1}$. L'oxyde de cuivre seul ne permet pas d'obtenir une surface élevée. En effet, 17 $m^2.g^{-1}$ seulement sont mesurés pour CuO. L'oxyde de zinc présente quant à lui une surface intermédiaire à celles obtenues pour les 2 autres oxydes simples avec 66 $m^2.g^{-1}$. Pour ce qui est des mélanges binaires, l'addition de l'oxyde de cuivre ou de l'oxyde de zinc à l'alumine, engendre des diminutions des surfaces spécifiques des matériaux synthétisés. En effet, si la surface mesurée pour le système ZnO-Al_2O_3 est de 86 $m^2.g^{-1}$, l'ajout de CuO à l'alumine conduit à un matériau binaire présentant une surface spécifique beaucoup plus faible de 28 $m^2.g^{-1}$. Le mélange binaire CuO-ZnO permet d'augmenter légèrement la surface par rapport à l'oxyde de zinc seul (73 $m^2.g^{-1}$ pour le système binaire) alors qu'on pourrait s'attendre à obtenir une surface comprise entre les mesures des 2 oxydes seuls. L'addition de cuivre au système binaire ZnO-Al_2O_3 lors de la synthèse du système ternaire n'a pas un effet aussi négatif que sur les systèmes binaires ou simple contenant du CuO. En effet, le système ternaire permet d'obtenir une surface spécifique de 80 $m^2.g^{-1}$ contre 86 $m^2.g^{-1}$ pour le système binaire sans cuivre.

Tableau V-2 : Surface spécifique des matériaux synthétisés

Catalyseur	**Surface BET ($m^2.g^{-1}$)**
CuO	17
ZnO	66
Al_2O_3	127
CuO-ZnO	73
CuO-Al_2O_3	28
ZnO-Al_2O_3	86
CuO-ZnO-Al_2O_3	80

V-1.c Structure cristallographique

Dans le but d'obtenir des informations quant à la cristallinité des échantillons, des analyses DRX ont été réalisées sur chaque matériau afin de déterminer les phases présentes. Les diffractogrammes enregistrés sur les oxydes simples présentés sur la Figure V-2-a permettent d'identifier les phases CuO et ZnO. En effet, les pics les plus intenses observables pour le CuO à des valeurs de 2Θ de 35,5 ° et 38,7 ° correspondent à la phase CuO monoclinique à base centrée décrite par la fiche AMCSR (American Mineralogist Crystal Structure Database) n°0018812. Les pics les plus intenses observables pour l'échantillon synthétisé contenant uniquement du zinc correspondent à la fiche AMCSR n°0005203 caractéristique d'une phase ZnO de structure hexagonale de type wurzite.

Dans le cas de l'échantillon contenant uniquement de l'aluminium, aucun pic caractérisant l'alumine n'est observé. L'alumine est donc amorphe lorsqu'elle est synthétisée dans nos conditions expérimentales. En effet, les pics présents sur ce diffractogramme sont des pics caractéristiques du Kanthal, un alliage de chrome, fer et d'aluminium, constituant le porte échantillon. Ces derniers pourront par ailleurs être présents sur bon nombre d'analyses DRX.

La Figure V-2-b présente quant à elle, les diffractogrammes des systèmes binaires et du système ternaire. Il est possible d'observer les pics du CuO ou du ZnO plus ou moins bien définis dans les systèmes binaires. Cependant, les pics dans le système ternaire sont mal définis mais l'existence des deux oxydes peut être supposée d'après le profil du diffractogramme enregistré, qui peut être lié à la présence de très petites particules.

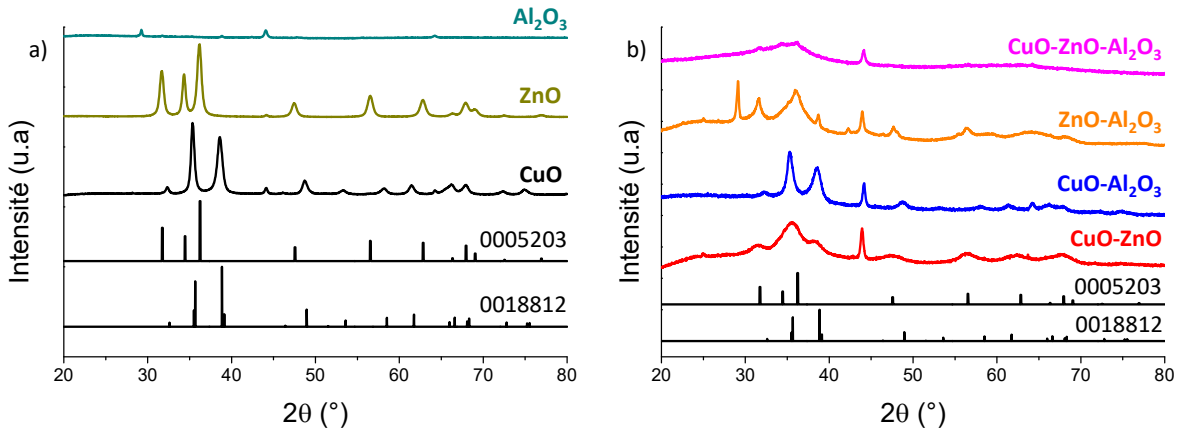


Figure V-2 : a) Diffractogrammes enregistrés pour les oxydes simples, b) Diffractogrammes des systèmes binaires et ternaire

Après une réduction de 4 heures à 350 °C sous 3 % d'hydrogène dans de l'hélium, les profils de certains diffractogrammes ont évolué (Figure V-3). Cette étude après réduction peut apporter des réponses sur la nature de la consommation d'hydrogène lors de l'étude de réductibilité (TPR) qui sera présentée dans la suite de ce manuscrit. En effet, dans le cas de systèmes simples, l'échantillon CuO présente maintenant les pics caractéristiques du cuivre métallique à des valeurs de 2Θ de 43,3 °, 50,4 ° et 74,1 ° tandis que les pics caractéristiques de la phase CuO ont tous disparus. La disparition de ces pics signifie alors qu'il ne reste plus de CuO cristallisé dans notre échantillon. Cela peut s'expliquer par la réduction complète des particules d'oxyde de cuivre en cuivre métallique (Fiche AMCSR n°0011145) ou par une réduction partielle dans laquelle les particules de CuO non réduites ne sont pas cristallisées. Le diffractogramme de ZnO est inchangé et correspond toujours à la fiche AMCSR n°0005203, ce qui montre qu'à 350 °C, les particules d'oxyde de zinc ne peuvent pas être réduites dans nos conditions. L'alumine quant à elle ne présente pas de pics après réduction. Elle est donc toujours amorphe. Ces observations peuvent également être faites sur les systèmes binaires et le ternaire où les pics

observables sont attribués. Quelques décalages de pics peuvent néanmoins être observés. Ces derniers peuvent s'expliquer par la migration de cuivre dans la phase riche en zinc et inversement lors de la réduction [179, 180] conduisant à la formation d'une nouvelle phase mixte s'apparentant à un alliage.

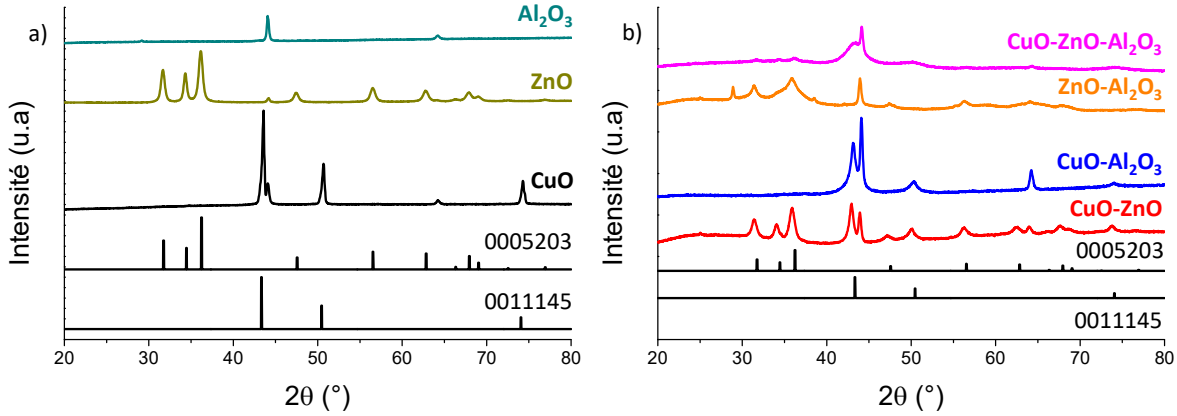


Figure V-3 : a) Diffractogrammes des oxydes simples après réduction sous 3 % H_2/He à 350 °C pendant 4 heures, b) Diffractogrammes des systèmes binaires et ternaire après réduction sous 3 % H_2/He à 350 °C pendant 4 heures

A partir des diffractogrammes obtenus avant et après réduction, et plus particulièrement à partir de la position des pics principaux ainsi que de leurs largeurs à mi-hauteur, l'équation de Scherrer peut être appliquée afin de déterminer les tailles moyennes des cristallites d'oxyde de cuivre, de zinc mais également de cuivre métallique après réduction. Les pics étudiés seront ceux observés à des valeurs de 2Θ de 35,5 °, 36,2 ° et 43,3 ° pour les phases CuO, ZnO et Cu respectivement. Les valeurs calculées sont répertoriées dans le Tableau V-3.

Les résultats reportés dans ce tableau montrent dans un premier temps que les cristallites de CuO avant réduction ont une taille comprise entre 6,2 nm et 25,5 nm tandis que la gamme de taille des particules d'oxyde de zinc est plus restreinte (entre 4,5 nm et 19,9 nm). Les tailles moyennes les plus élevées sont observées pour les oxydes simples. Le fait de coupler les oxydes en les synthétisant via un processus de coprécipitation, va ainsi permettre de diminuer la taille des cristallites [181]. En effet, alors que les tailles moyennes déterminées pour le CuO et le ZnO seuls sont respectivement de 25,5 nm et 19,9 nm, elles seront seulement de 6,2 nm et 5,3 nm lorsque ces deux oxydes sont couplés dans le système binaire CuO-ZnO. La coprécipitation avec l'alumine permet également de réduire la taille des cristallites des oxydes simples puisque la taille moyenne du CuO est de 10,6 nm dans le système $CuO\text{-}Al_2O_3$ et la taille moyenne du ZnO de 4,5 nm dans le système $ZnO\text{-}Al_2O_3$. Du fait de la faible intensité du signal pour le catalyseur ternaire, l'estimation de la taille moyenne des cristallites n'est pas possible.

Tableau V-3 : Tailles des cristallites de CuO, ZnO et Cu calculées d'après l'équation de Scherrer grâce aux analyses DRX sur les oxydes seuls ou coprécipités

Catalyseur	Taille moyenne des cristallites (nm)			
	Avant réduction		Après réduction	
	CuO	ZnO	Cu	ZnO
CuO	25,5	_	41,1	_
ZnO	_	19,9	_	22,7
Al_2O_3	_	_	_	_
CuO-ZnO	6,2	5,3	17,3	14,8
CuO-Al_2O_3	10,6	_	11,5	_
ZnO-Al_2O_3	_	4,5	_	4,9
CuO-ZnO-Al_2O_3	n.d	n.d	4,9	6,3

Les tailles moyennes des particules de cuivre métallique sont estimées à 41,1 nm pour l'échantillon monométallique, 17,3 nm dans le cas du système binaire CuO-ZnO, 11,5 nm dans le système binaire CuO-Al_2O_3 et 4,9 nm dans le système ternaire. Ces tailles ainsi estimées sont plus importantes que lorsque le cuivre est sous sa forme oxydée. La réduction à 350 °C semble donc entrainer la formation de plus grosses particules métalliques. Selon S. Fujita *et al.* [182], la réduction sous hydrogène est une réaction exothermique engendrant une augmentation locale de la température, responsable d'une coalescence de cristallites pour former de plus grosses particules de cuivre métallique à partir de l'oxyde. Néanmoins, la présence d'alumine semble atténuer ce phénomène de grossissement des particules. L'alumine serait donc en interaction avec les particules de cuivre. La taille du cuivre dans le système ternaire (4,9 nm) suppose que l'oxyde de cuivre est certainement de très petite taille s'il est cristallisé avant réduction. Dans l'hypothèse où le CuO serait cristallisé dans le système ternaire, les particules auraient une taille moyenne inférieure à 4,9 nm. En effet, comme pour les autres échantillons, la taille moyenne des particules de cuivre à également dû évoluer durant l'étape de réduction. Bien que l'oxyde de zinc ne se réduise pas au cours du traitement réducteur appliqué *in-situ*, il est également possible d'observer une augmentation de la taille des cristallites. Pour l'oxyde simple, la taille moyenne passe ainsi de 19,9 nm à 22,7 nm et de 5,3 nm à 14,8 nm dans le système binaire CuO-ZnO. Dans le système ZnO-Al_2O_3, ce phénomène semble également être limité par la présence d'alumine puisque la taille moyenne passe de 4,5 nm à 4,9 nm.

La présence d'oxyde de zinc et/ou d'alumine permet donc de diminuer la taille des cristallites de cuivre, et ainsi augmenter la surface accessible de cet oxyde dans les matériaux. La présence d'alumine limitant les phénomènes de grossissement au moment de la réduction, il est envisageable qu'elle soit en interaction avec les oxydes et permettrait de les stabiliser.

