

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées (SFA)
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - ICMP
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac
Secteur de recherche : Chimie physique, théorique et analytique

Présentée par :
Alejandra Elvira Espinosa de los Monteros Reyna

Oxydation voie humide du phénol et de l'acide acétique sur catalyseurs métalliques (Ru, Pt) supportés sur oxydes TiO₂-CeO₂

Directeur(s) de Thèse :
Jacques Barbier, Gwendoline Lutiaud-Lafaye

Soutenue le 17 juin 2013 devant le jury

Jury :

Président	Jean-François Lamonier	Professeur des Universités, Université de Lille 1
Rapporteur	Jean-François Lamonier	Professeur des Universités, Université de Lille 1
Rapporteur	Rachid Brahmi	Professeur, Université El Jadida, Maroc
Membre	Jacques Barbier	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Gwendoline Lutiaud-Lafaye	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	José Gilberto Torres Torres	Profesor, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Mexique

Pour citer cette thèse :

Alejandra Elvira Espinosa de los Monteros Reyna. *Oxydation voie humide du phénol et de l'acide acétique sur catalyseurs métalliques (Ru, Pt) supportés sur oxydes TiO₂-CeO₂* [En ligne]. Thèse Chimie physique, théorique et analytique. Poitiers : Université de Poitiers, 2013. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées) (Diplôme
National – Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac
Secteur de Recherche : Chimie physique, théorique et analytique

Présentée par

Alejandra Elvira ESPINOSA DE LOS MONTEROS REYNA

Maître ès Sciences

OXYDATION VOIE HUMIDE DU PHENOL ET DE L'ACIDE ACETIQUE SUR CATALYSEURS METALLIQUES (Ru, Pt) SUPPORTES SUR OXYDES TiO_2-CeO_2

Directeur de thèse : Jacques BARBIER Jr.

Co-directeur de thèse : Gwendoline LAFAYE

Soutenue le 17 Juin 2013 devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs :

Rachid BRAHMI

Professeur LCCM, Maroc

Jean-Francois LAMONIER

Professeur UCCS, Lille

Examineurs :

José Gilberto TORRES TORRES

Professeur UJAT, Mexique

Jacques BARBIER Jr.

Professeur, IC2MP, Poitiers

Gwendoline LAFAYE

Maître de Conférences IC2MP, Poitiers

A mi esposo Tito quien me apoyo enormemente a
emprender esta travesía, separando durante todo este tiempo
nuestra familia, cuyos lazos se estrecharon aun más a pesar de
la distancia.

A mis hijos Carlos Andrés y Edgar, recuerden siempre
que no hay limites a nuestra imaginación, todo lo que uno se
propone sin importar lo difícil que parezca, es posible realizarlo
si uno cree en uno mismo.

A mis padres y hermanos por estar siempre conmigo

Celui qui a découvert les mystères de l'univers, il a tout embrasé du regard

(L'épopée de Gilgamesh)

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR 7285.

Agradezco a la Secretaria de Educación Pública de México, que a través del programa PROMEP me otorgo la beca para realizar mis estudios de doctorado.

Toute ma gratitude à Monsieur Jaques BARBIER Jr. pour m'avoir donné *l'opportunité* de collaborer avec lui et pour toutes ses contributions scientifiques.

Je remercie énormément Madame Gwendoline LAFAYE pour son soutien et sa patience tout au long de la thèse et pour avoir été avec moi surtout dans les moments difficiles.

Je voudrais remercier Monsieur Rachid BRAHMI et Monsieur Jean-François LAMONIER pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail ainsi que Monsieur Gilberto TORRES TORRES pour sa participation au jury de thèse et pour son soutien.

Un énorme merci à l'équipe de mesures physiques pour leur aide et bonne humeur spécialement à Nadia, Christelle, Stéphane, Michel et James de l'IUT.

Je remercie spécialement Yohan pour son précieuse aide et pour son bonne humeur.

Merci beaucoup aux stagiaires qui m'ont donné un coup de main dans mon travail de recherche, Mickael, Amandine et Fatima.

Tout ma sympathie à tous ceux avec qui *j'ai* partagé de beaux moments dans le laboratoire l'équipe brésilienne (Hadma, Sergio, Juliana, Patricia), Henri Joël, Nelly, Mika, Méli, Nadia, Lide, Ana, Carmen, Petru, Irina, Séverine, Benoit, Liliana, Laurie, Widad, mon frère Mourad et Vanessa.

Je souhaite remercier spécialement Corine pour *m'avoir* appris le français et surtout pour son amitié pendant ces trois années.

Pour leur amitié, je remercie Claire et Isabelle avec qui *j'ai* passé de beaux moments en France.

Mes derniers mots je les adresse à mon mari Tito et mes enfants Carlos Andrés et Edgar.

Tito, Mil Gracias por haberme dado la oportunidad de realizar uno de mis sueños. Gracias por tu apoyo incondicional en todo momento, siempre tienes la frase correcta para levantarme el ánimo y no dejarme vencer. Gracias por ser mi compañero de vida.

Carlos Andrés, Mi hijo mayor, gracias por ser como eres, esta separación fue una prueba para los dos, pero ambos crecimos enormemente, todo se puede si uno se lo propone, recuerda que no hay límites.

Edgar, Gracias por aceptar acompañarme en esta larga aventura durante estos tres años, a pesar de las dificultades a las que te enfrentaste, sin ti no hubiera tenido el valor de quedarme en Francia .

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	3
1 Les rejets industriels dans l'eau	3
1.1 Paramètres caractéristiques des effluents industriels.....	3
1.2 La matière organique	4
2 Les procédés usuels de traitements des eaux	6
2.1 Le traitement biologique.....	6
2.2 L'incinération.	6
2.3 Les procédés physiques	7
3 Les procédés d'oxydation en phase aqueuse.....	8
3.1 Les Procédés d'Oxydation Avancés	8
3.2 Les oxydants	8
3.3 L'oxydation par l'ozone	9
3.4 L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène	9
3.5 La photocatalyse hétérogène	11
4 Le procédé d'Oxydation Voie Humide (OVH).....	12
4.1 L'Oxydation Voie Humide Thermique à l'air ou à l'oxygène (OVHT)	14
4.1.1 Exemples de procédés	14
4.1.1.1 Procédé Zimpro.....	14
4.1.1.2 Procédé Kenox.....	15
4.1.2 Remarques sur les procédés OVHT	16
4.2 L'Oxydation Voie Humide Supercritique (OVHS).....	17
5 L'Oxydation Voie Humide Catalysée (OVHC)	17
5.1 L'OVHC à l'air ou à l'oxygène, en catalyse homogène.....	17
5.1.1 Exemples de procédés OVHC homogène	18
5.1.1.1 Le procédé LOPROX (Low Pression WeT Oxidation).....	18
5.1.1.2 Le procédé CIBA-GEIGY.....	19
5.1.1.3 Le procédé ATHOS.....	19
5.1.2 Remarques sur les procédés OVHC homogène.....	20
5.2 L'OVHC à l'air ou à l'oxygène, en catalyse hétérogène.....	20
5.2.1 Les oxydes métalliques.....	20
5.3 Les métaux nobles supportés	21

5.3.1	Exemples de procédés d'OVHC hétérogène	22
5.3.2	Le procédé NS-LS	23
6	L'OVHC du phénol par les métaux nobles	23
6.1	Le phénol	23
6.2	Provenance des eaux résiduelles phénoliques.	24
6.3	Catalyseurs pour l'OVHC du phénol.....	25
7	Schémas réactionnels de l'OVH du phénol	27
7.1	Schéma réactionnel proposé par Devlin et Harris	27
7.2	Schéma réactionnel proposé par Duprez et al.	28
7.3	Schéma réactionnel proposé par Alejandre	30
7.4	Schéma réactionnel proposé par Masende et al.....	30
8	L'OVHC à l'air ou à l'oxygène de l'acide acétique	32
8.1	L'acide acétique.....	32
8.2	Catalyseurs pour l'oxydation voie humide de l'acide acétique.....	33
	Références bibliographiques	35

Chapitre II : Partie Expérimentale **39**

1	Préparation des catalyseurs	39
1.1	Préparation des supports	39
1.2	Ajout de la phase métallique.....	40
1.2.1	Les précurseurs de métaux nobles.....	40
1.2.2	Préparation par imprégnation	41
1.3	Activation	42
1.4	Nomenclature des catalyseurs.....	43
2	Caractérisation des catalyseurs	44
2.1	Mesure de la surface spécifique.....	44
2.2	Microscopie Electronique à Transmission.....	44
2.3	Diffraction des Rayons X	45
2.4	Mesure de la Capacité de Stockage d'Oxygène.....	45
2.4.1	Détermination de la Capacité Maximale de Stockage de l'Oxygène	46
2.4.2	Détermination de la Capacité de Stockage de l'Oxygène	48
2.5	Mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption d'hydrogène	49
2.5.1	Détermination de l'accessibilité du platine	49

2.5.2	Détermination de l'accessibilité du ruthénium.....	50
2.5.3	Calcul de la taille moyenne des particules métalliques	51
2.6	Réduction en température programmée (RTP).....	52
2.7	Spectroscopie Infrarouge	52
2.8	Thermodésorption de pyridine suivie par infrarouge	53
3	Tests catalytiques	55
3.1	Montage réactionnel	55
3.1.1	Description du réacteur.....	55
3.1.2	Protocole expérimental.....	56
4	Suivi analytique de la réaction.....	58
4.1	Analyse de la phase gazeuse.....	58
4.1.1	Conditions d'analyse	58
4.1.2	Détermination de la quantité de CO ₂ formé.....	59
4.2	Analyse de la phase liquide	61
4.2.1	Chromatographie Liquide Haute Performance.....	61
4.2.2	Mesure du Carbone Organique Total	62
4.3	Caractérisation de la phase solide et liquide après réaction	64
4.3.1	Analyse élémentaire	64
4.3.2	ICP (Induced Couple Plasma).....	65
5	Exploitation des résultats	66
5.1	Taux de conversion du phénol et de l'acide acétique	66
5.2	Taux d'abattement du Carbone Organique Total	66
5.3	Taux de minéralisation du phénol et de l'acide acétique.....	66
5.4	Interprétation des courbes.....	67
5.5	Sélectivité	68
5.6	Bilan carbone	68
	References bibliographiques.....	69

Chapitre III : Préparation Et Caractérisation Des Catalyseurs 70

1	Sélection du support	70
1.1	Introduction.....	70
1.2	Caractérisation des catalyseurs	70
1.3	Oxydation voie humide du phénol	72

2	Caractérisation des oxydes binaires TiO ₂ -CeO ₂	73
3	Préparation et caractérisation des catalyseurs monométalliques.....	78
3.1	Préparation.....	78
3.2	Surface spécifique.....	78
3.3	Accessibilité métallique.....	79
3.4	Mesure de la Capacité de Stockage d'Oxygène.....	81
3.5	Réduction en température programmée des catalyseurs et des supports.....	83
3.5.1	Réduction en température programmée des supports.....	83
3.5.2	Réduction en température programmée des catalyseurs au ruthénium.....	84
3.5.3	Réduction en température programmé de catalyseurs de platine.....	86
3.6	Caractérisation de l'acidité des catalyseurs.....	87
	Références bibliographiques.....	92

Chapitre IV : OVHC du phénol **93**

1	Oxydation Voie Humide Catalysée du phénol sur catalyseurs à base de ruthénium et platine.....	93
1.1	Test à blanc et activité des supports seuls.....	93
1.2	Activité des catalyseurs métalliques à base de ruthénium et de platine.....	96
1.2.1	Catalyseurs métalliques à base de ruthénium.....	96
1.2.2	Catalyseurs métalliques à base de platine.....	100
2	Discussion sur les catalyseurs métalliques à base de ruthénium et de platine.....	102
2.1	Etude de la stabilité des catalyseurs.....	109
2.1.1	Analyses ICP des solutions finales.....	110
2.1.2	Analyses par DRX.....	110
2.1.3	Accessibilité métallique et microscopie électronique.....	111
2.2	Analyse des polymères insolubles.....	116
	Références bibliographiques.....	121

Chapitre V : OVHC de l'acide acétique **122**

1	Oxydation Voie Humide Catalysée de l'acide acétique sur catalyseurs à base de ruthénium et platine.....	122
1.1	Test à blanc.....	122

1.2	Activité des catalyseurs métalliques à base de ruthénium et platine	123
1.2.1	Catalyseurs métalliques à base de ruthénium	123
1.2.2	Catalyseurs métalliques à base de platine	125
1.3	Discussion sur les catalyseurs métalliques à base de ruthénium et de platine.	127
2	Caractérisation des catalyseurs après OVHC de l'acide acétique.....	130
	Références bibliographiques	133
	Conclusion générale	134

Introduction générale

La pollution de l'eau est une menace majeure pour notre santé, l'environnement et la qualité de vie. Le rejet de composés dangereux, voire les eaux usées toxiques dans l'écosystème est une source importante de pollution, d'eutrophisation et des perturbations de la vie aquatique. Les effluents contiennent souvent différents types des composés organiques qui sont mutagènes, cancérigènes, tératogènes ou autrement toxiques, et peut donc aussi être nuisibles pour la santé humaine. Ces préoccupations ont conduit à des réglementations plus strictes concernant les rejets d'eaux usées.

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire s'intéressent à l'Oxydation Voie Humide Catalysée, un procédé de traitement des eaux usées présentant de fortes teneurs en composés toxiques et peu biodégradables. Deux molécules modèles ont été sélectionnées : (i) le phénol, en raison de son utilisation dans divers procédés de synthèse, de sa présence dans des effluents industriels variés et de son intervention dans les schémas d'oxydation de nombreux composés aromatiques et (ii) L'acide acétique, considéré comme l'acide carboxylique le plus réfractaire à l'oxydation. L'objectif est d'étudier l'influence de la teneur en CeO_2 sur les propriétés catalytiques en oxydation voie humide catalysée des deux molécules sélectionnées par des catalyseurs $\text{Ru/TiO}_2\text{-x\%CeO}_2$ et $\text{Pt/TiO}_2\text{-x\%CeO}_2$. La cérine possède des propriétés de transfert et de stockage d'oxygène (CSO pour Capacité de stockage d'Oxygène) qui sont essentielles à de bonnes performances en oxydation. En effet, quand l'oxygène, en raison de sa faible solubilité, est souvent en sous-stœchiométrie à la surface du catalyseur, la CSO permet son réapprovisionnement au niveau des sites actifs. Cela est rendu possible par la capacité de l'élément cérium à rapidement alterner entre les degrés d'oxydation +III et +IV, par échange d'atomes d'oxygène avec son environnement.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré aux rejets industriels dans l'eau puis aux différents procédés de traitement des eaux. L'Oxydation Voie Humide (OVH) est plus particulièrement détaillée : cette technique repose sur l'emploi de températures élevées et de fortes pressions d'air ou de dioxygène, de manière à oxyder totalement les polluants en phase aqueuse. Son efficacité peut être grandement améliorée par l'emploi d'un catalyseur. Le procédé est alors qualifié d'Oxydation Voie Humide Catalysée (OVHC). Des exemples de procédés industriels existants sont donnés. Par la suite, les caractéristiques de la réaction d'oxydation du phénol sont décrites et différents schémas réactionnels proposés dans la

littérature sont présentés. Enfin, la dernière partie de cette étude s'oriente vers l'oxydation voie humide catalysée de l'acide acétique.

Dans un deuxième temps, les moyens expérimentaux et techniques de caractérisation sont détaillés, ainsi que les principaux calculs permettant d'exploiter les données expérimentales.

Les résultats de cette étude sont regroupés en trois chapitres, consacrés respectivement aux points suivants :

- la préparation et la caractérisation physico-chimiques des catalyseurs,
- l'OVHC du phénol,
- l'OVHC de l'acide acétique.

Les conclusions générales tirées de ces travaux clôtureront ce mémoire.

Chapitre I :

Etude bibliographique

1 Les rejets industriels dans l'eau

En France, l'industrie et plus particulièrement les industries papetière et agroalimentaire, sont responsables de la moitié des rejets de polluants organiques dans le milieu naturel, les 50% restants provenant des collectivités locales. L'industrie est aussi responsables d'une grande partie de rejets toxiques dans l'eau pourtant elles doivent adopter des techniques nécessaires pour réduire ces nuisances à un niveau acceptable.

Cette tâche requiert des investissements, de nouvelles technologies et de nouveaux équipements. Bien que se soit une démarche coûteuse pour l'industrie, elle contribuera à réduire considérablement la pollution et à rendre l'industrie respectueuse de l'environnement.

Depuis de nombreuses années l'industrie a fait des efforts notables afin de réduire et surveiller les quantités de polluants rejetées dans les milieux aquatiques. Ces efforts consentis par l'industrie visent à protéger l'environnement des impacts irréversibles pour les écosystèmes.

Le Ministère en charge de l'environnement a mis en œuvre une action nationale de recherche et de réduction de Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau par les installations classées (RSDE). Cette campagne a permis d'analyser les rejets de 180 établissements industriels et stations d'épuration urbaines sur la région PACA (Provence-Alpes-Côte d'Azur) entre 2002 et 2007. L'opération RSDE s'est échelonnée sur plus de 4 ans.

Cette action comprend une phase de recherche de substances susceptibles d'être présents dans le rejet (par secteur d'activité) dite surveillance initiale suivi d'une phase de consolidation de la surveillance pérenne de substances émises et d'une phase de proposition étayée par une analyse technico-économique ou un plan d'action [1].

