



**HAL**  
open science

# Etude de l'oxydation catalytique de Composés Organiques Volatils Oxygénés

Mariebelle Tannous

► **To cite this version:**

Mariebelle Tannous. Etude de l'oxydation catalytique de Composés Organiques Volatils Oxygénés. Chimie analytique. Université du Littoral Côte d'Opale, 2023. Français. NNT : 2023DUNK0693 . tel-04555730

**HAL Id: tel-04555730**

**<https://theses.hal.science/tel-04555730>**

Submitted on 23 Apr 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# Thèse de Doctorat

*Mention : Chimie*

*Spécialité : Chimie théorique, physique, analytique*

présentée à l'*Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)*

de l'**Université du Littoral Côte d'Opale**

par

**Mariebelle Tannous**

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale

***Etude de l'oxydation catalytique des Composés Organiques Volatils Oxygénés***

Soutenue le 08 Décembre 2023, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

**M. S. Royer, Professeur, Université de Lille**

**M<sup>me</sup> M. Labaki, Professeur, Université Libanaise**

**M. B. Louis, Directeur de Recherches, CNRS Strasbourg**

**M<sup>me</sup> S. Ivanova, Professeur, Université de Séville**

**M. R. Cousin, Professeur, ULCO**

**M. C. Poupin, Maître de Conférences, ULCO**

**Président de jury**

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Examineur**

**Directeur**

**Co-encadrant**





# Remerciements

Les travaux de cette thèse ont été réalisés au sein de l'Unité de Chimie Environnementale et d'Interactions sur le Vivant (UCEIV) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO). Ainsi, je tiens tout d'abord à remercier les financeurs de la thèse : la Région Hauts de France et le Pôle Métropolitain de la Côte d'Opale (PMCO). Ensuite, je remercie Monsieur **Stéphane SIFFERT**, directeur de l'UCEIV, pour son accueil au sein du laboratoire.

Je remercie mon directeur de thèse **Renaud COUSIN** et mon encadrant **Christophe POUPIN** pour leur soutien pendant trois ans, pour leur aide et pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture et à la correction du manuscrit. Renaud, merci pour ton implication, tes conseils et tes encouragements. Christophe, merci pour ta gentillesse, ta disponibilité, ta patience et pour tes idées durant ces trois années qui ont permis à cette thèse de se développer.

Je remercie Madame **Madona LABAKI** de l'Université Libanaise et Monsieur **Benoît LOUIS** de l'Université de Strasbourg de m'avoir fait l'honneur d'en être rapporteurs.

Je remercie également Monsieur **Sébastien ROYER** de l'Université de Lille et Madame **Svetlana IVANOVA** de l'Université de Séville pour leur intérêt et leur suivi de mon travail, ainsi que pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je souhaite également remercier Monsieur **François DEVRED** de l'Université de Louvain pour les analyses SPX.

Au sein de l'équipe "Traitement catalytique et énergie propre (TCEP)" de l'UCEIV, je tiens à remercier Monsieur **Cédric GENNEQUIN** pour ses encouragements et Madame **Carmen CIOTONEA** pour son aide constante et son amitié. Un merci particulier à Madame **Lucette TIDAHY** pour sa générosité et son amitié tout au long de ces trois années. Merci de toujours prendre soin de nous.

J'aimerais également exprimer ma gratitude à Monsieur **Lilian OLIVET**, ancien postdoc de l'équipe TCEP, pour son aide dans la mise en place du test catalytique. Je tiens à remercier Monsieur **Charf Eddine BOUNKOUTA**, postdoc de l'équipe TCEP qui a contribué de manière significative à la rédaction de l'article, pour ses conseils, son soutien et les discussions dynamiques que nous avons partagées.

Merci à tous ceux qui ont fait partie de mon voyage ; **Bertha, Tatiana, Erika, Muriel, Rebecca, Mehdi, Charaf, Sharad, Madan, Aida, Thamy, Ines, Abir, Myriam, Layla, Nour, Mireille,**

*Pedro, Mihaela, Lamia, Marc, Sara...* Merci pour tous les beaux moments que nous avons passés ensemble.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes collègues de bureau avec qui j'ai partagé des moments inoubliables, des rires et des larmes : *Manon, Caroline et Michel*. Merci pour votre gentillesse et votre soutien tout au long de cette thèse.

Un grand merci à un ami qui m'a accompagné tout au long de ces trois années. *Michel*, ton soutien infini, tes encouragements constants dans les moments de doute, m'ont permis de surmonter les défis de ces trois années. Je te remercie pour tous les moments que nous avons partagés. Sans toi, les obstacles de cette thèse m'auraient semblé insurmontables.

Je tiens également à remercier *Hamed* pour son amitié, qui a été un élément indispensable de ce parcours. Je te suis profondément reconnaissante pour ta précieuse présence à chaque étape du chemin, tes encouragements et le réconfort que tu m'as apportée dans les moments difficiles.

Mes remerciements les plus profonds vont à ma famille *Maman, Papa, Joujou et Maroun*. Votre soutien, vos encouragements et votre amour ont été la force motrice de chaque page de cette thèse. Votre foi en mes capacités et votre compréhension dans les moments difficiles ont été ma plus grande source de motivation. Cet accomplissement est autant le vôtre que le mien, et je vous suis profondément reconnaissante pour tous les efforts que vous avez réalisés pour le rendre possible. Merci, *Maman et Papa*, d'être ma source d'inspiration et mes plus grands champions, merci pour vos sacrifices et votre amour infini. Je vous aime énormément et vous dire merci en quelques phrases n'est pas suffisant. J'espère vous rendre fiers pas seulement aujourd'hui, mais de continuer à le faire chaque jour de ma vie !

Merci à Tous !!!

<b>Introduction générale</b> .....	14
------------------------------------	----

## **Chapitre 1 : Etude Bibliographique**

<b>I. Les Composés Organiques Volatils (COV)</b> .....	18
I.A. Définitions des COV .....	18
I.B. Classification .....	19
I.C. Sources d'émissions des COV.....	20
I.C.1. Emissions en Région Hauts de France .....	22
I.D. Règlements à l'échelle européenne .....	23
I.E. Impact des COV .....	24
I.E.1. Impact sur l'environnement .....	24
I.E.2. Impact sur la santé.....	25
<b>II. Techniques de traitement</b> .....	26
II.A. Méthodes de récupération.....	27
II.B. Méthodes de destruction.....	28
<b>III. Traitement catalytique des COV</b> .....	31
III.A. Type de catalyseurs.....	31
III.B. Traitements catalytiques des COV en mélanges.....	35
<b>IV. Les HDL comme précurseurs de catalyseurs</b> .....	39
IV.A. Description structurale .....	39
IV.B. Propriétés des HDL.....	41
IV.C. Méthodes de synthèse des HDL.....	42
<b>V. Développement de catalyseurs pour des applications industrielles</b> .....	43
V.A. Méthodologie de dépôt .....	45
V.A.1. Paramètres de suspension.....	47
<b>VI. Positionnement de la thèse</b> .....	49

## **Chapitre 2 : Etude physico-chimique des oxydes mixtes Mn-Co-Al préparés par la voie HDL**

<b>I.</b>	Synthèse des matériaux Mn-Co-Al .....	51
I.A.	Protocole de synthèse .....	51
I.B.	Choix du pH au cours du processus de synthèse .....	52
<b>II.</b>	Caractérisation des matériaux $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -HDL .....	54
II.A.	Etude par diffraction des rayons X .....	54
II.B.	Etude par spectroscopie InfraRouge .....	57
II.C.	Etude par analyses thermiques (ATD/ATG) .....	60
<b>III.</b>	Caractérisation des oxydes mixtes $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -O .....	64
III.A.	Etude par diffraction des rayons X .....	64
III.B.	Etude par spectroscopie Infrarouge .....	69
III.C.	Mesures de la porosité par physisorption $N_2$ .....	71
III.D.	Etude des propriétés redox par RTP- $H_2$ .....	73
III.E.	Etude de la composition de surface par SPX .....	77
III.E.1.	Analyse du photopic 2p pour l'élément cobalt .....	77
III.E.2.	Analyse du photopic 3s pour l'élément manganèse .....	80
III.E.3.	Analyse du photopic 1s pour l'élément oxygène .....	82
<b>IV.</b>	Conclusion .....	85

## **Chapitre 3 : Etude catalytique des oxydes mixtes Mn-Co-Al préparés par la voie HDL**

<b>I.</b>	Montage et mode opératoire du test catalytique .....	88
<b>II.</b>	Etude des performances catalytiques des matériaux $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -O .....	91
<b>III.</b>	Test en cycles successifs du $Mn_5CoAl_2$ -O .....	99
<b>IV.</b>	Comparaison des performances catalytiques de l'oxyde mixte $Mn_5CoAl_2$ -O avec un catalyseur commercial .....	101
<b>V.</b>	Comparaison des performances catalytiques de l'oxyde mixte $Mn_5CoAl_2$ -O avec les oxydes simples .....	102

<b>VI.</b>	Etude des performances catalytiques de $Mn_5CoAl_2-O$ en présence d'un mélange de COV	104
------------	---	-----

<b>VII.</b>	Conclusion.....	106
-------------	-----------------	-----

## **Chapitre 4 : Effet de l'utilisation d'un gaz inerte au cours de la synthèse des HDL**

<b>I.</b>	Synthèse des matériaux.....	109
I.A.	Protocole de synthèse .....	109
<b>II.</b>	Caractérisation des solides séchés.....	110
II.A.	Diffraction des rayons X.....	110
II.B.	Analyses thermiques.....	113
II.C.	Spectroscopie Infrarouge .....	116
<b>III.</b>	Caractérisation des solides après traitement thermique .....	118
III.A.	Diffraction des rayons X.....	118
III.B.	Spectroscopie Infrarouge .....	121
III.C.	Physisorption de l'azote.....	122
III.D.	Analyses RTP- $H_2$ des oxydes .....	124
<b>IV.</b>	Performances catalytiques.....	127
<b>V.</b>	Etude des performances catalytiques de $Mn_6Al_2-N_2-O$ et $Mn_5CoAl_2-N_2-O$ en présence d'un mélange de COV .....	133
<b>VI.</b>	Conclusion.....	137

## **Chapitre 5 : Etude du dépôt du catalyseur sur un support**

<b>I.</b>	Préparation et caractérisation de la suspension.....	140
I.A.	Protocole de préparation de la suspension.....	140
I.B.	Analyse thermique du solide $Mn_5CoAl_2-S$ .....	141
I.D.	.....	141
I.C.	Caractérisation du matériau $Mn_5CoAl_2-ST$ .....	142
I.C.1.	Spectroscopie Infrarouge.....	142
I.C.2.	Diffraction des rayons X .....	143



I.C.3. Physisorption d'azote .....	145
I.D. Performance catalytique .....	145
<b>II.</b> Dépôt de la suspension sur un support .....	147
II.A. Protocole de dépôt .....	147
II.B. Test d'adhésion de la couche .....	148
II.B.1. Effet du prétraitement des granulés .....	148
II.B.2. Effet de la charge des additifs .....	149
<b>III.</b> Conclusion.....	151
Techniques de caractérisation physico-chimiques .....	153
<b>I.</b> Diffraction des Rayons X (DRX) .....	153
<b>II.</b> Analyses thermiques (ATD/ATG) .....	155
<b>III.</b> Physisorption N <sub>2</sub> (77 K) .....	155
<b>IV.</b> Spectroscopie Infrarouge.....	156
<b>V.</b> Réduction en Température Programmée (RTP).....	157
<b>VI.</b> Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	157
Conclusion générale .....	159
References bibliographiques .....	162
Annexe 1 .....	187
<b>I.</b> Construction des diagrammes de Pourbaix .....	187
a) Méthode de calcul .....	187
b) Diagramme de Pourbaix du Manganèse dans l'eau .....	187
c) Diagramme du manganèse dans une solution de carbonate .....	189
d) Diagramme de pH du cobalt dans l'eau .....	190
e) Diagramme du cobalt dans une solution de carbonate .....	191
Annexe 2 .....	193
Valorisations scientifiques .....	196
Résumé.....	200
Abstract .....	201

## Liste des Figures

<b>Figure 1.</b> Répartition des émissions de COVNM en France en 2020 [10].	21
<b>Figure 2.</b> Evolution des émissions dans l'air des COVNM depuis 1990 en France [10].	21
<b>Figure 3.</b> Emissions en tonnes de COV dans la région Hauts-de-France en 2018 [12].	23
<b>Figure 4.</b> (a) Cycle de Chapman ; (b) Modification du cycle en présence des COV [16].	25
<b>Figure 5.</b> Techniques de traitements des COV [19].	26
<b>Figure 6.</b> Différence entre oxydation thermique/catalytique récupérative/régénérative [26].	29
<b>Figure 7.</b> Structure de l'HDL [81].	40
<b>Figure 8.</b> Procédé de 'revêtement par immersion'.	46
<b>Figure 9.</b> Protocole de synthèse des Mn-Co-Al sous la forme HDL et oxydes.	52
<b>Figure 10.</b> Etapes de formation de l'HDL [133].	53
<b>Figure 11.</b> Diffractogrammes des matériaux $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -HDL séchés.	55
<b>Figure 12.</b> Spectres Infrarouge des solides $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -HDL.	59
<b>Figure 13.</b> Analyses thermiques des solides (a) $Co_6Al_2$ -HDL, et (b) $Mn_6Al_2$ -HDL.	60
<b>Figure 14.</b> Profil ATD du solide $MnO_2$ .	62
<b>Figure 15.</b> Profil ATD du solide $Mn_2O_3$ .	63
<b>Figure 16.</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -O.	65
<b>Figure 17.</b> Spectres Infrarouge des solides $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -O.	69
<b>Figure 18.</b> Spectres Infrarouge des solides $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -O.	70
<b>Figure 19.</b> Isothermes d'adsorption et de désorption de $N_2$ à $-196$ °C pour les oxydes mixtes $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -O.	71
<b>Figure 20.</b> Distribution des pores des oxydes mixtes $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -O.	72
<b>Figure 21.</b> Profils RTP- $H_2$ des solides $Mn_{6-x}Co_xAl_2$ -O.	74
<b>Figure 22.</b> Spectres SPX du cobalt Co 2p du matériau $Co_6Al_2$ -O.	78
<b>Figure 23.</b> Photopic du manganèse 3 s pour le matériau $Mn_6Al_2$ -O.	80
<b>Figure 24.</b> Droite de calibration du degré d'oxydation moyen du manganèse (DOM (Mn)) en fonction du $\Delta E_I$ (Mn 3s).	81
<b>Figure 25.</b> Photopic de l'oxygène 1 s pour le matériau $Co_6Al_2$ -O.	82
<b>Figure 26.</b> Schéma du montage de test catalytique.	88
<b>Figure 27.</b> Droite de calibration de l'éthanol.	89
<b>Figure 28.</b> Droites de calibration des produits $CO_2$ (A) et ACO (B).	90
<b>Figure 29.</b> Courbes de conversion de l'éthanol pour les oxydes mixtes $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -O.	92

<b>Figure 30.</b> Voies d'oxydation de l'éthanol [71].	93
<b>Figure 31.</b> Courbes de conversion d'éthanol et rendements des produits pour le matériau $Mn_5CoAl_2-O$ .	94
<b>Figure 32.</b> Courbes de conversion de l'éthanol en $CO_2$ pour les oxydes mixtes $Mn_xCo_{6-x}Al_2-O$ .	96
<b>Figure 33.</b> Corrélation entre $T_{50}$ ( $^{\circ}C$ ) et la somme des pourcentages de phases renfermant $Mn^{4+}$ ( $MnO_2$ et $Mn_5O_8$ ).	97
<b>Figure 34.</b> Schéma de Mécanisme de Mars van Krevelen.	98
<b>Figure 35.</b> Protocole expérimental des tests en cycle.	100
<b>Figure 36.</b> Courbes de conversion de l'éthanol en $CO_2$ sur l'oxyde mixte $Mn_5CoAl_2-O$ pour 3 cycles consécutifs en descente (symbole plein) et montée (symbole vide).	101
<b>Figure 37.</b> Rendement en $CO_2$ du $Pd/\gamma-Al_2O_3$ commercial en comparaison avec le $Mn_5CoAl_2-O$ .	102
<b>Figure 38.</b> Rendement en $CO_2$ des différents oxydes simples en comparaison avec $Mn_5CoAl_2-O$ .	103
<b>Figure 39.</b> Conversion (symbole plein) et rendement (symbole vide) en $CO_2$ pour l'oxydation de l'éthanol seul (en orange) ou de l'ACO seul (en bleu) du matériau (A) $Mn_5CoAl_2-O$ et (B) $Mn_6Al_2-O$ .	105
<b>Figure 40.</b> Rendement de $CO_2$ en mélange réactionnel éthanol/ACO pour les matériaux (A) $Mn_5CoAl_2-O$ et (B) $Mn_6Al_2-O$ .	106
<b>Figure 41.</b> Montage de synthèse sous atmosphère inerte.	109
<b>Figure 42.</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux séchés synthétisés sous air ( $Mn_6Al_2-HDL$ ) et sous azote ( $Mn_6Al_2-N_2-HDL$ ).	110
<b>Figure 43.</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux séchés synthétisés sous air ( $Mn_5CoAl_2-HDL$ ) et sous azote ( $Mn_5CoAl_2-N_2-HDL$ ).	112
<b>Figure 44.</b> Profils ATD/ATG du $Mn_6Al_2-N_2-HDL$ .	113
<b>Figure 45.</b> Profils ATD/ATG du $Mn_5CoAl_2-N_2-HDL$ .	114
<b>Figure 46.</b> Spectres Infrarouge des solides $Mn_6Al_2$ séchés.	116
<b>Figure 47.</b> Spectres Infrarouge des solides $Mn_5CoAl_2$ séchés.	117
<b>Figure 48.</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux $Mn_6Al_2$ synthétisés et traités dans différentes atmosphères.	118
<b>Figure 49.</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux $Mn_5CoAl_2$ synthétisés et traités dans différentes atmosphères.	119

<b>Figure 50.</b> Spectres Infrarouge des solides $Mn_6Al_2$ synthétisés et traités sous différentes atmosphères.....	121
<b>Figure 51.</b> Spectres Infrarouge des solides $Mn_5CoAl_2$ synthétisés et traités sous différentes atmosphères.....	121
<b>Figure 52.</b> Isothermes d'adsorption et de désorption de $N_2$ et la distribution des pores pour les solides $Mn_6Al_2$ synthétisés et traités dans différentes atmosphères.....	123
<b>Figure 53.</b> Isothermes d'adsorption et de désorption de $N_2$ et la distribution des pores pour les solides $Mn_5CoAl_2$ synthétisés et traités dans différentes atmosphères.....	123
<b>Figure 54.</b> Profils $H_2$ -RTP des matériaux $Mn_6Al_2$ synthétisés et traités sous différentes atmosphères.....	125
<b>Figure 55.</b> Profils $H_2$ -RTP des matériaux $Mn_5CoAl_2$ synthétisés et traités sous différentes atmosphères.....	125
<b>Figure 56.</b> Effet de l'atmosphère de synthèse et du traitement thermique sur le rendement en $CO_2$ en oxydation de l'éthanol sur les catalyseurs $Mn_6Al_2$ .....	128
<b>Figure 57.</b> Effet de l'atmosphère de synthèse et du traitement thermique sur le rendement en $CO_2$ en oxydation de l'éthanol sur les catalyseurs $Mn_5CoAl_2$ .....	128
<b>Figure 58.</b> Corrélation entre la consommation d'hydrogène pour une température de réduction inférieure à 300 °C et la $T_{50}$ .....	130
<b>Figure 59.</b> Conversion (symbole plein) et rendement (symbole vide) en $CO_2$ pour l'oxydation de l'éthanol seul (en rouge) ou de l'ACO seul (en noir) du matériau (A) $Mn_6Al_2-N_2-O$ et (B) $Mn_5CoAl_2-N_2-O$ .....	134
<b>Figure 60.</b> Rendement de $CO_2$ en mélange réactionnel éthanol/ACO pour le matériau (A) $Mn_6Al_2-N_2-O$ et (B) $Mn_5CoAl_2-N_2-O$ .....	135
<b>Figure 61.</b> Rendement de $CO_2$ en mélange réactionnel éthanol/ACO pour les matériaux (A) $Mn_6Al_2$ et (B) $Mn_5CoAl_2$ .....	136
<b>Figure 62.</b> Analyses thermiques du matériau $Mn_5CoAl_2-S$ .....	141
<b>Figure 63.</b> Spectres Infrarouge des matériaux $Mn_5CoAl_2-O-700$ et $Mn_5CoAl_2-ST$ .....	142
<b>Figure 64.</b> Diffractogrammes des matériaux $Mn_5CoAl_2-ST$ et $Mn_5CoAl_2-O$ .....	144
<b>Figure 65.</b> Courbes de conversion de l'éthanol (symbole plein) et rendement en $CO_2$ (symbole vide) du matériau $Mn_5CoAl_2-ST$ en comparaison avec le matériau $Mn_5CoAl_2-O$ .....	146
<b>Figure 66.</b> Protocole de dépôt de la suspension sur les granulés d'alumine.....	147

## Liste des Tableaux

<b>Tableau 1.</b> Catégories des composés organiques volatils et points d'ébullition [8].	19
<b>Tableau 2.</b> Aperçu des paramètres les plus pertinents pour l'application des techniques de traitement secondaires [27,28].	30
<b>Tableau 3.</b> Valeurs Limites d'Emission des produits (VLEP source INRS) et leurs effets sur la santé humaine.	31
<b>Tableau 4.</b> Tableau comparatif des systèmes catalytiques issus de la bibliographie, pour l'oxydation totale de l'éthanol.	34
<b>Tableau 5.</b> Conditions de tests et performances de matériaux catalytiques pour l'oxydation individuelle et en mélange de certains COV oxygénés.	37
<b>Tableau 6.</b> Proportion des différentes phases (%) présentes dans les matériaux HDL d'après l'analyse par DRX.	56
<b>Tableau 7.</b> Types de bandes infrarouges et leurs attributions correspondantes [148].	58
<b>Tableau 8.</b> Pertes de masses au cours de la décomposition thermique des matériaux $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -HDL.	64
<b>Tableau 9.</b> Proportion des phases (%) des différents $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ oxydes de l'analyse DRX.	67
<b>Tableau 10.</b> Taille des cristallites des cristaux de la phase $Co_3O_4$ .	68
<b>Tableau 11.</b> Propriétés texturales des matériaux $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -O.	72
<b>Tableau 12.</b> Consommations d'hydrogène expérimentale des matériaux $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -O.	76
<b>Tableau 13.</b> Energie de liaison et pourcentage relatif des composantes du photopic Co 2p <sub>3/2</sub> pour les différents matériaux.	79
<b>Tableau 14.</b> Degré d'oxydation moyen du manganèse (DOM(Mn)) à partir des spectres Mn 3s.	81
<b>Tableau 15.</b> Energie de liaison des composantes du photopic O 1s des différents matériaux comparés avec la littérature.	83
<b>Tableau 16.</b> Pourcentage relatif des composantes du photopic O 1s des différents matériaux.	84
<b>Tableau 17.</b> Tableau récapitulatif des résultats importants obtenus par les différentes méthodes de caractérisation.	85
<b>Tableau 18.</b> Les conditions d'analyse par micro-chromatographie phase gazeuse.	91
<b>Tableau 19.</b> Temps de rétention des produits.	91
<b>Tableau 20.</b> Rendement maximal d'ACO et la température à laquelle il est complètement oxydé.	95

<b>Tableau 21.</b> Propriétés texturales des oxydes simples et de l'oxyde $Mn_5CoAl_2-O$ . .....	104
<b>Tableau 22.</b> Proportion des différentes phases (%) des précurseurs HDL d'après l'affinement Rietvelt. ....	112
<b>Tableau 23.</b> Pertes de masse expérimentales et théoriques des matériaux synthétisés sous azote. ....	115
<b>Tableau 24.</b> Proportion des différentes phases (%) présentes dans les matériaux traités d'après l'affinement Rietveld. ....	120
<b>Tableau 25.</b> Propriétés texturales des matériaux synthétisés sous différentes atmosphères. ....	124
<b>Tableau 26.</b> Consommation d'hydrogène des pics de réductions des oxydes ( $\mu\text{mol/g}$ ). ....	127
<b>Tableau 27.</b> Rendement maximal d'ACO et la température à laquelle il est complètement oxydé. ....	131
<b>Tableau 28.</b> Efficacité catalytique de divers catalyseurs à base d'oxyde de Mn/Co dans l'oxydation de l'éthanol. ....	133
<b>Tableau 29.</b> Proportion des différentes phases (%) présentes dans les matériaux $Mn_5CoAl_2-ST$ et $Mn_5CoAl_2-O$ . ....	144
<b>Tableau 30.</b> Propriétés texturales de la suspension en comparaison avec le $Mn_5CoAl_2-O$ . .	145
<b>Tableau 31.</b> Effet du prétraitement sur la charge de la couche. ....	149
<b>Tableau 32.</b> Les formulations et nomenclatures des différentes suspensions utilisées. ....	150
<b>Tableau 33.</b> Effet des charges des additifs sur la suspension. ....	151

# Introduction générale

---

Les composés organiques volatils (COV) sont des produits chimiques à base de carbone qui constituent l'un des principaux groupes de polluants atmosphériques qui exercent une influence significative sur la qualité de l'air et la santé humaine. Les COV sont divisés en différents groupes en fonction de diverses caractéristiques. Les COV aromatiques, les COV oxygénés (centre de ce travail) et les COV halogénés constituent les trois principales catégories. Ces polluants sont générés au cours de divers processus industriels tels que le raffinage du pétrole, la production de métaux et les processus impliquant des solvants et des peintures. En raison de leur grande volatilité, les COV peuvent facilement se répandre dans l'air participant ainsi aux réactions photochimiques dans la basse atmosphère. Par conséquent, ils contribuent à la formation d'ozone troposphérique, ce qui entraîne une dégradation de l'environnement.

Pour remédier aux effets nocifs des émissions de COV, l'oxydation catalytique hétérogène est apparue comme une approche prometteuse. Contrairement à d'autres techniques de traitements des COV comme l'incinération thermique, qui est actuellement la plus utilisée et nécessite des températures très élevées ( $>800$  °C), l'oxydation catalytique en présence d'un catalyseur permet de réduire la température du procédé à des valeurs inférieures à  $600$  °C, ce qui entraîne des économies d'énergie. Il apparaît donc nécessaire de développer un matériau catalytique permettant une oxydation catalytique totale des COV à la plus basse température tout en évitant la formation de sous-produits polluants qui peuvent s'avérer être plus dangereux que le ou les COV à traiter. Cependant, l'un des principaux facteurs influençant l'efficacité du processus d'oxydation totale est le choix de ce catalyseur. Les catalyseurs généralement utilisés pour l'oxydation totale des COV sont les métaux nobles supportés (platine, palladium) et les oxydes de métaux de transitions. Cependant, les catalyseurs à base de métaux nobles sont susceptibles d'être empoisonnés et sont assez coûteux. C'est pourquoi l'accent est mis sur le développement de matériaux catalytiques hétérogènes innovants à faible coût de fabrication et à forte activité à des températures modérées. À cet égard, les catalyseurs à base d'oxydes métalliques comprenant des métaux de transition sont à l'étude. Les oxydes mixtes peuvent être synthétisés à l'aide de différentes méthodes, notamment la co-précipitation, l'auto-combustion, les procédures sol-gel et hydrothermales, ainsi que la décomposition thermique de divers précurseurs tels que les hydroxydes, les carbonates et les nitrates. Une approche intéressante est la voie des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) par co-précipitation de sels métalliques. Les HDL avec des couches d'hydroxydes métalliques chargées positivement et des anions

intercalaires échangeables offrent de grands avantages dans la préparation d'oxydes métalliques mixtes. Les oxydes préparés à partir de HDL permettent de concevoir des catalyseurs avec des compositions spécifiques, présentent de bonnes propriétés texturales et une bonne stabilité thermique, et peuvent être régénérés de nombreuses fois. Parmi les divers oxydes utilisés, les systèmes comprenant des oxydes de manganèse et/ou de cobalt ont fait preuve d'une activité exceptionnelle pour la destruction totale d'une large gamme de molécules organiques, y compris les aromatiques, les alcanes et les alcools en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. La présence de manganèse et de cobalt dans le même oxyde offre une grande capacité de stockage/libération d'oxygène grâce à leurs états d'oxydation multivalents. Les catalyseurs peuvent facilement subir des cycles rapides de réduction-oxydation, ce qui les rend appropriés pour l'oxydation des COV. Pour étudier l'oxydation complète des COV oxygénés, l'éthanol a été choisi à l'origine comme molécule représentative d'un effluent industriel rempli de COV oxygénés. L'objectif de cette thèse est donc de poursuivre le développement de nouveaux catalyseurs performants à base de manganèse et cobalt synthétisés par la voie HDL assurant une décomposition complète à basse température (<600 °C) de l'éthanol.

Ce manuscrit résume l'état de l'art, la méthodologie et les résultats obtenus au cours des années de recherche doctorale. Il est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre présente une bibliographie des principaux sujets abordés dans cette thèse et a pour but d'offrir une vue d'ensemble des composés organiques volatils (COV), des sources de leurs émissions, des effets néfastes qu'ils provoquent et des nombreuses procédures de leur traitement. Les types de catalyseurs utilisés pour l'oxydation des COV, seuls ou en mélange, sont ensuite passés en revue, avec un accent particulier sur les hydroxydes doubles lamellaires et leurs oxydes mixtes associés qui seront utilisés dans notre étude. La dernière section est consacrée à une étude de la littérature sur les catalyseurs structurés et les méthodes utilisées pour les préparer, y compris l'utilisation de diverses techniques de dépôt pour déposer le catalyseur sur la surface d'un substrat.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons le développement d'une formulation catalytique à base de manganèse et de cobalt par co-précipitation via la voie HDL pour le traitement de la molécule sonde de notre travail. Des séries d'oxydes mixtes Mn<sub>x</sub>Co<sub>6-x</sub>Al<sub>2</sub> avec différents rapports métalliques sont préparées et une étude complète de leurs caractéristiques structurales, texturales et de surface sera fournie pour étudier l'influence du rapport métallique sur les propriétés physico-chimiques.



Dans le troisième chapitre, l'influence du rapport métallique sur la performance catalytique pour l'oxydation de l'éthanol seul et en mélange avec l'acétaldéhyde (majeur sous-produit de la réaction d'oxydation d'éthanol) sera étudiée.

Le quatrième chapitre examine l'impact d'un nouveau processus de synthèse et traitement thermique en atmosphère inerte, de deux catalyseurs choisis du chapitre 2, sur les caractéristiques structurales, texturales, redox et morphologiques ainsi que leurs performances catalytiques pour l'oxydation de l'éthanol seul et en mélange.

Le dernier chapitre portera sur l'étude de dépôt du catalyseur sur un substrat par la méthode d'immersion en suspension. L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier et d'expliquer le processus de préparation et de dépôt de la suspension contenant le catalyseur sélectionné, sur la surface de granulés d'alumine. L'efficacité de la couche et des granulés pour l'oxydation catalytique de l'éthanol est ensuite évaluée à l'échelle du laboratoire.

Enfin, une conclusion générale soulignera les résultats clés et les futures perspectives de ce travail de thèse.

# Chapitre 1 : Etude Bibliographique

---

L'état de l'art concernant le travail de recherche est proposé dans le premier chapitre de ce manuscrit. Dans une première partie, nous nous intéressons à la notion de composés organiques volatils (COV), aux sources de leurs émissions et aux impacts qui leur sont associés. Ensuite, le traitement des COV par différentes techniques sera abordé, nous permettant de situer une technique d'élimination adaptée à notre sujet de recherche : l'oxydation catalytique des COV. Les types de catalyseurs utilisés pour l'oxydation des COV seuls et en mélange seront ensuite présentés. Enfin, cette première partie se terminera par une synthèse bibliographique concernant les hydroxydes doubles lamellaires et de leurs oxydes mixtes qui seront utilisés dans notre étude. En vue d'une application industrielle, la dernière partie sera consacrée à une étude bibliographique sur les catalyseurs structurés et les méthodes utilisées pour les préparer en utilisant le dépôt du catalyseur sur la surface d'un substrat à l'aide de différentes techniques de dépôt.

## I. Les Composés Organiques Volatils (COV)

### I.A. Définitions des COV

Les composés organiques volatils (COV) sont un ensemble diversifié de gaz à l'état de traces contenant du carbone [1]. Les COV se distinguent par leur extrême volatilité : dans des conditions de pression et de températures caractéristiques, ils passent rapidement de l'état liquide à l'état gazeux. Cependant, il existe des ambiguïtés dans les définitions des COV. Plusieurs critères, tels que la pression de vapeur saturante ou la température d'ébullition, peuvent être utilisés pour déterminer si un produit chimique est volatil, ce qui explique ces divergences. Ainsi, la directive européenne n° 1999/13/CE [2], basée sur la pression de vapeur saturante, fournit une définition claire qui est fréquemment utilisée. Un COV est défini comme *"un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K [c'est-à-dire 20°C] ou ayant une volatilité similaire dans les circonstances particulières d'utilisation"*, et précise que le terme composé organique désigne tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogène, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone, des ions carbonates et bicarbonates.

Une autre définition des COV a été donnée selon la directive n° 2004/42/CE du Parlement Européen et du Conseil [3], qui se base sur la température d'ébullition. Les COV sont définis en tant que *« tout composé organique dont le point d'ébullition initial mesuré à une pression standard de 101,3 kPa est inférieur ou égal à 250°C »*.

Il existe également d'autres définitions, plus ambiguës ou plus vastes. À cet égard, la directive concernant la qualité de l'air ambiant n° 2008/50/CE [4] du Parlement Européen et du Conseil stipule que, les COV sont *« les composés organiques provenant de sources anthropiques et biogènes, autres que le méthane, capables de produire des oxydants photochimiques par réaction avec des oxydes d'azote sous l'effet du rayonnement solaire »*.

En raison de sa présence naturelle importante dans l'air, de sa faible réactivité photochimique et de son manque de toxicité en concentration au-dessous de la limite inférieure d'explosivité de 5 %, le méthane est rarement inclus dans la recherche sur les COV. C'est pourquoi le terme "substances organiques volatiles non méthaniques" a été défini (COVNM) [5].

## I.B. Classification

Les COV sont divisés en différents groupes en fonction de diverses caractéristiques. Les COV aromatiques, les COV oxygénés et les COV halogénés constituent les trois principales catégories. Chacune de ces catégories est définie par son propre ensemble de sources d'émission, de défis de traitement et de conséquences sur la santé humaine.

Les COV aromatiques, qui comprennent des produits chimiques tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes, constituent le sous-type le plus préoccupant. Ces produits chimiques peuvent être le résultat d'une combustion incomplète de combustibles ou de leur utilisation dans des formulations chimiques telles que les solvants pour peinture ou les détergents pétrochimiques. Certains COV aromatiques, comme le benzène, sont parmi les plus dangereux pour la santé humaine à long terme [6].

Les COV oxygénés englobent diverses familles chimiques organiques, notamment les alcools, les esters, les éthers, les cétones et les aldéhydes. Ces produits chimiques, qui peuvent provenir de l'oxydation spontanée d'autres COV dans l'atmosphère ou d'une série d'émissions biogéniques et anthropiques, contribuent considérablement à la production d'aérosols organiques secondaires, qui sont des précurseurs photochimiques reconnus de l'ozone [7].

Les COV halogénés sont dangereux, extrêmement toxiques et difficiles à dégrader. Ces composés sont utilisés dans la fabrication de produits chimiques de traitement, d'agents d'extraction et de solvants. Ils sont extrêmement volatils, restent dans l'atmosphère et produisent des radicaux libres qui détruisent la couche d'ozone. Outre les trois principaux types de COV, nous trouvons les alcènes, les alcanes et les alcynes, comme l'éthane du gaz naturel et l'acétylène des émissions automobiles [1].

Une autre classification des COV est basée sur leur degré de volatilité, tel que défini et catégorisé par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) qui classifie les COV en Composés Organiques Très Volatils (COTV), Composés Organiques Volatils (COV), Composés Organiques Semi-Volatils (COSV) selon le Tableau 1 suivant :

**Tableau 1.** Catégories des composés organiques volatils et points d'ébullition [8].

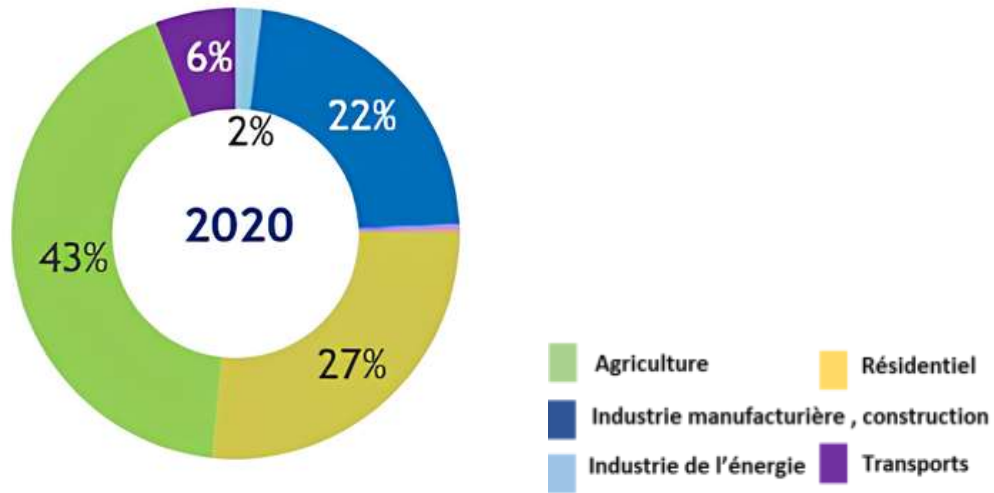
Catégories	Point d'ébullition	Composés organiques
COTV	$T_b < 50-100 \text{ }^\circ\text{C}$	Acétaldéhyde, formaldéhyde
COV	$50-100 \text{ }^\circ\text{C} < T_b < 240-260 \text{ }^\circ\text{C}$	Ethanol, benzène, toluène
COSV	$240-260 \text{ }^\circ\text{C} < T_b < 380-400 \text{ }^\circ\text{C}$	Phtalates

Ces définitions aident à réglementer les différents sous-groupes de COV et à imposer des limites à la fois sur leurs émissions et sur les concentrations présentes dans des produits comme les peintures et les vernis. Afin de mieux les restreindre et les réglementer, il est nécessaire d'examiner leurs sources d'émission.

### I.C. Sources d'émissions des COV

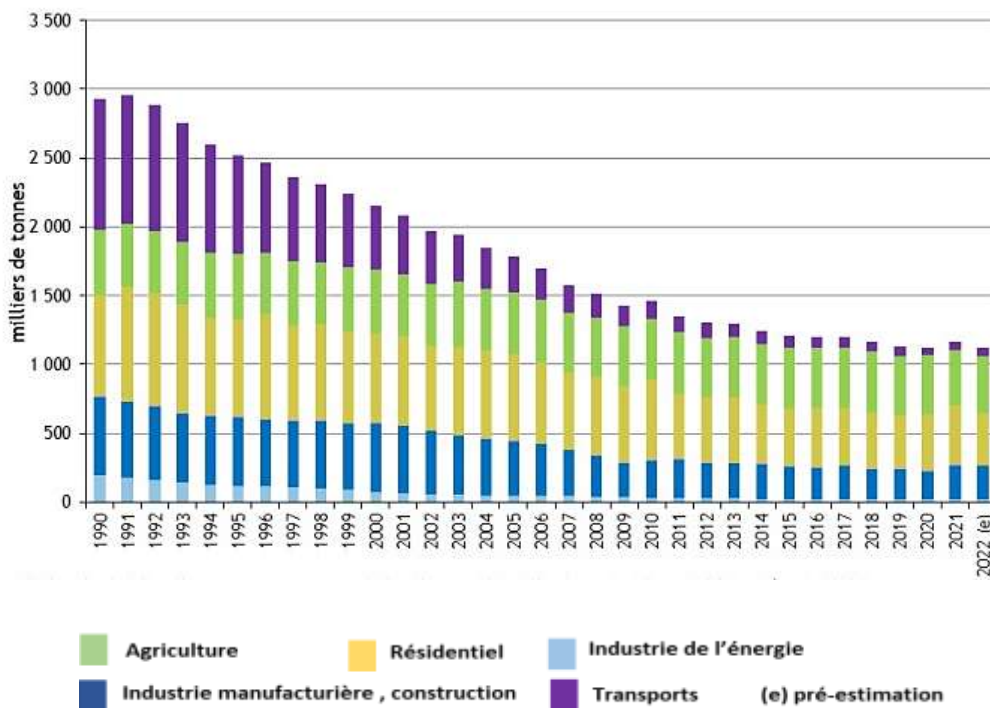
Les COV sont des polluants d'origine naturelle et/ou anthropique. À l'échelle globale, les COV d'origine naturelle (émis par les végétaux ou lors de processus naturels) sont plus importants. Cependant, la pollution due à l'activité humaine est toutefois devenue un problème majeur en raison de l'industrialisation. Par conséquent, les recherches sur les émissions anthropiques de COV sont toujours nécessaires car elles contribuent de manière significative à la pollution de l'air. Les émissions d'origine anthropique concernent des sources mobiles (transport notamment) et des sources fixes comme l'industrie qui comprend la production chimique, le raffinage du pétrole [9]. Chacune de ces sources émet des COV selon une signature ou une " empreinte " caractéristique. Chaque ville possède donc une empreinte COV unique qui reflète ses principales sources. Cette empreinte évolue au fil du temps, les niveaux de COV augmentant ou diminuant en fonction de l'évolution des sources ou des réglementations environnementales.

Étant donné que chaque village/ville/région/pays etc. présente une activité anthropique différente, il existe plusieurs études qui identifient les sources de polluants dans une zone donnée, en quantifiant également leur contribution en termes de COV. Un exemple est donné dans la Figure 1 pour la France en 2020, où les sources anthropiques de COV ont été identifiées, classées et quantifiées par le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) qui est un organisme français dont le but est d'identifier les émissions de polluants et de gaz à effet de serre dans l'atmosphère [10]. Les niveaux d'émissions polluantes sont répartis en six grands domaines d'activité parmi lesquels le secteur résidentiel, l'industrie manufacturière, le transport et la conversion d'énergie sont les secteurs qui génèrent le plus de COV. D'après la Figure 1, nous pouvons remarquer que le secteur industriel est une source importante d'émissions anthropiques de COVNM. Il convient de noter qu'il s'agit de la troisième source d'émissions de COVNM en France (24 % en 2020), après le secteur résidentiel (27 % en 2020) et l'agriculture, qui est la première source d'émissions de COVNM (43 % en 2020).



**Figure 1.** Répartition des émissions de COVNM en France en 2020 [10].

D'autre part, il est important de voir l'évolution des émissions des COVNM au cours des trois dernières décennies. Les données collectées depuis 1990 sont représentées sur la Figure 2 ci-dessous.



**Figure 2.** Evolution des émissions dans l'air des COVNM depuis 1990 en France [10].

Les émissions de COVNM ont commencé à diminuer en 1992 et ont continué jusqu'en 2010. Les baisses annuelles les plus importantes ayant eu lieu entre 2005 et 2009. Grâce à ces données, la France a déjà atteint l'objectif de la directive sur les engagements nationaux de réduction des émissions (NEC) (2016/2284/UE) [11], à savoir une diminution de 43 % des émissions de

COVNM entre 2005 et 2020. Globalement, la réduction de chacune des catégories d'activité explique la diminution de 68 % des émissions entre 1990 et 2020.

Bien que les émissions de COVNM n'aient cessé de diminuer depuis 1990, cette tendance s'est considérablement ralentie après 2009. Entre 2016 et 2017, les émissions ont légèrement augmenté (+0,4 %), en raison principalement d'une augmentation de 4,6 % dans le secteur manufacturier.

Néanmoins, entre 2017 et 2018, les émissions de COVNM de tous les secteurs ont diminué (-5 % dans le secteur manufacturier, -3 % dans le résidentiel).

Cependant, pour le secteur industriel qui est une source significative d'émissions des COVNM, les émissions ont légèrement diminué par rapport aux autres secteurs de 1996 à 2009 et se sont stabilisées de 2009 à aujourd'hui. Des progrès significatifs ont été réalisés pour réduire les émissions à la source et diverses techniques de réduction ont été mises en œuvre sur certains processus conformément aux réglementations existantes. Cependant, des progrès supplémentaires doivent être réalisés dans ce secteur pour réduire les émissions, étant donné que ce secteur représente une part importante des émissions mondiales et a un impact significatif sur la tendance mondiale [10].

#### I.C.1. Emissions en Région Hauts de France

La Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL) réalise une évaluation annuelle des émissions industrielles de COVNM dans la région Hauts-de-France [12]. Les données disponibles les plus récentes datent de 2018 et sont présentées sur la Figure 3.



**Figure 3.** Emissions en tonnes de COV dans la région Hauts-de-France en 2018 [12].

À l'échelle régionale, la zone industrialo-portuaire de Dunkerque est l'une des régions où les émissions de COV sont les plus élevées avec plus de 769 tonnes rejetées en 2018. L'émission est massive en raison de la forte concentration d'installations industrielles fortement émettrices de différents polluants. La plupart des sites industriels actuels sont consacrés à la métallurgie, à la sidérurgie, à l'industrie chimique et à la pétrochimie [13].

#### I.D. Règlements à l'échelle européenne

Le rejet de COV dans l'environnement est de plus en plus réglementé en raison des effets néfastes de leur présence dans l'atmosphère sur l'environnement et l'homme.

La directive NEC (National Emission Ceilings) 2001/81/EC [14], qui a renforcé certains éléments des plafonds d'émission du protocole de Göteborg, a établi des plafonds d'émission nationaux pour certains polluants atmosphériques, dont les COV, et en a établi un nouveau pour la France.

Suite aux recommandations de modification de la directive NEC, la directive (UE) 2016/2284 [11] du Parlement Européen et de Conseil impose des réductions d'émissions de polluants et des plafonds anticipés à partir de 2019. Par rapport à l'année de référence 2005, des objectifs



de réduction des émissions sont fixés pour cinq polluants : SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, COVNM, PM<sub>2,5</sub> et NH<sub>3</sub>. Ainsi, les objectifs de la France en matière d'émissions de COVNM ont été fixés à une diminution de 43 % en 2020 (base 2005) (objectif atteint) et de 52 % à partir de 2030 (base 2005) [15].

La France a émis 939 kt de COVNM en 2020, soit une diminution de 41 % par rapport à 2005 pour un objectif de réduction d'au moins 43 %. Toutefois, ces objectifs relatifs de réduction des émissions de COVNM pour 2020 et 2030 ont été déterminés sans tenir compte des COVNM biogéniques provenant de l'agriculture. En conséquence, la France a déposé une correction pour l'évaluation du respect des objectifs de réduction. Après correction, la diminution des émissions entre 2020 et 2005 est de 54 %, indiquant que les objectifs fixés pour 2020 et 2030 ont été atteints [10].

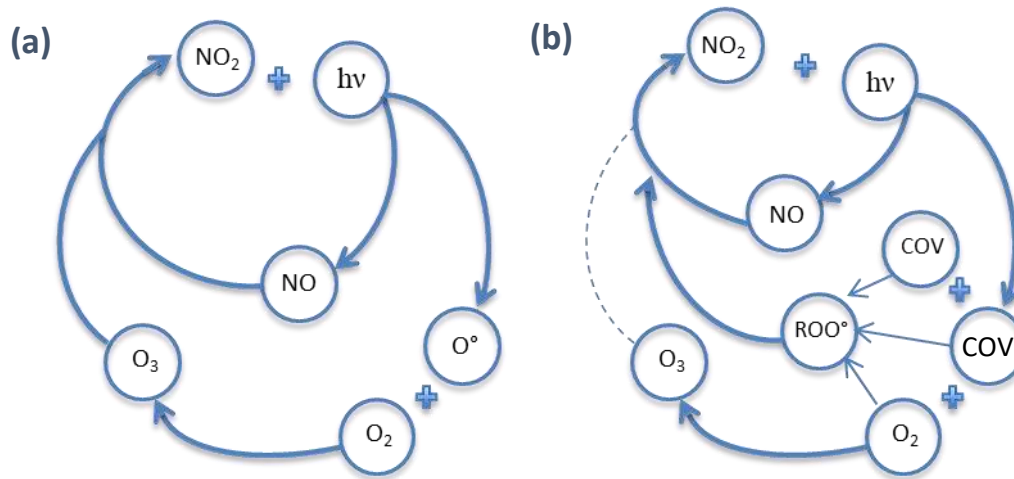
### I.E. Impact des COV

Malgré leurs faibles concentrations, ces produits chimiques ont une influence néfaste considérable sur l'environnement et la santé humaine en raison de leur persistance dans l'atmosphère et de leur réactivité photochimique, qui entraîne la production d'ozone troposphérique très dangereux.

#### I.E.1. Impact sur l'environnement

Les COV sont impliqués dans des réactions chimiques radicalaires compliquées lorsqu'ils sont rejetés dans l'atmosphère causant la perturbation du cycle de Chapman qui se traduit par une augmentation de la concentration d'ozone dans la troposphère. Lors d'un cycle de Chapman (Figure 4(a)), l'ozone est naturellement présent dans l'air et est généré par l'union du dioxygène et d'un radical d'oxygène résultant de la dissociation du dioxyde d'azote sous l'influence d'un rayonnement  $h\nu$  ( $\lambda < 400$  nm). L'oxyde nitrique réagit avec l'ozone précédemment généré pour mettre fin au cycle. En conséquence, NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> sont en équilibre photostationnaire. Cependant, la présence de COV entraîne une perturbation du cycle de Chapman via la création de radicaux peroxydes (ROO<sup>\*</sup>) formés lors de la chaîne d'oxydation des COV (Figure 4(b)) qui peuvent remplacer l'O<sub>3</sub> pour la réduction du NO dans le cycle Chapman et donc conduire à l'augmentation de la concentration de O<sub>3</sub> sous la lumière solaire, en particulier la lumière ultraviolette [16]. La surproduction d'ozone est préjudiciable à la végétation car, sous l'effet de l'ozone, les feuilles vieillissent plus vite, et leur photosynthèse est donc moins efficace pendant une période plus longue. Cela entraîne également une diminution de la croissance et de la production des plantes. Elle accélère également la dégradation de certains matériaux tels que le plastique, caoutchouc,... L'ozone est également un gaz à effet de serre qui contribue au

réchauffement de la planète et au changement climatique. Une molécule d'ozone absorbe environ 2000 fois plus de rayonnement infrarouge qu'une molécule de dioxyde de carbone. Il est estimé que le doublement des concentrations d'ozone dans la troposphère ferait augmenter la température moyenne de l'atmosphère d'environ 1 °C.



**Figure 4.** (a) Cycle de Chapman ; (b) Modification du cycle en présence des COV [16].

### I.E.2. Impact sur la santé

Les COV ont un double impact sur la santé :

- Un impact direct, en tant que produit chimique dangereux, avec des conséquences graves nécessitant une catégorisation stricte. Les COV les plus dangereux, comme le benzène, sont désignés comme CMR (Cancérogènes, Mutagènes et Reprotoxiques).
- Un impact indirect, en agissant sur les précurseurs de l'ozone dans l'air : les effets de cette surproduction d'ozone sur la santé varient en fonction du degré et la durée d'exposition, ainsi que du volume d'air respiré. En raison de ses caractéristiques oxydantes, l'ozone peut pénétrer dans le système pulmonaire et endommager les voies respiratoires, entraînant ainsi différents symptômes tels que: la toux, une gêne thoracique, une gêne importante lors d'une inhalation profonde, une irritation du nez, des yeux et de la gorge [17].

Pour réduire au maximum l'exposition à ces composés, il est important de localiser les sources d'émissions de COV et d'appliquer le meilleur traitement.

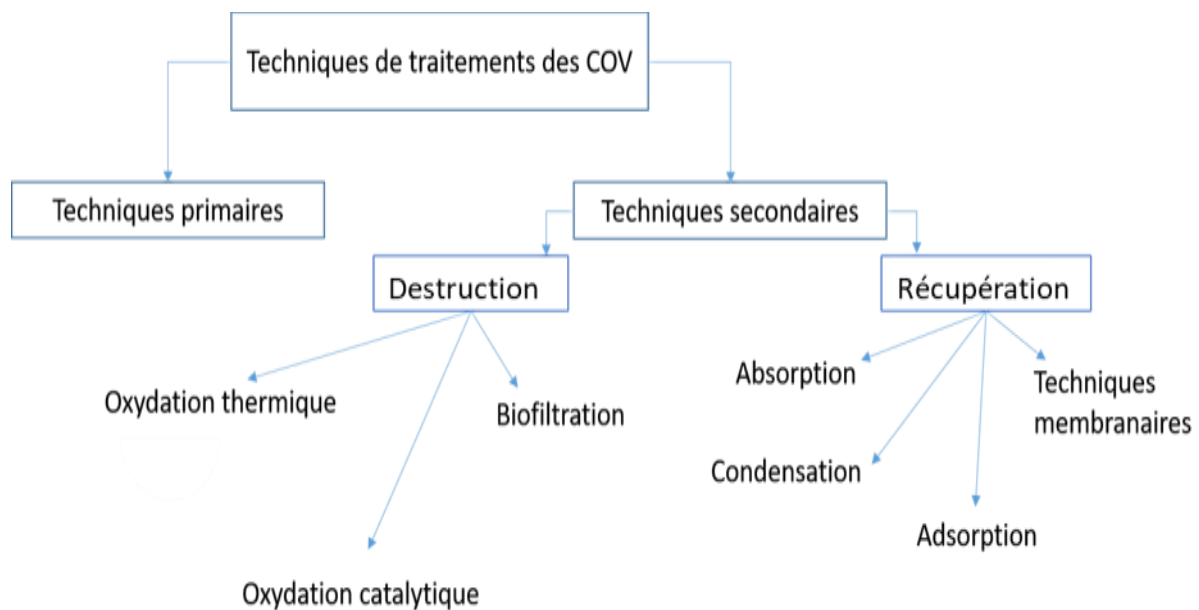
## II. Techniques de traitement

Le contrôle des émissions de COV est une préoccupation majeure de l'engagement des industries envers l'environnement, il convient donc de mettre en œuvre des techniques et des moyens pour réduire les émissions polluantes afin de répondre aux différentes réglementations internationales [18].

Ces approches sont divisées en deux catégories comme illustré dans la Figure 5 :

-Techniques primaires (amélioration des technologies existantes)

-Techniques secondaires (remédiation)



**Figure 5.** Techniques de traitements des COV [19].

### **Techniques primaires**

Ces techniques sont généralement privilégiées pour réduire les émissions, elles sont mises en œuvre à la source du processus polluant. Les modifications comprennent le remplacement des matières premières pour réduire l'apport de COV dans le processus, des changements dans les conditions d'exploitation du procédé pour limiter la production ou la volatilisation des COV, et la modification des équipements pour réduire les possibilités de fuite des COV dans l'environnement. Selon les circonstances, ce type d'approche peut être difficile à mettre en œuvre, en raison du coût élevé de la création de nouvelles installations [19]. Lorsque cela se présente, il est important de recourir à des traitements secondaires.

### **Techniques secondaires**

Il existe deux sortes de techniques secondaires : la récupération et la destruction.

## II.A. Méthodes de récupération

- Condensation

Il s'agit d'une méthode adaptée aux faibles débits (1000 m<sup>3</sup>/h) et aux concentrations élevées, qui permet de récupérer les composés sans modifier leur composition, en permettant le passage des COV d'une phase gazeuse à une phase liquide, ce qui est réalisé en congelant ou en pressurant le flux de gaz résiduels. La condensation est particulièrement efficace pour les COV dont la température d'ébullition est supérieure à 38 °C et la concentration supérieure à 5 000 ppm. Les COV à faible température d'ébullition peuvent nécessiter un refroidissement ou une pressurisation importante, ce qui augmente considérablement les coûts opérationnels [20].

- Absorption

Lorsque la concentration en COV d'un flux gazeux chargé en polluant est comprise entre 500 et 5000 ppm, les polluants organiques sont éliminés par absorption en exposant l'air contaminé à un solvant liquide approprié, tel que H<sub>2</sub>O dans le cas d'un solvant hydrosoluble. Des solvants lourds, comme les huiles de silicone, sont utilisés pour les COV dont la solubilité dans l'eau n'est pas toujours importante. La séparation des COV dissous dans le solvant utilisé est le principal inconvénient de cette méthode [21].

- Adsorption

L'adsorption est un processus physique dans lequel les molécules organiques interagissent avec des adsorbants solides à grande surface spécifique, comme les charbons actifs, les zéolites et les résines, et sont retenues à la surface dans les pores de l'adsorbant [22]. Cette méthode est pratique pour éliminer les COV de faible concentration d'un flux gazeux. Cependant, la méthode d'adsorption présente des inconvénients, notamment la nécessité d'une régénération du matériau adsorbant régulière et ne convient pas aux gaz résiduels organiques à haute concentration. Le concept est basé sur l'affinité des produits chimiques présents dans les effluents avec le matériau d'adsorption [23].

- Techniques membranaires

Les techniques membranaires sont généralement associées à d'autres processus tels que la condensation cryogénique et l'adsorption. Dans cette procédure, les polluants sont en contact avec une membrane polymère semi-perméable qui est exposée à une force motrice, tandis que la face opposée est soumise à une pression réduite. La membrane permet aux COV de s'écouler, et la séparation se produit en fonction de la différence de résistance au transfert causée par la différence de concentration ou de pressions entre les zones opposées de la membrane. Cependant, les membranes utilisées sont comparativement coûteuses, peu stables et inefficaces [24].

## II.B. Méthodes de destruction

- Bio-filtration

Cette technique consiste à faire passer l'air pollué à travers un bio-filtre, support d'un film d'eau rempli de micro-organismes vivants. Les micro-organismes transforment les polluants en dioxyde de carbone, en eau, en composés inorganiques et en biomasse. Cependant, la cinétique de dégradation est généralement lente, ce qui nécessite de grandes surfaces de filtration. En outre, cette approche nécessite une maintenance continue et une surveillance permanente des paramètres physico-chimiques et biologiques du système [25].

- Oxydation thermique récupérative ou régénérative

Le procédé d'oxydation thermique consiste à chauffer les effluents directement avec un brûleur à une température supérieure à 750 °C. A cette température, l'auto combustion détruit une grande partie des composants organiques, produisant du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et de l'eau. Dans le procédé d'oxydation thermique récupératrice, les gaz à traiter sont préchauffés dans un échangeur primaire par les gaz traités. Cet échangeur a une efficacité limitée de 60 à 70 % pour éviter l'auto-inflammation des polluants avant le four. De ce fait, la température des effluents à la sortie de cet échangeur reste assez élevée, de l'ordre de 350 à 500 °C. Par conséquent, un échangeur de chaleur secondaire peut être construit afin de récupérer une partie de l'énergie en vue d'une utilisation sur le site industriel (production d'eau chaude, de vapeur ou d'autres utilités de chaleur).

Le procédé d'oxydation thermique régénérative, quant à lui, se compose de deux ou trois échangeurs de chaleur en céramique.

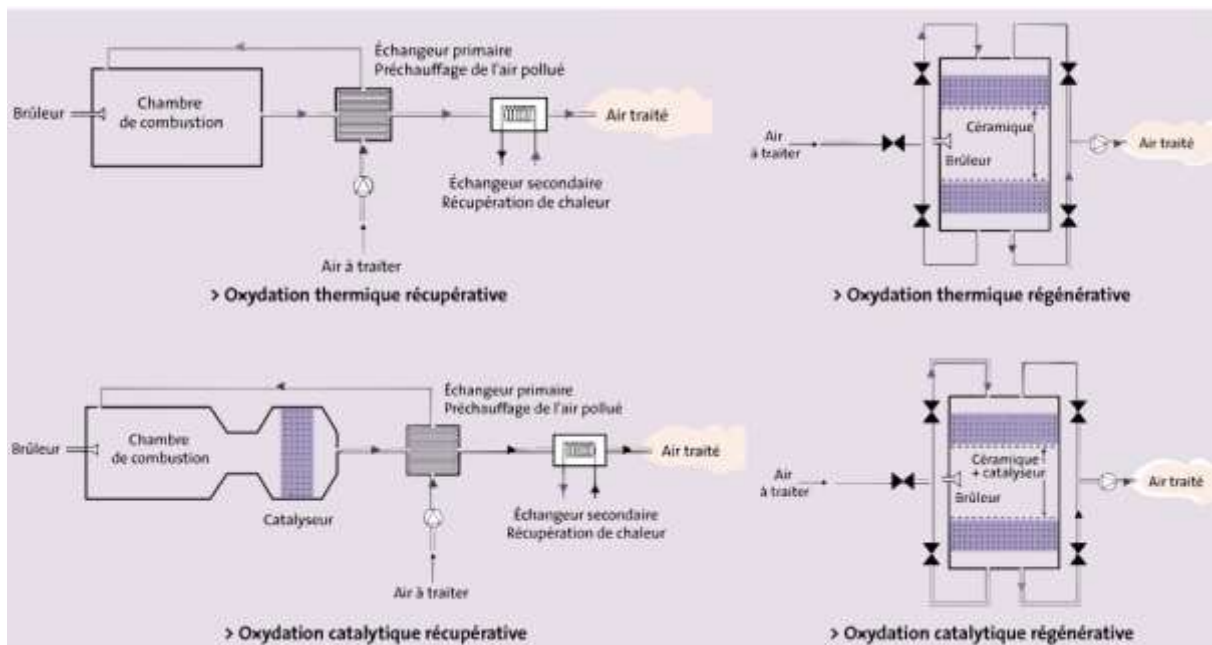
Le premier échangeur de chaleur en céramique reçoit des gaz résiduels contenant des COV et les réchauffe à environ 770 °C en absorbant la chaleur du milieu céramique chauffé. Si nécessaire, le brûleur ajoute de l'énergie thermique à la chambre de combustion. L'étape suivante consiste à libérer l'air purifié via le deuxième lit (froid). Un échange de chaleur a lieu entre le gaz chaud et la céramique. En utilisant les lits de manière cyclique, le fonctionnement peut se poursuivre en continu. En fonction de la quantité d'air à traiter, des systèmes allant de deux à sept lits sont proposés. L'échange primaire ainsi réalisé à une efficacité primaire de plus de 95 % et une température d'effluent basse à la sortie (30 à 40 °C de plus que la température de l'air).

En raison des températures élevées utilisées, cette technique a donc un coût d'exploitation important. En outre, l'oxydation des composés comportant des hétéroatomes, tels que le soufre et l'azote, génère des sous-produits toxiques tels que le SO<sub>2</sub>, les NO<sub>x</sub>, ou des composés halogénés tels que le chlore gazeux (Cl<sub>2</sub>) ou l'acide chlorhydrique (HCl) [21].

- Oxydation catalytique récupérative ou régénérative

Le principe de l'oxydation catalytique récupérative et régénérative est le même que pour l'oxydation thermique récupérative et régénérative, cependant le système peut fonctionner à une température plus basse, entre 200 et 500 °C, grâce à l'insertion d'un catalyseur dans la chambre de combustion. Par conséquent, le système nécessite moins d'énergie pour fonctionner et est autothermique à des concentrations plus faibles. Ce type d'installation permet de réduire les coûts d'exploitation (jusqu'à 40 %) en raison de la moindre consommation d'énergie dans le système de gaz.

Les procédés de fonctionnement de l'oxydation thermique et catalytique, régénérative et récupérative sont illustrés dans la Figure 6.



**Figure 6.** Différence entre oxydation thermique/catalytique récupérative/régénérative [26].

Le Tableau 2 illustre des paramètres pour l'application de différentes techniques de traitement secondaires développées ci-dessus.

**Tableau 2.** Aperçu des paramètres les plus pertinents pour l'application des techniques de traitement secondaires [27,28].

Technique	Concentration (g/Nm <sup>3</sup> )	Débit (Nm <sup>3</sup> /h)	Performance (%)	Avantages	Limites d'utilisation
<b>Condensation</b>	>10	1000 à 5000	-	-S'applique à tous les COV en cas d'utilisation de la cryogénie -Récupération des solvants	-Nombre de COV -Composés hautement volatils -Humidité -Traitement du produit récupéré
<b>Traitement par absorption</b>	<10 à15	1000 à 100 000	>95	-Technique souple et adaptable aux variations de charge et de débit -Utilisation facile	-Nombre de COV -Capacité d'absorption des COV -Traitement des produits récupérés
<b>Traitement par adsorption</b>	<15	1000 à 100 000	>95	-Accepte les variations de flux et de concentration -Traitement des solvants chlorés -Utilisation facile	-Nombre de COV -Présence de matières particulaires -Présence de composés polymérisables -Traitement des produits récupérés
<b>Oxydation thermique</b> <i>Régénérative</i>	2 à 10	10 000 à 200 000	90-98	-Simplicité de mise en œuvre -Performances élevées -Capacité de traitement de mélanges complexes -Récupération de chaleur	-Présence de composés organiques halogénés -Présence de matières particulaires
<i>Récupérative</i>	5 à 20	1000 à 30 000	60-70		-Faibles concentrations -Présence de composés organiques halogénés
<b>Oxydation catalytique</b> <i>Régénérative</i>	<5	10 000 à 100 000	90-95	-Simplicité de mise en œuvre -Performances élevées -Capacité de traitement de mélanges complexes -Récupération de chaleur	-Présence de composés organiques halogénés -Empoisonnement du catalyseur -Présence de matières particulaires
<i>Récupérative</i>	2 à 10	1000 à 30 000	80		-Présence de composés organiques halogénés -Empoisonnement du catalyseur -Présence de matières particulaires -Risques de concentrations élevées
<b>Bio-filtration</b>	<1 à 2	1000 à 100 000	>90	-Coût d'investissement pouvant être moins élevé qu'un procédé thermique -Coût d'exploitation faible	-COV non biodégradable -Température des gaz résiduels à traiter -Libération non permanente de COVNM

### III. Traitement catalytique des COV

Compte tenu des avantages économiques de l'oxydation catalytique, et de la capacité à traiter de faibles concentrations de COV ainsi que des mélanges, les travaux de cette thèse s'appuient sur cette technique pour l'abattement d'une molécule modèle des composés oxygénés qui est l'éthanol.

Cependant, l'un des inconvénients de cette méthode est la production de produits d'oxydation partielle, qui peuvent être aussi dangereux que les molécules organiques d'origine. Par exemple, l'oxydation partielle de l'éthanol peut conduire à la création de molécules oxygénées secondaires telles que l'acétaldéhyde, l'acide acétique et l'acétate d'éthyle. En réponse à l'éventuel danger pour la santé que représentent ces molécules, des réglementations sur la qualité de l'air ont été établies pour ces composés volatils. Les valeurs limites d'émission (VLE) sont indiquées dans le Tableau 3 ainsi que leurs impacts sur la santé humaine lors d'une exposition à ces composés (source INRS [29]).