V-1.d Réduction en température programmée (RTP)

Les analyses DRX nous ayant permis de confirmer la présence de CuO mais également le fait que lors d'une réduction à 350 °C, cet oxyde est le seul à se réduire, la consommation d'hydrogène lors de la réduction en température programmée pourra être attribuée à la réduction de celui-ci. Dans la littérature [5–6] la réduction de l'oxyde de cuivre est décrite par la réaction suivante :

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$$

Les profils de RTP obtenus (Figure V-4) vont nous permettre d'obtenir des informations sur la réductibilité du cuivre dans ces matériaux. Les Figure V-4-a,b,c présentent les profils de réduction des oxydes simples ainsi que l'oxyde binaire associé. La Figure V-4-d propose quant à elle les évolutions des profils de réduction des oxydes binaires contenant du cuivre ainsi que du mélange ternaire. La Figure V-4-a, confirme le fait que sans présence de cuivre dans les matériaux, aucune consommation d'hydrogène n'est observée. L'oxyde de zinc et l'alumine seuls ne se réduisent pas à 350 °C. Le mélange des 2 oxydes n'entraine pas non plus de consommation d'H_2 jusqu'à 350 °C.

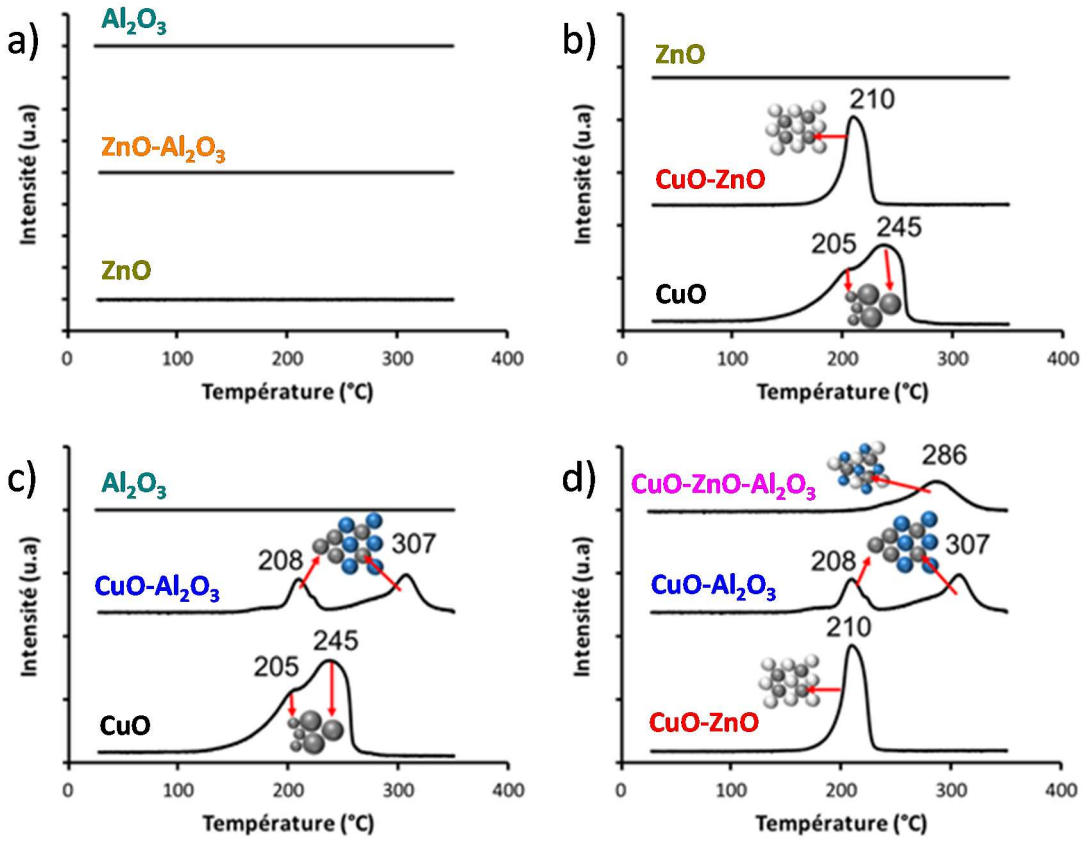


Figure V-4 : Profils de réduction en température programmée avec : a) comparaison des oxydes seuls et du système binaire ZnO-Al_2O_3 ; b) effet de l'association de ZnO et CuO ; c) effet de l'association de CuO et Al_2O_3 ; d) comparaison des catalyseurs binaires contenant du CuO et du catalyseur CuO-ZnO-Al_2O_3. En insert, les représentations schématiques des particules avec : en gris les particules de CuO, en blanc les particules de ZnO et en bleu les particules d'Al_2O_3.

Le profil de réduction du CuO seul, présenté dans la Figure V-4-b, atteste de la présence de 2 pics de réduction, l'un centré à 205 °C et l'autre à 245 °C. Le pic observé aux plus basses températures, peut être attribué à la réduction des petites particules d'oxyde isolées ou bien dispersées [185] tandis que le pic aux plus hautes températures est attribué à la réduction des particules de CuO massique [186]. L'ajout d'une autre phase lors de la synthèse induit un changement de profil de réduction. En effet, le système binaire CuO-ZnO, ne présente plus qu'un seul pic de réduction à 210 °C. Cette observation est en accord avec les estimations de tailles moyennes des cristallites obtenues à l'aide de la DRX. En effet, l'ajout d'oxyde de zinc favoriserait la formation de petites particules d'oxyde de cuivre.

Dans le cas du système binaire CuO-Al_2O_3 (Figure V-4-c), 2 pics de réduction sont de nouveaux observables. Le premier pic, qui se trouve à des températures similaires à celles présentées précédemment (208 °C) peut être attribué aux petites particules de CuO. Le second pic se trouve quant à lui à de plus hautes températures (307 °C) et pourrait être attribué à de grosses particules. Cependant, la DRX nous a permis de mettre en évidence la présence de petites particules. Ces résultats obtenus par DRX nous conduisent donc à écarter cette hypothèse de grosses particules et à proposer l'hypothèse que ce pic correspondrait à la réduction de petites particules de CuO en interaction avec l'alumine. Cette hypothèse est soutenue par le fait que la différence de taille du CuO et du Cu métallique est moins importante qu'en absence d'alumine.

Si nous nous intéressons maintenant au catalyseur ternaire (Figure V-4-d) un seul pic de réduction est observé à des températures plus élevées (286 °C). Cette température reste tout de même inferieure à la température maximale relevée dans le cas du CuO-Al_2O_3. Ce pic de réduction (307 °C) peut être attribué à des petites cristallites de CuO, dont la taille aurait été diminuée grâce à la présence de zinc, et dont la réduction serait retardée par la présence d'une interaction avec l'alumine. Le rapport molaire entre H_2 et Cu est calculé à partir de l'intégration du signal TCD permettant de déterminer la quantité d'H_2 consommée ainsi que les pourcentages massiques de cuivre mesurés en ICP. Le rapport entre la quantité d'hydrogène consommée et la quantité de cuivre dans les différents échantillons est de 1 pour tous les matériaux contenant du cuivre, confirmant le fait que les espèces cuivre oxydé sont effectivement sous forme Cu^{2+} (et plus particulièrement du CuO d'après les analyses DRX).

V-2. Oxydation du formaldéhyde

Les matériaux caractérisés ont ensuite été testés dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde. Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que dans le chapitre précédent. Le débit total de gaz est de 70 $mL.min^{-1}$ et est composé de 20 % d'O_2 dans l'azote contenant 100 ppm

de formaldéhyde et 5 à 7 % d'eau. Rappelons que les valeurs obtenues avant 100 °C ne peuvent être considérées en raison de la mise en régime du système (chapitre IV) et des phénomènes d'adsorption.

La Figure V-5 montre des conversions en formaldéhyde mesurées pour les différents catalyseurs en fonction de la température.

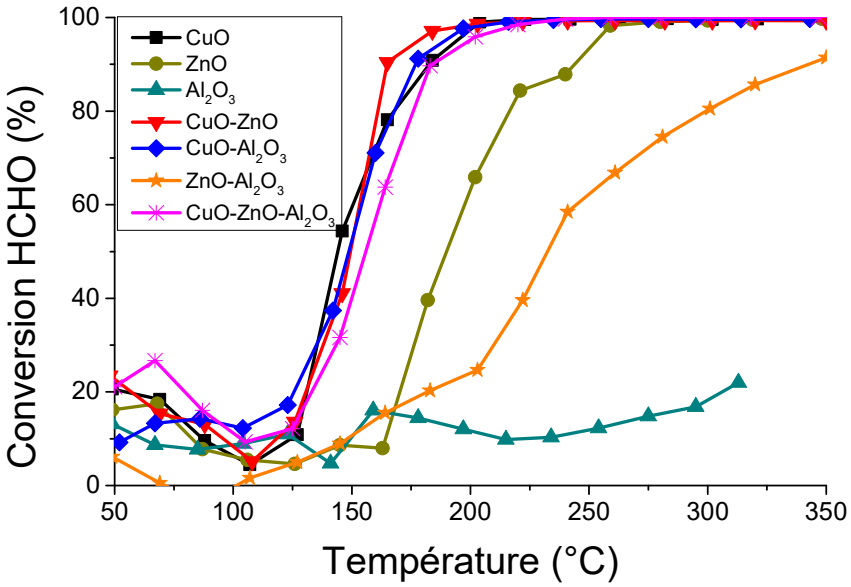


Figure V-5 : Conversion du formaldéhyde en fonction de la température, [HCHO] = 100 ppm, N_2/O_2 = 4 ; 70 mL.min^{-1} ; 5-7 % H_2O sur 50 mg de catalyseur

L'alumine présente l'activité la moins élevée puisque la conversion du formaldéhyde atteint difficilement les 22 % à 313 °C. L'oxyde de zinc seul semble s'activer à partir de 160 °C pour atteindre une conversion totale après 250 °C. Ce matériau est donc plus intéressant que l'alumine seule car il permet d'obtenir une oxydation totale dans une gamme de température raisonnable. Le système binaire composé de 50 % massique de chacun de ces oxydes simples permet d'obtenir une conversion située entre les courbes des 2 oxydes simples. En effet, le système binaire s'active dès 100 °C pour atteindre une conversion de 91 % à 350 °C. La conversion totale n'est donc pas obtenue dans nos conditions opératoires.

En ce qui concerne maintenant les matériaux contenant du cuivre, les activités sont plus intéressantes. En effet, l'oxyde de cuivre simple permet d'obtenir une conversion totale dès 200 °C. Les systèmes binaires et l'oxyde de cuivre seul présentent des courbes de conversion assez proches. Le système CuO-ZnO permettrait tout de même d'obtenir une meilleure activité dans la zone entre 150 °C et 200 °C. Le système ternaire contenant 33 % massique de chaque élément semble quant à lui être légèrement moins actif. L'oxyde de cuivre semble donc être l'élément clé dans ces systèmes.

La réduction de sa quantité pour des activités similaires et son remplacement par des métaux moins onéreux sont donc intéressants d'un point de vue économique. La nature des matériaux semble être l'élément clé de l'activité catalytique. En effet, la surface spécifique ne semble pas être la propriété la plus importante puisque le CuO seul présente la plus petite surface (17 $m^2.g^{-1}$) et l'une des meilleures activités tandis que l'alumine présente une faible activité alors qu'elle possède la surface spécifique la plus importante de la série de matériaux étudiés (127 $m^2.g^{-1}$).

La Figure V-6 représente les rendements en dioxyde de carbone (a), monoxyde de carbone (b), acide formique (c) et méthanol (d) mesurés en fonction de la température.

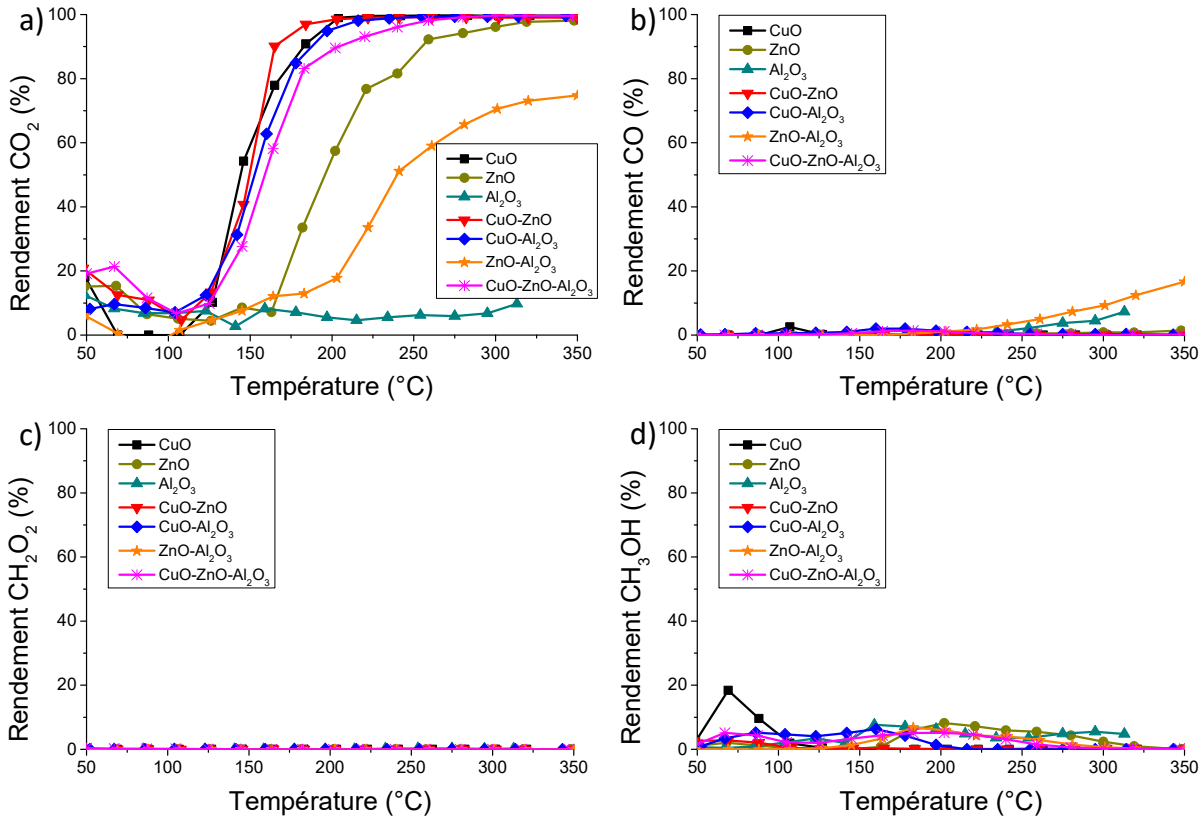


Figure V-6 : Rendements de a) CO_2, b) CO, c) CH_2O_2 et d) CH_3OH en fonction de la température pour la réaction d'oxydation du formaldéhyde sur des catalyseurs à base de CuO, ZnO, Al_2O_3, (100 ppm, N_2/O_2 = 4 ; 5-7 % H_2O ; 70 $mL.min^{-1}$) sur 50 mg de catalyseur