C'est dans ce plan d'action que les critères pour juger la qualité des effluents industriels jouent un rôle important afin de trouver le traitement adéquat et diminuer ainsi les polluants dans les rejets industriels.

1.1 Paramètres caractéristiques des effluents industriels

Parmi les critères pour juger la qualité des effluents basés sur les concentrations en éléments organiques, la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biochimique en Oxygène (DBO), et la teneur en Carbone Organique Total (COT) sont utilisés. Les normes

officielles françaises, ainsi que la littérature, consultées, donnent la définition suivante pour chaque analyse :

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est la consommation en oxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées et mesure la totalité des substances oxydables, ce qui inclut celles qui sont biodégradables[1].

La Demande Biochimique en Oxygène (DBO) est la quantité d'oxygène nécessaire à la biodégradation des matières oxydables, d'origine organique, d'un effluent. Lorsqu'elle est mesurée sur 5 jours, on définit la DBO comme DBO₅. Ce paramètre est employé pour les biotraitements et dépend, entre autre, de la souche de microorganismes utilisée pour la biodégradation.

La teneur en Carbone Organique Total (COT) représente la totalité du carbone, exprimée en mg.L⁻¹, présent dans les matières organiques dissoutes et en suspension dans les milieux aqueux.

Pour les traitements chimiques, la DCO tend de plus en plus à être complétée par le COT, car celui-ci est indépendant du degré d'oxydation du carbone présent dans les polluants considérés.

1.2 La matière organique

La matière organique réduit les quantités d'oxygène dissous dans le milieu aquatique et peut conduire à l'asphyxie des organismes qui y vivent. Les rejets dans les milieux aquatiques sont dus notamment à l'agroalimentaire, au bois/papier, au textile, à la chimie, au traitement des déchets.

La matière organique est présente sous forme dissoute et sous forme solide. Elle est composée d'atomes de carbone associés à d'autres éléments, principalement à l'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

Citons comme exemple l'étude réalisée par la DRIRE PACA (entre 2006-2011) dont les résultats sont présentés dans le Tableau 1. Cette étude a porté sur 180 établissements. Il apparaît que le secteur de la papeterie est le plus contaminant parmi les secteurs industriels. En 6 ans, les rejets de DCO du secteur agroalimentaire ont augmenté de 80%, ceci est lié au

fait que cette industrie est en constant développement. Les rejets de la sidérurgie sont plutôt constants et ceux de l'industrie chimique ont diminué.

Tableau 1 : Synthèse des résultats des rejets industriels en région PACA durant la période 2006-2011 concernant des établissements avec rejets DCO \geq 100 t / an

Evolution des rejets de DCO par secteur d'activité (en tonne/an)						
Branche Industrielle	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Sidérurgie	103	97,5	111	107	146	147
Chimie	1186	1084	1052	1006	907	472
Agroalimentaire	874,9	856,3	1049,3	1224	1520	1591
Papeterie	11105	11536	11708	11708	11464	11066
Traitement des minerais	331	251	261	209	161	151
Raffinage	1324	1241	1194	1152	1000	974
Parfumeur	-	-	-	-	-	143
Autre	145	144	164	55,6	170	178
Total	15068,9	15209,8	15539,3	15461,6	15368	14722

Les normes imposées par le gouvernement conduisent les industriels à chercher un moyen efficace de réduire, à la source, la concentration en polluants présents dans leurs effluents aqueux, en modifiant leurs procédés afin de générer moins de sous-produits, de recycler des réactifs, etc.. Quand une telle amélioration du procédé n'est pas possible, les effluents doivent être traités sur place, ou être confiés à des compagnies spécialisées dans le domaine du traitement des déchets.

Pour traiter ces effluents, un procédé capable de les détruire s'avère nécessaire. Les traitements normalement utilisés pour la destruction des polluants dans les effluents industriels sont : les procédés biologiques, physiques ou chimiques. Ces procédés présentent des avantages et des inconvénients, selon la nature de l'effluent à traiter. Dans la section suivante, chacun sera détaillé.

2 Les procédés usuels de traitements des eaux

2.1 Le traitement biologique

Le traitement biologique consiste en l'utilisation de microorganismes d'origine animale ou végétale pour la destruction de polluants organiques dans l'eau. Les matières organiques biodégradables sont éliminées par les microorganismes auxquels elles servent de nutriments. Il peut être opéré en la présence de dioxygène (voie de dégradation aérobie) ou en son absence (voie de dégradation anaérobie), chacune de ces deux alternatives présentant des avantages et des inconvénients [2]. La cinétique de l'évolution de la masse bactérienne dans un réacteur biologique aérobie suit le chemin suivant : 1) acclimatation des microorganismes au milieu ; 2) croissance exponentielle de la masse bactérienne ; 3) stabilisation de la masse cellulaire globale due à la diminution de la masse de nutriments (polluants détruits) ainsi qu'à d'autres facteurs limitants ; 4) finalement les microorganismes ne sont plus alimentés et vivent sur leur réserves avant de mourir. Selon la nature et la concentration des effluents à traiter, différents procédés biologiques de traitement d'effluents existent, qu'ils soient discontinus ou continus. Généralement les procédés de biotraitement sont longs et une surveillance de certains paramètres comme, la concentration d'oxygène dissous, le pH, la température, l'interaction entre espèces est requise. De plus, la durée du traitement et la surface de l'installation sont considérables et le procédé génère des "boues" qu'il est nécessaire d'extraire puis d'éliminer, par enfouissement ou par incinération. D'autre part, les bactéries sont sensibles aux variations brutales de température et de concentration. Le traitement biologique présente aussi l'inconvénient de ne pas pouvoir traiter les produits non biodégradables et les produits toxiques comme les chlorophénols [3].

2.2 L'incinération.

L'incinération est la première technique de traitement des eaux à avoir été commercialisée. Elle consiste à oxyder, dans des fours spécifiques, les polluants, à l'état gazeux à des températures dépassant les 1000°C.

Cette technique est notamment utilisée pour traiter des effluents de demande chimique en oxygène très élevée, des valeurs de DCO supérieures à 200 g.L⁻¹. Ce procédé ne se révèle réellement avantageux que lorsqu'il devient auto-suffisant en énergie, c'est-à-dire pour des eaux chargées à plus de 300 g.L⁻¹ de DCO [4]. Le coût considérable des installations ainsi que les frais importants de fonctionnement, consécutifs aux températures de travail élevées, la

rendent particulièrement onéreuse. L'autre inconvénient majeur de cette technique est qu'elle génère des cendres, des déchets solides et des fumées toxiques contenant des NO_x, des SO_x et des dioxines.

2.3 Les procédés physiques

Les traitements physiques sont utilisés pour séparer les polluants de leurs matrices. Ils permettent d'éliminer les composés en phase aqueuse en tirant profit de certaines propriétés physiques.

Ils existent plusieurs techniques de séparation comme la distillation et l'extraction, mais ces procédés sont très onéreux à cause du prix des solvants organiques utilisés et leur efficacité peut s'avérer limitée. De plus, les solvants utilisés peuvent être plus contaminants que le polluant de départ.

Le stripping consiste à entraîner les gaz dissous ou les produits volatils par circulation d'un flux d'air potentiellement chauffé à contre-courant. La phase gazeuse est ensuite traitée in situ, par exemple, par oxydation [5] .

L'adsorption est un procédé qui est de plus en plus employé pour le traitement de l'eau potable et à partir d'eaux souterraines ou d'eaux de surface. Cette technique est surtout utile pour éliminer des micropolluants toxiques [6] et consiste à adsorber le polluant sur des solides particuliers tel que le charbon actif [7], les résines synthétiques [8] ou bien les zéolithes. Néanmoins, cette technique exige la régénération du solide employé, par traitement biologique, par extraction par solvant ou par désorption à la vapeur d'eau, etc.. Dans certains cas, la régénération s'avère impossible et l'adsorbant est détruit par incinération.

Le procédé osmose inverse consiste à utiliser les propriétés des membranes semi-perméables à travers lesquelles migre l'eau, alors que tous les solutés sont rejetés, à l'exception de quelques molécules organiques similaires à l'eau. Ce procédé consiste à appliquer une pression supérieure à la pression osmotique. Ainsi, on force le solvant, à savoir l'eau, à passer du compartiment de la solution concentrée vers le compartiment de la solution diluée. Cette technique était initialement utilisée pour le dessalement de l'eau de mer et elle s'applique aussi pour éliminer les solides dissous dans certaines eaux résiduelles. L'inconvénient principal de ce procédé est le prix élevé de la membrane [6].

3 Les procédés d'oxydation en phase aqueuse

Si l'incinération et les traitements biologiques ont longtemps été les techniques préconisées pour la dépollution des eaux usées, il apparaît clairement que de nos jours, l'oxydation en phase liquide propose une solution réelle pour le traitement d'effluents très variés pouvant être toxiques et difficilement assimilables par voie biologique. De plus, elle ne génère aucune pollution gazeuse au contraire de l'incinération.

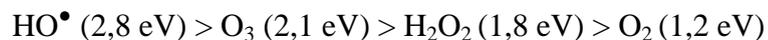
Deux principaux types de procédés peuvent être distingués : les procédés d'Oxydation Voie Humide (OVH) et les Procédés d'Oxydation Avancés (POA). Dans le premier cas, le dioxygène est employé pour détruire les polluants alors que dans le second cas, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et des espèces activées par des moyens particuliers (rayonnement) sont les agents oxydants.

3.1 Les Procédés d'Oxydation Avancés

Les Procédés d'Oxydation Avancés reposent sur la formation de radicaux hydroxyles HO^\bullet , espèces très réactives et capables d'attaquer la majorité des composés organiques. Le recours à des réactifs onéreux, tels que le peroxyde d'hydrogène et l'ozone, limite l'emploi de ces procédés au traitement des eaux faiblement polluées ($\text{DCO} \leq 5 \text{ g.L}^{-1}$), qui ne nécessitent pas l'apport de trop grandes quantités d'agent oxydant [9].

3.2 Les oxydants

Plus le pouvoir oxydant de l'agent chimique est important, plus l'oxydation des polluants sera facile. Les différents oxydants usuels ont été classés en fonction de leur potentiel d'oxydation :



Le radical hydroxyle HO^\bullet est l'espèce ayant la force oxydante la plus élevée, il est, par conséquent, l'oxydant recherché préférentiellement pour la dégradation des polluants. La formation de ces radicaux hydroxyles nécessite généralement des conditions de température et de pression sévères. C'est pourquoi la catalyse apporte une solution intéressante puisque l'objectif commun des procédés d'oxydation avancés (POA) est de favoriser la formation des radicaux tout en permettant de travailler sous des pressions et températures diminuées.

3.3 L'oxydation par l'ozone

L'ozone est un gaz soluble dans l'eau, il possède un pouvoir oxydant très puissant sur les molécules insaturées, son action de coupure des liaisons insaturées est bien connue. C'est un puissant agent de décoloration des eaux. L'ozone est également employé, seul ou en association avec le peroxyde d'hydrogène, avec rayonnement ultra-violet, pour augmenter son efficacité, à la réduction de la pollution organique contenue dans les eaux toxiques, telles que les lixiviats [10]. L'efficacité de l'ozonation en destruction des bactéries, des virus et de certaines algues justifie sa principale application en désinfection des eaux de consommation. Néanmoins, cette technique peut, également, être employée en traitement des eaux industrielles.

Les conditions employées sont généralement douces : température ambiante et pression atmosphérique.

La réactivité de l'ozone vis-à-vis des composés saturés est très faible. A cause de sa toxicité, ce gaz doit être généré in situ, à partir d'air ou d'oxygène par décharge électrique entre deux électrodes. Le rendement énergétique de production est faible et entraîne un prix de revient élevé comparé à celui des autres oxydants, de plus les solutions traitées doivent être très faiblement concentrées en produits organiques (< 200 mg / l).

L'ozonation ne permet en aucun cas un traitement total et semble peu promise à une application seule pour le traitement d'eaux industrielles. En effet, si l'ozone réagit facilement avec les espèces contenant des liaisons multiples (C=C, C=N, N=N), l'oxydation de liaisons simples (C-C et C-O) est difficile, et de nombreux sous-produits réfractaires persistent après traitement [11]. L'ozonation augmente la biodégradabilité de l'effluent en formant des composés plus petits et plus fortement oxygénés (abattements de DCO et de DBO) mais elle ne permet pas une oxydation totale en CO₂, qui est le seul chemin pour éliminer la matière organique de la phase aqueuse. Elle pourrait servir alors comme prétraitement à une épuration biologique [12].

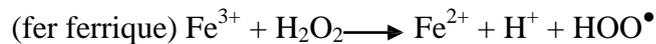
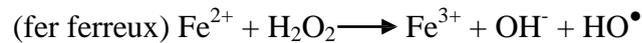
3.4 L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène

Tout comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène est un oxydant puissant qui présente, en plus, l'avantage d'être liquide, ce qui permet d'éviter tout problème de transfert de phase. Toutefois, l'oxydation de la matière organique par le peroxyde d'hydrogène seul n'est pas assez efficace pour être un moyen de traiter les eaux usées. Il est nécessaire de le décomposer

en radicaux (essentiellement HO^\bullet) soit par des catalyseurs homogènes, soit par des catalyseurs hétérogènes ou encore par des radiations UV-Visibles.

Les procédés employant cet agent oxydant sont regroupés sous l'appellation Oxydation par le Peroxyde d'Hydrogène (OPH ou WPO pour Wet Peroxide Oxidation).

Cette réaction est connue depuis plus de 100 ans. En 1894, Fenton utilisait le système catalytique $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}]$, connu sous le nom de réactif de Fenton, pour oxyder l'acide maléique [13]. Les radicaux vont se former grâce au pouvoir redox des oxydes de fer selon les réactions suivantes :



Le réactif de Fenton a été testé pour le traitement d'effluents industriels. L'IDE et l'INSA-Toulouse ont développé un procédé WPO opérant sous des conditions de réaction moyennes (90-130°C, 1-5 bar d'air) et utilisant le couple ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) à un pH de 3. Ce procédé s'est montré très intéressant pour traiter les eaux aquifères de deux sites en Espagne. Cependant, le traitement n'est pas total puisque de nombreux sous-produits comme l'acide acétique et d'autres acides di-carboxyliques (acide oxalique, acide succinique, etc.) restent réfractaires. Aussi, un catalyseur homogène Fe-Cu-Mn a été mis au point pour obtenir une oxydation plus poussée [14].

En effet, d'autres sels métalliques peuvent remplacer ou s'ajouter aux sels de fer pour améliorer l'oxydation de certains composés (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , etc.). Mais l'efficacité du traitement reste cependant sous le contrôle de différents paramètres tels que la concentration en réactifs, le pH et la température. Ainsi, une zone optimale de température comprise entre 100 et 140°C semble nécessaire pour obtenir une dégradation convenable d'une grande variété de composés [15]. De même, l'activité catalytique va dépendre du pH puisque la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux HO^\bullet est favorisée à un pH compris entre 3 et 4, domaine où les sels ferreux sont majoritaires [16].

L'application industrielle de ce procédé reste très limitée. Outre le prix élevé du peroxyde d'hydrogène, la nécessité de contrôler le pH (étape d'acidification et de neutralisation) et de récupérer les sels métalliques solubles (précipitation) en sortie de réacteur augmente considérablement les coûts de fonctionnement.

3.5 La photocatalyse hétérogène

Au cours des 20 dernières années, les réactions photocatalytiques hétérogènes en phase aqueuse utilisant des semi-conducteurs ont largement été développées. Un des principaux intérêts de cette technique réside dans le fait que cela peut être un moyen efficace de traiter des eaux faiblement chargées en polluants organiques.

Lorsqu'en phase aqueuse un semi-conducteur comme le TiO_2 est excité par des rayons UV, un électron est arraché de l'oxyde lui conférant un potentiel d'oxydation de 2,9 eV, légèrement supérieur à celui des radicaux hydroxyles (2,8 eV). L'oxydant formé est capable de réagir avec de nombreux polluants [13].



D'autres semi-conducteurs peuvent être utilisés comme photocatalyseurs : WO_3 , SrTiO_2 , ZnO , ZnS , etc.. Cependant, pour des applications environnementales, le TiO_2 est biologiquement et chimiquement inerte, peu onéreux et résistant à la corrosion. La majorité des études, relativement récentes, visent donc à perfectionner le système. L'émission des rayons UV via une source appropriée a été testée sur de nombreux polluants tels que les colorants [17] et les chloro-phénols [18], mais l'utilisation de la lumière visible ou de la lumière solaire, bien moins coûteuse, est également possible. Des travaux ont notamment porté sur la dégradation de pesticides issus d'eaux de l'agriculture, en présence du catalyseur oxyde TiO_2 couplé à l'énergie solaire et à température ambiante et sous air. L'ajout de sels ferriques et/ou de peroxyde d'hydrogène est également un sujet d'étude [19]. Si les résultats sont convaincants, la tendance actuelle est d'optimiser le catalyseur TiO_2 en le déposant sur un lit fixe et non plus de l'utiliser en suspension, ce qui permettrait une application industrielle moins onéreuse et plus facile à mettre en œuvre. Ainsi, des travaux encourageants sur le dépôt de TiO_2 sur des supports fibreux (naturels ou synthétiques) ont donné des performances sur la purification d'eaux de rinçage agricoles similaires à celles obtenues avec le TiO_2 pulvérulent [20]. Les deux principaux inconvénients de cette technique sont (i) la séparation délicate de l'effluent traité et du dioxyde de titane, ce dernier, très pulvérulent, ayant tendance à s'agglomérer au cours de cette opération, et (ii) le faible recouvrement entre le spectre solaire et le spectre d'absorption de TiO_2 , qui limite l'efficacité du procédé.