**Tableau 3.** Valeurs Limites d'Emission des produits (VLEP source INRS) et leurs effets sur la santé humaine.

Composés	VLEP (ppm)	Effet sur la santé
<b>Acétaldéhyde</b>	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Irritation oculaire</li> <li>• Irritation des voies respiratoires</li> <li>• Induit des anomalies génétiques</li> <li>• Peut provoquer le cancer</li> </ul>
<b>Acide acétique</b>	10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Irritation oculaire et cutanée</li> </ul>
<b>Acétate d'éthyle</b>	200	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Provoque des somnolences et vertiges</li> <li>• Irritation oculaire</li> <li>• Irritation cutanée</li> </ul>

Par conséquent, le développement de catalyseurs efficaces et abordables économiquement pour faciliter l'oxydation totale des COV en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O est maintenant une étape clé pour la mise au point d'un procédé de traitement efficace.

#### III.A. Type de catalyseurs

Les meilleurs catalyseurs pour l'oxydation totale des COV doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- (i) Activité à basse température,



- (ii) Sélectivité élevée contre la formation de composés partiellement oxydés tels que l'acétaldéhyde dans le cas de l'oxydation de l'éthanol,
- (iii) Stabilité contre la désactivation.

Dans l'oxydation catalytique, les catalyseurs utilisés peuvent être divisés en deux groupes : les catalyseurs supportés et les catalyseurs massiques.

Les catalyseurs supportés consistent en une phase active déposée sur un support de grande surface. Le principal avantage de ce type de catalyseur est qu'il réduit la quantité de phase active utilisée dans la préparation, favorisant ainsi une meilleure dispersion des particules métalliques qui se traduit par un moindre frittage des particules. Un support approprié à porosité contrôlée favorise une dispersion élevée de la phase active et une activité accrue dans l'oxydation totale des COV [30]. Les supports principalement utilisés sont le titane [31,32], l'alumine [33–35], la zircone [31,32] et l'oxyde de cérium [33,36].

La phase active peut être composée de métaux nobles ou de métaux de transition [37–39]. Les métaux nobles utilisés dans l'oxydation des COV peuvent être le Palladium (Pd), le Platine (Pt), le Ruthénium (Ru), le Rhodium (Rh), l'Argent (Ag) et l'Or (Au). Parmi ces métaux, le Platine [33, 34], le Palladium [32,34] et l'Or [31,32,36] sont les plus efficaces à basse température pour l'oxydation des COV (<300°C). Ils sont plus actifs que les métaux de transition et sont largement utilisés dans l'industrie malgré leur prix élevé. Cependant, ils peuvent être facilement empoisonnés. Par exemple, dans le cas de l'oxydation de l'éthanol, des intermédiaires de réaction indésirables tels que le CO provenant de l'oxydation incomplète de l'éthanol, entraîne une désactivation par cokéfaction [40].

Les métaux nobles étant une ressource naturelle limitée et leur coût étant élevé, les chercheurs ont commencé à chercher des alternatives, qui consistent à remplacer la phase active par des métaux de transition tels que le manganèse, le fer, le cobalt et le cuivre.

Les catalyseurs massiques sont principalement des oxydes de métaux de transition. Ils sont composés de différents métaux de transition combinés pour améliorer les caractéristiques des catalyseurs. En travaillant avec plus d'un métal de transition, il est possible de combiner plusieurs fonctionnalités de surface et présenter plusieurs états d'oxydation des cations, ce qui en fait des matériaux plus polyvalents. Ces différents matériaux catalytiques massiques peuvent être également employés comme support pour disperser la phase active. Ces catalyseurs peuvent être une alternative appropriée aux catalyseurs de métaux nobles supportés en raison de leur disponibilité et de leur faible coût.

Pour l'oxydation des COV, les catalyseurs à base d'oxydes mixtes de cuivre [41–45], de cobalt [35,46–50] et de manganèse [47, 51–54], se sont avérés être les plus actifs.

Les catalyseurs à base de manganèse sont intéressants en raison de leur grande efficacité dans l'oxydation des COV, de leur faible toxicité et faible coût. Ils ont été évalués pour la destruction de nombreux COV, notamment le n-hexane, l'acétone, le benzène, l'éthanol, le toluène et le propane [55].

En raison de l'état d'oxydation multivalent des espèces de manganèse ( $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ), les  $MnO_x$  peuvent être divisés en différents types :  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  ou  $MnO$ .

Les  $MnO_x$  présentent une forte capacité de stockage/libération de l'oxygène car ils peuvent facilement subir un cycle rapide de réduction-oxydation par l'interaction avec des agents réducteurs ou oxydants et s'accompagnent de la formation d'ions Mn dans différents états d'oxydation.

La performance catalytique des oxydes de manganèse dépend de l'état d'oxydation du manganèse et de la quantité d'oxygène dans le réseau. Ainsi, la meilleure performance catalytique peut être attribuée à l'état de valence le plus élevé des espèces de manganèse [56].

Lamaita et al. [57] ont rapporté que l'activité du manganèse dans l'oxydation catalytique de l'éthanol peut être liée à son état d'oxydation  $Mn^{4+}$  et à la présence d'oxygène dans le réseau. La molécule d'alcool est adsorbée sur les sites  $Mn^{4+}$  qui sont facilement réduits en  $Mn^{3+}$ . Il convient également de noter que les espèces de manganèse se distinguent par la grande mobilité des oxygènes du réseau et leur capacité de stockage de l'oxygène [58].

Il est généralement connu que l'oxydation des COV passe par le mécanisme de Mars van Krevelen (MvK), qui s'applique aux catalyseurs à base d'oxyde métallique. Dans la première étape, l'éthanol adsorbé à la surface du catalyseur est oxydé par l'atome d'oxygène du réseau d'oxyde. En conséquence, une lacune d'oxygène apparaît à la surface, laissant la surface du catalyseur dans un état réduit. La deuxième étape consiste à réactiver l'oxygène adsorbé et à réoxyder les oxydes métalliques réduits, en remplissant les lacunes d'oxygène du réseau avec de l'oxygène provenant du flux d'entrée. Par conséquent, le comportement catalytique peut être lié à la mobilité de l'oxygène du réseau, et la mobilité de l'oxygène du réseau est liée à la réductibilité des sites actifs [59].

En prenant comme exemple l'éthanol qui est étudié dans notre travail, un aperçu des études catalytiques dans la littérature est présenté dans le Tableau 4. La performance catalytique de

ces systèmes est évaluée en fonction de  $T_{100}$  qui représente la température à laquelle 100 % du réactif initial est converti.

**Tableau 4.** Tableau comparatif des systèmes catalytiques issus de la bibliographie, pour l'oxydation totale de l'éthanol.

Catalyseur	Conditions expérimentales			$T_{100}$ éthanol (°C)	Sous-produits	Référence
	Masse catalyseur (g)	[Ethanol] ppm	Débit (mL/min) VVH(h <sup>-1</sup> )			
<b>Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	0,3	5000	100 mL/min	190	Acétaldéhyde Acétate d'éthyle CH <sub>4</sub>	[60, 61]
<b>Pt/TiO<sub>2</sub></b>	0,05	2232	16000 h <sup>-1</sup>	180	Acétaldéhyde Acide acétique	[62]
<b>Pt/MCM-41</b>	0,1	1974	9950 h <sup>-1</sup>	240	Acétaldéhyde	[63]
<b>1 % Pt/CeZr</b>	0,4	740	133 mL/min	145	Acétaldéhyde Quantité infime : Acide Acétique, Acétate d'éthyle, Ethylène	[64]
<b>MnO<sub>x</sub></b>	0,25	300	20 mL/min	149	Acétaldéhyde	[65]
<b>Cu-Ni-Mn Cu-Co-Mn Co-Ni-Mn</b>	0,1	750	33 mL/min	155 173 181	Acétaldéhyde	[66]
<b>Co-Mn- Al/TiO<sub>2</sub> (15,88 % Co)</b>	0,2	740	66 ml/min	$T_{50} =$ 210	Acétaldéhyde	[67]
<b>OMS-2<sup>1</sup></b>	-	300	36000 h <sup>-1</sup>	150	Acétaldéhyde	[68]
<b>Co<sub>4</sub>MnAl (3 wt% K)</b>	0,75	530	125 mL/min	140	Acétaldéhyde	[69]
<b>Mn<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub></b>	0,3	-	100 mL/min	185	Acétaldéhyde	[70]
<b>MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,3	500	100 mL/min	240	Acétaldéhyde	[71]
<b>KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub></b>	0,05	1600	16000 h <sup>-1</sup>	210	Acétaldéhyde	[72]
<b>Mn<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub></b>	0,06	1600	50 mL/min	180	Acétaldéhyde	[73]
<b>CuAlCe</b>	0,1	1000	100 mL/min	225	Acétaldéhyde	[44]

<sup>1</sup> OMS-2 : Tamis moléculaires octaédriques à base d'oxyde de manganèse qui sont un type d' $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> avec une structure nanométrique unidimensionnelle (1D).

Bien qu'il y ait des différences dans les conditions opératoires (conditions d'essai, teneur massique de la phase active, méthode de synthèse, etc.) la tendance générale déduite de ces données bibliographiques indique que les oxydes de manganèse et de cobalt présentent une activité supérieure par rapport à quelques catalyseurs à base de métaux nobles. Ainsi, le cobalt et le manganèse peuvent atteindre des états d'oxydation variables et peuvent être des composants efficaces dans un catalyseur à base d'oxyde mixte adapté aux réactions d'oxydoréduction et donc à la réaction d'oxydation des COV. En outre, certains catalyseurs à base d'oxydes mixtes peuvent présenter une meilleure sélectivité par rapport à des catalyseurs à base de métaux nobles, ce qui entraîne la formation de moins de sous-produits [74]. Pour cette raison, la synthèse de catalyseurs à base d'oxyde mixte comprenant les éléments Co et Mn semble très adaptée aux réactions d'oxydoréduction et donc à l'oxydation des COV.

Une fois le type de catalyseur choisi, un autre facteur clé dans l'optimisation du procédé est l'étude de sa performance vis-à-vis de mélanges de COV.

### III.B. Traitements catalytiques des COV en mélanges

Lors de l'étude du développement de catalyseurs pour des applications industrielles, après avoir sélectionné le matériau adéquat, il est nécessaire d'étudier ses performances dans des conditions aussi proches que possible des conditions industrielles. Les flux de gaz de combustion industriels comprennent souvent une variété de COV avec des caractéristiques physiques et chimiques variables plutôt qu'un seul composant. Bien que la recherche sur l'oxydation catalytique des COV en mélange avec d'autres polluants soit essentielle pour comprendre les impacts mutuels des COV typiques prévalant dans les échappements industriels, elle est assez limitée. L'effet de mélange est difficile à anticiper a priori car lorsque les composants du mélange sont oxydés, on peut constater soit un effet inhibiteur, soit (rarement) un impact promoteur. L'effet inhibiteur se produit par la compétition entre molécules lors de l'étape d'adsorption sur la surface du catalyseur pendant le processus d'oxydation (réaction avec l'oxygène chimisorbé ou l'oxygène du réseau) [75–77]. Différentes caractéristiques, telles que la conformation et la polarité des COV, ainsi que le type de matériau catalytique, peuvent avoir un impact sur ces interactions. En outre, certaines molécules doivent être adsorbées sur la surface du catalyseur avant d'être oxydées, alors que d'autres s'oxydent instantanément au contact de l'oxygène en phase gazeuse. En raison de la cinétique plus favorable, l'oxydation des molécules adsorbées sera fortement supprimée, au profit des autres processus. De même, une compétition d'adsorption peut être observée lorsque plusieurs produits chimiques doivent être adsorbés sur la surface du catalyseur avant d'être oxydés [78].

Le travail de cette thèse étant basé sur la problématique de la réduction des émissions de COV oxygénés gazeux issus de l'activité industrielle, l'effet des COV oxygénés en mélange sera abordé dans cette partie.

Le Tableau 5 ci-dessous reprend les conditions et les performances catalytiques de certains composés oxygénés oxydés individuellement et dans les mélanges trouvés dans la littérature, avec  $T_{100}$  la température à laquelle 100 % du polluant est converti seul et en mélange.

**Tableau 5.** Conditions de tests et performances de matériaux catalytiques pour l'oxydation individuelle et en mélange de certains COV oxygénés.

Polluant 1	Polluant 2	Composition du flux	Catalyseur	Effet de 2 sur 1 T <sub>1</sub> 100 Seul T <sub>1</sub> 100mixt (°C)	Effet de 1 sur 2 T <sub>2</sub> 100 Seul T <sub>2</sub> 100 mixt (°C)	Référence
Ethanol	Acétate d' éthyle	1600 ppm chacun	Cryptomélane	210 240	195 255	[72]
		500 ppm chacun	MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270 300	300 320	[71]
Ethanol	Toluène	3700 ppm ethanol+1000 ppm toluène	Cryptomélane	220 230	315 315	[72]
		500 ppm chacun	MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270 370	370 370	[71]
		-----	Pt/TiO <sub>2</sub>	180 220	200 210	[75]
Ethanol	Acide acétique	700 ppm éthanol + 600 ppm acide acétique	MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	190 240	----- -----	[73]

Santos et al. [72] ont étudié l'impact de l'éthanol/acétate d'éthyle, et de l'éthanol/toluène en mélange couramment rencontrés dans les émissions du secteur de l'imprimerie sur un catalyseur cryptomélane.

Les auteurs ont d'abord étudié le mélange éthanol/acétate d'éthyle. Ils ont découvert un effet inhibiteur réciproque entre l'éthanol et l'acétate d'éthyle en mélange. Une observation similaire a été montrée par Aguero et al. qui ont étudié l'effet de ce mélange sur le  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  [71]. Les deux auteurs expliquent les résultats de l'inhibition par le fait que les deux produits chimiques sont polaires, ils interagissent de manière similaire avec la surface du catalyseur, et que les résultats ont donc été expliqués par la compétition pour les sites d'adsorption.

En ce qui concerne le mélange éthanol-toluène, il a été démontré que l'ajout de toluène inhibe également la conversion de l'éthanol. Les auteurs ont découvert que l'ajout de toluène ralentit l'oxydation partielle de l'éthanol en acétaldéhyde, déplaçant la courbe vers des températures plus élevées. Un résultat similaire a été observé dans un travail sur  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  par Aguero et al. [71] et par Santos et al. [75] sur un catalyseur différent à base de Pt (1,1 wt %) / $\text{TiO}_2$ . En revanche, la conversion du toluène n'est pas affectée par la présence d'éthanol, car l'éthanol est préférentiellement adsorbé sur la surface parce que c'est une molécule plus polaire que le toluène, et donc plus facilement oxydable. Ils ont suggéré que la première étape du processus d'oxydation de l'éthanol est l'adsorption de la molécule sur la surface, et qu'elle réagit ensuite avec l'oxygène dans le réseau du catalyseur via un mécanisme de Mars-van Krevelen. Alors que l'oxydation du toluène réagirait principalement avec des espèces d'oxygène chimisorbées sur la surface du catalyseur, via un mécanisme de Rideal-Eley. Ainsi, le retard dans l'oxydation de l'acétaldéhyde produit lors de la combustion de l'éthanol devrait être dû à la compétition avec le toluène pour les atomes d'oxygène chimisorbés sur le catalyseur. Bien que l'éthanol soit plus fortement adsorbé à la surface que le toluène, c'est le toluène qui réagit facilement avec l'oxygène chimisorbé sur le catalyseur. En d'autres termes, il n'y a pas de compétition pour les sites d'adsorption entre le toluène et l'éthanol, mais la principale compétition concerne les atomes d'oxygène chimisorbés sur le catalyseur.

Le mélange d'acide acétique et d'éthanol est également étudié dans la littérature. Delimaris et al. [73] ont étudié cet impact sur les catalyseurs  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ . Ils ont d'abord étudié l'oxydation de l'acétate d'éthyle et ils ont constaté la présence d'éthanol et d'acide acétique comme intermédiaires de la réaction. Ils ont donc voulu étudier l'effet de ces deux sous-produits lorsqu'ils sont présents dans un mélange. Ils ont découvert que lorsque l'acide acétique est présent, la conversion de l'éthanol est entièrement inhibée. Ce comportement a été expliqué en

supposant que l'acide acétique est plus fortement adsorbé sur les catalyseurs Mn-Ce que l'éthanol.

En général, l'effet de mélange est difficile à anticiper car lorsque les composants du mélange sont oxydés, on peut constater soit un effet inhibiteur, soit (rarement) un impact promoteur. Par conséquent, il faut être particulièrement attentif pour comprendre comment un COV peut avoir un impact sur la réactivité d'un autre en fonction du type de catalyseur utilisé, ainsi que de la nature du mélange de COV et des caractéristiques de fonctionnement. Donc, il est essentiel de choisir soigneusement non seulement le catalyseur à utiliser, mais aussi les conditions de réaction. Ces résultats montrent à quel point il est difficile de prévoir les résultats de l'oxydation des COV et de sélectionner le meilleur matériau pour une combinaison spécifique, car les différents matériaux ont des impacts variables sur l'oxydation des mélanges de COV. Pour découvrir les effets mixtes potentiels, et vérifier le catalyseur pour l'application industrielle souhaitée, il est crucial de tester de nouveaux matériaux pour diverses oxydations de mélanges [79].

Dans ce travail de thèse, nous allons nous concentrer sur l'oxydation d'un mélange de COV oxygénés comprenant principalement de l'éthanol, à l'aide d'un catalyseur synthétisé par la voie HDL.

## IV. Les HDL comme précurseurs de catalyseurs

### IV.A. Description structurale

Les HDL ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années en raison de leur utilisation potentielle comme échangeurs d'ions, adsorbants et, surtout, comme catalyseurs.

Les HDL sont des argiles anioniques à nanostructures bidimensionnelles qui appartiennent à une catégorie de composés lamellaires inorganiques naturels ou manufacturés de nature basique. Le matériau parent de cette classe est l'hydrotalcite (HT), un minéral naturel dont la formule est  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  [80].

Les HDL ont une structure octaédrique comparable à celle de la brucite,  $Mg(OH)_2$ , dans laquelle les ions  $Mg^{2+}$  sont liés aux ions  $HO^-$ . Cet octaèdre possède des bords qui se chevauchent et peut générer des feuillets d'hydroxyle. Ces feuillets sont empilés les uns sur les autres et reliés entre eux par une liaison hydrogène. Dans les feuillets, une charge positive est créée lorsque le cation divalent est remplacé par un cation trivalent. Cette charge est compensée par les anions



intercalés présentes entre les feuillets. La représentation de la structure HT est donnée sur la Figure 7 [81].

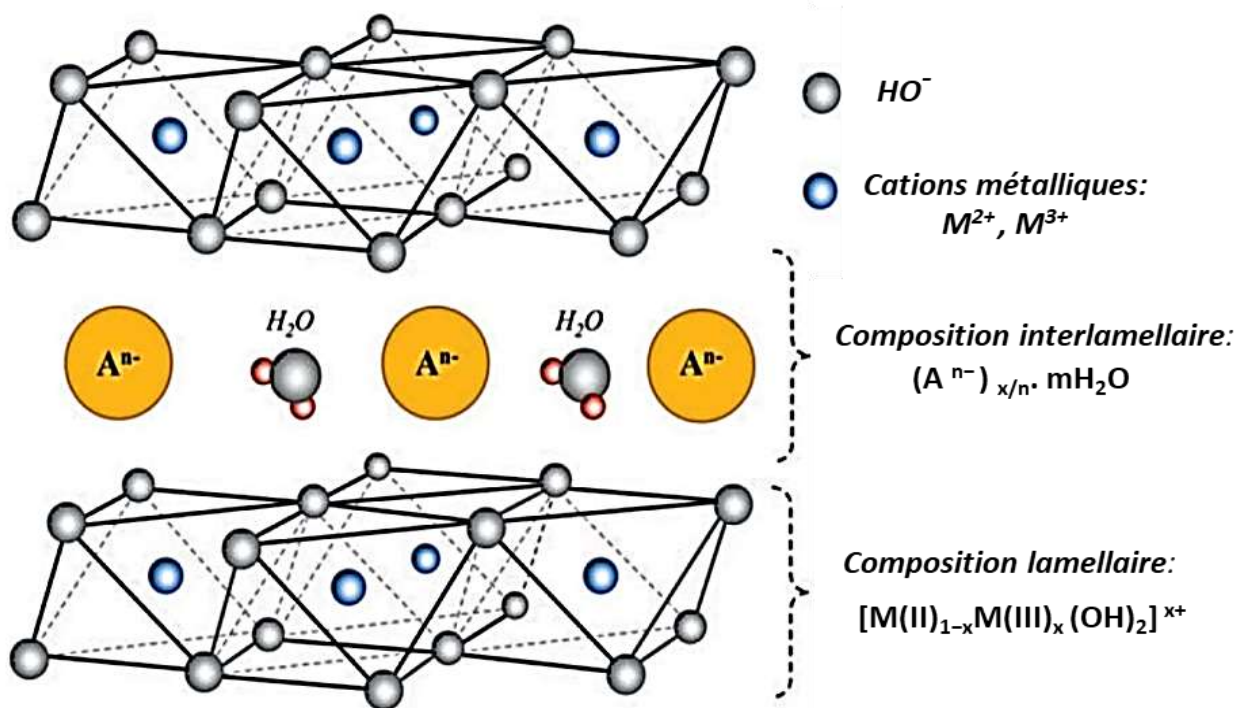
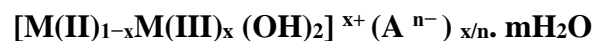


Figure 7. Structure de l'HDL [81].

La possibilité de modifier le type et les quantités de cations divalents et trivalents permet d'obtenir une large gamme de matériaux. Par conséquent, nous définissons les HDL en suivant la formule générale [82] :



Où M(II) est un cation bivalent (par exemple  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ), et M(III), un cation trivalent (par exemple  $Al^{3+}$ ). Dans la région interfeuillets, l'espèce  $A^{n-}$  est un anion compensateur ( $CO_3^{2-}$ ) et m, indique le degré d'hydratation, x représente le degré de substitution partielle de M(II) par M(III), où x est le ratio  $x = \frac{M(III)}{M(III)+M(II)}$ . La plage des phases HDL pures est limitée à x entre 0,2-0,34, car pour des valeurs supérieures ou inférieures de x, une ségrégation d' $Al(OH)_3$  ou de  $Mg(OH)_2$  se produit [80,81,83]. Cependant, lorsque les valeurs x des rapports donnés sont modifiées, des hydroxydes purs ou d'autres composés avec des structures différentes peuvent également être formés [84,85].

L'absence de réticulation entre les couches de cations est une caractéristique clé des HDL, car elle permet à l'espace interfeuille de s'étendre et de se rétrécir pour accueillir une diversité

d'anions. Une grande variété d'espèces anioniques peut se trouver entre les couches pendant la formation de la structure lamellaire y compris des anions inorganiques et des anions organiques, ainsi que des biomolécules de grande taille. Ces anions possibles peuvent être :

- Les anions inorganiques:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , ...
- Anions organiques : carboxylates, phosphonates, sulfates d'alkyle, benzoates, etc.
- Complexes anioniques : ferro et ferricyanure, etc.
- Biomolécules : ADN, acides aminés, vitamines, peptides, nucléosides, etc.

Cette gamme d'anions compensateurs permet la synthèse de plusieurs formes de HDL. En raison de leur stabilité (capacité à établir des liaisons hydrogène) et de leur forte affinité pour les ions hydroxydes, les carbonates sont les anions les plus souvent employés. En outre, une synthèse de solide de type HDL avec un anion différent des carbonates est difficile car il est compliqué d'inhiber la formation de  $CO_3^{2-}$  en raison de la contamination de la solution aqueuse par le dioxyde de carbone présent dans l'air ambiant [86].

#### IV.B. Propriétés des HDL

Les HDL sont présentés comme des précurseurs d'oxydes mixtes très prometteurs pour la préparation de catalyseurs actifs extrêmement stables pour une variété d'applications. Le traitement thermique de la structure HDL, produit des oxydes mixtes présentant des caractéristiques particulières [87].

La caractéristique la plus remarquable est la modularité de leur basicité. En effet, cette propriété dépend évidemment de la composition de l'HDL, c'est-à-dire de la nature des cations de l'intercouche, de leur rapport  $M^{2+}/M^{3+}$ , et de la nature des anions compensateurs. Après traitement thermique, des sites basiques actifs sont formés. La température de calcination a un impact important sur la force des sites basiques qui sont produits. Une augmentation de la température de calcination d'un HDL avec une composition donnée conduit typiquement au développement de sites basiques plus forts et à une augmentation de la basicité totale du matériau [88].

Il convient également de noter que le traitement thermique entraîne la décomposition de la structure en couches, ce qui permet d'obtenir un matériau présentant une grande surface spécifique. Les oxydes mixtes issus des HDL sont thermiquement stables, bien dispersés, avec de petites tailles de cristaux et une surface spécifique élevée en raison de la formation d'une

forte porosité due au départ de l'anion carbonate sous forme de  $\text{CO}_2$ , dans le cas de la présence de carbonate dans les interfeuilletts [69,70].

#### IV.C. Méthodes de synthèse des HDL

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la synthèse d'un HDL, en fonction des exigences et des caractéristiques particulières des composés [89,90]. La technique de synthèse a un impact important sur les caractéristiques physico-chimiques des matériaux (telles que la pureté de la phase, la cristallinité et l'aire de surface).

- Co-précipitation

La co-précipitation est une technique one-pot souvent utilisée pour la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires en raison de sa simplicité et de son coût abordable. Dans une procédure de co-précipitation, une solution aqueuse de cations métalliques (II) et de cations métalliques (III) dans un rapport approprié et ajoutée goutte à goutte à la solution contenant l'anion cible qui doit être intercalé. La synthèse doit être effectuée dans des conditions de sursaturation pour permettre la précipitation de plus de deux cations à la fois. La sursaturation peut être obtenue en ajustant le pH de la solution par l'ajout d'une base qui provoque la précipitation [91].

- La méthode urée

Cette méthode est une option simple et écologiquement acceptable. Les sels précurseurs sont souvent combinés avec de l'urée, une molécule organique de formule chimique  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , basique et très soluble dans l'eau. La suspension est ensuite transférée dans un réacteur autoclave à double enveloppe en acier inoxydable revêtu de téflon et chauffé à la bonne température. Après refroidissement de l'autoclave, les hybrides obtenus sont lavés et séchés pour obtenir le produit final. Par contre, cette méthode implique l'obtention d'HDL avec de petites surfaces spécifiques. En plus, une longue période de manipulation est nécessaire [92].

- Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est largement utilisée en raison de l'efficacité de son coût de production et de la pureté du composé obtenu. Dans ce processus, le sol est préparé par une agitation constante des composés, puis il est soumis à un vieillissement qui entraîne une transformation de phase du sol en gel. Divers HDL ont été synthétisés avec une grande pureté grâce à cette méthode [93].

- Reconstruction ou réhydratation

Lors de la calcination des HDL, les groupes d'eau, d'anions et d'hydroxyles intercalaires sont détachés, ce qui entraîne la production d'oxydes métalliques mixtes. Ces oxydes, lorsqu'ils sont exposés à une solution d'anions, peuvent restaurer leur structure d'origine sous forme de HDL. Ce processus de retour à la forme initiale est appelé "effet de mémoire". Cette approche dépend fortement de la température de calcination et de la composition des hydroxydes doubles lamellaires [94].

- Échanges ioniques

Étant donné que les hydroxydes doubles lamellaires sont empilés par des couches positives contenant des espèces anioniques dans la région intercalaire, la diffusion d'anions est très favorable. Cette méthode permet de conserver la structure des feuillettes en substituant simplement l'espèce anionique intercalée par une autre. Plusieurs facteurs sont liés à la réaction d'échange d'anions, tels que l'utilisation d'un solvant approprié, qui favorise le processus d'échange, la température, ainsi que la valeur du pH qui ne doit pas être inférieure à 4, car l'interaction des anions dans les couches s'affaiblit [95].

Parmi ces différentes techniques de synthèse, l'approche la plus fréquente pour préparer des HDL est la co-précipitation, qui est présentée comme une approche simple et abordable. Par conséquent, la co-précipitation sera le point central de cette étude. La co-précipitation permet également la synthèse directe de l'HDL avec une grande variété d'anions inter-couches, allant d'anions inorganiques simples à des anions organiques complexes, ainsi qu'une mise à l'échelle facile, permettant la production de diverses quantités d'HDL si nécessaire [96].

Après avoir choisi le matériau approprié, il est important d'étudier les performances du catalyseur dans des conditions aussi proches que possible de celles rencontrées dans les applications industrielles. Ensuite, le catalyseur doit être déposé sur une surface structurée.

## V. Développement de catalyseurs pour des applications industrielles

En général, les catalyseurs en poudre sont utilisés à l'échelle du laboratoire. Pour une utilisation dans des microréacteurs avec une plus grande surface de catalyseur, il est préférable d'utiliser des poudres fines. Cependant, dans les applications industrielles, les réacteurs et les flux sont plus importants, ce qui rend plus difficile l'utilisation de catalyseurs en poudre. En raison de la taille fine de leurs particules et de leur tendance à former des agglomérats compacts, les poudres

peuvent provoquer des pertes de charge considérables dans les réacteurs. Pour une application efficace de ces matériaux à l'échelle réelle, le catalyseur est souvent transformé en entités plus grandes, telles que des granulés, des sphères et des formes cylindriques, ou peut être préparé sur un support structuré pour permettre le traitement de grands volumes de gaz avec des rapports de débit élevés à faible perte de charges. La disposition uniforme et structurée des particules de catalyseur dans des lits compacts ou des structures monolithiques permet de réduire la perte de charge par rapport aux catalyseurs en poudre. Ainsi, une perte de charge plus faible permet de réaliser des économies d'énergie et de réduire les coûts d'exploitation. En plus, les catalyseurs structurés offrent une meilleure uniformité en termes de flux, de mélange et de contact entre les réactifs et le catalyseur. Cette uniformité permet d'améliorer les taux de réaction et la sélectivité. Les catalyseurs déposés sur des substrats tels que des monolithes, des granulés ou des mousses ont récemment fait l'objet d'une plus grande attention en raison de leur grande surface, de leur faible perte de pression et de leur utilisation plus efficace du catalyseur [97–99].

Les monolithes sont constitués de canaux parallèles longitudinaux de petit diamètre divisés par des parois minces où sont enduites des espèces catalytiques. Cependant, ces monolithes offrent généralement une structure de canaux étroits à l'intérieur de laquelle se produit un écoulement laminaire, ce qui signifie une restriction du transfert de masse de la phase gazeuse à la couche catalytique sur la paroi. Afin d'augmenter le transfert de masse vers la paroi, ainsi que l'homogénéité de la température et de la composition radiale, le flux doit être mélangé entre les canaux, ce qui entraîne une amélioration de la turbulence. Ceci peut être accompli par des matrices de mousse. Ce milieu présente une structure poreuse hautement perméable avec une porosité élevée, ce qui permet de réduire considérablement la pression, une surface élevée améliorant le transport de masse, un mélange radial dans la structure tortueuse, un transfert de chaleur accru dans les réactions hautement endothermiques et exothermiques, ce qui les rend attractifs dans de nombreuses applications [100,101].

L'utilisation de catalyseurs supportés par des mousses est actuellement en cours de développement dans de nombreux procédés, tels que les procédés de vaporeformage, la combustion catalytique du  $\text{CH}_4$ , la production de  $\text{H}_2$  par la réaction de déplacement de gaz vers l'eau, la purification des gaz d'échappement des moteurs automobiles, l'oxydation de l'ammoniac pour la production d'acide nitrique, l'oxydation partielle du méthanol, l'oxydation totale des COV,... [102–104].

## V.A. Méthodologie de dépôt

Différentes méthodes sont utilisées pour déposer la poudre sous forme de couche mince sur des surfaces structurées [105–107].

En fonction des caractéristiques de la surface et du catalyseur à déposer, diverses techniques peuvent être employées pour créer une couche de catalyseur sur une surface.

- Dépôt électrophorétique

En appliquant un champ électrique continu à une suspension stable de particules chargées, le processus colloïdal attire les particules chargées vers une électrode chargée négativement. Le substrat à revêtir sert d'électrode (cathode), tandis que l'anode est une feuille d'aluminium ou une feuille d'acier inoxydable. La tension continue (qui peut varier de 10 à 300 V), les paramètres de la suspension (tels que le pH), le temps et la distance entre les deux électrodes (environ 10 mm) influencent tous l'épaisseur du revêtement [108].

- Dépôt électrochimique

Cette technique, parfois appelée "électrodéposition", utilise un courant électrique pour déposer un revêtement, souvent métallique, sur une surface. En appliquant une charge négative à l'objet à revêtir (la cathode) et en le plongeant dans une solution contenant un sel du métal à déposer, il est possible de déposer un revêtement métallique sur un objet. L'objet chargé négativement fournit des électrons pour réduire les ions chargés positivement en forme métallique lorsque les ions métalliques chargés positivement de la solution s'approchent de lui [109].

- CVD (dépôt chimique en phase vapeur)

Des précurseurs chimiques de la substance à déposer souhaitée doivent être utilisés lors de l'utilisation du procédé de dépôt chimique en phase vapeur. Il n'est pas nécessaire d'utiliser un solvant, et le précurseur chimique peut être le même que celui utilisé dans les techniques sol-gel, comme l'oxyde d'aluminium. Dans la chambre de dépôt, il n'y a que le précurseur volatil et l'élément structuré. De faibles pressions et des températures élevées peuvent être nécessaires pour augmenter la vitesse de dépôt [110].

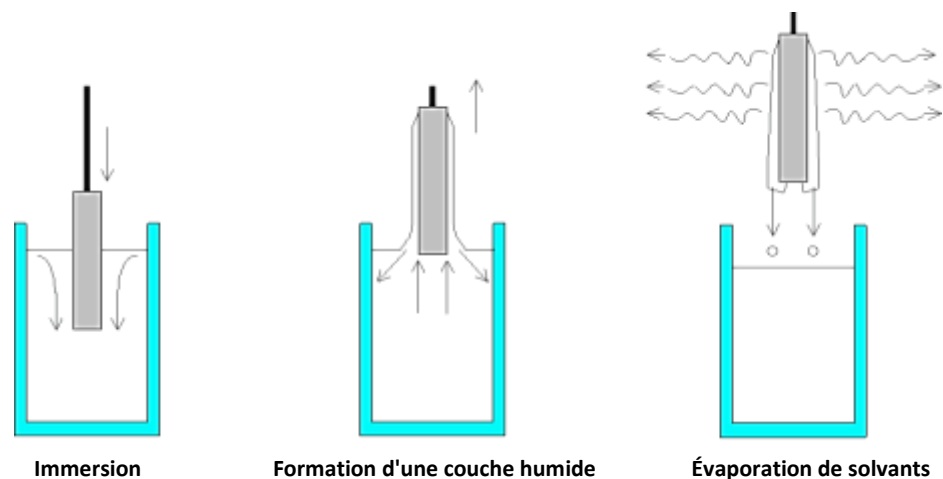
- Techniques de revêtement humide

Les structures peuvent être revêtues à l'aide de la méthode de revêtement par pulvérisation, dans laquelle la suspension de poudre est pulvérisée sur la structure [111].

Les structures peuvent également être revêtues par essorage. Il est également possible d'utiliser une technique moins précise, comme l'application du liquide en fines couches à l'aide d'un pinceau [112]. Outre les approches décrites ci-dessus, la méthode de revêtement par immersion est une méthode de revêtement relativement simple.

Le revêtement par immersion est un procédé facile, peu coûteux, fiable et reproductible qui consiste à immerger le substrat dans une suspension contenant la poudre de catalyseur, puis à retirer l'excès de solution du substrat, comme le montre la Figure 8. Une fois le substrat retiré de la solution et le solvant évaporé, une couche liquide homogène se forme à la surface.

L'avantage le plus important du revêtement par immersion est peut-être sa capacité à couvrir entièrement des substrats aux géométries difficiles. Les systèmes de revêtement par immersion sont également des systèmes à moindre perte, puisque tout excédent de suspension retombe simplement dans le réservoir d'immersion pour être utilisé lors du cycle d'application suivant [113–117]. Il est donc important d'étudier les paramètres du processus de revêtement par immersion qui peuvent affecter la performance du revêtement.



**Figure 8.** Procédé de ‘‘revêtement par immersion’’.

Le contrôle de l'épaisseur de la couche de revêtement est essentiel pour obtenir des performances catalytiques optimales. Dans cet objectif, on souhaite généralement déposer un revêtement catalytique mince sur des supports structurés. De nombreux facteurs doivent être soigneusement contrôlés afin de maîtriser le processus de revêtement. La nature et la rugosité

de la surface du substrat doivent être adéquates afin de fixer le catalyseur. Pour cela des méthodes de prétraitement, thermiques ou chimiques, sont utilisées pour améliorer l'interaction entre la couche de "washcoat" et la surface du support. Des traitements thermiques supplémentaires sont souvent effectués après le dépôt du revêtement pour solidifier la couche dans sa forme finale.

La viscosité est le paramètre clé qui a un impact sur les résultats du dépôt. Les faibles viscosités permettent de créer des films homogènes, adhérents, avec de faibles charges spécifiques. Par conséquent, de nombreuses couches sont nécessaires pour obtenir la charge souhaitée. Une viscosité élevée, en revanche, permet d'obtenir une charge spécifique élevée par couche malgré une homogénéité plus faible, ce qui se traduit par des couches moins adhérentes [118–120]. De nombreux facteurs influencent la viscosité tels que les additifs et la distribution de la taille des particules de poudre.

Dans ce qui suit, nous allons discuter de certaines des variables les plus importantes qui contrôlent chaque étape.

#### V.A.1. Paramètres de suspension

- Taille des particules du catalyseur

Il a été suggéré que la taille des particules devait être de quelques micromètres afin d'obtenir des suspensions stables. Il est donc important de broyer la poudre de catalyseur pour réduire la taille des particules, le broyage à billes étant la méthode la plus souvent utilisée. L'effet favorable de la réduction de la taille des particules a toutefois une limite, car les très petites particules favorisent la floculation [121,122].

- Teneur en solides

Pour les solutions colloïdales, une teneur élevée en solide entraîne une viscosité élevée et, par conséquent, une très mauvaise stabilité de la suspension. Une couche avec une teneur en solide élevée aura une distribution inégale de la matière active sur le substrat. Selon la littérature, la teneur en solide est très importante dans la fabrication de catalyseurs supportés, et l'optimum devrait être entre 20 et 30 % en masse [121].



- Modificateurs de pH

Comme la polarisation de la surface des particules d'oxyde influence les interactions entre les particules, des modificateurs de pH sont utilisés. Ils garantissent que les particules résistent les unes aux autres et ne peuvent s'assembler puisqu'elles ont le même signe de charge électrique. Le pH, quant à lui, régule non seulement la stabilité de la suspension mais aussi la viscosité puisqu'il contrôle la taille des agrégats [123]. Le dispersant acide le plus couramment utilisé dans la littérature est l'acide nitrique [124].

- Additifs

D'autres additifs peuvent être employés pour améliorer la stabilité de la suspension ; par exemple, des tensioactifs à longue chaîne avec des groupes hydrophiles et hydrophobes s'adsorbent sur la surface du catalyseur, ce qui entraîne une stabilisation stérique de la suspension. Des épaississants qui améliorent la viscosité peuvent également être utilisés par exemple des colloïdes inorganiques ou des molécules organiques.

Le Polyvinyle Alcool (PVA) est un tensioactif à longue chaîne avec des groupes hydrophiles et hydrophobes qui s'adsorbent sur la surface du catalyseur, ce qui entraîne une stabilité stérique de la suspension. Ils peuvent également abaisser la tension superficielle pendant le processus de séchage, empêchant ainsi les fractures et les détachements de la couche [125].

En tant qu'épaississants, les liants tels que les colloïdes d'oxydes inorganiques comme l'alumine colloïdale sont utilisés pour stabiliser la suspension et augmenter l'adhésion entre le catalyseur et la surface du substrat. Le PVA seul réduit la surface et l'activité du catalyseur final ; de plus, pendant le séchage et la calcination, une quantité importante de gaz peut être générée, ce qui peut provoquer des fractures dans la couche ; c'est pourquoi des liants inorganiques peuvent être ajoutés [126,127].

Comme décrit dans la littérature [128], la quantité idéale d'additif a été trouvée comme étant de 6 % en masse. Une quantité plus élevée favorise la perte d'une masse considérable de la couche. La raison de cette augmentation est que l'excès d'additif génère un nombre élevé de nouveaux pores à l'intérieur de la couche déposée après la calcination, ce qui augmente la gravité des défauts à l'intérieur de la couche et, par conséquent, affaiblit considérablement la cohésion de la couche [129].

Le prétraitement de la surface, la préparation et le dépôt de la suspension ainsi que le traitement thermique (par exemple, le séchage et la calcination) sont autant de phases communes du

procédé de revêtement par immersion [130]. Ces paramètres de suspension affectent, non seulement la formation d'une suspension stable, mais aussi l'homogénéité et l'adhérence du matériau catalytique déposé sur le support par immersion.

## VI. Positionnement de la thèse

L'éthanol a d'abord été sélectionné comme molécule représentative d'un effluent industriel chargé en COV oxygénés afin d'étudier l'oxydation totale des COV oxygénés. Pour réaliser l'oxydation totale des COV oxygénés, des matériaux massiques Mn-Co-Al ont été préparés par co-précipitation par voie HDL avec différentes teneurs en manganèse. Ces matériaux après traitement thermique sont décomposés en oxydes mixtes qui seront utilisés pour évaluer leurs propriétés catalytiques pour l'oxydation de l'éthanol en fonction de leurs propriétés physico-chimiques ainsi que les effets pouvant survenir en cas de traitement d'un effluent contenant un mélange de COV oxygénés (Chapitres 2 et 3). Par la suite, une amélioration de la formulation catalytique sera abordée en optimisant ces paramètres physico-chimiques en modifiant les paramètres de la voie classique (Chapitre 4). Une fois la meilleure formulation trouvée, elle sera déposée sur des supports structuraux par une méthode de d'immersion dans une suspension contenant les oxydes mixtes (Chapitre 5).

## Chapitre 2 : Etude physico-chimique des oxydes mixtes Mn-Co-Al préparés par la voie HDL

---

Comme vu dans le chapitre précédent, les matériaux catalytiques à base d'oxydes de manganèse et de cobalt présentent un intérêt pour les réactions d'oxydation des COV. En effet, ces métaux de transition peuvent avoir des états d'oxydation variables et peuvent être ainsi des constituants efficaces dans les catalyseurs pour des réactions d'oxydoréduction. C'est pour cette raison que dans cette première partie du travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de catalyseurs à base d'oxydes de Mn-Co-Al synthétisés par la voie HDL. Une série de matériaux a ainsi été préparée en faisant varier la teneur en manganèse afin d'étudier l'impact de la teneur en manganèse sur l'activité du catalyseur. Les matériaux, sous la forme de précurseurs HDL et d'oxydes, ainsi préparés ont ensuite été caractérisés par diverses méthodes physico-chimiques (DRX, ATD/ATG, IRTF-ATR, Physisorption N<sub>2</sub>, RTP- H<sub>2</sub>, SPX).

## I. Synthèse des matériaux Mn-Co-Al

### I.A. Protocole de synthèse

Dans un premier temps, la synthèse des matériaux a été effectuée. Pour cela, la méthode de co-précipitation a été utilisée pour synthétiser les précurseurs des matériaux sous la forme d'Hydroxyde Double Lamellaire (HDL). Ceux-ci ont été préparés avec un rapport molaire théorique de  $M(II)/M(III) = 3$  afin d'éviter une perte d'intégrité structurale ainsi que la création de composés altérés comme les hydroxydes métalliques [131,132].

Les matériaux avec des teneurs variables en  $Mn^{2+}$  et  $Co^{2+}$  dénommés  $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -HDL (où  $x$  correspond à la teneur en manganèse dont la valeur est comprise entre 0 et 6) ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation. A température ambiante, une solution aqueuse de 200 mL d'eau déminéralisée contenant la quantité requise de cations divalents sous forme de nitrates de cobalt (II)  $Co(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (CHEM-LAB, 97 %) et/ou de manganèse (II)  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ACROS ORGANICS, 97,5 %) et de cations trivalents sous forme de nitrates d'aluminium (III)  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (ACROS, 99,5 %) avec un rapport molaire de  $M(II)/M(III) = 3$  a été ajoutée goutte à goutte à une solution aqueuse contenant 30 mL de carbonate de sodium  $Na_2CO_3$  (1 mol.L<sup>-1</sup>, ACROS, pureté 99,5 %) et 170 mL d'eau déminéralisée. Le pH a été maintenu à 9,5 pour les matériaux contenant du manganèse et à 10 pour le matériau  $Co_6Al_2$  afin d'assurer la précipitation des espèces d'hydroxydes métalliques par une solution de NaOH (2 mol.L<sup>-1</sup>, Sigma Aldrich, 98 %). Après addition complète, la solution a été agitée pendant une nuit à température ambiante, ce qui correspond à la phase de maturation, pendant laquelle la cristallisation des HDL est assurée progressivement. Les solides ont ensuite été filtrés et lavés plusieurs fois avec de l'eau chaude déminéralisée (60 °C) afin d'éliminer les cations  $Na^+$ , puis séchés dans une étuve à la température de 60 °C. Les solides séchés sont ensuite broyés dans un mortier, puis traités thermiquement à 500 °C sous flux d'air (avec une montée en température de 1 °C.min<sup>-1</sup>) pendant 4 heures pour obtenir les matériaux sous la forme d'oxydes.

Un schéma récapitulatif est représenté sur la Figure 9 illustrant les différentes étapes mises en jeu au cours de ce processus de synthèse.

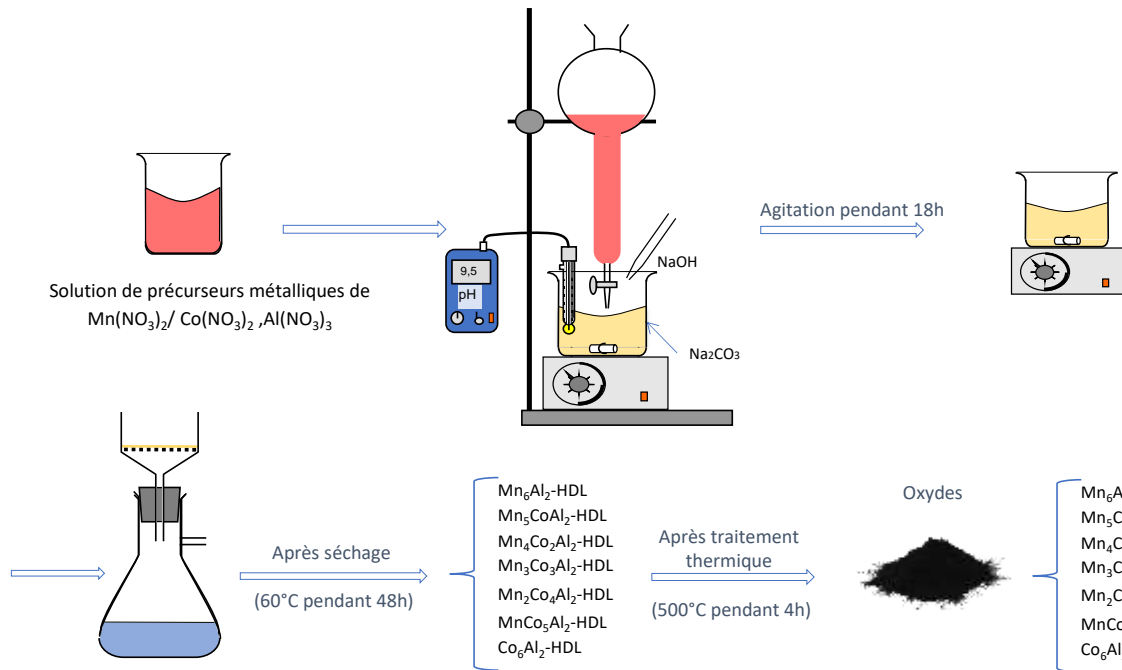
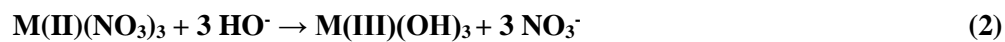
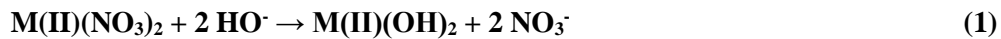


Figure 9. Protocole de synthèse des Mn-Co-Al sous la forme HDL et oxydes.

### I.B. Choix du pH au cours du processus de synthèse

Généralement, la première étape de la formation de l'HDL de formule :  $M(II)_6M(III)_2(OH)_{16}CO_3 \cdot xH_2O$  (où  $M(II)$  correspond au cation divalent et  $M(III)$  au cation trivalent) est la précipitation des hydroxydes métalliques  $M(II)(OH)_2$  et  $M(III)(OH)_3$  (Figure 10) selon les équations suivantes :



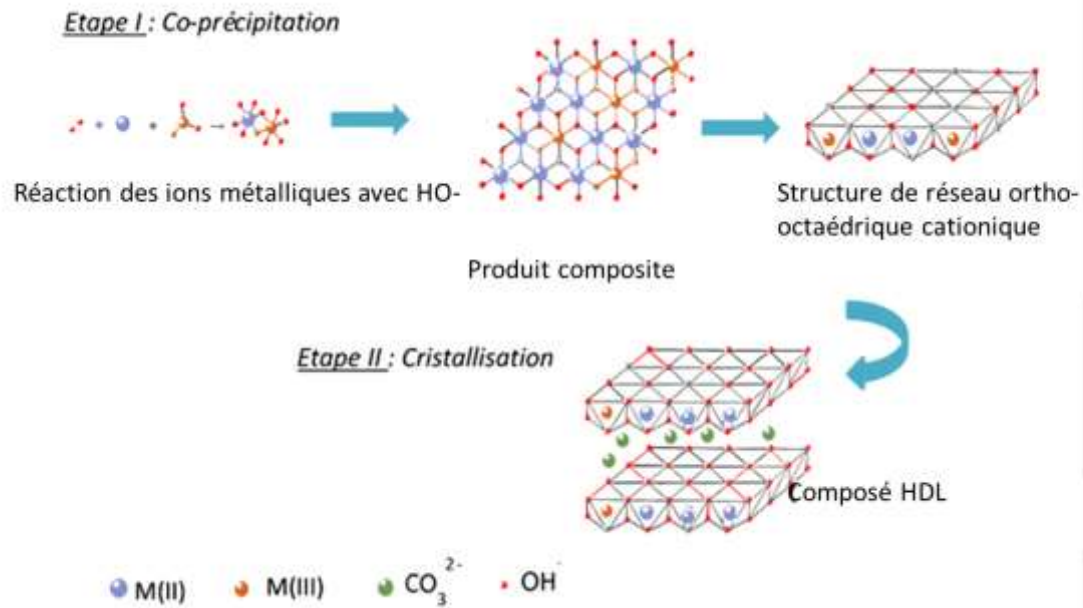
Après la précipitation des cations métalliques, une réaction se produit entre les hydroxydes formés :



Une couche chargée positivement est donc formée en raison de la présence d'ions métalliques trivalents [133].

La deuxième étape est le processus de cristallisation. Elle s'accompagne par l'absorption d'ions carbonate pour équilibrer la charge positive créée par la présence du métal trivalent et de molécules d'eau. Enfin, un hydroxyde double lamellaire est formé :





**Figure 10.** Etapes de formation de l’HDL [133].

Par conséquent, le pH utilisé doit se situer dans la zone de précipitation des différents hydroxydes métalliques.

En élaborant et utilisant les diagrammes de potentiel-pH, nous avons pu identifier sous quelle forme nos éléments peuvent précipiter. Les différents diagrammes de Pourbaix pour les systèmes Mn-H<sub>2</sub>O (Figure A.1.1), Mn-CO<sub>3</sub> (Figure A.1.2), Co-H<sub>2</sub>O (Figure A.1.3) et Co-CO<sub>3</sub> (Figure A.1.4) sont présentés dans la partie Annexe 1 « page 187 ».

Les diagrammes  $E = f(\text{pH})$  de Mn-H<sub>2</sub>O et Co-H<sub>2</sub>O révèlent que l’hydroxyde de manganèse précipite à un pH supérieur à 8,5 tandis que l’hydroxyde de cobalt précipite à un pH supérieur à 7,5. Cependant, si nous examinons les diagrammes de potentiel-pH des systèmes Mn-CO<sub>3</sub> et Co-CO<sub>3</sub>, la précipitation du carbonate de manganèse a lieu pour une valeur de pH comprise entre 4,5 et 12. Donc quel que soit le pH utilisé, cette phase précipitera avec les hydroxydes métalliques, alors que nous observons que le carbonate de cobalt ne précipite qu’à des valeurs de pH inférieur à 10. Ainsi, pour la préparation de l’HDL à base de cobalt, une valeur de pH de 10 sera utilisée, tandis qu’une valeur de pH de 9,5 sera plus adaptée pour la préparation de l’HDL à base de manganèse. Ces informations sont en concordance avec celles que l’on retrouve dans la littérature [134–137]. Cependant, quel que soit le pH utilisé, la précipitation des espèces de carbonate de manganèse ne peut être évitée.

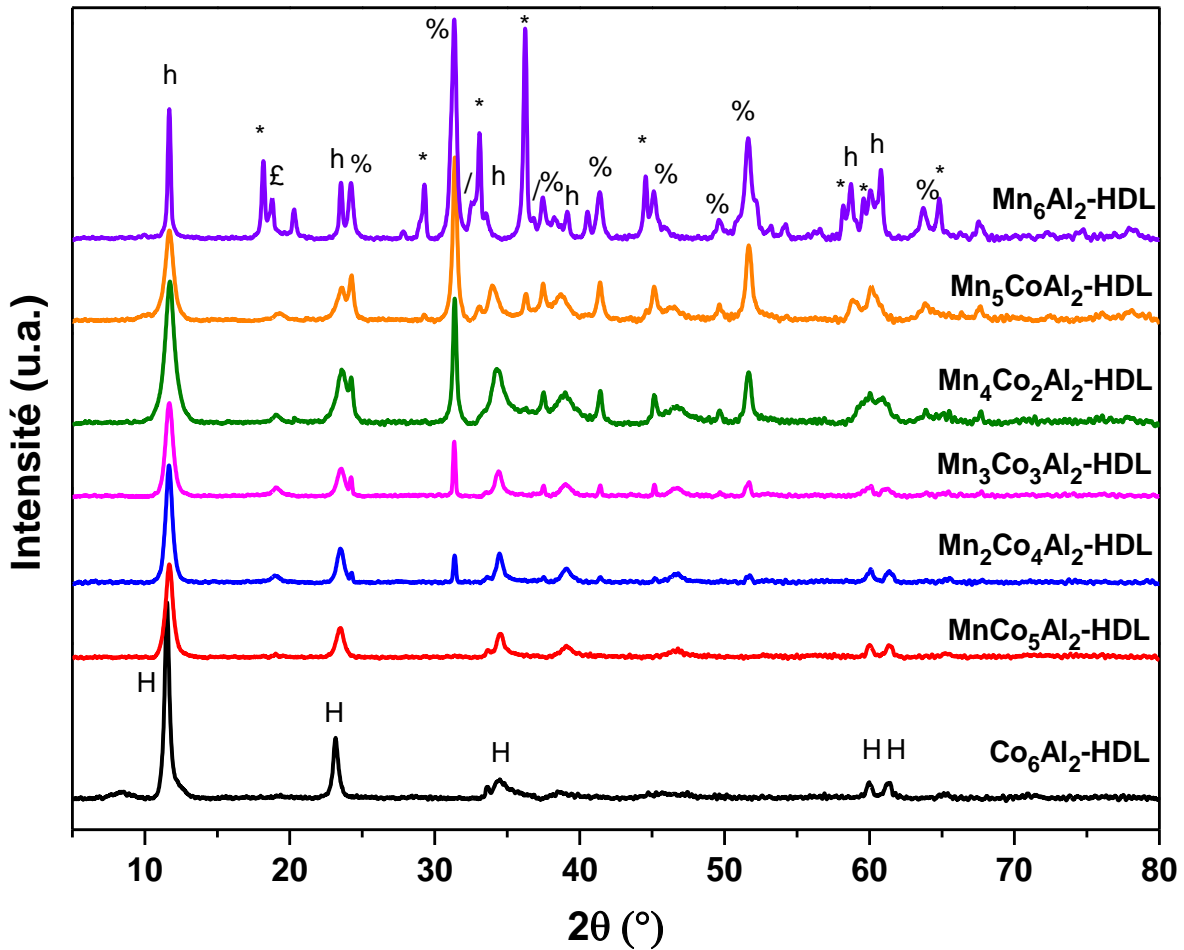
## II. Caractérisation des matériaux $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -HDL

Après la synthèse, les matériaux ont été caractérisés à l'aide de diverses techniques physico-chimiques afin d'identifier les espèces présentes et d'évaluer leurs propriétés. Les matériaux séchés ont d'abord été soumis à des analyses de Diffraction des Rayons X (DRX) et de spectroscopie InfraRouge (IR) afin de vérifier l'obtention de la phase HDL dans ces matériaux. Ensuite, ces matériaux ont été soumis à des analyses thermiques afin d'étudier leur comportement thermique en fonction de la température.

### II.A. Etude par diffraction des rayons X

Dans un premier temps et afin de vérifier l'obtention de la phase HDL, les composés désignés  $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -HDL ont été analysés par diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes obtenus pour les différents matériaux préparés sont présentés sur la Figure 11. Les analyses DRX des matériaux révèlent une superposition de raies de diffraction correspondant à plusieurs phases cristallines. Par conséquent, pour une meilleure compréhension, un affinement de Rietveld a été effectué à l'aide du logiciel MAUD (utilisant le modèle initial pour calculer le schéma théorique de diffraction des poudres sur la base des principes cristallographiques fondamentaux). Cela nous permettra d'évaluer un pourcentage massique approximatif des phases suggérées présentes dans les solides (Tableau 6).



**Figure 11.** Diffractogrammes des matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -HDL séchés.

H:  $Co_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$  - h:  $Mn_4Al_2CO_3(OH)_{12}.3H_2O$  - %:  $MnCO_3$  - ε:  $Mn(OH)_2$   
 \*:  $Mn_3O_4$  - / :  $Mn_2O_3$

Nous pouvons constater que lors de la synthèse du matériau  $Co_6Al_2$ -HDL, nous avons obtenu la phase HDL de formule  $Co_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$ , indexée par la fiche JCPDS-ICDD 51-0045.

En ce qui concerne le matériau  $Mn_6Al_2$ -HDL, nous pouvons également constater la présence de la phase HDL de formule  $Mn_4Al_2CO_3(OH)_{12}.3H_2O$  (JCPDS-ICDD 51-1526) connue sous le nom de charmarite ce qui confirme que nous avons bien obtenu la phase HDL souhaitée. Cependant, pour ce matériau, cette phase est accompagnée d'une quantité significative (Figure 11 et Tableau 6) de carbonate de manganèse  $MnCO_3$  (JCPDS-ICDD 44-1472) et de Hausmannite  $Mn_3O_4$  (JCPDS-ICDD 24-0734). Ces résultats sont en accord avec la littérature [138–140] puisque différents auteurs ont observé ces mêmes phases lors de la synthèse d'une HDL de manganèse avec un rapport molaire de 3.



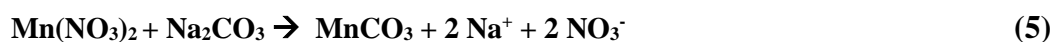
**Tableau 6.** Proportion des différentes phases (%) présentes dans les matériaux HDL d'après l'analyse par DRX.

Matériaux	HDL	MnCO <sub>3</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
<b>Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-HDL</b>	14,2	49,1	1,5	0,5	34,7
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-HDL</b>	53,5	44,2	0,7	1,6	-
<b>Mn<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>-HDL</b>	76	23	0,9	-	0,1
<b>Mn<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>-HDL</b>	82,5	17	0,5	-	-
<b>Mn<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>-HDL</b>	90	9	0,7	-	0,3
<b>MnCo<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-HDL</b>	99,4	0,2	0,4	-	-
<b>Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-HDL</b>	100	-	-	-	-

Dans le cas des matériaux Mn-Co-Al, nous pouvons remarquer que le matériau MnCo<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-HDL présente les mêmes raies de diffraction que celles obtenues pour le Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-HDL.

Ensuite, au fur et à mesure que la teneur en manganèse augmente, nous observons l'apparition de nouvelles raies de diffraction similaires à celle du Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-HDL. En effet, la phase HDL dans ces solides est accompagnée par la phase MnCO<sub>3</sub> précédemment rapportée pour le Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-HDL ainsi que des traces de la phase Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS-ICDD 89-4836) et Mn(OH)<sub>2</sub> (JCPDS-ICDD 73-1604).

D'après le Tableau 6, nous pouvons observer que l'augmentation de la teneur en Mn conduit à une proportion plus faible de la phase HDL par rapport à la phase MnCO<sub>3</sub>, qui devient plus prononcée. Comme expliqué précédemment (partie I.B), la présence de la phase MnCO<sub>3</sub> est inévitable dans les catalyseurs contenant du manganèse puisque la précipitation du carbonate de manganèse a lieu pour une valeur de pH comprise entre 4,5 et 12 et nos synthèses sont effectuées à une valeur de pH de 9,5. Cette précipitation s'effectue selon l'équation suivante [141,142] :



D'autre part, l'augmentation de la teneur en manganèse dans la série Mn<sub>x</sub>Co<sub>6-x</sub>Al<sub>2</sub>-HDL, induit une distorsion octaédrique par l'effet Jahn-Teller. En effet, les ions Mn<sup>2+</sup> ont une tendance à s'organiser dans un environnement de coordination spécifique où quatre ions Mn<sup>2+</sup> sont entourés de deux ions Al<sup>3+</sup> dans la couche octaédrique. Cette coordination particulière conduit à la formation de la phase cristalline dont la formule chimique est Mn<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>.3H<sub>2</sub>O.

Cet arrangement est favorisé parce qu'il permet d'accommoder la taille importante de  $\text{Mn}^{2+}$  (0,80 Å) tout en maintenant la stabilité de la structure cristalline [143,144].

En outre, en raison de cette préférence de coordination, un excès de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  qui n'est pas incorporé dans la structure lamellaire, restera libre dans la solution et sera oxydé par l'oxygène dissous de l'air pour former la phase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  étant donné que la synthèse est réalisée dans des conditions atmosphériques oxydantes [145–147].

D'après le diagramme Mn-H<sub>2</sub>O (Figure A.1.1 dans la partie Annexe 1), la phase  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  peut être oxydée en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  à un pH > 8,5 selon l'équation suivante :



Comme la synthèse est effectuée dans une atmosphère oxydante, il convient alors de souligner que la formation de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  est inévitable dans le matériau  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-HDL}$ , compte tenu de l'oxydation rapide du manganèse au contact de l'oxygène de l'air.

En revanche, les ions  $\text{Co}^{2+}$ , caractérisés par un rayon ionique plus petit (0,72 Å) que celui de  $\text{Mn}^{2+}$ , ne présentent pas de préférences de coordination aussi spécifiques. Par conséquent, lorsque les ions  $\text{Co}^{2+}$  sont introduits dans la structure cristalline, ils ont tendance à ne former que les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sans induire la formation de phases supplémentaires.

Cette différence de taille entre les cations  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  met en évidence la façon dont la variation de la taille des espèces ioniques peut avoir un impact significatif sur les caractéristiques structurales et la composition des phases dans les matériaux.

## II.B. Etude par spectroscopie InfraRouge

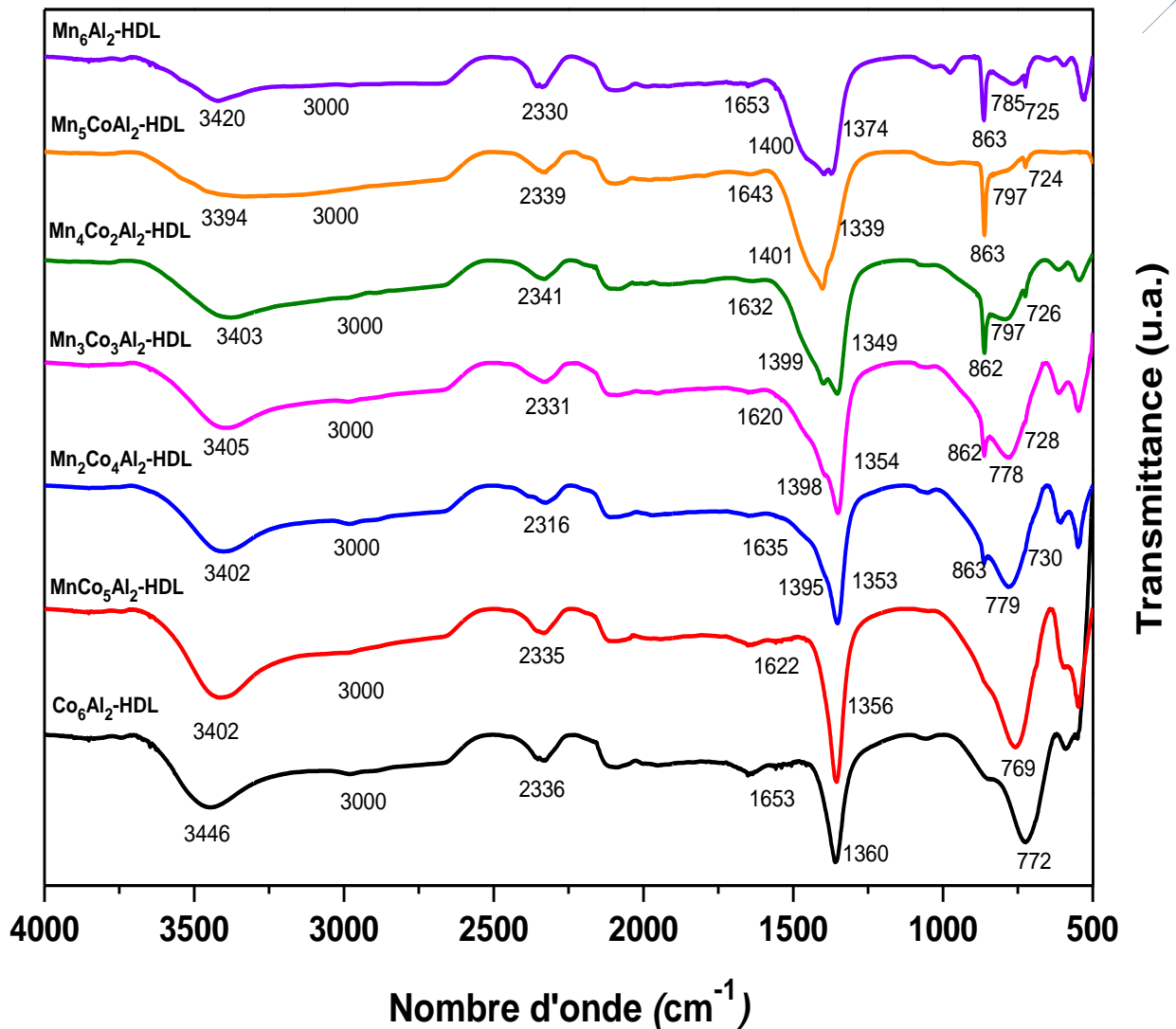
Les différents solides ont été analysés par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier-Réfectance Totale Atténuée (IRTF-ATR), afin d'identifier les liaisons chimiques ainsi que les groupes fonctionnels présents dans les matériaux séchés. Les spectres IR sont reportés sur la Figure 12 et les bandes de vibration observées lors de l'analyse sont mentionnées dans le Tableau 7.