La Figure V-6-a montre que tous les catalyseurs ont de très fortes sélectivités en CO_2 lors de l'oxydation du formaldéhyde. Le CO_2 est de loin le produit de réaction majoritaire dans nos conditions expérimentales. Les catalyseurs les plus actifs sont CuO-ZnO, CuO, $CuO-Al_2O_3$ ainsi que le catalyseur ternaire $CuO-ZnO-Al_2O_3$ ($T_{50\ moyen}$ = 140 °C) puisque la formation de CO_2 a lieu aux plus basses températures. Cette dernière est totale à partir de 200 °C pour ces échantillons à l'exception du matériau ternaire (250 °C environ). Le catalyseur ZnO arrive ensuite avec un T_{50} = 185 °C et une conversion totale en CO_2 seulement après 300 °C. Les deux échantillons $ZnO-Al_2O_3$ et Al_2O_3 n'atteignent

pas la conversion complète en CO_2 dans nos conditions et peuvent donc être considérés comme étant à la fois les catalyseurs les moins actifs et les moins sélectifs de la série.

Ces résultats sont cohérents avec les caractérisations, notamment la TPR où les échantillons contenant du cuivre sont ceux qui se réduisent à plus basse température. Dans ce cas, le caractère redox semble être prépondérant pour l'activité du catalyseur dans la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde.

Il est intéressant de mentionner que dans ce cas, très peu de coproduits de réaction sont observés. La Figure V-6-b ne montre pas de dégagement de CO sauf pour Al_2O_3 et ZnO-Al_2O_3 et ce, seulement à partir de 250 °C et en faibles quantités ce qui justifie la plus faible formation de CO_2 lors de l'utilisation de ces deux matériaux. Aucun de ces matériaux ne semble produire d'acide formique (Figure V-6-c) ou alors ce dernier s'oxyde instantanément en CO_2 et une faible quantité de méthanol (< 10 %) est mesurée dans le cas de l'utilisation des 3 matériaux les moins actifs dans nos conditions expérimentales. Les évolutions des rendements dans le cas de l'alumine ont déjà pu être observées dans la littérature. En effet, M. Ai reporte que l'oxydation du formaldéhyde par de l'alumine conduit à la formation de méthanol et de CO_2 puis à la formation de CO avec l'augmentation de la température [171].

Ces échantillons semblent donc être plus sélectifs en CO_2 que ceux qui ont été préparés précédemment à base de CeO_2-ZrO_2. Par ailleurs, CuO et CuO-ZnO conduisent à la formation de CO_2 à plus basse température et sans aucune formation de coproduits. Afin d'essayer de comprendre le rôle de chaque oxyde métallique, des expériences complémentaires ont été réalisées faisant varier la technique de préparation des mélanges d'oxydes ou la position de chacun au niveau du lit catalytique. Les résultats en termes de conversion du formaldéhyde pour les différentes préparations sont présentés dans la Figure V-7.

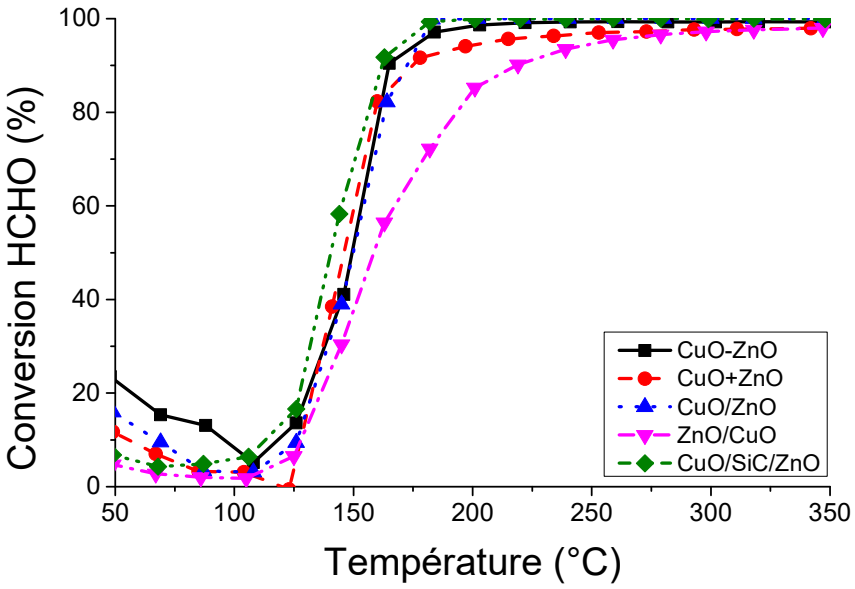


Figure V-7 : Comparaison de 5 systèmes binaires composés de CuO et ZnO (100 ppm, N_2/O_2 = 4 ; 5-7 % H_2O ; 70 mL.min^{-1}) sur 50 mg de catalyseur

Dans un premier temps, les performances obtenues par le matériau préparé par coprécipitation (CuO-ZnO) sont comparées à un mélange mécanique contenant autant de CuO que de ZnO en masse déjà tamisés (CuO+ZnO). Dans le cas du l'échantillon CuO+ZnO, 25 mg de CuO tamisés et 25 mg de ZnO tamisés ont été mélangés délicatement dans un pilulier puis insérés dans le réacteur. La Figure V-7 montre qu'il n'y a pas de grandes différences entre les 2 échantillons préparés par co-précipitation ou mélangés mécaniquement. Ce résultat permet de supposer qu'il n'y a pas besoin de contact intime entre CuO et ZnO. Il pourrait donc être envisagé de les séparer dans le réacteur. Il semblait intéressant de vérifier cette hypothèse en réalisant une nouvelle série d'expériences dans lesquelles les phases CuO et ZnO ne sont pas mélangées mais placées l'une sous l'autre dans le réacteur. Dans cette série, deux cas de figure se présentent en fonction de l'ordre d'insertion de CuO et ZnO. Tout d'abord, 25 mg de CuO tamisés sont insérés dans le réacteur suivis de 25 mg de ZnO tamisés. Dans ce cas, le flux gazeux rencontrera donc, dans un premier temps, l'oxyde de zinc et la dénomination ZnO/CuO sera utilisée. Dans le cas où les 25 mg de ZnO tamisés sont déposés dans le réacteur en premier suivis des 25 mg de CuO, la dénomination utilisée sera alors CuO/ZnO. La Figure V-7 montre que le T_{50} de ZnO/CuO est plus grand que celui de CuO/ZnO avec respectivement 160 °C et 145 °C. L'échantillon ZnO/CuO semble donc moins intéressant puisque ZnO seul ne permet pas la transformation du formaldéhyde de manière suffisamment poussée en tête de lit catalytique. En revanche, le catalyseur CuO/ZnO présente le même profil de conversion que CuO-ZnO, le catalyseur préparé par co-précipitation. Il semble donc que CuO en tête de lit amorce grandement la transformation du formaldéhyde et que la présence de ZnO ne serve qu'à achever la réaction plus rapidement. En effet, la conversion totale est tout de même atteinte plus rapidement grâce à la

présence de ZnO dans le système. La phase CuO apparait être la plus importante pour la réaction mais une amélioration en fin de réaction est observée grâce à ZnO. Selon X. M. Liu *et al.* [181], l'oxyde de zinc est un oxyde pouvant être facilement lacunaire en oxygène. Ces lacunes en oxygène pourraient alors être responsables de l'oxydation d'une quantité de formaldéhyde n'ayant pu se transformer à la surface de l'oxyde de cuivre.

Une dernière expérience a été réalisée afin de vérifier si le contact entre les 2 oxydes était important. Dans la mesure où il semble clair que le formaldéhyde doit rencontrer la couche de CuO en premier, les deux couches sont séparées par du carborundum en maintenant CuO au-dessus de ZnO. La couche de SiC est faite à partir de 130 mg (environ 3 mm). Dans ce cas, il est intéressant de constater que l'activité catalytique est légèrement améliorée par rapport aux échantillons précédents (Figure V-7).

Des travaux réalisés précédemment au laboratoire sur d'autres familles de matériaux avaient montré que l'utilisation de 2 lits catalytiques pouvait améliorer l'activité d'un catalyseur $LaMnO_3$/YSZ pour l'oxydation partielle du méthane [187]. Bien que l'étude soit très éloignée de la nôtre (conditions, catalyseurs ou encore réactifs différents), il a donc déjà été montré dans la littérature qu'un système à double lits ainsi que l'ordre de ces lits pouvaient avoir une influence sur l'activité catalytique. Il pourrait alors dans le futur, être intéressant d'étudier l'impact de l'épaisseur de la couche de carborundum entre les 2 phases.

La Figure V-8 permet de mettre en évidence le fait qu'un système binaire d'oxyde de cuivre et d'oxyde de zinc est très sélectif en dioxyde de carbone.

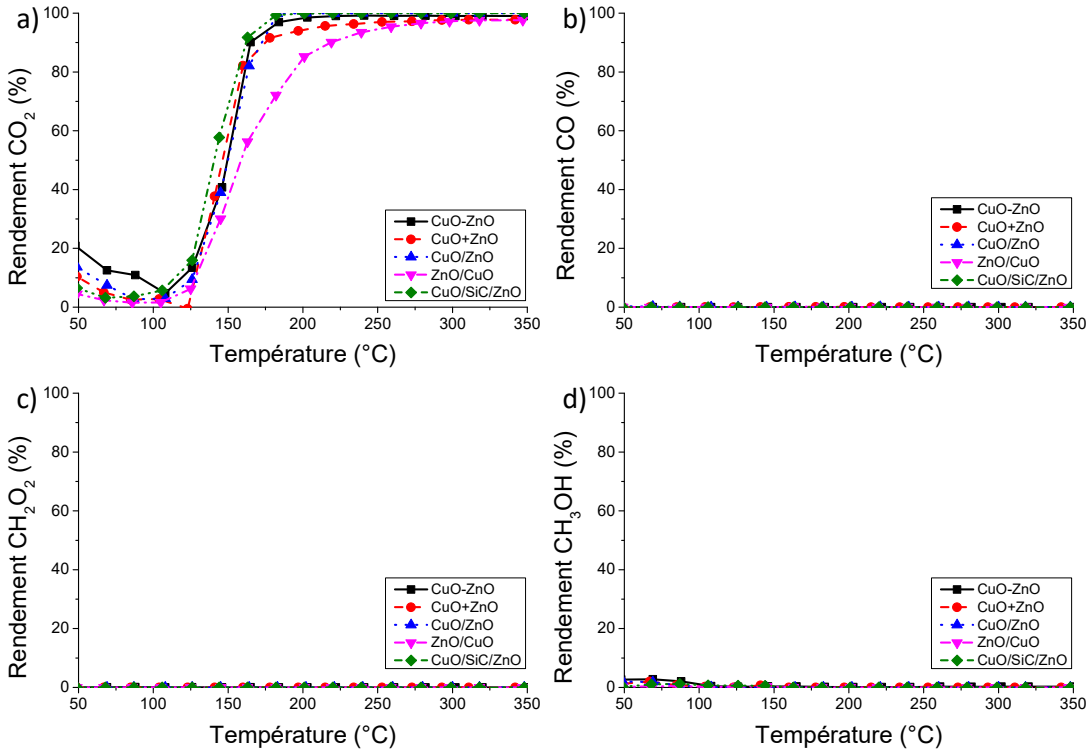


Figure V-8 : Rendements de a) CO_2, b) CO, c) CH_2O_2 et d) CH_3OH en fonction de la température pour 5 systèmes binaires composés de CuO et ZnO (100 ppm, N_2/O_2 = 4 ; 5-7% H_2O ; 70 mL/min) sur 50 mg de catalyseur

En effet, quel que soit le système étudié (mélange mécanique, co-précipitation ou double lit), le dioxyde de carbone est l'unique produit obtenu. Aucun autre coproduit n'est observé, ce qui rend ces systèmes les plus intéressants de toutes les familles d'échantillons étudiées dans ce manuscrit dans nos conditions expérimentales.

V-3. Conclusion

L'objectif de ce chapitre plus exploratoire était d'étudier l'influence de la combinaison de différents oxydes à base de cuivre, de zinc ou d'aluminium dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde.

Dans ce chapitre, sept catalyseurs ont été synthétisés et caractérisés. Parmi eux, trois oxydes simples (CuO, ZnO et Al_2O_3), trois systèmes binaires (CuO-ZnO, CuO-Al_2O_3 et ZnO-Al_2O_3) ainsi qu'un système ternaire (CuO-ZnO-Al_2O_3). Le rapport massique des différents oxydes dans les systèmes binaires et ternaires a pu être contrôlé par ICP-OES et est bien de 1 dans chacun de ces matériaux.

La diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases présentes dans ces différents matériaux. Les matériaux contenant du cuivre présentent les pics caractéristiques d'un oxyde de cuivre CuO, les matériaux à base de zinc contiennent une phase ZnO. Aucune trace d'alumine n'est observée laissant penser que cette phase est amorphe. La méthode de Debye-Scherrer a permis de mettre en évidence l'influence de l'oxyde de zinc ou de l'alumine sur les tailles des cristallites de CuO. Des diffractogrammes ont également été enregistrés après une réduction *in situ*. Ces diffractogrammes montrent la présence de cuivre métallique. Les observations faites sur les oxydes de zinc ou l'alumine avant la réduction ne sont pas modifiées après une étape de réduction à 350 °C.

Les réductions en température programmée des matériaux confirment que le cuivre est présent sous la forme CuO et que cette espèce est la seule à se réduire à 350 °C. En effet, le rapport $H_{2consommé}$/Cu étant de 1 pour les échantillons contenant du cuivre, l'espèce CuO se forme au cours de la synthèse et se réduit complétement aux températures étudiées.

En comparant les profils des sept matériaux synthétisés pour l'oxydation du formaldéhyde, il semble évident que la présence de cuivre dans les systèmes soit essentielle pour obtenir une conversion totale dès 200 °C. L'ajout de ZnO permet de légèrement améliorer les performances de l'oxyde de cuivre seul.

Il a également été montré que ce système binaire pouvait être efficace lorsqu'il se présentait sous la forme de deux couches d'oxydes simples en contact ou non. Cependant, l'ordre de ces couches est important puisque si le flux réactionnel traverse la couche de ZnO avant la couche de CuO, un effet inhibiteur est observé sur l'activité catalytique puisque ce matériau est moins performant que l'est l'oxyde de cuivre seul.

De plus, le fait d'utiliser un mélange contenant 50 % massique de ZnO et 50 % de CuO permet de réduire considérablement le coût du matériau par rapport au CuO seul (Tableau V-4).

Tableau V-4 : Cours des métaux utilisés lors de nos synthèses au 2 Octobre 2019 selon le London Metal Exchange [188]

Métal	Prix (US$/tonne)
Aluminium	1 697
Cuivre	5 629
Zinc	2 315

La présence d'alumine ne semble pas être favorable à l'activité catalytique puisque le système ternaire contenant approximativement 33 % de chaque oxyde est le matériau contenant du cuivre le moins actif. La réduction en température programmée a notamment mis en évidence une interaction entre l'oxyde de cuivre et l'alumine pouvant nuire à l'activité catalytique.

Il serait donc intéressant de synthétiser de nouveaux matériaux (binaires ou ternaires) en faisant varier les teneurs des différents oxydes. En effet, la présence d'aluminium permet, dans un premier temps, de réduire la taille des cristallites d'oxydes de cuivre et d'oxydes de zinc mais peut limiter l'activité catalytique de par son interaction forte avec ces derniers. Une plus faible teneur pourrait alors permettre de diminuer les tailles de cristallites ainsi que le coût du matériau sans limiter son activité catalytique.

Références bibliographiques

[1] P. J. Landrigan *et al.*, « The Lancet Commission on pollution and health », *The Lancet*, vol. 391, n° 10119, p. 462-512, févr. 2018, doi: 10.1016/S0140-6736(17)32345-0.

[2] *Directive 1999/13/CE du conseil du 11 Mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations*. 1999.

[3] J. Dewulf, H. Van Langenhove, et G. Wittmann, « Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 21, n° 9-10, p. 637-646, sept. 2002, doi: 10.1016/S0165-9936(02)00804-X.

[4] Ministère de la Transition écologique et solidaire, « Pollution de l'air : origines, situation et impacts ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/pollution-lair-origines-situation-et-impacts. [Consulté le: 28-juin-2019].

[5] CITEPA, « Composés Organiques Volatils - COV ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.citepa.org/fr/air-et-climat/polluants/aep-item/composes-organiques-volatils. [Consulté le: 28-juin-2019].

[6] *Protocole à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, de 1979, relatif à la lutte contre les émissions des composés organiques volatils ou leurs flux transfrontières*. .

[7] « CITEPA / format SECTEN - avril 2017 ».

[8] Académie des Sciences, *Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère*, vol. Rapport n°30. 1993.

[9] S. Chapman, « A theory of upper-atmospheric ozone », *Mem. R. Meteorol. Soc.*, vol. III, n° 26, p. 103-125, 1930.

[10] P. A. Leighton, *Photochemistry of Air Pollution*. New York: Elsevier, 1961.

[11] P. S. Monks, « Gas-phase radical chemistry in the troposphere », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, n° 5, p. 376, 2005, doi: 10.1039/b307982c.

[12] M. Camredon et B. Aumont, « I - L'ozone troposphérique : production/consommation et régimes chimiques », *Pollut. Atmos.*, n° 193, p. 51-60, 2007.

[13] F. I. Khan et A. Kr. Ghoshal, « Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air », *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 13, n° 6, p. 527-545, nov. 2000, doi: 10.1016/S0950-4230(00)00007-3.

[14] *LOI n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie.pdf*. .

[15] M. Hallquist *et al.*, « The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues », *Atmos Chem Phys*, p. 82, 2009.

[16] M. Derbez *et al.*, « Indoor air quality and comfort in seven newly built, energy-efficient houses in France », *Build. Environ.*, vol. 72, p. 173-187, févr. 2014, doi: 10.1016/j.buildenv.2013.10.017.

[17] ATMO Rhône-Alpes, « Campagne 2006-2008 dans les ecoles maternelles et les creches en Rhône Alpes.pdf », janv. 2009.

[18] INRS, « Fiche toxicologique aldéhyde formique et solutions aqueuses ». 2011.

[19] ANSES, « Élaboration de VTR par inhalation pour le formaldéhydeÉlaboration de VTR par inhalation pour le formaldéhyde ». févr-2018.

[20] F. P. Bouxin *et al.*, « Elucidating transfer hydrogenation mechanisms in non-catalytic lignin depolymerization », *Green Chem.*, vol. 20, n° 15, p. 3566-3580, 2018, doi: 10.1039/C7GC03239K.

[21] N. Matubayasi et M. Nakahara, « Hydrothermal reactions of formaldehyde and formic acid: Free-energy analysis of equilibrium », *J. Chem. Phys.*, vol. 122, n° 7, p. 074509, févr. 2005, doi: 10.1063/1.1849165.

[22] S. Morooka, N. Matubayasi, et M. Nakahara, « Kinetic Study on Disproportionations of C1 Aldehydes in Supercritical Water: Methanol from Formaldehyde and Formic Acid », *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, n° 14, p. 2697-2705, avr. 2007, doi: 10.1021/jp066785y.

[23] T. Salthammer, S. Mentese, et R. Marutzky, « Formaldehyde in the Indoor Environment », *Chem. Rev.*, vol. 110, n° 4, p. 2536-2572, avr. 2010, doi: 10.1021/cr800399g.

[24] R. Koppmann, Éd., « Volatile Organic Compounds in the Atmosphere », in *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2007.

[25] E. Roffael, « Volatile organic compounds and formaldehyde in nature, wood and wood based panels », *Holz Als Roh- Werkst.*, vol. 64, n° 2, p. 144-149, avr. 2006, doi: 10.1007/s00107-005-0061-0.

[26] D. Trapp *et al.*, « Isoprene and its degradation products methyl vinyl ketone, methacrolein and formaldehyde in a eucalyptus forest during the FIELDVOC'94 campaign in Portugal », *Chemosphere - Glob. Change Sci.*, vol. 3, n° 3, p. 295-307, juill. 2001, doi: 10.1016/S1465-9972(01)00012-5.

[27] T. Yoshida et I. Matsunaga, « A case study on identification of airborne organic compounds and time courses of their concentrations in the cabin of a new car for private use », *Environ. Int.*, vol. 32, n° 1, p. 58-79, janv. 2006, doi: 10.1016/j.envint.2005.04.009.

[28] P. Gustafson, L. Barregard, B. Strandberg, et G. Sällsten, « The impact of domestic wood burning on personal, indoor and outdoor levels of 1,3-butadiene, benzene, formaldehyde and acetaldehyde », *J Env. Monit*, vol. 9, n° 1, p. 23-32, 2007, doi: 10.1039/B614142K.

[29] B. Lévesque *et al.*, « Wood-burning appliances and indoor air quality », *Sci. Total Environ.*, vol. 281, n° 1-3, p. 47-62, déc. 2001, doi: 10.1016/S0048-9697(01)00834-8.

[30] J. Zhang et K. R. Smith, « Emissions of Carbonyl Compounds from Various Cookstoves in China », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 14, p. 2311-2320, juill. 1999, doi: 10.1021/es9812406.

[31] R. Fortmann, P. Kariher, et R. Clayton, « Indoor air quality: residential cooking exposures Final report », State of California Air Resources Board, Sacramento, CA, 2001.

[32] S. Lee et B. Wang, « Characteristics of emissions of air pollutants from mosquito coils and candles burning in a large environmental chamber », *Atmos. Environ.*, vol. 40, n° 12, p. 2128-2138, avr. 2006, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.11.047.

[33] R. G. Liteplo et Weltgesundheitsorganisation, Éd., *Formaldehyde*. Geneva: World Health Organization, 2002.

[34] S.-O. Baek et R. A. Jenkins, « Characterization of trace organic compounds associated with aged and diluted sidestream tobacco smoke in a controlled atmosphere—volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons », *Atmos. Environ.*, vol. 38, n° 38, p. 6583-6599, déc. 2004, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.08.016.

[35] K. E. Farsalinos, V. Voudris, A. Spyrou, et K. Poulas, « E-cigarettes emit very high formaldehyde levels only in conditions that are aversive to users: A replication study under verified realistic use conditions », *Food Chem. Toxicol.*, vol. 109, p. 90-94, nov. 2017, doi: 10.1016/j.fct.2017.08.044.

[36] W. Schober *et al.*, « Use of electronic cigarettes (e-cigarettes) impairs indoor air quality and increases FeNO levels of e-cigarette consumers », *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 217, n° 6, p. 628-637, juill. 2014, doi: 10.1016/j.ijheh.2013.11.003.

[37] S. Huang *et al.*, « Indoor formaldehyde concentrations in urban China: Preliminary study of some important influencing factors », *Sci. Total Environ.*, vol. 590-591, p. 394-405, juill. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.187.

[38] X. Pang et Y. Mu, « Characteristics of carbonyl compounds in public vehicles of Beijing city: Concentrations, sources, and personal exposures », *Atmos. Environ.*, vol. 41, n° 9, p. 1819-1824, mars 2007, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.10.057.

[39] M. Krzyzanowski, J. J. Quackenboss, et M. D. Lebowitz, « Chronic respiratory effects of indoor formaldehyde exposure », *Environ. Res.*, vol. 52, n° 2, p. 117-125, août 1990, doi: 10.1016/S0013-9351(05)80247-6.

[40] G. McGwin, J. Lienert, et J. I. Kennedy, « Formaldehyde Exposure and Asthma in Children: A Systematic Review », *Environ. Health Perspect.*, vol. 118, n° 3, p. 313-317, mars 2010, doi: 10.1289/ehp.0901143.

[41] L. Zhang, C. Steinmaus, D. A. Eastmond, X. K. Xin, et M. T. Smith, « Formaldehyde exposure and leukemia: A new meta-analysis and potential mechanisms », *Mutat. Res.*, p. 19, 2009.

[42] G. D. Nielsen et P. Wolkoff, « Cancer effects of formaldehyde: a proposal for an indoor air guideline value », *Arch. Toxicol.*, vol. 84, n° 6, p. 423-446, juin 2010, doi: 10.1007/s00204-010-0549-1.

[43] World Health Organization, Éd., *Air quality guidelines for Europe*, 2nd ed. Copenhagen: World Health Organization, Regional Office for Europe, 2000.

[44] V. J. Cogliano *et al.*, « Meeting Report: Summary of IARC Monographs on Formaldehyde, 2-Butoxyethanol, and 1-tert-Butoxy-2-Propanol », *Environ. Health Perspect.*, vol. 113, n° 9, p. 1205-1208, sept. 2005, doi: 10.1289/ehp.7542.

[45] M. Hauptmann *et al.*, « Mortality From Lymphohematopoietic Malignancies and Brain Cancer Among Embalmers Exposed to Formaldehyde », *JNCI J. Natl. Cancer Inst.*, vol. 101, n° 24, p. 1696-1708, déc. 2009, doi: 10.1093/jnci/djp416.

[46] F. Berrino *et al.*, « Occupation and Larynx and Hypopharynx Cancer: A Job-Exposure Matrix Approach in an International Case-Control Study in France, Italy, Spain and Switzerland », *Cancer Causes Control*, vol. 14, n° 3, p. 213-223, 2003.

[47] Z.-J. Zang *et al.*, « Formaldehyde Inhibits Sexual Behavior and Expression of Steroidogenic Enzymes in the Testes of Mice », *J. Sex. Med.*, vol. 14, n° 11, p. 1297-1306, nov. 2017, doi: 10.1016/j.jsxm.2017.09.001.

[48] « Travail et santé : Le formaldéhyde », INRS, 758, 2015.

[49] M. Liu, Y. Wang, Y. Wu, Z. He, et H. Wan, « “Greener” adhesives composed of urea-formaldehyde resin and cottonseed meal for wood-based composites », *J. Clean. Prod.*, vol. 187, p. 361-371, juin 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.03.239.

[50] P. L. Cloirec, « COV (composés organiques volatils) », p. 15, 2004.