4 Le procédé d'Oxydation Voie Humide (OVH)

Le procédé d'Oxydation Voie Humide (OVH ou WAO Wet Air Oxidation) apparaît comme l'un des plus prometteurs pour la dépollution d'effluents toxiques, peu biodégradables et trop concentrés pour un traitement biologique ou pas assez concentrés pour une incinération. La Figure 1 présente le domaine d'utilisation des principaux procédés de traitement des eaux en fonction de la DCO.

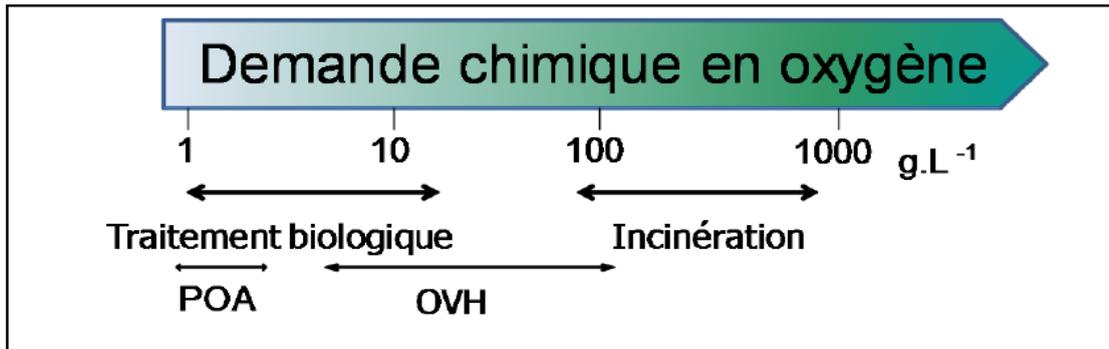


Figure 1 : Domaines d'application des principaux procédés de traitement des eaux usées.

L'OVH permet le traitement des composés organiques et inorganiques oxydables sous des conditions opératoires relativement sévères. C'est une oxydation en phase liquide à température et pression élevées. L'agent oxydant est l'oxygène dissous qui présente l'avantage d'être présent dans l'air atmosphérique et peut donc être utilisé plus facilement à des quantités illimitées.

Outre l'aspect cinétique, de telles conditions favorisent la solubilité de l'oxygène dans l'eau et par conséquent sa capacité d'oxydation. L'effet de la température sur la valeur de la constante d'Henry pour l'oxygène est donné sur la Figure 2 [21]. La constante d'Henry, k , est définie pour un gaz parfait et un liquide idéal par l'équation suivante:

$$P = k \times x$$

avec P : pression partielle en oxygène (MPa)

x : fraction molaire en oxygène en solution

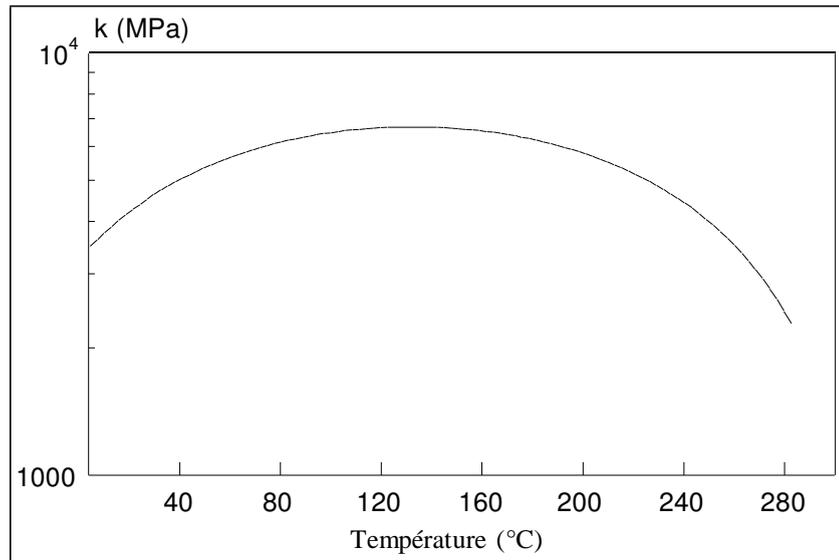


Figure 2 : Constante d' Henry pour la solubilité de l'oxygène dans l'eau en fonction de la température.

La solubilité de l'oxygène passe par un maximum à 120°C. Mais pour oxyder les polluants, il faut une certaine activation thermique. Les températures appliquées sont généralement comprises entre 125°C et 320°C. A ces températures la vapeur d'eau se forme. Aussi, le milieu doit être mis sous pression pour garder une quantité suffisante d'eau à l'état liquide, l'eau jouant un rôle modérateur par sa capacité de transfert de chaleur. Les pressions requises se situent entre 5 et 200 bar [22] .

L'idée fondamentale de Zimmerman et Diddams en 1960 était d'augmenter le contact entre l'oxygène moléculaire (pur ou de l'air) et la matière organique à oxyder [23]. En effet, la force d'oxydation du système est basée sur la grande solubilité de l'oxygène à haute température où la phase liquide est maintenue par une pression élevée. Cet état augmente la vitesse de réaction et la production de radicaux libres qui interviennent dans la formation des produits intermédiaires.

Le degré d'oxydation de l'effluent après traitement dépend alors de la température, de la pression d'oxygène ou d'air, du temps de réaction et de son oxydabilité. Si les conditions sont optimisées pour un traitement total, le carbone est à terme oxydé en dioxyde de carbone, l'azote organique en diazote, les halogènes en halogénures et le soufre en sulfate inorganique [22]. Cependant, l'oxydation totale n'est pas toujours recherchée. En particulier l'OVH peut être envisagée comme un prétraitement avant une étape biologique. Dans ce cas, il faut s'assurer que les produits restants en solution sont non toxiques et biodégradables.

L'OVH peut être autosuffisante en énergie pour des effluents de DCO supérieure à 20 g(O₂).L⁻¹ [24]. Il existe même des installations qui récupèrent l'énergie produite au cours de la réaction, sous forme de vapeur d'eau ou de chaleur, pour la synthèse de produits chimiques par exemple.

Les procédés d'OVH peuvent être subdivisés en trois catégories : l'Oxydation Voie Humide Thermique (OVHT), l'Oxydation Voie Humide Supercritique (OVHS) et l'Oxydation Voie Humide Catalysée (OVHC) effectuée en présence d'un catalyseur homogène ou hétérogène. Plusieurs techniques ont été mises au point à l'échelle industrielle.

4.1 L'Oxydation Voie Humide Thermique à l'air ou à l'oxygène (OVHT)

La technique d'OVHT est connue depuis le début du XX^{ème} siècle et le premier brevet s'y rapportant date de 1911. Le développement de la technique d'OVHT appliquée à la dépollution a commencé dans les années 1950 avec deux brevets édités en 1954, par les Américains [Zimmermann, 1954] et les Suisses [Cederquist, 1954]. Les applications de ces brevets ont respectivement donné naissance aux procédés Zimpro et Kenox fonctionnant avec l'air et Chemcontrol et Ver-Tech fonctionnant avec l'oxygène, Par la suite, d'autres applications de l'OVHT ont été mises en œuvre pour le conditionnement des boues.

4.1.1 Exemples de procédés

4.1.1.1 Procédé Zimpro

En 1996, environ 200 unités industrielles Zimpro ont été commercialisés en Europe et aux Etats Unis, plus de la moitié pour le traitement des boues provenant du procédé biologique, une vingtaine d'autres destinées à la régénération des charbons et une cinquantaine destinées au traitement de certaines eaux de l'industrie pétrochimique et pharmaceutique [25].

Les boues sont détruites avec de l'air comme oxydant à une température comprise entre 250-270°C et une pression qui peut varier entre 85 et 120 bar dans des réacteurs qui ont comme dimension un ratio hauteur –diamètre compris entre 5-20 [26]. Le temps de séjour peut varier par rapport à l'application, il oscille entre 20 min et 4 h. Le schéma de ce procédé est représenté Figure 3.

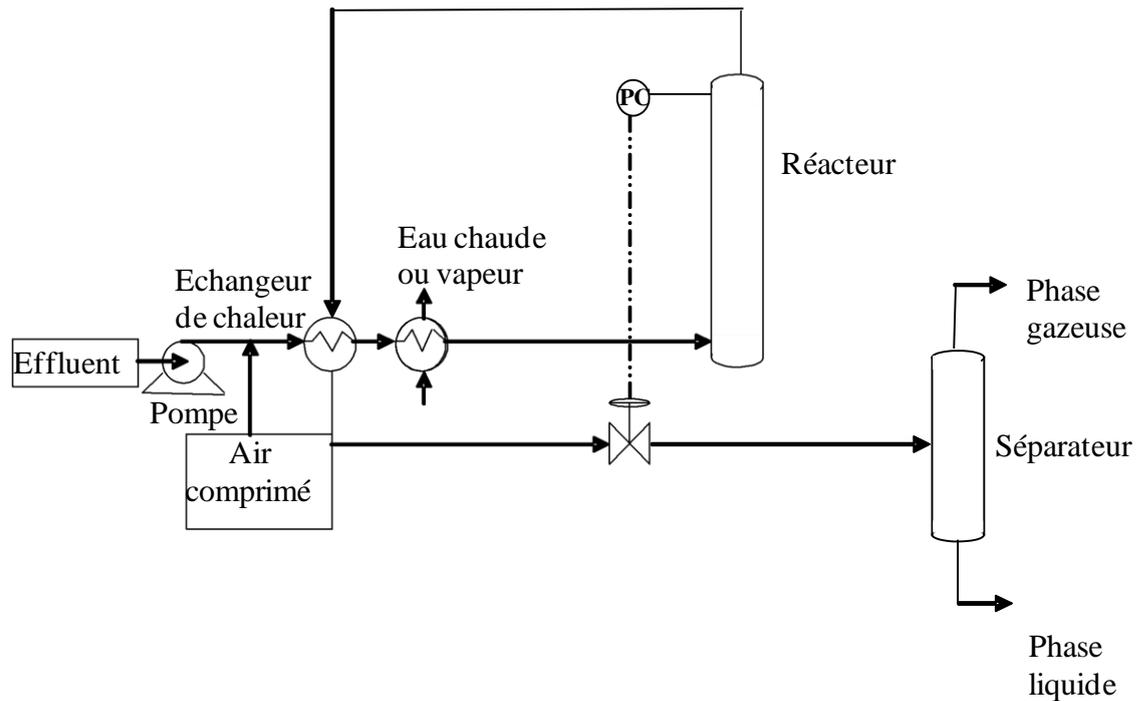


Figure 3 :Schéma du procédé Zimpro.

4.1.1.2 Le procédé Kenox

Mis en place en 1980 par Kenox Corporation of Canada, la première unité a été installée en 1986 dans une entreprise à Mississauga (Ontario). Ce réacteur opère à des températures et pressions qui oscillent entre 200 à 240°C et 41 à 47 bar, respectivement. Pour la plupart des applications, le temps de séjour est de l'ordre de 40 minutes. Le schéma de ce procédé est représenté Figure 4.

Le grand avantage de ce système est la réduction significative du coût associé à un rendement élevé de la réduction de la DCO, incluant la destruction de l'acide acétique, ceci grâce à l'incorporation de nouvelles caractéristiques, notamment le mélange statique qui facilite le contact intime entre l'air et le liquide, et l'énergie ultrasonique qui dissocie tout solide en suspension et crée des régions microscopiques de températures et pressions élevées pour accélérer la réaction chimique. Un autre avantage important est la possibilité de placer un catalyseur sur la surface du mélangeur statique qui provoque l'amélioration de l'oxydation.

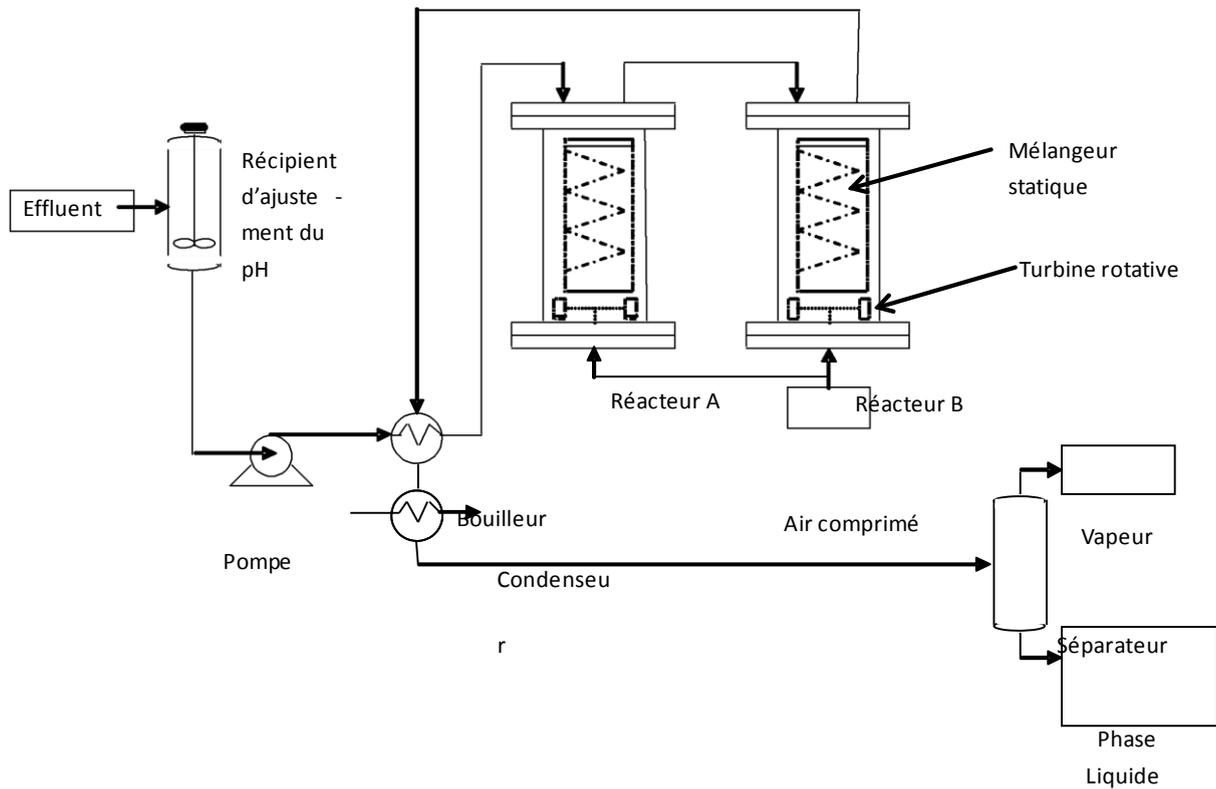


Figure 4:Schéma du procédé Kenox.

4.1.2 Remarques sur les procédés OVHT

D'une façon générale, les produits ultimes de tous les procédés présentés auparavant, sont le dioxyde de carbone, les sels inorganiques et les composés légers, comme l'ammoniaque et les mono ou diacides carboxyliques, plus réfractaires à l'oxydation. Ces procédés permettent d'éviter la formation d'oxydes d'azotes, de soufre gazeux, ou de produits de réarrangements toxiques comme les dioxines.

L'inconvénient principal de L'OVHT est son coût élevé dû à des conditions de pressions et de températures considérables. Un autre facteur limitant de ces procédés est la corrosion des installations qui peut être importante en présence de chlorures, c'est pour cette raison que les réacteurs d'OVHT doivent être fabriqués à partir d'alliages spéciaux. Néanmoins l'énergie libérée par ce procédé peut être réutilisée en utilisant des échangeurs de chaleur [25].

4.2 L'Oxydation Voie Humide Supercritique (OVHS)

L'Oxydation Voie Humide en phase Supercritique (OVHS ou SCWO pour Super Critical Water Oxidation) constitue une extension de l'OVHT classique dont elle se distingue par la présence d'eau sous forme critique ($T > 374,2^{\circ}\text{C}$ et $P > 221$ bar) [27]. Ce procédé permet de dégrader des polluants peu oxydables à plus de 99,99 % en 1 à 10 minutes seulement [28]. Ces performances sont attribuables, d'une part, à une activation thermique importante et, d'autre part, à la complète miscibilité de l'oxygène et des composés organiques avec l'eau supercritique. Toutefois, le milieu extrêmement corrosif et la précipitation de sels responsables de l'encrassement du réacteur, au cours de la réaction, exigent l'emploi de montages appropriés constitués d'alliages spécifiques [29]. Ces impératifs font de l'OVHS une technologie onéreuse, de 2 à 4 fois plus chère que l'OVHT classique [28], la réservant au traitement d'effluents concentrés en polluants particulièrement réfractaires ou dangereux.

5 L'Oxydation Voie Humide Catalysée (OVHC)

L'utilisation de catalyseurs dans les OVHT permet d'améliorer l'efficacité du procédé et adoucir les conditions opératoires. Les catalyseurs les plus actifs permettent d'abaisser la pression et la température de travail à des valeurs inférieures à 30 bar et 200°C , respectivement, conditions sous lesquelles la corrosion n'est plus aussi critique. Les coûts de construction et de fonctionnement sont donc moins onéreux que l'OVHT.

L'emploi de catalyseurs permet également d'améliorer l'élimination des composés réfractaires à l'oxydation comme l'acide acétique et l'ammoniaque et d'orienter la réaction vers la formation sélective de CO_2 et d'azote moléculaire. Il permet aussi d'avoir moins de produits intermédiaires dans les réactions et des gains en temps de réaction.