**Tableau 7.** Types de bandes infrarouges et leurs attributions correspondantes [148].

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution des bandes de vibrations
3450	M-OH et H-OH en interfeuillet
3000	Interaction des molécules d'eau et carbonate en interfeuillet
2371	Vibration asymétrique (C=O) du $\text{CO}_2$ absorbé dans l'air
1650	Déformation de l'angle H-O-H des molécules d'eau
1350	Elongations asymétriques des carbonates
720-790	Déformation de l'angle O-C-O des carbonates
<700	Interactions M-O

La bande à  $3450 \text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation des liaisons hydrogène des groupements O-H liés aux cations présents dans les couches (M-OH) et aux molécules d'eau présentes dans les couches intermédiaires [148]. Un épaulement à  $3000 \text{ cm}^{-1}$  correspond à une deuxième forme de vibration hydroxyle causée par l'interaction des molécules d'eau avec les carbonates dans la couche lamellaire [149,150]. Les bandes à  $2371 \text{ cm}^{-1}$  indiquent la vibration asymétrique (C=O) du  $\text{CO}_2$  de l'air [151]. La bande à  $1650 \text{ cm}^{-1}$  est due à la distorsion de l'angle H-O-H des molécules d'eau. En outre, la bande à  $1350 \text{ cm}^{-1}$  est causée par des élongations asymétriques des liaisons C-O des carbonates [152].

Des changements dans les nombres d'onde des bandes sont observés pour les différents matériaux. En fait, la nature de l'ion métallique, ainsi que la présence de plusieurs ions métalliques peuvent influencer la structure cristalline de l'HDL. Cela peut entraîner des changements dans l'espacement entre les feuillets, la taille des particules ou la cristallinité. En conséquence, les modes vibrationnels du réseau de l'HDL peuvent être modifiés, ce qui entraîne des changements dans les nombres d'ondes des bandes d'absorption.



**Figure 12.** Spectres Infrarouge des solides  $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -HDL.

En outre, à mesure que la concentration en Mn augmente, de nouvelles bandes dans les spectres commencent à apparaître à 1400, 863 et 730  $cm^{-1}$ . Ces bandes sont associées à des vibrations spécifiques des ions  $CO_3^{2-}$  caractéristiques de la phase  $MnCO_3$ . La bande à 1400  $cm^{-1}$ , correspond à la vibration d'étirement asymétrique de  $CO_3^{2-}$ , tandis que les deux autres sont liées aux vibrations de flexion du carbonate dans différentes directions [153].

L'intensité de ces bandes augmente avec l'augmentation de la teneur en Mn, ce qui indique la formation d'une proportion plus importante de cette phase carbonatée par rapport à la phase HDL, comme l'indique l'analyse DRX de la partie II.A.

La bande proche de 790  $cm^{-1}$  correspond aux déformations des carbonates de la phase HDL dans le plan de l'angle O-C-O.

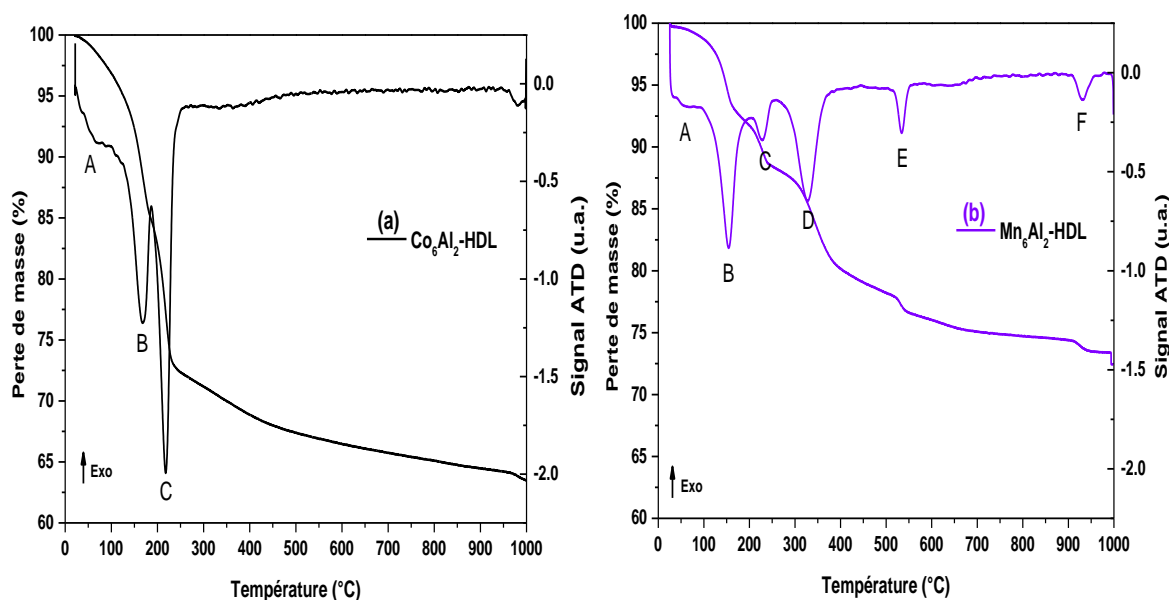
Les bandes trouvées dans la partie du spectre à faible nombre d'onde (en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) sont caractéristiques des interactions métal – oxygène présents dans les feuillettes, tels que la vibration M-O-H à  $667\text{ cm}^{-1}$  et la vibration O-M-O à  $500\text{ cm}^{-1}$  [154].

Ces analyses par IR en complément de celles obtenues par DRX, nous confirment la présence de la phase HDL pour tous les matériaux, ce qui nous conforte dans la validité de la méthode de synthèse.

Suite à ces analyses, des analyses thermiques ont été effectuées afin d'observer le comportement de ces précurseurs HDL en fonction de la température.

### II.C. Etude par analyses thermiques (ATD/ATG)

Afin de pouvoir distinguer les différentes étapes de décomposition des précurseurs HDL, il est utile de s'appuyer sur l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD). Les profils ATD/ATG résultant de cette décomposition pour les solides  $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{-HDL}$ ,  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-HDL}$  sont représentées sur la Figure 13 tandis que pour les matériaux Mn-Co-Al, ils sont présentés en Annexe 2 « page 193 » sur la Figure A.2.1. Nous pouvons observer différents signaux en fonction de la température. Les pertes de masse associées à chaque pic endothermique dans les matériaux sont également présentées dans le Tableau 8.



**Figure 13.** Analyses thermiques des solides (a)  $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{-HDL}$ , et (b)  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-HDL}$ .

Lorsque nous examinons le profil de décomposition thermique du matériau  $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{-HDL}$  (Figure 13 (a)), qui contient uniquement la phase HDL,  $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , la décomposition s'effectue en trois étapes. Ce comportement de décomposition est cohérent avec

les observations faites par des études précédentes [137,155,156] sur les matériaux HDL qui se déroule en trois étapes.

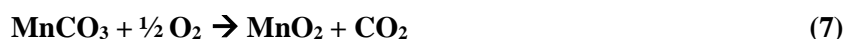
En effet, la première étape (pic **A**) correspond à la perte de l'eau physisorbée. La deuxième (pic **B**) à une température inférieure à 200 °C est liée à la perte des molécules d'eau dans les espaces interfeuillet. La dernière étape (pic **C**) à des températures comprises entre 250 et 500 °C, est attribuée à l'élimination et à la désintégration des anions situés en interfeuillet et à la dégradation des groupes hydroxyles dans les couches de type brucite de l'HDL.

En revanche, la décomposition du solide Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-HDL (Figure 13 (b)) comporte plus de trois étapes distinctes, représentées par les pics **D**, **E** et **F**. Cette complexité du profil de décomposition indique la présence de différentes phases à base de manganèse, ce qui peut être en concordance avec l'observation de la phase MnCO<sub>3</sub> par les analyses DRX (partie II.A.). Cette phase se décompose en MnO<sub>2</sub> à plus haute température (>300 °C) [157].

En ce qui concerne les profils de décomposition des précurseurs Mn-Co-Al présentés sur la Figure A.2.1 en Annexe 2 « page 193 », nous avons observé que le matériau MnCo<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-HDL suit le même schéma de décomposition en 3 étapes similaires à celui du Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-HDL.

Néanmoins, au fur et à mesure que la teneur en manganèse augmente dans les matériaux (notamment à partir du solide Mn<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>-HDL), nous observons trois autres pics de décomposition similaires à ceux du Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-HDL. Cela peut être corroboré par les données DRX, sachant qu'à partir de ce matériau, de nouvelles phases ont été observées, principalement la phase MnCO<sub>3</sub>.

Concernant la phase MnCO<sub>3</sub>, celle-ci se décomposerait en MnO<sub>2</sub> dans la plage de température de 300 à 400 °C, donnant lieu à un pic endothermique, noté **D**, sur les profils des différents matériaux. Suivant la littérature [158,159], cette décomposition s'effectue suivant la réaction :

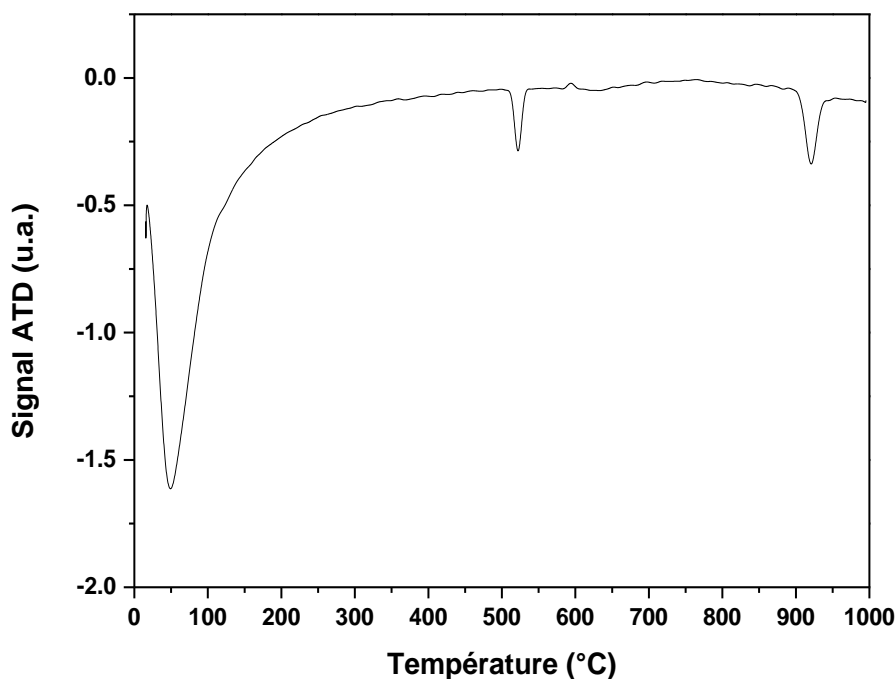


La perte de masse associée au pic endothermique **D**, telle qu'elle est présentée dans le Tableau 8, révèle une corrélation directe avec la teneur en manganèse. Plus précisément, une augmentation de la teneur en manganèse entraîne une perte de masse plus importante du pic **D**. Cette observation suggère la prédominance d'une proportion plus élevée de la phase MnCO<sub>3</sub> au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en manganèse comme le confirme l'analyse par diffraction des rayons X.

Un pic endothermique **E** entre 500 et 700 °C est également observé dans les matériaux contenant du manganèse à partir de  $\text{Mn}_2\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HDL}$ , il est associé à une perte de masse qui augmente en augmentant la teneur en manganèse. Ce pic correspond à la transformation de  $\text{MnO}_2$  en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  selon la réaction suivante :

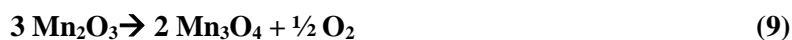


Afin de s'assurer d'une attribution correcte de ces pics **E** et **F**, une analyse thermique d'un matériau  $\text{MnO}_2$  a été réalisée. Le profil ATD est présenté sur la Figure 14, où 3 pics de décomposition sont révélés. Le premier pic à 50 °C correspond à l'eau physisorbée. Le second pic à 500 °C est attribué à la transformation de  $\text{MnO}_2$  en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  suivant la réaction (8). Enfin, un dernier pic à la température d'environ 950 °C correspond à la transformation de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .



**Figure 14.** Profil ATD du solide  $\text{MnO}_2$ .

Concernant cette dernière étape (pour une attribution du pic **F** de la Figure 13.b), celle-ci correspondrait à la conversion de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  comme indiqué sur la Figure 15. Cette transformation de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  s'effectue selon la réaction suivante [160]:



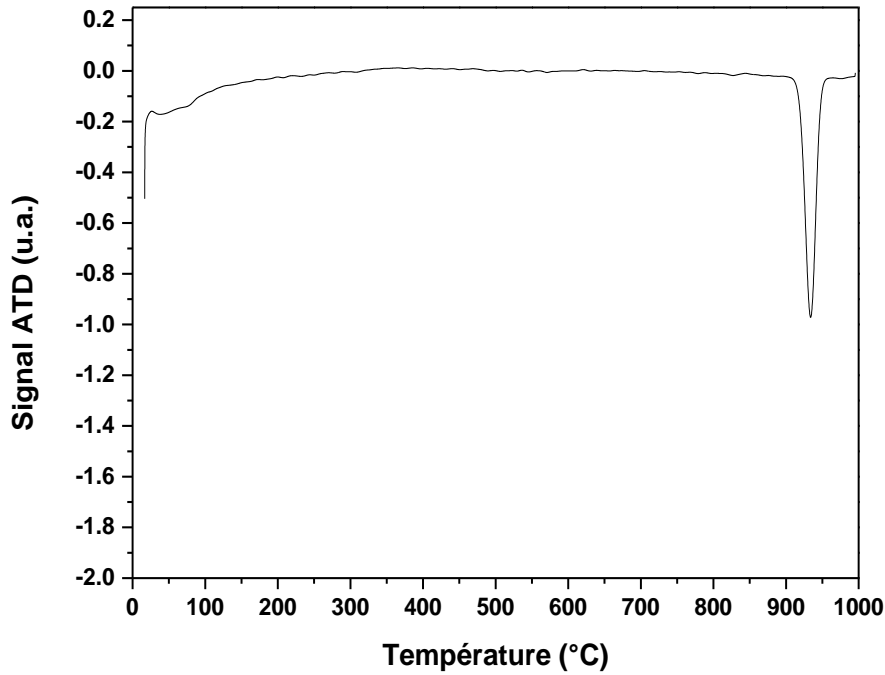
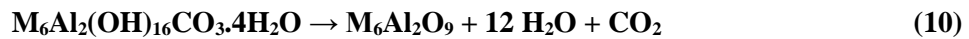


Figure 15. Profil ATD du solide  $Mn_2O_3$ .

D'après la littérature [161,162], l'effondrement de la structure HDL s'accompagne de l'élimination du dioxyde de carbone et de douze molécules d'eau pour les composés ayant un rapport MII/MIII de 3. Cette information permet de calculer la perte de masse théorique en tenant compte de la proportion de la phase HDL dans les matériaux, telle que calculée par l'affinement de Rietveld et en supposant une décomposition complète des précurseurs  $M_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  où M représente le cation divalent Mn/Co selon l'équation suivante :



La perte de masse est calculée selon l'équation suivante :

$$\text{Perte de masse} = \frac{12 \cdot M_{H_2O} + M_{CO_2}}{M_{HDL}} * \% \text{ de la phase HDL} \quad (11)$$

Où :  $M_{H_2O}$ ,  $M_{CO_2}$  et  $M_{HDL}$  sont les masses molaires des différents composés.

Les pertes de masse théoriques de la phase HDL sont comparées aux pertes de masse expérimentales jusqu'à 500 °C et présentées dans le Tableau 8. Les pertes de masse expérimentales sont légèrement supérieures aux pertes de masse théoriques à l'exception de  $Mn_5CoAl_2$ -HDL et  $Mn_6Al_2$ -HDL qui possèdent une proportion plus faible de la phase HDL et une proportion plus élevée de la phase  $MnCO_3$ , ce qui explique que la phase HDL est complètement effondrée à des températures inférieures à 500 °C et que le pic D à 320 °C environ est également attribué en partie à la décomposition de la phase  $MnCO_3$ .



**Tableau 8.** Pertes de masses au cours de la décomposition thermique des matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -HDL.

Matériaux	Pertes expérimentales (%)				Perte jusqu'à 500 °C	Pertes théoriques (%)
	Pic A	Pic B	Pic C	Pic D		
$Mn_6Al_2$ -HDL	1,2	6,6	4,4	8,1	19,4	5,5
$Mn_5CoAl_2$ -HDL	1,2	6,2	6,8	9,2	22,7	17,5
$Mn_4Co_2Al_2$ -HDL	4,9	11,7	5,0	7,2	28,6	26,5
$Mn_3Co_3Al_2$ -HDL	4,8	12,5	5,9	6,2	29,5	26,8
$Mn_2Co_4Al_2$ -HDL	2,1	13,3	7,3	5,9	30,5	29
$MnCo_5Al_2$ -HDL	5,5	13,8	10,1	-	31,8	32
$Co_6Al_2$ -HDL	4,3	12	12,6	-	31,2	31

Afin d'obtenir les oxydes mixtes, il sera nécessaire de les calciner. Il est donc important de choisir une température de calcination appropriée, en évitant qu'elle soit trop élevée (pour éviter une plus grande consommation d'énergie) ou trop basse (pour ne pas provoquer l'effondrement de la structure) [155].

Les matériaux étudiés ci-dessus ont ainsi été traités thermiquement à 500 °C pendant 4 heures sous air sec (2 L/h), avec une rampe d'élévation en température de 1 °C par minute. Selon les résultats de l'étude thermogravimétrique, qui ont été discutés précédemment, il a été décidé de définir la température de calcination à 500 °C afin de préparer les matériaux aux différents procédés catalytiques.

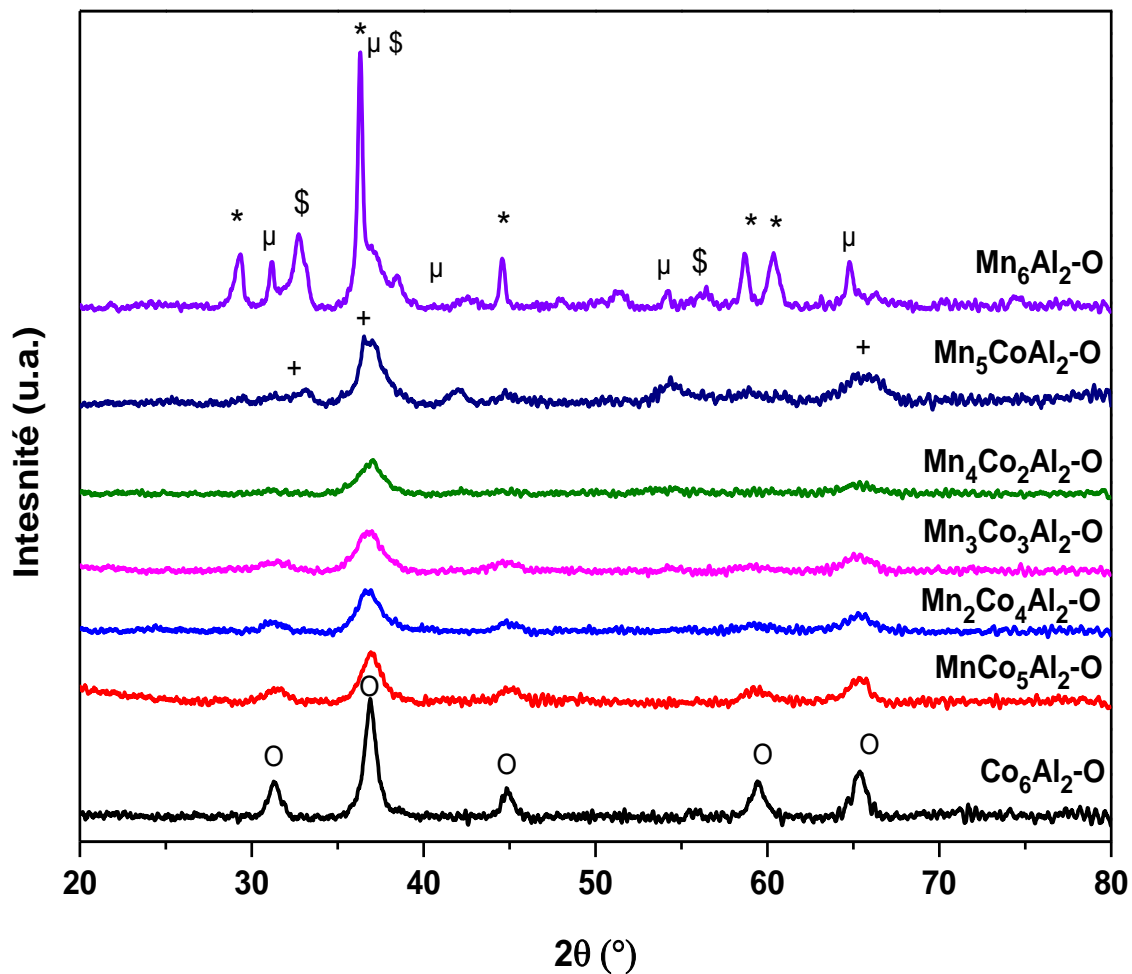
### III. Caractérisation des oxydes mixtes $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -O

Après traitement thermique à 500 °C sous air des matériaux séchés se présentant principalement sous la forme d'hydroxydes doubles lamellaires, des matériaux oxydes ont été formés et nommés  $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -O. Les caractéristiques physico-chimiques de ces derniers (structure, texture, morphologie,) seront examinées par DRX, Infrarouge, Physisorption- $N_2$ , RTP- $H_2$  et SPX.

#### III.A. Etude par diffraction des rayons X

Des mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur les matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -O après le traitement thermique des précurseurs de  $Mn_xCo_{6-x}Al_2$ -HDL sous air à 500 °C (Figure 16). Les diffractogrammes montrent la disparition des pics caractéristiques de la phase HDL. Cette phase serait ainsi entièrement effondrée afin d'entraîner la formation d'un mélange

d'oxydes. La proportion massique approximative des phases proposées présentes dans les solides a également été estimée grâce à un affinement de Rietveld (Tableau 9).



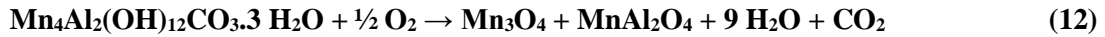
**Figure 16.** Diffractogrammes de rayons X des matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2O_4$ .

\*:  $Mn_3O_4$  -  $\mu$ :  $Mn_5O_8$  - +:  $Mn_2CoO_4$  - \$:  $MnAl_2O_4$  - O:  $Co_3O_4$ ,  $CoAl_2O_4$

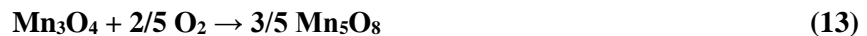
Tout d'abord, pour le matériau  $Co_6Al_2O_4$ , une phase spinelle  $Co_3O_4$  (JCPDS-ICDD 42-1467) est principalement identifiée avec un pourcentage de 95,4 % d'après l'affinement de Rietveld, ainsi qu'une petite quantité de la phase spinelle cobalt-aluminium  $CoAl_2O_4$  (JCPDS-ICDD 44-0160). Il est à noter que l'absence de phases d'oxyde d'aluminium pourrait être attribuée soit à la dispersion élevée de ce composé, soit à sa présence sous forme amorphe.

En revanche, lors de l'analyse de la composition du matériau  $Mn_6Al_2O_4$ , trois phases majeures ont été identifiées :  $Mn_3O_4$  (JCPDS-ICDD 24-0734),  $MnAl_2O_4$  (JCPDS-ICDD 29-0880), et  $Mn_5O_8$  (JCPDS-ICDD 39-1218). Il convient de noter que la phase  $Mn_5O_8$  est caractérisée par la présence d'ions manganèse dans un état d'oxydation +4 [163].

La présence de ces phases peut s'expliquer par le fait que la structure hydroxyde double lamellaire  $\text{Mn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  présente dans le solide  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-HDL}$  est entièrement décomposée à des températures inférieures à 300 °C pour former  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ , selon l'équation (12), comme indiqué par l'étude de Grand et al. [143] :



De plus, il convient de noter que la phase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  peut subir une transformation ultérieure en  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  dans une plage de température de 300 à 425 °C, comme indiqué par la réaction suivante :



Cette réaction peut expliquer la présence de ces trois phases dans le solide  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$  après un traitement thermique à 500 °C.

En ce qui concerne les oxydes Mn-Co-Al, plusieurs phases ont été formées, présentant des raies de diffraction qui se superposent.

Les solides contenant moins de manganèse,  $\text{MnCo}_5\text{Al}_2\text{-O}$  et  $\text{Mn}_2\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-O}$ , présentent comme prévu une proportion plus élevée d'oxydes à base de cobalt, plus précisément  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Néanmoins, à mesure que la teneur en manganèse augmente, la prédominance des oxydes de manganèse devient de plus en plus évidente et une nouvelle phase,  $\text{Mn}_2\text{CoO}_4$  (JCPDS-ICDD 77-0471), se forme progressivement. Le pourcentage de cette phase augmente dans les matériaux à mesure que la teneur en manganèse devient plus importante.

Il est intéressant de noter que le matériau présentant la teneur en Mn la plus élevée,  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$ , possède une proportion significative de la phase spinelle  $\text{Mn}_2\text{CoO}_4$  démontrant une synergie entre le cobalt et le manganèse. De plus, une quantité importante des phases  $\text{MnO}_2$  (JCPDS-ICDD 38-0814) et  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  (JCPDS-ICDD 39-1218) est présente qui démontre la présence d'ions de manganèse  $\text{Mn}^{4+}$  [163,164].

**Tableau 9.** Proportion des phases (%) des différents  $Mn_xCo_{6-x}Al_2$  oxydes de l'analyse DRX.

Matériaux	$Mn_2CoO_4$	$CoAl_2O_4$	$MnAl_2O_4$	$Mn_5O_8$	$Mn_3O_4$	$Mn_2O_3$	$MnO_2$	$Co_3O_4$
$Mn_6Al_2-O$	-	-	27,6	24,7	39,1	7,6	1	-
$Mn_5CoAl_2-O$	15,5	26,5	0	34,1	13,5	0	10,4	-
$Mn_4Co_2Al_2-O$	7,1	39,5	40,5	2,6	0,3	0	0,2	9,8
$Mn_3Co_3Al_2-O$	7,4	62,5	3	1	0	0	3	23,1
$Mn_2Co_4Al_2-O$	4,2	11,7	6,5	0,2	10,6	0,1	0,4	66,3
$MnCo_5Al_2-O$	1,3	48,5	11,5	1,6	1,5	0,1	-	35,5
$Co_6Al_2-O$	-	4,6	-	-	-	-	-	95,4

Parallèlement, avec l'augmentation de la quantité de Mn, l'intensité de diffraction des raies de diffraction de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  s'affaiblit et un léger déplacement de la raie peut être observé, comme indiqué dans le Tableau 10. Ces résultats semblent indiquer qu'une solution solide de  $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z$  se formerait et remplacerait la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cristalline. Étant donné que le rayon ionique du Co sous la forme cationique (II : 0,72 Å et III : 0,65 Å) est proche de celui du Mn (II : 0,8 Å et III : 0,66 Å) [165], il peut être suggéré que les ions manganèse peuvent pénétrer dans le réseau de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et ainsi modifier les paramètres du réseau. La modification de la taille des cristallites peut également nous apporter des informations. Ainsi, comme indiqué dans le Tableau 10, les tailles des cristallites (sur la base de l'équation de Debye-Scherrer) des matériaux ont été calculées en utilisant la raie du plan (3 1 1) à une valeur de  $2\theta$  d'environ  $37^\circ$ . Nous constatons que la taille des cristallites des oxydes Mn-Co-Al est inférieure à celle obtenue pour l'oxyde binaire  $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{-O}$ . Ces résultats confortent l'hypothèse de la formation d'une solution solide  $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ , ce qui est confirmé par l'observation de la phase  $\text{Mn}_2\text{CoO}_4$  dans les solides [166,167].

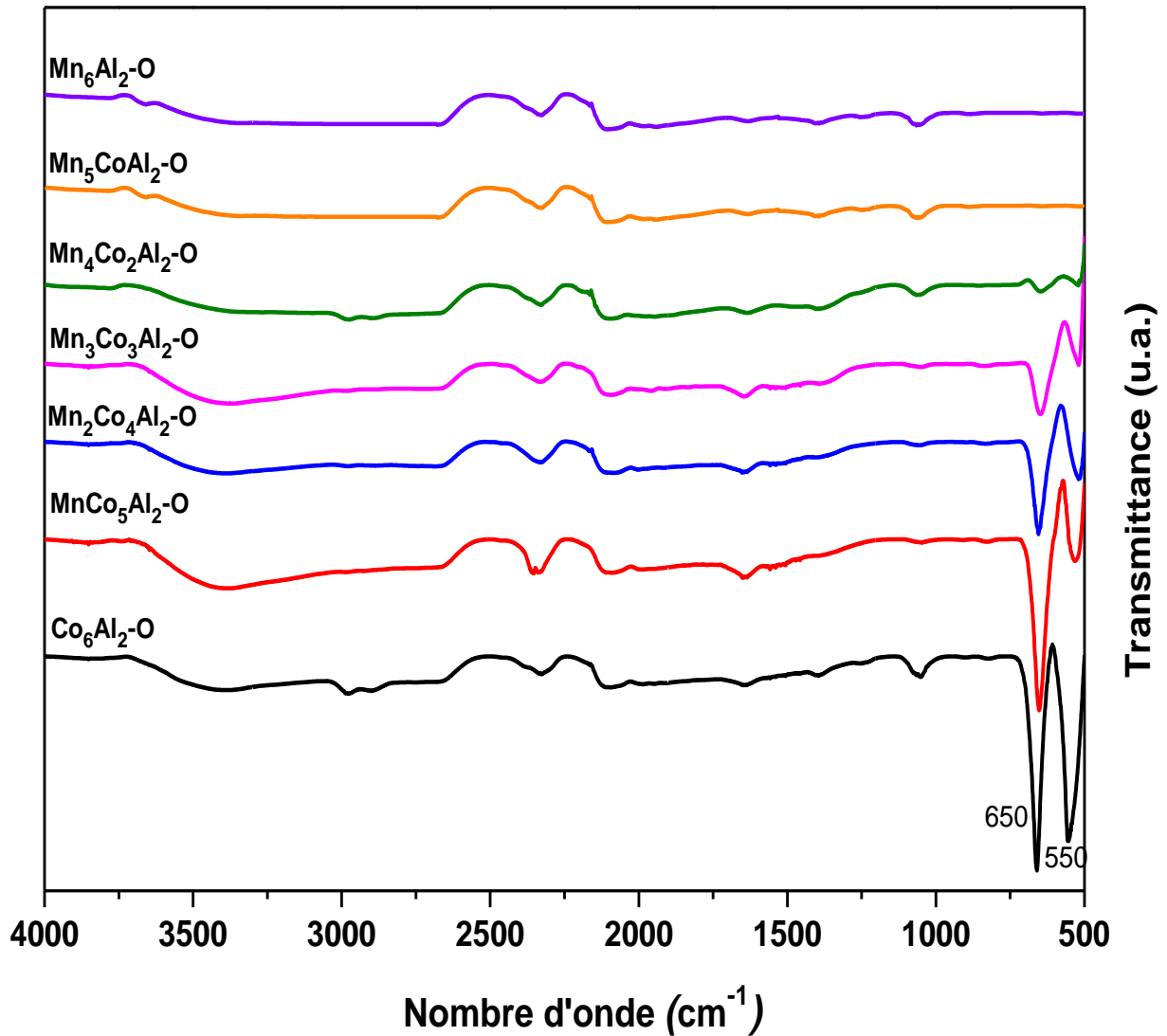
**Tableau 10.** Taille des cristallites des cristaux de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Matériaux	$2\theta$ (°)	Taille des cristallites (nm)
<b><math>\text{Co}_6\text{Al}_2\text{-O}</math></b>	36,9	10,7
<b><math>\text{MnCo}_5\text{Al}_2\text{-O}</math></b>	36,9	5,9
<b><math>\text{Mn}_2\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-O}</math></b>	36,6	5,3
<b><math>\text{Mn}_3\text{Co}_3\text{Al}_2\text{-O}</math></b>	37,0	5,3
<b><math>\text{Mn}_4\text{Co}_2\text{Al}_2\text{-O}</math></b>	37,0	5,3
<b><math>\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}</math></b>	36,9	5,2

### III.B. Etude par spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge a été ensuite utilisée pour déterminer les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels présents dans les différents matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2O$ , ainsi que pour s'assurer que la structure HDL était entièrement effondrée.

Les spectres IR des matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2O$  sont présentés sur la Figure 17.



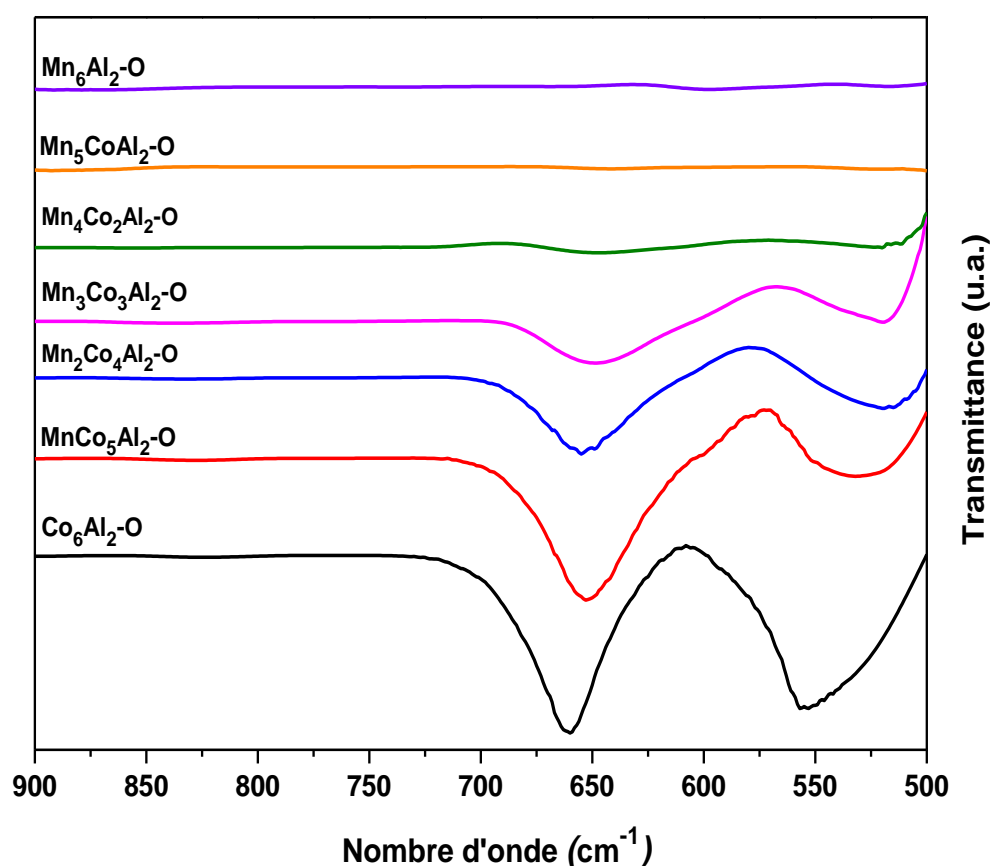
**Figure 17.** Spectres Infrarouge des solides  $Mn_xCo_{6-x}Al_2O$ .

Les bandes à 3450, 3000 et 1640  $cm^{-1}$ , qui sont liées aux vibrations des groupes hydroxyles causées par les liaisons OH des molécules d'eau, sont présentes pour certains solides. Cependant, l'intensité de ces bandes est plus faible dans les spectres des oxydes que dans les spectres obtenus pour leurs précurseurs  $Mn_xCo_{6-x}Al_2-HDL$ . L'adsorption des molécules d'eau pendant le processus de stockage est responsable de cette apparition de ces bandes caractéristiques [168]. Il peut être observé également qu'aucun des matériaux ne présente de bandes de vibrations à des nombres d'ondes de 1350  $cm^{-1}$ . En effet celles-ci sont

caractéristiques des espèces carbonates présentes en interfeuillet de la structure HDL. Cela suggère que ces anions carbonates ont été éliminés après le traitement thermique à 500 °C et ne sont plus présents pour les matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2O$ .

Toutefois, il convient de noter la présence d'une bande à 2360  $cm^{-1}$ , correspondant au carbonate provenant de l'adsorption de  $CO_2$  de l'air ambiant sur les sites basiques des oxydes métalliques [169].

Par comparaison avec les spectres des solides  $Mn_xCo_{6-x}Al_2-HDL$  (partie II.B), un changement significatif sur les spectres obtenus pour les matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2O$  concerne la zone des nombres d'onde inférieurs à 800  $cm^{-1}$  comme indiqué sur la Figure 18.



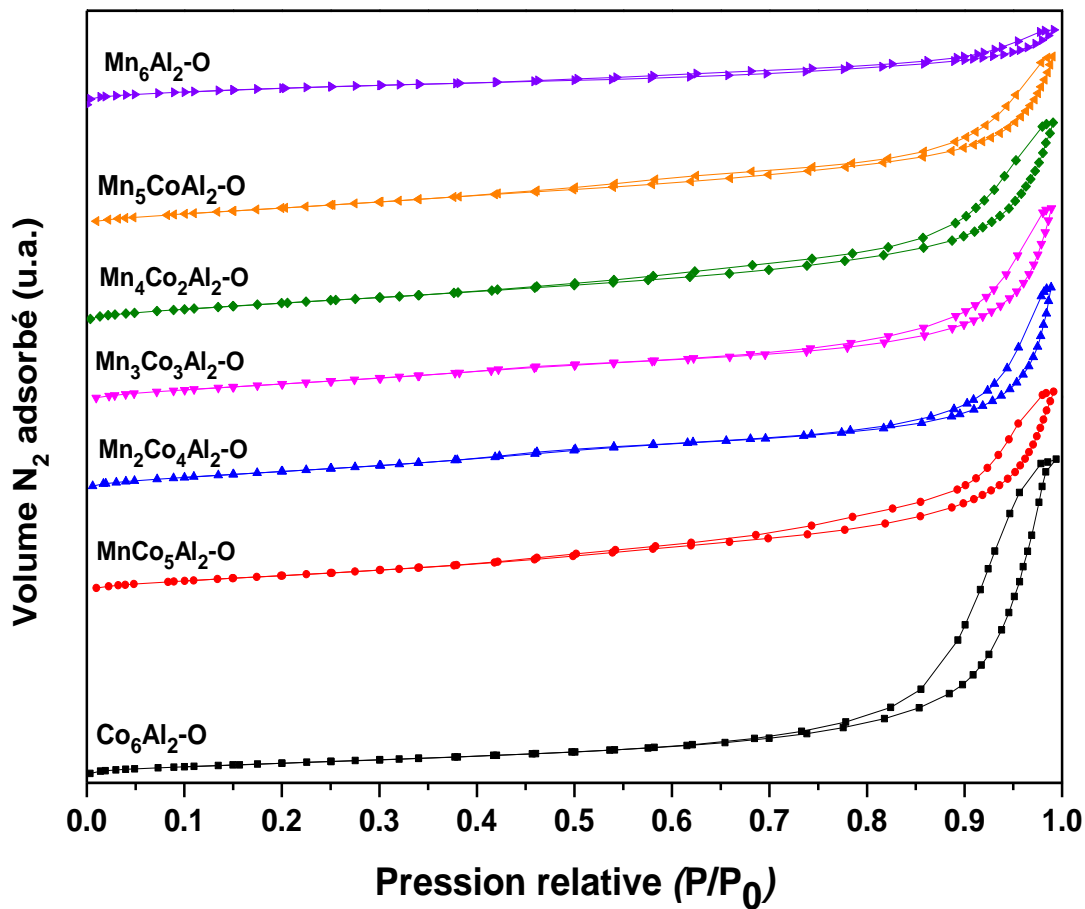
**Figure 18.** Spectres Infrarouge des solides  $Mn_xCo_{6-x}Al_2O$ .

Ainsi pour le solide  $Co_6Al_2O$  deux bandes sont présentes à 658 et 550  $cm^{-1}$ , et sont caractéristiques de la phase  $Co_3O_4$  liées aux vibrations d'élongation des bandes métal-oxygène (Co-O) [151]. Les ions  $Co^{2+}$  présents dans les sites tétraédriques sont associés à la bande à 658  $cm^{-1}$ , tandis que les ions  $Co^{3+}$  présents dans les sites octaédriques sont associés à la bande à 550  $cm^{-1}$ . La diminution de l'intensité de ces bandes avec l'augmentation de la teneur en manganèse, qui est plus fréquemment observée à partir du matériau  $Mn_4Co_2Al_2O$ , indique

l'absence de cette phase dans ces solides comme le montre les analyses DRX de la partie III.A, où la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est présente pour tous les matériaux sauf le  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$  et  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$ .

### III.C. Mesures de la porosité par physisorption $\text{N}_2$

L'analyse des propriétés texturales est un facteur crucial influençant leurs performances catalytiques. Cette analyse consiste à générer des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote, qui sont utilisées pour mesurer le volume, la taille et la distribution des pores des matériaux. Les isothermes obtenues pour les différents matériaux  $\text{Mn}_x\text{Co}_{6-x}\text{Al}_2\text{-O}$ , sont groupées sur la Figure 19.



**Figure 19.** Isothermes d'adsorption et de désorption de  $\text{N}_2$  à  $-196\text{ °C}$  pour les oxydes mixtes  $\text{Mn}_x\text{Co}_{6-x}\text{Al}_2\text{-O}$ .

Tous les oxydes ont montré une isotherme d'adsorption de type IV(a) en se basant sur la caractérisation IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [170]. Ce type d'isotherme d'adsorption est typique des matériaux mésoporeux avec pas ou peu de micropores avec bonne affinité entre les molécules d'adsorbant et d'adsorbat. Les boucles d'hystérèse à haute pression relative suggèrent une condensation capillaire de l'adsorbat dans les méso et



macropores des solides. La boucle d'hystérésis pour les oxydes mixtes est de type H<sub>3</sub>, ce qui est typiquement fourni par les adsorbants avec des trous en forme de fente [136, 171].

D'après les courbes de distribution de la taille des pores présentées sur la Figure 20, la majorité des pores est dans la gamme de taille mésoporeuse (2 nm-50 nm). Cependant, à mesure que la teneur en manganèse augmente dans les matériaux, les pics deviennent plus étroits, indiquant une distribution des pores plus homogène et une taille moyenne des pores plus faible en accord avec le passage à une valeur P/P<sub>0</sub> plus faible de leurs boucles d'hystérésis [172].

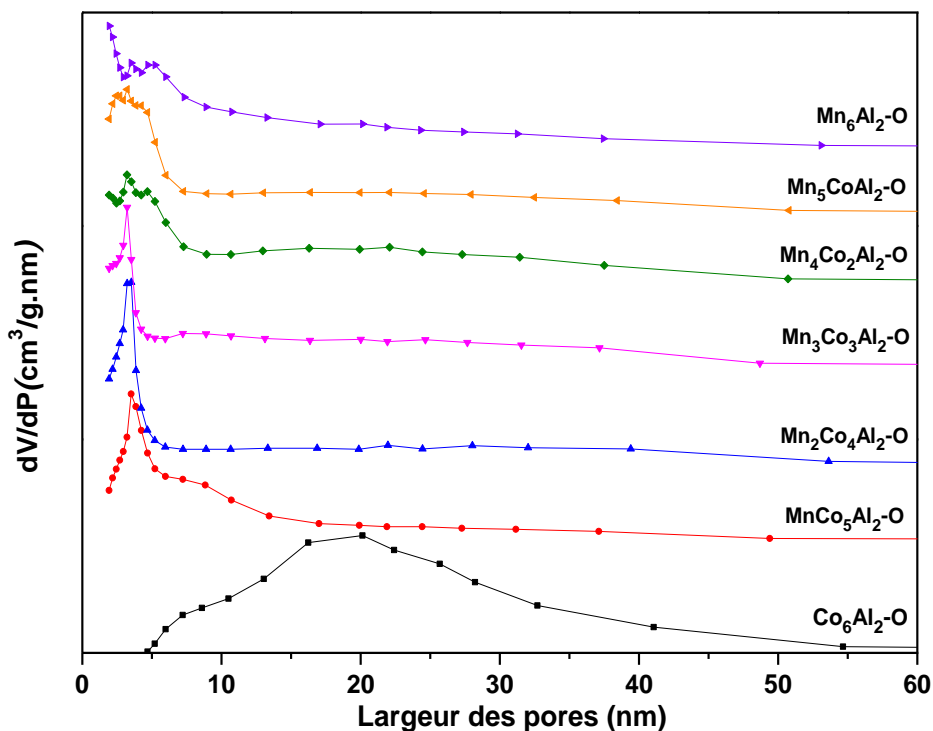


Figure 20. Distribution des pores des oxydes mixtes  $Mn_xCo_{6-x}Al_2-O$ .

Dans le Tableau 11 sont répertoriés : la surface spécifique BET ( $S_{BET}$ ), le volume total des pores ( $V_p$ ) et le diamètre moyen des pores ( $D_p$ ) des oxydes mixtes.

Tableau 11. Propriétés texturales des matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2-O$ .

Matériaux	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)
$Mn_6Al_2-O$	103	0,17	8,6
$Mn_5CoAl_2-O$	171	0,37	8,8
$Mn_4Co_2Al_2-O$	176	0,52	11,4
$Mn_3Co_3Al_2-O$	167	0,42	10,4
$Mn_2Co_4Al_2-O$	161	0,40	9,7

<b>MnCo<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	154	0,44	10,2
<b>Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	110	0,67	20,0

La surface spécifique du Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O est comparable à celle de l'oxyde Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O. Néanmoins, le matériau à base de Co présente un volume de pores et une taille moyenne de pores plus élevés que ceux pour le solide à base de Mn.

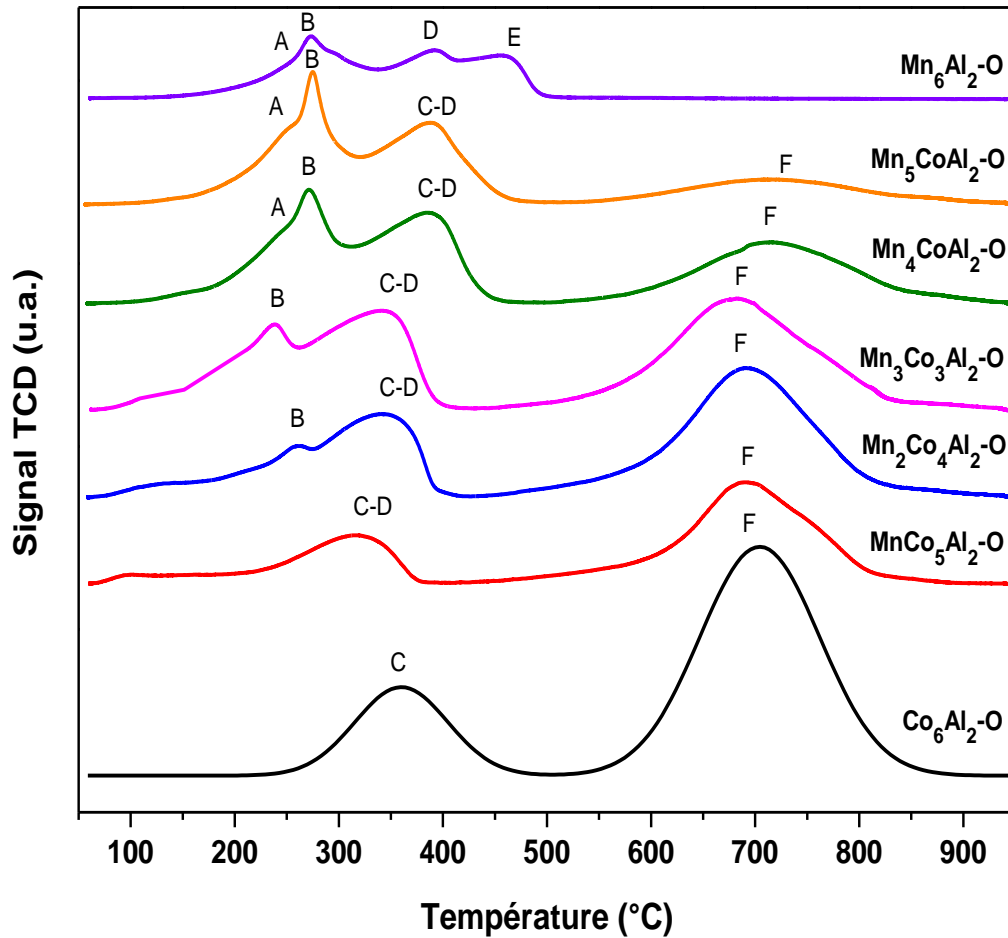
Concernant les matériaux Mn-Co-Al, il est intéressant de noter qu'ils présentent des surfaces spécifiques plus élevées qui augmentent avec le rapport Mn/Co par rapport aux oxydes binaires Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O et Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O. Cependant une diminution significative du volume et de la taille moyenne des pores a été observée dans ces oxydes Mn-Co-Al. Nous pouvons alors suggérer que l'incorporation du troisième métal (Mn) a induit des défauts supplémentaires dans les oxydes, ce qui a conduit à la modification des propriétés texturales des oxydes. Apparemment, la formation de la solution solide Mn<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> tend à produire des pores plus petits et des surfaces spécifiques plus élevées [173].

Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'étude de l'effet du rapport des métaux pour des catalyseurs MnCoAl pour l'oxydation totale du benzène par Mo et al. [139]. En effet, ils ont observé que lorsque le cation Co<sup>2+</sup> est plus efficacement incorporé dans la structure, la surface spécifique du catalyseur devient plus élevée en comparant avec celle des oxydes binaires, et la taille moyenne des pores devient plus étroite.

Ainsi, nous pouvons observer que l'association de Co et de Mn dans les matériaux Mn-Co-Al a permis d'améliorer la surface spécifique par rapport aux oxydes binaires Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O et Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O.

### III.D. Etude des propriétés redox par RTP-H<sub>2</sub>

En présence de métaux de transition, les processus d'oxydation sont souvent régis par un mécanisme de Mars van Krevelen [174]. Ce processus dépend principalement de la réductibilité des espèces actives et de la mobilité de l'oxygène. Une étude de la réductibilité des solides par la technique de réduction en température programmée (RTP-H<sub>2</sub>) a été effectuée. Sur la Figure 21 sont représentés les profils RTP-H<sub>2</sub> des différents catalyseurs.



**Figure 21.** Profils RTP-H<sub>2</sub> des solides Mn<sub>6-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>-O.

Pour le matériau Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O, le profil de réduction présente 2 pics (C et F) [175]. La réduction de la phase spinelle Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est produite en deux étapes aux valeurs de température comprise entre 370 °C et 700 °C. Elles correspondent respectivement au couple Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> et à la réduction complète des cations Co<sup>2+</sup> à Co<sup>0</sup> dans les phases spinelles formées pendant la décomposition thermique de Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-HDL, comme également observée dans les travaux de Lou et al. [176], suivant les réactions suivantes :



Concernant le profil RTP du solide Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O, celui-ci est plus complexe en raison des différents états d'oxydation du manganèse. Il peut être déconvolué en quatre pics.

En relation avec les données DRX, nous pouvons identifier deux pics, **A** et **B**, qui correspondent à la réduction des espèces Mn<sup>4+</sup> en Mn<sup>3+</sup> présentes dans les phases MnO<sub>2</sub> et Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Le pic **A** est associé à la réduction des espèces Mn<sup>4+</sup> plus facilement réductibles, tandis que le pic **B** implique la réduction des espèces Mn<sup>4+</sup> moins facilement réductibles. Dans cette région, ces

deux phases sont totalement transformées en  $Mn_2O_3$ . Une tendance similaire a été observée dans une étude antérieure menée par Lamonier et al. [138], portant sur des catalyseurs Mn-Co-Al, où le pic de réduction à de basses températures ( $<300\text{ °C}$ ) a été attribué à la réduction des espèces  $Mn^{4+}$  en  $Mn^{3+}$  de la phase  $Mn_5O_8$ . De plus, le pic **D** est associé à la réduction de  $Mn_2O_3$  en  $Mn_3O_4$  alors que la dernière étape de réduction (pic **E**) est directement liée à la réduction de la spinelle  $Mn_3O_4$  en  $MnO$  [177,178].

Il faut également noter que le solide  $Mn_6Al_2O_{10}$  présente une phase d'aluminate de manganèse  $MnAl_2O_4$ , identifiée par les données DRX. En effet, l'état d'oxydation du manganèse dans cette phase est de +2. Les températures de réduction du  $Mn^{2+}$  avec les oxydes d'aluminium sont en général supérieures à  $1000\text{ °C}$ , ce qui n'est pas possible dans l'intervalle de température étudié et il n'y a donc pas d'étape de réduction de cette phase dans le solide  $Mn_6Al_2O_{10}$  [179].

En ce qui concerne les matériaux  $Mn_{6-x}Co_xAl_2O_{10}$ , leurs profils de réduction présentent des plages de température distinctes. Notamment, le solide  $MnCo_5Al_2O_{10}$  présente un profil de réduction avec deux régions similaires à celui du  $Co_6Al_2O_{10}$ . Ce comportement est dû à l'absence de phases contenant  $Mn^{4+}$  dans ce matériau.

Les matériaux  $Mn_2Co_4Al_2O_{10}$  et  $Mn_3Co_3Al_2O_{10}$  montrent trois étapes de réduction, tandis que les matériaux  $Mn_4Co_2Al_2O_{10}$  et  $Mn_5CoAl_2O_{10}$  présentent quatre étapes de réduction. Cela indique que les propriétés redox des oxydes ternaires sont liées à la teneur des sites du métal actif.

Le pic **F** correspond à la destruction des différents spinelles, où les spinelles de Co ont été totalement réduits pour former le Co métallique. La région **C-D** pour les oxydes Mn-Co-Al combine les pics de réductions des solides  $Co_6Al_2O_{10}$  et  $Mn_6Al_2O_{10}$ . Elle est attribuée à la réduction des espèces  $Mn^{3+}$  en  $Mn^{2+}$  présent également dans la phase  $Mn_2O_3$  et la réduction des espèces  $Co^{3+}$  en  $Co^{2+}$  présents dans la phase  $Co_3O_4$  qui se réduisent approximativement à la même température [140,178,180]. Les pics **A** et **B** sont attribués à la réduction du couple  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  des phases  $Mn_5O_8$ ,  $MnO_2$ .

La consommation d'hydrogène des différents oxydes préparés à une température inférieure à  $500\text{ °C}$  a été enregistrée et répertoriée dans le Tableau 12.

**Tableau 12.** Consommations d'hydrogène expérimentale et théorique des matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2O$ .

<b>Matériaux</b>	<b>Consommation d'hydrogène expérimentale (<math>\mu\text{mol/g}</math>) (<math>T &lt; 500\text{ }^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Consommation d'hydrogène théorique (<math>\mu\text{mol/g}</math>) (calculée à partir des affinements de Rietveld)</b>
<b>Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	5660	4146
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O</b>	6110	5623
<b>Mn<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	5571	2057
<b>Mn<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	4800	3191
<b>Mn<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	4694	3747
<b>MnCo<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	3763	2882
<b>Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	3620	4071

Les catalyseurs contenant une proportion plus élevée d'espèces facilement réductibles à basses températures sont en général plus actifs pour les réactions d'oxydation des COV. Comme observé, le matériau  $Mn_5CoAl_2O$  présente la plus grande consommation d'hydrogène à basse température ( $T < 500\text{ }^\circ\text{C}$ ). Cette amélioration est favorisée par l'interaction plus forte entre les oxydes  $MnO_x$  et  $CoO_x$  sous la forme d'une phase spinelle  $Mn_2CoO_4$ , telle qu'indiquée par les résultats de la diffraction des rayons X.

La consommation théorique d'hydrogène a été ensuite calculée sur la base de l'affinement de Rietveld, en tenant compte du pourcentage d'espèces pouvant être réduites à plus basse température (notamment les espèces de manganèse observées réduites en MnO et les espèces de cobalt réduites en CoO), et les résultats sont présentés dans le Tableau 12. Nous pouvons observer une consommation d' $H_2$  théorique légèrement supérieure à celle expérimentale pour le matériau  $Co_6Al_2O$  indiquent qu'une partie des espèces pris en compte n'ont pas été complètement réduite en CoO. Par contre, pour les catalyseurs contenant du manganèse, une consommation théorique d'hydrogène inférieure à la consommation expérimentale a été observée. Cette différence pourrait s'expliquer par la présence d'espèces amorphes de manganèse qui présentent une meilleure réductibilité que leurs homologues cristallins, selon la littérature [181,182,183].

Il est essentiel de souligner que la détermination de la consommation d'hydrogène repose sur l'affinement de Rietveld, qui prend en compte les espèces cristallines observées par diffraction

des rayons X. Par conséquent, il est donc possible que la présence d'espèces amorphes réductibles contribue à l'écart entre la consommation d'hydrogène théorique et expérimentale.

### III.E. Etude de la composition de surface par SPX

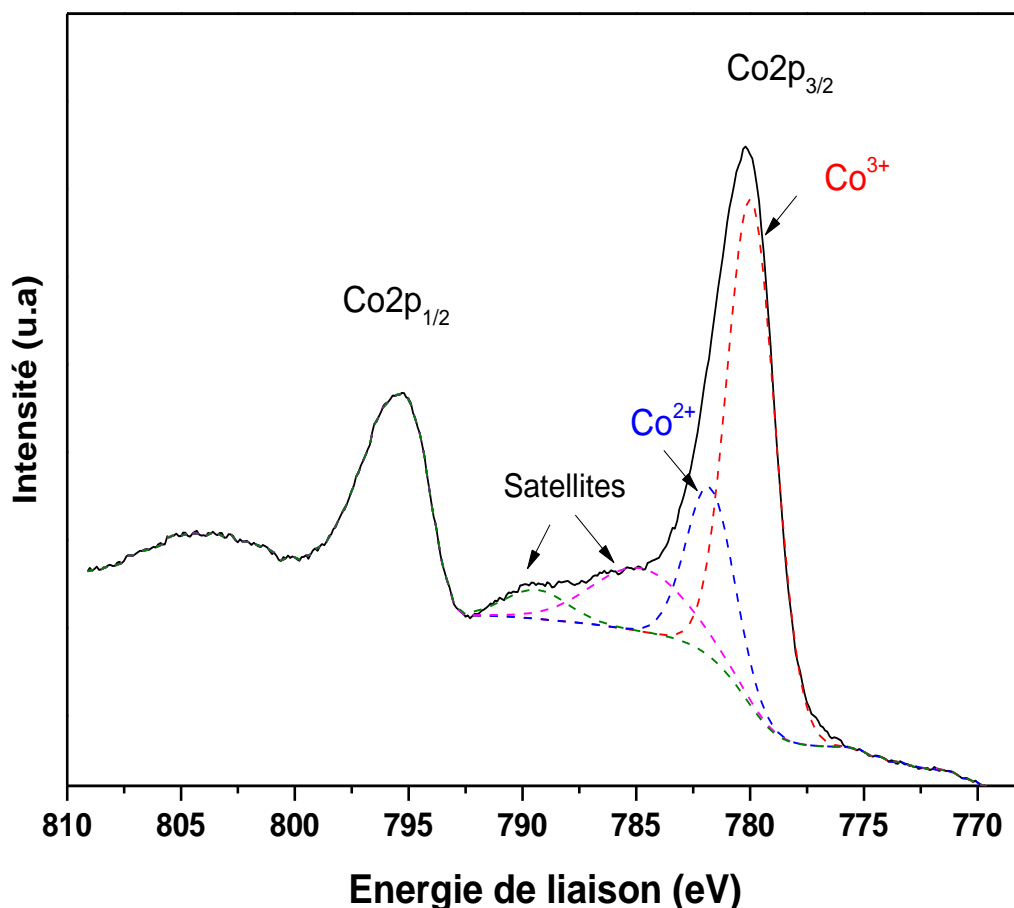
Après avoir examiné les propriétés structurales et texturales des différents solides, il est essentiel de comprendre la nature des espèces actives présentes à la surface des oxydes obtenus. C'est pour cette raison que des analyses de Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X (SPX) ont été effectuées, afin d'obtenir une compréhension complète des états chimiques des éléments constitutifs, de leurs états d'oxydation et de leur environnement chimique.

Concernant ces analyses, les niveaux 1s de l'oxygène, 2p du cobalt et 3s du manganèse ont été analysés pour tous les matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2-O$ . Toutes les énergies de liaison ont été ajustées en utilisant le C 1s comme référence interne (284,8 eV).

Le spectre du Mn 2p n'a pas été analysé en raison de la difficulté à le déconvoluer. Il est difficile de déterminer l'état chimique du manganèse dans les matériaux mesurés sur la seule base d'une comparaison de l'énergie de liaison mesurée des électrons Mn  $2p_{3/2}$  avec les énergies de liaison des oxydes standards (MnO,  $Mn_2O_3$ , et  $MnO_2$ ), étant donné que le Mn peut être présent dans plusieurs états chimiques différents et que les spectres se superposent et sont proches en termes d'énergie [145].

#### III.E.1. Analyse du photopic 2p pour l'élément cobalt

Le photopic Co 2p a été utilisé pour étudier les espèces de cobalt en surface des différents matériaux. Les spectres de tous les matériaux ont révélé l'existence de deux composantes, Co  $2p_{3/2}$  et Co  $2p_{1/2}$ , ainsi que des pics satellites. Un exemple du spectre pour l'analyse du photopic correspondant au Co 2p est présenté sur la Figure 22. Il correspond à l'analyse du matériau  $Co_6Al_2-O$ .



**Figure 22.** Spectres SPX du cobalt Co 2p du matériau  $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{-O}$ .

Pour confirmer l'existence d'une combinaison d'espèces  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ , la différence d'énergie de liaison  $\Delta E_1$  entre  $\text{Co } 2p_{3/2}$  et  $\text{Co } 2p_{1/2}$  a été calculée et regroupée dans le Tableau 13. La valeur de la différence d'énergie de liaison  $E_1$  pour le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à valence mixte, selon la littérature, est de 15,1-15,3 eV [184]. Par contre, les valeurs obtenues pour nos matériaux se situent entre 15,1 et 15,8 eV ce qui est proche de celle du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à valence mixte, indiquant la présence des espèces de cobalt  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  sur la surface de nos matériaux.

D'autre part, l'énergie de liaison du  $\text{Co } 2p_{3/2}$  a augmenté pour les matériaux Mn-Co-Al par rapport à celle du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pur, qui est rapportée dans la littérature comme étant de 779,6 eV [185]. Ces résultats indiquent que le rapport de  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  dans les solides Mn-Co-O a augmenté.

**Tableau 13.** Energie de liaison et pourcentage relatif des composantes du photopic Co 2p<sub>3/2</sub> pour les différents matériaux.

Matériaux	Energie de liaison (eV)		$\Delta E_1$ (eV)	Rapport Co <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup>
	Co 2p <sub>3/2</sub>	Co 2p <sub>1/2</sub>		
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O</b>	780,3	796,1	15,8	0,38
<b>Mn<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	780,5	795,7	15,2	0,30
<b>Mn<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	780,4	795,6	15,2	0,29
<b>Mn<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	780,3	795,7	15,4	0,26
<b>MnCo<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	780,3	795,7	15,4	0,30
<b>Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	780,2	795,3	15,1	0,33

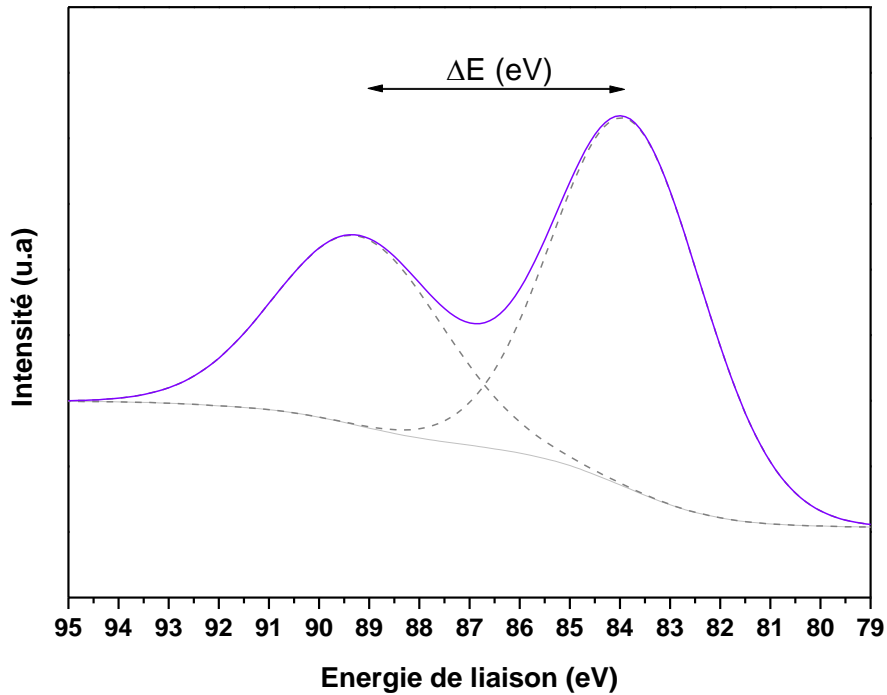
La fraction relative des ions Co<sup>3+</sup> et Co<sup>2+</sup> dans le signal Co 2p<sub>3/2</sub> a été utilisée pour calculer le rapport Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>. Le pic Co 2p<sub>3/2</sub> étant généralement plus intense que le pic Co 2p<sub>1/2</sub>, il est donc plus facile d'obtenir des données exploitables à partir de celui-ci. Le spectre Co 2p<sub>3/2</sub> pour l'ensemble de la série de nos catalyseurs est composé de quatre pics. La Figure A.2.2. représentant le spectre Co2p<sub>3/2</sub> pour les différents matériaux est présentée dans la partie Annexe 2 (page 194).

Le photopic centré à 780-780,3 eV peut être attribué à l'espèce Co<sup>3+</sup>, tandis que celui à 782,1-782,3 eV correspond à l'espèce Co<sup>2+</sup>, et les deux autres pics présents entre 785,7-789 eV correspondent au pic satellite du cobalt. Ces valeurs sont en accord avec celles publiées dans la littérature [145,186]. Il est observé que parmi tous les catalyseurs, le Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O présente le rapport Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> le plus élevé, ce qui signifie une distribution accrue des espèces Co<sup>3+</sup> de plus grande valence au profit des espèces Co<sup>2+</sup> en surface. Par ailleurs, lorsque la teneur en ions métalliques de haute valence augmente, la réactivité de l'oxygène adjacent aux des ions métalliques est favorisée, ce qui améliore la performance catalytique [139].