[51] D. Truffier-Boutry *et al.*, « Characterization of photocatalytic paints: a relationship between the photocatalytic properties – release of nanoparticles and volatile organic compounds », *Environ. Sci. Nano*, vol. 4, n° 10, p. 1998-2009, 2017, doi: 10.1039/C7EN00467B.

[52] P. González-García, « Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, p. 1393-1414, févr. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.04.117.

[53] H. Kayser, « Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur », *Ann. Phys.*, vol. 250, n° 11, p. 450-468, 1881, doi: 10.1002/andp.18812501105.

[54] D. Bamba, « Élimination du diuron des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la côte d’ivoire : photocatalyse solaire et charbon actif de coques de noix de coco », Université de Metz ; Université de Cocody, 2007.

[55] S. Lautrette, « Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation : Application à la synthèse d’analogues de saponines et de nucléosides », Université de Limoges, 2004.

[56] J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, et M. Sánchez-Polo, « Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review », *J. Environ. Manage.*, vol. 85, n° 4, p. 833-846, déc. 2007, doi: 10.1016/j.jenvman.2007.07.031.

[57] H. Rong, Z. Ryu, J. Zheng, et Y. Zhang, « Influence of heat treatment of rayon-based activated carbon fibers on the adsorption of formaldehyde », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 261, n° 2, p. 207-212, mai 2003, doi: 10.1016/S0021-9797(03)00099-7.

[58] V. Boonamnuayvitaya, S. Sae-ung, et W. Tanthapanichakoon, « Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 42, n° 2, p. 159-168, mars 2005, doi: 10.1016/j.seppur.2004.07.007.

[59] K. J. Lee, J. Miyawaki, N. Shiratori, S.-H. Yoon, et J. Jang, « Toward an effective adsorbent for polar pollutants: Formaldehyde adsorption by activated carbon », *J. Hazard. Mater.*, vol. 260, p. 82-88, sept. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.04.049.

[60] ADEME, *Les composés organiques volatils, réduction des émissions de COV dans l’industrie*. Dunod.

[61] R. M. Barrer, « Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties », *J. Chem. Soc.*, p. 127-132, 1948.

[62] R. M. Barrer et D. W. Riley, « Sorptive and molecular-sieve properties of a new zeolitic mineral », *J. Chem. Soc.*, p. 133-143, 1948.

[63] International Zeolite Association, « Database of Zeolite Structures ». [En ligne]. Disponible sur: http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php. [Consulté le: 05-mai-2019].

[64] M. Guisnet et F. Ramôa Ribeiro, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*. Les Ulis: EDP Sciences, 2006.

[65] D. Barthomeuf et R. Beaumont, « X, Y, aluminum-deficient, and ultrastable faujasite-type zeolites: III. Catalytic activity », *J. Catal.*, vol. 30, n° 2, p. 288-297, Aout 1973.

[66] I. Jansson, S. Suárez, F. J. Garcia-Garcia, et B. Sánchez, « Zeolite–TiO_2 hybrid composites for pollutant degradation in gas phase », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 178, p. 100-107, nov. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.10.022.

[67] H. Chen, Z. Rui, X. Wang, et H. Ji, « Multifunctional Pt/ZSM-5 catalyst for complete oxidation of gaseous formaldehyde at ambient temperature », *Catal. Today*, vol. 258, p. 56-63, déc. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.03.043.

[68] « MFI.pdf ». [En ligne]. Disponible sur: http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/Atlas_pdf/MFI.pdf. [Consulté le: 07-mai-2019].

[69] T. F. Degnan, G. K. Chitnis, et P. H. Schipper, « History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 35-36, p. 245-252, avr. 2000, doi: 10.1016/S1387-1811(99)00225-5.

[70] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, et W. M. Meier, « Structure of synthetic zeolite ZSM-5 », *Nature*, vol. 272, p. 437-438, 1978.

[71] IZA, « The Pentasil Family ». [En ligne]. Disponible sur: http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/intergrowth_families/Pentasils.pdf.

[72] W. M. Meier et D. H. Olson, *Zeolites*, vol. 12. 1992.

[73] A. de Lucas, J. L. Valverde, P. Sánchez, F. Dorado, et M. J. Ramos, « Influence of the Binder on the n-Octane Hydroisomerization over Palladium-Containing Zeolite Catalysts », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, n° 26, p. 8217-8225, déc. 2004, doi: 10.1021/ie040133j.

[74] Z. Liu *et al.*, « Facile one-pot solvent-free synthesis of hierarchical ZSM-5 for methanol to gasoline conversion », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 19, p. 15816-15820, 2016, doi: 10.1039/C6RA00247A.

[75] K.-J. Kim et H.-G. Ahn, « The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 152, p. 78-83, avr. 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.11.051.

[76] J.-P. Bellat *et al.*, « Capture of formaldehyde by adsorption on nanoporous materials », *J. Hazard. Mater.*, vol. 300, p. 711-717, déc. 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.07.078.

[77] J.-P. Bellat, G. Weber, I. Bezverkhyy, et J.-F. Lamonier, « Selective adsorption of formaldehyde and water vapors in NaY and NaX zeolites », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 288, p. 109563, nov. 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109563.

[78] J. Patarin, « Nanoporous Solids: Materials for a Sustainable Development », *Adv. Mater. Res.*, vol. 324, p. 26-31, août 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.324.26.

[79] C. Zhang et H. He, « A comparative study of TiO_2 supported noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at room temperature », *Catal. Today*, vol. 126, n° 3-4, p. 345-350, août 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.06.010.

[80] C. Zhang, H. He, et K. Tanaka, « Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO2 catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 65, n° 1-2, p. 37-43, mai 2006, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.12.010.

[81] H. Chen, Z. Rui, et H. Ji, « Monolith-Like TiO_2 Nanotube Array Supported Pt Catalyst for HCHO Removal under Mild Conditions », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, n° 18, p. 7629-7636, mai 2014, doi: 10.1021/ie5004009.

[82] J. Peng et S. Wang, « Performance and characterization of supported metal catalysts for complete oxidation of formaldehyde at low temperatures », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 73, n° 3-4, p. 282-291, mai 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.12.012.

[83] C. Zhang *et al.*, « Alkali-Metal-Promoted Pt/TiO_2 Opens a More Efficient Pathway to Formaldehyde Oxidation at Ambient Temperatures », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, n° 38, p. 9628-9632, sept. 2012, doi: 10.1002/anie.201202034.

[84] L. Nie, J. Yu, X. Li, B. Cheng, G. Liu, et M. Jaroniec, « Enhanced Performance of NaOH-Modified Pt/TiO_2 toward Room Temperature Selective Oxidation of Formaldehyde », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 6, p. 2777-2783, mars 2013, doi: 10.1021/es3045949.

[85] G. Busca, J. Lamotte, J. C. Lavalley, et V. Lorenzelli, « FT-IR study of the adsorption and transformation of formaldehyde on oxide surfaces », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, n° 17, p. 5197-5202, août 1987, doi: 10.1021/ja00251a025.

[86] X. Tang, J. Chen, X. Huang, Y. Xu, et W. Shen, « Pt/MnO_x–CeO_2 catalysts for the complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 81, n° 1-2, p. 115-121, mai 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.12.007.

[87] J. Pérez-Ramírez *et al.*, « Physicochemical Characterization of Isomorphously Substituted FeZSM-5 during Activation », *J. Catal.*, vol. 207, n° 1, p. 113-126, avr. 2002, doi: 10.1006/jcat.2002.3511.

[88] J. Pérez-Ramirez *et al.*, « Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: comparison of Fe-beta and Fe-ZSM-5 », *J. Catal.*, vol. 232, n° 2, p. 318-334, juin 2005, doi: 10.1016/j.jcat.2005.03.018.

[89] H. Praliaud, « Surface and bulk properties of Cu–ZSM-5 and Cu/Al_2O_3 solids during redox treatments. Correlation with the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 16, n° 4, p. 359-374, mai 1998, doi: 10.1016/S0926-3373(97)00093-3.

[90] R. T. Obermyer, L. N. Mulay, C. Lo, M. Oskooie-Tabrizi, et V. U. S. Rao, « Magnetic, Mössbauer, and catalytic properties of the zeolite catalyst ZSM-5(Fe) », *J. Appl. Phys.*, vol. 53, n° 3, p. 2683-2685, mars 1982, doi: 10.1063/1.330966.

[91] K. Velebná, M. Horňáček, V. Jorík, P. Hudec, M. Čaplovičová, et L. Čaplovič, « The influence of molybdenum loading on activity of ZSM-5 zeolite in dehydroaromatization of methane »,

Microporous Mesoporous Mater., vol. 212, p. 146-155, août 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.04.001.

[92] E. J. M. Hensen *et al.*, « Effect of high-temperature treatment on Fe/ZSM-5 prepared by chemical vapor deposition of FeCl3I. Physicochemical characterization », *J. Catal.*, vol. 221, n° 2, p. 560-574, janv. 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2003.09.024.

[93] S. Han, K. D. Schmitt, S. E. Schramm, D. S. Shihabi, et C. D. Chang, « Evidence of zeolite-solution equilibrium for isomorphous substitution using aqueous metal fluoride complexes », *Inorganica Chim. Acta*, vol. 229, n° 1-2, p. 81–85, 1995.

[94] M. M. Diallo, S. Laforge, Y. Pouilloux, et J. Mijoin, « Influence of the preparation procedure and crystallite size of Fe-MFI zeolites in the oxidehydration of glycerol to acrolein and acrylic acid », *Catal. Commun.*, vol. 126, p. 21-25, juin 2019, doi: 10.1016/j.catcom.2019.04.014.

[95] M. M. Diallo, J. Mijoin, S. Laforge, et Y. Pouilloux, « Preparation of Fe-BEA zeolites by isomorphous substitution for oxidehydration of glycerol to acrylic acid », *Catal. Commun.*, vol. 79, p. 58-62, avr. 2016, doi: 10.1016/j.catcom.2016.03.003.

[96] B. Chen, X. Zhu, M. Crocker, Y. Wang, et C. Shi, « Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over γ-Al_2O_3 supported Au catalyst », *Catal. Commun.*, vol. 42, p. 93-97, déc. 2013, doi: 10.1016/j.catcom.2013.08.008.

[97] B. Chen, X. Zhu, Y. Wang, L. Yu, et C. Shi, « Gold stabilized on various oxide supports catalyzing formaldehyde oxidation at room temperature », *Chin. J. Catal.*, vol. 37, n° 10, p. 1729-1737, oct. 2016, doi: 10.1016/S1872-2067(16)62470-1.

[98] J. Zhang *et al.*, « Effect of Support on the Activity of Ag-based Catalysts for Formaldehyde Oxidation », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 12950, oct. 2015, doi: 10.1038/srep12950.

[99] C. Shi, B. Chen, X. Li, M. Crocker, Y. Wang, et A. Zhu, « Catalytic formaldehyde removal by "storage-oxidation" cycling process over supported silver catalysts », *Chem. Eng. J.*, vol. 200-202, p. 729-737, août 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.06.103.

[100] S. J. Park, I. Bae, I.-S. Nam, B. K. Cho, S. M. Jung, et J.-H. Lee, « Oxidation of formaldehyde over Pd/Beta catalyst », *Chem. Eng. J.*, vol. 195-196, p. 392-402, juill. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.04.028.

[101] J. Xu, Z. Qu, Y. Wang, et B. Huang, « HCHO oxidation over highly dispersed Au nanoparticles supported on mesoporous silica with superior activity and stability », *Catal. Today*, vol. 327, p. 210-219, mai 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.051.

[102] B. Chen, X. Zhu, M. Crocker, Y. Wang, et C. Shi, « FeO_x-supported gold catalysts for catalytic removal of formaldehyde at room temperature », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 154-155, p. 73-81, juill. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.02.009.

[103] G. Pang, D. Wang, Y. Zhang, C. Ma, et Z. Hao, « Catalytic activities and mechanism of formaldehyde oxidation over gold supported on MnO_2 microsphere catalysts at room temperature », *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 10, n° 3, p. 447-457, juin 2016, doi: 10.1007/s11783-015-0808-8.

[104] C. Ma, D. Wang, W. Xue, B. Dou, H. Wang, et Z. Hao, « Investigation of Formaldehyde Oxidation over Co_3O_4–CeO_2 and Au/Co_3O_4–CeO_2 Catalysts at Room Temperature: Effective Removal and

Determination of Reaction Mechanism », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, n° 8, p. 3628-3634, avr. 2011, doi: 10.1021/es104146v.

[105] B. Bai et J. Li, « Positive Effects of K^+ Ions on Three-Dimensional Mesoporous Ag/Co_3O_4 Catalyst for HCHO Oxidation », *ACS Catal.*, vol. 4, n° 8, p. 2753-2762, août 2014, doi: 10.1021/cs5006663.

[106] G. Li et L. Li, « Highly efficient formaldehyde elimination over meso-structured M/CeO_2 (M = Pd, Pt, Au and Ag) catalyst under ambient conditions », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 46, p. 36428-36433, 2015, doi: 10.1039/C5RA04928H.

[107] B.-B. Chen, C. Shi, M. Crocker, Y. Wang, et A.-M. Zhu, « Catalytic removal of formaldehyde at room temperature over supported gold catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 132-133, p. 245-255, mars 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.11.028.

[108] L. Ma, D. Wang, J. Li, B. Bai, L. Fu, et Y. Li, « Ag/CeO2 nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation », *Appl. Catal. B-Environ.*, vol. 148, p. 36-43, avr. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.10.039.