De nombreux catalyseurs homogènes et hétérogènes ont été considérés. La plupart des études a été consacrée à l'oxydation de composés modèles, tels que le phénol et ses dérivés, les acides carboxyliques de faible poids moléculaire, les composés organiques azotés et l'ammoniaque. Certains auteurs se sont aussi intéressés au traitement d'effluents industriels réels [30, 31].

5.1 L'OVHC à l'air ou à l'oxygène, en catalyse homogène

Dans la plupart des travaux publiés, les catalyseurs homogènes les plus souvent utilisés pour l'oxydation totale des composés organiques dans l'eau sont les sels des métaux de transition, essentiellement les sels de cuivre, mais aussi des sels de fer, cobalt et zinc [30].

5.1.1 Exemples de procédés OVHC homogène

5.1.1.1 Le procédé LOPROX (Low Pressure Wet Oxidation).

Le procédé a été mis en place par Bayer pour le traitement des boues. Les températures employées sont inférieures à 230°C, les pressions sont comprises entre 50 et 200 bar. Ce procédé est adéquat pour les liquides à DCO comprise entre 5 et 100 g.L⁻¹, avec un temps de séjour allant de 1 h à 3 h. Le réacteur est construit en PTFE ou en verre quand le procédé ne dépasse pas les 160°C. Au delà de cette température il est construit en titane ou avec un alliage de titane/palladium. Ces matériaux résistent à la corrosion provoquée par la quantité des chlorures existants dans le milieu à hautes températures. La Figure 5 montre le schéma de ce procédé.

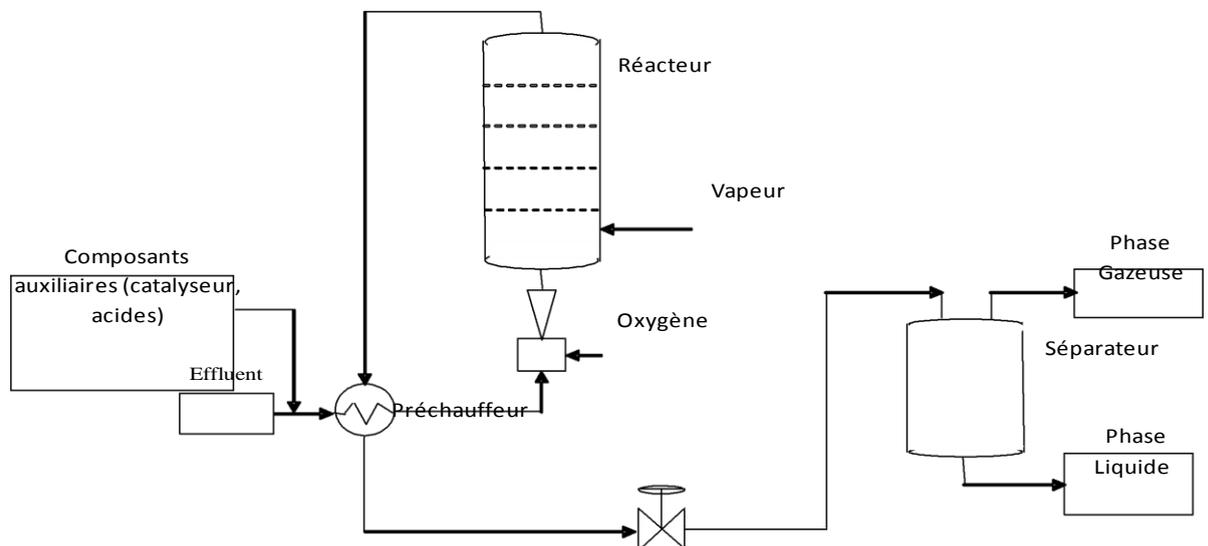


Figure 5 : Schéma du procédé LOPROX.

Le catalyseur utilisé est une combinaison d'ions Fe^{2+} et de produits précurseurs de quinones, provenant des boues traitées elles-mêmes. Durant la formation des quinones, le

peroxyde d'hydrogène apparaît comme intermédiaire réactionnel. La combinaison du peroxyde et des ions fer augmente le pouvoir d'oxydation du procédé dû à la formation des radicaux hydroxyles qui réagissent avec les composés organiques présents dans le milieu. Ce procédé a montré son efficacité lors du traitement des effluents industriels provenant de l'industrie du papier et des eaux résiduaires municipales. Il existe un nombre important d'unités industrielles en opération dont quatre dans l'usine Bayer's Laverkusen en Allemagne, utilisées comme prétraitement des eaux pour l'utilisation dans les procédés de fabrication de leurs produits. Ces centrales opèrent avec des débits d'eau compris entre 6 et 60 m³.h⁻¹. La licence d'utilisation pour ce procédé appartient à Bertrands AG [14].

5.1.1.2 Le procédé CIBA-GEIGY

Ce procédé utilise un sel de cuivre, à des températures élevées (300°C). Il est utilisé pour le traitement des déchets chimiques et pharmaceutiques toxiques, comme les polychlorodioxines, pour lesquels une dégradation supérieure à 99,9 % est obtenue. Il est utilisé industriellement en Allemagne et en Suisse pour le traitement des eaux résiduaires provenant de l'industrie chimique et de l'industrie pharmaceutique. Trois unités industrielles opèrent avec une température de 300°C en utilisant un sel de cuivre lequel est récupéré sous forme de sulfure de cuivre puis re-circulé dans le réacteur pour sa réutilisation. Ce procédé a une capacité d'oxydation de 95-99 % [26].

5.1.1.3 Le procédé ATHOS

Ce procédé a été mis en place pour le traitement de boues résiduelles, il inclut différentes étapes : préparation des boues, récupération de chaleur et déshydrations des solides résiduels. La réaction est mise en place dans un réacteur à recirculation avec l'oxygène comme oxydant, des températures comprises entre 235-250°C et une pression de 45-55 bar. Le procédé est conçu de manière à atteindre un temps de séjour d'environ une heure [32].

5.1.2 Remarques sur les procédés OVHC homogène

Même si la capacité de traitement montrée par ces procédés est importante (destruction de la DCO comprise entre 95 et 99%), les conditions opératoires restent sévères.

De plus, le problème essentiel de tous ces procédés homogènes, en dehors du coût élevé des réactifs, est le traitement nécessaire après l'oxydation afin de séparer, récupérer et recycler les ions métalliques solubilisés. Pour cette raison, les catalyseurs hétérogènes ont été très étudiés.

5.2 L'OVHC à l'air ou à l'oxygène, en catalyse hétérogène.

Malgré une activité souvent inférieure à celle des catalyseurs homogènes [33], les catalyseurs solides, facilement séparables du milieu, offrent de réelles perspectives industrielles et nombre d'entre eux ont été mis au point à partir de métaux non nobles ou nobles, sous leur forme métallique ou sous leur forme oxyde.

5.2.1 Les oxydes métalliques

De nombreux oxydes de métaux de transition (Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ti, V et Zn), ont été testés comme catalyseurs, supportés ou massiques, simples ou mixtes. L'oxyde CuO s'est révélé particulièrement actif et permet d'atteindre, en élimination du phénol, des taux de conversion de 100 % et des taux d'abattement de Carbone Organique Total (COT) et de minéralisation de 75 à 90 %. Ces catalyseurs sont, néanmoins, peu sélectifs et se désactivent rapidement par lixiviation de la phase active ou, plus rarement, par formation d'un dépôt carboné à leur surface [28, 22]. Kochetkova et coll. ont comparé différents oxydes en OVHC du phénol et ont établi le classement suivant [34] :



L'oxyde composite MnO₂-CeO₂ développé par Imamura et coll. [35] a fait preuve d'une activité remarquable, même vis-à-vis de composés réfractaires : il permet, à 200°C et sous une pression en dioxygène de 10 bar, une dégradation complète de l'acide acétique [35]. Malgré cela, son prix élevé s'oppose à une exploitation industrielle. Les composés CeO₂, TiO₂, ZrO₂ et γ -Al₂O₃ sont des oxydes fréquemment utilisés comme supports en OVHC. Les catalyseurs à base de cérine, bien qu'assez coûteux, sont supérieurs, en terme de stabilité et d'activité et ces qualités peuvent être améliorées par l'emploi de promoteurs. Imamura et coll.

ont comparé et classé différents supports en OVHC du polyéthylène glycol et l'oxyde de cérium s'est avéré être le plus actif [36]:



La cérine seule est particulièrement active et peut convertir le phénol à plus de 90 % [37, 38]. Son addition à certaines formulations catalytiques conduit, fréquemment, à une augmentation de l'activité [39]. Il semble, également, qu'il existe une relation entre la présence de ce composé et la formation d'un dépôt carboné, au cours de la réaction d'oxydation de certains composés aromatiques, comme le phénol. En effet, Kim et coll. ont constaté que l'ajout de cérine à des oxydes de métaux de transition supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ entraînait une augmentation de la quantité d'espèces adsorbées [40]. De leur côté, Hamoudi et coll. ont observé que, dans le cas de catalyseurs de type $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$, les espèces polymériques se déposaient préférentiellement sur les atomes de cérium [41, 42]. L'efficacité de ces systèmes catalytiques provient des propriétés de transfert et de stockage de l'oxygène (CSO pour Capacité de Stockage de l'Oxygène) de la cérine, qui sont [37] essentielles à de bonnes performances en oxydation. En effet, lorsque l'oxygène, en raison de sa faible solubilité en phase aqueuse, est, souvent, en sous-stœchiométrie à la surface du catalyseur, la CSO permet son réapprovisionnement au niveau des sites actifs. Cela est rendu possible par la capacité de l'élément cérium à rapidement alterner entre les degrés d'oxydation +III et +IV, par échange d'atomes d'oxygène avec son environnement. La mobilité des atomes d'oxygène est attribuée à une distorsion de leur réseau [37]. Ces défauts dans la structure cristalline de la cérine peuvent être induits par un traitement redox à haute température [43], par un fort impact thermique [37] ou par l'intégration au support de faibles quantités d'un ou de plusieurs dopants cationiques divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) [43], trivalents (La^{3+} , Pr^{3+}) [44, 45] ou tétravalents (Zr^{4+}) [26, 45]. La présence d'espèces métalliques dispersées sur l'oxyde de cérium renforce également la CSO en activant la migration des atomes d'oxygène [45].

5.3 Les métaux nobles supportés

L'intérêt des métaux nobles réside dans le fait qu'ils s'avèrent beaucoup plus stables dans les conditions de pH et de température utilisées. Parmi ces métaux, Ru, Pt, Pd, Ir et Rh sont connus pour présenter en oxydation phase gazeuse de fortes activités. Ils se sont révélés également particulièrement efficaces en OVH. Les résultats publiés sur ce sujet sont nombreux. Imamura a d'ailleurs réalisé une étude exhaustive qui a permis d'évaluer l'activité en oxydation des différents métaux nobles [4]. L'objectif de l'équipe d'Imamura étant, en

effet, d'améliorer le catalyseur d'oxyde mixte Mn/Ce par l'ajout d'un promoteur métallique, des tests d'oxydation ont d'abord été effectués sur des catalyseurs à 5 % en métal, supportés sur CeO₂. Il a ainsi pu montrer que dans des conditions de température et de pression modérées (200°C, 1 MPa O₂) l'ordre d'activité est le suivant : Ru > Pt > Rh > Ir > Pd > Mn/Ce > Cu(NO₃)₂ pour l'oxydation du polyéthylène glycol. Cette étude démontre bien l'intérêt de ce type de catalyseur donnant de meilleurs résultats que le catalyseur homogène de référence Cu(NO₃)₂. Le catalyseur Ru/CeO₂ ayant l'activité la plus importante, l'effet du support a alors été testé sur ce métal. Parmi la cérine, l'alumine γ , la zéolithe NaY, la zircone et TiO₂, la cérine s'est révélée de loin le support le plus efficace en oxydation même si les comparaisons ont été rendues difficiles par la grande échelle de surface spécifique présentée par ces supports [46–50].

Il a été montré ainsi que l'oxydation de l'acide acétique sur 5%Ru/CeO₂ [35] était plus efficace que sur le catalyseur Mn/Ce proposé par Imamura [4]. Un ordre de classement similaire entre les métaux nobles, supportés sur Ce, a d'ailleurs été observé par Imamura [33] et Barbier J. Jr. [50]. Le ruthénium et le platine sont les deux métaux les plus efficaces. La cérine avec une grande surface est le meilleur choix. Dans le cas des catalyseurs Ru/Ce ou Pt/Ce aucun phénomène de lixiviation n'est rencontré. Toutefois, des phénomènes de désactivation par dégradation du support ou encore par dépôt carboné sur la surface des sites métalliques sont rencontrés [28].

5.3.1 Exemples de procédés d'OVHC hétérogène

Le premier brevet, en 1950, était fait par DuPont. Un catalyseur à base de Mn-Zr-Cr oxydes était utilisé pour réaliser OVHC à températures opérationnelle entre 120 - 200°C, afin de détruire les rejets industrielles d'origine organique en faisant des économies [26]. Parmi les pays, le Japon développait pendant les années 80 trois procédés en utilisant des catalyseurs hétérogènes comme les métaux précieux déposés sur titane au titane - zircone.

5.3.1.1 Le procédé Osaka

Ce procédé a été mis en place pour le traitement de rejets industriels et urbains. Il opère en présence d'un catalyseur métallique hétérogène Métal/TiO₂ ou Métal/TiO₂-ZrO₂ sous la forme de monolithes ou de billes. Les métaux utilisés sont Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Pt, Cu,

Au et W. Les conditions opératoires par exemple pour le traitement de coke sont : température de 250°C et pression de 70 bar [32].

5.3.2 Le procédé NS-LS

Les conditions opératoires sont : une température de 220°C, une pression de 40 bar et un temps de séjour de 2h. Dans ces conditions l'oxydation des composés tels que le phénol, le formaldéhyde, l'acide acétique atteignent 99 %. Les catalyseurs utilisés sont : Pt-Pd/TiO₂-ZrO₂ déposés sur des monolithes en nid d'abeille [14].

6 L'OVHC du phénol par les métaux nobles

6.1 Le phénol

Le phénol est un composé cristallin à température ambiante. Ce composé aromatique a été, pour la première fois, isolé du goudron de houille en 1834 par le chimiste allemand Runge. Il peut aussi avoir la forme d'aiguilles incolores. Il est hygroscopique et présente une odeur particulière à la fois âcre et douceâtre, avec une valeur limite olfactive de l'ordre de 0,05 ppm. En présence d'impuretés ou sous l'influence de l'humidité, de la lumière, de l'air et de certains catalyseurs, comme le cuivre et le fer, ce produit peut se teinter en jaune, brun ou rouge. Il est soluble dans l'eau à raison de 8,7 % en poids à 25°C et en toutes proportions à 66°C. Il est également très soluble dans des nombreux solvants organiques usuels, notamment l'éthanol et l'oxyde de diméthyle. Produit à hauteur de 6 millions de tonnes par an dans le monde, sa consommation atteint pratiquement les 2 millions de tonnes chaque année dans la Communauté Européenne [51].

Ses principales caractéristiques physiques sont présentées dans le Tableau 2.

Le phénol est entièrement décomposé en oxyde de carbone, hydrogène et carbone par chauffage vers 800°C. Il peut réagir facilement avec les oxydants puissants. La réduction du phénol en présence de zinc conduit au benzène. De nombreuses réactions de condensation sont possibles avec le phénol, en particulier avec les aldéhydes et les cétones. Elles peuvent être violentes, notamment avec le formaldéhyde. A chaud le phénol liquide attaque l'aluminium, le magnésium, le plomb et le zinc.

Tableau 2 : Caractéristiques physiques du phénol.

Caractéristiques physiques	Valeur	Caractéristiques physiques	Valeur
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	94,11	Tensions de vapeur (kPa)	0,047 à 25°C
Point d'ébullition (°C)	182(P=1 atm.)		5,3 à 100°C
Point de fusion (°C)	41		53,3 à 160°C
Densité (D ₄ ⁵⁰ (liquide))	1,049	Points d'éclair (°C)	79 (coupelle fermée)
Densité (D ₄ ²⁵ (solide))	1,071		85 (coupelle ouverte)
Densité de vapeur (air=1)	3,24	Limites d'explosivité (% volume dans l'air)	1,5 limite inférieure
Auto-inflammation (°C)	715		9,0 limite supérieure

6.2 Provenance des eaux résiduelles phénoliques.

Le phénol est largement utilisé dans l'industrie. Les eaux résiduelles phénoliques proviennent essentiellement des effluents industriels d'usines à gaz, de cokeries, de tanneries, d'usines de distillation de houille et de lignite, de distilleries de goudrons, d'ateliers d'hydratation, de centrales thermiques, de certaines branches de l'industrie des matières plastiques (phénoplastes, poly époxydes, polycarbonates), de la fabrication de papiers goudronnés pour toiture, de l'industrie pharmaceutique, de l'élaboration des détergents, de pesticides (notamment les chlorophénols), de colorants, d'additifs pour les huiles, du raffinage de pétrole et celles de l'industrie des fibres synthétiques (polyamides). Il constitue la matière première dans la synthèse d'une large variété de substances (nylon, résines, teintures, pesticides, médicaments, etc.) et est aussi utilisé au cours de divers procédés de fabrication (laques, adhésifs, durcisseurs, dissolvants pour peintures, etc.).