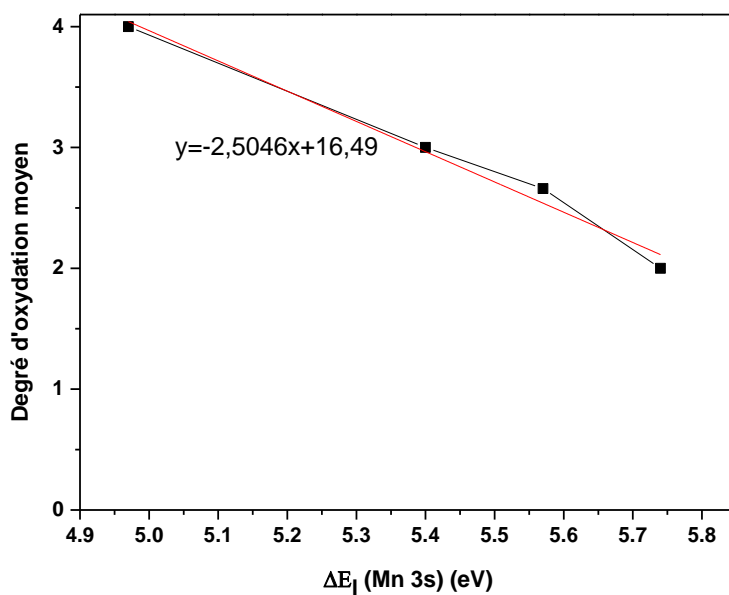
### III.E.2. Analyse du photopic 3s pour l'élément manganèse

Le spectre Mn 3s a été examiné pour déterminer le degré d'oxydation moyen du manganèse (DOM(Mn)) à la surface des oxydes étudiés. Un exemple du spectre pour l'analyse du photopic correspondant au Mn 3s est présenté sur la Figure 23.



**Figure 23.** Photopic du manganèse 3 s pour le matériau  $Mn_6Al_2O$ .

Il peut être calculé en utilisant la différence d'énergie de liaison ( $E_1$ ) entre les deux maximums des photopics Mn 3s ( $\Delta E_1$ ). Des analyses SPX ont d'abord été effectuées dans la région Mn 3s pour des étalons ayant des valeurs de DOM(Mn) variables, à savoir :  $MnO_2$  (+4),  $Mn_2O_3$ , (+3),  $Mn_3O_4$  (+2,66), et  $MnO$  (+2). La droite d'étalonnage obtenue est présentée sur la Figure 24.



**Figure 24.** Droite de calibration du degré d'oxydation moyen du manganèse (DOM (Mn)) en fonction du  $\Delta E_1$  (Mn 3s).

L'équation de la droite de calibration obtenue est ensuite utilisée pour calculer le degré moyen d'oxydation du manganèse à la surface de nos matériaux :

$$\text{DOM(Mn)} = -2,5046 \times \Delta E_1 (\text{Mn } 3s) + 16,49 \quad (13)$$

Le Tableau 14 regroupe l'écart  $\Delta E_1$  et les DOM(Mn) calculés à partir de Mn 3s des matériaux  $\text{Mn}_x\text{Co}_{6-x}\text{Al}_2\text{-O}$ .

**Tableau 14.** Degré d'oxydation moyen du manganèse (DOM(Mn)) à partir des spectres Mn 3s.

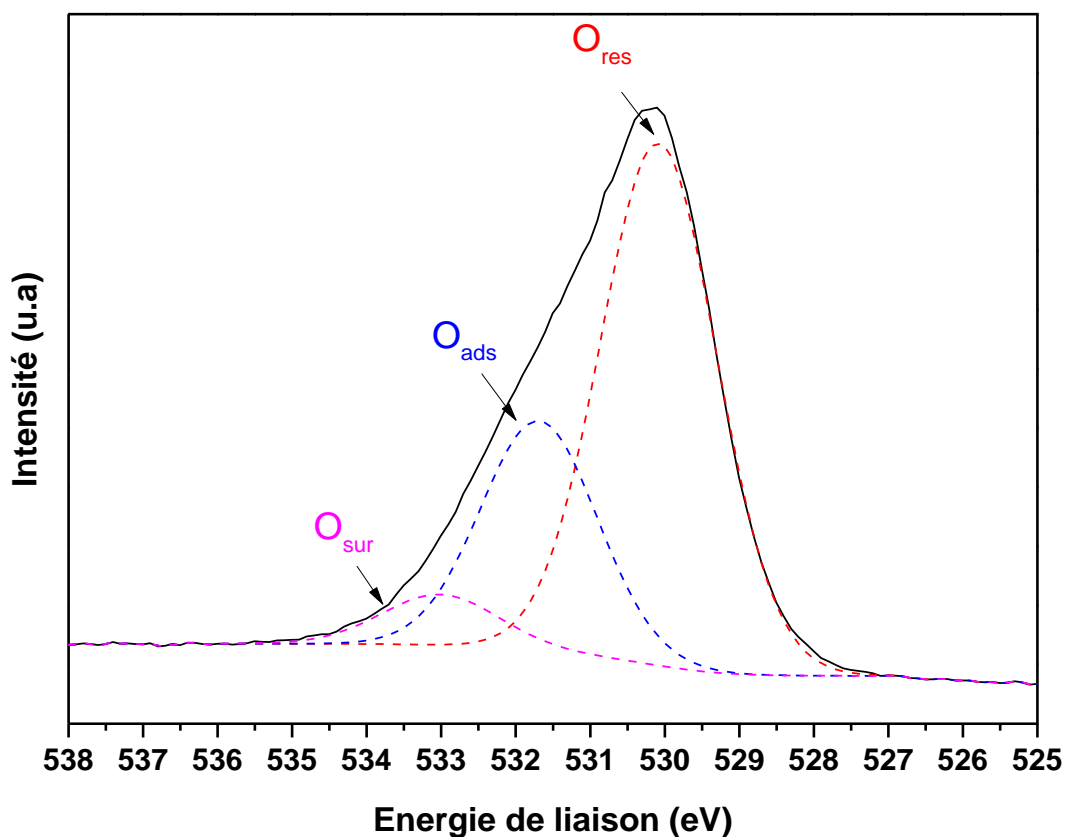
Matériaux	$\Delta E_1$ (eV)	DOM (Mn)
<b>Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	5,35	3,08
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O</b>	5,20	3,44
<b>Mn<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	5,21	3,14
<b>Mn<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	5,18	3,52
<b>Mn<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	5,26	3,32
<b>MnCo<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	5,51	2,70

Les valeurs obtenues supérieures à 3 peuvent indiquer la présence d'espèces de manganèse dans un état d'oxydation tétravalent. Ces résultats sont cohérents avec les profils RTP qui ont montré la présence d'états d'oxydation multiples à partir des pics de réduction correspondants aux espèces  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  ainsi que les résultats DRX qui ont montré la présence de différentes

phases ( $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{CoO}_4$ ,  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ...) qui présentent de multiples états d'oxydation [187]. Cependant, nous pouvons remarquer que  $\text{Mn}_3\text{Co}_3\text{Al}_2\text{-O}$  et  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$  présentent les valeurs les plus élevées, ce qui signifie qu'il y a plus de  $\text{Mn}^{4+}$  à la surface pour ces matériaux par rapport aux autres catalyseurs.

### III.E.3. Analyse du photopic 1s pour l'élément oxygène

La distribution des espèces d'oxygène peut être obtenue en examinant les résultats des spectres SPX de l'O 1s. Un exemple pour le matériau  $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{-O}$  est présenté sur la Figure 25. Le photopic O 1s montre trois composantes caractéristiques de 3 espèces d'oxygène différentes. Tout d'abord, le pic  $\text{O}_{\text{res}}$  situé à l'énergie de liaison la plus basse, à environ 529,8 eV, est attribuable à l'oxygène du réseau lié aux cations métalliques ( $\text{O}^{2-}$ ). La seconde,  $\text{O}_{\text{ads}}$  ( $\text{O}^-$ ), située à des énergies de liaison d'environ 531,4 eV, correspond à l'oxygène adsorbé à la surface. La dernière composante,  $\text{O}_{\text{sur}}$ , située à l'énergie de liaison la plus élevée, correspond à l'oxygène issus des espèces présentes sous forme de carbonates ou de molécules d'eau [50,188,189].



**Figure 25.** Photopic de l'oxygène 1 s pour le matériau  $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{-O}$ .

Tous les matériaux  $\text{Mn}_x\text{Co}_{6-x}\text{Al}_2\text{-O}$  ont présenté des photopics 1s pour l'oxygène similaires, (Voir en Annexe 2, Figure A.2.3 page 194). Les énergies de liaison correspondant aux espèces d'oxygène des différents catalyseurs sont présentées dans le Tableau 15. Les valeurs d'énergie

de liaison des espèces d'oxygène trouvées pour tous les matériaux sont typiques des espèces  $O_{res}$ ,  $O_{ads}$  et  $O_{sur}$  et sont en accord avec celles publiées dans la littérature (Tableau 15).

**Tableau 15.** Energie de liaison des composantes du photopic O 1s des différents matériaux comparés avec la littérature.

Matériaux	Energie de liaison (eV)			Référence
	$O_{res}$	$O_{ads}$	$O_{sur}$	
<b>Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	529,9	531,6	533,2	Ce travail
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O</b>	529,9	531,7	533,1	Ce travail
<b>Mn<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	530,1	531,6	533,1	Ce travail
<b>Mn<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	530,0	531,7	533,1	Ce travail
<b>Mn<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	530,0	531,7	533,0	Ce travail
<b>MnCo<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	530,0	531,6	533,0	Ce travail
<b>Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	530,1	531,7	533,0	Ce travail
<b>CoMn<sub>2</sub>Al-O</b>	530,1	531,7	-	[190]
<b>Mn<sub>5</sub>Co<sub>5</sub></b>	529,9	531,4	533,3	[191]
<b>Mn<sub>3</sub>AlO</b>	529,9	531,9	-	[188]
<b>Co<sub>4</sub>MnAlO<sub>x</sub></b>	529,6	531,0	533,8	[189]

De même, les pourcentages des différentes espèces d'oxygène à la surface des matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2-O$  sont calculés à partir des surfaces en analysant quantitativement les spectres SPX des matériaux et présentés également dans le Tableau 16.

**Tableau 16.** Pourcentage relatif des composantes du photopic O 1s des différents matériaux.

Matériaux	Pourcentage (%)		
	O <sub>res</sub>	O <sub>ads</sub>	O <sub>sur</sub>
<b>Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	65,6	29,9	4,5
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O</b>	67,3	28,3	4,4
<b>Mn<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	65,3	29,6	5,1
<b>Mn<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	68,5	28,1	3,4
<b>Mn<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	67,0	28,2	4,8
<b>MnCo<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	66,6	27,8	5,6
<b>Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	65,0	28,6	6,4

Nous constatons qu'il n'y a pas de changement significatif entre les pourcentages d'espèces oxygène pour la série de catalyseurs. Cela signifie qu'indépendamment des ratios spécifiques de manganèse (Mn) et de cobalt (Co) dans nos matériaux, la composition en type d'oxygène est similaire. Des résultats identiques ont été obtenus par l'étude de Mo et al. [192] sur des oxydes CoMnAl préparés par la voie HDL pour une application dans la réaction d'oxydation totale du benzène. Ils n'ont pas observé de changement significatif du pourcentage d'espèces d'oxygène à la surface lorsque le rapport Mn/Co variait.

#### IV. Conclusion

La méthode de la co-précipitation par voie HDL a été utilisée pour synthétiser une variété de composés  $Mn_xCo_{6-x}Al_2$  ( $0 \leq x \leq 6$ ) avec différentes teneurs en manganèse. La diffraction des rayons X et la spectroscopie Infrarouge des solides séchés ont révélé l'existence de la phase HDL, validant l'efficacité de la procédure de synthèse.

Le traitement thermique de la phase HDL sous air à 500 °C conduit à la formation d'oxydes, qui ont été identifiés à l'aide de plusieurs méthodes physico-chimiques. Le rapport Mn/Co a montré un effet sur la réductibilité de la surface, la surface spécifique et la composition de la surface des oxydes produits, ce qui pourrait influencer les performances d'oxydation des COV, selon les méthodes de caractérisation. Le pourcentage des phases plausibles présentes dans les oxydes a été déterminé par l'affinement Rietveld d'après les résultats de la DRX. Il a été démontré que l'augmentation de la concentration en manganèse augmentait la fraction de phases  $MnO_2$  et  $Mn_5O_8$ , qui renferment  $Mn^{4+}$ , ainsi que l'existence de  $Mn_2CoO_4$ , démontrant la forte synergie entre les deux métaux.

En outre, les résultats RTP ont montré que les matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2-O$  présentant une teneur élevée en manganèse ont présenté une meilleure réductibilité associée à la présence de plus d'espèces  $Mn^{4+}$  en surface, comme le montre la consommation d'hydrogène plus élevée à des températures faibles ( $T < 500$  °C) De plus, les analyses SPX ont démontré la présence de  $Mn^{4+}$  et  $Co^{3+}$  en surface.

Les résultats importants obtenus peuvent être résumés dans le Tableau 17.

**Tableau 17.** Tableau récapitulatif des résultats importants obtenus par les différentes méthodes de caractérisation.

Matériaux	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	% des phases contenant du $Mn^{4+}$ ( $Mn_5O_8$ , $MnO_2$ )	% phase $Mn_2CoO_4$	Consommation d'hydrogène ( $\mu mol/g$ ) ( $T < 500^\circ C$ )
$Mn_6Al_2-O$	103	25,7	-	5660
$Mn_5CoAl_2-O$	171	60	15,5	6110
$Mn_4Co_2Al_2-O$	176	9,9	7,1	5571
$Mn_3Co_3Al_2-O$	167	11,4	7,4	4800
$Mn_2Co_4Al_2-O$	161	4,8	4,2	4694
$MnCo_5Al_2-O$	154	2,9	1,3	3763
$Co_6Al_2-O$	110	-	-	3620

Suite à la caractérisation de la série  $Mn_xCo_{6-x}Al_2O$  (avec  $0 \leq x \leq 6$ ), la performance catalytique pour l'oxydation de l'éthanol sera examinée dans le chapitre suivant.

## Chapitre 3 : Etude catalytique des oxydes mixtes Mn-Co-Al préparés par la voie HDL

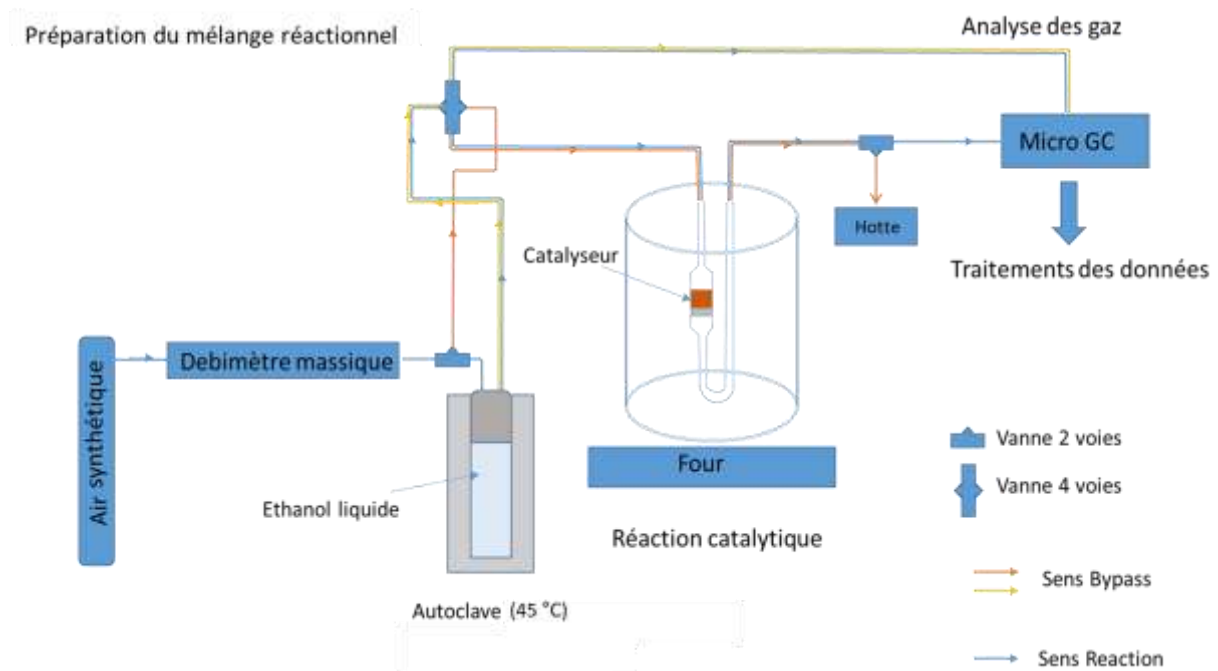
---

Après avoir analysé les propriétés physico-chimiques des différents matériaux synthétisés dans le chapitre précédent, ces catalyseurs seront évalués dans la réaction de l'oxydation totale de l'éthanol (molécule sonde, représentative des COV oxygénés, présente dans les effluents gazeux industriels des procédés de rectification d'alcools). Dans un premier temps, le montage catalytique sera présenté, puis les tests catalytiques d'oxydation de l'éthanol seront discutés par rapport aux conversions, rendements en CO<sub>2</sub> et en acétaldéhyde obtenus. Une fois le catalyseur le plus performant identifié, il sera testé à l'aide de cycles successifs pour évaluer sa stabilité et sera comparé à un catalyseur commercial Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Enfin, le comportement du matériau lors de l'oxydation d'un mélange de COV composé d'éthanol et d'acétaldéhyde sera examiné.



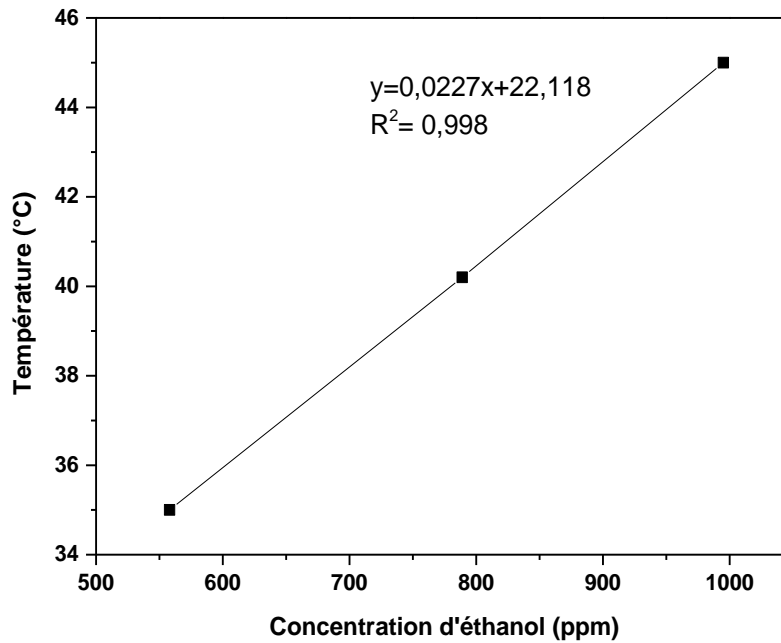
## I. Montage et mode opératoire du test catalytique

L'efficacité et la stabilité des catalyseurs préparés dans le cadre de ce travail sont étudiées à l'aide d'un test catalytique à l'échelle micro-pilote pour la réaction de l'oxydation totale de l'éthanol (COV oxygéné modèle). Le dispositif expérimental consiste en trois compartiments clés qui assurent respectivement la préparation du mélange réactionnel, la réaction catalytique, et l'analyse des gaz à la sortie du réacteur comme indiqué sur la Figure 26. Pour éviter des phénomènes de condensation, les lignes de gaz reliant les différents compartiments sont chauffées uniformément à la température de 105 °C.



**Figure 26.** Schéma du montage de test catalytique.

L'éthanol liquide est placé dans un autoclave en acier inoxydable, qui est ensuite placé dans une chambre chauffante. L'éthanol gazeux est ensuite transporté par un flux d'air qui passe à travers l'autoclave. Le débit du mélange en amont de l'autoclave est contrôlé par un débitmètre massique. La quantité d'éthanol dans le mélange varie en fonction de la température de la chambre chauffante. Pour mesurer la quantité d'éthanol liquide diffusée par unité de temps en fonction de la température, un étalonnage préliminaire pour l'éthanol a été effectué (Figure 27).



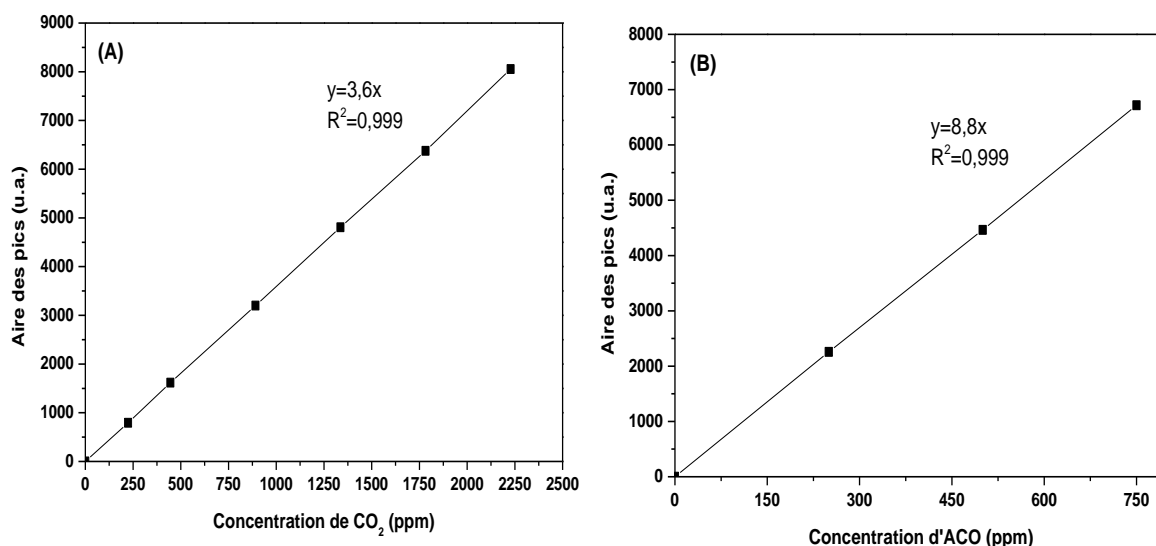
**Figure 27.** Droite de calibration de l'éthanol.

La concentration de l'éthanol en ppm est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Température (}^{\circ}\text{C)} = 0,0227\text{Concentration (ppm)} + 22,118$$

Ainsi, en connaissant le débit et la concentration souhaités, il est possible de déterminer la température à laquelle il faut chauffer l'autoclave. Dans notre cas, nous avons travaillé avec une concentration de 1000 ppm d'éthanol avec un débit total air-éthanol de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ce qui correspond à une température de  $45^{\circ}\text{C}$  pour l'autoclave.

Une calibration des 2 produits  $\text{CO}_2$  et ACO a également été réalisée afin de déterminer la concentration de ces 2 produits en fonction de l'aire du pic généré au cours du test catalytique. Les droites d'étalonnage des aires des pics en fonction des concentrations sont représentées sur la Figure 28.



**Figure 28.** Droites de calibration des produits CO<sub>2</sub> (A) et ACO (B).

Le catalyseur est placé dans un réacteur en forme de U, qui est lui-même placé dans un four tubulaire à température programmable. La température est contrôlée par un thermocouple de lecture placé sur les parois du réacteur au niveau du lit catalytique. Dans la première étape, le catalyseur (100 mg) est prétraité pendant 1 heure à 300 °C sous air (33 mL.min<sup>-1</sup>). Cela permet d'éliminer l'eau adsorbée et les contaminants organiques physisorbés, qui pourraient éventuellement bloquer les sites actifs à la surface. Afin d'assurer la stabilité du mélange réactionnel initial, des blancs sont effectués pendant l'activation du catalyseur (sens Bypass). Les tests sont effectués en descente en température débutant à environ 300 °C afin d'éviter d'éventuels phénomènes d'adsorption se produisant à basses températures.

L'analyse des gaz se fait à l'aide d'une micro-chromatographie ( $\mu$ GC) en phase gazeuse (Varian CP-4900) équipée de quatre modules. Chacun des quatre modules de ce  $\mu$ GC est équipé d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur à thermoconduction (TCD). Cependant, dans le cadre de ces tests, seuls les modules 1 et 4 seront utilisés pour l'analyse des gaz de sortie du réacteur. Le module 1 : CP-CO<sub>x</sub> (1 m) permet la séparation des oxydes de carbone (CO et CO<sub>2</sub>) et le module 4 : CP-wax 52CB (10 m) est réglé pour l'analyse des composés organiques oxygénés légers.

Le Tableau 18 ci-dessous détaille les conditions d'analyse pour chaque module.

**Tableau 18.** Les conditions d'analyse par micro-chromatographie phase gazeuse.

Channel	Module 1	Module 4
Température de la colonne	80 °C	45 °C
Température de l'injecteur	100 °C	
Temps d'injection	200 ms	
Pression	200 kPa	50 kPa
Gaz vecteur	Hélium	

Cette micro-chromatographie peut identifier les produits chimiques organiques à de faibles concentrations. Les temps de rétention des produits purs dans ces conditions d'analyse sont répertoriés dans le Tableau 19 suivant. Par conséquent, une injection toutes les 4 minutes peut être réalisée.

**Tableau 19.** Temps de rétention des produits.

Gaz	Temps de rétention (s)
Acétaldéhyde	67 (Module 4)
Ethanol	152 (Module 4)
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	134 (Module 1)

Suite au test catalytique, les données recueillies peuvent être utilisées pour calculer la conversion  $X(T)$  de l'éthanol, les sélectivités  $S_j(T)$  et les rendements des produits obtenus, qui sont spécifiés pour chaque température  $T$  par les relations suivantes :

$$\text{Conversion d'éthanol : } X(T) = \frac{C_{i,in} - C_{i,out}}{C_{i,in}}$$

$$\text{Sélectivité : } S_j(T) = \frac{C_{j,out}}{\sum C_{p,out}}$$

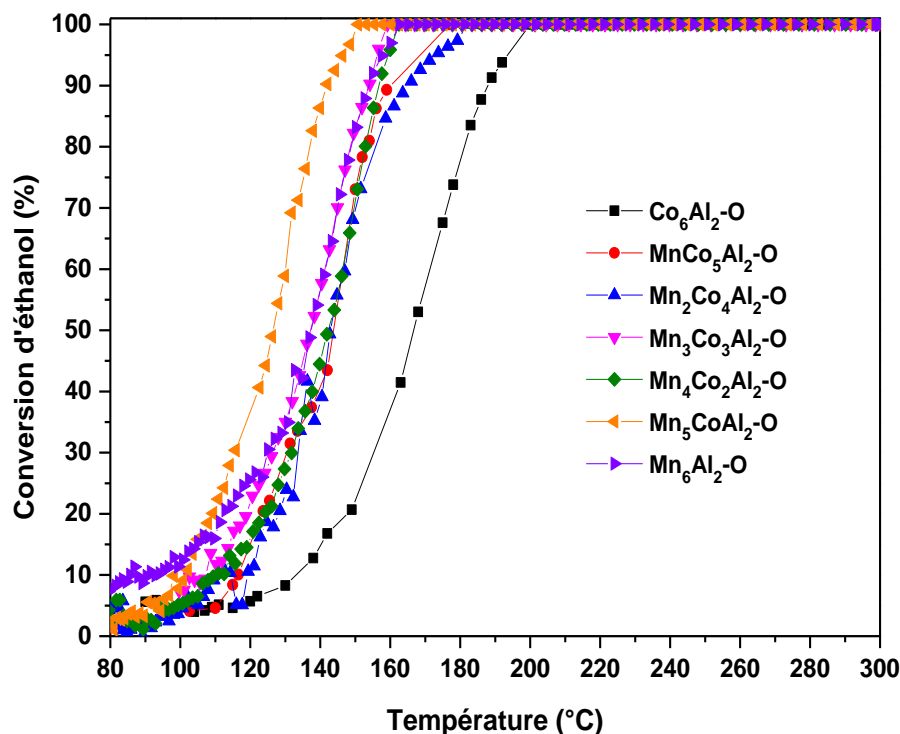
$$\text{Rendement : } Y_j(T) = X(T) \times S_j(T)$$

Avec :  $C_{i,in}$  la concentration du réactif envoyé au réacteur,  $C_{i,out}$  la concentration du réactif sortant du réacteur et  $C_{p,out}$  la concentration de produit sortant.

## II. Etude des performances catalytiques des matériaux $Mn_xCo_{6-x}Al_2O$

La performance catalytique des oxydes  $Mn_xCo_{6-x}Al_2O$  en termes de conversion de l'éthanol et de formation de CO<sub>2</sub> a été évaluée pour l'oxydation catalytique de l'éthanol. La formation de sous-produits au cours de celle-ci a également été suivie.

La Figure 29 illustre les courbes de conversion de l'éthanol, en fonction de la température, obtenues sur les différents matériaux préparés.



**Figure 29.** Courbes de conversion de l'éthanol pour les oxydes mixtes  $Mn_xCo_{6-x}Al_2-O$ .

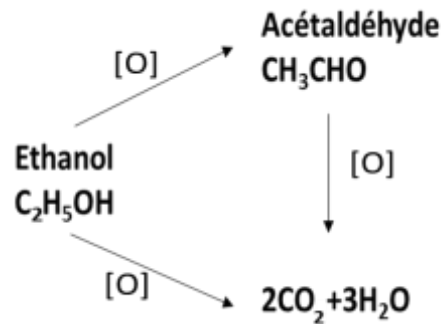
Les courbes de conversion de tous les oxydes présentent le même profil, la conversion augmentant avec la température jusqu'à ce que la conversion totale soit atteinte. La différence d'activité catalytique entre les oxydes préparés démontre que l'oxydation de l'éthanol est une réaction sensible non seulement par rapport aux phases cristallines présentes mais aussi par rapport au ratio Mn/Co dans les matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2-O$ .

Le comportement réactionnel optimal pour l'oxydation totale de l'éthanol a été observé pour l'oxyde mixte  $Mn_5CoAl_2-O$ , qui a complètement converti l'éthanol à une température de 151 °C.

Si la température de conversion est essentielle pour la dégradation des COV, la sélectivité du catalyseur est tout aussi importante. En effet, la présence de sous-produits de réaction n'est pas souhaitable, car elle réduit l'efficacité globale du processus tout en formant des produits qui peuvent être nocifs également. Il est donc nécessaire de suivre la formation de sous-produits en fonction de la température et ainsi trouver la température minimale à laquelle l'éthanol est complètement oxydé.

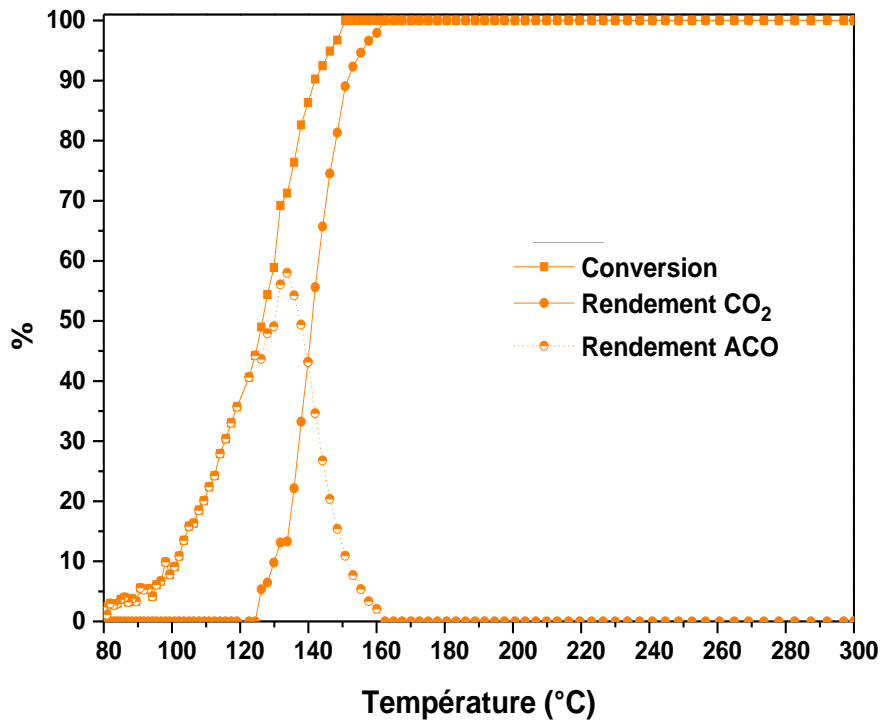
Selon la littérature [67,193,194], l'oxydation catalytique de l'éthanol conduit à la formation de l'acétaldéhyde comme intermédiaire de réaction et le  $CO_2$ . En effet, l'éthanol, en fonction des

matériaux catalytiques employés peut être partiellement oxydé en acétaldéhyde (ACO) qui est un intermédiaire réactionnel obtenu par déshydratation de l'éthanol, qui est ensuite oxydé en  $\text{CO}_2$  comme représenté sur la Figure 30.



**Figure 30.** Voies d'oxydation de l'éthanol [71].

Dans un contexte idéal d'oxydation totale de la molécule de COV, la courbe de formation de  $\text{CO}_2$  coïnciderait parfaitement avec la courbe de conversion de ce COV. Toutefois si des écarts apparaissent entre ces courbes cela suggère la formation de sous-produits et/ou la formation de coke à la surface du catalyseur, comme représenté sur la Figure 31. Celle-ci reporte les courbes obtenues au cours d'un test d'oxydation de l'éthanol pour le catalyseur  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$ . Ces courbes correspondent à la conversion de l'éthanol, le rendement en  $\text{CO}_2$  et le rendement en ACO. Globalement, à mesure que la température augmente, les écarts entre les courbes de conversion de l'éthanol et la courbe de formation de  $\text{CO}_2$  diminuent.



**Figure 31.** Courbes de conversion d'éthanol et rendements des produits pour le matériau  $Mn_5CoAl_2-O$ .

Le rendement maximal en ACO et la température à laquelle il est complètement oxydé ont été évalués et les valeurs sont reportées dans le Tableau 20.

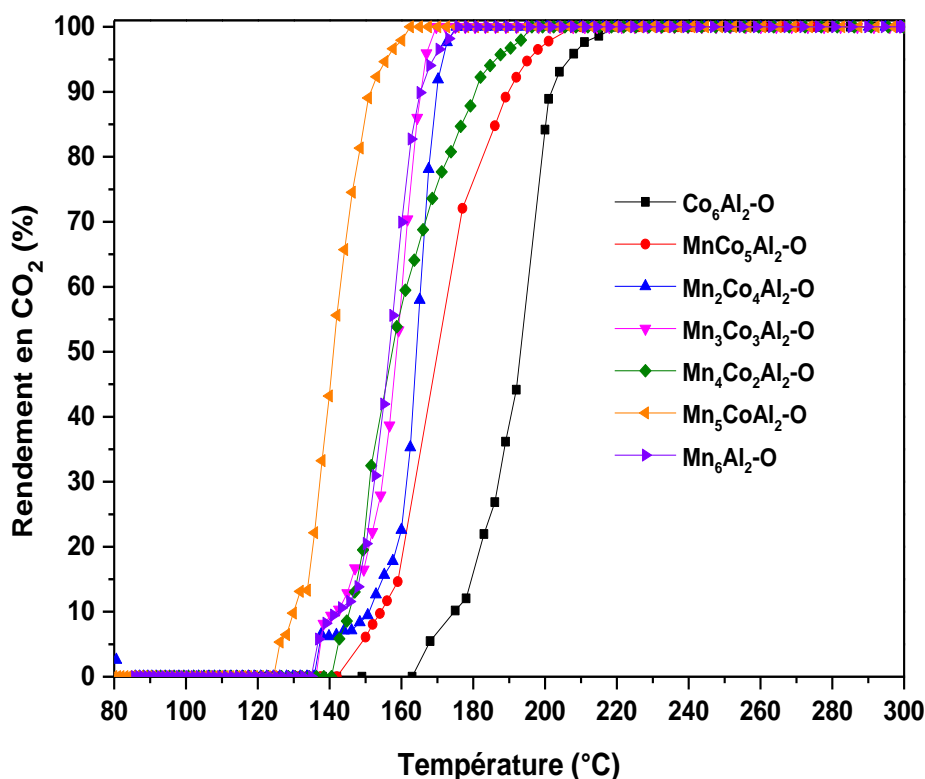
Tous les matériaux ont montré une tendance similaire. Au départ, l'éthanol est transformé en acétaldéhyde jusqu'à ce qu'un maximum soit atteint, puis à des températures supérieures, les molécules de  $CO_2$  commencent à se former. Cette formation de  $CO_2$  peut provenir soit de l'oxydation directe de l'éthanol, soit de l'oxydation de l'acétaldéhyde. Le rendement en acétaldéhyde est équivalent pour les deux oxydes binaires. Néanmoins, une température plus élevée est nécessaire pour oxyder totalement l'acétaldéhyde pour le matériau  $Co_6Al_2-O$  par rapport à  $Mn_6Al_2-O$  (220 °C contre 175 °C). En ce qui concerne les oxydes ternaires Mn-Co-Al, nous constatons que lorsque la teneur en manganèse augmente, le rendement maximal de l'ACO (variant de 57 à 75 %) diminue, ainsi que la température à laquelle l'ACO est complètement oxydé. Parmi les oxydes ternaires, le catalyseur ayant la teneur en manganèse la plus élevée,  $Mn_5CoAl_2-O$ , a montré les rendements maximaux en ACO les plus faibles (57 %) de la série de catalyseurs, et la température d'oxydation totale la plus basse qui est de 162 °C.

**Tableau 20.** Rendement maximal d'ACO et la température à laquelle il est complètement oxydé.

Matériaux	Rendement maximal ACO (%)	Température à laquelle l'ACO est totalement oxydé (°C)
$Mn_6Al_2-O$	62	175
$Mn_5CoAl_2-O$	57	162
$Mn_4Co_2Al_2-O$	58	200
$Mn_3Co_3Al_2-O$	64	170
$Mn_2Co_4Al_2-O$	73	180
$MnCo_5Al_2-O$	75	210
$Co_6Al_2-O$	61	220

La présence de produits intermédiaires nocifs tels que l'acétaldéhyde lors de l'oxydation de l'éthanol constitue un défi majeur, notamment dans les environnements industriels. Pour résoudre ce problème, les unités industrielles injectent généralement leurs effluents dans un lit catalytique maintenu à une température garantissant la conversion totale de l'éthanol et de ses sous-produits en CO<sub>2</sub>. C'est pourquoi, nous avons ensuite évalué les performances catalytiques de chacun des catalyseurs pour obtenir une conversion à 100 % de l'éthanol en dioxyde de carbone (Figure 32).





**Figure 32.** Courbes de conversion de l'éthanol en CO<sub>2</sub> pour les oxydes mixtes Mn<sub>x</sub>Co<sub>6-x</sub>Al<sub>2</sub>-O.

La conversion totale de l'éthanol en CO<sub>2</sub> a été considérablement améliorée pour le solide Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O par rapport à Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O. La température requise pour une conversion complète de l'éthanol en CO<sub>2</sub> a été abaissée de 45 °C, passant de 220 °C pour Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O à 175 °C pour Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O.

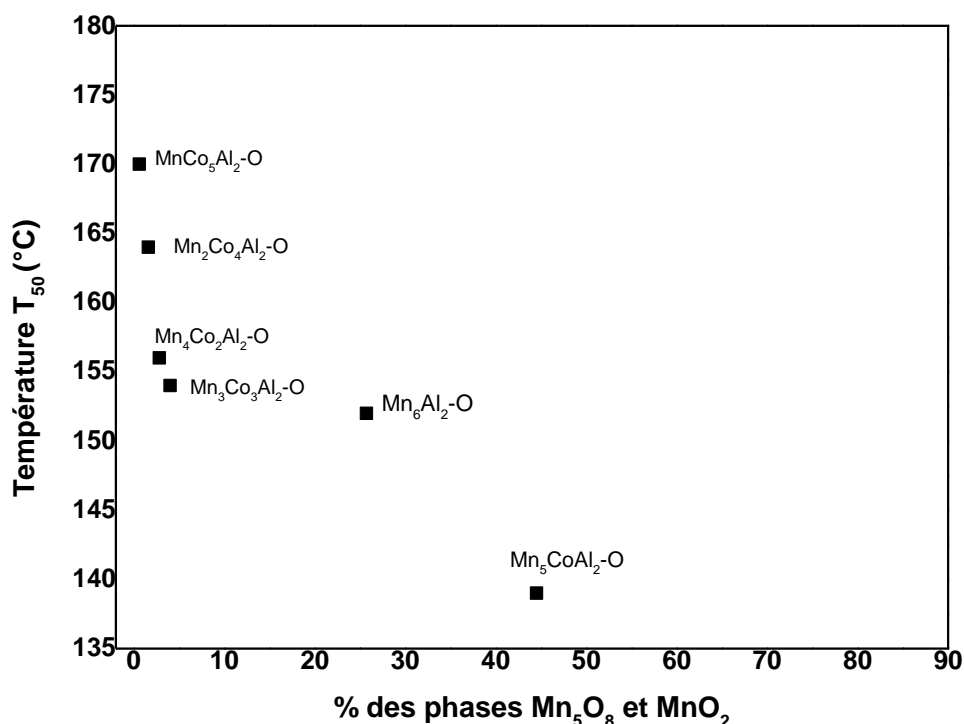
Par contre, concernant les oxydes ternaires Mn<sub>x</sub>Co<sub>6-x</sub>Al<sub>2</sub>-O, les courbes se situent dans la zone entre les deux oxydes binaires, excepté pour le Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O. En effet, ce matériau (Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O) a montré une meilleure activité que tous les autres pour l'oxydation de l'éthanol et a été capable d'oxyder complètement l'éthanol en CO<sub>2</sub> à des températures de 162 °C.

L'activité catalytique du matériau peut être associée à plusieurs facteurs tels que leurs propriétés redox, la présence des phases actives et leur accessibilité métallique. Tout d'abord, la réductibilité des espèces à basse température ( $T < 500$  °C dans notre cas) peut jouer un rôle important dans l'activité catalytique. En effet, le catalyseur Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O qui démontre la meilleure activité pour l'oxydation de l'éthanol, a présenté la consommation d'hydrogène la plus élevée à basse température (6110 μmol/g) (partie III.D du Chapitre 2). Cette information en complément de la présence des phases Mn<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub> et Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> en grande proportion, pourrait justifier cette meilleure activité.

En effet, une consommation d'hydrogène plus élevée à des températures plus basses ( $T < 500\text{ °C}$ ) indiquerait l'existence d'espèces plus facilement réductibles, principalement à base de  $\text{Mn}^{4+}$  dans le cas du matériau  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$ . Ces espèces sont facilement réduites en  $\text{Mn}^{3+}$ , ce qui est essentiel pour maintenir un cycle redox tout au long du processus d'oxydation.

Une relation entre la valeur correspondant au  $T_{50}$  (Température à laquelle 50 % de  $\text{CO}_2$  est formé) du rendement en  $\text{CO}_2$  et la somme des pourcentages des phases renfermant  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{MnO}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ) a ensuite été évaluée et représentée sur la Figure 33. Une corrélation claire existe entre le pourcentage de phases et la  $T_{50}$ . La température à laquelle l'éthanol atteint la moitié de la conversion en  $\text{CO}_2$  diminue considérablement, de  $170\text{ °C}$  pour les matériaux contenant peu de phases  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  (0,6 %) dans le cas de  $\text{MnCo}_5\text{Al}_2\text{-O}$ , à  $138\text{ °C}$  pour le matériau  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$  avec 44,5 % des phases.

Dans la série de catalyseurs, le matériau  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$ , qui présente le pourcentage le plus élevé de phases  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  et une bonne réductibilité à basse température a montré la meilleure activité.



**Figure 33.** Corrélation entre  $T_{50}$  (°C) et la somme des pourcentages de phases renfermant  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{MnO}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ).

La réductibilité d'un matériau peut être aussi évaluée selon sa capacité à échanger facilement de l'oxygène [195]. Il convient également de noter que les espèces de manganèse se distinguent par la grande mobilité des oxygènes du réseau ( $O_{res}$ ) et leur capacité de stockage de l'oxygène [58]. De plus, les espèces oxygénées dans le catalyseur jouent un rôle important dans l'oxydation des COV selon le mécanisme Mars van Krevelen (MvK). Il a été rapporté que l'oxydation des molécules oxygénées de COV (alcools, aldéhydes, cétones, etc.) sur un oxyde se déroule selon un mécanisme de type Mars-van Krevelen. Dans celui-ci, l'espèce réactive est un atome d'oxygène du réseau de l'oxyde (sous la forme de  $O^{2-}$ ) qui réagit avec le COV. Cet oxygène est ensuite régénéré par l'oxygène de la phase gazeuse [196]. Ainsi, la présence d'une grande quantité d'oxygène du réseau est importante et doit être associée à une grande mobilité de ce type d'oxygène dans le catalyseur pour que le cycle d'oxydoréduction puisse s'effectuer.

Un schéma du mécanisme réactionnel peut être proposé et représenté sur la Figure 34 [197]. Dans la première étape (1), l'éthanol adsorbé à la surface du catalyseur est oxydé par l'atome d'oxygène du réseau d'oxyde ( $O_{res}$ ) pour former le  $CO_2$ . En conséquence, une lacune d'oxygène ( $V_o$ ) apparaît à la surface, laissant la surface du catalyseur dans un état réduit [198]. La deuxième étape (2) consiste à réactiver l'oxygène adsorbé et à réoxyder les oxydes métalliques réduits, en remplissant les lacunes d'oxygène du réseau avec de l'oxygène provenant du flux d'entrée. Le comportement catalytique peut être donc lié à la mobilité de l'oxygène du réseau, et la mobilité de l'oxygène du réseau est liée à la réductibilité des sites actifs.

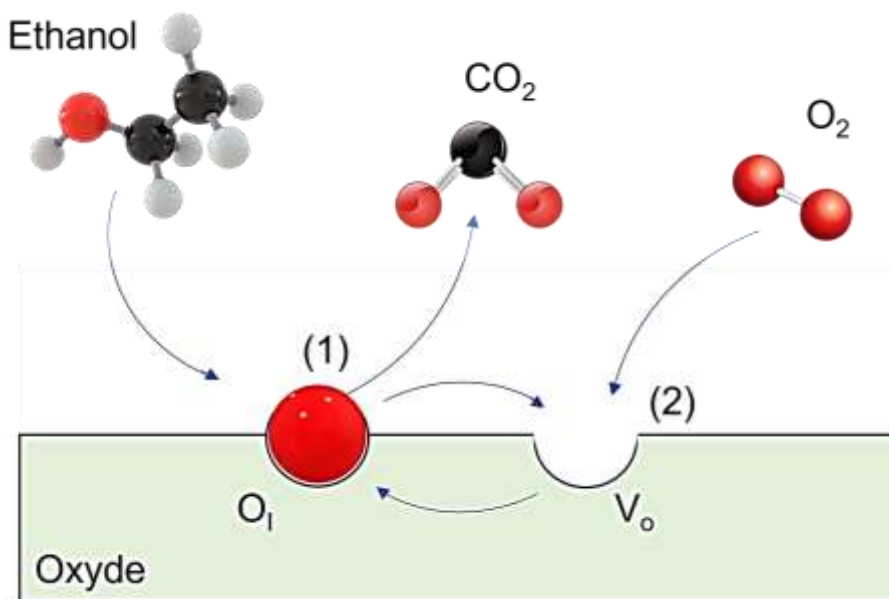


Figure 34. Schéma de Mécanisme de Mars van Krevelen.

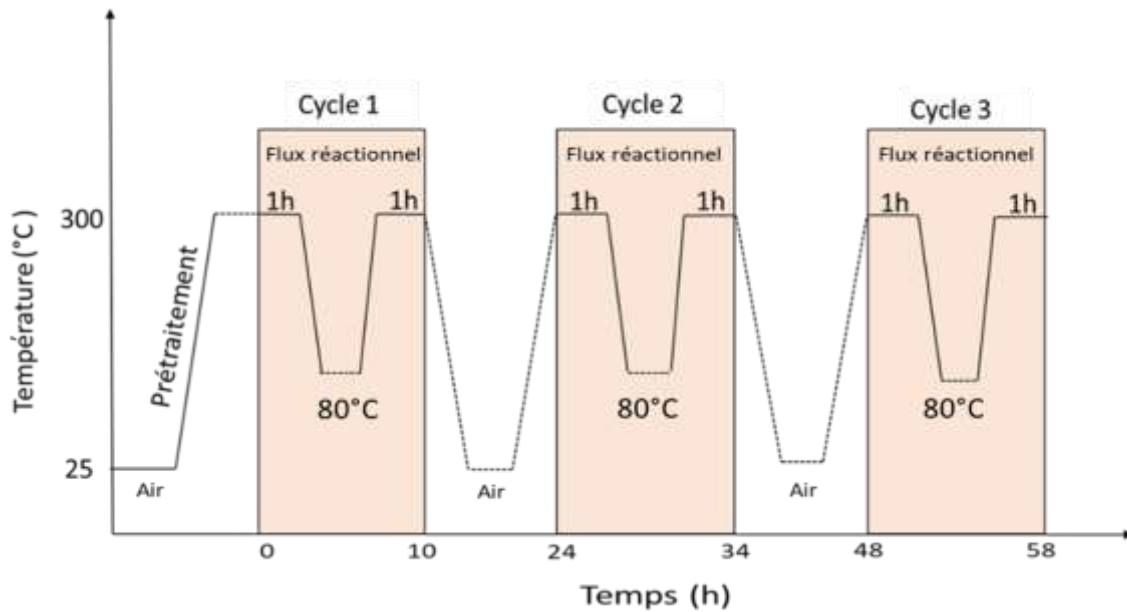
D'autre part, l'interaction entre MnOx et CoOx est un facteur d'influence important pour améliorer les propriétés d'oxydoréduction. Cette interaction est favorisée par la présence de la phase spinelle Mn<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>. La présence de Co<sup>3+</sup> entraîne l'oxydation de Mn<sup>2+</sup>, ce qui produit Co<sup>2+</sup> et Mn<sup>3+</sup>. En outre, un transfert d'électrons se produit entre le Co<sup>2+</sup> nouvellement formé et le Mn<sup>4+</sup> existant avec une concentration de surface relativement élevée, ce qui favorise le cycle d'oxydoréduction :  $\text{Co}^{3+} - \text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} - \text{Mn}^{4+}$  [167,173].

Pour conclure, la meilleure performance catalytique obtenue par le matériau Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O pourrait être associée à une teneur plus élevée en espèces Mn<sup>4+</sup> et à sa plus grande réductibilité à basse température (T < 500 °C). La présence de la phase Mn<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> dans une proportion plus élevée par rapport aux autres catalyseurs de la série pourrait aussi expliquer cette meilleure performance.

### III. Test en cycles successifs du Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O

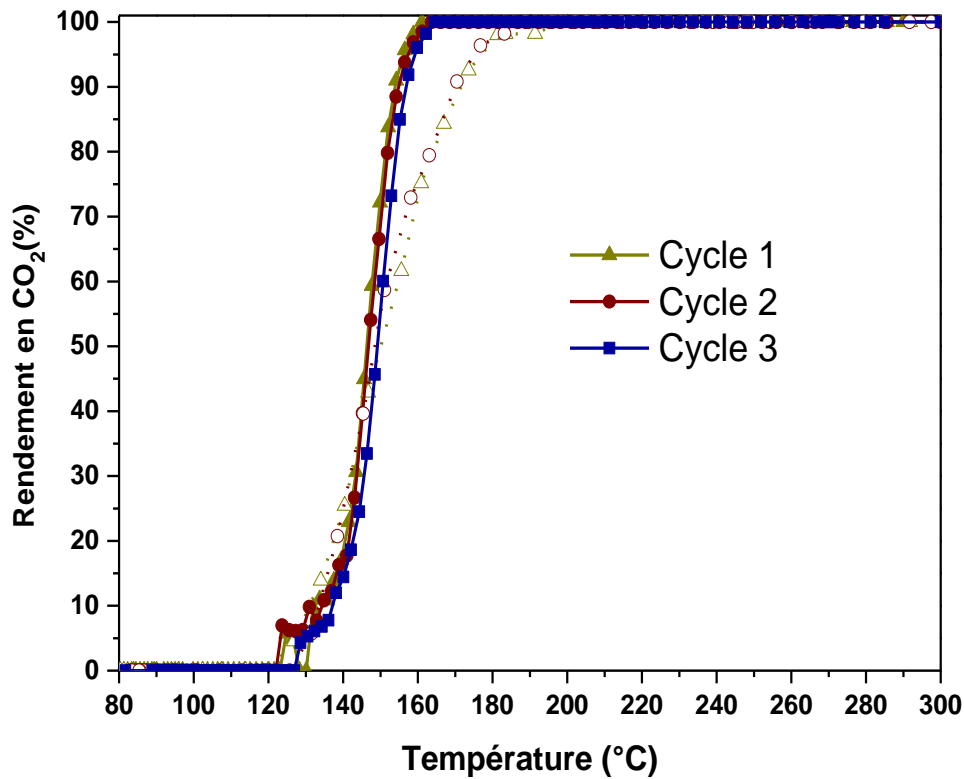
Pour une application industrielle, un catalyseur doit rester performant et ne pas se désactiver au cours du temps. De plus, le catalyseur peut être soumis à différents régimes de fonctionnement du procédé (variation des températures, de la composition, des flux,...). Ainsi, dans le cadre de ce travail, il a été décidé de suivre le comportement du catalyseur en réalisant plusieurs cycles successifs de l'oxydation de l'éthanol. Trois tests successifs en descente et en montée de températures ont été réalisés afin de vérifier le comportement du catalyseur au cours de son utilisation sous un flux réactionnel.

Le protocole pour le suivi de ces cycles successifs (apparenté à un test de stabilité catalytique) est présenté sur la Figure 35. Avant le test, un prétraitement à 300 °C (avec un débit d'air de 30 mL/min), a été effectué. Le flux réactionnel (100 mL/min d'air avec une concentration de COV de 1000 ppm), est envoyé sur le lit catalytique à 300 °C pendant 1 h pour le stabiliser. L'activité catalytique est ensuite suivie en diminuant la température jusqu'à la température de 80 °C. Suite à cette étape, la température est augmentée avec une rampe de 1 °C par minute jusqu'à atteindre 300 °C. Lorsque le cycle est terminé, le catalyseur est balayé par un flux d'air (avec un débit de 30 mL/min) et ramené à la température ambiante. Suite à ce cycle, le matériau catalytique a été maintenu sous un flux réactionnel pendant une durée estimée à environ 10 heures.



**Figure 35.** Protocole expérimental des tests en cycle.

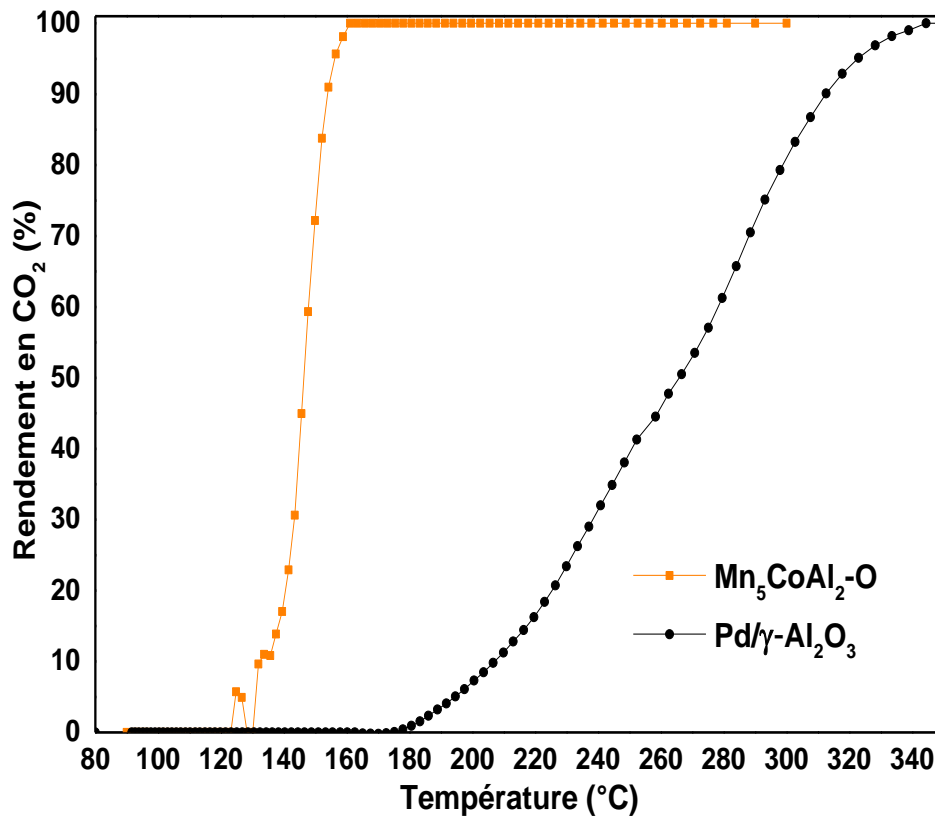
Sur la Figure 36 sont représentées les courbes de rendement en  $\text{CO}_2$  en fonction de la température pour les trois cycles successifs en présence du matériau  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$ . Il peut être constaté que l'activité catalytique en montée ou en descente ne diffère pas en fonction du nombre de cycles. Le comportement du matériau semble donc stable et celui-ci ne présenterait donc pas de désactivation. Cependant, si nous comparons la montée avec la descente du même cycle alors nous pouvons observer à haute conversion une variation de la performance. Cette différence peut s'expliquer par une adsorption à basse température sur la surface du matériau des différents réactifs et produits de réaction ( $\text{CO}_2$ , ACO et éthanol). Par conséquent, une fois l'oxydation totale atteinte en montée, l'oxydation en descente s'effectue à plus basse température.



**Figure 36.** Courbes de conversion de l'éthanol en CO<sub>2</sub> sur l'oxyde mixte Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O pour 3 cycles consécutifs en descente (symbole plein) et montée (symbole vide).

#### IV. Comparaison des performances catalytiques de l'oxyde mixte Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O avec un catalyseur commercial

Afin de comparer l'activité catalytique du Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O le matériau commercial Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5 % de Pd en masse, Acros Organics) a été testé pour la réaction d'oxydation d'éthanol. Les courbes de conversion de l'éthanol en CO<sub>2</sub> pour les deux matériaux sont présentées sur la Figure 37.



**Figure 37.** Rendement en CO<sub>2</sub> du Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercial en comparaison avec le Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O

O

En comparant les T<sub>100</sub> pour les courbes en descente, les performances globales de ces deux catalyseurs, Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O (160 °C) et Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (350 °C), il peut être observé clairement que le matériau Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O possède une meilleure activité.

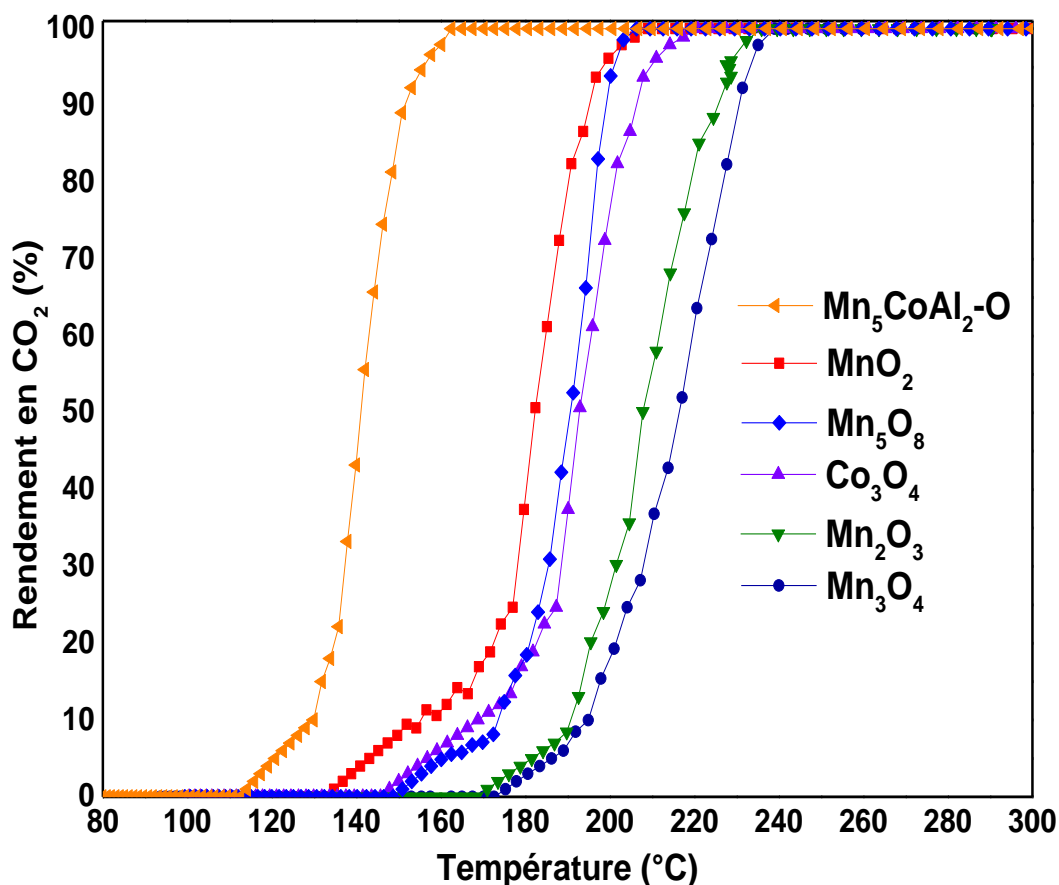
Par conséquent, le catalyseur Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O présente une certaine efficacité pour l'oxydation d'un COV oxygéné (l'éthanol). En effet, celui-ci ne semble pas avoir de modification de comportement dans le temps et possède la plus basse température de conversion totale en comparaison avec le catalyseur commercial ce qui améliore l'efficacité et les économies d'énergie pour la réaction d'oxydation de l'éthanol.

## V. Comparaison des performances catalytiques de l'oxyde mixte Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O avec les oxydes simples

Afin de vérifier le potentiel d'utilisation des oxydes mixtes dans les processus d'oxydation, les performances catalytiques de Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O sont comparées à celles des oxydes simples : MnO<sub>2</sub> (Sigma Aldrich, 99 %), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma Aldrich, 99,9 %), Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, 97 %), Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>

(obtenu par traitement thermique de  $Mn_3O_4$  sous air à 350 °C pendant 48 h) [199], et  $Co_3O_4$  préparé par une méthode de co-précipitation selon Ramzan et al [200].

La Figure 38 montre les courbes de conversion en  $CO_2$  des différents oxydes simples en comparaison avec le matériau  $Mn_5CoAl_2-O$ . Parmi les oxydes simples testés,  $MnO_2$ ,  $Mn_5O_8$  et  $Co_3O_4$ , sont les plus actifs pour l'oxydation totale de l'éthanol ( $T < 210$  °C). Les deux autres oxydes ( $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ) sont moins performants ( $T > 220$  °C).



**Figure 38.** Rendement en  $CO_2$  des différents oxydes simples en comparaison avec  $Mn_5CoAl_2-O$ .

Les paramètres texturaux des oxydes de manganèse ou de cobalt ( $MnO_2$ ,  $Mn_5O_8$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$ ) et de l'oxyde mixte  $Mn_5CoAl_2-O$  sont regroupés dans le Tableau 21. Tout d'abord, une différence importante de la surface spécifique est observée entre les oxydes simples (de l'ordre de 5-8  $m^2/g$ ) et l'oxyde  $Mn_5CoAl_2-O$  (171  $m^2/g$ ).

En effet, malgré leur très faible surface spécifique, les deux oxydes simples  $MnO_2$  et  $Mn_5O_8$  présentent une bonne activité catalytique pour l'oxydation de l'éthanol par rapport aux deux autres oxydes, suggérant que leurs sites actifs sont efficaces pour favoriser la réaction



d'oxydation. D'autre part, l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présente également une activité similaire à celui du  $\text{MnO}_2$  et du  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ .

**Tableau 21.** Propriétés texturales des oxydes simples et de l'oxyde  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$ .

Matériaux	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<b><math>\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}</math></b>	171
<b><math>\text{MnO}_2</math></b>	6
<b><math>\text{Mn}_5\text{O}_8</math></b>	5
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4</math></b>	98
<b><math>\text{Mn}_3\text{O}_4</math></b>	8
<b><math>\text{Mn}_2\text{O}_3</math></b>	2

Globalement, le catalyseur  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$  a démontré une activité catalytique en oxydation de l'éthanol meilleure que celles des oxydes simples de manganèse ou de cobalt. La combinaison du cobalt et du manganèse dans ce matériau spécifique produit un effet synergique qui améliore les performances catalytiques pour l'oxydation de l'éthanol, ce qui en fait un catalyseur prometteur pour cette réaction.

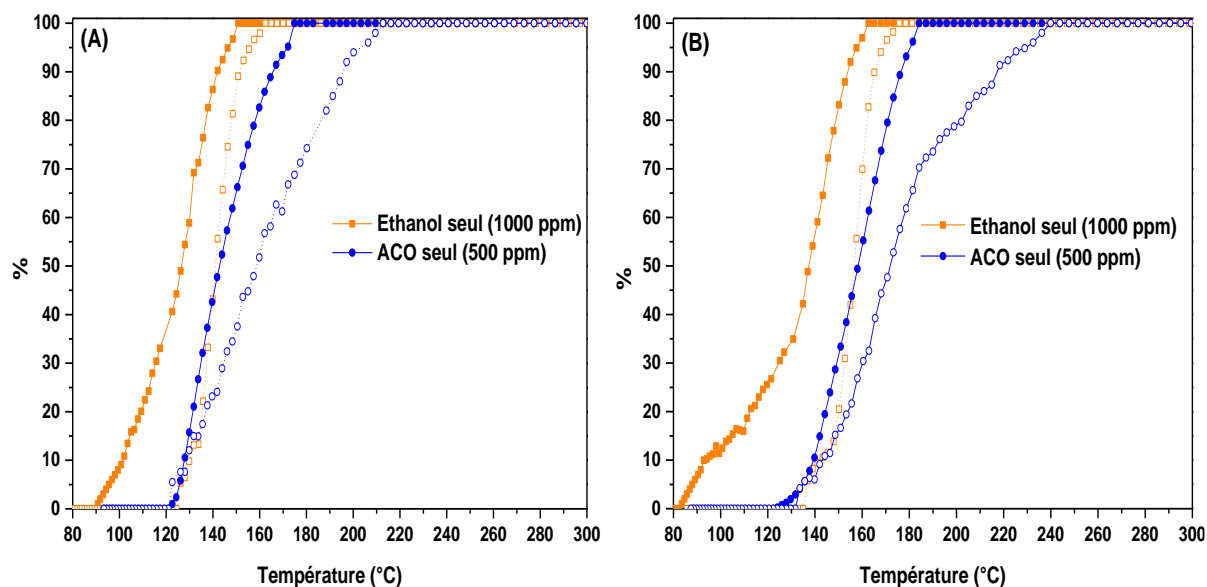
Par conséquent, la synthèse d'un matériau contenant le cobalt et le manganèse par voie HDL semble efficace pour créer un catalyseur présentant des propriétés texturales et une activité catalytique souhaitables.