[109] L. Yu, R. Peng, L. Chen, M. Fu, J. Wu, et D. Ye, « Ag supported on CeO_2 with different morphologies for the catalytic oxidation of HCHO », *Chem. Eng. J.*, vol. 334, p. 2480-2487, févr. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.11.121.

[110] N. Bion, F. Can, X. Courtois, et D. Duprez, « Transition metal oxides for combustion and depollution processes », in *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, 2018, p. 287-353.

[111] Y. Sekine, « Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature », *Atmos. Environ.*, vol. 36, n° 35, p. 5543-5547, nov. 2002, doi: 10.1016/S1352-2310(02)00670-2.

[112] S. Selvakumar, N. Nuns, M. Trentesaux, V. S. Batra, J.-M. Giraudon, et J.-F. Lamonier, « Reaction of formaldehyde over birnessite catalyst: A combined XPS and ToF-SIMS study », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 223, p. 192-200, avr. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.05.029.

[113] L. Zhou, J. Zhang, J. He, Y. Hu, et H. Tian, « Control over the morphology and structure of manganese oxide by tuning reaction conditions and catalytic performance for formaldehyde oxidation », *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, n° 10, p. 1714-1722, oct. 2011, doi: 10.1016/j.materresbull.2011.05.039.

[114] T. Chen, H. Dou, X. Li, X. Tang, J. Li, et J. Hao, « Tunnel structure effect of manganese oxides in complete oxidation of formaldehyde », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 122, n° 1-3, p. 270-274, juin 2009, doi: 10.1016/j.micromeso.2009.03.010.

[115] J. Quiroz *et al.*, « Total Oxidation of Formaldehyde over MnOx-CeO2 Catalysts: The Effect of Acid Treatment », *ACS Catal.*, vol. 5, n° 4, p. 2260-2269, avr. 2015, doi: 10.1021/cs501879j.

[116] M. Wang, L. Zhang, W. Huang, T. Xiu, C. Zhuang, et J. Shi, « The catalytic oxidation removal of low-concentration HCHO at high space velocity by partially crystallized mesoporous MnO_x », *Chem. Eng. J.*, vol. 320, p. 667-676, juill. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.03.098.

[117] J. Wang, P. Zhang, J. Li, C. Jiang, R. Yunus, et J. Kim, « Room-Temperature Oxidation of Formaldehyde by Layered Manganese Oxide: Effect of Water », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, n° 20, p. 12372-12379, oct. 2015, doi: 10.1021/acs.est.5b02085.

[118] R. Fang *et al.*, « Effect of K^+ ions on efficient room-temperature degradation of formaldehyde over MnO_2 catalysts », *Catal. Today*, vol. 327, p. 154-160, mai 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.05.019.

[119] J. Wang, J. Li, C. Jiang, P. Zhou, P. Zhang, et J. Yu, « The effect of manganese vacancy in birnessite-type MnO_2 on room-temperature oxidation of formaldehyde in air », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 204, p. 147-155, mai 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.11.036.

[120] Z. Fan, W. Fang, Z. Zhang, M. Chen, et W. Shangguan, « Highly active rod-like Co 3 O 4 catalyst for the formaldehyde oxidation reaction », *Catal. Commun.*, vol. 103, p. 10-14, janv. 2018, doi: 10.1016/j.catcom.2017.09.003.

[121] Z. Fan, Z. Zhang, W. Fang, X. Yao, G. Zou, et W. Shangguan, « Low-temperature catalytic oxidation of formaldehyde over Co_3O_4 catalysts prepared using various precipitants », *Chin. J. Catal.*, vol. 37, n° 6, p. 947-954, juin 2016, doi: 10.1016/S1872-2067(15)61086-5.

[122] J. Deng *et al.*, « The effect of oxygen vacancies and water on HCHO catalytic oxidation over Co_3O_4 catalyst: A combination of density functional theory and microkinetic study », *Chem. Eng. J.*, vol. 355, p. 540-550, janv. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.08.195.

[123] C. Shi, Y. Wang, A. Zhu, B. Chen, et C. Au, « $Mn_xCo_{3-x}O_4$ solid solution as high-efficient catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde », *Catal. Commun.*, vol. 28, p. 18-22, nov. 2012, doi: 10.1016/j.catcom.2012.08.003.

[124] P. Liu *et al.*, « Effect of Mn substitution on the promoted formaldehyde oxidation over spinel ferrite: Catalyst characterization, performance and reaction mechanism », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, p. 476-484, mars 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.09.055.

[125] J. Wang, D. Li, P. Li, P. Zhang, Q. Xu, et J. Yu, « Layered manganese oxides for formaldehyde-oxidation at room temperature: the effect of interlayer cations », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 122, p. 100434-100442, 2015, doi: 10.1039/C5RA17018D.

[126] X. Tang *et al.*, « MnO_x–CeO_2 mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 62, n° 3-4, p. 265-273, févr. 2006, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.08.004.

[127] O. C. Bujor, S. Célérier, et S. Brunet, « New synthesis of pure $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mixed oxides ($0 \leq x \leq 1$) by an epoxide sol–gel method », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 54, n° 2, p. 220-231, mai 2010, doi: 10.1007/s10971-010-2186-9.

[128] S. Lu, F. Wang, C. Chen, F. Huang, et K. Li, « Catalytic oxidation of formaldehyde over CeO_2-Co_3O_4 catalysts », *J. Rare Earths*, vol. 35, n° 9, p. 867-874, sept. 2017, doi: 10.1016/S1002-0721(17)60988-8.

[129] M. Behrens *et al.*, « The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al2O3 Industrial Catalysts », *Science*, vol. 336, n° 6083, p. 893-897, mai 2012, doi: 10.1126/science.1219831.

[130] A. Le Valant, C. Comminges, C. Tisseraud, C. Canaff, L. Pinard, et Y. Pouilloux, « The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO_2, Part 1: Origin of active site explained by experimental studies and a sphere contact quantification model on Cu + ZnO mechanical mixtures », *J. Catal.*, vol. 324, p. 41-49, avr. 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.01.021.

[131] C. Tisseraud *et al.*, « The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO_2, Part 2: Origin of the methanol and CO selectivities explained by experimental studies and a sphere contact quantification model in randomly packed binary mixtures on Cu–ZnO coprecipitate catalysts », *J. Catal.*, vol. 330, p. 533-544, oct. 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.04.035.

[132] C. Tisseraud, C. Comminges, S. Pronier, Y. Pouilloux, et A. Le Valant, « The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis Part 3: Impact of the composition of a selective $Cu@ZnO_x$ core–shell catalyst on methanol rate explained by experimental studies and a concentric spheres model », *J. Catal.*, vol. 343, p. 106-114, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2015.12.005.

[133] S. Han, K. D. Schmitt, S. E. Schramm, D. S. Shihabi, et C. D. Chang, « Evidence of zeolite-solution equilibrium for isomorphous substitution using aqueous metal fluoride complexes », *Inorganica Chim. Acta*, vol. 229, n° 1-2, p. 81–85, 1995.

[134] M. Mounguengui Diallo, « Modifications structurelles de zéolithes : application à la déshydratation du glycerol sur zeolithes substituées par le fer », Université de Poitiers, 2015.

[135] G. M. Williams, J. Olmstead, et A. P. Breksa, « Coordination complexes of cobalt: Inorganic synthesis in the general chemistry laboratory », *J. Chem. Educ.*, vol. 66, n° 12, p. 1043, déc. 1989, doi: 10.1021/ed066p1043.

[136] O. C. Bujor, S. Célérier, et S. Brunet, « New synthesis of pure Ce x Zr1−x O2 mixed oxides (0 ≤ x ≤ 1) by an epoxide sol–gel method », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 54, n° 2, p. 220-231, mai 2010, doi: 10.1007/s10971-010-2186-9.

[137] C. Tisseraud *et al.*, « The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO 2 , Part 2: Origin of the methanol and CO selectivities explained by experimental studies and a sphere contact quantification model in randomly packed binary mixtures on Cu–ZnO coprecipitate catalysts », *J. Catal.*, vol. 330, p. 533-544, oct. 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.04.035.

[138] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n° 2, p. 309-319, févr. 1938, doi: 10.1021/ja01269a023.

[139] I. Langmuir, « THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, n° 11, p. 2221-2295, nov. 1916, doi: 10.1021/ja02268a002.

[140] M. Guinet, P. Ayrault, et J. Datka, « Acid Properties of dealuminated mordenites studied by IR Spectroscopy. 2. Concentration, Acid Strenght and Heterogeneity of OH Groups », *Pol. J. Chem.*, n° 71, p. 1455-1461, 1997.

[141] H.-J. Sedjame, « Élaboration de matériaux catalytiques pour l'élimination de polluants organiques en phase gaz », Université de Poitiers, 2013.

[142] V. Melang Me Nze, « Préparation de nouveaux matériaux pour l'élimination catalytique des composés organiques volatils », Université de Poitiers, 2016.

[143] R. Averlant, « Elimination catalytique du formaldéhyde sur oxydes de manganèse supportés ou massiques », Université de Lille, 2015.

[144] A. Oancea, B. Hanoune, C. Focsa, et B. Chazallon, « Cross Determination of the Vapor Liquid Equilibrium of Formaldehyde Aqueous Solutions by Quadrupole Mass Spectrometry and Infrared

Diode Laser Spectroscopy », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 2, p. 435-440, janv. 2009, doi: 10.1021/es8020588.

[145] J. Čejka, Éd., *Introduction to zeolite science and practice*, 3rd rev. ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2007.

[146] R. Baran, T. Grzybek, T. Onfroy, et S. Dzwigaj, « High activity of mononuclear copper present in the framework of CuSiBEA zeolites in the selective catalytic reduction of NO with NH 3 », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 226, p. 104-109, mai 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.11.065.

[147] R. Baran, J.-M. Krafft, T. Onfroy, T. Grzybek, et S. Dzwigaj, « Influence of the nature and environment of cobalt on the catalytic activity of Co-BEA zeolites in selective catalytic reduction of NO with ammonia », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 225, p. 515-523, mai 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.12.061.

[148] R. Baran, L. Valentin, J.-M. Krafft, T. Grzybek, P. Glatzel, et S. Dzwigaj, « Influence of the nature and environment of manganese in Mn-BEA zeolites on NO conversion in selective catalytic reduction with ammonia », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, n° 21, p. 13553-13561, 2017, doi: 10.1039/C7CP02096A.

[149] G. F. Ghesti, J. L. de Macedo, V. C. I. Parente, J. A. Dias, et S. C. L. Dias, « Investigation of pyridine sorption in USY and Ce/USY zeolites by liquid phase microcalorimetry and thermogravimetry studies », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 100, n° 1-3, p. 27-34, mars 2007, doi: 10.1016/j.micromeso.2006.10.005.

[150] T. Salthammer, « Formaldehyde sources, formaldehyde concentrations and air exchange rates in European housings », *Build. Environ.*, vol. 150, p. 219-232, mars 2019, doi: 10.1016/j.buildenv.2018.12.042.

[151] T. Salthammer, S. Mentese, et R. Marutzky, « Formaldehyde in the Indoor Environment », *Chem. Rev.*, vol. 110, n° 4, p. 2536-2572, avr. 2010, doi: 10.1021/cr800399g.

[152] H. Chen, Z. Rui, X. Wang, et H. Ji, « Multifunctional Pt/ZSM-5 catalyst for complete oxidation of gaseous formaldehyde at ambient temperature », *Catal. Today*, vol. 258, p. 56-63, déc. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.03.043.

[153] D. Vovchok *et al.*, « Location and chemical speciation of Cu in ZSM-5 during the water-gas shift reaction », *Catal. Today*, vol. 323, p. 216-224, févr. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.07.049.

[154] T. Regina Oliveira de Souza, S. Modesto de Oliveira Brito, et H. Martins Carvalho Andrade, « Zeolite catalysts for the water gas shift reaction », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 178, n° 1, p. 7-15, mars 1999, doi: 10.1016/S0926-860X(98)00280-4.

[155] H.-F. Wang, X.-Q. Gong, Y.-L. Guo, Y. Guo, G. Z. Lu, et P. Hu, « A Model to Understand the Oxygen Vacancy Formation in Zr-Doped CeO $_2$: Electrostatic Interaction and Structural Relaxation », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 23, p. 10229-10232, juin 2009, doi: 10.1021/jp900942a.

[156] Z. Zhang, Z. Jiang, et W. Shangguan, « Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review », *Catal. Today*, vol. 264, p. 270-278, avr. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.10.040.

[157] F. Fally *et al.*, « Modification of the oxygen storage capacity of CeO_2–ZrO_2 mixed oxides after redox cycling aging », *Catal. Today*, vol. 59, n° 3-4, p. 373-386, juin 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00302-3.

[158] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, et T. Yokoyama, Éd., *Nanoparticle technology handbook*, 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2012.

[159] Y. Goto, A. Morikawa, M. Iwasaki, M. Miura, et T. Tanabe, « Enhanced oxygen storage capacity of cation-ordered cerium–zirconium oxide induced by titanium substitution », *Chem. Commun.*, vol. 54, n° 28, p. 3528-3531, 2018, doi: 10.1039/C8CC01308J.

[160] H.-F. Wang, Y.-L. Guo, G.-Z. Lu, et P. Hu, « Maximizing the Localized Relaxation: The Origin of the Outstanding Oxygen Storage Capacity of κ-$Ce_2Zr_2O_8$ », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, n° 44, p. 8289-8292, oct. 2009, doi: 10.1002/anie.200903907.

[161] Z. Gu *et al.*, « Enhanced reducibility and redox stability of Fe_2O_3 in the presence of CeO_2 nanoparticles », *RSC Adv*, vol. 4, n° 88, p. 47191-47199, 2014, doi: 10.1039/C4RA06715K.