La présence du phénol dans les effluents pose des problèmes liés à la toxicité vis-à-vis de la vie aquatique et à des concentrations de l'ordre du ppb (partie par milliard), suffisent à insuffler à l'eau une odeur et un goût particulièrement désagréables [51]. De plus, le traitement biologique du phénol à des concentrations supérieures à 200 mg.L⁻¹ est impossible dû à l'effet bactéricide de ce composé. Sa Concentration sans Effet Prévisible pour l'Environnement

(PNEC pour Prévisible Non Effet Concentration) s'élève à $7,7 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Le phénol est rapidement absorbé par voie cutanée et peut causer de graves brûlures au contact de la peau ou des yeux. Une surexposition peut provoquer un coma, des convulsions, des cyanoses, voire la mort – l'ingestion de 1 g du phénol est mortelle pour l'être humain. Cette substance s'attaque principalement au foie, aux reins, aux poumons et au système vasculaire. Aucune étude n'a pu démontrer son potentiel cancérigène. Enfin, son intervention comme intermédiaire dans le schéma d'oxydation de nombreux hydrocarbures aromatiques justifie son statut de molécule modèle ainsi que la multitude de publications se rapportant à son oxydation.

6.3 Catalyseurs pour l'OVHC du phénol

Parmi les métaux nobles étudiés en oxydation du phénol (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru), le platine, le ruthénium et le palladium sont les plus efficaces [52, 53]. Pintar et al ont reporté que le catalyseur Ru/TiO₂ permet la conversion total du phénol et du carbone organique total (COT) à une température supérieure à 210°C et 10 bar d'oxygène [54]. Castillejos-Lopez et al. ont étudié l'OVH du phénol sur 2 wt% Ru supporté sur ZrO₂, graphite et carbone actif (CA). L'utilisation de CA comme support améliore la conversion et la minéralisation due à la forte capacité d'absorption du CA [55]. Quant à Barbier Jr. et al [50], ils ont constaté que, sur le support cérine, l'activité des métaux nobles pour la décomposition du phénol est la suivante :



En présence du catalyseur Ru/CeO₂ une conversion de 100% est obtenue après 3 heures de réaction à 160°C et sous 20 bar de dioxygène. Bien que les vitesses de réactions soient fortes au début de réaction, le catalyseur Pd/CeO₂ se désactive à cause de la déposition de coke après une heure de réaction. Le catalyseur le moins affecté par le dépôt carbone est le Ru/CeO₂. Massa et al. ont utilisé des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ces catalyseurs sont désactivés à cause d'un dépôt de carbone à la surface des matériaux mais aussi à cause de la formation de la phase boémite dans le support alumine [56].

L'OVH du phénol sur des catalyseurs à base de Pt supportés sur graphite, TiO₂, Al₂O₃ et charbon actif ont été étudiés par Masende et al [57]. Ils ont montré que la suroxydation des catalyseurs favorise le dépôt de carbone et donc la désactivation des catalyseurs.

Kim and Ihm ont étudié l'effet de la nature des précurseurs de platine et l'addition de cérine sur l'activité de Pt/ γ -Al₂O₃. Ils ont montré que le précurseur H₂PtCl₆ induit une activité plus importante que Pt(NH₃)₄(Cl₂), ceci étant dû à une meilleure dispersion du platine [58]. Nousir et al. ont montré que l'introduction de Zr dans CeO₂ augmente la capacité de stockage de l'oxygène, en particulier avec la présence de platine, mais ne permet pas une minéralisation totale du phénol [59]. Le Tableau 3 cite différents catalyseurs testés pour l'OVHC du phénol.

Tableau 3 : Exemples de catalyseurs utilisés pour l'OVHC du phénol

Catalyseur	Réacteur	Conditions	Référence
Ru/TiO ₂	TBR	T=55-250°C ; P= 0-10 bar O ₂	[60]
Ru sur ZrO ₂ , graphite et charbon actif	SR	T=140°C ; P= 20 bar O ₂	[55]
Ru, Pd et Pt sur CeO ₂	SR	T=120-230°C ; P= 20 bar O ₂	[50]
Ru sur CeO ₂ et ZrO ₂ - CeO ₂	UFBR	T=140°C ; P= 40 bar air	[61]
Ru/C et Ru-CeO ₂ /C	SR	T=160°C ; P= 20 bar O ₂	[62]
Ru-CeO ₂ sur γ -Al ₂ O ₃	TBR	T=140°C ; P= 7 bar O ₂	[56]
Pt sur graphite, TiO ₂ , Al ₂ O ₃ et charbon actif	SR	T=120-170°C ; P= 17 bar air	[63]
Pt, Pd et Ru sur nonofibres de carbone	TBR	T=180-240°C ; P= 10 bar O ₂	[64]
Pt/ γ -Al ₂ O ₃ et Pt-Ce/ γ -Al ₂ O ₃	SR	T=155-200°C ; P= 10 bar O ₂	[58]
Pt sur Ce _x Zr _{1-x} O ₂ (x = 0,9 ; 0,75 et 0,5) et CeO ₂	SR	T=160°C ; P= 20 bar O ₂	[59]

SR : batch ou semi batch réacteurs ; UFBR : réacteur continue à lit fixe à co-courant ;

TBR : réacteur continue à lit fixe à co- courant

7 Schémas réactionnels de l'OVH du phénol

Des exemples de schémas réactionnels, sur lesquelles ce travail s'est basé, sont donnés ci-après.

7.1 Schéma réactionnel proposé par Devlin et Harris

Devlin et Harris ont proposé un mécanisme d'oxydation non catalytique du phénol en solution aqueuse par l'oxygène moléculaire [65]. La réaction est effectuée à des températures de l'ordre de 150-225 °C et à trois différents rapports d'oxygène qui varient entre 0,6 à 15 % en excès. Cet excès est calculé par rapport à la quantité stœchiométrique nécessaire pour oxyder ce composé. La pression totale dans le réacteur est toujours de l'ordre de 20 bar. Ils n'observent pas, pour un excès significatif d'oxygène, la formation d'intermédiaires comme le catéchol, l'hydroquinone, l'o- et la p-benzoquinone. Mais, quand la quantité d'oxygène est proche de la quantité stœchiométrique nécessaire, ces produits (catéchol, hydroquinone, o- et p-benzoquinone) sont présents comme sous produits réactionnels. Ceci montre l'importance de l'oxygène pour cette réaction. Des acides carboxyliques comme l'acide maléique et l'acide acrylique sont présents dans tous les cas. Les acides formique, acétique, oxalique, glyoxalique ainsi que le glyoxal sont présents aussi dans tous les cas étudiés, ils sont donc plus stables, c'est-à-dire plus réfractaires à l'oxydation, notamment l'acide acétique. Certains intermédiaires présents dans le mécanisme n'ont pas pu être isolés [65]. Le schéma réactionnel est présenté sur la Figure 6.

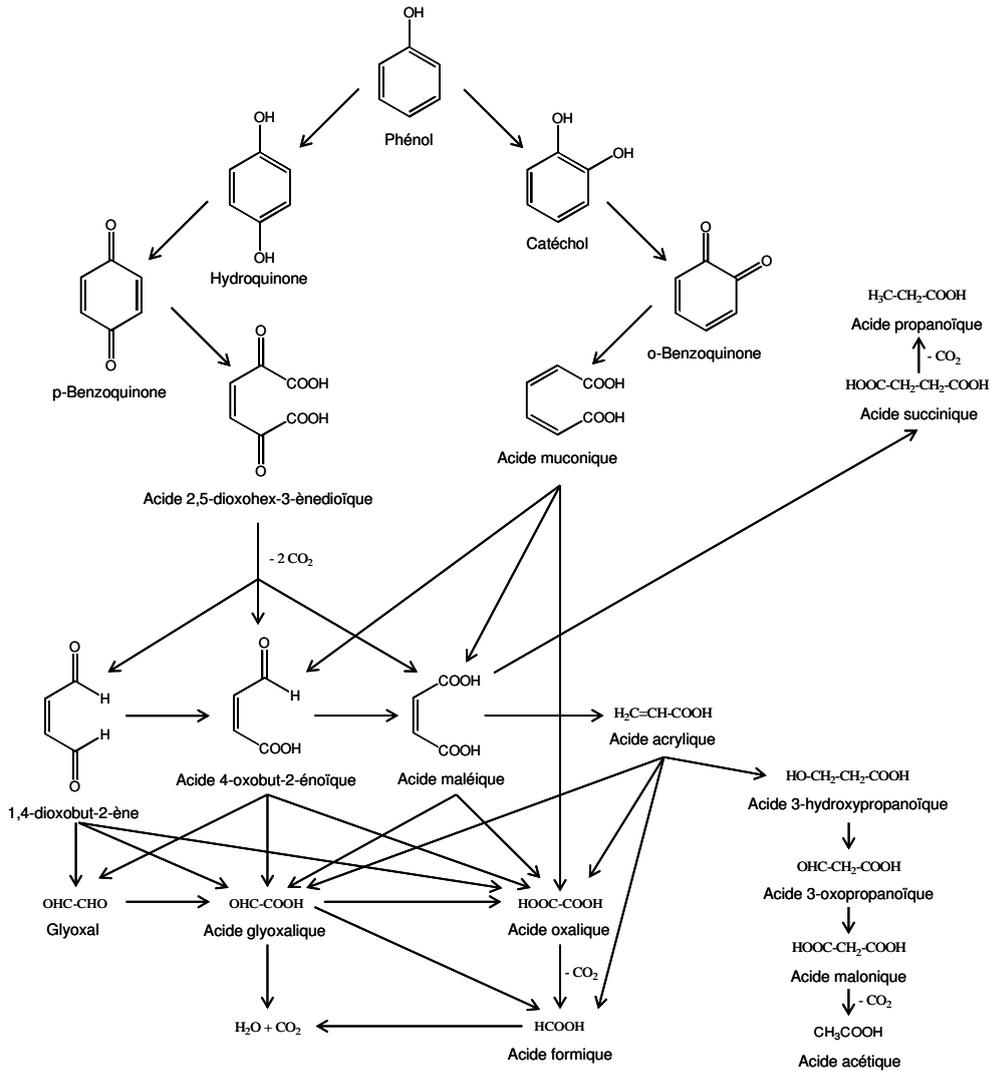


Figure 1 : Schéma réactionnel proposé par Devlin et Harris lors de l'oxydation non catalytique du phénol.

7.2 Schéma réactionnel proposé par Duprez et al.

Duprez et al. [66] ont proposé un schéma réactionnel simplifié pour l'oxydation par voie humide du phénol, analogue à celui qui avait été proposé pour l'oxydation non catalytique du même composé. Ils ont utilisé un catalyseur à base de Pt (1% massique)/CeO₂ et ont travaillé à 170°C et 20 bar d'oxygène dans un autoclave. Une sélectivité de 90 % en CO₂ est atteinte, le principal intermédiaire trouvé est l'acide acétique. L'oxydation du phénol démarre avec une hydroxylation de la molécule en donnant comme sous produits l'hydroquinone et le catéchol, puis la réaction prend deux chemins réactionnels lesquels aboutissent à la formation de l'acide maléique. Cet acide est oxydé en CO₂ via l'acide oxalique et l'acide formique d'une part et via l'acide malonique qui forme l'acide acétique

d'autre part. L'acide acétique est le plus réfractaire. L'OVHC de cet acide a été réalisée en utilisant le même catalyseur dans les mêmes conditions opératoires. Dans ces conditions, l'acide acétique ne montre aucune transformation après 4 heures de réaction. Par contre en utilisant un catalyseur à base de Ru (5% massique)/C à 200°C, l'acide acétique est transformé à 97 % avec une sélectivité de 98 % en CO₂. Ainsi le schéma réactionnel a pu être complété et celui-ci est présenté sur la Figure 7.

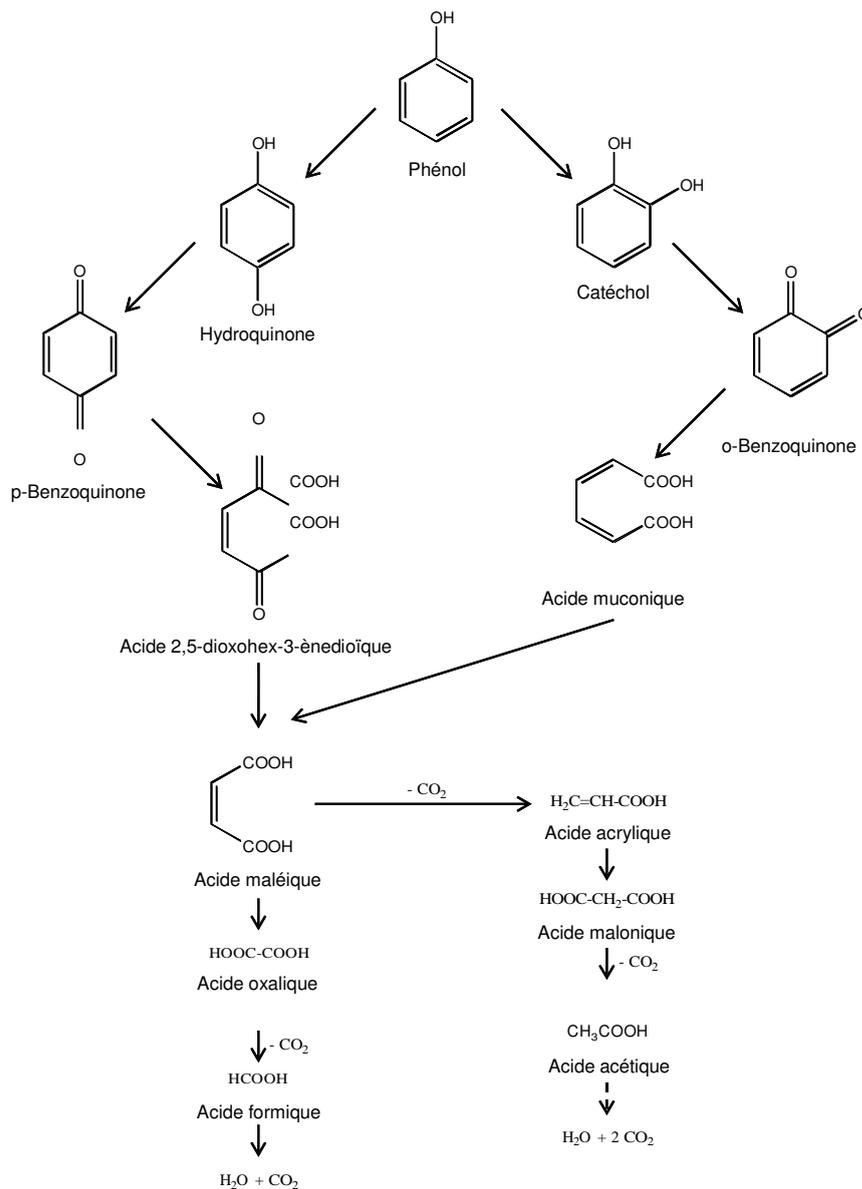


Figure 7 : Schéma réactionnel proposé par Duprez et al lors de l'oxydation par voie humide catalysée du phénol avec Pt/CeO₂ et Ru/CeO₂.

7.3 Schéma réactionnel proposé par Alejandro

Parmi les différents mécanismes proposés pour la réaction d'oxydation du phénol, on peut citer les travaux d'Alejandro et al. [67] qui utilisent des catalyseurs à base de cuivre alumine hydrotalcite préparés au laboratoire avec un ratio Cu/Al compris entre 0,05 - 3,00. Ils utilisent un réacteur continu à lit fluidisé. Les conditions opératoires sont les suivantes : 140°C et 45 bar de pression d'air (9 bar de pression partielle d'oxygène). La masse de catalyseur utilisé est comprise entre 5 et 20 g. Les produits de réaction analysés sont le CO₂ (produit majoritaire), le catéchol, l'hydroquinone et des acides organiques. Ils ont proposé le schéma simplifié présenté sur la Figure 8. La formation de polymères n'a pas été observée dans ce cas.