## VI. Etude des performances catalytiques de $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$ en présence d'un mélange de COV

La présence de plusieurs COV en mélange, dans un effluent gazeux à traiter, peut avoir une influence significative sur l'activité d'un matériau catalytique. En effet, dans les procédés industriels de rectification d'alcool, il est courant d'avoir des émissions composées d'un mélange de COV oxygénés. Plus particulièrement, les émissions sont constituées principalement d'éthanol avec une présence non négligeable d'ACO. De plus comme l'ACO a été précédemment identifié comme co-produit de l'oxydation de l'éthanol, l'objet de cette partie est d'étudier l'effet de celui-ci au cours de l'oxydation totale de l'éthanol en mélange sur les oxydes mixtes  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$  et  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$ .

Pour cette étude, le mélange de COV oxygénés sera composé de 1000 ppm d'éthanol et 500 ppm d'ACO. Les tests ont été réalisés dans les mêmes conditions utilisées en partie I en présence de 100 mg de catalyseur avec un débit gazeux de 100 mL.min<sup>-1</sup>.

Tout d'abord, afin d'étudier le comportement des catalyseurs pour l'oxydation de chaque COV seul, les courbes de conversion et rendement sont reportées sur la Figure 39.



**Figure 39.** Conversion (symbole plein) et rendement (symbole vide) en CO<sub>2</sub> pour l'oxydation de l'éthanol seul (en orange) ou de l'ACO seul (en bleu) du matériau (A) Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O et (B) Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O.

Les résultats montrent clairement que l'oxydation de l'éthanol s'effectue à plus basse température que celle pour l'ACO.

Concernant l'effet de la formulation catalytique, pour la réaction d'oxydation de l'ACO, nous pouvons observer qu'en présence du matériau Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O la température du T<sub>50</sub> (162 °C) est plus faible que pour le Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O (175 °C). Nous pouvons noter le même ordre d'activité des matériaux que dans le cas de l'oxydation de l'éthanol.

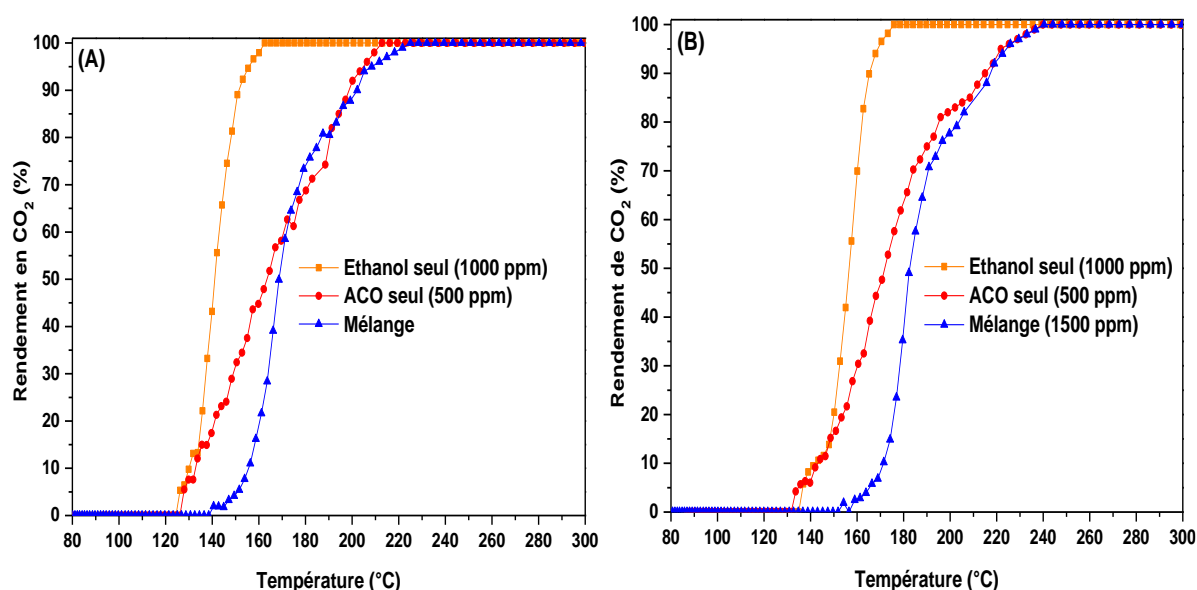
Nous constatons également qu'il existe une différence de température entre la conversion d'ACO et la formation de CO<sub>2</sub> pour les deux matériaux. Cette différence peut être attribuée à la formation de coke et/ou à la formation de sous-produits d'ACO. Ces sous-produits peuvent être l'acide acétique, le formaldéhyde, le CO, ... Ces produits n'ont pas été observés sur la micro GC, c'est pourquoi une analyse avec le spectromètre de masse est indispensable [201,202].

Par contre, l'effet de la présence d'ACO sur l'oxydation de l'éthanol ne peut pas être évalué à partir des courbes de conversion en fonction de la température de réaction puisque

l'acétaldéhyde est également un sous-produit de l'oxydation de l'éthanol. Par conséquent, l'effet du mélange sera analysé à partir des résultats des rendements en  $\text{CO}_2$ . La Figure 40 (A) et la Figure 40 (B) représentent les courbes de conversion en  $\text{CO}_2$  pour les deux matériaux  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$  et  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$  respectivement de l'éthanol seul (1000 ppm), ACO seul (500 ppm), et en mélange éthanol/ACO.

Nous pouvons observer que la présence d'acétaldéhyde inhibe fortement l'oxydation de l'éthanol, comme les courbes de conversion totale en  $\text{CO}_2$  se déplacent vers des températures plus élevées. Par contre, l'éthanol n'a pas d'effet significatif sur l'oxydation de l'acétaldéhyde. Ce résultat était déjà attendu, puisque l'éthanol est presque complètement oxydé avant que la conversion de l'ACO ne commence.

Ainsi, l'oxydation de l'éthanol est affectée par la présence d'une autre molécule. Il est connu que l'adsorption des COV sur la surface du catalyseur est régie par la polarité de la molécule. Dans ce cas, les deux molécules sont polaires et il pourrait donc y avoir une compétition pour les sites d'adsorption, et cette compétition se refléterait dans l'activité catalytique des deux catalyseurs [72].



**Figure 40.** Rendement de  $\text{CO}_2$  en mélange réactionnel éthanol/ACO pour les matériaux (A)  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$  et (B)  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$ .

## VII. Conclusion

La performance catalytique des oxydes  $\text{Mn}_x\text{Co}_{6-x}\text{Al}_2\text{-O}$  pour l'oxydation de l'éthanol a été étudiée. Les résultats expérimentaux ont révélé que la performance catalytique variait en fonction de la teneur en manganèse. Une meilleure performance d'oxydation a été démontrée

pour l'oxyde avec une plus grande réductibilité à basse température ( $T < 500$  °C), liée à une teneur plus élevée en ions  $Mn^{4+}$  qui sont des espèces facilement réductibles et à une plus grande synergie Mn/Co, comme le montre la présence d'une teneur élevée en  $Mn_2CoO_4$ , ce qui est bénéfique car cela contribue de manière significative à l'activité catalytique. Notre meilleur catalyseur,  $Mn_5CoAl_2-O$ , a permis la conversion complète de l'éthanol en  $CO_2$  à des basses températures de 162 °C. Ce catalyseur améliore non seulement la conversion de l'éthanol, mais contrôle aussi efficacement la formation de l'acétaldéhyde intermédiaire et le convertit complètement en  $CO_2$  à basses températures.

En conséquence, nous avons pu sélectionner le matériau  $Mn_5CoAl_2-O$  pour de futures recherches, en raison de sa combinaison de propriétés texturales, structurales, de surface et d'oxydoréduction. Des tests de cycles successifs ont été effectués sur ce matériau sous flux de réaction, démontrant la stabilité du catalyseur sur trois cycles consécutifs sans aucun signe de désactivation. Ce catalyseur a ensuite été comparé à un catalyseur commercial à base de métaux nobles (0,5 % Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ ) et a montré une activité supérieure, indiquant une efficacité accrue et des économies d'énergie pour l'oxydation de l'éthanol.

Une comparaison des performances catalytiques de l'oxyde mixte  $Mn_5CoAl_2-O$  et des oxydes simples ( $MnO_2$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Mn_5O_8$ ,  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$ ) indique l'avantage de la synthèse des matériaux avec une combinaison de métaux par la méthode HDL. Enfin, une étude de l'oxydation de mélanges a été menée. Les matériaux  $Mn_5CoAl_2-O$  et  $Mn_6Al_2-O$  ont été étudiés pour l'oxydation du mélange binaire éthanol/ACO. L'ajout d'acétaldéhyde au flux de réaction a entravé les processus d'oxydation de l'éthanol. Ces résultats suggèrent une compétition probable pour les sites d'adsorption et les oxygènes de surface. Cette recherche devrait être étendue afin de mieux comprendre le comportement d'un catalyseur vis-à-vis d'un mélange industriel.

## Chapitre 4 : Effet de l'utilisation d'un gaz inerte au cours de la synthèse des HDL

---

Dans le chapitre précédent, nous avons observé la présence de la phase  $Mn_3O_4$  à la fois dans le précurseur  $Mn_6Al_2$ -HDL et dans l'oxyde après traitement thermique. Cette phase provient de l'oxydation de la phase  $Mn(OH)_2$  par l'oxygène dissous dans la solution. Comme nous l'avons démontré précédemment, cette phase présente une activité plus faible que d'autres phases telles que  $Mn_5O_8$  et  $MnO_2$  dans la réaction d'oxydation de l'éthanol. Pour remédier à cette limitation, nous avons effectué une synthèse du matériau  $Mn_6Al_2$  sous atmosphère d'azote afin d'explorer la possibilité d'éliminer la phase  $Mn_3O_4$  du matériau. En outre, nous avons également choisi de synthétiser le matériau ayant l'activité la plus élevée pour l'oxydation de l'éthanol,  $Mn_5CoAl_2$ -O, sous atmosphère inerte également. Cela nous a permis d'étudier les effets de cette méthode de synthèse sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques des solides.

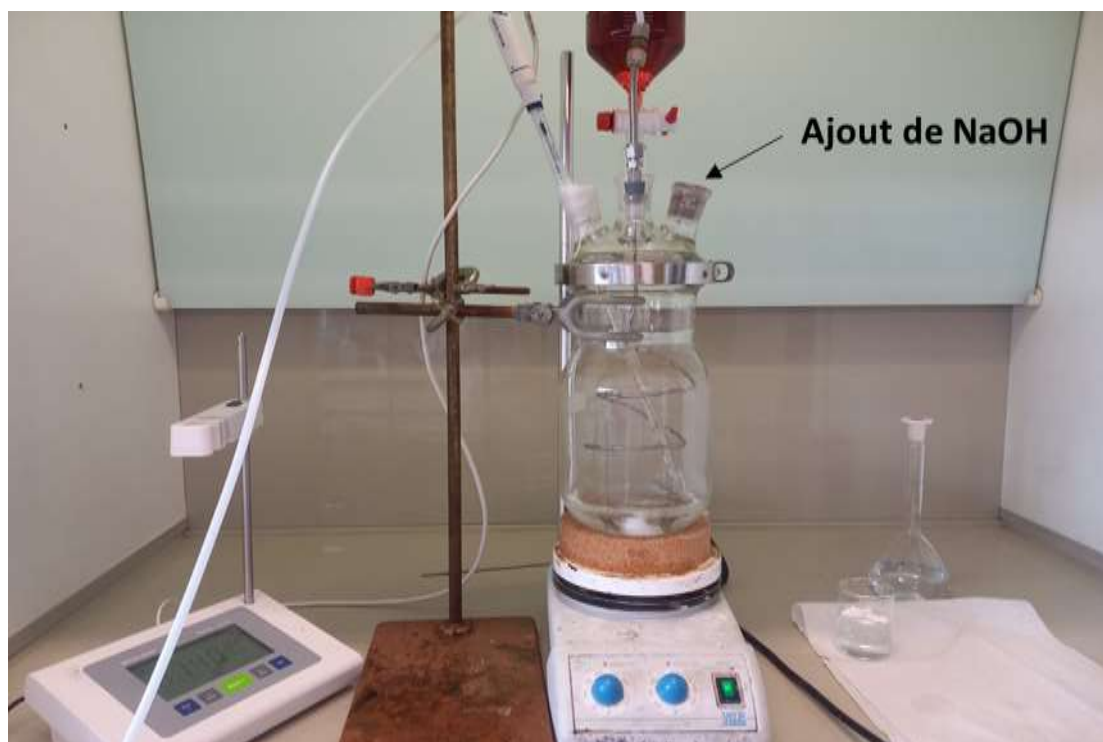
Dans un premier temps, la précipitation des précurseurs HDL a été effectuée sous azote, puis les solides obtenus ont été traités thermiquement sous air ou sous atmosphère inerte. Les solides synthétisés sont analysés par diverses méthodes de caractérisation afin de déterminer l'impact de cette méthode de synthèse sur les matériaux pour l'oxydation totale de l'éthanol.

## I. Synthèse des matériaux

### I.A. Protocole de synthèse

La synthèse des deux matériaux a été étudiée sous atmosphère de gaz inerte. La méthode de synthèse est la co-précipitation classique décrite dans la partie I.A du Chapitre 2.

Le dispositif de la Figure 41 ci-dessous a été utilisé pour réaliser la synthèse. Nous faisons passer un gaz inerte ( $N_2$ ), au travers un réacteur, par le tube en spirale situé au centre de celui-ci. Seule une petite ouverture (30 mm) a été maintenue afin d'avoir la possibilité d'ajouter la solution de NaOH et laisser le gaz sortir du réacteur.



**Figure 41.** Montage de synthèse sous atmosphère inerte.

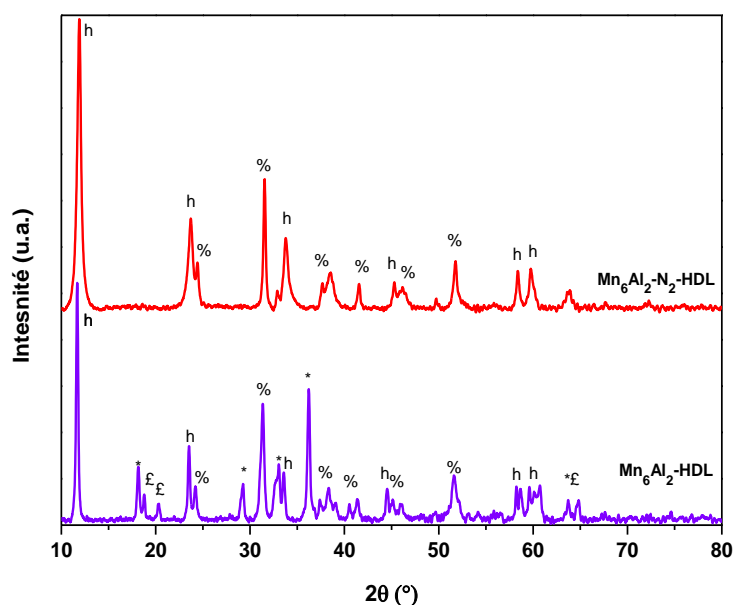
Avant de commencer l'addition de la solution contenant les nitrates correspondants, le réacteur est d'abord purgé avec de l'azote pour éliminer l'atmosphère du laboratoire présente dans celui-ci. Après la purge, une solution aqueuse, contenant la quantité requise de nitrates de métaux nécessaire à la préparation des HDL ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ACROS ORGANICS, 97,5 %) et/ou  $Co(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (CHEM-LAB, 97 %) et  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), a été ajoutée goutte à goutte à la solution de carbonate présente dans le réacteur. Le pH a été maintenu à 9,5 en ajoutant progressivement quelques gouttes de solution d'hydroxyde de sodium NaOH ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) au cours de la synthèse. Après l'ajout complet de la solution de nitrates, le mélange a été agité pendant une nuit en maintenant le flux de gaz inerte.

Les solides ont ensuite été filtrés et lavés plusieurs fois avec de l'eau chaude (60 °C), puis placés de nouveau dans le réacteur traversé par un flux de gaz inerte, lui-même placé dans un bain d'huile à 60 °C pour réaliser l'étape de séchage. Les solides séchés ont ensuite été broyés pour obtenir les matériaux nommés  $Mn_6Al_2-N_2-HDL$ ,  $Mn_5CoAl_2-N_2-HDL$ , puis les solides obtenus ont été traités soit sous air ( $Mn_6Al_2-N_2-O$ ,  $Mn_5CoAl_2-N_2-O$ ), soit sous atmosphère inerte ( $Mn_6Al_2-N_2-N_2$ ,  $Mn_5CoAl_2-N_2-N_2$ ) à 500 °C (1 °C/min) pendant 4 heures pour obtenir les oxydes mixtes.

## II. Caractérisation des solides séchés

### II.A. Diffraction des rayons X

Dans un premier temps, les matériaux séchés synthétisés sous une atmosphère inerte ont été soumis à des analyses de diffraction des rayons X. L'objectif principal était de vérifier la présence de la phase HDL et l'absence ou la diminution de formation de la phase  $Mn_3O_4$  des matériaux séchés. Les diffractogrammes des matériaux préparés sous atmosphère d'azote ont été comparés à ceux synthétisés sous air ambiant et sont présentés sur les Figures 42 et 43 pour les matériaux  $Mn_6Al_2$  ( $Mn_6Al_2-HDL$ ,  $Mn_6Al_2-N_2-HDL$ ) et  $Mn_5CoAl_2$  ( $Mn_5CoAl_2-HDL$ ,  $Mn_5CoAl_2-N_2-HDL$ ), respectivement. En outre, la méthode d'affinement de Rietveld a été utilisée pour calculer les pourcentages des phases identifiées dans les différents solides, les résultats sont présentés dans le Tableau 22.



**Figure 42.** Diffractogrammes de rayons X des matériaux séchés synthétisés sous air ( $Mn_6Al_2-HDL$ ) et sous azote ( $Mn_6Al_2-N_2-HDL$ ).

h:  $Mn_4Al_2CO_3(OH)_{12} \cdot 3H_2O$  - %:  $MnCO_3$  - £:  $Mn(OH)_2$  - \*:  $Mn_3O_4$

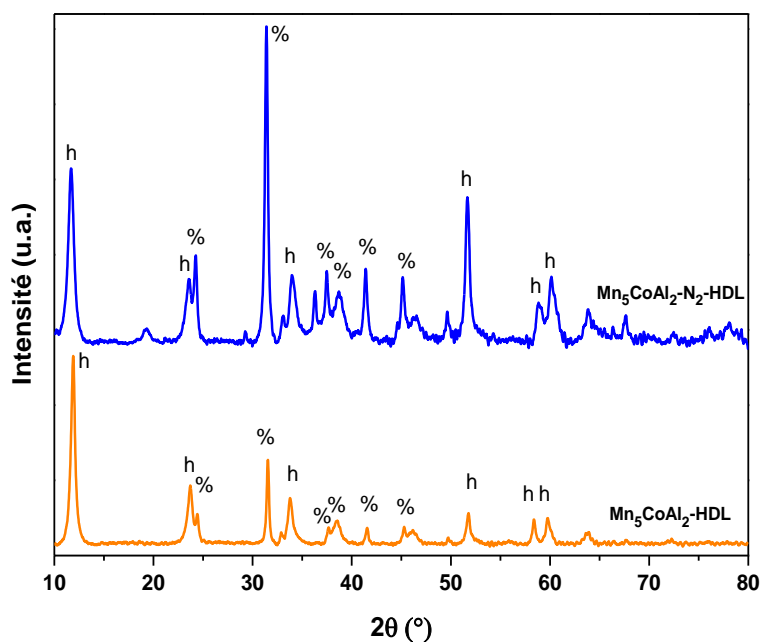
En comparant d'abord les deux composés binaires synthétisés, l'un sous air ( $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-HDL}$ ) et l'autre sous azote ( $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-HDL}$ ), comme illustré sur la Figure 42, les diffractogrammes de ces deux matériaux révèlent la présence de raies de diffraction correspondant à la phase  $\text{Mn}_4\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , également connue sous le nom de charmarite (JCPDS-ICDD 51-1526). Cette observation confirme d'abord que la phase HDL souhaitée a été obtenue dans les deux cas. De plus, nous observons que dans le matériau  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-HDL}$ , les phases  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (JCPDS-73-1604) et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (JCPDS-ICDD 24-0734) ne sont pas détectées.

Cela confirme donc que la précipitation lors de la synthèse de cet HDL est affectée par la présence de l'air pendant la synthèse. Comme précédemment décrit dans le Chapitre 2, lors de la synthèse du matériau binaire  $\text{Mn}_6\text{Al}_2$ , les premières étapes qui se produisent dans la plage de pH utilisée pour la synthèse sont la précipitation du carbonate de manganèse ( $\text{MnCO}_3$ ) et la précipitation des hydroxydes métalliques  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Ensuite, les hydroxydes métalliques réagissent pour former la phase HDL de formule  $\text{Mn}_4\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Or, le  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  étant facilement oxydé par l'oxygène dissous de l'air ambiant, la formation de la phase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  semble inévitable lorsque la synthèse est réalisée sous air. Alors qu'en synthétisant le matériau sous atmosphère inerte, l'absence d'oxygène pendant le processus de synthèse empêche toute réaction d'oxydation. Par conséquent, la phase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a pu être évitée pour les catalyseurs synthétisés sous atmosphère inerte.

Cependant, il est important de noter que la proportion de la phase HDL varie en fonction de l'atmosphère de synthèse (Tableau 22). En effet, elle est trois fois plus importante dans le matériau synthétisé sous atmosphère d'azote par rapport à celui préparé sous air ambiant.

En ce qui concerne le matériau  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2$  présenté sur la Figure 43, les deux matériaux, synthétisés sous différentes atmosphères, présentent tous deux des profils de diffraction similaires pour lesquels seules les phases HDL et  $\text{MnCO}_3$  sont présentes.





**Figure 43.** Diffractogrammes de rayons X des matériaux séchés synthétisés sous air ( $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-HDL}$ ) et sous azote ( $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-HDL}$ ).

h:  $\text{Mn}_4\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - %:  $\text{MnCO}_3$ ,

Cependant, l'analyse des pourcentages, reportés dans le Tableau 22, révèle que le matériau synthétisé sous azote  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-HDL}$  présente une augmentation de la phase HDL de 9 % par rapport à celui préparé à l'air au dépend de la proportion de carbonate de manganèse.

En effet, certains carbonates de manganèse peuvent être formés par la réaction des ions métalliques avec le dioxyde de carbone de l'atmosphère, ce qui augmente la proportion de  $\text{MnCO}_3$  dans le solide synthétisé sous air par rapport à celui synthétisé dans une atmosphère inerte [203].

**Tableau 22.** Proportion des différentes phases (%) des précurseurs HDL d'après l'affinement Rietvelt.

Matériaux	HDL	$\text{MnCO}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$
$\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-HDL}$	14,2	49,1	0,5	34,7	1,5
$\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-HDL}$	54,2	43	2,6	0,2	-
$\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-HDL}$	53,5	44,2	1,6	-	0,7
$\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-HDL}$	62	35,4	2,6	-	-

L'utilisation de l'azote comme gaz porteur favorise donc le développement de la phase HDL tout en diminuant la formation de carbonates de manganèse.

## II.B. Analyses thermiques

Afin d'étudier le comportement thermique des matériaux préparés, des analyses thermiques différentielle et gravimétrique ATD/ATG ont été effectuées. Les profils de décomposition sous flux d'air des matériaux  $Mn_6Al_2-N_2-HDL$  et  $Mn_5CoAl_2-N_2-HDL$  sont présentés respectivement sur les Figures 44 et 45.

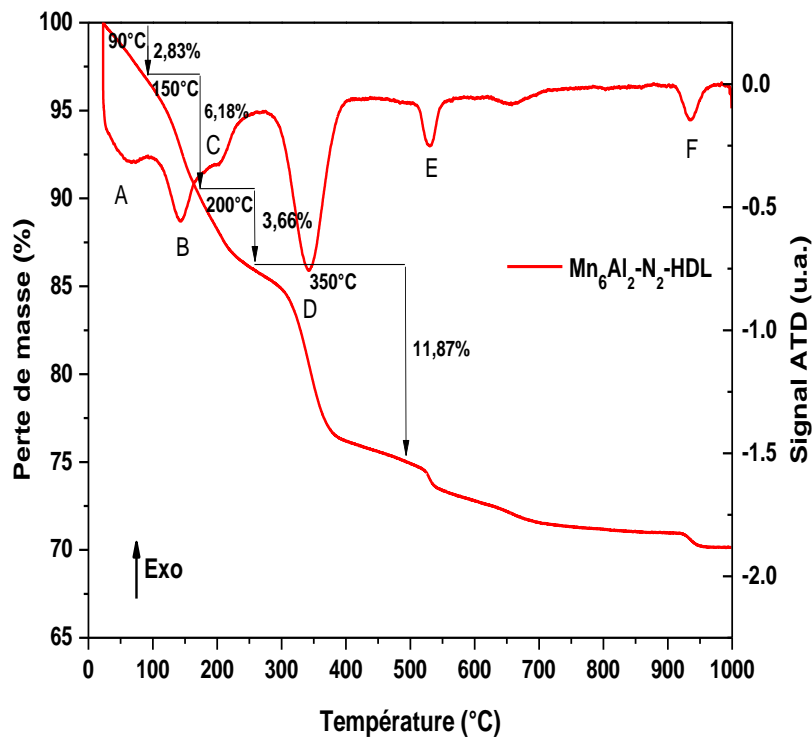
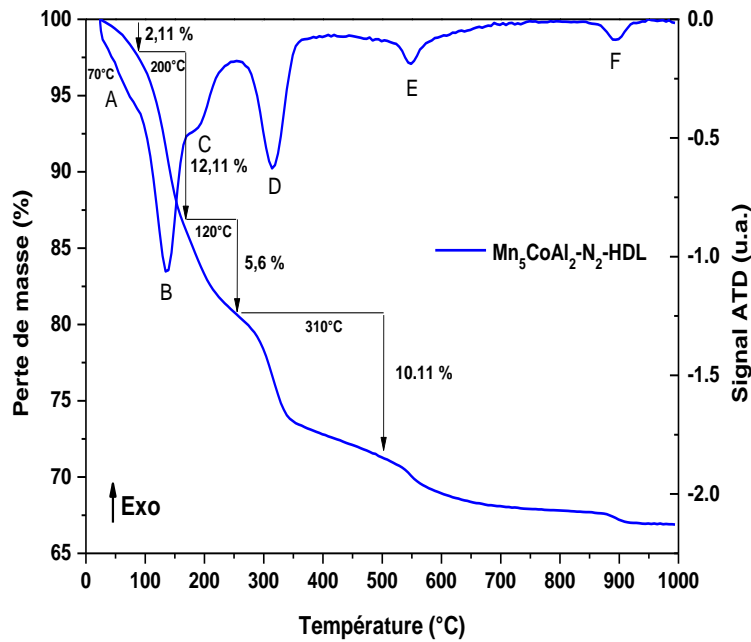


Figure 44. Profils ATD/ATG du  $Mn_6Al_2-N_2-HDL$ .



**Figure 45.** Profils ATD/ATG du  $Mn_5CoAl_2-N_2$ -HDL.

Les profils de décomposition thermique des deux matériaux sont similaires et comportent plusieurs étapes distinctes.

Toutefois, les profils montrent trois pics endothermiques à des températures  $< 400$  °C correspondant typiquement à la décomposition d'un HDL qui se déroule généralement en trois étapes.

Tout d'abord, la première étape **A** est observée jusqu'à une température d'environ  $100$  °C et correspond à une perte d'eau physisorbée.

La deuxième étape **B** se produit entre  $100$  et  $150$  °C, où l'eau présente dans les interfeuillet de la structure de l'HDL est perdue.

La troisième étape, qui se déroule entre  $150$  et  $400$  °C, correspond à l'effondrement de la structure HDL et sa transformation en un mélange d'oxydes. Cette étape se divise en 2 pics : le pic **C** qui correspond à la déshydroxylation, et le pic **D** correspond à la perte de l'anion carbonate de l'interfeuillet sous forme de  $CO_2$  [204,205].

Le pic **D** peut également être lié à la décomposition de la phase  $MnCO_3$ , qui se décompose en  $MnO_2$  à cette température, comme indiqué dans la partie II.C du Chapitre 2.

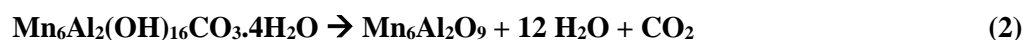
Les pertes de masse théoriques de la phase HDL ont été calculées et comparées aux pertes de masse expérimentales jusqu'à  $500$  °C (Tableau 23). Les pertes de masse théoriques ont été

définies en tenant compte de la proportion de la phase HDL calculée par l'affinement de Rietveld selon l'équation suivante :

$$\text{Perte de masse} = \frac{12 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{HDL}}} * \% \text{ de la phase HDL} \quad (1)$$

Où :  $M_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $M_{\text{CO}_2}$  et  $M_{\text{HDL}}$  sont les masses molaires des différents composés.

De plus nous avons supposé une décomposition complète des précurseurs  $\text{Mn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  selon l'équation (2) lors de laquelle l'effondrement de la structure HDL s'accompagne de la formation de dioxyde de carbone et douze molécules d'eau, d'après la littérature [82,206] :



Nous constatons que les pertes de masse expérimentales sont supérieures aux pertes de masse théoriques. Nous pouvons donc en déduire que la phase HDL est bien complètement effondrée à des températures inférieures à 500 °C. De plus, l'excédent de perte de masse par rapport à la masse théorique nous indique que le pic à environ 320 °C peut être également attribué en partie à la décomposition de la phase  $\text{MnCO}_3$ .

**Tableau 23.** Pertes de masse expérimentales et théoriques des matériaux synthétisés sous azote.

Matériaux	$\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-HDL}$	$\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-HDL}$
Perte de masse totale expérimentale jusqu'à 500°C (%)	22,7	27,8
Perte de masse théorique de la phase HDL (%)	19,8	24,2

Deux pics supplémentaires E et F ont été observés à des températures plus élevées pour les deux matériaux. Ces deux pics, comme expliqué dans le Chapitre 2 (partie II.C), apparaissant à 550 °C et 950 °C correspondent respectivement à la transformation de  $\text{MnO}_2$  en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et à la transformation ultérieure de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Ces caractéristiques sont dues à la présence de carbonate de manganèse dans les matériaux, dont la décomposition se fait en plusieurs étapes [207].

Selon ces résultats, les matériaux étudiés ont été traités à 500 °C pendant 4 heures sous air sec et sous azote (2L/h), avec une élévation de température de 1 °C par minute.

## I.I.C. Spectroscopie Infrarouge

Les différents solides synthétisés sous azote sont ensuite analysés par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier-Réflectance Totale Atténuée (IRTF-ATR), afin d'identifier les groupes fonctionnels présents et sont comparés à leurs homologues synthétisés sous air.

Les Figures 46 et 47 présentent les spectres des solides  $Mn_6Al_2$  et  $Mn_5CoAl_2$  séchés respectivement. Ces spectres confirment le profil attendu de l'HDL.

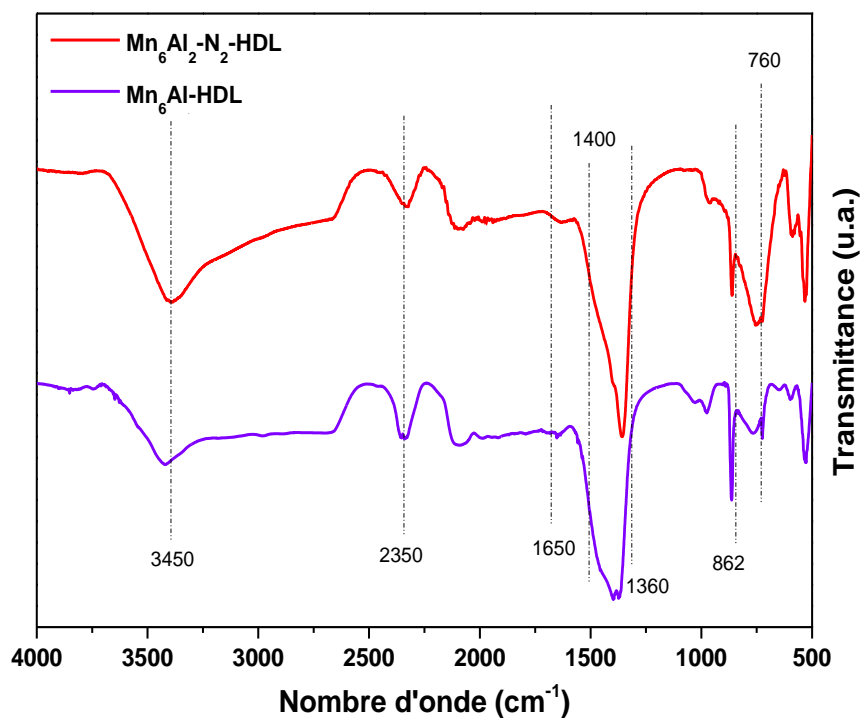
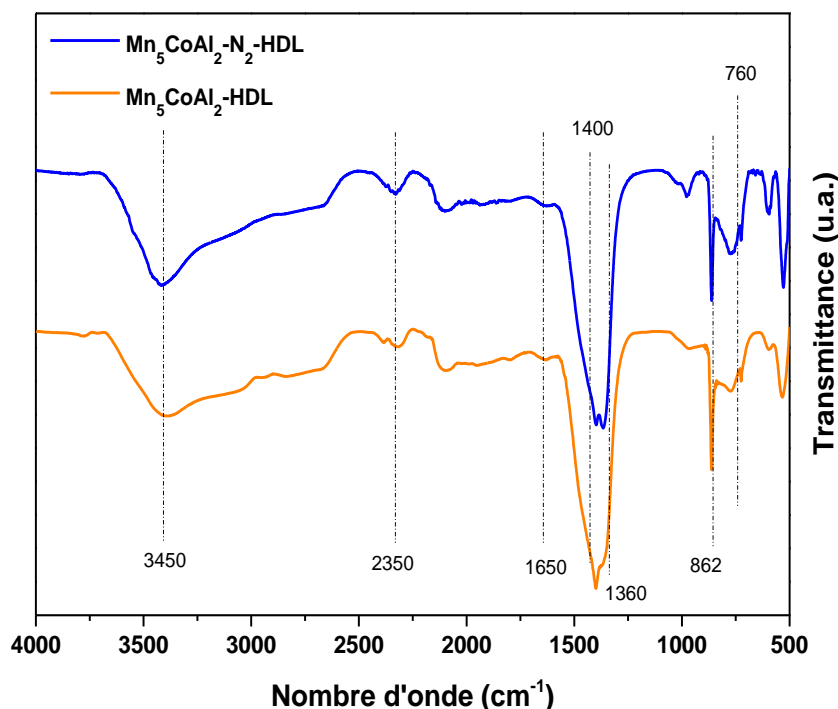


Figure 46. Spectres Infrarouge des solides  $Mn_6Al_2$  séchés.



**Figure 47.** Spectres Infrarouge des solides  $Mn_5CoAl_2$  séchés.

Nous pouvons observer à partir des deux figures que les deux matériaux synthétisés sous azote ( $Mn_6Al_2-N_2-HDL$  et  $Mn_5CoAl_2-N_2-HDL$ ) présentent les mêmes bandes de vibrations que leurs homologues synthétisés sous air ( $Mn_6Al_2-HDL$  et  $Mn_5CoAl_2-HDL$ ). De larges bandes à  $3500\text{ cm}^{-1}$  sont observées dans les spectres des deux solides. Ces bandes sont dues à la vibration d'élongation de la liaison O-H des groupes hydroxyles des molécules d'eau physisorbées et des molécules d'eau présentes dans la zone interlamellaire de l'HDL [208]. Un épaulement à  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspond à une deuxième forme de vibration d'élongation O-H causée par une liaison hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements carbonates dans les couches interlamellaires. La bande faible à  $1650\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation angulaire des molécules d'eau dans la couche interlamellaire de la structure HDL. La bande à  $1360\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation du carbonate. La bande proche de  $790\text{ cm}^{-1}$  correspond aux déformations des carbonates dans le plan de l'angle O-C-O dans la phase HDL [209]. Les interactions M-O (M = Al, Mn, Co) sont responsables des bandes trouvées en dessous de  $700\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, en raison de la présence de nombreux cations métalliques, il est impossible d'attribuer une valeur précise à chaque bande [210,211].

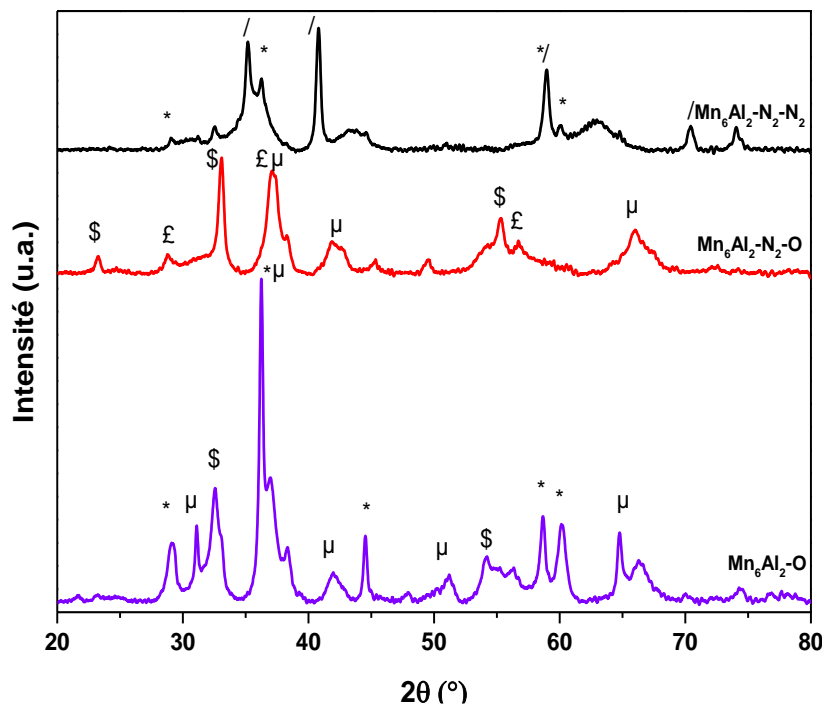
En revanche, les bandes à  $1400$ ,  $863$  et  $734\text{ cm}^{-1}$ , sont dues aux vibrations des ions  $CO_3^{2-}$  caractéristiques de la phase  $MnCO_3$  présente dans les matériaux en proportions différentes [212].

En conséquence, les interactions chimiques entre les groupes fonctionnels de la structure HDL ont été confirmées par la spectroscopie Infrarouge, ce qui confirme les résultats obtenus par les analyses DRX.

### III. Caractérisation des solides après traitement thermique

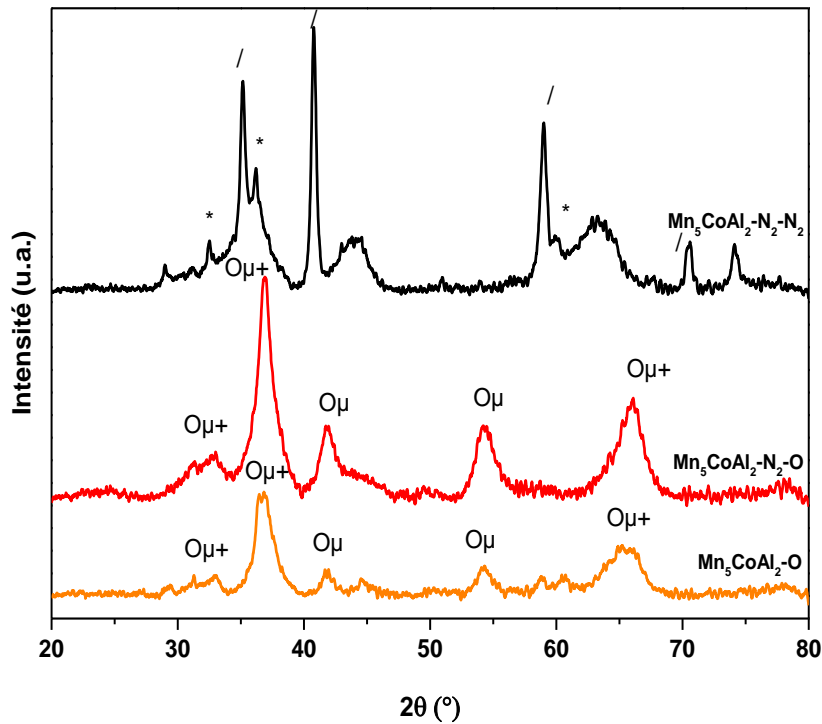
#### III.A. Diffraction des rayons X

Les précurseurs HDL synthétisés sous azote ont ensuite été soumis à un traitement thermique à 500 °C pendant 4 heures avec une vitesse de chauffe de 1 °C/min, à la fois sous air et sous azote. Ces matériaux ont été nommés  $Mn_6Al_2-N_2-O$ ,  $Mn_5CoAl_2-N_2-O$  et  $Mn_6Al_2-N_2-N_2$ ,  $Mn_5CoAl_2-N_2-N_2$  en fonction des traitements appliqués. Les oxydes résultants ont été comparés aux oxydes obtenus par traitement thermique du précurseur HDL synthétisé sous air. Les diffractogrammes des matériaux synthétisés et traités sous différentes atmosphères sont présentés sur les Figures 48 et 49 respectivement pour les matériaux  $Mn_6Al_2$  et le  $Mn_5CoAl_2$ . Un affinement de Rietveld a également été réalisé pour déterminer le pourcentage approximatif en masse des phases proposées présentes dans les solides comme indiqué dans le Tableau 24.



**Figure 48.** Diffractogrammes de rayons X des matériaux  $Mn_6Al_2$  synthétisés et traités dans différentes atmosphères.

\* :  $Mn_3O_4$  -  $\mu$  :  $Mn_5O_8$  - / :  $MnO$  - £ :  $MnO_2$  - \$ :  $Mn_2O_3$



**Figure 49.** Diffractogrammes de rayons X des matériaux  $Mn_5CoAl_2$  synthétisés et traités dans différentes atmosphères.

\* :  $Mn_3O_4$  -  $\mu$  :  $Mn_5O_8$  - + :  $Mn_2CoO_4$  - O :  $Co_3O_4$ ,  $CoAl_2O_4$  - / :  $MnO$

Les diffractogrammes des deux composés binaires  $Mn_6Al-O$  et  $Mn_6Al_2-N_2-O$ , présentés sur la Figure 48, montrent les raies de diffraction de la phase  $Mn_5O_8$  (JCPDS-ICDD 39-1218). Cependant, la proportion de cette phase varie entre les deux méthodes de synthèse (Tableau 24). En effet, il y a une proportion plus élevée dans le matériau synthétisé sous azote (48,9 %) par rapport à celui synthétisé par la méthode conventionnelle (24,7 %). De plus le  $Mn_6Al_2-N_2-O$  qui renferme une quantité importante d'oxydes de manganèse  $MnO_2$  (JCPDS-ICDD 38-0814) et  $Mn_2O_3$  (JCPDS-ICDD 89-4836). En revanche, le matériau synthétisé sous air contient une grande proportion (39,4 %) de la phase indésirable  $Mn_3O_4$  (JCPDS-ICDD 24-0734), qui n'est pas présente dans le matériau synthétisé sous azote, ce qui indique que cette phase indésirable a été évitée avec succès dans l'oxyde obtenu même après traitement thermique.

La phase  $Mn_3O_4$  peut subir une oxydation en  $Mn_5O_8$  et  $Mn_2O_3$  à des températures  $< 500$  °C pendant 24 h [213]. Cependant le processus de calcination qui a lieu en 4 h dans notre cas ne favorise pas la décomposition complète de  $Mn_3O_4$  en ces phases, c'est pourquoi il peut persister dans le matériau après traitement thermique s'il est présent en grande quantité comme dans le



cas de  $Mn_6Al_2$ -HDL, ce qui n'est pas le cas pour le matériau synthétisé sous azote  $Mn_6Al_2-N_2$ -HDL.

Dans le cas des oxydes ternaires traités sous flux d'air ( $Mn_5CoAl_2-O$  et  $Mn_5CoAl_2-N_2-O$ ), présentés sur la Figure 49, les deux matériaux ont montré la formation de la phase  $Mn_2CoO_4$ , mais le pourcentage était environ trois fois plus élevé pour le matériau sous azote que celui sous air, qui présentait des proportions plus importantes de phases  $MnO_2$  (10,4 %) et  $Mn_5O_8$  (34,1 %). Ces deux solides comprennent également des spinelles de cobalt  $Co_3O_4$  (JCPDS-ICDD 42-1467) et  $CoAl_2O_4$  (JCPDS-ICDD 44-0160).

Par contre, pour les deux matériaux  $Mn_6Al_2-N_2-N_2$  et  $Mn_5CoAl_2-N_2-N_2$ , le traitement thermique sous azote favorise le développement d'une forte proportion de la phase  $MnO$  accompagnée par la phase  $Mn_3O_4$  ainsi que la formation de spinelles de cobalt  $CoAl_2O_4$  (JCPDS-ICDD 38-0814) et manganèse  $MnAl_2O_4$  (JCPDS-ICDD 29-0880). Ces deux phases ont également été observées dans le travail d'Aisawa et al. [214] qui ont synthétisé un matériau HDL Mn-Al sous une atmosphère inerte et effectué un traitement ultérieur sous azote.

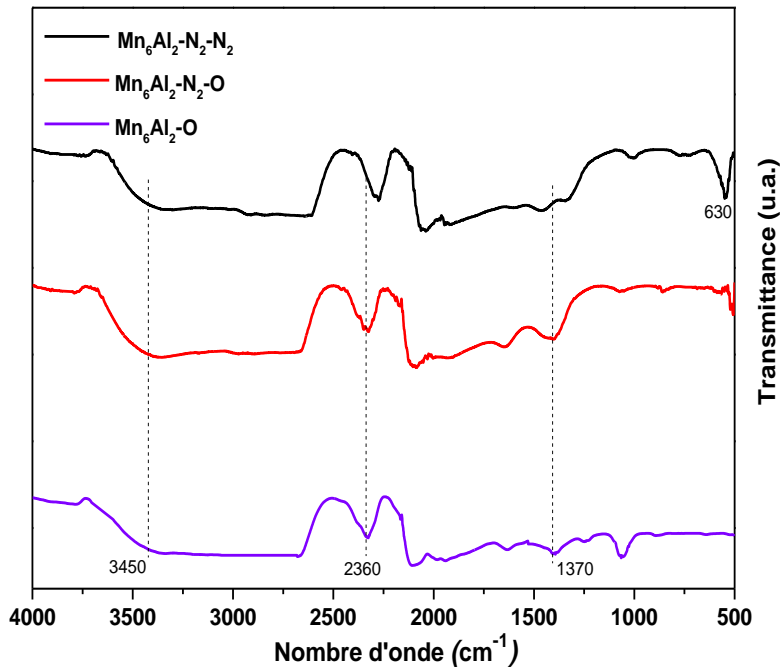
**Tableau 24.** Proportion des différentes phases (%) présentes dans les matériaux traités d'après l'affinement Rietveld.

Matériaux	$Co_3O_4$	$CoAl_2O_4$	$Mn_3O_4$	$Mn_2O_3$	$Mn_5O_8$	$MnO_2$	$MnO$	$MnAl_2O_4$	$Mn_2CoO_4$
$Mn_6Al_2-O$	-	-	39,1	7,6	24,7	1	-	27,7	-
$Mn_6Al_2-N_2-O$	-	-	0,8	25,2	48,9	25	-	-	-
$Mn_6Al_2-N_2-N_2$	-	-	33,4	-	-	-	40,3	26,3	-
$Mn_5CoAl_2-O$	-	26,5	13,5	-	34,1	10,4	-	-	15,5
$Mn_5CoAl_2-N_2-O$	16,7	31,6	-	3,3	0,5	-	-	1	46,9
$Mn_5CoAl_2-N_2-N_2$	2,3	21,6	26,7	1	0,8	1	39	1,8	5,7

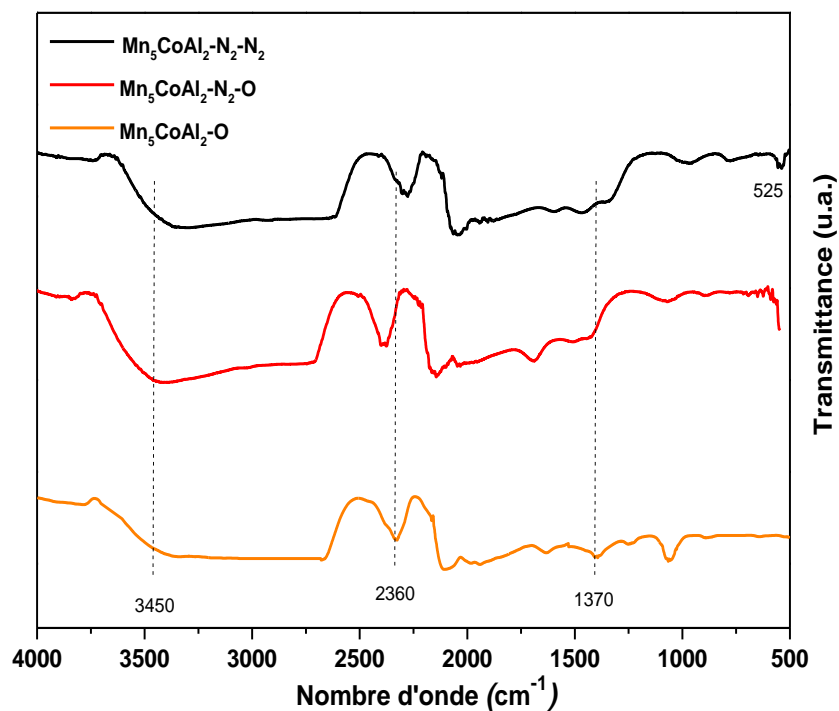
Dans l'ensemble, les analyses des différents catalyseurs montrent que l'atmosphère sous laquelle la synthèse ainsi que le traitement thermique sont effectuées peuvent modifier la composition et la proportion des phases cristallines. Cette différence dans la composition cristalline peut ainsi influencer les performances catalytiques des matériaux.

### III.B. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges des solides synthétisés et traités sous différentes atmosphères sont présentés sur les Figure 50 et 51 respectivement pour les matériaux  $\text{Mn}_6\text{Al}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2$ .



**Figure 50.** Spectres Infrarouge des solides  $\text{Mn}_6\text{Al}_2$  synthétisés et traités sous différentes atmosphères.



**Figure 51.** Spectres Infrarouge des solides  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2$  synthétisés et traités sous différentes atmosphères.

Nous observons par rapport aux spectres des solides séchés :

- Une diminution de l'intensité des bandes IR à  $3450\text{ cm}^{-1}$ , liées aux vibrations des groupes hydroxyles causées par les molécules d'eau présentes dans la zone interlamellaire. Cette bande peut également être attribuée à l'eau adsorbée provenant de l'humidité pendant le processus de stockage [215].

- Une réduction de la largeur et de l'intensité de la bande à  $1370\text{ cm}^{-1}$  due à la vibration d'élongation des anions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  présents dans l'interfeuille, ce qui suggère l'élimination de la majeure partie des anions carbonates à la suite du traitement thermique à  $500\text{ °C}$ . Il convient également de prendre en compte le fait que le  $\text{CO}_2$  de l'air ambiant peut s'être adsorbé sur les sites basiques des oxydes métalliques, ce qui donne lieu à des bandes de carbonates à environ  $2360\text{ cm}^{-1}$  [216].

Il est également à noter qu'un pic est observé entre  $630$  et  $525\text{ cm}^{-1}$  pour les matériaux  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-N}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-N}_2$ , celui-ci provient de la vibration d'élongation de la liaison Mn-O, indiquant ainsi la formation de MnO dans les solides [217].

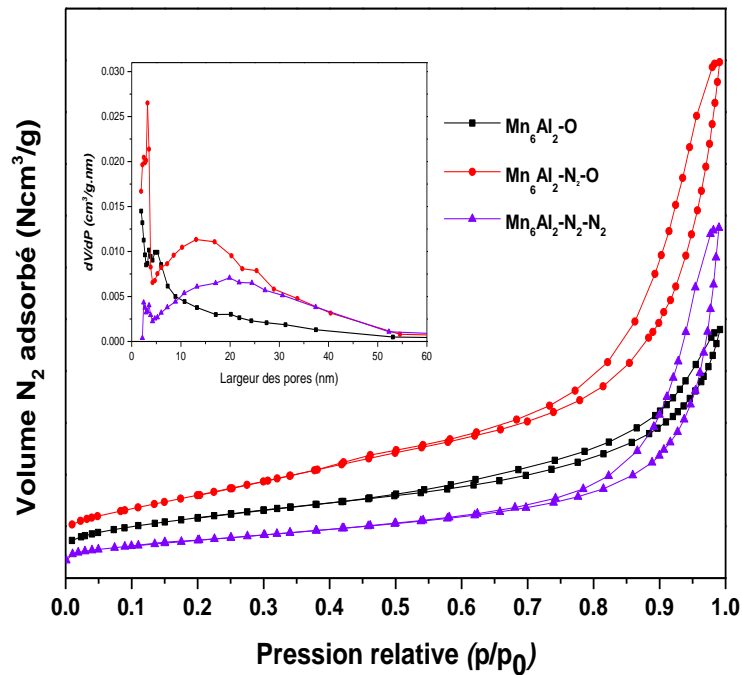
Nous pouvons donc conclure que la phase HDL s'est complètement effondrée et s'est transformée en un mélange d'oxydes.

### III.C. Physisorption de l'azote

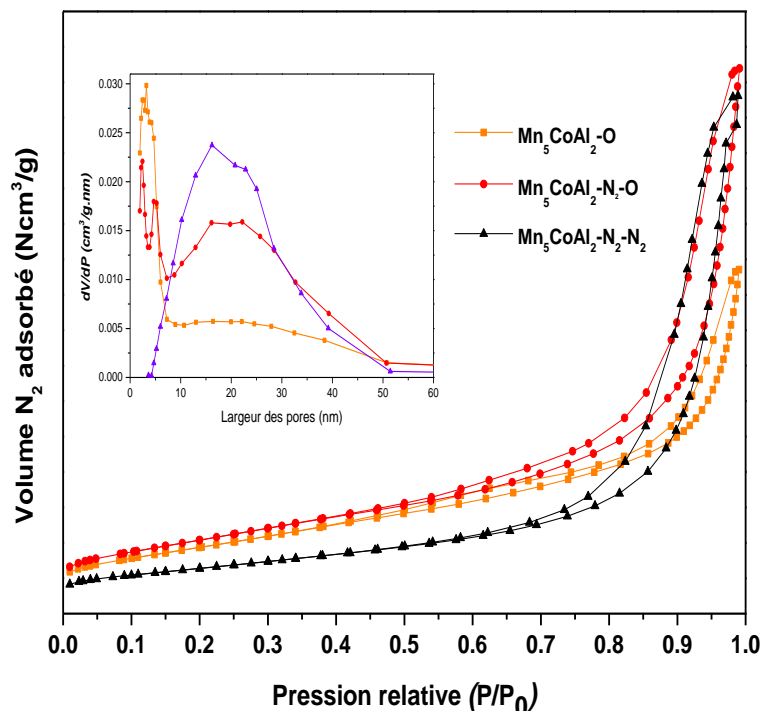
Les oxydes obtenus ont été soumis à une analyse texturale par physisorption de l'azote. Les isothermes sont présentées dans les Figures 52 et 53 correspondants respectivement aux matériaux  $\text{Mn}_6\text{Al}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2$  synthétisés et traités sous différentes atmosphères. Ces isothermes ont montré un comportement de type IVa avec des boucles d'hystérésis de type  $\text{H}_3$  pour tous les solides conformément à la classification IUPAC [170] qui est associée à la présence de mésopores. De plus, d'après les courbes de distribution de la taille des pores présentées dans les Figures 52 et 53, la majorité des pores sont dans la gamme de taille des matériaux mésoporeux (2 nm - 50 nm). Ce phénomène est observé avec des agrégats de particules en forme de plaques [171].

Les surfaces spécifiques, les diamètres des pores  $D_p$  et volume poreux  $V_p$  des nouveaux matériaux sont présentés dans le Tableau 25 et comparés aux valeurs obtenues pour le matériau synthétisé dans l'air.

Par rapport aux matériaux synthétisés et traités sous air, les matériaux  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-O}$  et  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-O}$  ont une surface spécifique ( $146$  et  $189\text{ m}^2/\text{g}$  respectivement) et un volume de pores ( $0,45$  et  $0,68\text{ cm}^3/\text{g}$  respectivement) plus importants. L'adsorption des molécules de gaz est facilitée par l'augmentation de la surface et du volume des pores [218].



**Figure 52.** Isothermes d'adsorption et de désorption de  $N_2$  et la distribution des pores pour les solides  $Mn_6Al_2$  synthétisés et traités dans différentes atmosphères.



**Figure 53.** Isothermes d'adsorption et de désorption de  $N_2$  et la distribution des pores pour les solides  $Mn_5CoAl_2$  synthétisés et traités dans différentes atmosphères.

Lorsque la synthèse est réalisée sous azote, un environnement sans oxygène est créé, ce qui réduit la probabilité de formation, après traitement thermique de l'HDL formé, de certaines phases oxyde, telle que  $Mn_3O_4$ . Cette phase a tendance à avoir des surfaces spécifiques plus faibles [213]. La synthèse des matériaux sous azote a permis d'éliminer la phase d'oxyde

indésirable, ce qui se traduit par une surface spécifique plus importante dans les 2 matériaux  $Mn_6Al_2-N_2-O$  et  $Mn_5CoAl_2-N_2-O$ .

Les deux matériaux synthétisés et traités sous azote  $Mn_6Al_2-N_2-N_2$  et  $Mn_5CoAl_2-N_2-N_2$  présentent en revanche les surfaces spécifiques les plus faibles.

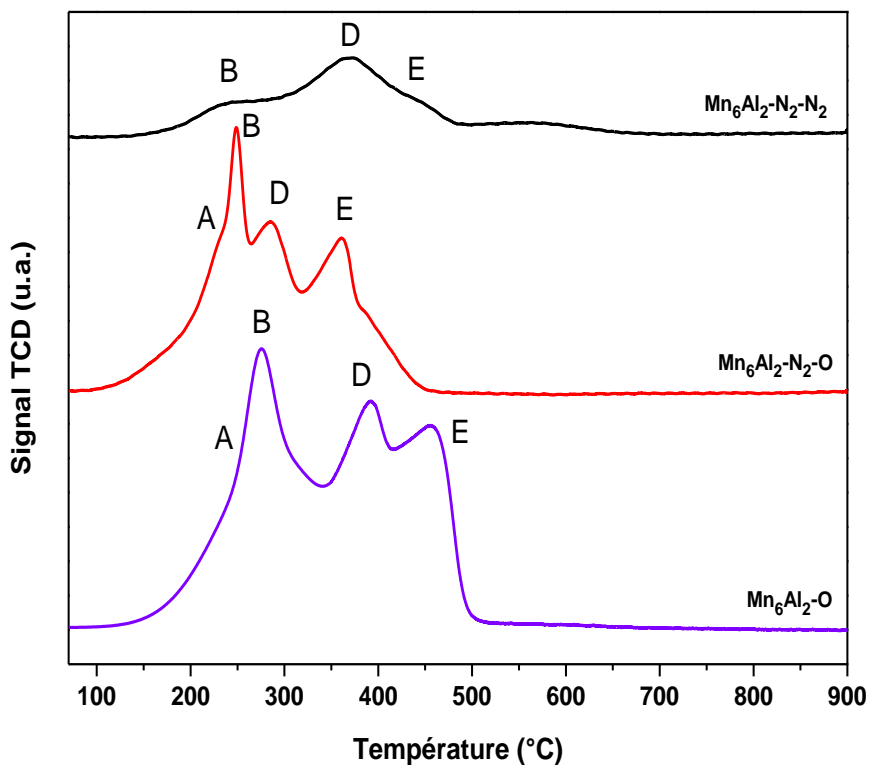
**Tableau 25.** Propriétés texturales des matériaux synthétisés sous différentes atmosphères.

Matériaux	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)
$Mn_6Al_2-O$	103	0,17	8,6
$Mn_6Al_2-N_2-O$	146	0,45	12
$Mn_6Al_2-N_2-N_2$	65	0,26	17,7
$Mn_5CoAl_2-O$	171	0,37	8,8
$Mn_5CoAl_2-N_2-O$	189	0,68	13,4
$Mn_5CoAl_2-N_2-N_2$	114	0,57	18

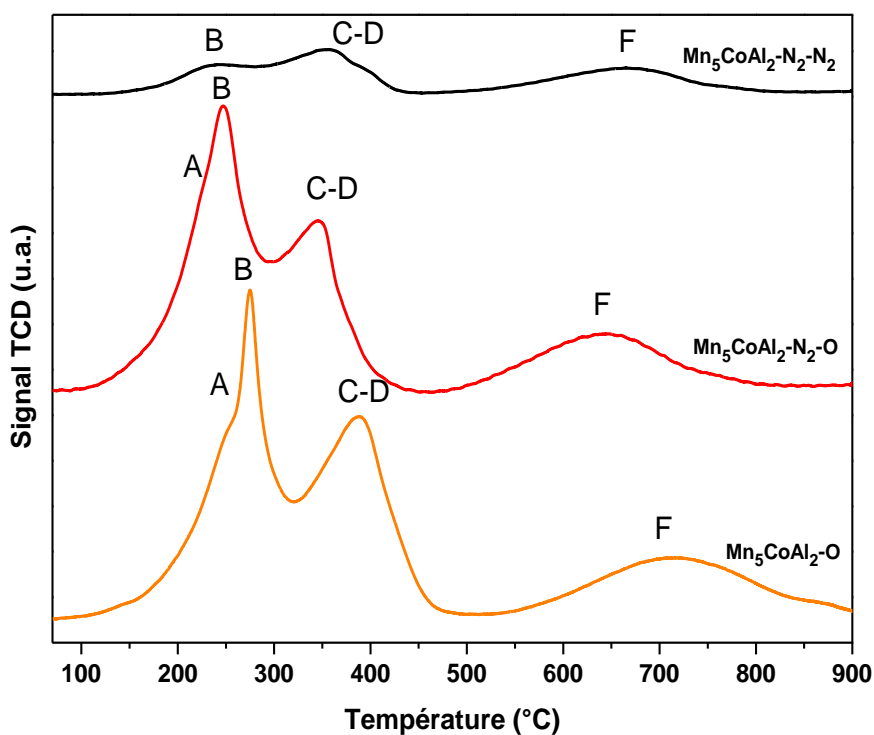
En fait, en l'absence d'oxygène pendant le traitement thermique, la formation de certaines phases d'oxyde, telles que  $Mn_2CoO_4$ ,  $MnO_2$  et  $Mn_5O_8$  et le développement de structures poreuses peuvent être entravés [219]. Par conséquent, les matériaux traités sous azote peuvent avoir une surface réduite par rapport aux matériaux traités sous air, où l'oxygène est disponible pour faciliter la formation d'oxydes et favoriser le développement d'une plus grande surface. Cela pourrait également être attribué à la formation de nouvelles phases telles que le  $MnO$ , qui peuvent avoir des structures cristallines différentes et une surface plus faible [220].

### III.D. Analyses RTP-H<sub>2</sub> des oxydes

Une étude de la réductibilité des solides par la technique de réduction en température programmée (RTP-H<sub>2</sub>) a été ensuite effectuée. Les Figures 54 et 55 illustrent respectivement les profils RTP-H<sub>2</sub> des matériaux  $Mn_6Al_2$  et  $Mn_5CoAl_2$  synthétisés et traités sous différentes atmosphères.



**Figure 54.** Profils H<sub>2</sub>-RTP des matériaux Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub> synthétisés et traités sous différentes atmosphères.



**Figure 55.** Profils H<sub>2</sub>-RTP des matériaux Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub> synthétisés et traités sous différentes atmosphères.

Commençons par les profils RTP des différents matériaux binaires  $Mn_6Al_2$ , présentés sur la Figure 54. Nous pouvons observer que les profils RTP du matériau binaire  $Mn_6Al_2-N_2-O$  synthétisé sous azote et traité sous air a montré un profil similaire à celui synthétisé en utilisant la méthode classique  $Mn_6Al_2-O$ . Leurs profils peuvent être décomposés en quatre pics : **A**, **B**, **D** et **E**. En revanche, le matériau synthétisé et traité sous azote ( $Mn_6Al_2-N_2-N_2$ ) présente un profil différent qui se décompose en trois pics : **B**, **D** et **E**, avec des intensités de pics considérablement plus faibles.

Les deux pics **A** et **B**, correspondent à la réduction des espèces  $Mn^{4+}$  en espèces  $Mn^{3+}$  présentes dans les phases  $MnO_2$  et  $Mn_5O_8$ . Ces deux phases sont entièrement converties en  $Mn_2O_3$  dans cette région. En outre, le pic **D** est lié à la réduction de  $Mn_2O_3$  en  $Mn_3O_4$ , tandis que le pic **E** est lié à la réduction de la phase  $Mn_3O_4$  en  $MnO$  [164,221,222].

En ce qui concerne les profils RTP des différents matériaux ternaires  $Mn_5CoAl_2$ , présentés sur la Figure 55, nous pouvons également constater que le profil RTP du matériau  $Mn_5CoAl_2-N_2-O$  présente le même profil que celui du matériau  $Mn_5CoAl_2-O$ , qui est déconvolué en quatre pics de réduction : **A**, **B**, **C-D**, **F**. En revanche, le profil du matériau  $Mn_5CoAl_2-N_2-N_2$  présente un profil différent qui se divise en trois pics de réduction. **B**, **C-D**, **F**.

Les pics **A** et **B** sont attribués à la réduction des espèces  $Mn^{4+}$  en  $Mn^{3+}$  présentes dans les phases  $Mn_5O_8$ ,  $MnO_2$ . La zone **C-D** combine la réduction des espèces  $Mn^{3+}$  en  $Mn^{2+}$  ainsi que la réduction des espèces  $Co^{3+}$  de la phase  $Co_3O_4$  en  $Co^{2+}$  qui se réduisent approximativement à la même température [223], tandis que le pic **F** est attribué à la réduction de  $Co^{2+}$  en  $Co^0$  présent dans la phase spinelle  $CoAl_2O_4$ , difficilement réduit.