[162] R. L. Oliveira, I. G. Bitencourt, et F. B. Passos, « Partial oxidation of methane to syngas on Rh/Al_2O_3 and Rh/Ce-ZrO_2 catalysts », *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 24, n° 1, p. 68-75, janv. 2013, doi: 10.1590/S0103-50532013000100010.

[163] C. Bozo, N. Guilhaume, E. Garbowski, et M. Primet, « Combustion of methane on CeO_2–ZrO_2 based catalysts », *Catal. Today*, vol. 59, n° 1-2, p. 33-45, juin 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00270-4.

[164] Q.-F. Deng, T.-Z. Ren, B. Agula, Y. Liu, et Z.-Y. Yuan, « Mesoporous Ce_x $Zr_{1-x}O_2$ solid solutions supported CuO nanocatalysts for toluene total oxidation », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, n° 5, p. 3303-3312, sept. 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.12.012.

[165] S. Hosseini, A. Niaei, et D. Salari, « Preparation and characterization of nano- and non-nanoscale Co_3O_4 spinels obtained from different methods and study of their performance in combustion of aromatics from polluted air-A comparison with Pt/γ-Al_2O_3 performance », *J. Environ. Sci. Health Part A*, vol. 47, n° 12, p. 1728-1732, oct. 2012, doi: 10.1080/10934529.2012.689184.

[166] B. Solsona, T. E. Davies, T. Garcia, I. Vázquez, A. Dejoz, et S. H. Taylor, « Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 84, n° 1-2, p. 176-184, oct. 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.03.021.

[167] N. Wang, W. Chu, L. Huang, et T. Zhang, « Effects of Ce/Zr ratio on the structure and performances of Co-$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ catalysts for carbon dioxide reforming of methane », *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 19, n° 2, p. 117-122, mars 2010, doi: 10.1016/S1003-9953(09)60055-4.

[168] X. Zhang, Z. Wei, Q. Guo, et H. Tian, « Kinetics of sodium borohydride hydrolysis catalyzed via carbon nanosheets supported Zr/Co », *J. Power Sources*, vol. 231, p. 190-196, juin 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.008.

[169] R. Kang *et al.*, « Sol-gel enhanced mesoporous Cu-Ce-Zr catalyst for toluene oxidation », *Combust. Sci. Technol.*, vol. 190, n° 5, p. 878-892, mai 2018, doi: 10.1080/00102202.2017.1416360.

[170] G. Zhou, H. Lan, T. Gao, et H. Xie, « Influence of Ce/Cu ratio on the performance of ordered mesoporous CeCu composite oxide catalysts », *Chem. Eng. J.*, vol. 246, p. 53-63, juin 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.02.059.

[171] M. Ai, « The reaction of formaldehyde on various metal oxide catalysts », *J. Catal.*, vol. 83, n° 1, p. 141-150, sept. 1983, doi: 10.1016/0021-9517(83)90037-4.

[172] E. L. Kunkes, F. Studt, F. Abild-Pedersen, R. Schlögl, et M. Behrens, « Hydrogenation of CO2 to methanol and CO on Cu/ZnO/Al_2O_3: Is there a common intermediate or not? », *J. Catal.*, vol. 328, p. 43-48, août 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2014.12.016.

[173] A. Bansode et A. Urakawa, « Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products », *J. Catal.*, vol. 309, p. 66-70, janv. 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2013.09.005.

[174] C. Tisseraud, C. Comminges, A. Habrioux, S. Pronier, Y. Pouilloux, et A. Le Valant, « Cu-ZnO catalysts for CO 2 hydrogenation to methanol: Morphology change induced by ZnO lixiviation and its impact on the active phase formation », *Mol. Catal.*, vol. 446, p. 98-105, févr. 2018, doi: 10.1016/j.mcat.2017.12.036.

[175] A. Le Valant, C. Comminges, C. Tisseraud, C. Canaff, L. Pinard, et Y. Pouilloux, « The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO 2 , Part 1: Origin of active site explained by experimental studies and a sphere contact quantification model on Cu + ZnO mechanical mixtures », *J. Catal.*, vol. 324, p. 41-49, avr. 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.01.021.

[176] C. Tisseraud *et al.*, « The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO 2 , Part 2: Origin of the methanol and CO selectivities explained by experimental studies and a sphere contact quantification model in randomly packed binary mixtures on Cu–ZnO coprecipitate catalysts », *J. Catal.*, vol. 330, p. 533-544, oct. 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.04.035.

[177] C. Tisseraud, C. Comminges, S. Pronier, Y. Pouilloux, et A. Le Valant, « The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis Part 3: Impact of the composition of a selective Cu@ZnO x core–shell catalyst on methanol rate explained by experimental studies and a concentric spheres model », *J. Catal.*, vol. 343, p. 106-114, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2015.12.005.

[178] R. Shokrani, M. Haghighi, N. Jodeiri, H. Ajamein, et M. Abdollahifar, « Fuel cell grade hydrogen production via methanol steam reforming over CuO/ZnO/Al_2O_3 nanocatalyst with various oxide ratios synthesized via urea-nitrates combustion method », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 25, p. 13141-13155, août 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.06.048.

[179] J.-D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, et B. S. Clausen, « In Situ Investigations of Structural Changes in Cu/ZnO Catalysts », *J. Catal.*, vol. 194, n° 2, p. 452-460, sept. 2000, doi: 10.1006/jcat.2000.2930.

[180] Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, T. Uchijima, et J. Nakamura, « The synergy between Cu and ZnO in methanol synthesis catalysts », *Catal. Lett.*, vol. 38, n° 3-4, p. 157-163, 1996, doi: 10.1007/BF00806562.

[181] X.-M. Liu, G. Q. Lu, Z.-F. Yan, et J. Beltramini, « Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO_2 », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, n° 25, p. 6518-6530, déc. 2003, doi: 10.1021/ie020979s.

[182] S. Fujita, S. Moribe, Y. Kanamori, M. Kakudate, et N. Takezawa, « Preparation of a coprecipitated Cu/ZnO catalyst for the methanol synthesis from CO2 — effects of the calcination and reduction conditions on the catalytic performance », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 207, n° 1-2, p. 121-128, févr. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00616-5.

[183] S. Ledakowicz, L. Nowicki, J. Petera, J. Nizioł, P. Kowalik, et A. Gołębiowski, « Kinetic characterisation of catalysts for methanol synthesis », *Chem. Process Eng.*, vol. 34, n° 4, p. 497-506, déc. 2013, doi: 10.2478/cpe-2013-0040.

[184] I. Melian-Cabrera, M. Lopez Granados, et J. L. G. Fierro, « Reverse Topotactic Transformation of a Cu–Zn–Al Catalyst during Wet Pd Impregnation: Relevance for the Performance in Methanol Synthesis from CO_2/H_2 Mixtures », *J. Catal.*, n° 210, p. 273-284, 2002, doi: 10.1006/jcat.2002.3676.

[185] C. Yang, Z. Ma, N. Zhao, W. Wei, T. Hu, et Y. Sun, « Methanol synthesis from CO_2-rich syngas over a ZrO_2 doped CuZnO catalyst », *Catal. Today*, vol. 115, n° 1-4, p. 222-227, juin 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.02.077.

[186] R. Zhou, T. Yu, X. Jiang, F. Chen, et X. Zheng, « Temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption studies of CuOrZrO_2 catalysts », p. 8, 1999.

[187] M. Richard, F. Can, D. Duprez, S. Gil, A. Giroir-Fendler, et N. Bion, « Remarkable Enhancement of O_2 Activation on Yttrium-Stabilized Zirconia Surface in a Dual Catalyst Bed », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, n° 42, p. 11342-11345, oct. 2014, doi: 10.1002/anie.201403921.

[188] « London Metal Exchange ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.lme.com/. [Consulté le: 03-oct-2019].

Conclusions et perspectives

Le but de ce travail de thèse était principalement d'étudier l'effet de catalyseurs contenant des métaux de transition pour la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde en atmosphère humide. En effet, les catalyseurs les plus actifs dans la littérature sont bien souvent des matériaux contenant des métaux nobles tels que le platine. Ces dernières années, de nombreuses études font état de l'utilisation de matériaux compétitifs à base de métaux de transition comme des oxydes de manganèse pour citer la famille de catalyseurs la plus représentée.

Dans un premier temps, il avait été choisi d'étudier l'impact sur l'activité catalytique d'une zéolithe de type H-ZSM5, de l'insertion de cobalt, de fer, de cérium ou de manganèse au sein de la charpente zéolithique après une substitution isomorphe de 15 % de l'aluminium de structure. Cette modification post-synthèse réalisée en milieu NH_4F a en effet intégré ces éléments dans la charpente du matériau. Les analyses DRX nous ont alors permis de vérifier qu'aucune modification de structure apparente n'avait lieu ainsi qu'aucune insertion de nouvelle phase cristalline. Cette première observation montrant que la structure du matériau de départ a été préservée et que le traitement utilisé semblait bien adapté était donc intéressante. Cependant, une insertion d'oxyde dans les pores du matériau parent n'était pas à exclure. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K ont montré que la surface spécifique de la zéolithe mère n'était pas affectée par le traitement infligé à cette dernière confirmant que les pores du matériau n'étaient pas obstrués. Le suivi infra-rouge d'adsorption et de thermodésorption de pyridine sur des pastilles de catalyseurs ont toutefois montré l'apparition de nouvelles espèces acides de Lewis sur certains matériaux substitués. La phase d'évaluation des performances en oxydation catalytique du formaldéhyde a été réalisée sur 280 mg de matériau mélangé à 2 g de carborundum avec un débit total d'air reconstitué de 140 $mL.min^{-1}$ contenant 700 ppm de formaldéhyde et 2,5 % d'eau. L'activité du matériau a alors été suivie de 50 °C à 500 °C avec une rampe de 1 $°C.min^{-1}$. Les résultats ont montré que l'ajout d'une faible quantité d'un métal de transition (de l'ordre de 0,5 % massique et jusqu'à 1,2 % dans le cas de l'ajout de cérium) a permis d'améliorer très nettement l'activité catalytique. En effet, alors que la zéolithe mère n'atteignait que 70 % de conversion du formaldéhyde à 500 °C, les zéolithes substituées ont toutes atteint une conversion totale à des températures plus faibles à l'exception de l'échantillon au cobalt qui n'a pas dépassé les 93 % de conversion à 500 °C. L'ajout de manganèse s'est notamment démarqué puisque 90 % du formaldéhyde a été converti à 307 °C alors que les températures nécessaires pour transformer seulement 50 % de formaldéhyde étaient respectivement de 353 °C, 367 °C et 400 °C pour les matériaux au fer, cérium ou cobalt dans les conditions expérimentales choisies. Les évolutions des rendements en méthanol et en acide formique aux faibles températures semblaient indiquer que le formaldéhyde avait subi en premier lieu une dismutation selon une réaction de type Cannizzaro avant

que ces espèces intermédiaires ne soient oxydées ou décomposées. Cependant, ces matériaux ne permettent pas d'atteindre une sélectivité totale en CO_2 même aux conversions les plus élevées.

Bien que les résultats obtenus dans le chapitre III soient encourageant puisque des améliorations de l'activité ainsi que de la sélectivité ont pu être observé après l'insertion de métaux de transition dans la charpente zéolithique, les performances obtenues ne permettent pas de concurrencer les matériaux à base de métaux nobles. Il a donc été choisi, dans le chapitre IV d'étudier une toute autre famille de matériaux. En effet, l'intérêt ici, s'est plus particulièrement porté sur des matériaux synthétisés par une méthode sol-gel par voie époxyde de type cérine-zircone dans lesquels une partie de ces éléments sont remplacés par des métaux de transition. Le but de synthétiser ces matériaux était de coupler la capacité à stocker et déstocker l'oxygène que peuvent présenter des matériaux de type cérine-zircone aux propriétés redox apportées par les métaux de transition. Les matériaux de formule globale $Ce_xZr_xM_{(1-2x)}O_Y$ ont été synthétisés avec des valeurs de x de 0,1, 0,2 ou 0,33 et où M était du cobalt, du cuivre, du fer ou du manganèse. Les analyses DRX et les clichés de microscopie réalisés sur ces matériaux ont montré que les échantillons n'étaient pas homogènes. En effet, avec l'ajout d'un métal de transition lors de la synthèse, la formation de plusieurs phases (riches en Ce, en Zr ou en élément M) semblait être favorisée aux dépens d'une seule phase mixte. Des matériaux de références ont également été synthétisés à savoir CeO_2, ZrO_2 et $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$. Afin d'évaluer les performances catalytiques en oxydation du formaldéhyde, les conditions expérimentales ont par ailleurs été modifiées au cours de ce chapitre. En effet, les conditions précédentes entrainaient des conversions totales dès la température ambiante pour tous les échantillons rendant impossible toute comparaison. La masse de catalyseur utilisée était ici de 50 mg pour un débit de flux réactionnel de 70 $mL.min^{-1}$ d'air reconstitué contenant 100 ppm de formaldéhyde et 5 à 7 % d'eau. L'évaluation de l'activité catalytique a été mesurée entre 50 °C et 350 °C en réalisant des paliers de température d'une heure tous les 20 °C. Les expériences sur les trois matériaux de référence ont dans un premier temps montré l'intérêt de coupler les oxydes de cérium et de zirconium puisque l'activité de $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ était légèrement plus intéressante que CeO_2 alors que la quantité de cérium dans le matériau est beaucoup moins importante. En revanche l'utilisation de ZrO_2 ne permettait pas d'atteindre une conversion totale à 350 °C. Lors de cette étude, l'ajout de propriétés redox apportées par l'addition de métaux de transition a permis d'améliorer légèrement l'activité des matériaux, mais surtout d'augmenter les sélectivités en CO_2. Le métal de transition le plus intéressant dans ces matériaux semblait être le cuivre permettant d'abaisser les T_{90} entre 204 °C et 216 °C avec des rendements en CO_2 compris entre 73 % et 80 % tandis que le $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ présentait un T_{90} de 247 °C avec un rendement en CO_2 de 54 %. Cependant, lors de ces évaluations, les présences de méthanol et d'acide formique en quantités non-similaires (contrairement aux observations faites dans l'étude sur

les zéolithes) nous ont poussés à rechercher des explications autres qu'une dismutation selon la réaction de type Cannizzaro. En effet, il avait été supposé dans le chapitre précédent que cette réaction pouvait avoir lieu puisque ces deux produits se formaient en proportions quasi identiques. Dans l'étude de ces nouveaux matériaux, la formation de méthanol en quantité plus importante que l'acide formique combinée à l'absence de CO ou CO_2 à ces températures tendent à montrer que cette dismutation n'a pas lieu et nous à pousser à trouver une nouvelle explication à la présence du méthanol qui se trouve être un produit de réduction du formaldéhyde. La bibliographie faisant état de la formation de produits de réaction similaires induits par la formation de formiate de méthyle, nous avons réalisé des analyses chromatographiques en phase gaz couplées à la spectrométrie de masse du mélange réactionnel. Cette étude spécifique a mis en évidence la présence de formiate de méthyle et de méthanol dans le flux gazeux après son passage à travers les matériaux étudiés. Ces résultats ont alors permis de confirmer, dans nos conditions, le schéma réactionnel proposé par M. Ai (Figure 0-1).