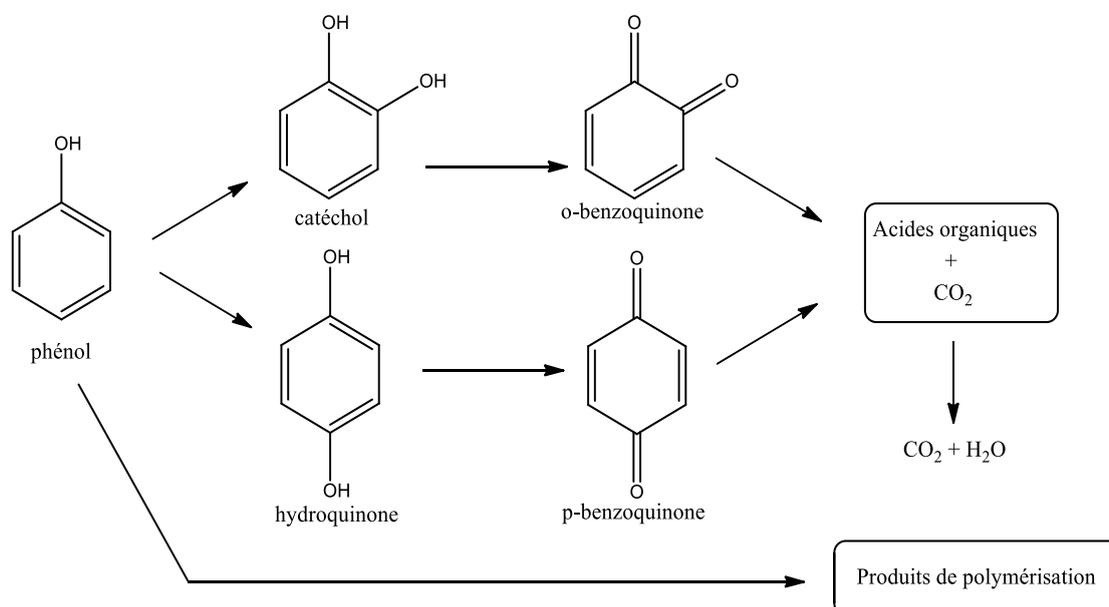


Figure 8 : Schéma réactionnel proposé par Alejandro

7.4 Schéma réactionnel proposé par Masende et al

Masende et al. ont proposé un schéma particulièrement intéressant précisant deux chemins réactionnels, l'un à favoriser car il conduit à la production de CO₂ et l'autre à éviter car il entraîne la formation de polymères (Figure 9) [57]. Ils ont testé un catalyseur Pt/C dans un réacteur continu. La gamme de températures était comprise entre 120 et 180°C. Afin de déterminer l'influence de la concentration en oxygène sur le catalyseur, la pression totale était de 18 bar et la pression partielle en oxygène variait entre 0,1 et 8 bar. Cette étude a permis d'établir qu'avec un excès d'oxygène la surface du catalyseur est suroxydée, ce qui favorise la formation de p-hydroquinone puis la formation d'espèces polymériques. En revanche, une

surface moins oxydée favorise la formation de catéchol puis la décomposition de différents produits jusqu'à la formation de CO₂ et H₂O. Si la surface du catalyseur reste réduite, la formation de produits difficiles à oxyder, comme l'acide acétique et l'acide succinique est alors favorisée.

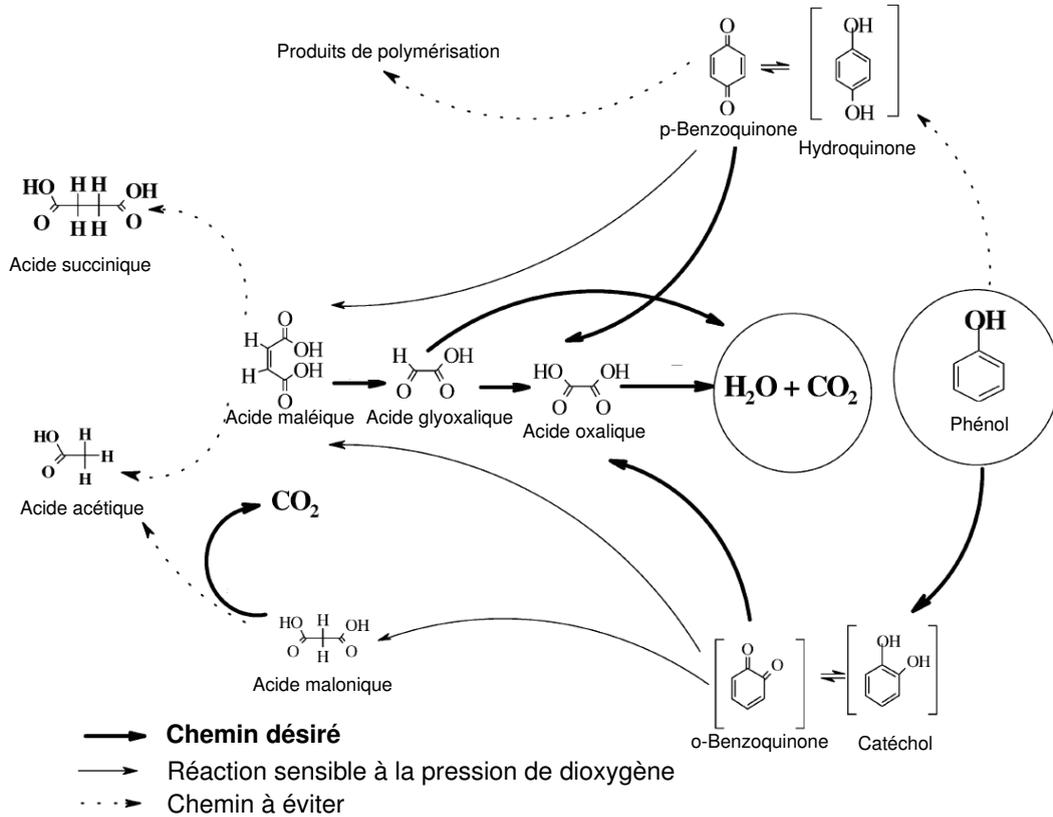


Figure 9 : Schéma réactionnel de l'OVHC du phénol proposé par Masende et al.

Tous les schémas proposés pour l'OVH, non catalysée et catalysée, du phénol suivent le même chemin, à savoir, la réaction débute par une hydroxylation de la molécule en donnant comme sous-produits l'hydroquinone et le catéchol, puis la réaction forme des acides organiques lesquels vont conduire par la suite au CO₂ via une décarboxylation. La formation des acides organiques varie selon les conditions opératoires appliquées, le type de réacteur employé ainsi que le catalyseur utilisé.

8 L'OVHC à l'air ou à l'oxygène de l'acide acétique

8.1 L'acide acétique

L'acide acétique est un liquide incolore d'odeur piquante et pénétrante détectable à faibles concentrations (0,48 à 1 ppm). Il se solidifie à 16°C en donnant des cristaux transparents. Il est hygroscopique. Il est présent dans le vinaigre et est utilisé comme additif alimentaire.

Il est miscible dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques, en particulier l'éthanol, l'oxyde de diéthyle et le glycérol. Il est insoluble dans le sulfure de carbone.

C'est un très bon solvant pour les gommés, résines et de nombreux composés organiques. Il est utilisé comme coagulant du latex naturels et comme agent de nettoyage de semi-conducteurs. Il dissout le phosphore, le soufre et les acides halogénés et son application majeure se trouve dans la synthèse des acétates de cellulose.

En 1847, le chimiste allemand Herman Kolbe synthétisa l'acide acétique à partir de matières inorganiques pour la première fois. Ses principales caractéristiques physiques sont présentées sur le Tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristiques physiques de l'acide acétique

Caractéristiques physiques	Valeur	Caractéristiques physiques	Valeur
Masse molaire	60,05	Tensions de vapeur (kPa)	1,55 à 25°C
Point d'ébullition (°C)	16,6		55,53 à 100°C
Point de fusion (°C)	117,91	Points d'éclair (°C)	39 à 43 (coupelle fermée)
Densité (D ₄ ²⁰ (liquide))	1,0495		57(coupelle ouverte)
Densité de vapeur (air=1)	2,07	Limites d'explosivité (% volume dans l'air)	5,4 limite inférieure
Auto-inflammation (°C)	463-465		19,9 limite supérieure

L'acide acétique est un produit stable dans les conditions normales. Il se décompose à partir de 442°C en méthane et dioxyde de carbone, également en cétène et eau. Il est très corrosif, il attaque la plupart des métaux usuels avec dégagement d'hydrogène, ainsi que certains revêtements, caoutchoucs et matières plastiques.

C'est un produit inflammable dont les vapeurs peuvent former de mélanges explosifs avec l'air dans des concentrations entre 4 et 19%. Il peut aussi réagir sur de nombreux métaux avec la libération de dihydrogène, ce qui peut être une source d'incendie et d'explosions [51].

8.2 Catalyseurs pour l'oxydation voie humide de l'acide acétique

Les acides carboxyliques sont des produits commerciaux valorisables et sont amplement utilisés dans la synthèse de différents produits. Les acides carboxyliques de chaîne courte, principalement l'acide acétique sont détectés comme des intermédiaires de l'OVHC des produits aromatiques et usuellement réfractaires à une autre oxydation. Parmi ces acides, l'acide acétique est utilisé comme molécule modèle parce qu'elle est la plus réfractaire à minéraliser. Les métaux nobles sont requis pour l'OVHC de cet acide car ils présentent une forte activité.

L'OVHC de l'acide acétique a été réalisée par Pintar et al. sur un catalyseur Ru/TiO₂. Avec une température de 230°C et 10 bar d'oxygène, l'abattement de COT atteint 95% [54]. Wang et al. ont établi un classement, selon leur activité, de catalyseurs Ru supportés sur différents oxydes pour l'OVHC de l'acide acétique, à 200°C et 40 bar [68] : RuO₂/ZrO₂-CeO₂ > RuO₂/CeO₂ > RuO₂/TiO₂-CeO₂ > RuO₂/ZrO₂ > RuO₂/TiO₂. L'analyse XPS révèle que ce classement est directement lié à la quantité d'oxygène extra-réseau présente dans les matériaux.

Yang et al. ont reporté que l'activité catalytique de CeO₂-TiO₂ pour l'acide acétique est meilleure que celle obtenue dans le cas des oxydes simples TiO₂ et CeO₂ [69]. L'addition de Ti à CeO₂ favorise la réductibilité de la cérine, et donc améliore le transfert d'oxygène. De même, Gaálova et al. ont montré que la capacité de stockage de l'oxygène est fortement améliorée lorsque la cérine est dopée par d'autres cations [70]. Cependant, Mikulova et al. ont rapporté que le taux de carbonatation des catalyseurs, responsable de la réduction de l'activité catalytique, est directement lié à la capacité de stockage de l'oxygène des supports [45].

Un catalyseur 1%Pt/C a été testé pour l'OVHC de différents acides : acide acétique, acide propionique et acide butyrique [71]. Les conversions obtenues, après 8 heures de réactions à 200°C et 7 bar d'O₂, sont, respectivement, 93%, 96% et 75%.

Le Tableau 5 donne différents catalyseurs testés pour l'OVHC de l'acide acétique.

Tableau 5 : Exemples de catalyseurs utilisés pour l'OVHC de l'acide acétique

Catalyseur	Réacteur	Conditions	Référence
Ru/TiO ₂	TBR	T=55-250°C ; P= 0-10 bar O ₂	[54]
RuO ₂ sur ZrO ₂ , CeO ₂ , TiO ₂ ; ZrO ₂ - CeO ₂ et TiO ₂ - CeO ₂	SR	T=200°C ; P= 40 bar air	[68]
CeO ₂ -TiO ₂	SR	T=230°C ; P= 50 bar air	[69]
Ru sur CeO ₂ et Zr _{0,1} (Ce _{0,75} Pr _{0,25}) _{0,9} O ₂	SR	T=200°C ; P= 20 bar O ₂	[70]
Pt et Ru sur CeO ₂ , Zr _{0,1} Ce _{0,9} O ₂ et Zr _{0,1} (Ce _{0,75} Pr _{0,25}) _{0,9} O ₂	SR	T=200°C P= 20 bar O ₂	[45]
Pt sur CeO ₂ , ZrO ₂ , Zr _{0,1} Ce _{0,9} O ₂ et Zr _{0,1} (Ce _{0,75} Pr _{0,25}) _{0,9} O ₂	SR	T=200°C ; P= 20 bar O ₂	[72]
Pt sur CeO ₂ et Zr _{0,1} (Ce _{0,75} Pr _{0,25}) _{0,9} O ₂	SR	T=200°C ; P= 20 bar O ₂	[73]
Pt/Charbon	SR	T=200°C ; P= 6bar O ₂	[71]

Références Bibliographiques

- [1] Etat de l'Environnement Industriel PACA 2011 - 2013
<http://www.paca.developpement-durable.gouv.fr/etat-de-l-environnement-industriel-r1304.html>
- [2] Y.J. Chan, M.F. Chong, C.L. Law, D.G. Hassell, *Chemical Engineering Journal*, 155 (2009) 1–18.
- [3] C.J. Lu, C.M. Lee, C.Z. Huang, *Water science and technology*, 1996, p. 67.
- [4] S. Imamura, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 1743–1753.
- [5] M.-W. Chang, J.-M. Chern, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 553–559.
- [6] Laura Sigg, Phillippe Behra, Werner Stumm, *Science Sup*, p. 419.
- [7] V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané, A. Celzard, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111 (2008) 276–284.
- [8] W. Kujaski, A. Warszaski, W. Ratajczak, T. Porbski, W. Capała, I. Ostroska, *Separation and Purification Technology*, 40 (2004) 123–132.
- [9] R. Andrezzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catalysis Today*, 53 (1999) 51–59.
- [10] B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziółek, J. Narocki, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003) 639–669.
- [11] P.R. Gogate, A.B. Pandit, *Advances in Environmental Research*, 8 (2004) 501–551.
- [12] A. Baban, A. Yediler, D. Lienert, N. Kemerdere, A. Kettrup, *Dyes and Pigments*, 58 (2003) 93–98.
- [13] Labourdenne, Thèse de l'Université de Poitiers (2000).
- [14] F. Luck, *Catalysis Today*, 27 (1996) 195–202.
- [15] H. Debellefontaine, M. Chakchouk, J.N. Foussard, D. Tissot, P. Striolo, *Environmental Pollution*, 92 (1996) 155–164.
- [16] A. Žgajnar Gotvajn, J. Zagorc-Končan, M. Cotman, *Desalination*, 275 (2011) 269–275.
- [17] A.K. Ray, *Catalysis Today*, 44 (1998) 357–368.
- [18] A.M. Peiró, J.A. Ayllón, J. Peral, X. Doménech, *Applied Catalysis B: Environmental*, 30 (2001) 359–373.
- [19] I. Arslan, I.A. Balcioğlu, *Dyes and Pigments*, 43 (1999) 95–108.
- [20] C. Descorme, P. Gallezot, C. Geantet, C. George, *ChemCatChem*, 4 (2012) 1897–1906.

- [21] S.D. Cramer, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 19 (1980) 300–305.
- [22] V.S. Mishra, V.V. Mahajani, J.B. Joshi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2–48.
- [23] F.J. Zimmerman, D.G. Diddams, *TAPPI*, (1960) 710.
- [24] H.S. Joglekar, S.D. Samant, J.B. Joshi, *Water Research*, 25 (1991) 135–145.
- [25] S. Kolaczowski, P. Plucinski, F. Beltran, F. Rivas, D. Mc Lurgh, *Chemical Engineering Journal* 73 (1999) 143–160.
- [26] F. Luck, *Catalysis Today*, 53 (1999) 81–91.
- [27] J. Portela, E. Nebot, E. Martnez de la Ossa, *Chemical Engineering Journal*, 81 (2001) 287–299.
- [28] A. Cybulski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 4007–4033.
- [29] W.J. Fisher, *Water Research*, 5 (1971) 187–201.
- [30] L.F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 588–606.
- [31] K.-H. Kim, S.-K. Ihm, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 16–34.
- [32] S.K. Bhargava, J. Tardio, J. Prasad, K. Föger, D.B. Akolekar, S.C. Grocott, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 1221–1258.
- [33] S. Imamura, I. Fukuda, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 718–721.
- [34] R.P. Kochetkova, A.F. Babikov, L.I. Shpilevskaya, I.P. Shiverskaya, S.A. Eppel, F.K. Shmidt, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 28 (1992) 225–229.
- [35] S. Imamura, H. Nishimura, S. Ishida, *Sekiyu Gakkai Shi*, 30 199–202.
- [36] S. Imamura, I. Fukuda, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 718–721.
- [37] S.S. Lin, D.J. Chang, C.-H. Wang, C.C. Chen, *Water Research*, 37 (2003) 793–800.
- [38] S.S. Lin, D.J. Chang, C.-H. Wang, C.C. Chen, *Water Research*, 37 (2003) 793–800.
- [39] S. Yang, Y. Feng, J. Wan, W. Zhu, Z. Jiang, *Applied Surface Science*, 246 (2005) 222–228.
- [40] S.-K. Kim, S.-K. Ihm, *Top Catal*, 33 (2005) 171–179.
- [41] S. Hamoudi, K. Belkacemi, F. Larachi, *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 3569–3576.
- [42] S. Hamoudi, F. Larachi, A. Sayari, *Journal of Catalysis*, 177 (1998) 247–258.
- [43] Y. An, M. Shen, J. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 441 (2007) 305–310.

- [44] F. Deganello, A. Martorana, *Journal of Solid State Chemistry*, 163 (2002) 527–533.
- [45] J. Mikulová, S. Rossignol, J. Barbier Jr., D. Mesnard, C. Kappenstein, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (2007) 1–10.
- [46] S. Kolaczowski, P. Plucinski, F. Beltran, F. Rivas, D. Mc Lurgh, *Chemical Engineering Journal*, 73 (1999) 143–160.
- [47] D.-K. Lee, D.-S. Kim, *Catalysis Today*, 63 (2000) 249–255.
- [48] N. Perkas, D.P. Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 (2005) 121–130.
- [49] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, M.G. Verduna, *Catalysis Today*, 55 (2000) 61–69.
- [50] J. Barbier-Jr, L. Oliviero, B. Renard, D. Duprez, *Top. Catal.*, 33 (2005) 77–86.
- [51] A. Pichard, M. Bisson, R. Diderich, G. Lacroix, J.P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud et C. Villey, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Phénol, <http://www.ineris.fr>
- [52] A. Santos, P. ustos, A. Quintanilla, S. Rodr guez, F. Garc a-Ochoa, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (2002) 97–113.
- [53] A. Eftaxias, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat, F. Stüber, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67 (2006) 12–23.
- [54] A. Pintar, J. Batista, T. Tišler, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 30–41.
- [55] E. Castillejos-López, A. Maroto-Valiente, D. m. Nevskaia, V. Muñoz, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Catalysis Today*, 143 (2009) 355–363.
- [56] P. Massa, F. Ivorra, P. Haure, F.M. Cabello, R. Fenoglio, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 424–428.
- [57] Z.P. Masende, B.F. Kuster, .. Ptasinski, F.J.J. Janssen, J.H. Katima, J. Schouten, *Catalysis Today*, 79–80 (2003) 357–370.
- [58] S.K. Kim, S.K. Ihm, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 1967–1972.
- [59] S. Nousir, S. Keav, J. Barbier Jr., M. Bensitel, R. Brahmi, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 723–731.
- [60] A. Pintar, G. Berčič, J. Levec, *Chemical Engineering Science*, 52 (1997) 4143–4153.
- [61] J. Wang, W. Zhu, S. Yang, W. Wang, Y. Zhou, *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008) 30–37.
- [62] L. Oliviero, J. Barbier Jr., D. Duprez, A. Guerrero-Ruiz, B. Bachiller-Baeza, I. Rodr guez-Ramos, *Applied Catalysis B: Environmental*, 25 (2000) 267–275.