Comme nous avons pu le voir dans les chapitres précédents, le test catalytique n'exécède pas des températures de 300 °C, les propriétés redox du catalyseur à des basses températures peuvent être utiles (<300 °C). Pour cette raison, la consommation d'hydrogène des pics **A** et **B** correspondant à la réduction des espèces  $Mn^{4+}$  est présentée dans le Tableau 26. Les courbes sont déconvoluées par la méthode de Gauss-Lorentz comme dans l'étude de Li et al. [224], un exemple pour le matériau  $Mn_5CoAl_2-O$  est présenté dans la partie Annexe 2 (Figure A.2.4).

En commençant par les deux matériaux binaires traités sous air et synthétisés dans des conditions différentes ( $Mn_6Al_2-N_2-O$  et  $Mn_6Al_2-O$ ), la consommation d'hydrogène pour les deux pics à basse température (**A** et **B**) est plus importante pour  $Mn_6Al_2-N_2-O$  que pour  $Mn_6Al_2-O$ , ce qui indique la présence d'une plus grande quantité de  $Mn^{4+}$  dans le catalyseur.

Par contre, la consommation d'hydrogène des deux matériaux  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$  et  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-O}$  est presque la même.

D'autre part, pour les deux matériaux synthétisés et traités sous azote ( $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-N}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-N}_2$ ) la consommation est très faible, ce qui peut s'expliquer par la présence d'une très faible quantité d'espèces  $\text{Mn}^{4+}$  facilement réductibles.

**Tableau 26.** Consommation d'hydrogène des pics de réductions des oxydes ( $\mu\text{mol/g}$ ).

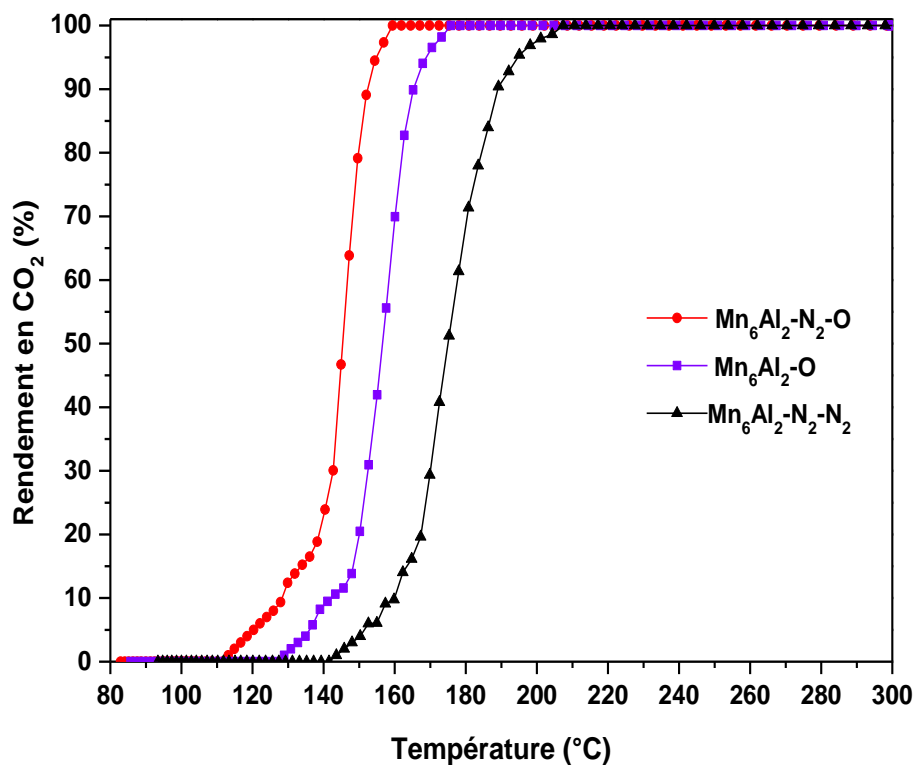
Matériaux	Consommation d'hydrogène des pics A+B ( $\mu\text{mol/g}$ ).
$\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$	2573
$\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-O}$	4478
$\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-N}_2$	632
$\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$	3543
$\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-O}$	3618
$\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-N}_2$	1293

Le contrôle de l'atmosphère de synthèse et/ou du traitement thermique permet d'orienter la proportion des différents oxydes formés. Cette modification de la quantité des différentes des phases induit par conséquent une modification de la nature et de la quantité des espèces présentes entraînant ainsi des variations de la consommation d'hydrogène du matériau. Ces variations peuvent avoir un effet sur les propriétés catalytiques. En effet, un catalyseur ayant une concentration plus élevée de composants facilement réductibles aura une consommation d'hydrogène plus élevée à basse température, et donc devrait être plus actif pour la réduction des COV.

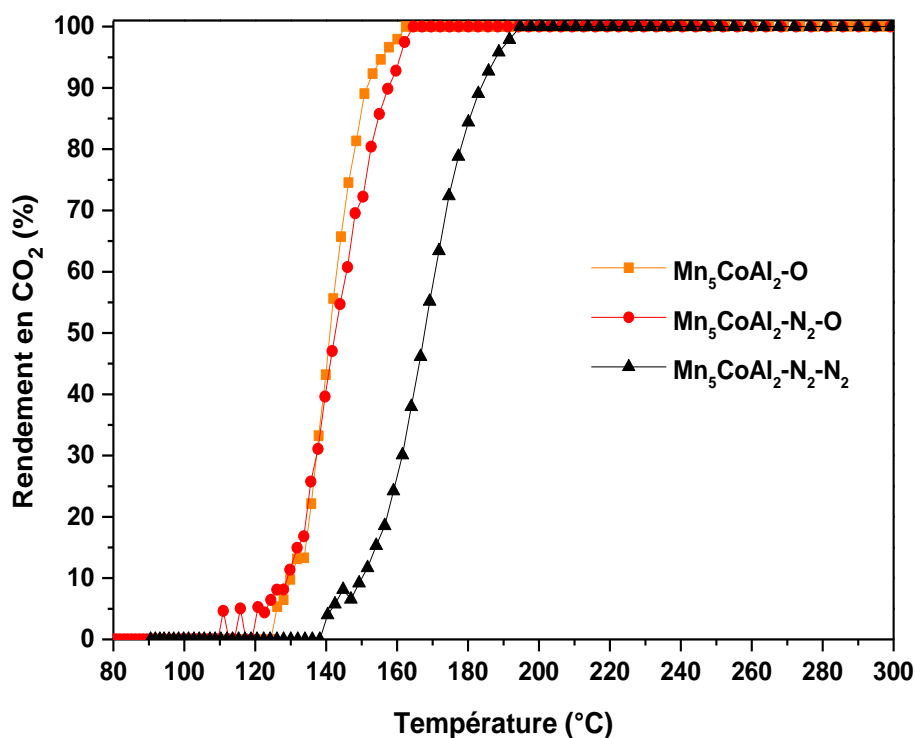
#### IV. Performances catalytiques

L'efficacité catalytique des oxydes obtenus a ensuite été évaluée pour la réaction de l'oxydation totale de l'éthanol. La performance catalytique, des deux solides  $\text{Mn}_6\text{Al}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2$  synthétisés et traités sous différentes conditions, est présentée sur les Figures 56 et 57 respectivement.





**Figure 56.** Effet de l'atmosphère de synthèse et du traitement thermique sur le rendement en  $\text{CO}_2$  en oxydation de l'éthanol sur les catalyseurs  $\text{Mn}_6\text{Al}_2$ .



**Figure 57.** Effet de l'atmosphère de synthèse et du traitement thermique sur le rendement en  $\text{CO}_2$  en oxydation de l'éthanol sur les catalyseurs  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2$ .

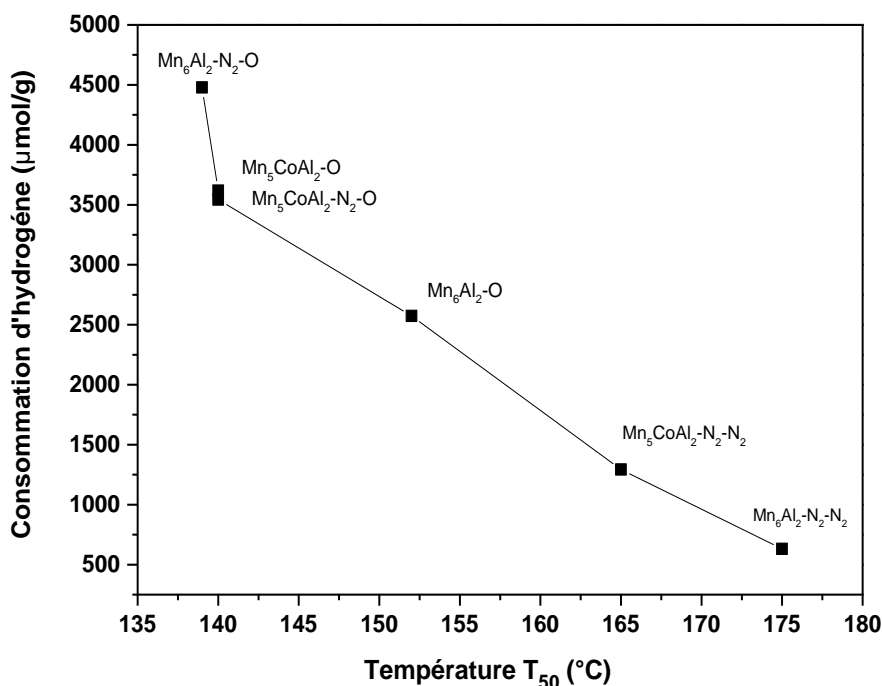
Premièrement, lorsque nous comparons les trois oxydes binaires de  $\text{Mn}_6\text{Al}_2$ , présentés sur la Figure 56, les courbes de conversion en  $\text{CO}_2$  révèlent que le solide synthétisé sous azote et traité

à l'air ( $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-O}$ ) présente la température la plus basse pour une dégradation complète de l'éthanol en  $\text{CO}_2$  (158 °C) suivie par le  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$  (172 °C). Par contre, pour le  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-N}_2$ , l'oxydation se produit à une température plus élevée (210 °C).

Tout d'abord, cette variation est attribuée aux changements dans les propriétés structurales et texturales. Comme déjà observé par les analyses DRX, le matériau  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-O}$  présente en premier lieu des proportions élevées des phases actives  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  et  $\text{MnO}_2$ , par rapport à  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$  qui présente la plus grande proportion de la phase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (39 %) ayant une activité plus faible dans l'oxydation de l'éthanol, comme cela a déjà été présenté dans le Chapitre 3.

En outre, le remplacement du gaz lors du traitement thermique entraîne une réduction de l'activité catalytique qui peut être attribuée à la proportion élevée en  $\text{MnO}$  dans le  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-N}_2$ . En effet, cette phase présente un état d'oxydation du manganèse de +2, qui a une capacité de transfert d'électrons limitée, réduisant ainsi l'activité catalytique pour l'oxydation de l'éthanol [225].

D'autre part, l'activité catalytique est liée à la réductibilité des matériaux à basse température. C'est pourquoi, nous avons étudié la relation entre la réductibilité des catalyseurs et l'activité d'oxydation de l'éthanol en examinant la température à 50 % de conversion de l'éthanol en  $\text{CO}_2$  ( $T_{50}$ ), en fonction de la consommation d'hydrogène pour les pics **A** et **B**, associés à la réduction des espèces  $\text{Mn}^{4+}$ , comme présenté dans la Figure 58. Les résultats indiquent qu'un taux élevé d'espèces facilement réductibles est essentiel pour atteindre une activité catalytique suffisante, car cela maintient le cycle redox tout au long du processus d'oxydation, entraînant ainsi une réduction significative de la  $T_{50}$ .



**Figure 58.** Corrélation entre la consommation d'hydrogène pour une température de réduction inférieure à 300 °C et la  $T_{50}$ .

Nous pouvons constater que la différence de réductibilité entre les deux matériaux  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-O}$  et  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$  a un impact sur leur activité catalytique. En effet, la  $T_{50}$  est réduite de 15 °C pour le matériau  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-O}$  par rapport à  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$ , matériau pour lequel la consommation d'hydrogène est plus élevée. Cela suggère que  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-O}$  présente une activité catalytique supérieure dans l'oxydation de l'éthanol par rapport à  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$  en raison de sa meilleure réductibilité.

Les activités similaires des catalyseurs  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$  et  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-O}$  semblent être dues à une quantité d'espèce  $\text{Mn}^{4+}$  similaire. En revanche, l'activité faible de  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-N}_2$  est certainement due à la présence importante de  $\text{MnO}$ , connue pour être une phase peu active en oxydation. La meilleure activité de ce matériau comparé au matériau binaire préparé dans les mêmes conditions s'explique par la présence d'une petite quantité de  $\text{Mn}_2\text{CoO}_4$ .

Les espèces de manganèse se distinguent par la grande mobilité de leur réseau d'oxygènes et leur capacité de stockage de l'oxygène. Par ailleurs, lorsque la teneur en ions métalliques de haute valence augmente ( $\text{Mn}^{4+}$ ), la réactivité de l'oxygène adjacent aux ions métalliques est favorisée. D'après les profils RTP des catalyseurs, la réduction des états d'oxydation les plus élevés a lieu à une température plus basse.

En d'autres termes, une quantité plus élevée de  $Mn^{4+}$  à la surface du matériau catalytique introduira plus d'oxygène actif, ce qui est bénéfique pour l'amélioration des performances catalytiques [192,226,227].

Il convient de noter que tous les matériaux ont montré la formation d'un sous-produit qui est l'acétaldéhyde (ACO). Au début de la conversion, l'éthanol est transformé en acétaldéhyde, par oxydation partielle ou par déshydratation, jusqu'à ce qu'un maximum soit atteint. Le rendement maximal de la réaction intermédiaire sur les différents solides a varié de 58 à 62 % (Tableau 27). Cependant, à des températures plus élevées, le sous-produit formé au cours de la réaction est complètement oxydé. Seuls de l'eau et du dioxyde de carbone ont été détectés, indiquant une conversion totale de l'éthanol.

Pas de différence significative dans les rendements d'acétaldéhyde est observée entre tous les matériaux. Cependant, la différence réside dans la température à laquelle il est totalement oxydé. Nous constatons que la synthèse du matériau binaire sous azote  $Mn_6Al_2-N_2$ -HDL, suivie de son traitement ultérieur sous air  $Mn_6Al_2-N_2-O$ , a permis de réduire la température de 17 °C par rapport à  $Mn_6Al_2-O$ . La présence d'espèces plus facilement réductibles pour les catalyseurs  $Mn_6Al_2-N_2-O$  a facilement conduit à la production et la transformation successive de l'acétaldéhyde.

En revanche, la synthèse du matériau ternaire sous azote  $Mn_5CoAl_2-N_2$ -HDL, suivie de son traitement ultérieur sous air  $Mn_5CoAl_2-N_2-O$ , n'a eu aucun impact sur ces températures en comparant avec le matériau  $Mn_5CoAl_2-O$ .

**Tableau 27.** Rendement maximal d'ACO et la température à laquelle il est complètement oxydé.

Matériaux	Rendement maximal ACO (%)	Température à laquelle l'ACO est oxydé (°C)
$Mn_6Al_2-O$	64	175
$Mn_6Al_2-N_2-O$	62	158
$Mn_6Al_2-N_2-N_2$	58	207
$Mn_5CoAl_2-O$	57	160
$Mn_5CoAl_2-N_2-O$	60	162
$Mn_5CoAl_2-N_2-N_2$	62	198

Quant aux deux matériaux  $Mn_6Al_2-N_2-N_2$  et  $Mn_5CoAl_2-N_2-N_2$ , l'acétaldéhyde a besoin de températures plus élevées pour être complètement oxydé. La production et la transformation de l'acétaldéhyde sont affectées par la présence d'espèces facilement réductibles. Ces deux

catalyseurs ne présentent pas de grandes quantités d'espèces facilement réductibles ce qui rend la transformation plus difficile.

L'efficacité de nos catalyseurs est ensuite comparée à une variété d'oxydes rapportés dans la littérature, y compris le Mn et/ou le Co pour l'oxydation complète de l'éthanol en CO<sub>2</sub>, présentées dans le Tableau 28. Les conditions expérimentales prises en compte pour la comparaison sont la masse de catalyseur (mg), la concentration en éthanol (ppm), le débit (mL/min), la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) en m<sup>2</sup>/g, et les températures T<sub>50</sub> et T<sub>100</sub> (en °C) représentant les points où se produit une conversion de 50 % et 100 % de l'éthanol, respectivement.

Après analyse des données, nos deux catalyseurs, Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O et Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O, se distinguent par une activité élevée malgré des variations dans les conditions de fonctionnement. Premièrement, en comparant les performances globales de ces deux catalyseurs, Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O et Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O avec le Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercial, il est clair que le Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O a une activité plus élevée, comme l'indique sa valeur T<sub>100</sub> plus basse de 164 °C, que Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T<sub>100</sub> = 340 °C). Par conséquent, les oxydes mixtes composés de métaux de transition, se sont révélés plus efficaces que les catalyseurs à base de métaux nobles (Pd) pour les applications impliquant l'oxydation complète de composés organiques volatils (COV).

Lorsque nous les comparons aux autres catalyseurs mentionnés dans la littérature, il est clair que les catalyseurs, étudiés dans ce travail, présentent les surfaces spécifiques les plus élevées ( $S_{BET}$ ) de 171 m<sup>2</sup>/g et 146 m<sup>2</sup>/g, respectivement, par rapport aux autres catalyseurs, à l'exception du CoMn<sub>0.5</sub> qui possède une surface spécifique plus élevée mais des températures plus élevées pour l'oxydation complète de l'éthanol.

En outre, Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O présente d'excellentes performances avec une valeur T<sub>50</sub> de 140 °C et une valeur T<sub>100</sub> de 160 °C. De même, Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O affiche une T<sub>50</sub> de 142 °C et une T<sub>100</sub> de 158 °C. Les deux catalyseurs affichent des températures nettement plus basses que les autres catalyseurs du tableau pour une conversion complète de l'éthanol. Cela suggère une activité catalytique plus élevée et une efficacité supérieure dans la conversion de l'éthanol en produits souhaités. Il est donc possible d'obtenir une activité catalytique supérieure soit en utilisant un oxyde mixte ternaire en passant par la voie HDL dite conventionnelle, soit en orientant les phases constituant un oxyde binaire à base de manganèse par une synthèse HDL sous atmosphère contrôlée.

**Tableau 28.** Efficacité catalytique de divers catalyseurs à base d'oxyde de Mn/Co dans l'oxydation de l'éthanol.

Matériaux	Conditions expérimentales						Références
	Masse catalyseur (mg)	[Ethanol] (ppm)	Débit (mL/min)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>100</sub> (°C)	
<b>Cu-Co-Mn</b>	100	750	33	62	105	173	[194]
<b>Co<sub>4</sub>MnAl</b>	750	530	125	93	155	192	[228]
<b>Mn<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub></b>	300	1000	100	30	125	185	[70]
<b>MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	300	500	100	103	200	240	[71]
<b>CoMn<sub>0.5</sub></b>	200	100	200	249	198	252	[229]
<b>Mn<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>-O</b>	100	1000	100	108	156	210	[230]
<b>Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	100	1000	100	248	225	340	Ce travail
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O</b>	100	1000	100	171	140	160	Ce travail
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O</b>	100	1000	100	189	142	164	Ce travail
<b>Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O</b>	100	1000	100	146	142	158	Ce travail

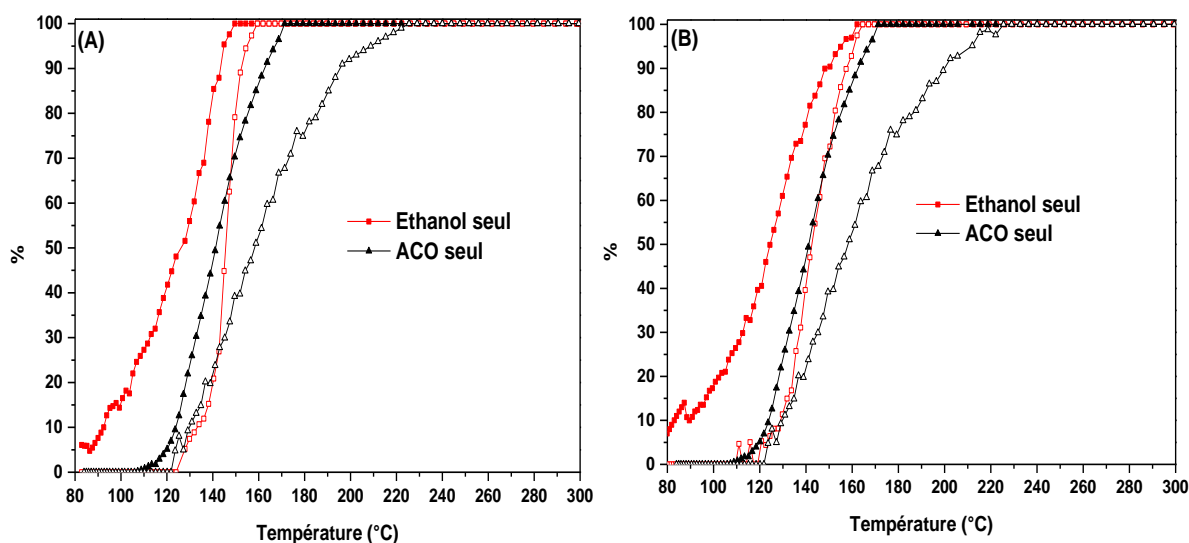
En outre, les deux catalyseurs sont évalués à un débit relativement élevé de 100 mL/min. En revanche, les autres catalyseurs du tableau présentent une masse de catalyseur plus élevée, offrant plus de sites actifs disponibles pour l'interaction des molécules de COV, ou des débits plus faibles, ce qui signifie un temps de séjour plus long qui permet une interaction plus importante entre les molécules de COV et les sites actifs sur la surface du catalyseur, augmentant ainsi la probabilité d'une oxydation réussie.

## V. Etude des performances catalytiques de Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O et Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O en présence d'un mélange de COV

Le comportement catalytique des deux matériaux Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O et Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O vis-à-vis d'un mélange composé du COV cible (éthanol) et du sous-produit majoritaire émis lors de la réaction (acétaldéhyde) est ensuite évaluée.

Le mélange de COV oxygénés est composé de 1000 ppm d'éthanol et 500 ppm d'ACO. Les tests ont été réalisés dans les mêmes conditions utilisées en partie I du Chapitre 3 en présence de 100 mg de catalyseur avec un débit gazeux de 100 mL.min<sup>-1</sup>.

Tout d'abord, afin d'étudier le comportement des catalyseurs pour l'oxydation de chaque COV seul, les courbes de conversion et rendement sont reportés sur la Figure 59.

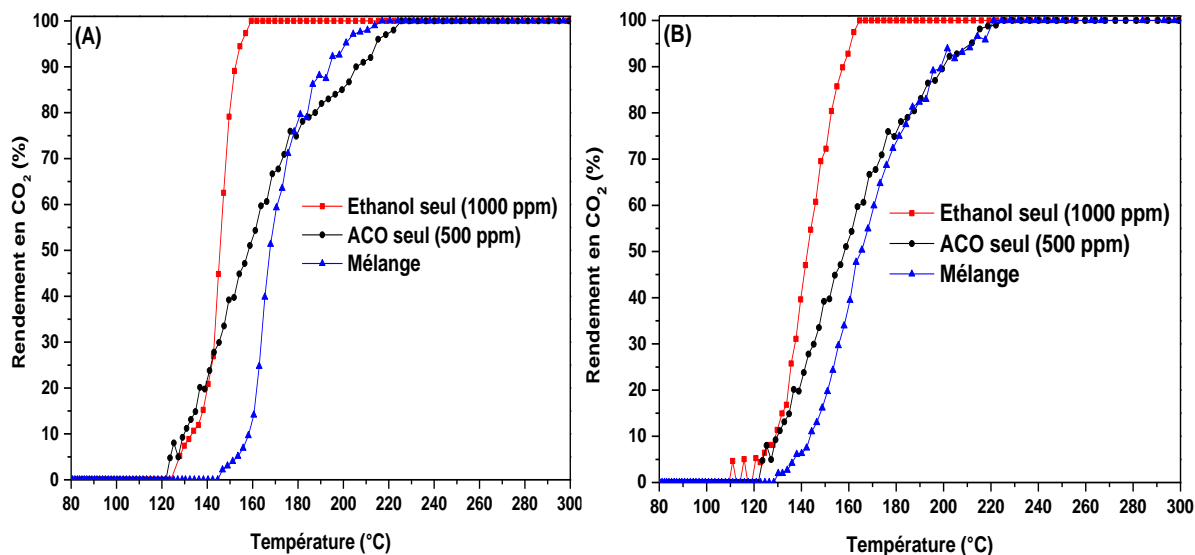


**Figure 59.** Conversion (symbole plein) et rendement (symbole vide) en  $\text{CO}_2$  pour l'oxydation de l'éthanol seul (en rouge) ou de l'ACO seul (en noir) du matériau (A)  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-O}$  et (B)  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-O}$ .

Les résultats montrent clairement que l'oxydation de l'éthanol a lieu à une plus basse température que celle pour l'ACO. De plus, il existe un écart de température entre les courbes de conversions de l'ACO et la formation de  $\text{CO}_2$  qui est attribué à la formation de sous-produits de la réaction tels que l'acide acétique, formaldéhyde, CO, et/ou à la formation de coke comme mentionné dans la partie V du Chapitre 3.

L'effet du mélange est ensuite analysé à partir des résultats des rendements en  $\text{CO}_2$ . Les figures 60 (A) et 60 (B) représentent les courbes de conversion en  $\text{CO}_2$  pour les deux matériaux  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-O}$  et  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-O}$  respectivement de l'éthanol seul (1000 ppm), ACO seul (500 ppm), et en mélange éthanol/ACO.

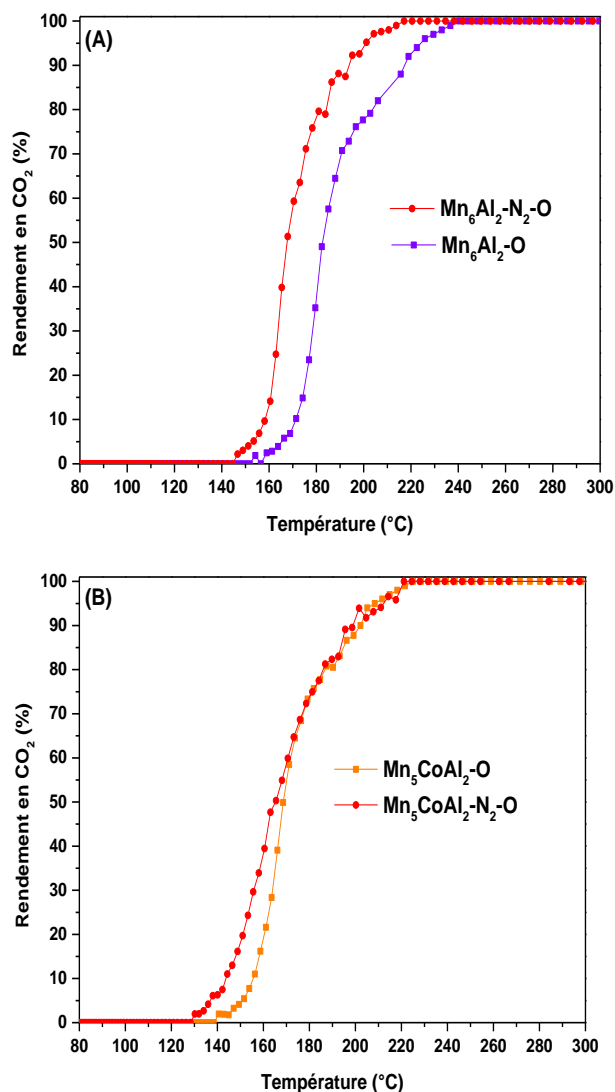
Nous pouvons observer en cas du mélange que l'oxydation de l'éthanol est retardée. La présence d'acétaldéhyde dans le flux de réaction initial a une influence inhibitrice sur l'activité catalytique des deux matériaux  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-O}$  et  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-O}$ . Par contre, l'éthanol n'a pas un effet significatif sur l'oxydation de l'acétaldéhyde vers la fin de la réaction. Ce résultat était déjà attendu, puisque l'éthanol est presque complètement oxydé avant que la conversion de l'ACO ne commence. Ainsi, l'oxydation de l'éthanol est affectée par la présence d'une autre molécule. L'effet inhibiteur observé est attribué à la compétition entre les deux molécules pour les sites d'adsorption, ce qui explique la tendance observée [72].



**Figure 60.** Rendement de CO<sub>2</sub> en mélange réactionnel éthanol/ACO pour le matériau (A) Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O et (B) Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O.

Les performances de ces deux matériaux Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O et Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O vis-à-vis du mélange sont ensuite comparées à ceux du Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O et Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O. Les figures 61 (A) et 61 (B) représentent les courbes de conversion en CO<sub>2</sub> pour les deux matériaux Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O et Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O respectivement en mélange éthanol/ACO.





**Figure 61.** Rendement de CO<sub>2</sub> en mélange réactionnel éthanol/ACO pour les matériaux (A) Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub> et (B) Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>.

Nous pouvons constater d'après la Figure 62 (A) que le matériau Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O présente une activité catalytique plus élevée que celle du matériau Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O vis-à-vis du mélange éthanol/ACO.

En revanche, les deux matériaux Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O et Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O présentent des performances catalytiques similaires (Figure 62 (B)).

Nous pouvons constater que le même ordre d'activité des matériaux dans le cas du mélange peut être noté que dans le cas de l'oxydation de l'éthanol.

L'oxyde ternaire Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O n'a pas montré de changement dans l'activité catalytique en comparaison avec le Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O. Ces résultats sont appuyés par les analyses RTP, qui ont montré une consommation d'hydrogène similaire pour les pics A et B à basse température (T < 300 °C) correspondant aux espèces Mn<sup>4+</sup>.

En revanche, pour le matériau  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-O}$ , son activité supérieure à celle de  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$  pourrait être attribuée à la présence d'une quantité élevée d'espèces  $\text{Mn}^{4+}$ , qui se traduit par une meilleure réductibilité à basse température ( $T < 300\text{ °C}$ ).

Globalement, la synthèse de l'oxyde ternaire  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2$  sous azote n'a eu aucun effet sur l'activité catalytique de l'éthanol seul et en mélange avec l'acétaldéhyde, tandis que la synthèse de l'oxyde binaire  $\text{Mn}_6\text{Al}_2$  a eu un effet positif sur l'activité catalytique dans les deux cas.

## VI. Conclusion

La synthèse des deux précurseurs HDL,  $\text{Mn}_6\text{Al}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2$ , a été effectuée sous atmosphère de gaz inerte, en utilisant la méthode de synthèse par co-précipitation, afin de vérifier s'il était possible d'éviter la formation de la phase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Les caractérisations physico-chimiques ont effectivement montré des changements significatifs dans la composition des phases pour le matériau binaire  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-HDL}$  par rapport à celui synthétisé par la méthode conventionnelle  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-HDL}$ . La synthèse de ce matériau sous azote a favorisé la formation de la phase HDL tout en minimisant la formation de carbonate de manganèse et en écartant la formation de la phase indésirable  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . En revanche, pour le matériau  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-HDL}$ , aucune modification significative n'a été observée.

Par la suite, les différents solides ont été soumis à des traitements thermiques sous air et sous atmosphère inerte, et les oxydes résultants ont été caractérisés par diverses techniques de caractérisation, puis évalués en oxydation de l'éthanol. Des différences dans l'activité catalytique ont été observées et peuvent être expliquées par des changements dans les paramètres structuraux et texturaux. Les solides traités à l'azote  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-N}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-O}$  ont présenté l'activité la plus faible parmi les autres. Le remplacement du gaz vecteur du traitement thermique pour les deux solides a entraîné une réduction significative de la surface spécifique et un équilibre prédominant vers la phase  $\text{MnO}$  ainsi qu'une forte proportion de la phase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , toutes deux moins actives que les autres oxydes dans l'oxydation de l'éthanol seul et en mélange avec l'acétaldéhyde.

Quant aux matériaux traités à l'air, l'oxyde ternaire  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-N}_2\text{-O}$  n'a pas montré de changement dans l'activité catalytique en comparaison avec le  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$  pour l'oxydation de l'éthanol seul et en mélange. Ces résultats sont appuyés par les analyses RTP, qui ont montré une consommation d'hydrogène similaire pour les pics A et B à basse température ( $T < 300\text{ °C}$ ), correspondant aux espèces  $\text{Mn}^{4+}$ . En revanche, le matériau  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-O}$  a présenté de meilleures performances par rapport au matériau  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$  pour l'éthanol seul et en mélange

avec l'acétaldéhyde. Son activité a été attribuée à la présence d'une quantité élevée des phases  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  contenant l'espèce  $\text{Mn}^{4+}$ , selon l'affinement de Rietveld, par rapport au  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$ , qui a montré la présence de la phase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  en grande proportion. Les catalyseurs  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-N}_2\text{-O}$  et  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$  ont montré des performances catalytiques quasi identiques avec une oxydation totale de l'éthanol à 158 °C et 160 °C respectivement. Ces résultats soulignent l'importance de maîtriser la quantité de  $\text{Mn}^{4+}$ , espèce réductible et la plus active dans l'oxydation totale de l'éthanol. Une des difficultés avec le manganèse est justement le nombre important de degrés d'oxydation et donc la possibilité de former une multitude d'oxydes avec différents degrés d'oxydation. Cette étude a donc permis de montrer que deux paramètres de synthèse étaient déterminants pour orienter le plus possible les phases possédant le plus de  $\text{Mn}^{4+}$ . Pour l'oxyde binaire, il est nécessaire de réaliser la synthèse sous atmosphère inerte pour éviter la formation de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . En revanche, pour l'oxyde ternaire, l'ajout de cobalt dans l'oxyde mixte a permis d'éviter la formation de la phase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  même dans les conditions oxydantes.

# Chapitre 5 : Etude du dépôt du catalyseur sur un support

---

Dans les applications industrielles, l'utilisation de poudres n'est pas privilégiée. Tout d'abord, en fonction de la granulométrie et de leur tendance à former des agglomérats compacts, les poudres peuvent provoquer des pertes de charge considérables dans les réacteurs [231]. Le catalyseur doit donc être mis en forme ou déposé sur un substrat adapté en fonction du flux à traiter (granulés, monolithes, mousses...) permettant de réduire ce phénomène de pertes de charge. L'utilisation d'un catalyseur mis en forme facilite non seulement le traitement des effluents avec un grand débit (10000 à 100000 Nm<sup>3</sup>/h) mais également la dissipation de la chaleur, due à l'exothermicité de la réaction d'oxydation des COV, produite à la surface du catalyseur. Un autre avantage est de limiter les phénomènes de frittage des particules métalliques du catalyseur et donc maintenir ainsi une bonne activité catalytique.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la technique de préparation par suspension est l'une des méthodes les plus utilisées pour le dépôt de catalyseurs sur des substrats. Elle comprend les étapes suivantes : la préparation de la surface du substrat, la préparation et le dépôt de la suspension à sa surface puis un traitement thermique (par exemple, séchage et calcination). Dans ce contexte, l'objectif principal de ce chapitre est d'étudier et de décrire la procédure de préparation et de dépôt, à la surface de granulés d'alumine, de la suspension contenant le catalyseur Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O. L'efficacité de la suspension et des granulés pour l'oxydation catalytique de l'éthanol sera ensuite étudiée à l'échelle du laboratoire.

## I. Préparation et caractérisation de la suspension

### I.A. Protocole de préparation de la suspension

La suspension a été préparée à partir d'un mélange du catalyseur  $Mn_5CoAl_2-O$  en poudre, d'eau déminéralisée et d'additifs en différentes proportions. En effet, il a été montré dans le chapitre 1 que les paramètres de la suspension (la nature des additifs, le pH, la teneur des composés sous la forme solide et la taille des particules) pouvaient grandement influencer les propriétés de la suspension (charge, homogénéité et adhérence).

Tout d'abord, des modificateurs de pH doivent être utilisés pour obtenir une bonne dispersion des particules du solide. Le pH peut générer une charge électrique à la surface des particules de catalyseur et cette charge aide à stabiliser la suspension en raison de la forte répulsion électrostatique entre les particules, ce qui empêche la floculation. Dans ce travail, nous utiliserons un pH ajusté à la valeur égale à 4 en ajoutant des gouttes de  $HNO_3$ , ce pH est généralement utilisé dans la littérature [123,232].

De plus, une taille des particules de solide de quelques micromètres est recommandée pour obtenir des suspensions homogènes [233]. Par conséquent, pour préparer notre suspension, le catalyseur a d'abord été soumis à un processus de broyage à l'aide d'un broyeur mécanique Retsch S1000 équipé d'un cylindre et de 8 billes en corindon de 10 mm de diamètre. La vitesse de rotation a été réglée à 100 tours par minute. Des cycles de broyage durant 30 minutes pour la poudre ont été réalisés. Le catalyseur a ensuite été tamisé pour obtenir une taille de particules inférieure à  $35 \mu m$  afin d'obtenir une suspension la plus homogène possible.

D'autre part, les additifs et la teneur en matières solides affectent en plus les propriétés de la suspension. Selon la littérature, la teneur en solide est cruciale dans la préparation des catalyseurs déposés, et l'optimum se situe généralement entre 20 et 30 % en masse [234]. Une composition de 25 % en masse de catalyseur a été donc utilisée pour notre suspension.

En outre, les additifs généralement utilisés sont divisés en deux catégories : les additifs organiques (par exemple, les polymères) et les additifs inorganiques (par exemple, la boehmite et l'alumine colloïdale). Les additifs les plus courants sont des colloïdes d'oxyde d'aluminium inorganiques et l'alcool polyvinylique (PVA) [115,235].

Le PVA  $(CH_2CHOH)_n$ , d'une part, contenant des groupes hydrophiles et hydrophobes s'adsorbe à la surface du catalyseur, ce qui entraîne une répulsion entre les particules. Ces molécules polymères créent une barrière qui empêche les particules d'entrer en contact étroit et évite ainsi l'agglomération [235]. En outre, les colloïdes d'oxydes inorganiques sont utilisés comme

épaississants pour stabiliser la suspension et promouvoir l'adhérence entre le catalyseur et la surface du substrat [123].

Selon Wu et al. [236], le pourcentage idéal d'additif total à utiliser pour obtenir une suspension homogène et bien adhérente à la surface d'un substrat en céramique est de 6 % en masse. Nous avons donc commencé avec une composition de charge de 2 % en masse de PVA et de 4 % en masse de Nyacol Al20 (20 % en masse d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Afin de préparer la suspension, le PVA est dissous dans l'eau déminéralisée à 85 °C pendant 1 h sous agitation magnétique (vitesse de rotation 400 rpm) [237]. Ensuite, le Nyacol, quelques gouttes de  $\text{HNO}_3$  (pour ajuster le pH à 4) et le catalyseur en poudre ( $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$ ) sont ajoutés en maintenant l'agitation à 85 °C pendant 1 h. La solution ainsi obtenue est refroidie et maintenue sous agitation à température ambiante pendant une nuit. La suspension est ensuite solidifiée en la séchant à 120 °C, puis broyée dans un mortier et nommée  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-S}$ .

### I.B. Analyse thermique du solide $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-S}$

Des analyses thermiques sur le matériau  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-S}$  ont été réalisées sous air afin de déterminer les conditions idéales de traitement pour décomposer complètement les additifs. Les résultats sont présentés sur la Figure 62.

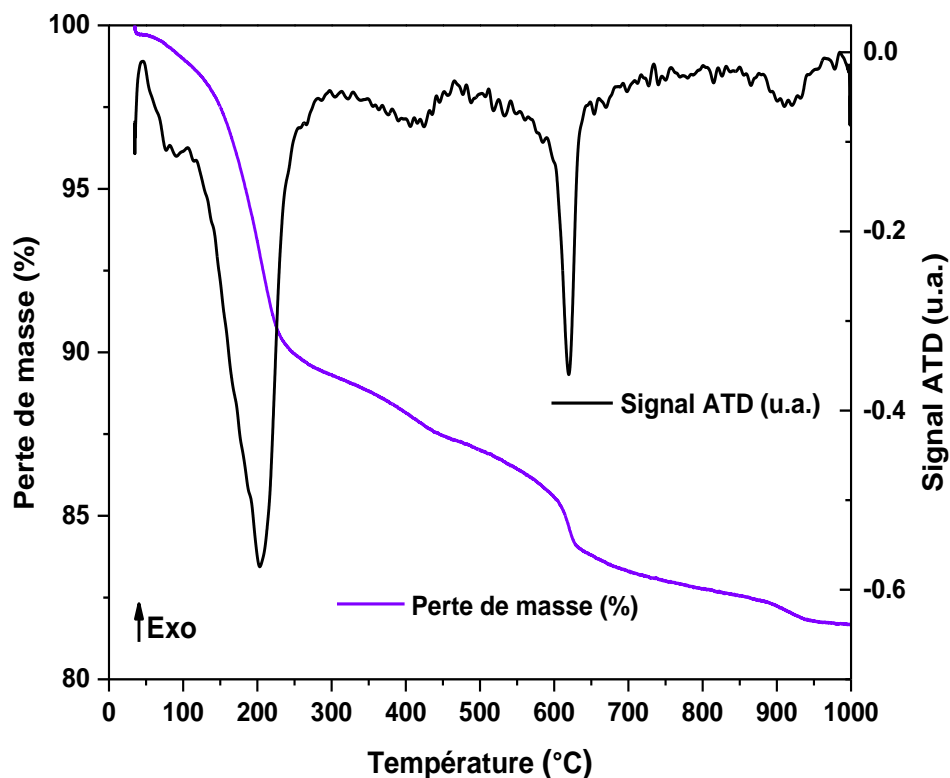


Figure 62. Analyses thermiques du matériau  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-S}$ .

Les courbes ATD-ATG présentent deux pics endothermiques liés à des pertes de masse correspondant à la décomposition du PVA. La première étape, attribuée à un pic endothermique situé à des températures entre 150 °C et 350 °C, est liée à la perte de l'eau de la matrice du polymère (PVA). La dernière étape à environ 630 °C est associée à la rupture des liaisons C-C des chaînes principales du polymère, ce qui entraîne sa décomposition en produits gazeux [238, 239,240].

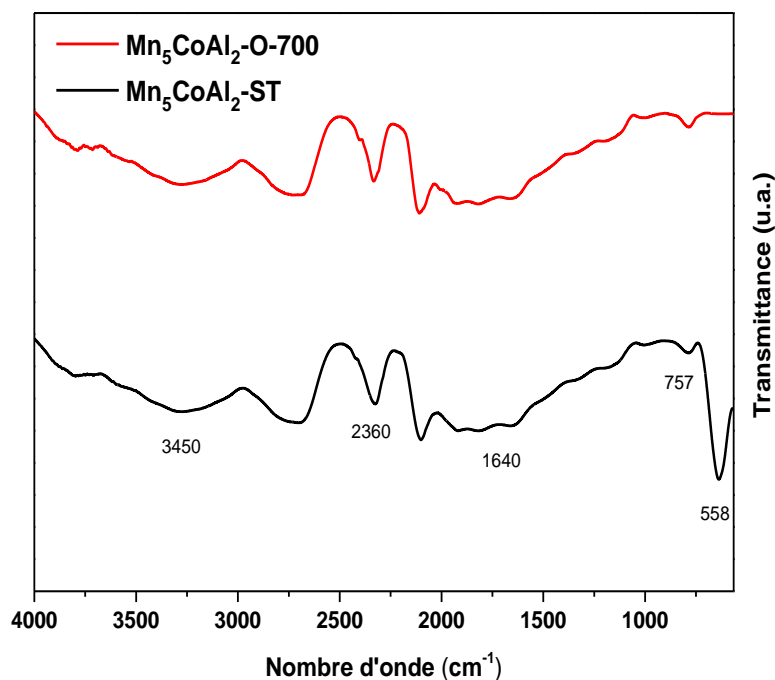
Cela indique que l'additif a été complètement décomposé à des températures < 650 °C. Une température de calcination de 700 °C a été choisie ensuite afin de décomposer complètement les additifs. Le matériau obtenu est nommé  $Mn_5CoAl_2$ -ST.

### I.C. Caractérisation du matériau $Mn_5CoAl_2$ -ST

Afin de vérifier que le PVA s'est complètement décomposé et que la préparation de la suspension n'a pas altéré les propriétés physico-chimiques du matériau catalytique utilisé, des analyses FT-IR, DRX et de physisorption d'azote ont été effectuées.

#### I.C.1. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier-Réflectance Totale Atténuée (IRTF-ATR) du matériau  $Mn_5CoAl_2$ -ST a été réalisée et comparée au matériau  $Mn_5CoAl_2$ -O calciné à 700 °C ( $Mn_5CoAl_2$ -O-700), afin de vérifier si le PVA est éliminé (Figure 63).



**Figure 63.** Spectres Infrarouge des matériaux  $Mn_5CoAl_2$ -O-700 et  $Mn_5CoAl_2$ -ST.

Nous observons qu'il n'y a pas de différence significative entre les spectres des deux matériaux, sauf à des nombres d'onde inférieurs à  $800\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes observées à  $757$  et  $558\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-ST}$  correspondent aux vibrations de Al-O-Al présent dans le Nyacol ( $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) [241].

De petites bandes à  $3450$ , et  $1640\text{ cm}^{-1}$  ont été détectées dans les deux spectres. Ces bandes peuvent être attribuées à l'eau adsorbée provenant de l'humidité pendant le processus de stockage. Ces bandes sont liées aux vibrations des groupes hydroxyles induites par les liaisons O-H des molécules d'eau.

En outre, nous observons une bande à  $2360\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait être attribuée au  $\text{CO}_2$  de l'air ambiant.

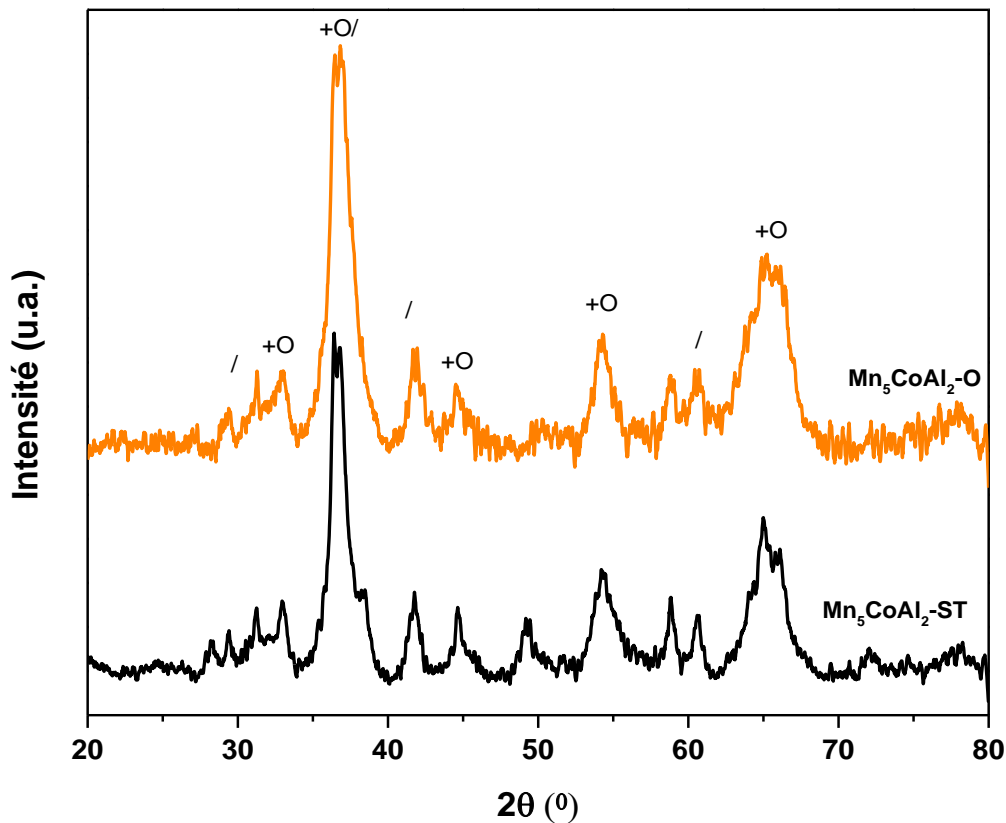
D'autre part, le PVA se caractérise par de larges bandes entre  $2840$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  dues à l'étirement C-H, et des bandes entre  $1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$  dues à l'étirement C-O. Par conséquent, l'absence de ces bandes typiques du PVA dans le spectre du matériau  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-ST}$  implique clairement que le PVA a été efficacement éliminé de la suspension [242].

### I.C.2. Diffraction des rayons X

Pour déterminer les phases cristallines distinctes, le matériau  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-ST}$  a été soumis à des analyses de Diffraction des Rayons X (DRX). La Figure 64 compare les diffractogrammes du matériau  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-ST}$  à ceux du catalyseur  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$ . Les résultats de l'affinement Rietveld utilisé pour calculer le pourcentage de masse des phases contenues dans les solides sont présentés dans le Tableau 29.

Les matériaux présentent tous deux des profils de diffraction similaires. Le matériau  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-ST}$  présente les mêmes pics de diffraction que ceux du matériau  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$ . Les pics de diffraction étant larges, cela implique une possibilité de superpositions de raies de diffraction aux mêmes angles pour de nombreux oxydes :  $\text{Mn}_2\text{CoO}_4$  (JCPDS-ICDD 77-0471),  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  (JCPDS-ICDD 39-1218),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS-ICDD 65-3103),  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (JCPDS-ICDD 44-0160) et  $\text{MnO}_2$  (JCPDS-ICDD 38-0814).





**Figure 64.** Diffractogrammes des matériaux  $Mn_5CoAl_2-ST$  et  $Mn_5CoAl_2-O$ .  
/ :  $Mn_5O_8$  - + :  $Mn_2CoO_4$  - O :  $CoAl_2O_4$

La différence entre ces deux matériaux se situe pour la composition des phases, comme indiqué dans le Tableau 29. Nous pouvons constater qu'il y a un changement de la teneur de chaque phase, qui pourrait être attribué au fait que la suspension séchée et broyée est traitée à  $700^\circ C$ , ce qui pourrait modifier la composition des phases dans les solides. Afin de vérifier cela, une analyse DRX supplémentaire doit être effectuée sur le solide traité à  $700^\circ C$  ( $Mn_5CoAl_2-O-700$ ). D'autre part, cette différence pourrait être attribuée à l'ajout de Nyacol, qui pourrait former des liaisons avec les oxydes présents dans le matériau  $Mn_5CoAl_2-O$  et entraîner ainsi des phases spinelles d'aluminium ( $CoAl_2O_4$  et/ou  $MnAl_2O_4$ ). Cela pourrait expliquer le pourcentage plus élevé de ces deux phases dans le matériau  $Mn_5CoAl_2-ST$ .

**Tableau 29.** Proportion des différentes phases (%) présentes dans les matériaux  $Mn_5CoAl_2-ST$  et  $Mn_5CoAl_2-O$ .

Matériaux	$CoAl_2O_4$	$Mn_3O_4$	$Mn_2O_3$	$Mn_5O_8$	$MnO_2$	$MnAl_2O_4$	$Mn_2CoO_4$
<b><math>Mn_5CoAl_2-O</math></b>	26,5	13,5	-	34,1	10,4	-	15,5
<b><math>Mn_5CoAl_2-ST</math></b>	36,6	0	1,3	18,5	16,5	9	18,1

### I.C.3. Physisorption d'azote

La physisorption d'azote a été utilisée pour évaluer la surface spécifique du matériau  $Mn_5CoAl_2$ -ST. Les résultats sont présentés dans le Tableau 30 et comparés à ceux des matériaux  $Mn_5CoAl_2$ -O et  $Mn_5CoAl_2$ -O-700.

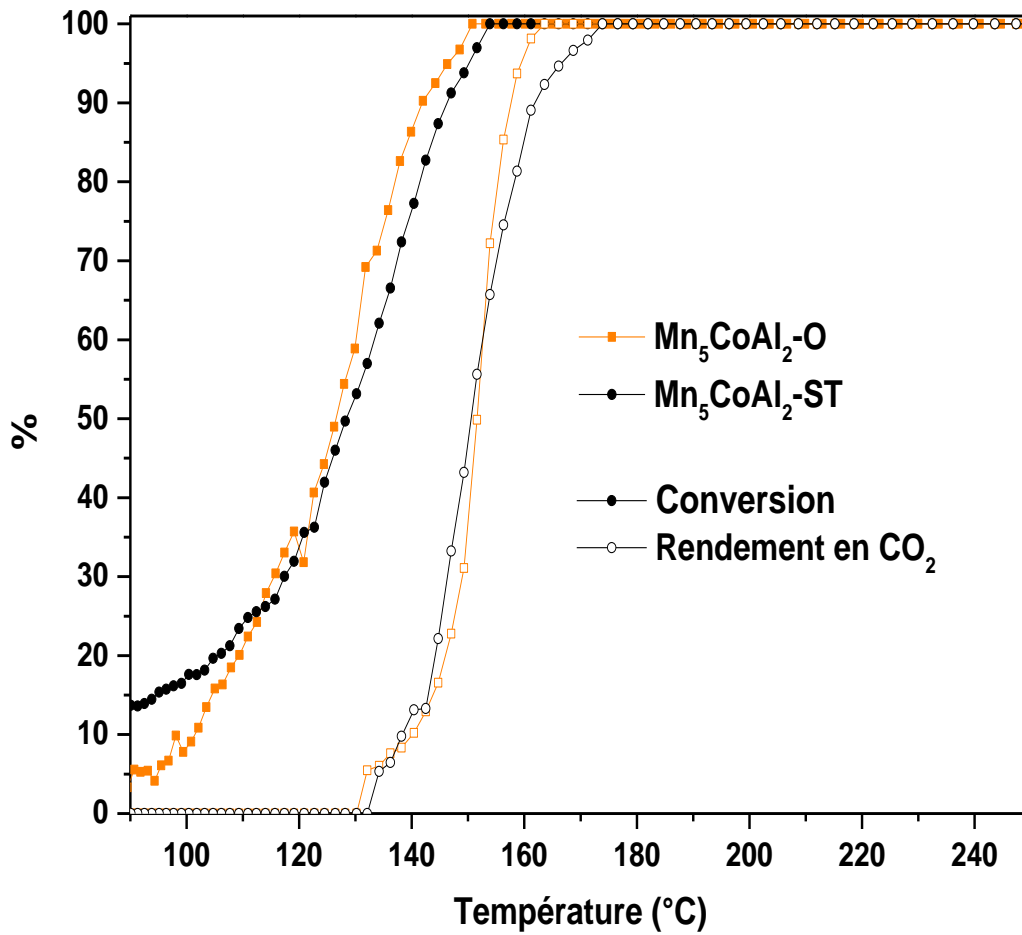
La surface spécifique de  $Mn_5CoAl_2$ -ST a légèrement diminué par rapport à l'oxyde  $Mn_5CoAl_2$ -O. Cela pourrait être attribué à la différence de température de calcination. En fait, le  $Mn_5CoAl_2$ -S a été calciné à 700 °C, tandis que le  $Mn_5CoAl_2$ -O à 500 °C. Afin de valider cette hypothèse, la surface du  $Mn_5CoAl_2$ -O traité à 700 °C a été évaluée et a été obtenue de 158 m<sup>2</sup>/g. Il a été démontré qu'au-dessus de 600 °C, il y a évolution des phases spinelles thermodynamiquement plus stables ( $MnAl_2O_4$  et  $CoAl_2O_4$ ) ce qui a été observé par les analyses DRX, cela pourrait empêcher de former une structure ayant une porosité élevée [219].

**Tableau 30.** Propriétés texturales de la suspension en comparaison avec le  $Mn_5CoAl_2$ -O.

Matériaux	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
<b><math>Mn_5CoAl_2</math>-O</b>	171
<b><math>Mn_5CoAl_2</math>-O-700</b>	158
<b><math>Mn_5CoAl_2</math>-ST</b>	145

### I.D. Performance catalytique

Les performances catalytiques du matériau  $Mn_5CoAl_2$ -ST ont ensuite été évaluées dans l'oxydation de l'éthanol. Les conversions d'éthanol et rendements en CO<sub>2</sub> du matériau  $Mn_5CoAl_2$ -ST et de l'oxyde d'origine le  $Mn_5CoAl_2$ -O sont présentés sur la Figure 65.



**Figure 65.** Courbes de conversion de l'éthanol (symbole plein) et rendement en CO<sub>2</sub> (symbole vide) du matériau Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-ST en comparaison avec le matériau Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O.

Comme nous pouvons le voir, il n'y a pas de différence entre les courbes de conversion de l'éthanol des deux matériaux, étant donné que l'éthanol est oxydé à des températures inférieures à 145 °C sur les deux matériaux. L'écart entre la courbe de conversion et la courbe de rendement signale la formation d'un sous-produit (acétaldéhyde) comme vue dans la partie II du chapitre 3. Le rendement maximum pour Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O est de 58 % et de 63 % pour Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-ST, ce qui n'est pas une différence significative. De même, pour la courbe de rendement en CO<sub>2</sub>, il n'y a pas de différence évidente entre la performance catalytique du matériau Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-ST et celle de Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O. Cette performance est attribuée à la présence de Mn<sup>4+</sup> en grande quantité sous forme de Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> et MnO<sub>2</sub> et en plus la présence de la phase Mn<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>. La quantité des phases Mn<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>, Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> et MnO<sub>2</sub> est d'environ 52,2 % dans le matériau Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-ST et de 60 % pour le matériau Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O. Apparemment, les résultats révèlent que pour plus de 50 % des phases hautement actives en Mn, la performance ne change pas de manière significative [243].

## II. Dépôt de la suspension sur un support

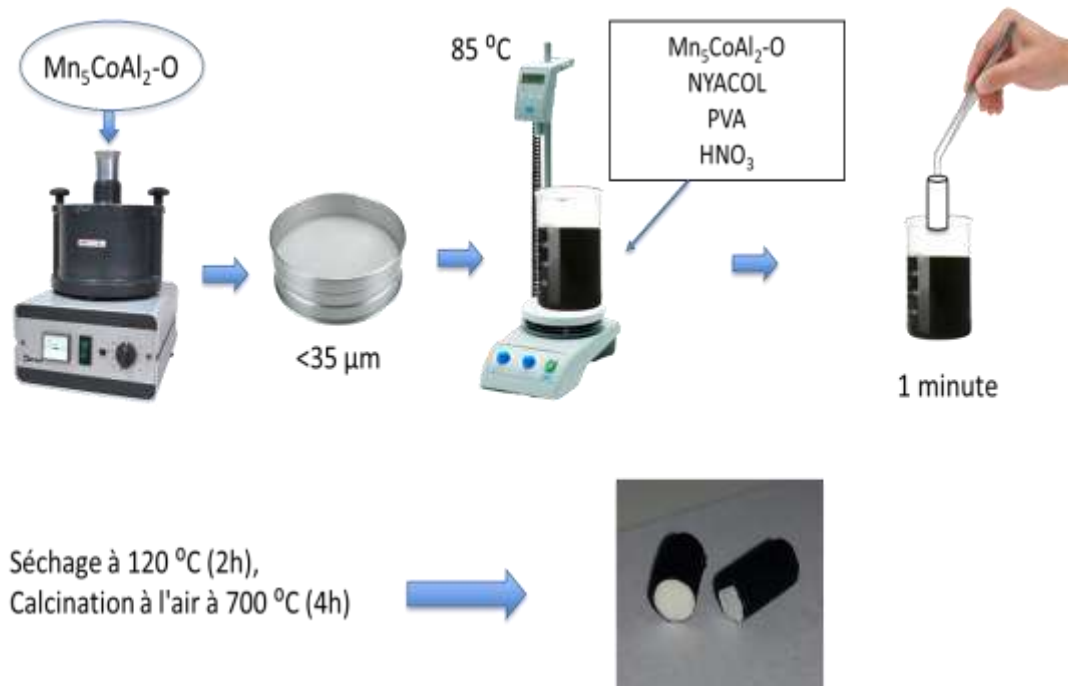
### II.A. Protocole de dépôt

Des granulés d'alumine (oxyde d'aluminium, support catalytique, 1/8" Alfa Aesar) ayant une surface spécifique élevée ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ont été utilisés pour réaliser le processus de dépôt par immersion dans la suspension préparée contenant le catalyseur  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$ . L'objectif principal était d'assurer une adhésion optimale à ces granulés d'alumine.

Avant d'être utilisés, les granulés ont été immergés dans un agent de prétraitement pendant 1 heure, puis séchés à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 h puis calcinés à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air pendant 2 h pour éliminer les impuretés adsorbées, comme réalisé dans l'étude de Wu et al. [236] sur des granulés en céramique.

La solution préparée contenant 25 % de  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$  en masse, 6 % en masse d'additif (2 % de PVA et 4 % de Nyacol), et en ajustant le pH à 4 a été utilisée pour tremper les granulés, au préalable prétraités, séchés et calcinés, pendant environ 1 minute. Après cela, ils ont été retirés et égouttés. Le procédé de dépôt est présenté sur la Figure 66.

Enfin, les granulés enrobés ont ensuite été séchés à l'étuve à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 h, puis calcinés à l'air à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 4 h. Une fine couche de catalyseur a été obtenue à la surface des granulés après calcination.



**Figure 66.** Protocole de dépôt de la suspension sur les granulés d'alumine.

Les traitements thermiques sont essentiels pour renforcer la couche de revêtement humide et la faire adhérer au support. Généralement, le séchage et la calcination sont les deux procédures de traitement thermique mentionnées dans la littérature [244]. Le séchage, qui intervient en premier lieu, est essentiellement destiné à éliminer le diluant de la suspension. Cette opération se déroule à basse température, habituellement à 120 °C, et dure au moins 2 h. D'autre part, l'étape de traitement thermique supplémentaire - à une température plus élevée - sert d'étape de finition pour décomposer complètement les additifs et produire la structure et la morphologie souhaitées de la couche enrobée. Il s'agit d'une étape cruciale pour spécifier l'adhérence et l'uniformité de la couche finale.

## II.B. Test d'adhésion de la couche

Afin de s'assurer que la couche soit déposée sur le granulé, un test d'adhésion a été réalisé en utilisant un bain à ultrasons Branson 3800 (40 kHz et 110 W) en respectant la méthodologie employée par Santos et al. [233]. Les échantillons ont été placés dans un bécher rempli d'éthanol. Puis, ils ont été soumis aux ultrasons pendant 30 min. Les granulés ont ensuite été séchés à 120 °C pendant 30 minutes dans l'étuve. L'adhésion a été contrôlée en mesurant la masse des granulés avant et après le test d'adhésion.

Les charges de matière active pour les différents matériaux ont été déterminées par la formule suivante :

$$\text{Charge} = x = \frac{(mf - mi)}{mi}$$

Avec  $mi$  = masse des granulés avant test d'adhérence et  $mf$  = masse des granulés après test d'adhérence.

### II.B.1. Effet du prétraitement des granulés

L'adhérence de la couche de lavage peut être améliorée par des prétraitements appropriés de la surface du substrat. Une solution d'éthanol, d'acide acétique [236] et une formulation de Nyacol dans de l'eau déminéralisée avec un rapport de volume de 1:4 [245] ont été utilisées afin de comparer l'effet de l'agent de prétraitement sur l'adhésion de la couche à la surface du substrat. Trois lots d'échantillons comprenant chacun 5 granulés ont été immergés dans ces trois différentes solutions pour examiner les effets de l'agent de prétraitement sur la charge de la couche ainsi que son adhérence après le traitement thermique. Les résultats de la moyenne des granulés sont présentés dans le Tableau 31.

L'utilisation d'acide acétique s'est avérée être le prétraitement le plus efficace, permettant d'avoir une charge de 25 % en masse de matériau déposé avant le test d'adhésion. De plus, le

dépôt semble être bien adhérent sur le granulé car seulement 4 % en masse ont été perdus après le test d'adhésion. En fait, l'acide acétique peut éliminer efficacement les impuretés, ce qui permet d'obtenir une surface de substrat beaucoup plus propre. La suspension déposée interagit plus étroitement avec le substrat propre, ce qui augmente l'adhérence de la couche et, par conséquent, réduit le nombre de défaillances d'adhésion. L'élimination de ces impuretés représente une phase importante avant de pouvoir déposer la suspension sur celui-ci. En effet, si la suspension est déposée en présence de ces impuretés alors lors des traitements thermiques, en fonction de la nature de ces dernières, la couche déposée pourrait se détacher par endroits créant ainsi une surface non homogène. Par conséquent, la couche catalytique appliquée pourra interagir plus étroitement avec une surface de granulé propre, ce qui favorisera une meilleure adhésion. En plus, le traitement à l'acide acétique pourrait modifier la rugosité de la surface du substrat, créant ainsi un environnement plus favorable à l'adhérence de la couche [236].

L'action du Nyacol ou de l'éthanol peut être différente, ce qui entraîne des variations dans l'adhérence de la couche. Le prétraitement avec ces 2 agents a entraîné une perte de la masse totale de la couche lors du test d'adhérence.

**Tableau 31.** Effet du prétraitement sur la charge de la couche.

<b>Prétraitement</b>	<b>Charge de la couche avant test d'adhésion (% de masse)</b>	<b>Charge de la couche après test d'adhésion (% de masse)</b>
<b>Acide acétique</b>	25	21
<b>Nyacol</b>	4	Pas de couche adhérent
<b>Ethanol</b>	13	Pas de couche adhérent

### **II.B.2.** Effet de la charge des additifs

L'effet de la modification de la charge des additifs sur l'adhérence a ensuite été étudié. Les granulés ont d'abord été prétraités dans une solution d'acide acétique puis séchés et calcinés à 600 °C pendant 2 h pour éliminer les impuretés adsorbées. Les granulés prétraités ont ensuite été trempés dans les différentes solutions préparées. Les formulations et nomenclatures des différentes suspensions utilisées sont présentées dans le Tableau 32.

**Tableau 32.** Les formulations et nomenclatures des différentes suspensions utilisées.

<b>Nomenclature</b>	<b>Charge du catalyseur (% en masse)</b>	<b>Additifs (% en masse)</b>	<b>pH</b>
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-S1</b>	25	PVA (6 % en masse)	4
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-S2</b>	25	Nyacol (6 % en masse)	4
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-S3</b>	25	PVA (2 % en masse) + Nyacol (4 % en masse)	4
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-S4</b>	25	PVA (1 % en masse) + Nyacol (5 % en masse)	4

Les granulés ainsi obtenus sont ensuite séchés à l'étuve (120 °C) pendant 2 h puis calcinés à 700 °C sous air pendant 4 h, et ensuite soumis à un test d'adhésion. Les effets de la charge des différents additifs sur l'adhésion de la suspension à la surface des granulés sont présentés dans le Tableau 33. Tout d'abord, une perte de masse de la couche significative a été observée lorsque le PVA (Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-S1) ou le Nyacol (Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-S2) uniquement ont été utilisés pour la préparation de la suspension. De plus, lorsque le PVA est utilisé seul, la viscosité est trop élevée, tandis que l'utilisation du Nyacol seul rend la suspension trop liquide. Ceci suggère que la viscosité de la suspension peut être modulée en ajustant la teneur de ces deux additifs. La présence de PVA favorise l'adhésion et la liaison entre les particules du catalyseur. Les chaînes de polymères permettent de disperser les particules de catalyseur et également d'empêcher l'agglomération des particules de la suspension. Au cours du processus de séchage de la couche de matériau déposée, les additifs pourraient former une accroche plus résistante entre les particules et le support, améliorant ainsi l'adhésion [235,246].