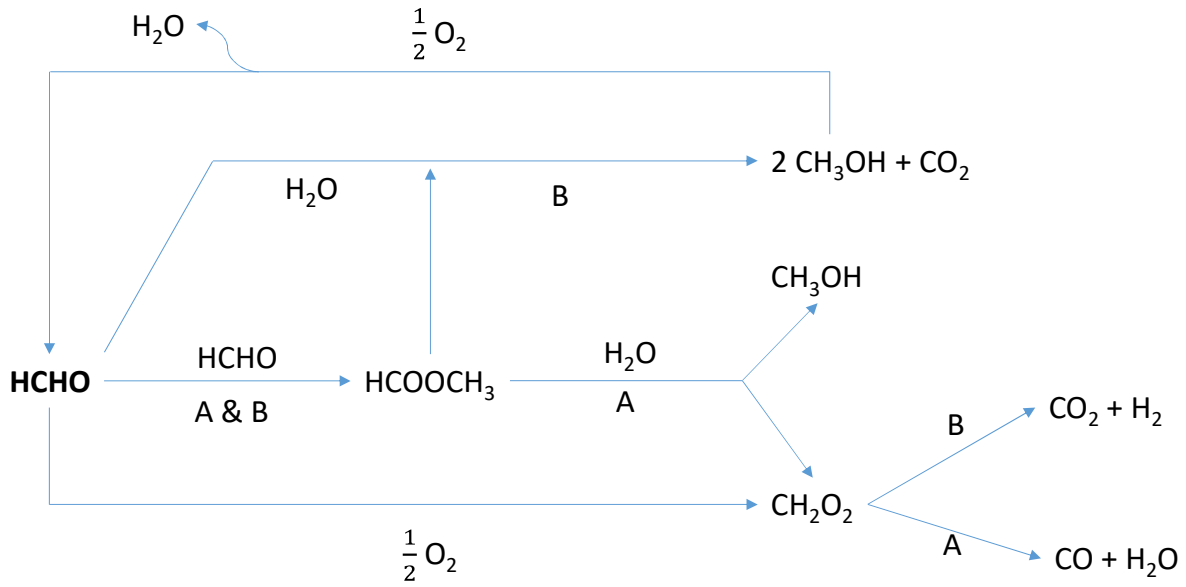


Figure 0-1 : Schéma réactionnel proposé par M. Ai expliquant les réactions pouvant avoir lieu lors de l'oxydation du formaldéhyde

Le cuivre semble apporter des propriétés intéressantes à ces matériaux, c'est pour cela que nous avons décidé d'utiliser des solides à base d'oxydes de cuivre proches des matériaux utilisés pour la réaction d'hydrogénation du CO_2 en méthanol. En effet, une étude un peu plus exploratoire a alors été menée sur sept catalyseurs supplémentaires. Parmi eux, trois oxydes simples (CuO, ZnO et Al_2O_3), trois systèmes binaires (CuO-ZnO, CuO-Al_2O_3 et ZnO-Al_2O_3) ainsi qu'un catalyseur ternaire (CuO-ZnO-Al_2O_3) synthétisés par coprécipitation avec des répartitions massiques équivalentes entre chacun des oxydes lorsqu'il ne s'agit pas d'oxydes monométalliques. Les analyses DRX ainsi que les études de réductibilité des matériaux ont confirmé les compositions attendues à savoir CuO, ZnO et Al_2O_3 mais

également que la combinaison de ces oxydes pouvaient permettre une diminution des tailles moyennes des cristallites. L'étape d'évaluation des performances catalytiques s'est faite dans les mêmes conditions expérimentales que dans le chapitre traitant de matériaux de type $Ce_xZr_xM_{(1-2x)}O_y$. La présence d'oxyde de cuivre a été mise en évidence comme l'élément clé de cette famille de matériaux. L'intérêt non négligeable de ces matériaux réside dans le fait qu'ils soient extrêmement sélectifs en CO_2 puisque mise à part quelques traces de méthanol, aucune formation d'acide formique ou de CO n'ont été observées excepté sur l'alumine seule et sur le système binaire sans cuivre dans lesquels une légère production de CO a été observée dès 225 °C. Par ailleurs, la combinaison de l'oxyde de zinc et du CuO a permis d'améliorer l'activité catalytique de l'oxyde de cuivre seul. Il a donc été décidé de réaliser quelques expériences d'oxydation catalytique du formaldéhyde supplémentaires. Ces dernières ont été réalisées en comparant les activités catalytiques du système binaire CuO-ZnO sous différentes formes à savoir : le système coprécipité, un mélange mécanique équimassique des 2 oxydes simples ainsi que des expériences en double lit en faisant varier l'ordre de ceux-ci. Ces expériences complémentaires ont mis en évidence l'importance que peut avoir la structure du lit catalytique. En effet, si toutes ces expériences avec des systèmes CuO-ZnO différents ont montré des activités quasi-similaires, l'échantillon placé en double lit dans lequel ZnO est l'oxyde rencontré en premier par le flux réactionnel suivi du CuO présente une activité plus faible. En conclusion, ces systèmes semblent donc être intéressants d'un point de vue catalytique mais le sont également d'un point de vue économique.

Ce travail a montré l'intérêt des catalyseurs contenant des métaux non nobles pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde. Chaque famille étudiée a présenté des particularités, que ce soit au niveau des sélectivités ou des rendements. Les matériaux à base de CeO_2-ZrO_2 étaient particulièrement actifs mais assez peu sélectifs en CO_2 puisque d'autres produits de réaction ont également pu être observés. Ces produits, rarement observés dans les autres travaux de la littérature, car non mesurés, se sont révélés particulièrement intéressants pour mettre en évidence le schéma réactionnel. Quant aux échantillons à base de CuO, ZnO et Al_2O_3, ils se sont finalement révélés attractifs puisque très actifs et sélectifs en CO_2. Une bonne place est donc laissée aux améliorations possibles de ces échantillons pour parvenir à concurrencer les métaux nobles.

Dans le cas de catalyseurs à base de la zéolithe H-ZSM5, il pourrait être intéressant d'étudier l'influence d'une substitution plus importante. En effet, en choisissant des zéolithes contenant une quantité d'aluminium plus importante, la substitution par un métal de transition pourrait se faire en plus grande quantité. L'effet de la nature du matériau parent pourrait également être un élément clé pour son activité.

Dans l'étude des catalyseurs à base de cérine-zircone, il pourrait être intéressant d'optimiser au maximum les conditions de synthèse. En effet, de nombreux points d'amélioration peuvent être proposés tels que l'ajout d'une étape de rinçage permettant d'éliminer au maximum les chlorures résiduels, l'utilisation de différents sels précurseurs, une modification des températures de calcination ou encore l'application d'une calcination sous atmosphère humide. Des caractérisations des propriétés acides et/ou basiques des matériaux pourraient également permettre de confirmer plus précisément le schéma réactionnel proposé par M. Ai. Des tests réalisés sur des oxydes simples ayant subi des mélanges mécaniques pourraient également être envisageables afin d'obtenir des informations sur l'influence des interactions entre les différentes phases présentes dans ces matériaux hétérogènes.

Dans le cas des matériaux à base de CuO, si une partie de l'oxyde de cuivre peut être remplacée par des matériaux moins onéreux tels que l'oxyde de zinc ou l'aluminium sans en affecter les performances catalytiques, il serait alors intéressant de trouver la composition idéale permettant d'obtenir l'activité la plus importante à combiner à un coût moindre. Pour cela, de nombreux matériaux contenant des teneurs en différents oxydes variables pourraient être synthétisés et testés. La confection de systèmes catalytiques à plusieurs lits semble également être une voie intéressante à explorer. Une étude cinétique pourrait alors être intéressante sur les systèmes simples, binaires mais également en double lits afin d'apporter des réponses sur les différences d'activité pour la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde.

Pour l'ensemble des matériaux, la stabilité sous une atmosphère humide pourrait également être étudiée. En effet, la littérature a de nombreuses fois mis en évidence une désactivation des catalyseurs en présence d'humidité dans le milieu réactionnel.

Toutes ces observations laissent à penser que la catalyse de dépollution sans métaux nobles a de l'avenir et que de nombreuses voies peuvent être explorées pour peut-être trouver le matériau capable de résoudre les problèmes de pollution de l'air à moindre coût.

Résumé : La pollution de l'air (intérieur et extérieur) est considérée comme responsable de 7 millions de morts prématurées en 2015. Les composés organiques volatils sont l'une des plus grandes familles de polluants. Parmi eux, le formaldéhyde peut se retrouver en quantité non négligeable dans des espaces clos suite à des phénomènes de combustion, par relargage des plastiques, meubles en bois, produits d'entretien ou encore matériaux isolants. Dans le but de remplacer les métaux nobles, à l'activité très élevée mais dont le coût et la rareté sont des freins à leur utilisation, l'étude de 3 familles de matériaux a été abordée au cours de ce travail. Dans un premier temps, l'utilisation de zéolithes de type H-ZSM5 modifiée par substitution isomorphe post synthèse semblait être une solution intéressante de par les propriétés adsorbantes du matériau parent d'une part et d'autre part grâce à la fonction oxydante apportée par la présence de nouveaux éléments tels que le cobalt, le fer, le manganèse ou encore le cérium. Cependant, les activités catalytiques observées étaient bien loin des performances observées sur des échantillons contenant des métaux nobles. Un second volet de cette étude concernait les matériaux à base d'oxydes de cérium qui semblaient également être de bons candidats pour des réactions d'oxydation du fait de leur capacité à stocker et déstocker de l'oxygène. Le matériau le plus actif pour la réaction d'oxydation du formaldéhyde était celui contenant du cuivre. La principale amélioration a résidé dans la sélectivité de la réaction. En effet, le dopage par ces métaux de transition conduit principalement à la formation de CO_2 accompagné d'acide formique, de CO mais également d'un produit de réduction, le méthanol, conduisant à confirmer l'une des rares études présente sur le sujet dans la littérature. Enfin, des études antérieures ayant mis en évidence l'existence d'un effet de synergie dans des matériaux de type Cu-ZnO-Al_2O_3 pour la réaction d'hydrogénation du CO_2 en méthanol, une partie plus exploratoire a alors été dédiée à l'étude de solides similaires dans la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde. Il a pu être observé que les matériaux contenant de l'oxyde de cuivre permettaient d'obtenir les meilleures activités catalytiques tout en évitant la formation de co-produits de réaction indésirables.

Mots clés : Oxydation, Formaldéhyde, Catalyse, métaux de transition, Dépollution, COV

Abstract: Air pollution (indoor and outdoor) was considered responsible for 7 million premature deaths in 2015. Volatile organic compounds are one of the largest families of pollutants. Among them, formaldehyde can be found in significant amounts in confined spaces following combustion phenomena, from plastics, wooden furniture, cleaning products or insulating materials. In order to replace noble metals, whose activity is very high but whose cost and rarity are obstacles to their use, the performances of 3 families of materials were discussed during this work. At first, the use of zeolites of the H-ZSM5 type modified by post synthesis isomorphic substitution seemed to be an interesting solution due to the adsorbent properties of the parent material on the one hand and on the other hand thanks to the oxidative function provided by the presence of new elements such as cobalt, iron, manganese or even cerium. However, the catalytic activities observed were far from the performance observed on samples containing noble metals. A second part of this study concerned materials based on cerium oxides which also seemed to be good candidates for oxidation reactions due to their ability to store and remove oxygen. The most active material for the oxidation reaction of formaldehyde was copper-containing material. The main improvement was the selectivity of the reaction. Indeed, doping with these transition metals mainly leads to the formation of CO_2 while forming formic acid and CO, but also to reduction product, methanol, which confirms one of the few studies on the subject in the literature. Finally, previous studies having shown the existence of a synergistic effect in Cu-ZnO-Al_2O_3 materials for the hydrogenation reaction of CO_2 to methanol, a more exploratory part was then dedicated to the study of similar solids in the catalytic oxidation reaction of formaldehyde. It has been observed that materials containing copper oxide provide the best catalytic activities while avoiding the formation of undesirable reaction co-products.

Keywords : Oxidation, Formaldehyde, Catalysis, Transition metal, Remediation, VOC