- [63] Z.P.G. Masende, B.F.M. Kuster, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, J.H.Y. Katima, J.C. Schouten, *Top Catal*, 33 (2005) 87–99.
- [64] C.D. Taboada, J. Batista, A. Pintar, J. Levec, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 375–382.
- [65] H.R. Devlin, I.J. Harris, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 23 (1984) 387–392.
- [66] D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier Jr, P. Isnard, G. Blanchard, *Catalysis Today*, 29 (1996) 317–322.
- [67] A. Alejandre, F. Medina, X. Rodriguez, P. Salagre, J.E. Sueiras, *Journal of Catalysis*, 188 (1999) 311–324.
- [68] J. Wang, W. Zhu, X. He, S. Yang, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 2163–2167.
- [69] S. Yang, W. Zhu, Z. Jiang, Z. Chen, J. Wang, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 8499–8505.
- [70] J. Gaálová, J. Barbier Jr., S. Rossignol, *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) 633–639.
- [71] H.T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Top Catal*, 33 (2005) 59–68.
- [72] J. Mikulová, S. Rossignol, J. Barbier Jr., D. Duprez, C. Kappenstein, *Catalysis Today*, 124 (2007) 185–190.
- [73] J. Mikulová, J. Barbier Jr., S. Rossignol, D. Mesnard, D. Duprez, C. Kappenstein, *Journal of Catalysis*, 251 (2007) 172–181.

Chapitre II :

Partie expérimentale

Dans cette partie sont décrites les méthodes utilisées pour la préparation et la caractérisation des catalyseurs, le montage expérimental d'OVHC ainsi que les conditions opératoires et les techniques analytiques utilisées pour évaluer les performances des catalyseurs.

1 Préparation des catalyseurs

La méthode de préparation des catalyseurs se fait en trois étapes : la première est la préparation du support, la seconde consiste à déposer les particules métalliques sur le support et la troisième à stabiliser le métal en le réduisant à son degré d'oxydation zéro. Les catalyseurs ont été préparés sous forme de poudre.

1.1 Préparation des supports

Les oxydes simples, CeO_2 et TiO_2 , ainsi que les oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-x}\%\text{CeO}_2$ (% massique $x\% = 5, 10, 25, 50, 75$) ont été synthétisés par voie sol-gel.

Dans un premier temps, une solution aqueuse contenant du butanol et le sel précurseur de nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en quantité désirée, est préparée et maintenue à 70°C . Une solution de butoxyde de titane dans le butanol est y ajoutée goutte à goutte. Le pH, alors très acide, est ajusté à 3 par ajout d'une solution d'ammoniaque. Une fois l'addition effectuée, le mélange reste

24 heures à 70°C sous agitation. Le mélange est ensuite passé à l'évaporateur rotatif pendant 12 h sous une agitation de 70 tours par minutes et à 70°C .

Pour les supports Al_2O_3 et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6}\%\text{CeO}_2$ le butoxyde de titane est remplacé par de l'isopropoxide d'alumine, et par du butoxyde de zirconium pour les supports à base d'oxyde de zirconium (ZrO_2 et $\text{ZrO}_2\text{-50}\%\text{CeO}_2$).

Pour éliminer les traces d'humidité, les impuretés et décomposer les différents produits utilisés lors de la préparation, le support séché est calciné sous air dans un four à mouffles pendant 12 heures avec une rampe de température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. La température finale de

calcination tient compte d'un étalonnage réalisé pour obtenir la même surface spécifique pour tous les catalyseurs. Et afin d'éviter la dégradation pendant la calcination, la montée en température est lente ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) et également le refroidissement comme le montre le palier sur la figure suivante :

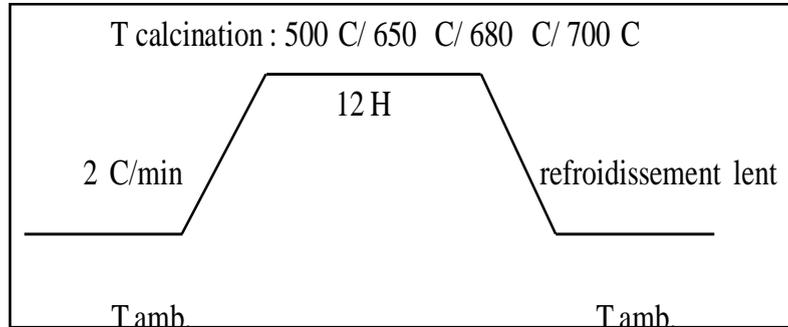


Figure 1 : Protocole de calcination des supports.

Les différents oxydes employés comme supports de catalyseurs ainsi que leurs abréviations sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Formulations et abréviations des supports utilisés.

Formulation	Abréviation	T _{calcination}
CeO ₂	-	500°C
TiO ₂	-	500°C
ZrO ₂	-	500°C
Al ₂ O ₃	-	500°C
ZrO ₂ -50%CeO ₂	ZrCe50	500°C
Al ₂ O ₃ -6%CeO ₂	AlCe6	500°C
TiO ₂ -5%CeO ₂	TiCe5	500°C ,700°C
TiO ₂ -10%CeO ₂	TiCe10	500°C ,680°C
TiO ₂ -25%CeO ₂	TiCe25	500°C ,650 °C
TiO ₂ -50%CeO ₂	TiCe50	500°C
TiO ₂ -75%CeO ₂	TiCe75	500°C

1.2 Ajout de la phase métallique

1.2.1 Les précurseurs de métaux nobles

Les teneurs en métal des solutions de sels précurseurs servant à la préparation des catalyseurs sont toujours vérifiées par ICP (Inductively Coupled Plasma) avant utilisation. Les sels métalliques employés ainsi que leurs caractéristiques sont répertoriés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristiques des précurseurs de métaux nobles.

Métal	Ruthénium	Platine
Fournisseur	Alfa Aesar	
Sel précurseur	RuCl ₃ ·nH ₂ O	Pt(NH ₃) ₄ (OH) ₂
Aspect physique	Poudre	Solution
pH de la solution de sel	1-2	11-12
% massique de métal	35-40	8-11

1.2.2 Préparation par imprégnation

La méthode dite d'imprégnation par forte adsorption électrostatique (SEA pour Strong Electrostatic Adsorption) repose sur les propriétés isoélectriques du support [1], comme illustré sur la Figure 2. Dans des conditions neutres, un oxyde voit sa surface recouverte de groupements hydroxyles (OH). Lorsque ce dernier est placé en solution, son caractère amphotère se traduit par deux ionisations possibles des groupements OH. La prédominance d'une des formes ionisées sur l'autre dépend du pH de la solution. Ainsi, en milieu acide, la surface du solide se charge positivement et attire les espèces anioniques. Au contraire, en milieu basique, la surface, chargée négativement, adsorbera les cations. La valeur du pH pour laquelle les charges positives et négatives se compensent, à la surface du solide, est appelée point isoélectrique (PIE). Dans le cas de des oxydes de cérium et de titane, les valeurs des PIE rapportées dans la littérature s'échelonnent entre 6,75 et 7,9 pour les deux [2]. Plus la valeur du pH est éloignée de celle du point isoélectrique, plus la charge du solide, et en conséquence, sa capacité d'échange, augmente. L'avantage de cette technique est de permettre une forte adsorption des espèces métalliques, sous forme de monocouche, à la surface du support. Toutefois, la détermination des conditions de pH optimales est requise, de même que l'application de ces dernières, au cours de l'imprégnation.

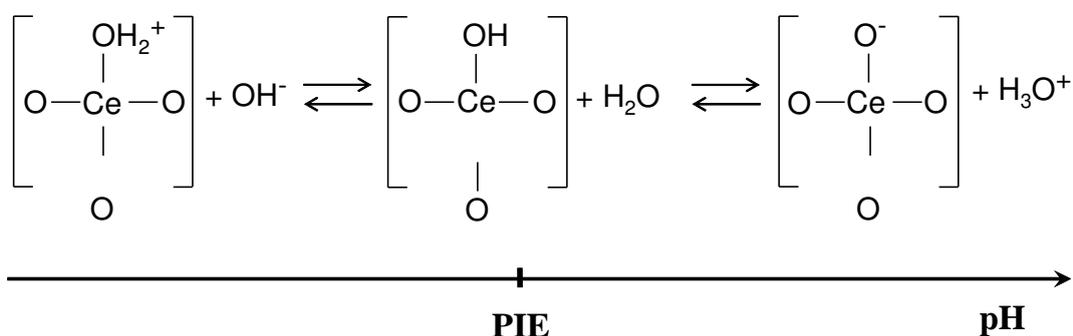


Figure 2 : Influence du pH sur la préparation des catalyseurs supportés sur oxydes à base de cérium.

En prenant en compte ces considérations, le précurseur sélectionné pour synthétiser les catalyseurs à base de ruthénium est le sel RuCl₃·nH₂O avec un pH proche de 1, le milieu acide favorise à un échange anionique. Afin de ne pas dépasser le nombre maximum de sites

accessibles à la surface des supports et, ainsi, éviter la formation de particules métalliques de taille trop importante, la teneur en ruthénium des catalyseurs est limitée à 1,25 % massiques [3].

Les catalyseurs à base de platine sont préparés à partir d'une solution aqueuse du sel précurseur $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$. Le pH de cette solution, voisin de 12, convient à l'échange des cations $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. La teneur en platine de ces catalyseurs est fixée à 2,50 % en masse, de manière à conserver la même teneur molaire en espèces métalliques que dans les catalyseurs à base de ruthénium ce qui permet d'avoir une meilleure comparaison de l'activité catalytique des catalyseurs utilisés.

Dans le cas du platine, le volume requis de solution de sel précurseur est ajusté avec de l'eau ultra-pure pour obtenir un ratio de 8 mL de solution aqueuse par gramme de support à imprégner. Dans le cas du ruthénium la quantité désirée de sel a été pesée et dissoute dans 5 mL d'eau. La mise en contact du support oxyde et de la solution de sel métallique est réalisée dans un ballon rotatif (70 trs. min^{-1}), sur une durée de 240 min. Après évaporation sous vide à 40°C , le support imprégné est finalement séché une nuit à l'étuve à 120°C .

1.3 Activation

Une fois les espèces métalliques déposées sur le support, il est nécessaire de les stabiliser et de les activer en les réduisant au degré d'oxydation zéro. Pour cela le catalyseur est placé à l'intérieur d'un réacteur dynamique en quartz et retenu par un fritté (Figure 3). Le réacteur est ensuite inséré dans un four tubulaire puis la réduction est effectuée sous un flux de H_2 de 60 mL. min^{-1} pendant 4 h à 400°C avec une rampe de température de $10^\circ\text{C. min}^{-1}$. Ce traitement est précédé d'un dégazage au diazote afin d'éliminer toute trace de dioxygène dans le réacteur avant introduction du dihydrogène. Après activation, lorsque le réacteur est descendu à une température faible ($< 40^\circ\text{C}$), un second balayage sous N_2 est également réalisé pendant 10 min, pour éviter la réaction d'oxydation vigoureuse de la cérine.

Il est à noter que l'étape de réduction du métal est traditionnellement précédée d'une calcination à haute température servant à éliminer les espèces chlorées et nitrées provenant des précurseurs. Toutefois, la calcination n'est pas recommandée dans le cas du métal ruthénium qui forme, à haute température, l'oxyde volatile RuO_4 , ce qui est susceptible d'engendrer une perte de métal [4]. Qui plus est, il a été montré que cette étape de calcination n'avait aucun effet positif sur l'activité des catalyseurs employés en OVHC et pouvait même modifier leur texture

(perte de surface spécifique, frittage des particules métalliques) [5].

Les catalyseurs au platine ont été traités de la même manière.

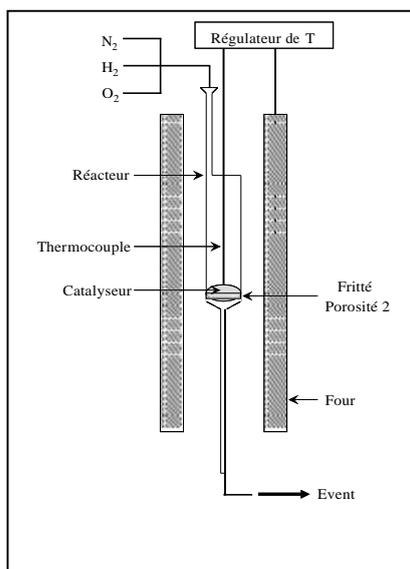


Figure 3 : Schéma du montage d'activation des catalyseurs.

1.4 Nomenclature des catalyseurs

Afin de simplifier les noms des catalyseurs, le système suivant de nomenclature est utilisé tout au long du manuscrit : M indique la nature du métal déposé (Ru ou Pt), Ti, Al, Zr et Ce désigne respectivement les oxydes suivants : TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 et CeO_2 . Le chiffre X derrière Ce indique la teneur massique de cérine utilisée.

Si le support est une oxyde simple, le catalyseur est appelé MTiO_2 , MZrO_2 , MAl_2O_3 ou MCeO_2 . Le Tableau 3 suivant répertorie tous les catalyseurs préparés dans cette étude.

Tableau 3 : Formulations et abréviations des catalyseurs utilisés

% CeO_2	Catalyseurs Ru	Catalyseurs Pt
0	RuAl_2O_3	-
6	RuAlCe6	-
0	RuZrO_2	-
50	RuZrCe50	-
0	RuTiO_2	PtTiO_2
5	RuTiCe5	PtTiCe5
10	RuTiCe10	PtTiCe10
25	RuTiCe25	PtTiCe25
50	RuTiCe50	PtTiCe50
60	RuTiCe60	PtTiCe60
75	RuTiCe75	PtTiCe75
100	RuCeO_2	PtCeO_2

2 Caractérisation des catalyseurs

L'étude des propriétés physiques des catalyseurs est indispensable à une bonne compréhension des paramètres influençant l'activité. Ainsi, les catalyseurs frais comme ceux après réaction sont caractérisés par diverses techniques.

2.1 Mesure de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques des supports et des catalyseurs sont mesurées par la technique BET (Brunauer Emmett Teller, 1938) sur un appareil Micromeritics TriStar 3000. Dans un premier temps, une masse connue de solide, de l'ordre de 0,100 à 0,200 g, est placée dans une cellule spécifique et prétraitée sous vide pendant 120 min à 250°C pour évacuer les molécules qui y sont adsorbées. Un flux de H₂/N₂ (70/30) est ensuite envoyé dans la cellule, laquelle est alors plongée dans un bain d'azote liquide (-196°C) afin de permettre l'adsorption du diazote sur le matériau. Il en résulte une modification de la composition du mélange gazeux qui, détectée au moyen d'un catharomètre, se traduit par un pic d'adsorption. Par la suite, le bain d'azote est retiré et l'augmentation de la température provoque un pic de désorption d'azote. Ce cycle adsorption/désorption est réalisé à 5 ou 6 reprises. La surface spécifique du matériau (S_{BET} en m².g⁻¹) est calculée automatiquement par le logiciel Tristar 3000.

2.2 Microscopie Electronique à Transmission

La microscopie électronique couplée à la micro diffraction (EDX) permet de visualiser la texture et de déterminer la structure ainsi que la composition des catalyseurs. Le microscope JEOL-2100-LaB₆ est constitué d'un canon à électrons (filament βLaB₆) et d'un ensemble de lentilles électroniques. Les électrons extraits du filament sont accélérées par le potentiel de l'anode. La propagation du faisceau d'électrons ainsi produit nécessite un vide d'environ 10⁻⁸ torr. Le microscope comprend trois systèmes de lentilles : un système de condenseur, un objectif et un système de projection.

Le faisceau d'électrons émerge du système de condenseurs et atteint la surface de l'objet. Les électrons traversent alors l'échantillon et sont recueillis sur un écran fluorescent. Le microscope combine la possibilité d'enregistrer des images haute résolution avec de puissants moyens micro analytiques. La microdiffraction et l'analyse dispersive en énergie de rayon X (EDX) peuvent être rassemblées pour fournir des informations complémentaires sur un même matériau observé dans des conditions expérimental identiques.

Les échantillons sont dispersés dans l'éthanol au moyen d'ultrasons et déposés sur une grille en cuivre préalablement recouverte d'une couche de carbone.