Par ailleurs, lorsque la teneur en PVA est élevée (Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-S1), elle génère un grand nombre de pores à l'intérieur de la couche après le traitement thermique. Ces pores peuvent entraîner la formation de fissures à la surface de la couche, ce qui affaiblit considérablement sa cohésion [247].

Par conséquent, la meilleure combinaison pour obtenir une bonne adhérence est celle qui consiste à utiliser 2 % en masse de PVA et 4 % en masse de Nyacol (Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-S3).

**Tableau 33.** Effet des charges des additifs sur la suspension.

Nomenclature	Observations	Charge de la couche avant -après test d'adhésion (% en masse)
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-S1</b>	Suspension trop visqueuse -> difficulté à déposer sur les granulés	-
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-S2</b>	Suspension trop liquide -> Difficulté à coller à la surface des granulés surtout après le test d'adhésion.	18→0
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-S3</b>	Bonne adhérence	25→21
<b>Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-S4</b>	Mauvaise adhérence → une petite quantité de la suspension est restée sur la surface des granulés après traitement thermique	-

Les conditions optimales de préparation ont été obtenues en traitant la surface du substrat avec une solution d'acide acétique, puis en déposant la suspension comprenant 25 % de Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O en masse, 6 % en masse d'additif (2 % de PVA et 4 % de Nyacol en masse), et en ajustant le pH à 4.

Ces conditions ont permis d'obtenir une suspension homogène qui montre une bonne adhérence à la surface du substrat.

### III. Conclusion

Généralement, les paramètres de la suspension (la nature des additifs, le pH, la teneur en solide et la taille des particules) influencent les propriétés de la suspension, ainsi que son adhérence à la surface des substrats.

Dans ce chapitre, l'effet de la teneur des additifs dans la suspension a été évalué ainsi que l'effet du prétraitement des granulés par différentes méthodes. Les conditions optimales de préparation sont obtenues en utilisant une solution d'acide acétique comme agent de prétraitement des granulés, et la préparation d'une suspension contenant 25 % en masse de solide, et un total de 6 % en masse d'additifs : PVA (2 % en masse) et Nyacol (4 % en masse). Ces conditions ont permis d'obtenir une suspension homogène et une charge satisfaisante de la couche après le test d'adhérence. La suspension séchée, broyée, et calcinée à 700 °C a ensuite été caractérisée par plusieurs techniques de caractérisation. L'analyse infrarouge a montré que le PVA est décomposé car aucun pic caractéristique n'a été observé. D'autre part, l'analyse DRX a montré qu'il y a un changement dans le contenu de chaque phase par rapport au Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O.



Cependant, les pourcentages totaux des phases contenant  $Mn^{4+}$  n'ont pas influencé les propriétés catalytiques de manière significative.

Ensuite, il a été évalué pour l'oxydation de l'éthanol, et nous avons obtenu des résultats relativement similaires par rapport au matériau d'origine  $Mn_5CoAl_2-O$ , ce qui indique que l'ajout des différents additifs n'a pas eu d'influence majeure sur les performances catalytiques. Les granulés doivent encore être évalués dans un montage plus approprié.

# Techniques de caractérisation physico-chimiques

Pour déterminer les propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés, plusieurs techniques de caractérisation sont employées. Les propriétés surfaciques, texturales et réductrices sont explorées pour mieux comprendre la performance catalytique des matériaux pour l'oxydation totale de l'éthanol.

## I. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines, d'évaluer la cristallinité et la taille des cristallites.

La diffraction des rayons X repose sur le principe suivant : lorsque des rayons X sont envoyés sur un matériau cristallin, ils sont diffractés par les atomes du réseau cristallin ; le rayon diffracté à l'angle  $\theta$  est alors détecté, et l'intensité du rayonnement est mesurée pour une longueur d'onde donnée.

L'instrument DRX se compose d'une source de rayons X, d'un porte-échantillon et d'un détecteur. Les rayons X sont dirigés sur l'échantillon et le détecteur mesure l'intensité des rayons X diffractés à différents angles.

L'étude des propriétés structurales des échantillons est réalisée sur un diffractomètre Bruker AXS équipé d'une anode de cuivre  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), d'un monochromateur secondaire et d'un détecteur LynxEye pour enregistrer des diffractogrammes de rayons X à température ambiante. En utilisant le programme EVA, les phases cristallines ont été identifiées en comparant les diffractogrammes expérimentaux avec ceux de substances de référence dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data).

L'équation de Debye-Scherrer est couramment utilisée pour estimer la taille moyenne des cristallites (L) dans un matériau à partir des données de DRX :

$$L = K\lambda / (\beta * \cos \theta)$$

Où :

- L est la taille moyenne des cristallites (en nanomètres, nm).

- $K$  est la constante de Scherrer (généralement fixée à 0,9).
- $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X (en angströms, Å).
- $\beta$  est la largeur maximale à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction (en radians).
- $\theta$  est l'angle de Bragg (en degrés).

MAUD (Material Analysis Using Diffraction) est un logiciel gratuit largement utilisé en cristallographie pour l'analyse des données de diffraction. Le processus d'affinement de Rietveld dans MAUD commence par la construction d'un modèle cristallographique initial du matériau à l'étude. Ce modèle comprend les positions atomiques, les paramètres de réseau et d'autres détails de la structure.

L'affinement Rietveld est utilisé pour identifier et quantifier les différentes phases présentes dans un échantillon, même lorsqu'elles coexistent en très faibles quantités. L'affinement est effectué à l'aide du logiciel MAUD qui utilise le modèle initial pour calculer le schéma théorique de diffraction des poudres sur la base des principes cristallographiques fondamentaux.

Pour l'analyse quantitative, une analyse de longue durée est nécessaire pour améliorer la précision et la résolution des résultats. Les mesures sont effectuées dans les plages angulaires de  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$  pour les matériaux séchés et dans les plages de  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$  pour les matériaux calcinés, avec un pas de mesure de  $2\theta = 0,02^\circ$  et une durée d'intégration de 10 s.

Les données DRX obtenues sont converties dans un format spécifique que MAUD peut lire. Ensuite, les fichiers CIF (Crystallographic Information File) qui décrivent la structure cristalline des phases plausibles présentes dans l'échantillon identifiées par le logiciel EVA sont obtenus à l'aide de Materials Project (une base de données en libre accès offrant les propriétés des matériaux). Les fichiers CIF sont ensuite importés dans MAUD et utilisés comme point de départ pour l'affinage.

Le logiciel prend en compte des facteurs tels que la symétrie du cristal et les facteurs de diffusion atomique. MAUD ajuste itérativement les paramètres cristallographiques du modèle initial afin de minimiser l'écart entre le modèle théorique calculé et les données expérimentales. Ce processus de minimisation vise à obtenir la meilleure adéquation entre les diffractogrammes de diffraction observés et calculés.

Le processus d'affinement se poursuit jusqu'à ce qu'il atteigne la convergence, ce qui signifie que les paramètres affinés fournissent une meilleure description de la structure cristalline.

## II. Analyses thermiques (ATD/ATG)

L'analyse thermique est une technique utilisée pour étudier la décomposition d'un matériau en fonction de la température.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure le changement de masse d'un échantillon en fonction de la température. Au cours de l'analyse, l'échantillon est chauffé dans une atmosphère contrôlée (air, azote, etc.) afin d'induire divers changements thermiques, tels que la décomposition, la désorption ou les transitions de phase. Au fur et à mesure que ces événements se produisent, l'échantillon perd ou gagne de la masse, qui est mesurée avec précision par une balance sensible.

L'ATD (analyse thermique différentielle), quant à elle, mesure la différence de température entre un échantillon et un matériau de référence inerte en fonction de la température ou du temps. L'échantillon et le matériau de référence sont soumis au même programme de température contrôlée. Lorsque l'échantillon subit des changements thermiques, tels que des processus endothermiques (absorption de chaleur) ou exothermiques (libération de chaleur), sa température s'écarte de celle de la référence. Cette différence de température, ou signal thermique, est enregistrée en continu tout au long de l'analyse.

Les analyses thermiques (ATD/ATG) sont réalisées sur un SDT Q600 (TA Instrument). L'échantillon (environ 20 mg) et la référence sont placés symétriquement dans des creusets en alumine sur une balance supportée dans un four. Chaque analyse est réalisée avec une montée de température ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) sous un débit d'air de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  dans une gamme de température allant de la température ambiante à  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les données sont traitées à l'aide du programme T.A UNIVERSAL ANALYSIS. Les études thermiques nous permettent de suivre la dégradation thermique des échantillons de type HDL en oxydes mixtes. Elles révèlent également les pertes de masse et permettent donc de connaître si les molécules d'eau et/ou des précurseurs (nitrates, carbonates) utilisés au cours de la synthèse ont bien été éliminés.

## III. Physisorption $\text{N}_2$ (77 K)

La technique permet l'évaluation de diverses caractéristiques texturales des matériaux solides, en particulier les volumes, les tailles et les distributions des pores. Le principe de la physisorption d'azote repose sur l'adsorption de molécules d'azote gazeux par un matériau solide. La physisorption est un type d'adsorption physique, ce qui signifie qu'il n'y a pas de liaison chimique entre les molécules de gaz et la surface.

Lorsqu'un matériau solide est exposé à une atmosphère d'azote gazeux, les molécules d'azote entrent en contact avec la surface. Lorsque la pression de l'azote gazeux augmente, les molécules de gaz commencent à s'adsorber sur la surface. L'isotherme d'adsorption-désorption, qui représente la relation entre la quantité de gaz adsorbée-désorbée et la pression à une température constante, est alors générée.

Les analyses texturales des matériaux ont été réalisées sur un instrument de Micromeritics 3 Flex version 5.03. Au préalable, les matériaux sont prétraités pendant 4 heures à 350°C sous vide pour éliminer les contaminants qui pourraient être présents sur les sites d'adsorption. L'échantillon est ensuite refroidi dans un bain d'azote liquide à -196 °C et analysé par volumétrie, technique qui permet de déterminer le volume d'azote adsorbé par l'intermédiaire d'une mesure de pression dans une enceinte de volume calibré.

La surface est déterminée à l'aide de la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET). L'équation BET permet de calculer la surface spécifique en ajustant l'isotherme d'adsorption expérimentale à un tracé linéaire dans une plage de pression relative spécifique ( $0,05 < P/P^{\circ} < 0,3$ ).

La branche de désorption de l'isotherme d'adsorption-désorption est utilisée pour déterminer la distribution de la taille des pores (rayon des pores 1-100 nm) en utilisant la méthode améliorée de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Cette méthode permet de calculer la distribution de la taille des pores en appliquant l'équation de Kelvin et en supposant des pores cylindriques.

Le volume total des pores est obtenu en intégrant la quantité d'azote adsorbé aux pressions relatives correspondant au remplissage des pores. Le volume d'azote gazeux adsorbé à la pression de saturation ( $P/P^{\circ} = 1$ ) représente le volume total des pores.

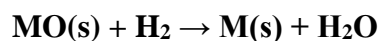
#### IV. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge repose sur le principe de l'interaction de la lumière infrarouge avec l'échantillon, qui provoque des vibrations moléculaires spécifiques. Ces vibrations se traduisent par des bandes caractéristiques dans le spectre infrarouge, fournissant des informations sur la composition chimique des matériaux. L'analyse est effectuée à l'aide d'un système Infrarouge à Transformée de Fourier-Réflectance Totale Atténuée (IRTF-ATR), SPECTRUM BX II de Perkin Elmer. Avant l'analyse, les paramètres de mesure ont été définis, y compris la gamme spectrale (entre 4000 et 500  $\text{cm}^{-1}$ ) et la résolution. Des mesures de fond ont été effectuées pour tenir compte des interférences environnementales et instrumentales. De petites quantités de quelque mg de poudre de catalyseur ont ensuite été placées sur le cristal pour commencer

l'analyse de l'échantillon. Un spectre infrarouge en termes de nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) a ensuite été généré.

## V. Réduction en Température Programmée (RTP)

En présence de métaux de transition, les processus d'oxydation sont souvent régulés par un mécanisme de Mars van Krevelen. Ce processus dépend principalement de la réductibilité des espèces actives et de la mobilité de l'oxygène. Par conséquent, compte tenu de la plage de températures des tests catalytiques concernées, un catalyseur qui donne de bons résultats dans l'oxydation de l'éthanol doit présenter une forte réductibilité. Le principe du RTP- $\text{H}_2$  est basé sur le fait que les oxydes métalliques peuvent subir des réactions de réduction avec l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) selon l'équation suivante :



Au cours de l'analyse, l'oxyde est soumis à un flux d'hydrogène gazeux à des températures croissantes. La quantité de gaz réducteur consommée au cours de ce processus est détectée et enregistrée. Ces données fournissent des indications sur la réductibilité du catalyseur et sur sa capacité à subir des processus d'oxydoréduction au cours des réactions catalytiques.

Les profils RTP ont été acquis à l'aide d'un instrument Micromeritics AutoChem II version 2920. L'échantillon est placé dans un tube de quartz en forme de U et, dans un premier temps, est prétraité. Ensuite, l'échantillon est chauffé de la température ambiante à  $950\text{ }^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  en utilisant une combinaison de gaz qui contient l'agent réducteur (10 % de  $\text{H}_2$  / Ar), s'écoulant à travers l'échantillon à une vitesse de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Un détecteur de conductivité thermique TCD détecte le signal associé à la consommation de  $\text{H}_2$ . Le TCD détecte les changements de conductivité thermique résultant de la conversion de  $\text{H}_2$  en d'autres produits au cours du processus de réduction. En surveillant ces changements, l'instrument quantifie la quantité de  $\text{H}_2$  consommée par le catalyseur à différentes températures. Le profil de consommation d'hydrogène reflète la réactivité et le comportement redox du catalyseur, ce qui est essentiel pour comprendre ses performances dans l'oxydation de l'éthanol et d'autres processus catalytiques.

## VI. Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX)

En spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X, un échantillon, maintenu sous un ultra haut vide, est irradié par un faisceau de rayons X, entraînant l'émission de photoélectrons. L'énergie cinétique (en électronvolt, eV) de ces électrons, issus de tous les éléments présents à la surface, est mesurée avec une précision de l'ordre de  $0,2\text{ eV}$ . La profondeur d'analyse varie

de 1 à 10 nm. La forme et la position des pics obtenus dépendent de l'état chimique des éléments. Les aires des pics, normalisées sur base des paramètres d'acquisition et corrigées avec les facteurs relatifs de sensibilité, permettent de calculer les fractions molaires de chacun des éléments avec une limite de détection inférieure à 1 %. L'analyse détaillée de pics enregistrés avec une haute résolution en énergie permet l'étude qualitative et quantitative des fonctions chimiques.

Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre de photoélectrons SSX 100/206 provenant de Surface Science Instruments (USA) équipé d'une source Al RX micro-focalisée et monochromatisée (alimentée à 20 mA et 10 kV), d'une lentille avec une ouverture d'angle de 30°, d'un analyseur hémisphérique et d'un détecteur à microcanaux. Les échantillons en poudre ont été pressés dans de petites cupules en inox d'un diamètre de 4 mm puis disposés dans un porte-échantillon carrousel conducteur en céramique. La pression résiduelle dans la chambre d'analyse était d'environ  $10^{-6}$  Pa. L'angle entre la normale à la surface et l'axe de la lentille d'entrée de l'analyseur était de 55°. La zone analysée était d'environ 1,4 mm<sup>2</sup> et l'énergie de passage était fixée à 150 eV. Dans ces conditions, la largeur à mi-hauteur (FWHM) du photo-pic Au 4f<sub>7/2</sub> mesurée sur un échantillon standard d'or nettoyé était d'environ 1,56 eV. Un canon à électron réglé à 10 eV et une grille de nickel placée 3 mm au-dessus de la surface de l'échantillon ont été utilisés pour stabiliser la charge. La composante C-(C,H) du pic C 1s du carbone a été définie à 284,58 eV pour fixer l'échelle en énergie de liaison. Le traitement des données a été réalisé avec le programme CasaXPS (Casa Software Ltd, UK). Certains spectres ont été décomposés grâce au programme (ajustement par la méthode des moindres carrés) avec un modèle de produit de fonction Gaussienne et Lorentzienne après soustraction d'une ligne de base non-linéaire. Les fractions molaires ont été calculées en utilisant les aires des pics normalisés sur la base des paramètres d'acquisition et des facteurs de sensibilités fournis par le fabricant.

# Conclusion générale

---

Les composés organiques volatils (COV) comptent parmi les polluants atmosphériques les plus courants émis par les cheminées industrielles et ont un impact considérable sur la qualité de l'air et la santé humaine. Il est donc essentiel de développer des stratégies efficaces pour les éliminer. Parmi les différentes techniques de traitement, l'oxydation catalytique est une technologie prometteuse pour transformer les COV en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  à basse température ( $<600$  °C). L'objectif de cette thèse est de développer des matériaux catalytiques efficaces capables de décomposer complètement un COV oxygéné en  $\text{CO}_2$  à basse température.

Tout d'abord, une série de composés  $\text{Mn}_x\text{Co}_{6-x}\text{Al}_2$  ( $0 \leq x \leq 6$ ) à teneur variable en manganèse a été préparée par la méthode de co-précipitation via la voie Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL). La caractérisation de ces matériaux, notamment par diffraction des rayons X et spectroscopie Infrarouge, a confirmé l'efficacité de la technique de synthèse avec la présence de la phase HDL souhaitée. Le traitement thermique ultérieur des précurseurs HDL dans l'air à  $500$  °C a conduit à la formation d'oxydes mixtes appropriés. La modification de la teneur en manganèse a eu un impact substantiel sur la réductibilité de la surface, la porosité et la composition de la surface des oxydes produits, ce qui pourrait influencer les performances d'oxydation des COV. Notamment, l'augmentation de la teneur en manganèse, spécifiquement pour le  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$ , a entraîné une fraction plus élevée de phases  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  observées par l'affinement de Rietveld, toutes deux renferment  $\text{Mn}^{4+}$ , ainsi que la formation de la phase  $\text{Mn}_2\text{CoO}_4$ , indiquant une forte synergie entre les deux métaux. Les résultats RTP- $\text{H}_2$  ont également révélé que les matériaux  $\text{Mn}_x\text{Co}_{6-x}\text{Al}_2\text{-O}$  à forte teneur en manganèse présentaient une meilleure réductibilité, liée à l'existence d'un plus grand nombre d'espèces  $\text{Mn}^{4+}$ . De plus, les études SPX ont révélé l'existence de  $\text{Mn}^{4+}$  en surface, favorisée par la présence des phases  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ .

La performance catalytique des oxydes  $\text{Mn}_x\text{Co}_{6-x}\text{Al}_2\text{-O}$  pour l'oxydation de l'éthanol, molécule modèle des COVs oxygénés, a ensuite été examinée. Une meilleure performance à basse température a été observée pour les oxydes ayant une réductibilité de surface plus élevée, associée à une teneur plus élevée en  $\text{Mn}^{4+}$  et à une plus grande synergie Mn/Co, traduite par une plus grande présence de la phase  $\text{Mn}_2\text{CoO}_4$ . Dans la série de catalyseurs étudié,  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$  s'est avéré être le catalyseur le plus prometteur, permettant la conversion complète de l'éthanol en  $\text{CO}_2$  à une température basse de  $162$  °C. Des tests comparatifs avec un catalyseur



commercial à base de métaux nobles (0,5 % Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont mis en évidence l'activité supérieure de Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O. En outre, une comparaison des performances catalytiques de l'oxyde mixte Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O avec des oxydes simples (MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a montré l'avantage de synthétiser des matériaux avec une combinaison de métaux par la méthode HDL. Enfin, les matériaux Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O et Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O ont été étudiés pour leur capacité à oxyder un mélange binaire éthanol/ACO. L'ajout d'acétaldéhyde au flux de réaction a inhibé l'oxydation de l'éthanol. Ces résultats indiquent une compétition pour les sites d'adsorption et les oxygènes de surface. Cependant, l'oxydation totale du mélange a eu lieu à basse température (< 200 °C).

Une étude sur l'impact des conditions de synthèse a ensuite été réalisée suite à la présence de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> provenant de l'oxydation de la phase Mn(OH)<sub>2</sub> par l'oxygène dissous dans le précurseur Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-HDL et dans l'oxyde résultant, ce qui entrave l'activité catalytique dans l'oxydation de l'éthanol. Pour remédier à cette limitation, nous avons opté pour la synthèse du matériau Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub> sous atmosphère inerte, visant à éliminer la phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non désirée. En outre, nous avons également choisi de synthétiser le matériau présentant la meilleure performance pour l'oxydation de l'éthanol, Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O, également sous atmosphère inerte. Ceci nous a permis d'étudier les effets de cette méthode de synthèse sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques des solides. Les caractérisations physico-chimiques du matériau Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-HDL ont révélé des changements considérables dans la composition des phases par rapport au matériau Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-HDL. La formation de la phase HDL a été favorisée, et la phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a été évitée. Cependant, aucun changement significatif n'a été observé dans le cas du Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-HDL. Les solides ont ensuite été traités sous air et sous un environnement inerte. Les oxydes résultants ont été caractérisés à l'aide de diverses techniques avant d'être évalués pour l'oxydation de l'éthanol seul et en mélange avec l'acétaldéhyde. Les différences d'activité catalytique détectées peuvent s'expliquer par des variations dans les facteurs structuraux et texturaux. L'activité la plus faible a été observée en présence des solides traités à l'azote Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> et Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O. Notamment, l'oxyde ternaire Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O n'a montré aucune différence d'activité catalytique par rapport à Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O dans l'oxydation de l'éthanol seul et en mélange. Les études RTP ont confirmé ces résultats, révélant une consommation d'hydrogène similaire à basse température correspondant aux espèces Mn<sup>4+</sup>. L'analyse par raffinement de Rietveld a démontré que l'activité catalytique de Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O est liée à une proportion significative de phases MnO<sub>2</sub> et Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> contenant des espèces Mn<sup>4+</sup>, tandis que Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O présentait une proportion élevée de la phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les catalyseurs Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O et Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O, ainsi que Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O ont démontré une activité catalytique presque

équivalente avec une oxydation complète de l'éthanol (seul et en mélange). Ces résultats, soulignent l'impact de la méthode de synthèse sur la performance catalytique des matériaux, offrant des perspectives prometteuses pour l'optimisation des catalyseurs dans le contexte de l'oxydation de l'éthanol.

En outre, le matériau  $Mn_5CoAl_2-O$  choisi a été testé pour le dépôt sur un support d'alumine. L'effet de la teneur en additifs dans la suspension, ainsi que l'effet du prétraitement des granulés par différentes méthodes ont été évalués. Les conditions optimales de préparation sont obtenues en prétraitant les granulés avec une solution d'acide acétique et en préparant une suspension comprenant 25 % en masse de solide et un total de 6 % en masse d'additifs : PVA (2 % en masse) et Nyacol (4 % en masse). Après le test d'adhérence, ces conditions ont permis d'obtenir une suspension uniforme et une charge de couche adéquate de 21 % en masse. La suspension a ensuite été séchée, broyée et calcinée à 700 °C avant d'être caractérisée par diverses techniques. Le matériau a ensuite été évalué pour l'oxydation de l'éthanol, et les résultats étaient comparables à ceux du matériau  $Mn_5CoAl_2-O$  d'origine. Cette étude confirme que l'ajout des différents additifs permettant la mise en forme des matériaux optimisés pour des applications à plus grande échelle n'a pas eu d'effet significatif sur la performance catalytique.

Afin de mieux comprendre l'influence de l'ajout de manganèse et des conditions de synthèse sur les différentes propriétés des oxydes mises en jeu lors de cette réaction, une étude plus approfondie sur les espèces actives d'oxygène impliquées dans les réactions d'oxydation peut être obtenue par la désorption en température programmée d'oxygène (DTP-O<sub>2</sub>). La résonance paramagnétique électronique (RPE) pourrait également être utilisée pour fournir davantage d'informations sur l'état d'oxydation et l'environnement de coordination des ions métalliques.

Il serait également intéressant de réaliser des spectroscopies DRIFT in situ, pour observer les espèces intermédiaires et vérifier le mécanisme d'oxydation de l'éthanol et de l'acétaldéhyde seul et en mélange, afin de mieux expliquer les résultats obtenus.

Il serait de plus important d'étudier l'efficacité des catalyseurs pour l'oxydation d'un mélange industriel afin d'être plus proche des conditions réelles. Ainsi, il serait intéressant de déposer le catalyseur sur un support plus large, comme les mousses par exemple, et de les tester dans un réacteur approprié.

Au global, les résultats obtenus dans nos différentes études contribuent au domaine de la dépollution de l'air. Ils nous permettent également d'optimiser la synthèse de l'HDL et de passer à une plus grande échelle pour des applications industrielles.

## References bibliographiques

---

- [1] “Volatile Organic Compounds in the Atmosphere | Wiley Online Books.” Accessed: Feb. 05, 2023. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470988657>
- [2] *Directive 1999/13/CE du Conseil relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l’utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations.*
- [3] “Directive 2004/42/CE du Parlement européen et du Conseil relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l’utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules, et modifiant la directive 1999/13/CE - Légifrance.” Accessed: Sep. 30, 2021. [Online]. Available: <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000000702730>
- [4] *Directive 2008/50/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l’air ambiant et un air pur pour l’Europe.*
- [5] L. P. Region, “Les composés organiques volatils (COV),” L’Institut Paris Region. Accessed: Jul. 08, 2021. [Online]. Available: <https://www.ors-idf.org/nos-travaux/publications/les-composes-organiques-volatils-cov/>
- [6] X. Zhou, X. Zhou, C. Wang, and H. Zhou, “Environmental and human health impacts of volatile organic compounds: A perspective review,” *Chemosphere*, vol. 313, p. 137489, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137489.
- [7] S. M. Duncan, K. G. Sexton, and B. J. Turpin, “Oxygenated VOCs, aqueous chemistry, and potential impacts on residential indoor air composition,” *Indoor Air*, vol. 28, no. 1, pp. 198–212, 2018, doi: 10.1111/ina.12422.
- [8] S. Bandehali, T. Miri, H. Onyeaka, and P. Kumar, “Current State of Indoor Air Phytoremediation Using Potted Plants and Green Walls,” *Atmosphere*, vol. 12, no. 4, Art. no. 4, Apr. 2021, doi: 10.3390/atmos12040473.
- [9] O. US EPA, “EPA’s Report on the Environment (ROE).” Accessed: Sep. 15, 2022. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/report-environment>
- [10] CITEPA, “Gaz à effet de serre et polluants atmosphériques Bilan des émissions en France de 1990 à 2020,” RAPPORT NATIONAL D’INVENTAIRE / FORMAT SECTEN.
- [11] “Directive (EU) 2016/2284 du Parlement européen et du Conseil du 14 décembre 2016 concernant la réduction des émissions nationales de certains polluants atmosphériques,

- modifiant la directive 2003/35/CE et abrogeant la directive 2001/81/CE (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE ) - Légifrance." Accessed: Sep. 30, 2021. [Online]. Available: <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000035464615>
- [12] DREAL Hauts-de-France, "L'inspection des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) industrielles en Hauts-de-France : une mission de protection des populations et de l'environnement," Bilan d'activités annuel 2018, 2018.
- [13] J. Roukos, V. Riffault, N. Locoge, and H. Plaisance, "VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations," *Environmental Pollution*, vol. 157, no. 11, pp. 3001–3009, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.envpol.2009.05.059.
- [14] *Directive 2001/81/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on national emission ceilings for certain atmospheric pollutants*, vol. OJ L. 2001. Accessed: Jul. 08, 2021. [Online]. Available: <http://data.europa.eu/eli/dir/2001/81/oj/eng>
- [15] "Quel cadre réglementaire pour les COV ?," ADEME. Accessed: Sep. 09, 2021. [Online]. Available: <https://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/composes-organiques-volatils-cov/cadre-reglementaire-cov>
- [16] O. Koeta, "Removal of pollutants by cold plasmas and association to catalysis : acetaldehyde and phenol," Jul. 2015.
- [17] "Définition, sources d'émission et impacts – Ademe," Agence de la transition écologique. Accessed: Feb. 05, 2023. [Online]. Available: <https://expertises.ademe.fr/professionnels/entreprises/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/composes-organiques-volatils-cov/definition-sources-demission-impacts>
- [18] P. Le Cloirec, *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement*.
- [19] F. I. Khan and A. Kr. Ghoshal, "Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 13, no. 6, pp. 527–545, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0950-4230(00)00007-3.
- [20] P. Kuśtrowski, A. Rokicińska, and T. Kondratowicz, "Abatement of Volatile Organic Compounds Emission as a Target for Various Human Activities Including Energy Production," Elsevier, 2018, pp. 385–419. doi: 10.1016/bs.adioch.2018.05.004.
- [21] "COV (composés organiques volatils)," Techniques de l'Ingénieur. Accessed: Feb. 05, 2023. [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base->

- documentaire/environnement-securite-th5/traitements-de-l-air-42600210/cov-composes-organiques-volatils-g1835/
- [22] M. Gao, M. Mao, J. Shi, Y. Liu, Q. Chen, and J. Li, “A review of the treatment techniques of VOC,” *Applied Mathematics and Nonlinear Sciences*, 2022, Accessed: Aug. 10, 2023. [Online]. Available: <https://www.semanticscholar.org/paper/A-review-of-the-treatment-techniques-of-VOC-Gao-Mao/2e4afabc37db62c0d0f122dd9221e57383e2c005>
- [23] C. Yang *et al.*, “Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 370, pp. 1128–1153, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.03.232.
- [24] G. Gan, S. Fan, X. Li, Z. Zhang, and Z. Hao, “Adsorption and membrane separation for removal and recovery of volatile organic compounds,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 123, pp. 96–115, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.jes.2022.02.006.
- [25] A. Aizpuru, “Bio-filtering of a VOC mixture; Biofiltration d’un melange de COV,” Apr. 2001, Accessed: Sep. 17, 2021. [Online]. Available: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20580223>
- [26] S. Marsteau, “Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail,” Institut national de recherche et de sécurité.
- [27] “Reduction of NMVOC emissions - TFTEI.” Accessed: Oct. 01, 2021. [Online]. Available: <http://tftei.citepa.org/en/industrial-sources/reduction-of-nmvoc-emissions#general-approaches-to-reduce-vocs-emissions>
- [28] “Des solutions pour maîtriser vos émissions de COV,” ADEME. Accessed: Oct. 01, 2021. [Online]. Available: <https://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/composes-organiques-volatils-cov/solutions-maitriser-emissions-cov>
- [29] “<https://www.inrs.fr>.”
- [30] A. Rokicińska *et al.*, “Cobalt-containing BEA zeolite for catalytic combustion of toluene,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 212, pp. 59–67, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.04.067.
- [31] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J. Blin, L. Gigot, and B. Su, “Complete benzene oxidation over gold-vanadia catalysts supported on nanostructured mesoporous titania and zirconia,” 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00534-3.
- [32] M. Hosseini, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukais, Z. Hadj-Sadok, and B.-L. Su, “Total oxidation of VOCs on Pd and/or Au supported on TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> followed by ‘operando’

- DRIFT,” *Comptes Rendus Chimie - C R CHIM*, vol. 12, pp. 654–659, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.crci.2008.09.032.
- [33] Z. Abbasi, M. Haghighi, E. Fatehifar, and S. Saedy, “Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for total oxidation of VOCs,” *Journal of hazardous materials*, vol. 186, pp. 1445–54, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.034.
- [34] H.-S. Kim, T. W. Kim, H. Koh, S. H. Lee, and B. Min, “Complete benzene oxidation over Pt-Pd bimetal catalyst supported on  $\gamma$ -alumina: influence of Pt-Pd ratio on the catalytic activity,” 2005, doi: 10.1016/J.APCATA.2004.02.027.
- [35] T. Ataloglou, J. Vakros, K. Bourikas, C. Fountzoula, C. Kordulis, and A. Lycourghiotis, “Influence of the preparation method on the structure–activity of cobalt oxide catalysts supported on alumina for complete benzene oxidation,” *Applied Catalysis B Environmental*, vol. 57, pp. 299–312, May 2005, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.11.010.
- [36] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano, and A. Pistone, “Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 43–49, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00127-3.
- [37] L. F. Liotta, “Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 100, no. 3, pp. 403–412, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.08.023.
- [38] J. Colman Lerner, M. Peluso, J. Sambeth, and H. Thomas, “Volatile organic compound removal over bentonite-supported Pt, Mn and Pt/Mn monolithic catalysts,” *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 108, Apr. 2013, doi: 10.1007/s11144-012-0525-2.
- [39] G. Centi, “Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emissions,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 173, no. 1, pp. 287–312, Sep. 2001, doi: 10.1016/S1381-1169(01)00155-8.
- [40] H. Kwon *et al.*, “Carbon Monoxide as a Promoter of Atomically Dispersed Platinum Catalyst in Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, Nov. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b09211.
- [41] N. R. E. Radwan, M. S. El-Shall, and H. M. A. Hassan, “Synthesis and characterization of nanoparticle Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO and NiO catalysts prepared by physical and chemical methods to minimize air pollution,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 331, pp. 8–18, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.07.005.

- [42] S. M. Saqer, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, "Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 103, no. 3, pp. 275–286, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.01.001.
- [43] H. Rajesh and U. S. Ozkan, "Complete oxidation of ethanol, acetaldehyde and ethanol/methanol mixtures over copper oxide and copper-chromium oxide catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 8, pp. 1622–1630, Aug. 1993, doi: 10.1021/ie00020a013.
- [44] H. Dib, R. El Khawaja, G. Rochard, C. Poupin, S. Siffert, and R. Cousin, "CuAlCe Oxides Issued from Layered Double Hydroxide Precursors for Ethanol and Toluene Total Oxidation," *Catalysts*, vol. 10, p. 870, Aug. 2020, doi: 10.3390/catal10080870.
- [45] S. C. Kim, "The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 91, no. 1, pp. 285–299, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0304-3894(01)00396-X.
- [46] B. Solsona, T. E. Davies, T. Garcia, I. Vázquez, A. Dejoz, and S. H. Taylor, "Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 84, no. 1, pp. 176–184, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.03.021.
- [47] Z.-Y. Tian, P. Ngamou, V. Vannier, and K. Kohse-Höinghaus, "Catalytic oxidation of VOCs over mixed Co-Mn oxides," *Applied Catalysis B Environmental*, vol. 117, May 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.01.013.
- [48] E. Genty, R. Cousin, S. Capelle, and S. Siffert, "Influence of Gold on Hydrotalcite-like Compound Catalysts for Toluene and CO Total Oxidation," *Catalysts*, vol. 3, no. 4, Art. no. 4, Dec. 2013, doi: 10.3390/catal3040966.
- [49] J. Brunet *et al.*, "Co-Al-Ce Mixed Oxide Materials Prepared by Hydrotalcite Way for VOCs Total Oxidation in Micro- and Semi-Pilot Scale," *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, no. 2, pp. 188–193, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.matpr.2016.01.055.
- [50] E. Genty *et al.*, "Co-Al Mixed Oxides Prepared via LDH Route Using Microwaves or Ultrasound: Application for Catalytic Toluene Total Oxidation," *Catalysts*, vol. 5, pp. 851–867, Jun. 2015, doi: 10.3390/catal5020851.
- [51] M. Baldi, V. S. Escribano, J. M. G. Amores, F. Milella, and G. Busca, "Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 17, no. 3, pp. L175–L182, Jul. 1998, doi: 10.1016/S0926-3373(98)00013-7.

- [52] G. S. Pozan, "Effect of support on the catalytic activity of manganese oxide catalyts for toluene combustion," *J Hazard Mater*, vol. 221–222, pp. 124–130, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.022.
- [53] N. Thanh Binh *et al.*, "Synthesis and investigation of activity of nano-spinels MeCo 2O4 (Me: Mn, Ni, Cu) for total oxidation of toluene," *Chimica Oggi/Chemistry Today*, vol. 31, pp. 51–54, Jul. 2013.
- [54] E. Genty, R. Cousin, C. Gennequin, S. Capelle, and S. Siffert, "Catalytic Oxidation of Toluene and CO over Nanocatalysts Derived from Hydrotalcite-Like Compounds (X<sub>62</sub>+Al<sub>23</sub>): Effect of the Bivalent Cation," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2012, pp. 2802–2811, Jun. 2012, doi: 10.1002/ejic.201101236.
- [55] S. S. T. Bastos, J. J. M. Órfão, M. M. A. Freitas, M. F. R. Pereira, and J. L. Figueiredo, "Manganese oxide catalyts synthesized by exotemplating for the total oxidation of ethanol," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 93, no. 1, pp. 30–37, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.09.009.
- [56] S. Dey and V. V. Praveen Kumar, "The performance of highly active manganese oxide catalyts for ambient conditions carbon monoxide oxidation," *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 3, p. 100012, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.crgsc.2020.100012.
- [57] L. Lamaita, M. A. Peluso, J. E. Sambeth, and H. J. Thomas, "Synthesis and characterization of manganese oxides employed in VOCs abatement," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 61, no. 1, pp. 114–119, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.03.014.
- [58] A. Ruiz Puigdollers, P. Schlexer, S. Tosoni, and G. Pacchioni, "Increasing Oxide Reducibility: The Role of Metal/Oxide Interfaces in the Formation of Oxygen Vacancies," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 10, pp. 6493–6513, Oct. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01913.
- [59] G. Mitran, S. Chen, and D.-K. Seo, "Role of oxygen vacancies and Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> ratio in oxidation and dry reforming over cobalt-manganese spinel oxides," *Molecular Catalysis*, vol. 483, p. 110704, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.mcat.2019.110704.
- [60] J. Zhao, Y. Wang, X. Lou, K. Li, Z. Li, and W. Huang, "Effects of adding Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the crystal structure of TiO<sub>2</sub> and the performance of Pd-based catalyts supported on the composite for the total oxidation of ethanol," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 405, pp. 395–399, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.ica.2013.06.028.



- [61] J. Zhu *et al.*, “Al-doped TiO<sub>2</sub> mesoporous material supported Pd with enhanced catalytic activity for complete oxidation of ethanol,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 248, pp. 142–149, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.jssc.2017.01.028.
- [62] R. W. McCabe and P. J. Mitchell, “Reactions of ethanol and acetaldehyde over noble metal and metal oxide catalysts,” *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 23, no. 2, pp. 196–202, Jun. 1984, doi: 10.1021/i300014a003.
- [63] K. Rintramee, K. Föttinger, G. Rupprechter, and J. Wittayakun, “Ethanol adsorption and oxidation on bimetallic catalysts containing platinum and base metal oxide supported on MCM-41,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 115–116, pp. 225–235, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.11.050.
- [64] P. Topka, L. Kaluža, and J. Gaálová, “Total oxidation of ethanol and toluene over ceria—zirconia supported platinum catalysts,” *Chemical Papers*, vol. 70, no. 7, pp. 898–906, Jul. 2016, doi: 10.1515/chempap-2016-0028.
- [65] M. Peluso, J. Sambeth, and H. Thomas, “Complete oxidation of ethanol over MnO<sub>x</sub>,” *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 80, pp. 241–248, Nov. 2003, doi: 10.1023/B:REAC.0000006131.04973.d0.
- [66] K. Jiráťová, F. Kovanda, J. Ludvíková, J. Balabánová, and J. Klempa, “Total oxidation of ethanol over layered double hydroxide-related mixed oxide catalysts: Effect of cation composition,” *Catalysis Today*, vol. 277, pp. 61–67, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.10.036.
- [67] J. Ludvíková, K. Jiráťová, J. Klempa, V. Boehmová, and L. Obalová, “Titania supported Co–Mn–Al oxide catalysts in total oxidation of ethanol,” *Catalysis Today*, vol. 179, no. 1, pp. 164–169, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.cattod.2011.06.032.
- [68] J. Li, R. Wang, and J. Hao, “Role of Lattice Oxygen and Lewis Acid on Ethanol Oxidation over OMS-2 Catalyst,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 23, pp. 10544–10550, Jun. 2010, doi: 10.1021/jp102779u.
- [69] K. Jiráťová, J. Mikulová, J. Klempa, T. Grygar, Z. Bastl, and F. Kovanda, “Modification of Co–Mn–Al mixed oxide with potassium and its effect on deep oxidation of VOC,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 361, no. 1, pp. 106–116, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.04.004.
- [70] M. R. Morales, B. P. Barbero, and L. E. Cadús, “Evaluation and characterization of Mn–Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: Influence of copper content,” *Fuel*, vol. 87, no. 7, pp. 1177–1186, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2007.07.015.

- [71] F. N. Agüero, B. P. Barbero, L. Gambaro, and L. E. Cadús, "Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 91, no. 1, pp. 108–112, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.05.012.
- [72] V. P. Santos, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, and J. L. Figueiredo, "Mixture effects during the oxidation of toluene, ethyl acetate and ethanol over a cryptomelane catalyst," *J Hazard Mater*, vol. 185, no. 2–3, pp. 1236–1240, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.036.
- [73] D. Delimaris and T. Ioannides, "VOC oxidation over MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a combustion method," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 84, no. 1, pp. 303–312, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.04.006.
- [74] S. C. Kim and W. G. Shim, "Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 98, no. 3, Art. no. 3, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.027.
- [75] V. P. Santos, S. A. C. Carabineiro, P. B. Tavares, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, and J. L. Figueiredo, "Oxidation of CO, ethanol and toluene over TiO<sub>2</sub> supported noble metal catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, no. 1, pp. 198–205, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.06.020.
- [76] J. Brunet *et al.*, "The CoAlCeO Mixed Oxide: An Alternative to Palladium-Based Catalysts for Total Oxidation of Industrial VOCs," *Catalysts*, vol. 8, no. 2, Art. no. 2, Feb. 2018, doi: 10.3390/catal8020064.
- [77] A. A. Barresi and G. Baldi, "Deep Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbon Mixtures: Reciprocal Inhibition Effects and Kinetics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, no. 12, pp. 2964–2974, Dec. 1994, doi: 10.1021/ie00036a011.
- [78] C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Patisson, and Z. Hao, "Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources," *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 7, pp. 4471–4568, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00408.
- [79] G. Rochard, L. Olivet, M. Tannous, C. Poupin, S. Siffert, and R. Cousin, "Recent Advances in the Catalytic Treatment of Volatile Organic Compounds: A Review Based on the Mixture Effect," *Catalysts*, vol. 11, Oct. 2021, doi: 10.3390/catal11101218.
- [80] L. Zhang, J. Zhu, X. Jiang, D. G. Evans, and F. Li, "Influence of nature of precursors on the formation and structure of Cu–Ni–Cr mixed oxides from layered double hydroxides,"

- Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, no. 8, pp. 1678–1686, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.jpacs.2006.03.002.
- [81] N. Julianti, T. Wardani, I. Gunardi, and A. Roesyadi, “Effect of Calcination at Synthesis of Mg-Al Hydrotalcite Using co-Precipitation Method,” *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, vol. 6, pp. 7–13, Jan. 2017, doi: 10.21776/ub.jpacr.2017.006.01.280.
- [82] U. Sikander, S. Sufian, and M. A. Salam, “A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 31, pp. 19851–19868, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.06.089.
- [83] A. Sampieri, G. Fetter, H. Pfeiffer, and P. Bosch, “Carbonate phobic (Zn,Mn)-Al hydrotalcite-like compounds,” *Solid State Sciences*, vol. 9, no. 5, pp. 394–403, May 2007, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.03.014.
- [84] T. Vulic, A. Reitzmann, J. Ranogajec, and R. Marinkovic-Neducin, “The influence of synthesis method and Mg–Al–Fe content on the thermal stability of layered double hydroxides,” *J Therm Anal Calorim*, vol. 110, no. 1, pp. 227–233, Oct. 2012, doi: 10.1007/s10973-012-2230-9.
- [85] A. A. A. Ahmed, Z. A. Talib, M. Z. bin Hussein, and A. Zakaria, “Zn–Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 191, pp. 271–278, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.jssc.2012.03.013.
- [86] G. Mishra, B. Dash, and S. Pandey, “Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials,” *Applied Clay Science*, vol. 153, pp. 172–186, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.clay.2017.12.021.
- [87] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, “Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.,” *Catalysis Today*, vol. 11, no. 2, pp. 173–301, Dec. 1991, doi: 10.1016/0920-5861(91)80068-K.
- [88] D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux, and G. Busca, “Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 15, no. 16, Art. no. 16, 2009, doi: 10.1002/chem.200900060.
- [89] M. Peluso, J. Sambeth, and H. Thomas, “Complete oxidation of ethanol over MnOx,” *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 80, pp. 241–248, Nov. 2003, doi: 10.1023/B:REAC.0000006131.04973.d0.

- [90] J. Ludvíková, K. Jirátová, J. Klempa, V. Boehmová, and L. Obalová, “Titania supported Co–Mn–Al oxide catalysts in total oxidation of ethanol,” *Catalysis Today*, vol. 179, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.cattod.2011.06.032.
- [91] J. Samuel P, S. R. Yashas, and S. H.P, “Fundamentals, synthesis, characterization and environmental applications of layered double hydroxides: a review,” *Environmental Chemistry Letters*, vol. 19, Feb. 2021, doi: 10.1007/s10311-021-01200-3.
- [92] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, and R. Vivani, “New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 1998, no. 10, pp. 1439–1446, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1099-0682(199810)1998:10<1439::AID-EJIC1439>3.0.CO;2-1.
- [93] T. Lopez *et al.*, “Synthesis and Characterization of Sol–Gel Hydrotalcites. Structure and Texture,” *Langmuir*, vol. 12, no. 1, pp. 189–192, Jan. 1996, doi: 10.1021/la940703s.
- [94] Z. Gao, K. Sasaki, and X. Qiu, “Structural Memory Effect of Mg–Al and Zn–Al layered Double Hydroxides in the Presence of Different Natural Humic Acids: Process and Mechanism,” *Langmuir*, vol. 34, no. 19, pp. 5386–5395, May 2018, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b00059.
- [95] G. Mishra, B. Dash, and S. Pandey, “Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials,” *Applied Clay Science*, vol. 153, pp. 172–186, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.clay.2017.12.021.
- [96] F. L. Theiss, G. A. Ayoko, and R. L. Frost, “Synthesis of layered double hydroxides containing Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> layer cations by co-precipitation methods—A review,” *Applied Surface Science*, vol. 383, pp. 200–213, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.150.
- [97] O. Sanz, F. Javier Echave, M. Sánchez, A. Monzón, and M. Montes, “Aluminium foams as structured supports for volatile organic compounds (VOCs) oxidation,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 340, no. 1, pp. 125–132, May 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2008.02.007.
- [98] V. Palma, C. Ruocco, M. Cortese, and M. Martino, “Recent Advances in Structured Catalysts Preparation and Use in Water-Gas Shift Reaction,” *Catalysts*, vol. 9, no. 12, Art. no. 12, Dec. 2019, doi: 10.3390/catal9120991.
- [99] J. Noyen, S. Mullens, F. Snijckers, and J. Luyten, *Catalyst Design With Porous Functional Structures*, vol. 154. 2011, p. 102. doi: 10.2495/CHEM110101.

- [100] T. Boger, "Monolithic Catalysts for the Chemical Industry," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, Mar. 2004, doi: 10.1021/ie030730q.
- [101] S. Ivanova, A. Perez, M. Centeno, and J. Odriozola, "Chapter 9. Structured Catalysts for Volatile Organic Compound Removal," in *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis for Remediation and Environmental Concerns*, 2013, pp. 233–256. doi: 10.1016/B978-0-444-53870-3.00009-5.
- [102] F. Lali, G. Böttcher, P.-M. Schöneich, S. Haase, S. Hempel, and R. Lange, "Preparation and characterization of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on aluminum foam supports for multiphase hydrogenation reactions in rotating foam reactors," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 94, pp. 365–374, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.cherd.2014.08.012.
- [103] C. Cristiani *et al.*, "Activation of metallic open-cell foams via washcoat deposition of Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for steam reforming reaction," *Catalysis Today*, vol. 197, no. 1, pp. 256–264, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.cattod.2012.09.003.
- [104] A. Kołodziej, "Optimization of structured catalyst carriers for VOC combustion," *Catalysis Today*, vol. 105, pp. 378–384, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.06.029.
- [105] M. Campanati, G. Fornasari, and A. Vaccari, "Fundamentals in the Preparation of Heterogeneous Catalysts," *Catalysis Today*, vol. 77, pp. 299–314, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00375-9.
- [106] V. Meille, "Review on Methods to Deposit Catalysts on Structured Surfaces," *Applied Catalysis A-general - APPL CATAL A-GEN*, vol. 315, pp. 1–17, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.08.031.
- [107] S. Mehla, J. Das, D. Jampaiah, S. Periasamy, A. Nafady, and S. K. Bhargava, "Recent advances in preparation methods for catalytic thin films and coatings," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 14, pp. 3582–3602, Jul. 2019, doi: 10.1039/C9CY00518H.
- [108] W. E. Windes, J. Zimmerman, and I. E. Reimanis, "Electrophoretic deposition applied to thick metal–ceramic coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 157, no. 2, pp. 267–273, Aug. 2002, doi: 10.1016/S0257-8972(02)00163-9.
- [109] S. Djokić, N. Nikolić, P. Živković, K. Popov, and N. Djokić, "Electrodeposition and Electroless Deposition of Metallic Powders: A Comparison," *ECS Trans.*, vol. 33, no. 18, p. 7, Mar. 2011, doi: 10.1149/1.3551487.
- [110] J. S. Goela and R. L. Taylor, "Monolithic material fabrication by chemical vapour deposition," *J Mater Sci*, vol. 23, no. 12, pp. 4331–4339, Dec. 1988, doi: 10.1007/BF00551927.

- [111] Z. Wang *et al.*, “Fabrication of Monolithic Catalysts: Comparison of the Traditional and the Novel Green Methods,” *Catalysts*, vol. 9, no. 12, Art. no. 12, Dec. 2019, doi: 10.3390/catal9120981.
- [112] R. Balzarotti, C. Cristiani, and L. F. Francis, “Combined dip-coating/spin-coating depositions on ceramic honeycomb monoliths for structured catalysts preparation,” *Catalysis Today*, vol. 334, pp. 90–95, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.01.037.
- [113] A. Montebelli *et al.*, “ChemInform Abstract: Methods for the Catalytic Activation of Metallic Structured Substrates,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, Aug. 2014, doi: 10.1039/C4CY00179F.
- [114] S. Govender and H. B. Friedrich, “Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation,” *Catalysts*, vol. 7, no. 2, Art. no. 2, Feb. 2017, doi: 10.3390/catal7020062.
- [115] P. S. Belzunce, L. E. Cadús, and F. G. Durán, “Obtaining stable suspensions for washcoating in microchannels: Study of the variables involved and their effects on the catalyst,” *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 146, p. 107666, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.cep.2019.107666.
- [116] R. Zapf *et al.*, “Detailed Characterization of Various Porous Alumina-Based Catalyst Coatings Within Microchannels and Their Testing for Methanol Steam Reforming,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 81, no. 7, pp. 721–729, Aug. 2003, doi: 10.1205/026387603322302887.
- [117] S. Azalim, R. Brahmi, M. Agunaou, A. Beaurain, J.-M. Giraudon, and J.-F. Lamonier, “Washcoating of cordierite honeycomb with Ce–Zr–Mn mixed oxides for VOC catalytic oxidation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 223, pp. 536–546, May 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.03.017.
- [118] M. Ambrosetti, R. Balzarotti, C. Cristiani, G. Groppi, and E. Tronconi, “The Influence of the Washcoat Deposition Process on High Pore Density Open Cell Foams Activation for CO Catalytic Combustion,” *Catalysts*, vol. 8, no. 11, Art. no. 11, Nov. 2018, doi: 10.3390/catal8110510.
- [119] R. Balzarotti, M. Ciurlia, C. Cristiani, F. Paparella, and R. Pelosato, “Low Surface Area Cerium Oxide Thin Film Deposition on Ceramic Honeycomb Monoliths,” *Chemical Engineering Transactions*, vol. 43, pp. 1747–1752, May 2015, doi: 10.3303/CET1543292.

- [120] C. Billotte, E. R. Fotsing, and E. Ruiz, "Optimization of Alumina Slurry for Oxide-Oxide Ceramic Composites Manufactured by Injection Molding," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2017, pp. 1–9, Aug. 2017, doi: 10.1155/2017/2748070.
- [121] C. Agrafiotis and A. Tsetsekou, "The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, no. 7, pp. 815–824, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0955-2219(99)00218-6.
- [122] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, and A. Ekonomakou, "The effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 18, no. 17, pp. 1421–1424, Sep. 1999, doi: 10.1023/A:1006675524692.
- [123] S. A. Regenhardt *et al.*, "Monolithic stirrer reactor: The selective lactose oxidation in liquid phase over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructured catalysts," *Molecular Catalysis*, vol. 481, p. 110219, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.mcat.2018.10.014.
- [124] L. C. Almeida, F. J. Echave, O. Sanz, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, and M. Montes, "Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 175, E. M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P. A. Jacobs, J. A. Martens, and P. Ruiz, Eds., in *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, vol. 175, Elsevier, 2010, pp. 25–33. doi: 10.1016/S0167-2991(10)75004-7.
- [125] A. U. Khan, N. Mahmood, and P. F. Luckham, "Rheological Characterization of Alumina Ceramic Suspensions in Presence of a Dispersant and a Binder," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 33, no. 8, p. 1210, 2012.
- [126] Y. Zhu *et al.*, "Optimization of the Washcoat Slurry for Hydrotalcite-Based LNT Catalyst," *Catalysts*, vol. 9, no. 8, Art. no. 8, Aug. 2019, doi: 10.3390/catal9080696.
- [127] S. A. Regenhardt *et al.*, "Monolithic stirrer reactor: The selective lactose oxidation in liquid phase over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructured catalysts," *Molecular Catalysis*, vol. 481, p. 110219, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.mcat.2018.10.014.
- [128] D. Wu, S. Kong, H. Zhang, and Y. Li, "Mechanical stability of monolithic catalysts: Factors affecting washcoat adhesion and cohesion during preparation," *AIChE Journal*, vol. 60, no. 8, pp. 2765–2773, 2014, doi: 10.1002/aic.14480.
- [129] D. Wu, S. Kong, H. Zhang, and Y. Li, "Mechanical stability of monolithic catalysts: Factors affecting washcoat adhesion and cohesion during preparation," *AIChE Journal*, vol. 60, no. 8, pp. 2765–2773, 2014, doi: 10.1002/aic.14480.

- [130] R. Balzarotti, L. Fratalocchi, S. Latorrata, E. Finocchio, and C. Cristiani, "Effective Ce-based catalysts deposition on ceramic open cell foams," *Applied Catalysis A: General*, vol. 584, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.05.023.
- [131] M. V. Bukhtiyarova, "A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 269, pp. 494–506, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jssc.2018.10.018.
- [132] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.," *Catalysis Today*, vol. 11, no. 2, pp. 173–301, Dec. 1991, doi: 10.1016/0920-5861(91)80068-K.
- [133] W. Duan, G. Li, Z. Wang, D. Wang, Q. Yu, and Y. Zhan, "Highly efficient production of hydrotalcite-like compounds from blast furnace slag," *Applied Clay Science*, vol. 219, p. 106441, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.clay.2022.106441.
- [134] H. Cheng, Y. Huang, A. Wang, X. Wang, and T. Zhang, "Preparation of Cobalt Nitride from Co–Al Hydrotalcite and its Application in Hydrazine Decomposition," *Top Catal*, vol. 52, no. 11, pp. 1535–1540, Oct. 2009, doi: 10.1007/s11244-009-9294-1.
- [135] S. Kannan, S. Velu, V. Ramkumar, and C. S. Swamy, "Synthesis and physicochemical properties of cobalt aluminium hydrotalcites," *Journal of Materials Science*, vol. 30, no. 6, pp. 1462–1468, Mar. 1995, doi: 10.1007/BF00375249.
- [136] S. Aisawa, H. Hirahara, H. Uchiyama, S. Takahashi, and E. Narita, "Synthesis and Thermal Decomposition of Mn–Al Layered Double Hydroxides," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 167, no. 1, pp. 152–159, Aug. 2002, doi: 10.1006/jssc.2002.9637.
- [137] Z. Wang *et al.*, "Co-Mn-Al Nonstoichiometric Spinel-Type Catalysts Derived from Hydrotalcites for the Simultaneous Removal of Soot and Nitrogen Oxides," *Science of Advanced Materials*, vol. 5, pp. 1449–1457, Oct. 2013, doi: 10.1166/sam.2013.1606.
- [138] J.-F. Lamonier, A.-B. Boutoundou, C. Gennequin, M. J. Pérez-Zurita, S. Siffert, and A. Aboukais, "Catalytic Removal of Toluene in Air over Co–Mn–Al Nano-oxides Synthesized by Hydrotalcite Route," *Catal Lett*, vol. 118, no. 3, pp. 165–172, Oct. 2007, doi: 10.1007/s10562-007-9196-4.
- [139] S. Mo, S. Li, W. Li, J. Li, J. Chen, and Y. Chen, "Excellent low temperature performance for total benzene oxidation over mesoporous CoMnAl composited oxides from hydrotalcites," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 21, pp. 8113–8122, May 2016, doi: 10.1039/C6TA02593E.



- [140] O. A. Bulavchenko, E. Y. Gerasimov, and T. N. Afonassenko, "Reduction of double manganese–cobalt oxides: in situ XRD and TPR study," *Dalton Trans.*, vol. 47, no. 47, pp. 17153–17159, Dec. 2018, doi: 10.1039/C8DT04137G.
- [141] M. Altiner, S. Top, C. Bouchekrit, and S. Kursunoglu, "Production of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles from a manganiferous iron ore via reductive leaching, precipitation, and calcination," *Hydrometallurgy*, vol. 208, p. 105810, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.hydromet.2021.105810.
- [142] Z.-Y. Tian, P. H. Tchoua Ngamou, V. Vannier, K. Kohse-Höinghaus, and N. Bahlawane, "Catalytic oxidation of VOCs over mixed Co–Mn oxides," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 117–118, pp. 125–134, May 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.01.013.
- [143] L.-M. Grand, S. J. Palmer, and R. L. Frost, "Synthesis and thermal stability of hydrotalcites containing manganese," *J Therm Anal Calorim*, vol. 100, no. 3, pp. 981–985, Jun. 2010, doi: 10.1007/s10973-009-0402-z.
- [144] Q. Wang *et al.*, "The Effect of Trivalent Cations on the Performance of Mg–M–CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxides for High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture," *ChemSusChem*, vol. 3, no. 8, pp. 965–973, 2010, doi: 10.1002/cssc.201000099.
- [145] L. Obalová *et al.*, "Effect of Mn/Al ratio in Co–Mn–Al mixed oxide catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors on catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O," *Catalysis Today*, vol. 119, no. 1, pp. 233–238, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2006.08.027.
- [146] A. Klyushina *et al.*, "Effect of preparation method on catalytic properties of Co–Mn–Al mixed oxides for N<sub>2</sub>O decomposition," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 425, pp. 237–247, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.10.014.
- [147] J. Hem, "Chemical equilibria and rates of manganese oxidation." Accessed: Aug. 11, 2023. [Online]. Available: <https://www.semanticscholar.org/paper/Chemical-equilibria-and-rates-of-manganese-Hem/217ebe12403140883d6ae353704d97991dda51fc>
- [148] G. Hincapié, D. López, and A. Moreno, "Infrared analysis of methanol adsorption on mixed oxides derived from Mg/Al hydrotalcite catalysts for transesterification reactions," *Catalysis Today*, vol. 302, pp. 277–285, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.05.052.
- [149] I. Zamaraite *et al.*, "Dielectric and Infrared Spectroscopy Characterization of Co–Al Layered Double Hydroxides," *physica status solidi (a)*, vol. 218, no. 15, p. 2100106, 2021, doi: 10.1002/pssa.202100106.

- [150] R. L. Frost, H. J. Spratt, and S. J. Palmer, "Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 72, no. 5, pp. 984–988, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.saa.2008.12.018.
- [151] R. Reena, A. Aslinjensipriya, M. José, and S. Das, "Investigation on structural, optical and electrical nature of pure and Cr-incorporated cobalt oxide nanoparticles prepared via co-precipitation method for photocatalytic activity of methylene blue dye," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, Accessed: Aug. 08, 2023. [Online]. Available: <https://www.semanticscholar.org/paper/Investigation-on-structural%2C-optical-and-electrical-Reena-Aslinjensipriya/ccba41bc5acc93004656fbc15a8b63240cf43401>
- [152] A. C. Vieira, R. L. Moreira, and A. Dias, "Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of  $\text{Me}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Me = Mg, Ni, Zn, Co, and Mn) and  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Hydrotalcites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 30, pp. 13358–13368, Jul. 2009, doi: 10.1021/jp902566r.
- [153] C. Gennequin *et al.*, "Co–Mg–Al oxides issued of hydrotalcite precursors for total oxidation of volatile organic compounds. Identification and toxicological impact of the by-products," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, no. 5, pp. 494–501, May 2010, doi: 10.1016/j.crci.2010.01.001.
- [154] J. Santillán and Q. Williams, "A high-pressure infrared and X-ray study of  $\text{FeCO}_3$  and  $\text{MnCO}_3$ : comparison with  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -dolomite," *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 143–144, pp. 291–304, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.pepi.2003.06.007.
- [155] L. Chmielarz *et al.*, "An influence of thermal treatment conditions of hydrotalcite-like materials on their catalytic activity in the process of  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition," *J Therm Anal Calorim*, vol. 105, no. 1, pp. 161–170, Jul. 2011, doi: 10.1007/s10973-011-1284-4.
- [156] M. Limau Jadam, S. Halimah Sarijo, and Z. Jubri, "Synthesis and characterisation of layered double hydroxides with varying divalent metal cations:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ," *Materials Today: Proceedings*, vol. 66, pp. 4015–4019, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.05.162.
- [157] T. Yamashita and A. Vannice, "NO Decomposition over  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ," *Journal of Catalysis*, vol. 163, no. 1, pp. 158–168, Sep. 1996, doi: 10.1006/jcat.1996.0315.
- [158] G. A. El-Shobaky, A. M. Ghozza, and H. A. Hassan, "Thermal Decomposition of Manganese Carbonate Supported on Active Alumina," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 51, no. 2, pp. 529–539, Feb. 1998, doi: 10.1007/BF03340190.

- [159] I. A. Reyes *et al.*, “Kinetics of the Thermal Decomposition of Rhodochrosite,” *Minerals*, vol. 11, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2021, doi: 10.3390/min11010034.
- [160] Y. Liu, P. Zhang, J. Zhan, and L. Liu, “Heat treatment of MnCO<sub>3</sub>: An easy way to obtain efficient and stable MnO<sub>2</sub> for humid O<sub>3</sub> decomposition,” *Applied Surface Science*, vol. 463, pp. 374–385, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.08.226.
- [161] U. Sikander, S. Sufian, and M. A. Salam, “A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 31, pp. 19851–19868, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.06.089.
- [162] J. T. Kloprogge and R. L. Frost, “Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 146, no. 2, pp. 506–515, Sep. 1999, doi: 10.1006/jssc.1999.8413.
- [163] D. Jeong *et al.*, “Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> Nanoparticles as Efficient Water Oxidation Catalysts at Neutral pH,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 8, pp. 4624–4628, Aug. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01269.
- [164] X. Tang *et al.*, “Facile and fast synthesis of novel Mn<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>@rGO catalysts for the NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> at low temperature,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 333, pp. 467–476, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.09.179.
- [165] Z. Qu, K. Gao, Q. Fu, and Y. Qin, “Low-temperature catalytic oxidation of toluene over nanocrystal-like Mn-Co oxides prepared by two-step hydrothermal method,” *Catalysis Communications*, vol. 52, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.catcom.2014.03.035.
- [166] M. Shao, W. Hong, T. Zhu, X. Jiang, Y. Sun, and S. Hou, “High performance ozone decomposition over MnAl-based mixed oxide catalysts derived from layered double hydroxides,” *RSC Adv.*, vol. 12, no. 41, pp. 26834–26845, Sep. 2022, doi: 10.1039/D2RA04308D.
- [167] W. Tang, X. Wu, S. Li, W. Li, and Y. Chen, “Porous Mn–Co mixed oxide nanorod as a novel catalyst with enhanced catalytic activity for removal of VOCs,” *Catalysis Communications*, vol. 56, pp. 134–138, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.catcom.2014.07.023.
- [168] L. Xie *et al.*, “Preparation and electrochemical performance of the layered cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) as supercapacitor electrode material,” *J Solid State Electrochem*, vol. 17, no. 1, pp. 55–61, Jan. 2013, doi: 10.1007/s10008-012-1856-7.
- [169] A. N. Naveen and S. Selladurai, “Investigation on physiochemical properties of Mn substituted spinel cobalt oxide for supercapacitor applications,” *Electrochimica Acta*, vol. 125, pp. 404–414, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.01.161.

- [170] M. Thommes and K. A. Cychosz, "Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges," *Adsorption*, vol. 20, no. 2, pp. 233–250, Feb. 2014, doi: 10.1007/s10450-014-9606-z.
- [171] D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux, and G. Busca, "Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis," *Chemistry – A European Journal*, vol. 15, no. 16, pp. 3920–3935, 2009, doi: 10.1002/chem.200900060.
- [172] M. Răciulete, G. Layrac, F. Papa, C. Negrilă, D. Tichit, and I.-C. Marcu, "Influence of Mn content on the catalytic properties of Cu-(Mn)-Zn-Mg-Al mixed oxides derived from LDH precursors in the total oxidation of methane," *Catalysis Today*, vol. 306, pp. 276–286, May 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.01.013.
- [173] H. Zhao, H. Wang, and Z. Qu, "Synergistic effects in Mn-Co mixed oxide supported on cordierite honeycomb for catalytic deep oxidation of VOCs," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 112, pp. 231–243, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jes.2021.05.003.
- [174] C. Doornkamp and V. Ponc, "The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 162, no. 1, pp. 19–32, Nov. 2000, doi: 10.1016/S1381-1169(00)00319-8.
- [175] C.-W. Tang, C.-B. Wang, and S.-H. Chien, "Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS," *Thermochimica Acta*, vol. 473, no. 1, pp. 68–73, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.tca.2008.04.015.
- [176] Y. Lou *et al.*, "Low-temperature CO oxidation over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based catalysts: Significant promoting effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 146, pp. 43–49, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.06.007.
- [177] D. A. Aguilera, A. Perez, R. Molina, and S. Moreno, "Cu–Mn and Co–Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 104, no. 1, pp. 144–150, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.02.019.
- [178] L. Li, Y. Liu, J. Liu, B. Zhou, M. Guo, and L. Liu, "Catalytic Degradation of Toluene over MnO<sub>2</sub>/LaMnO<sub>3</sub>: Effect of Phase Type of MnO<sub>2</sub> on Activity," *Catalysts*, vol. 12, p. 1666, Dec. 2022, doi: 10.3390/catal12121666.
- [179] U. Hålenius, F. Bosi, and H. Skogby, "Galaxite, MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a spectroscopic standard for tetrahedrally coordinated Mn<sup>2+</sup> in oxygen-based mineral structures," *American Mineralogist - AMER MINERAL*, vol. 92, pp. 1225–1231, Jul. 2007, doi: 10.2138/am.2007.2481.

- [180] G. Li *et al.*, “Efficient defect engineering in Co-Mn binary oxides for low-temperature propane oxidation,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 282, p. 119512, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119512.
- [181] L. Zhou, B. Zhang, Z. Li, X. Zhang, R. Liu, and J. Yun, “Amorphous-microcrystal combined manganese oxides for efficiently catalytic combustion of VOCs,” *Molecular Catalysis*, vol. 489, p. 110920, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.mcat.2020.110920.
- [182] “Highly efficient removal of ozone by amorphous manganese oxides synthesized with a simple hydrothermal method,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 134, pp. 96–107, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.jes.2022.10.019.
- [183] J. Yang, L. Zhao, T. Zhou, S. Ma, and X. Wang, “Catalytic Oxidation Activity of NO over Mullite-Supported Amorphous Manganese Oxide Catalyst,” *Materials*, vol. 16, no. 10, May 2023, doi: 10.3390/ma16103821.
- [184] Z. Zhu, G. Lu, Z. Zhang, Y. Guo, Y. Guo, and Y. Wang, “Highly Active and Stable Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZSM-5 Catalyst for Propane Oxidation: Effect of the Preparation Method,” *ACS Catal.*, vol. 3, no. 6, pp. 1154–1164, Jun. 2013, doi: 10.1021/cs400068v.
- [185] Q. Zhang, X. Liu, W. Fan, and Y. Wang, “Manganese-promoted cobalt oxide as efficient and stable non-noble metal catalyst for preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> stream,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 102, no. 1, pp. 207–214, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.11.043.
- [186] G. Mitran, S. Chen, and D. Seo, “Role of oxygen vacancies and Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> ratio in oxidation and dry reforming over cobalt-manganese spinel oxides,” *Molecular Catalysis*, 2020, Accessed: Aug. 08, 2023. [Online]. Available: [https://www.semanticscholar.org/paper/Role-of-oxygen-vacancies-and-Mn<sup>4+</sup>-Mn<sup>3+</sup>-ratio-in-and-Mitran-Chen/3951bc6653004c4a1a566e85c044d1a76b15ffc1](https://www.semanticscholar.org/paper/Role-of-oxygen-vacancies-and-Mn4%2B-Mn3%2B-ratio-in-and-Mitran-Chen/3951bc6653004c4a1a566e85c044d1a76b15ffc1)
- [187] N. Birkner and A. Navrotsky, “Thermodynamics of manganese oxides: Sodium, potassium, and calcium birnessite and cryptomelane,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 114, no. 7, Feb. 2017, doi: 10.1073/pnas.1620427114.
- [188] Y. Sun *et al.*, “Surface properties enhanced Mn<sub>x</sub>AlO oxide catalysts derived from Mn<sub>x</sub>Al layered double hydroxides for acetone catalytic oxidation at low temperature,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 251, pp. 295–304, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.03.035.
- [189] L. Obalová *et al.*, “Alkali metals as promoters in Co–Mn–Al mixed oxide for N<sub>2</sub>O decomposition,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 462–463, pp. 227–235, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.05.011.

- [190] S. Li, S. Mo, D. Wang, X. Wu, and Y. Chen, "Synergistic effect for promoted benzene oxidation over monolithic CoMnAlO catalysts derived from in situ supported LDH film," *Catalysis Today*, vol. 332, pp. 132–138, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.08.014.
- [191] W. Tang, W. Li, D. Li, G. Liu, X. Wu, and Y. Chen, "Synergistic Effects in Porous Mn–Co Mixed Oxide Nanorods Enhance Catalytic Deep Oxidation of Benzene," *Catal Lett*, vol. 144, no. 11, pp. 1900–1910, Nov. 2014, doi: 10.1007/s10562-014-1340-3.
- [192] S. Mo, S. Li, W. Li, J. Li, J. Chen, and Y. Chen, "Excellent low temperature performance for total benzene oxidation over mesoporous CoMnAl composited oxides from hydrotalcites," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 21, pp. 8113–8122, May 2016, doi: 10.1039/C6TA02593E.
- [193] K. Jiratova *et al.*, "Modification of Cobalt Oxide Electrochemically Deposited on Stainless Steel Meshes with Co-Mn Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering: Effect of Preparation Method and Application to Ethanol Oxidation," *Catalysts*, vol. 11, p. 1453, Nov. 2021, doi: 10.3390/catal11121453.
- [194] K. JirátoVá, F. Kovanda, J. Ludvíková, J. Balabánová, and J. Klempa, "Total oxidation of ethanol over layered double hydroxide-related mixed oxide catalysts: Effect of cation composition," *Catalysis Today*, vol. 277, pp. 61–67, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.10.036.
- [195] M. Luo, Y. Cheng, X. Peng, and W. Pan, "Copper modified manganese oxide with tunnel structure as efficient catalyst for low-temperature catalytic combustion of toluene," *Chemical Engineering Journal*, vol. 369, pp. 758–765, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.03.056.
- [196] V. Bratan, A. Vasile, P. Chesler, and C. Hornoiu, "Insights into the Redox and Structural Properties of CoOx and MnOx: Fundamental Factors Affecting the Catalytic Performance in the Oxidation Process of VOCs," *Catalysts*, vol. 12, no. 10, Art. no. 10, Oct. 2022, doi: 10.3390/catal12101134.
- [197] T. Ruh, R. Buchinger, L. Lindenthal, F. Schrenk, and C. Rameshan, "CO Oxidation Capabilities of La- and Nd-Based Perovskites," *Fuels*, vol. 3, pp. 31–43, Jan. 2022, doi: 10.3390/fuels3010003.
- [198] M. R. Morales, M. P. Yeste, H. Vidal, J. M. Gatica, and L. E. Cadus, "Insights on the combustion mechanism of ethanol and n-hexane in honeycomb monolithic type catalysts: Influence of the amount and nature of Mn-Cu mixed oxide," *Fuel*, vol. 208, pp. 637–646, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.07.069.

- [199] K. Qi *et al.*, “Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> nanoflowers prepared via a solvothermal route as efficient denitration catalysts,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 209, pp. 10–15, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.01.029.
- [200] M. R. S. A. Janjua, “Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nano Aggregates by Co-precipitation Method and its Catalytic and Fuel Additive Applications,” *Open Chemistry*, vol. 17, no. 1, pp. 865–873, Jan. 2019, doi: 10.1515/chem-2019-0100.
- [201] J. L. Rodríguez, E. Pastor, X.-H. Xia, and T. Iwasita, “Reaction Intermediates of Acetaldehyde Oxidation on Pt(111) and Pt(100). An in Situ FTIR Study,” *Langmuir*, vol. 16, May 2000, doi: 10.1021/la9911887.
- [202] J. L. Falconer and K. A. Magrini-Bair, “Photocatalytic and Thermal Catalytic Oxidation of Acetaldehyde on Pt/TiO<sub>2</sub>,” *Journal of Catalysis*, vol. 179, no. 1, pp. 171–178, Oct. 1998, doi: 10.1006/jcat.1998.2215.
- [203] F. Malherbe, C. Forano, and J. P. Besse, “First coprecipitation of an LDH containing manganese as the divalent cation,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 18, no. 15, pp. 1217–1219, Aug. 1999, doi: 10.1023/A:1006606403427.
- [204] V. Vágvölgyi, S. J. Palmer, J. Kristóf, R. L. Frost, and E. Horváth, “Mechanism for hydrotalcite decomposition: A controlled rate thermal analysis study,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 318, no. 2, pp. 302–308, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2007.10.033.
- [205] L. Chmielarz *et al.*, “An influence of thermal treatment conditions of hydrotalcite-like materials on their catalytic activity in the process of N<sub>2</sub>O decomposition,” *J Therm Anal Calorim*, vol. 105, no. 1, pp. 161–170, Jul. 2011, doi: 10.1007/s10973-011-1284-4.
- [206] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, “Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications,” *Catalysis Today*, Dec. 1991, doi: 10.1016/0920-5861(91)80068-K.
- [207] G. A. El-Shobaky, A. M. Ghazza, and H. A. Hassan, “Thermal Decomposition of Manganese Carbonate Supported on Active Alumina,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 51, no. 2, pp. 529–539, Feb. 1998, doi: 10.1007/BF03340190.
- [208] X. Qing, L. Yuan, Y. Wang, Z. Zhang, M. Bi, and X. Weng, “Synergistic influence of Cr<sup>3+</sup> and CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> on the visible near-infrared spectrum of Mg-Al layered double hydroxides for efficient visible-light photocatalysis,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 872, p. 159628, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159628.
- [209] Q. Tao, B. J. Reddy, H. He, R. L. Frost, P. Yuan, and J. Zhu, “Synthesis and infrared spectroscopic characterization of selected layered double hydroxides containing divalent

- Ni and Co,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, no. 3, pp. 869–875, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.06.060.
- [210] S. K. Sharma, P. K. Kushwaha, V. K. Srivastava, S. D. Bhatt, and R. V. Jasra, “Effect of Hydrothermal Conditions on Structural and Textural Properties of Synthetic Hydrotalcites of Varying Mg/Al Ratio,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 14, pp. 4856–4865, Jul. 2007, doi: 10.1021/ie061438w.
- [211] R. L. Frost, H. J. Spratt, and S. J. Palmer, “Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 72, no. 5, pp. 984–988, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.saa.2008.12.018.
- [212] X. Bi, N. Yao, X. Meng, M. Gou, and P. Zhao, “MnCO<sub>3</sub>-Catalyzed Transesterification of Alcohols with Dimethyl Carbonate Under Mild Conditions,” *Catal Lett*, vol. 151, no. 2, pp. 454–462, Feb. 2021, doi: 10.1007/s10562-020-03310-z.
- [213] S. Fritsch, J. Sarrias, A. Rousset, and G. U. Kulkarni, “Low-temperature oxidation of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hausmannite,” *Materials Research Bulletin*, vol. 33, no. 8, pp. 1185–1194, Aug. 1998, doi: 10.1016/S0025-5408(98)00108-1.
- [214] S. Aisawa, H. Hirahara, H. Uchiyama, S. Takahashi, and E. Narita, “Synthesis and Thermal Decomposition of Mn–Al Layered Double Hydroxides,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 167, no. 1, pp. 152–159, Aug. 2002, doi: 10.1006/jssc.2002.9637.
- [215] L. Xie *et al.*, “Preparation and electrochemical performance of the layered cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) as supercapacitor electrode material,” *J Solid State Electrochem*, vol. 17, no. 1, pp. 55–61, Jan. 2013, doi: 10.1007/s10008-012-1856-7.
- [216] A. N. Naveen and S. Selladurai, “Investigation on physiochemical properties of Mn substituted spinel cobalt oxide for supercapacitor applications,” *Electrochimica Acta*, vol. 125, pp. 404–414, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.01.161.
- [217] M. Zheng *et al.*, “A simple additive-free approach for the synthesis of uniform manganese monoxide nanorods with large specific surface area,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 8, no. 1, p. 166, Apr. 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-166.
- [218] Z. Liu *et al.*, “Boosting catalytic oxidation of propane over mixed-phase CoO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Effect of CoO,” *Chemical Physics*, vol. 540, p. 110984, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.chemphys.2020.110984.
- [219] S.-B. Lee, E.-H. Ko, J. Y. Park, and J.-M. Oh, “Mixed Metal Oxide by Calcination of Layered Double Hydroxide: Parameters Affecting Specific Surface Area,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 5, Art. no. 5, May 2021, doi: 10.3390/nano11051153.



- [220] A. A. A. Ahmed, Z. A. Talib, M. Z. bin Hussein, and A. Zakaria, "Improvement of the crystallinity and photocatalytic property of zinc oxide as calcination product of Zn–Al layered double hydroxide," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 539, pp. 154–160, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.05.093.
- [221] G. Li *et al.*, "Efficient defect engineering in Co–Mn binary oxides for low-temperature propane oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 282, p. 119512, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119512.
- [222] L. Li, Y. Liu, J. Liu, B. Zhou, M. Guo, and L. Liu, "Catalytic Degradation of Toluene over MnO<sub>2</sub>/LaMnO<sub>3</sub>: Effect of Phase Type of MnO<sub>2</sub> on Activity," *Catalysts*, vol. 12, no. 12, Art. no. 12, Dec. 2022, doi: 10.3390/catal12121666.
- [223] O. A. Bulavchenko, E. Y. Gerasimov, and T. N. Afonassenko, "Reduction of double manganese–cobalt oxides: in situ XRD and TPR study," *Dalton Trans.*, vol. 47, no. 47, pp. 17153–17159, Dec. 2018, doi: 10.1039/C8DT04137G.
- [224] L. Li *et al.*, "Water–Gas Shift Reaction Over Aluminum Promoted Cu/CeO<sub>2</sub> Nanocatalysts Characterized by XRD, BET, TPR and Cyclic Voltammetry (CV)," *Catal Lett*, vol. 118, no. 1, pp. 91–97, Oct. 2007, doi: 10.1007/s10562-007-9155-0.
- [225] S. M. Saqer, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, "Catalytic Activity of Supported Platinum and Metal Oxide Catalysts for Toluene Oxidation," *Top Catal*, vol. 52, no. 5, pp. 517–527, May 2009, doi: 10.1007/s11244-009-9182-8.
- [226] W. Tang, X. Wu, S. Li, W. Li, and Y. Chen, "Porous Mn–Co mixed oxide nanorod as a novel catalyst with enhanced catalytic activity for removal of VOCs," *Catalysis Communications*, vol. 56, pp. 134–138, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.catcom.2014.07.023.
- [227] B. Bai, J. Li, and J. Hao, "1D-MnO<sub>2</sub>, 2D-MnO<sub>2</sub> and 3D-MnO<sub>2</sub> for low-temperature oxidation of ethanol," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 164, pp. 241–250, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.08.044.
- [228] K. Jiráťová, J. Mikulová, J. Klempa, T. Grygar, Z. Bastl, and F. Kovanda, "Modification of Co–Mn–Al mixed oxide with potassium and its effect on deep oxidation of VOC," *Applied Catalysis A: General*, vol. 361, no. 1, pp. 106–116, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.04.004.
- [229] D. A. Aguilera, A. Perez, R. Molina, and S. Moreno, "Cu–Mn and Co–Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 104, no. 1, pp. 144–150, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.02.019.

- [230] R. El Khawaja, G. Rochard, E. Genty, C. Poupin, S. Siffert, and R. Cousin, "Optimization of Mn-Mg-Al Mixed Oxides Composition on their Activity towards the Total Oxidation of Aromatic and Oxygenated VOCs," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. e202300213, no. n/a, p. 10, 2023, doi: 10.1002/ejic.202300213.
- [231] R. Ribeiro, "Catalytic oxidation of pure VOCs and their mixtures at a semi-pilot scale for industrial VOC abatement," University de Mons.
- [232] J. Yuan, K. Zhao, T. Cai, Z. Gao, L. Yang, and D. He, "One-step dip-coating of uniform  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on cordierite honeycombs and its environmental applications," *Ceramics International*, vol. 42, no. 13, pp. 14384–14390, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.003.
- [233] D. F. M. Santos, O. S. G. P. Soares, J. L. Figueiredo, O. Sanz, M. Montes, and M. F. R. Pereira, "Preparation of ceramic and metallic monoliths coated with cryptomelane as catalysts for VOC abatement," *Chemical Engineering Journal*, vol. 382, p. 122923, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122923.
- [234] C. Agrafiotis and A. Tsetsekou, "The effect of processing parameters on the properties of  $\gamma$ -alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs," *Journal of Materials Science*, vol. 35, no. 4, pp. 951–960, Feb. 2000, doi: 10.1023/A:1004762827623.
- [235] L. He, Y. Fan, L. Luo, J. Bellettre, and J. Yue, "Preparation of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst coating in microreactors for catalytic methane combustion," *Chemical Engineering Journal*, vol. 380, p. 122424, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122424.
- [236] D. Wu, S. Kong, H. Zhang, and Y. Li, "Mechanical Stability of Monolithic Catalysts: Factors Affecting Washcoat Adhesion and Cohesion During Preparation," *AIChE Journal*, vol. 60, Aug. 2014, doi: 10.1002/aic.14480.
- [237] R. Balzarotti, L. Fratolocchi, S. Latorrata, E. Finocchio, and C. Cristiani, "Effective Ce-based catalysts deposition on ceramic open cell foams," *Applied Catalysis A: General*, vol. 584, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.05.023.
- [238] Y.-H. Wen *et al.*, "Antibacterial nanocomposite films of poly(vinyl alcohol) modified with zinc oxide-doped multiwalled carbon nanotubes as food packaging," *Polym. Bull.*, vol. 79, no. 6, pp. 3847–3866, Jun. 2022, doi: 10.1007/s00289-021-03666-1.
- [239] Z. Peng, L.-X. Kong, and L. Kong, "Study on Thermo-oxidative Degradation of Poly(Vinyl Alcohol)/Silica Nanocomposite Prepared with SAM Technique," *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, vol. 23, p. 375, Jan. 2005, doi: 10.4028/www.scientific.net/JMNM.23.375.

- [240] X. Gong, C. Y. Tang, L. Pan, Z. Hao, and C. P. Tsui, "Characterization of poly(vinyl alcohol) (PVA)/ZnO nanocomposites prepared by a one-pot method," *Composites Part B: Engineering*, vol. 60, pp. 144–149, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.12.045.
- [241] K. Atrak, A. Ramazani, and S. Taghavi Fardood, "Green synthesis of amorphous and gamma aluminum oxide nanoparticles by tragacanth gel and comparison of their photocatalytic activity for the degradation of organic dyes," *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 29, no. 10, pp. 8347–8353, May 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8845-2.
- [242] H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza, and A. A. P. Mansur, "FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 28, no. 4, pp. 539–548, May 2008, doi: 10.1016/j.msec.2007.10.088.
- [243] M. Tannous, C. Bounoukta, S. Siffert, C. Poupin, and R. Cousin, "Total Catalytic Oxidation of Ethanol over MnCoAl Mixed Oxides Derived from Layered Double Hydroxides: Effect of the Metal Ratio and the Synthesis Atmosphere Conditions," *Catalysts*, vol. 13, Sep. 2023, doi: 10.3390/catal13091316.
- [244] R. Balzarotti, C. Cristiani, S. Latorrata, and A. Migliavacca, "Washcoating of Low Surface Area Cerium Oxide on Complex Geometry Substrates," *Particulate Science and Technology*, vol. 34, p. 150713172606004, Jul. 2015, doi: 10.1080/02726351.2015.1058872.
- [245] D. F. M. Santos, O. S. G. P. Soares, J. L. Figueiredo, and M. F. R. Pereira, "Optimization of the preparation conditions of cordierite honeycomb monoliths washcoated with cryptomelane-type manganese oxide for VOC oxidation," *Environmental Technology*, vol. 42, no. 16, pp. 2504–2515, Jul. 2021, doi: 10.1080/09593330.2019.1705398.
- [246] *Catalytic Methane Combustion in Microreactors*.
- [247] S. Katheria, G. Deo, and D. Kunzru, "Washcoating of Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Catalyst on FeCralloy Monoliths for Steam Reforming of Methane," *Energy & Fuels*, vol. 31, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b03423.

# Annexe 1

## I. Construction des diagrammes de Pourbaix

### a) Méthode de calcul

Un diagramme de Pourbaix, également connu sous le nom de diagramme potentiel-pH (ou E-pH), est une représentation graphique qui illustre les zones de présence ou de prévalence de formes distinctes d'un élément chimique sur un plan E/pH. Ces diagrammes sont basés sur l'équation de Nernst [147,248,249]:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (1)$$

Avec,

$E^{\circ}$  = potentiel standard, en volts

$E$  = potentiel de Nernst, en volts

$a_{ox}$ ,  $a_{red}$  = activités chimiques de l'oxydant et du réducteur

$R$  = constante des gaz parfaits,  $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ;

$T$  = température, en degrés Kelvin

$n$  = nombre d'électrons apparaissant dans l'équation d'oxydoréduction

$F$  = constante de Faraday  $96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

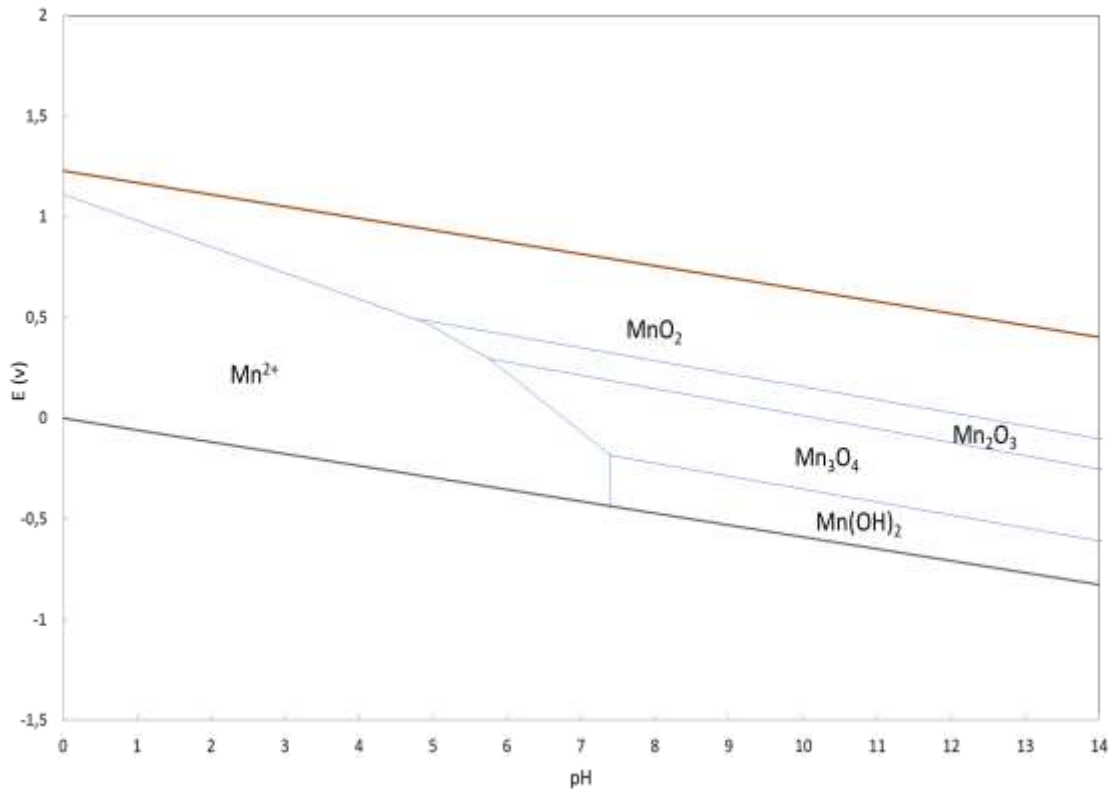
### b) Diagramme de Pourbaix du Manganèse dans l'eau

La distribution des espèces de manganèse dans les diagrammes de champ de stabilité n'est donnée que pour des conditions dans lesquelles l'eau est stable.

Le potentiel d'oxydoréduction auquel l'eau est oxydée avec libération d'oxygène gazeux est de 1,23 V (volts) à un pH de 0. À un pH de 14, le potentiel  $E$  pour cette réaction est légèrement supérieur à 0,5 V. L'eau peut être réduite pour libérer de l'hydrogène gazeux à des valeurs de potentiel  $E$  inférieures à 0 V à un pH de 0 et à des valeurs  $E$  inférieures à -0,82 V pour pH de 14.

Nous supposons généralement que les conditions de potentiel/ pH au-delà des limites de stabilité de l'eau ne sont pas susceptibles de se produire dans la nature. C'est pourquoi, seule la zone à l'intérieur de laquelle l'eau est stable sera prise en compte.

La Figure A.1.1 montre les domaines de stabilité pour 4 phases solides de manganèse.

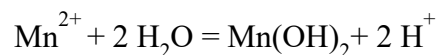


**Figure A.1.1.** Diagramme du manganèse dans l'eau.

Les étapes de la préparation de la figure 1 sont les suivantes : Les limites du champ de stabilité de l'eau sont d'abord tracées.

Dans la zone de stabilité pour l'eau, les espèces dont les champs de stabilité sont séparés par des limites verticales (pas de réduction ou d'oxydation) sont celles de  $Mn^{2+}$  et représentent un point de départ.

L'équilibre entre le  $Mn^{2+}$  et  $Mn(OH)_2$  est écrit selon l'équation d'équilibre suivante :

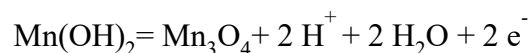


La constante d'équilibre étant  $K_s = 2 \cdot 10^{-13}$

Cela nous permet de calculer le pH de précipitation de  $Mn(OH)_2$  qui équivaut à 7,4 et de tracer la première frontière.

Les autres limites de champ de la figure A.1.1 sont influencées à la fois par le pH et E.

L'équilibre entre l'hydroxyde de manganèse et l'oxyde  $Mn_3O_4$  est écrit comme suit :

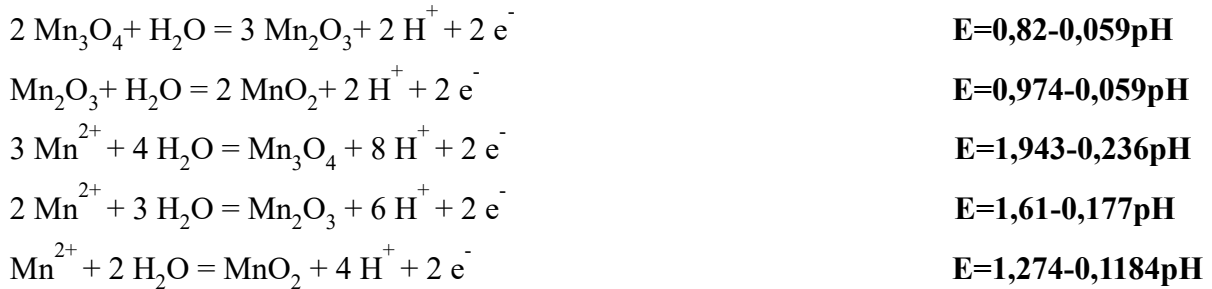


Sachant que le potentiel standard du couple  $Mn_3O_4/Mn(OH)_2$  est  $E^\circ = 0,466 V$

L'équation 1 de Nernst prend alors la forme suivante simplifiée avec les activités des solides et de l'eau qui sont prises égale à l'unité :

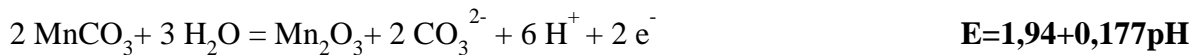
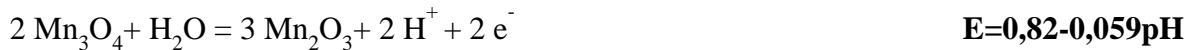
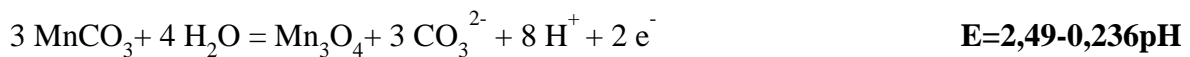
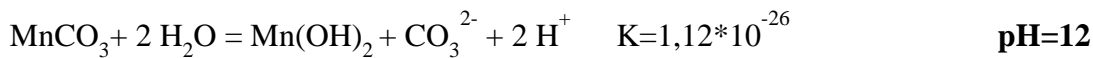
$$E=0,466+\frac{0,0592}{2}\ln[H^+]^2 \quad \text{-----} > \quad E=0,466-0,0592 \text{ pH.}$$

Pour les autres frontières, des calculs similaires sont basés sur les équilibres :

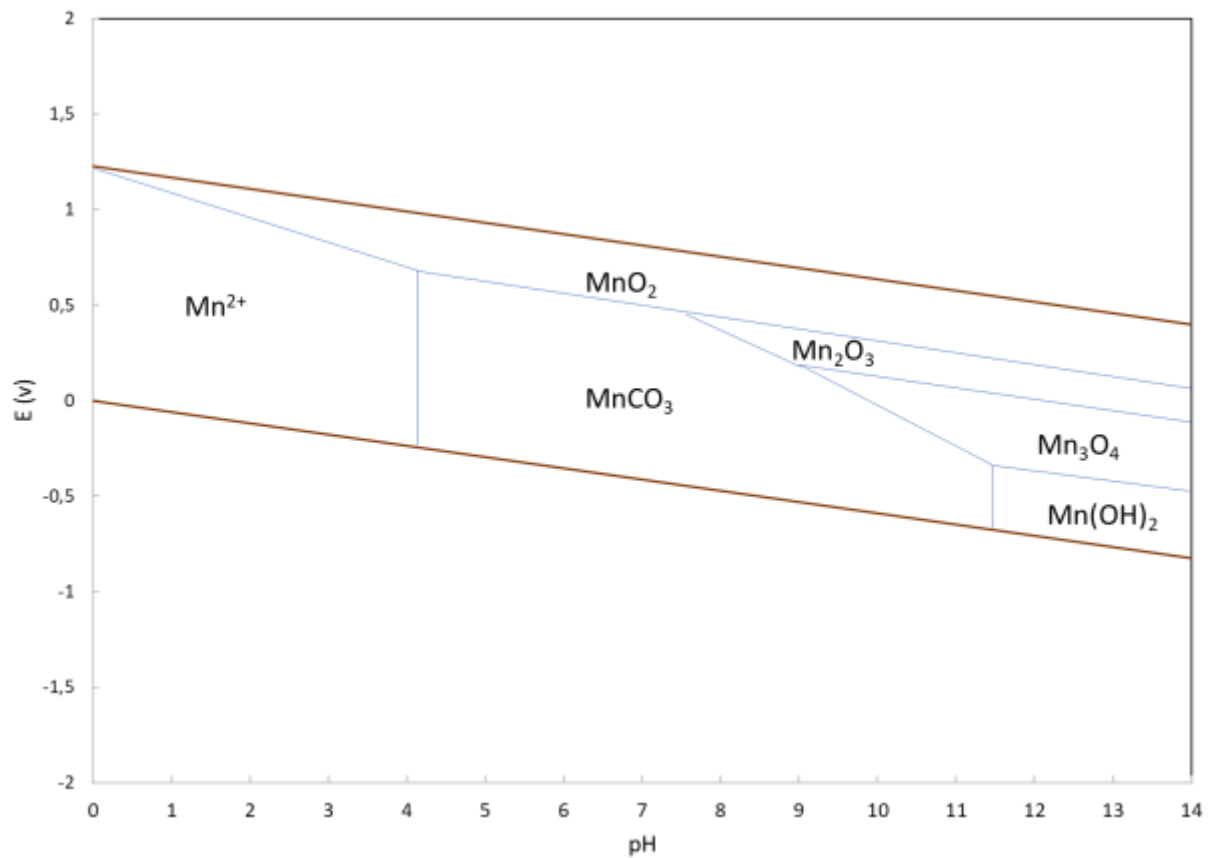


### c) Diagramme du manganèse dans une solution de carbonate

La méthode de calcul utilisée est la même que la précédente selon les équations suivantes :



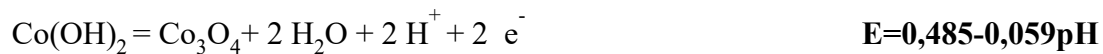
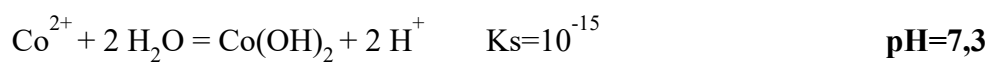
La Figure A.1.2 montre les domaines de stabilité pour 5 phases solides de manganèse.



**Figure A.1.2.** Diagramme du manganèse dans une solution de carbonate.

#### d) Diagramme de pH du cobalt dans l'eau

Les équations d'équilibre sont les suivantes :



La Figure A.1.3 montre les domaines de stabilité pour 2 phases solides du cobalt.

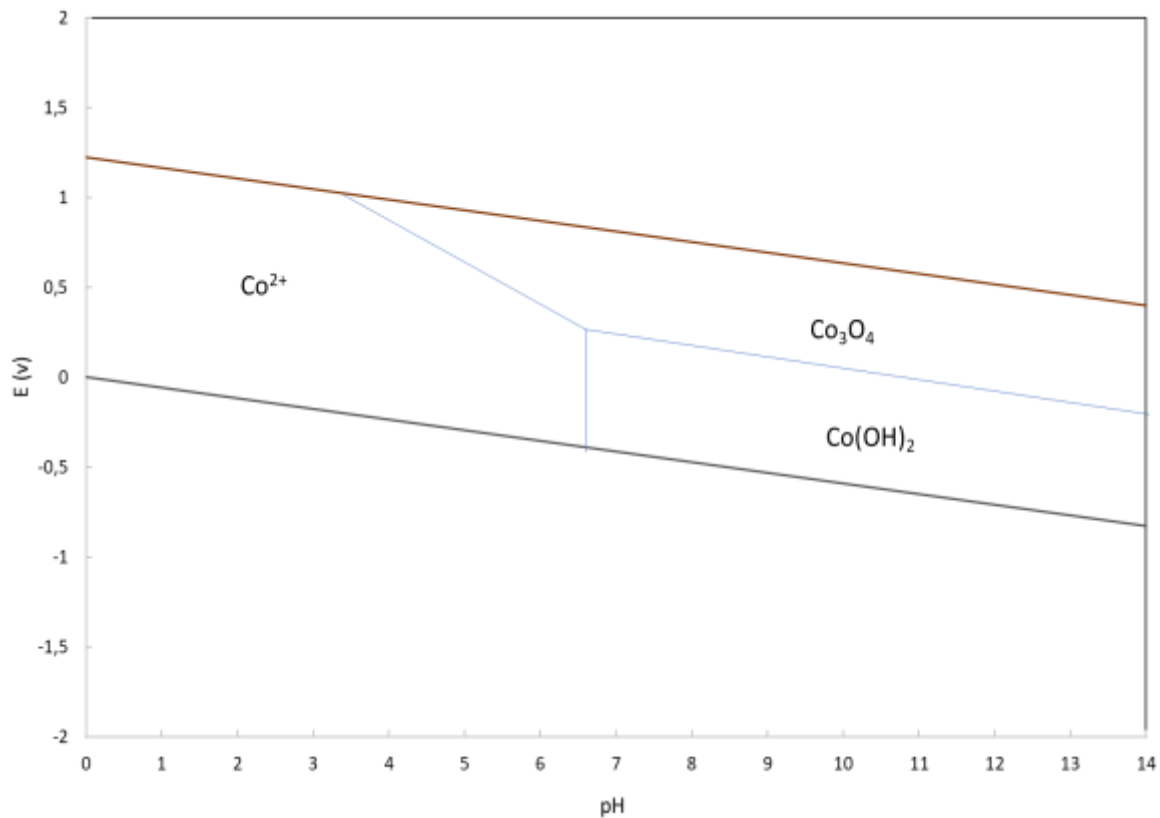
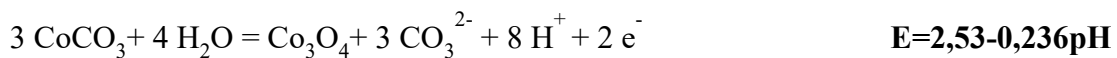
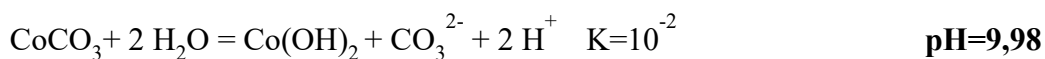
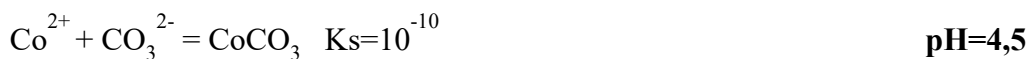


Figure A.1.3. Diagramme du cobalt dans l'eau.

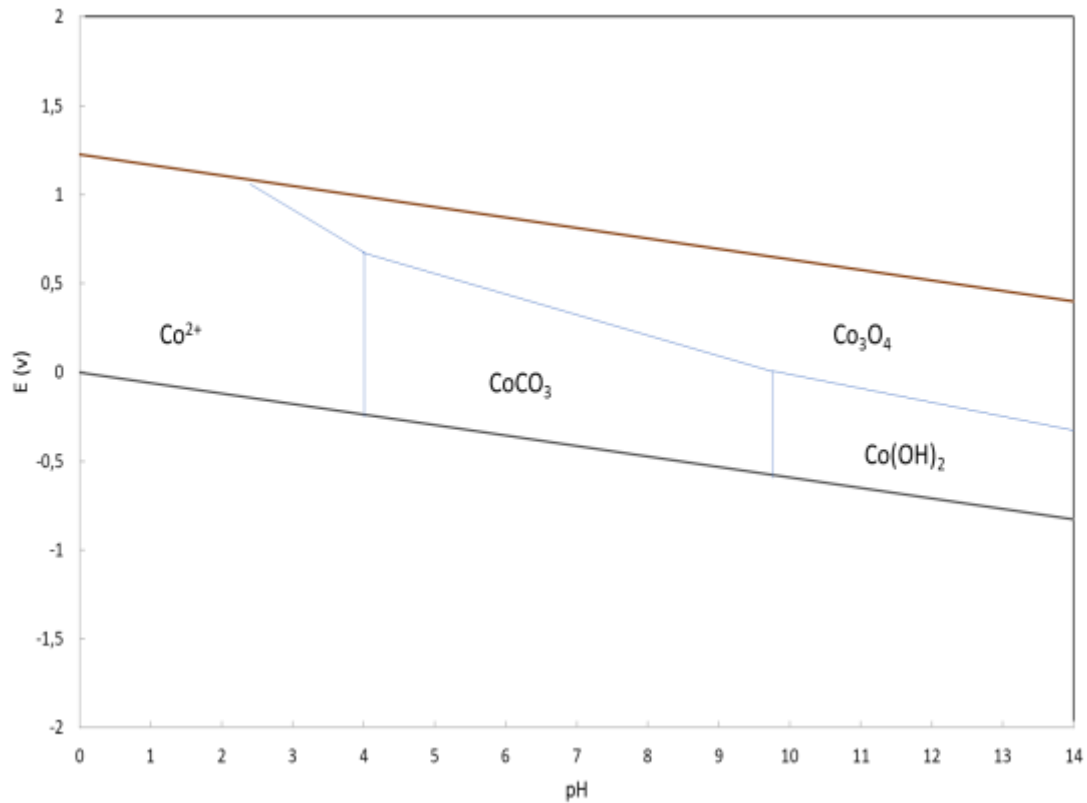
#### e) Diagramme du cobalt dans une solution de carbonate

Les équations d'équilibres sont les suivantes :



La Figure A.1.4 montre les champs de stabilité pour 3 phases solides du cobalt.



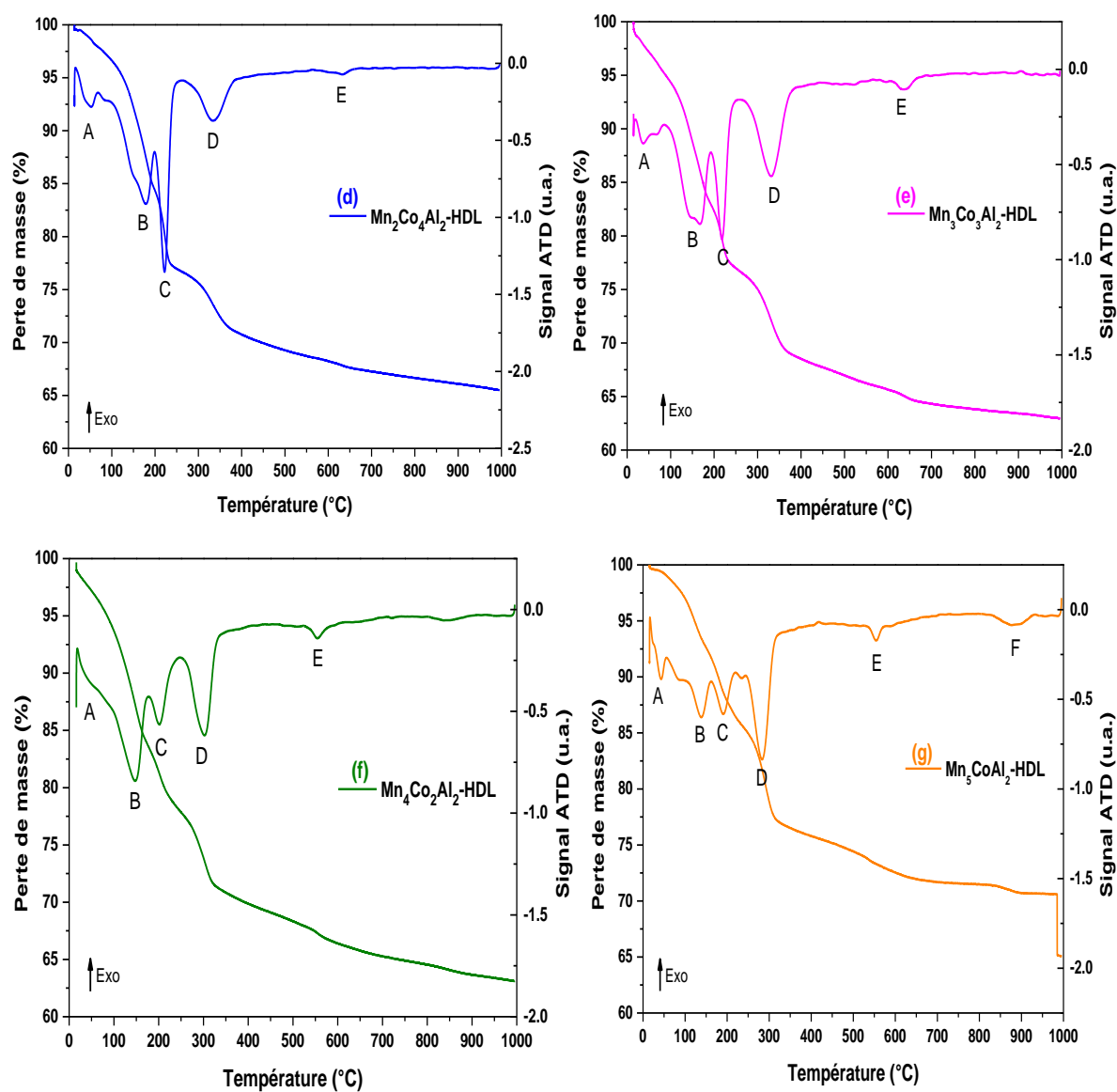


**Figure A.1.4.** Diagramme du cobalt dans une solution de carbonate.

## Références

- [147] J. Hem, “Chemical equilibria and rates of manganese oxidation.” Accessed: Aug. 11, 2023. [Online]. Available: <https://www.semanticscholar.org/paper/Chemical-equilibria-able-divalent/trivalent-cationic-ratios,Spectrochimica-Acta-Part-A:Molecular-and-Biomolecular-Spectroscopy,vol.72,no.5,pp.984-988,Jun.2009,doi:10.1016/j.saa.2008.12.018>.
- [248] S. Deng, Y. Chen, G. Kolliopoulos, V. G. Papangelakis, and Y. Li, “Thermodynamic and experimental analysis of Ni-Co-Mn carbonate precursor synthesis for Li-rich cathode materials,” *Ionics*, vol. 26, no. 6, pp. 2747–2755, Jun. 2020, doi: 10.1007/s11581-020-03439-2.
- [249] W. Sun, D. A. Kitchaev, D. Kramer, and G. Ceder, “Non-equilibrium crystallization pathways of manganese oxides in aqueous solution,” *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, Art. no. 1, Feb. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-08494-6.

## Annexe 2

Figure A.2.1. Analyses thermiques des solides Mn<sub>x</sub>Co<sub>6-x</sub>Al<sub>2</sub>-HDL.

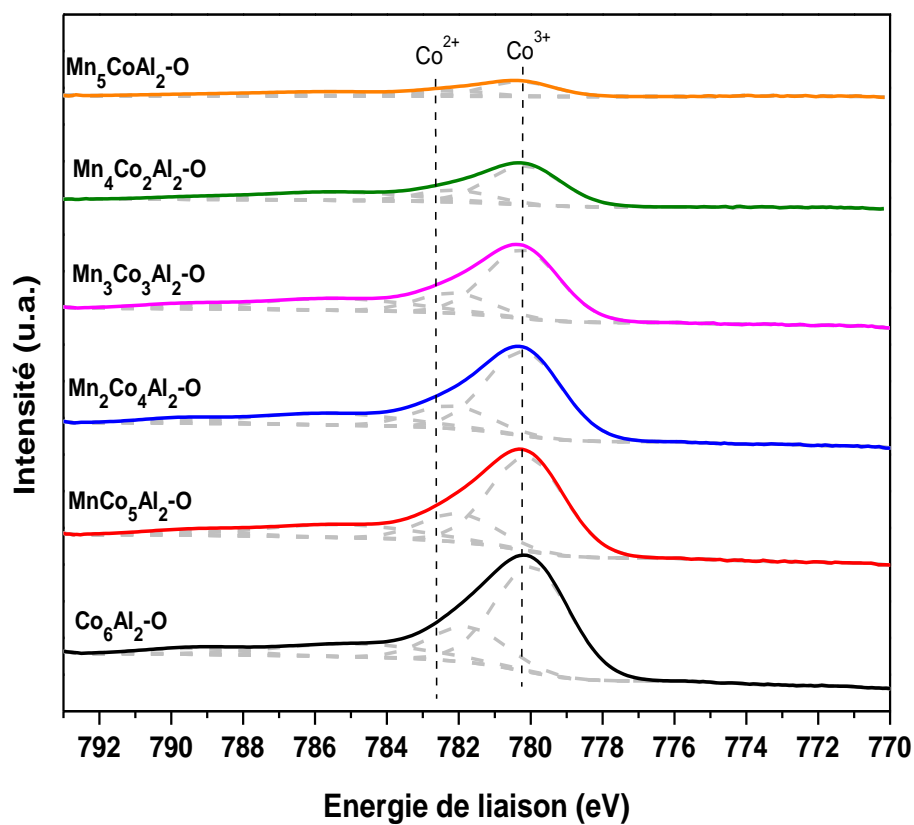


Figure A.2.2. Spectres SPX du cobalt  $Co\ 2p_{3/2}$  des matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2O$ .

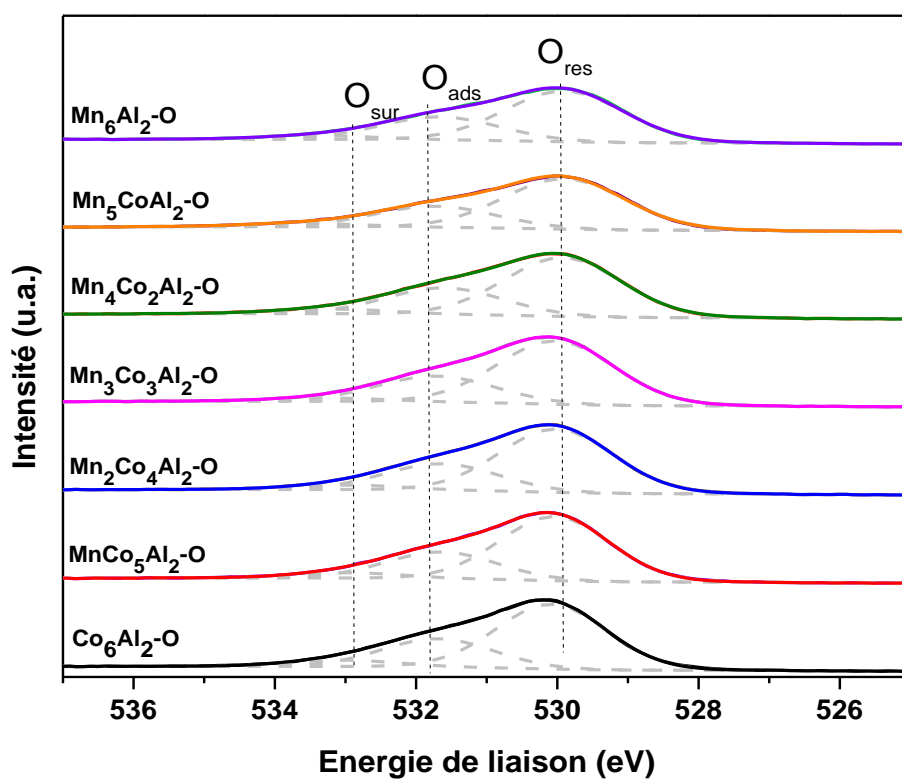
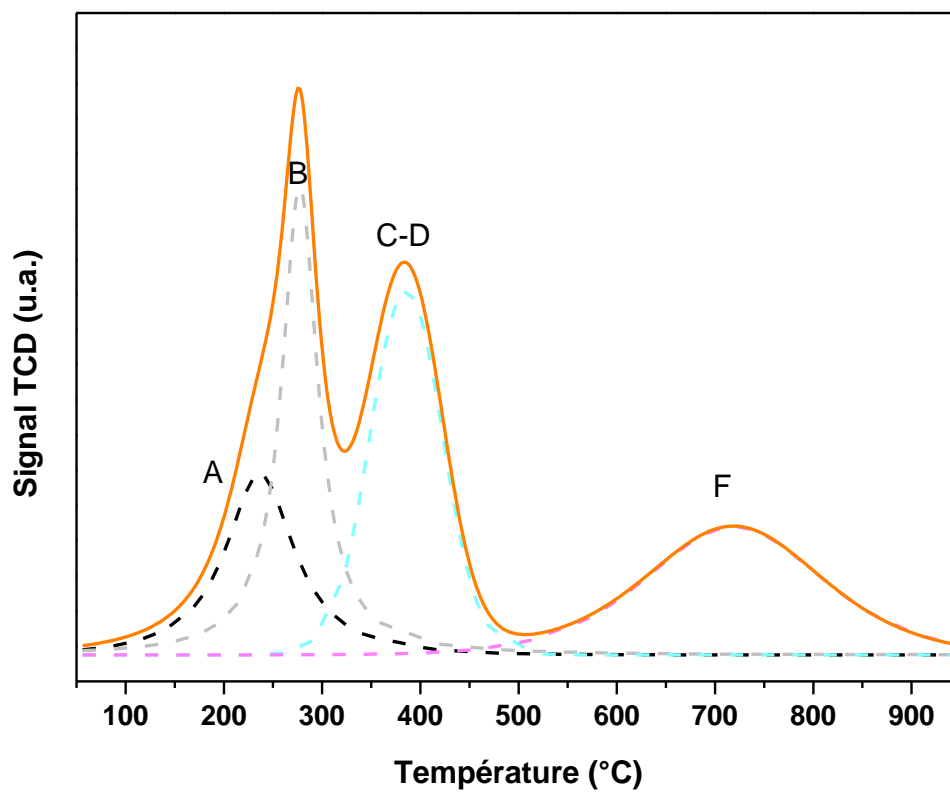


Figure A.2.3. Spectres SPX de l'oxygène  $O\ 1s$  de matériaux  $Mn_xCo_{6-x}Al_2O$ .



**Figure A.2.4.** Profil H<sub>2</sub>-RTP du matériau Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O déconvolué par la méthode de Gauss-Lorentz.

# Valorisations scientifiques

---

## **Publications dans des revues scientifiques :**

**P1: Recent advances in the catalytic treatment of volatile organic compounds: A review based on the mixture effect**

Guillaume Rochard, Lilian Olivet, Mariebelle Tannous, Christophe Poupin, Stéphane Siffert, and Renaud Cousin. Catalysts, vol.11 (10), 2021 DOI: [10.3390/catal11101218](https://doi.org/10.3390/catal11101218)

**P2: Total Catalytic Oxidation of Ethanol over MnCoAl Mixed Oxides Derived from Layered Double Hydroxides: Effect of the Metal Ratio and the Synthesis Atmosphere.**

Mariebelle Tannous, Charf Eddine Bounoukta, Stéphane Siffert, Christophe Poupin, and Renaud Cousin. Catalysts, vol.13(9), 2023 DOI : [10.3390/catal13091316](https://doi.org/10.3390/catal13091316)

## **Communications :**

**Poster 1: Oxydes mixtes Co-Al et Mn-Al préparés par la voie HDL: application à l'oxydation catalytique de l'éthanol**

Mariebelle Tannous, Christophe Poupin, Stéphane Siffert, Journée des jeunes chercheurs 2021-UGéPE-GERPOC, Dunkerque, 25 Octobre 2021

**Poster 2: Co-Mn-Al mixed oxides issued from layered double hydroxide precursors for total oxidation of VOCs**

Mariebelle Tannous, Christophe Poupin, Stéphane Siffert, Renaud Cousin - French Conference on Catalysis (FCCAT), Ronces-les Bains (France), 30 Mai-3 Juin 2022

**Communication Flash 7 min et poster: Interest of Co based mixed oxide in total catalytic oxidation of VOCs mixture**

Mariebelle Tannous, Caroline Paris, Christophe Poupin, Stéphane Siffert, Renaud Cousin - French Conference on Catalysis (FCCAT), Ronces-les Bains (France), 30 Mai-3 Juin 2022 –

**Prix du Meilleur poster.**

Chem  
Cat  
Chem

Best Poster  
Communication

FCCat 2022:  
French Conference on Catalysis

30 May – 3 June 2022, Ronce-les-Bains, France

Awarded to

Martelle Tambus

The Book Prize worth 150 €  
is sponsored by



A Journal of Chemistry Europe

Claiming your prize is easy as 1, 2, 3...

1. Select book(s) at [www.wiley.com](http://www.wiley.com)
2. Find the books you would like up to the value of € 150,-
3. Send an email to Susanne Hering [shering@wiley.com](mailto:shering@wiley.com) with conference name and details of the books you would like us to send you (ISBN)

 **Chemistry  
Europe**  
European Chemical  
Societies Publishing

WILEY-VCH

Review

# Recent Advances in the Catalytic Treatment of Volatile Organic Compounds: A Review Based on the Mixture Effect

Guillaume Rochard <sup>\*</sup>, Lilian Olivet, Mariebelle Tannous, Christophe Poupin, Stéphane Siffert and Renaud Cousin <sup>\*</sup>

Unité de Chimie Environnemental et Interactions sur le Vivant (UCEIV), Université du Littoral Côte d'Opale, SFR Condorcet FR CNRS 3417, 59140 Dunkerque, France; lilian.olivet@univ-littoral.fr (L.O.); mariebelle.tannous@univ-littoral.fr (M.T.); christophe.poupin@univ-littoral.fr (C.P.); stephane.siffert@univ-littoral.fr (S.S.)

<sup>\*</sup> Correspondence: grochard.guillaume@gmail.com (G.R.); renaud.cousin@univ-littoral.fr (R.C.)

**Abstract:** Catalytic total oxidation is an efficient technique for treating VOCs, which are mainly emitted by solvent-based industrial processes. However, studies of the catalytic oxidation of VOCs in combination with other pollutants are very limited, despite the fact that this is a key step of knowledge before industrial application. During the oxidation reaction, the behavior of a molecule may change depending on the reaction mixture. For the treatment of an effluent loaded with VOCs, it is necessary to carefully select not only the catalytic material to be used but also the reaction conditions. Indeed, the catalytic oxidation of a component in a VOCs mixture is not predicted solely from the behavior of individual component. Thus, the objective of this small review is to carry out a study on the effect observed in the case of the oxidation of a VOCs mixture or in the presence of water, NO<sub>x</sub> or sulfur compounds.

**Keywords:** catalytic oxidation; volatile organic compounds; mixture effect; inhibition; promotion



**Citation:** Rochard, G.; Olivet, L.; Tannous, M.; Poupin, C.; Siffert, S.; Cousin, R. Recent Advances in the Catalytic Treatment of Volatile Organic Compounds: A Review Based on the Mixture Effect. *Catalysts* **2021**, *11*, 1218. <https://doi.org/10.3390/catal11101218>

Academic Editors: Sabine Valange and Jacques Charles Védrine

Received: 21 September 2021  
Accepted: 2 October 2021  
Published: 9 October 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).





## 1. Introduction

Air purification is a very important current topic and has become a public concern. In order to treat atmospheric pollution, a lot of research is being carried out to reduce or treat these pollutant emissions. Air pollutants generally fall into two categories: primary and secondary. The former are emitted directly from a given source (CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>) while the latter result from the chemical transformation of a substance in the atmosphere (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>). Among air pollutants, volatile organic compounds (VOCs) are dominant pollutants which have the distinction of being both primary pollutants, precursors of secondary pollutants and themselves secondary pollutants. As a result, they will have several impacts at different scales on humans, the environment and the economy. In general, the terms “direct impacts” and “indirect impacts” are used to refer to these consequences at the level of the emission source and in the atmosphere. In fact, since the industrial revolution (from the 18th century), anthropogenic activities have caused a preponderant increase in the rate of VOCs emissions into the atmosphere. VOCs are a diverse group of chemical molecules with the unique property of being able to vaporize in ambient conditions. According to the Environmental Protection Agency, VOCs are defined as “any compound of carbon, excluding carbon monoxide, carbon dioxide, carbonic acid, metallic carbides or carbonates and ammonium carbonate, which participates in atmospheric photochemical reactions”. Thus, VOCs which possess characteristics of easy diffusivity, toxicity and volatility, released into our environment, are regarded as a critical factor in air pollution and give rise to serious damage to the eco-environment and human health [1–12].

VOCs are emitted from several sources, including outdoor sources (transportation, industrial and energetic processes) and indoor sources (household products, construction materials, furniture, consumer goods, combustion byproducts, etc.). VOCs emissions in the

Article

# Total Catalytic Oxidation of Ethanol over MnCoAl Mixed Oxides Derived from Layered Double Hydroxides: Effect of the Metal Ratio and the Synthesis Atmosphere Conditions

Mariebelle Tannous , Charf Eddine Bounoukta \*, Stéphane Siffert , Christophe Poupin  and Renaud Cousin \* 

Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), Université du Littoral Côte d'Opale, 145 Avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

\* Correspondence: charf-eddine.bounoukta@univ-littoral.fr (C.E.B.); renaud.cousin@univ-littoral.fr (R.C.)

**Abstract:** In this work, the LDH approach was used to prepare MnCoAl mixed oxides with various textural and structural frameworks for the purpose of enhancing the total oxidation of ethanol. Our results showed that the catalytic activity of the MnCoAl oxides was influenced by the Mn/Co ratio and the gas atmosphere used during synthesis and thermal treatment. Rietveld refinement was processed to estimate the proportion of phases presented in the prepared materials. Our findings indicated that the generation of  $Mn_2CoO_4$  spinel and  $Mn_3O_8$  lamellar phases improved the redox properties and enhanced the active sites in the MnCoAl oxides. Notably, we observed that the catalytic activity at low temperatures of the catalyst increased with the decrease in the cobalt amount. It was also demonstrated that using an  $N_2$  atmosphere during the preparation of the materials is a promising route to prevent the formation of undesirable phases in the LDHs and their corresponding oxides. The presence of an  $O_2$ -free atmosphere during the LDH synthesis positively affects the total ethanol transformation to  $CO_2$  over the oxide catalysts.

**Keywords:** Mn–Co mixed oxides; layered double hydroxide; ethanol oxidation; synthesis atmosphere

**Citation:** Tannous, M.; Bounoukta, C.E.; Siffert, S.; Poupin, C.; Cousin, R. Total Catalytic Oxidation of Ethanol over MnCoAl Mixed Oxides Derived from Layered Double Hydroxides: Effect of the Metal Ratio and the Synthesis Atmosphere Conditions. *Catalysts* **2023**, *13*, 1316. <https://doi.org/10.3390/catal13091316>

Academic Editors: Ioan-Cezar Marcu and Octavian Dumitru Pavel

Received: 28 August 2023

Revised: 16 September 2023

Accepted: 20 September 2023

Published: 21 September 2023



**Copyright:** © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are diverse groups of carbon-based chemicals that exert a significant influence on both air quality and human health [1]. The hydrocarbon pollutants can originate from various sources, including industrial waste, vehicle exhaust, and processes involving solvents and paints. When released into the atmosphere, they contribute to the formation of ground-level ozone, which leads to environmental degradation [2,3]. To address the harmful impact of VOC emissions, heterogeneous catalytic oxidation has emerged as a promising approach. One of the major factors influencing the efficiency of the oxidation process is the choice of catalyst [4].

The most common catalysts used for the total oxidation of VOCs are supported noble metals (platinum, palladium). However, noble metal catalysts are susceptible to poisoning and somewhat costly [5,6]. Therefore, the emphasis is on the development of innovative heterogeneous catalytic materials with low manufacturing costs and high activity at moderate temperatures. In this regard, transition metal oxides are being explored [7].

Mixed oxides may be synthesized using different methods, including co-precipitation, auto-combustion, sol-gel, and hydrothermal procedures, as well as the thermal breakdown of various precursors such as hydroxides, carbonates, and nitrates [8]. One intriguing approach is the layered double hydroxide “LDH” route through metal salts co-precipitation.

LDHs with positively charged metal hydroxide layers and exchangeable interlayer anions offer great advantages in the formation of mixed oxides. The LDH crystallites provide a regulated and tunable framework that facilitates the incorporation of various metal species into the structure [9,10]. LDH-based oxides enable the design of catalysts with



# Résumé

Malgré le développement de la chimie « verte » et le remplacement de certains produits néfastes pour l'environnement ou la santé dans les procédés industriels, les composés organiques volatils (COV) restent parmi les polluants atmosphériques les plus courants émis par les cheminées industrielles. Il est donc essentiel de développer des procédés efficaces pour les éliminer. Parmi les différentes méthodes de traitement, l'oxydation catalytique est une technique prometteuse pour convertir les COV, en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{H}_2\text{O}$  à basse température. L'objectif de ce travail de thèse est donc de développer des matériaux catalytiques efficaces qui assurent la décomposition complète d'un COV oxygéné (l'éthanol) en  $\text{CO}_2$  à basse température. Une série de matériaux  $\text{Mn}_{6-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{-O}$  a été synthétisée, en faisant varier la teneur en manganèse, par co-précipitation via la voie Hydroxyde Double Lamellaire (HDL) sous diverses atmosphères puis traités thermiquement. L'évaluation des matériaux, synthétisés par co-précipitation classique, vis-à-vis de la réaction d'oxydation totale de l'éthanol a révélé des performances catalytiques supérieures en présence des catalyseurs à forte teneur en manganèse  $\text{Mn}_6\text{Al}_2\text{-O}$  et  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$ . Cette efficacité a été attribuée, en réalisant des caractérisations physico-chimiques (DRX, physisorption de l'azote, analyse thermique (ATD/ATG), RTP- $\text{H}_2$  et SPX), à la présence d'espèces contenant du manganèse  $\text{Mn}^{4+}$  et à leur meilleure réductibilité à basse température. La synthèse sous atmosphère inerte de ces deux matériaux a permis d'améliorer la quantité d'espèces  $\text{Mn}^{4+}$  dans le  $\text{Mn}_6\text{Al}_2$  ce qui a également entraîné une amélioration de sa réductibilité ainsi que son activité catalytique. Cependant, aucune amélioration n'a été observée pour le matériau  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2$ . La synthèse sous atmosphère inerte ou l'ajout d'une faible proportion de cobalt permet donc d'éviter la formation de phases non actives en oxydation de l'éthanol. Dans ce travail, le comportement du catalyseur lorsqu'il est soumis à un mélange de COV à traiter, comme rencontré dans le cas du traitement d'émissions industrielles, a également été étudié. L'acétaldéhyde étant souvent présent dans les mélanges de COV oxygénés, celui-ci a été choisi pour étudier son influence sur l'oxydation de l'éthanol. L'ajout d'acétaldéhyde à l'éthanol a provoqué une inhibition de l'oxydation totale de celui-ci, cependant l'oxydation totale du mélange se fait toute de même à des basses températures. Le matériau le plus performant dans l'oxydation totale de l'éthanol a été sélectionné pour être déposé sur des granulés d'alumine par une méthode de dépôt par suspension en vue d'une application industrielle potentielle. Une suspension homogène a ensuite été préparée et optimisée à partir d'un mélange de catalyseur  $\text{Mn}_5\text{CoAl}_2\text{-O}$  en poudre et de différents additifs. L'ajout d'additif pour réaliser cette préparation n'a pas altéré l'activité catalytique du matériau. Cette préparation a permis de pouvoir réaliser un dépôt homogène et adhérent aux granulés d'alumine.

Mots clés : HDL, oxydes mixtes Mn-Co, oxydation COV, dépôt sur support

# Abstract

Despite the development of "green" chemistry and the replacement of certain products that are harmful to the environment or human health in industrial processes, volatile organic compounds (VOCs) remain among the most common atmospheric pollutants emitted by industrial chimneys. It is therefore essential to develop effective processes for eliminating them. Among the various treatment methods, catalytic oxidation is a promising technique for converting VOCs into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at low temperatures. The aim of this thesis work is therefore to develop efficient catalytic materials that ensure the complete decomposition of an oxygenated VOC (ethanol) into CO<sub>2</sub> at low temperature. A series of Mn<sub>6-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>-O materials were synthesized, varying the manganese content, by co-precipitation via the Layered Double Hydroxide (LDH) route under various atmospheres and then thermally treated. Evaluation of the materials, synthesized by conventional co-precipitation, for the total oxidation reaction of ethanol revealed superior catalytic performance in the presence of the high-manganese containing catalysts Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>-O and Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O. This efficiency was attributed based on physico-chemical characterization (XRD, nitrogen physisorption, thermal analysis (DTA/TGA), H<sub>2</sub>-TPR and XPS) to the presence of Mn<sup>4+</sup> manganese-containing species and their improved reducibility at low temperatures. The synthesis of these two materials under an inert atmosphere improved the content of Mn<sup>4+</sup> species in Mn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>, which also led to an improvement in its reducibility and catalytic activity. However, no improvement was observed for the Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub> material. Synthesis under an inert atmosphere or the addition of a small proportion of cobalt therefore avoids the formation of phases that are not active in ethanol oxidation. In this work, the behavior of the catalyst when subjected to a mixture of VOCs to be treated, as encountered in the treatment of industrial emissions, was also studied. Since acetaldehyde is often present in mixtures of oxygenated VOCs, it was chosen to study its influence on the oxidation of ethanol. The addition of acetaldehyde to ethanol inhibited the total oxidation of the latter, although the total oxidation of the mixture still occurred at low temperatures. The material with the best performance in the total oxidation of ethanol was selected for washcoating alumina pellets using a suspension dip coating method with a view to a potential industrial application. A homogeneous suspension was then prepared and optimized from a mixture of the powdered Mn<sub>5</sub>CoAl<sub>2</sub>-O catalyst and various additives. The addition of additives did not affect the catalytic activity of the material. This preparation enabled a homogeneous, well adhered washcoat on the alumina pellets.

Keywords: LDH, Mn-Co mixed oxides, VOC oxidation, support washcoating