2.3 Diffraction des Rayons X

Les caractérisations par Diffraction des Rayons X (DRX) sont réalisées sur un diffractomètre θ - θ Bruker D5005 piloté par ordinateur. Le porte-échantillon utilisé pour les catalyseurs sous forme de poudre est un wafer (911). La radiation Cu (K_{α}), de longueur d'onde $\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$, est obtenue en soumettant une anode de cuivre à une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. Un monochromateur arrière en graphite est utilisé pour éliminer le rayonnement Cu(K_{β}) ($\lambda = 1,5186 \text{ \AA}$) et la fluorescence éventuelle. L'analyse est effectuée sur l'intervalle $20^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ avec un pas de $\Delta 2\theta = 0,06$ et un temps d'accumulation de 2 s. Les diffractogrammes sont exploités avec le logiciel EVA, l'identification des phases cristallines se faisant par comparaison avec la base de données JCPDS. La taille des particules est obtenue en moyennant les valeurs déterminées, pour chaque pic de diffraction, à partir de la formule de Scherrer (Equ. 1).

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\sqrt{\beta^2 - \beta_0^2} \cdot \cos \theta} \quad \text{Equ. 1}$$

Dans cette expression,

- d est la taille des particules, obtenue dans la même unité que λ ,
- K est un facteur de forme égal à 0,9,
- β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, exprimée en radians,
- β_0 (rad) est la largeur à mi-hauteur obtenue, dans les mêmes conditions d'analyse, pour une poudre étalon de LaB_6 supposée parfaitement cristallisée. Ce terme correctif permet de tenir compte de la contribution des défauts de l'optique instrumentale à l'élargissement des raies,
- θ est l'angle d'incidence de Bragg.

2.4 Mesure de la Capacité de Stockage d'Oxygène

Les valeurs des Capacités de Stockage de l'Oxygène (CSO) sont mesurées à pression atmosphérique pour une température de 400°C . Une masse de 5 mg de catalyseur, placée dans un réacteur dynamique en U, est continuellement purgée par un flux d'hélium ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Des pulses de O_2 et/ou de CO sont injectés toutes les 2 minutes par l'intermédiaire d'une vanne d'injection automatique. Les gaz en sortie de réacteur sont analysés par un système

chromatographique équipé d'un catharomètre. La séquence de mesure est schématisée sur la Figure 4.

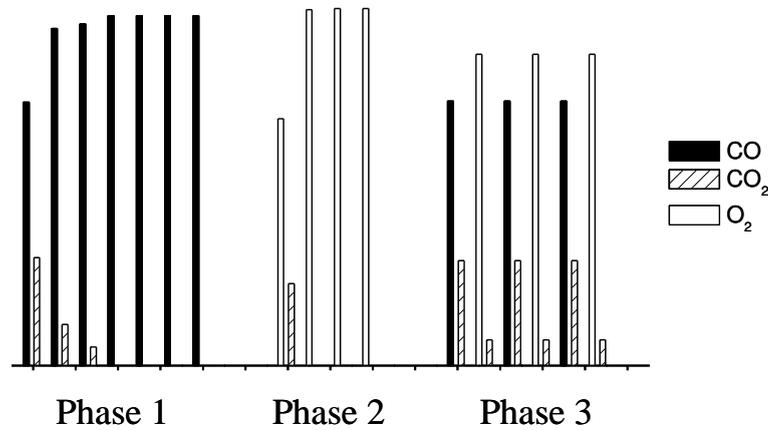


Figure 4 : Principe de la mesure de la Capacité de Stockage de l'Oxygène.

2.4.1 Détermination de la Capacité Maximale de Stockage de l'Oxygène

La Capacité Maximale de Stockage de l'Oxygène (CMSO) correspond à la quantité totale d'atomes d'oxygène disponibles sur le catalyseur.

L'échantillon est d'abord saturé en oxygène par pulses de O_2 puis dégazé pendant 10 min sous He. Suite à ce prétraitement, des pulses de CO sont injectés jusqu'à saturation (Phase 1). Les atomes d'oxygène disponibles sur le support sont capables d'oxyder le monoxyde de carbone, gaz réducteur, en CO_2 , comme explicité dans l'Equation 2 où \square_{Supp} représente une lacune en oxygène du support.



Connaissant le rapport des facteurs de réponse du CO et du CO_2 (Equ. 4), il est possible de déterminer la fraction τ_j de monoxyde de carbone convertie en dioxyde de carbone à chaque pulse j de CO (Equ. 4).

$$\frac{F(\text{CO})}{F(\text{CO}_2)} = \frac{S(\text{CO})/X(\text{CO})}{S(\text{CO}_2)/X(\text{CO}_2)} = 0,82 \quad \text{Equ. 3}$$

$$\tau_j = \frac{S(\text{CO}_2)_j \times 0,82}{\text{Max}(S(\text{CO})_j + S(\text{CO}_2)_j \times 0,82)} \quad \text{Equ. 4}$$

Où :

- $\left\{ \begin{array}{l} - F(i) \text{ est le facteur de réponse du gaz } i, \\ - S(i) \text{ est la surface chromatographique du composé } i, \\ - X(i) \text{ est la fraction molaire en phase gazeuse du composé } i. \end{array} \right.$

Le nombre d'atomes d'oxygène libérés par gramme de support lors du pulse j est calculé d'après l'Equ. 5. La valeur de la CMSO correspond à la quantité d'atome d'oxygène du catalyseur consommée sur l'ensemble des injections (Equ. 6).

$$n(O)_j (\mu\text{mol}_O \cdot \text{g}_{\text{Cata}}^{-1}) = \tau_j \times \frac{P_{\text{Atm}} \times V_{\text{Boucle}}}{T \times R \times m} \quad \text{Equ. 5}$$

$$\text{CMSO}_{\text{Mesurée}} (\mu\text{mol}_O \cdot \text{g}_{\text{Cata}}^{-1}) = \sum_j n(O)_j \quad \text{Equ. 6}$$

Dans ces formules,

- $\left\{ \begin{array}{l} - P_{\text{Atm}}(\text{Pa}) \text{ est la pression atmosphérique,} \\ - V_{\text{Boucle}} = 0,256 \text{ mL est le volume de la boucle d'injection,} \\ - T(\text{K}) \text{ est la température régnant dans la pièce,} \\ - R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ est la constante des gaz parfaits,} \\ - m = 5.10^{-3} \text{ g est la masse de catalyseur introduite dans le réacteur.} \end{array} \right.$

Dans les conditions de l'analyse, des atomes de Pt et de Ru sont oxydés sous forme de PtO et de RuO₂. Ces espèces prennent part à la consommation du CO, faussant la valeur de la CMSO_{Mesurée}. Si seuls les atomes de surface sont oxydés dans le cas du platine, la totalité du métal déposé est concernée lorsque le ruthénium, métal moins noble, est utilisé. De ce fait, la participation CSO_{Métal} des espèces métalliques à la formation de CO₂ est différente, selon que le platine (Equ. 7) ou le ruthénium (Equ. 8) est employé comme phase active :

$$\text{CSO}_{\text{Pt}} (\mu\text{mol}_O \cdot \text{g}_{\text{Cata}}^{-1}) = \frac{D \times X(\text{Pt}) \times 100}{M(\text{Pt})} \quad \text{Equ. 7}$$

$$\text{CSO}_{\text{Ru}} (\mu\text{mol}_O \cdot \text{g}_{\text{Cata}}^{-1}) = \frac{2 \times X(\text{Ru}) \times 10^4}{M(\text{Ru})} \quad \text{Equ. 8}$$

Dans ces équations, $D(\%)$ est la dispersion métallique déterminée par chimisorption d'hydrogène, $X(i)(\%)$ est la teneur massique en métal i dans le catalyseur et $M(i)(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ est la masse molaire du métal supporté.

La valeur de la CMSO s'obtient finalement en appliquant l'Equ. 9 :

$$\text{CMSO} = \text{CMSO}_{\text{Mesurée}} - \text{CSO}_{\text{Métal}} \quad \text{Equ. 9}$$

2.4.2 Détermination de la Capacité de Stockage de l'Oxygène

L'échantillon est, à nouveau, dégazé sous hélium pendant 10 min puis saturé en oxygène (Phase 2, Figure 4). Il est, ensuite, soumis à des pulses alternés de CO et O₂ (Phase 3, Figure 4). La Capacité de Stockage de l'Oxygène (CSO) correspond à la quantité d'oxygène directement disponible sur l'échantillon. Elle est calculée à partir de la quantité de CO₂ produite consécutivement à l'injection de CO, en conditions de pulses alternés.

Le monoxyde de carbone injecté dans le réacteur dynamique est converti en dioxyde de carbone au contact du catalyseur. De ce fait, sa pression partielle diminue continuellement entre l'entrée et la sortie du lit catalytique. La vitesse de réaction, qui dépend de la pression en réactifs, varie donc également et le taux de conversion apparent τ_j est différent du taux de conversion τ_j^* qui aurait été obtenu si la vitesse de réaction était restée constante. Dans le cas d'une réaction d'ordre 1, la relation liant τ_j et τ_j^* est (Equ. 10) :

$$\tau_j^* = \ln\left(\frac{1}{1 - \tau_j}\right) \quad \text{Equ. 10}$$

Pour obtenir le nombre d'atomes d'oxygène $n(O)_j^*$ réellement disponibles sur le catalyseur (Equ. 11), il est donc nécessaire de corriger le nombre d'atomes d'oxygène apparemment consommés lors de l'injection j (Equ. 5) en tenant compte de la variation de la vitesse de réaction le long du lit catalytique. La valeur de la CSO est obtenue en moyennant cette valeur sur 3 injections de CO, en conditions de pulses alternés (Equ. 12).

$$n(O)_j^* (\mu\text{mol}_O \cdot \text{g}_{\text{Cata}}^{-1}) = n(O)_j \times \frac{\tau_j^*}{\tau} \quad \text{Equ. 11}$$

$$\text{CSO}_{\text{Mesurée}} (\mu\text{mol}_O \cdot \text{g}_{\text{Cata}}^{-1}) = \text{Moy}(n(O)_j^*) \quad \text{Equ. 12}$$

De la même façon que pour la CMSO, la valeur de la CSO mesurée doit être corrigée afin de prendre en compte la consommation de CO correspondant à la réduction des espèces PtO et RuO₂ (Equ. 13).

$$\text{CSO} = \text{CSO}_{\text{Mesurée}} - \text{CSO}_{\text{Métal}} \quad \text{Equ. 13}$$

Le nombre d'atomes d'oxygène disponibles à la surface du catalyseur peut être calculé théoriquement à partir de l'Equ. 14 :

$$\text{CSO}_{\text{Surface}} (\mu\text{mol}_O \cdot \text{g}_{\text{Cata}}^{-1}) = \frac{b \times S_{\text{BET}} \times 10^6}{N_A \times a^2} \quad \text{Equ. 14}$$

Dans cette expression,

- b est la fraction de cations métalliques Me^{+IV} capables de se réduire en Me^{+III} ($b = 1$ pour CeO_2 ; $b = 0.05, 0.06, 0.1, 0.25, 0.5, 0.6, 0.75$ correspondant au pourcentage de cérine pour les différents catalyseurs
- S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface spécifique du matériau,
- $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est le nombre d'Avogadro,
- a (m) est le paramètre de maille du support oxyde.

Cette relation s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- les cations Ce^{+IV} peuvent être réduits au degré d'oxydation +III,
- seuls les atomes d'oxygène liés aux éléments réductibles prennent part au processus de CSO,
- les faces (100) de l'oxyde sont exposées à la surface et contiennent deux atomes de métal pour quatre atomes d'oxygène par unité de surface a^2 : un atome d'oxygène sur quatre peut ainsi participer à la CSO.

La valeur théorique de la CSO de surface donne accès au nombre de couches atomiques d'oxygène impliquées dans le processus de stockage (Equ. 15) :

$$NC_{\text{CSO}} = \frac{\text{CSO}_{\text{Mesurée}} - \text{CSO}_{\text{Métal}}}{\text{CSO}_{\text{Surface}}} \quad \text{Equ. 15}$$

2.5 Mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption d'hydrogène

La dispersion est définie comme étant la fraction de métal de surface. Il s'agit du rapport entre le nombre d'atomes de métal accessibles et le nombre total d'atomes métalliques contenus dans le catalyseur.

2.5.1 Détermination de l'accessibilité du platine

Une masse de 0,500 g d'échantillon est introduite dans un réacteur pulsé en U et placée dans un four. Après 60 min de réduction à 400°C (rampe de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) sous H_2 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) et 120 min de dégazage sous Ar ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) à la même température, le réacteur est refroidi puis plongé dans un vase Dewar pour le maintenir à -85°C . Cette température, obtenue en mélangeant de l'azote liquide à de l'acétone, est nécessaire pour s'affranchir de la participation des supports à base de cérine à la consommation d'hydrogène (phénomène de "spillover").

Des pulses de H₂ sont alors envoyés toutes les 180 s par l'intermédiaire d'une vanne d'injection automatique jusqu'à saturation du solide : la quantité d'atomes d'hydrogène adsorbée est notée HC₁ (Equ. 16).

$$HC_1 (\text{mol}_H \cdot \text{g}_{\text{Cata}}^{-1}) = \frac{2 \times P_{\text{Atm}} \times V_{\text{Boucle}}}{R \times T_{\text{Amb}} \times m_{\text{Cata}}} \times \sum_j \frac{[S(H_2)_{\text{Max}} - S(H_2)_j]}{S(H_2)_{\text{Max}}} \quad \text{Equ. 16}$$

Où :

- P_{Atm}(Pa) est la pression atmosphérique,
- V_{Boucle} = 2,65.10⁻⁷ m³ est le volume de la boucle d'injection,
- T_{Amb}(K) est la température régnant dans la pièce,
- R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹ est la constante des gaz parfaits,
- m = 0,500 g est la masse de catalyseur introduite dans le réacteur,
- S(H₂)_j et S(H₂)_{Max} sont respectivement les surfaces chromatographiques de H₂ obtenues au pulse j et à saturation.

Après 15 min de dégazage sous Ar (30 mL.min⁻¹), une seconde série de pulses donne accès, de la même manière, au nombre d'atomes d'hydrogène physisorbés réversiblement HC₂ (mol_H.g⁻¹_{cata}) sur le matériau. La quantité d'atomes d'hydrogène chimisorbée est la différence entre HC₁ et HC₂ (Equ. 17). Elle correspond également au nombre d'atomes métalliques de surface, puisqu'il y a adsorption d'un atome d'hydrogène par atome de métal, comme indiqué dans l'Equ. 18 où Me_s représente un site métallique de surface.

$$HC = HC_1 - HC_2 \quad \text{Equ. 17}$$

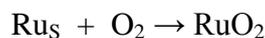


La dispersion se calcule finalement à partir de l'Equ. 19 :

$$D\% = \frac{HC \times M(\text{Me}) \times 10^4}{X(\text{Me})} \quad \text{Equ. 19}$$

2.5.2 Détermination de l'accessibilité du ruthénium

Le ruthénium est oxydé facilement par le dioxygène à température ambiante selon l'équation de réaction suivante [6, 7] :



où Ru_s représente un atome de Ru de surface.

Il a été démontré que seuls les atomes de ruthénium en surface sont oxydés à cette température [8].

Une masse de 0,500 g d'échantillon est introduite dans un réacteur pulsé en U et placée dans un four. Après 60 min de réduction à 400°C (rampe de 10°C.min⁻¹) sous H₂ (30 mL.min⁻¹) et 120 min de dégazage sous Ar (30 mL.min⁻¹) à la même température, le réacteur est refroidi à température ambiante. Des pulses de O₂ sont alors envoyés toutes les 180 s par l'intermédiaire d'une vanne d'injection automatique jusqu'à saturation du solide.

A partir des valeurs de chimisorption de O₂ (O_c) et en admettant la stœchiométrie d'adsorption gaz-métal pour le ruthénium O_c/Ru_s= 1, le nombre d'atomes de ruthénium en surface et par conséquent la dispersion peuvent être calculées selon Equ. :

$$D(\%) = \frac{N_A}{N_T} \times 100\% \quad \text{Equ. 20}$$

avec :

- N_A : quantité molaire de ruthénium en surface = quantité molaire O_c de O₂ adsorbé (mol.g⁻¹ de catalyseur),
- N_T : quantité molaire de ruthénium total (mol.g⁻¹ de catalyseur).

2.5.3 Calcul de la taille moyenne des particules métalliques

La taille moyenne des particules métalliques (d) peut être calculée à partir de la dispersion. En reprenant l'hypothèse de Hugues et al, selon laquelle la particule, assimilée à un cube, a une face en contact avec le support et les cinq autres faces exposées, le diamètre des particules est donné par :

$$d(\text{Å}) = \frac{5 \cdot 10^6 \times M_{\text{métal}}}{D \times S \times \rho}$$

avec :

- M_{métal} : masse molaire du métal (g.mol⁻¹),
- ρ : masse volumique du métal (g.cm⁻³),
- D : dispersion (%),
- S : surface développée par une mole de métal (m².mol⁻¹). Les valeurs de S sont respectivement égales à 53 626 m².mol⁻¹ pour le Pt et 36 951 m².mol⁻¹ pour le Ru.

2.6 Réduction en température programmée (RTP)

La technique RTP permet de suivre la réduction du catalyseur en fonction de la température, et donc, d'accéder à deux informations : d'une part, la quantité d'hydrogène consommée qui est liée à la quantité d'espèces réductibles (métaux et /ou supports) et d'autre part, la température de réduction de ces espèces.

La réduction en température programmée est réalisée à l'aide de l'appareil automatisé Micromeritics II. Avant chaque test le catalyseur (100 mg) est oxydé in-situ à 400°C sous oxygène (30 mL.min⁻¹) avec une rampe de température de 10°C/min, suivie d'un palier de 30 min. Ensuite, le catalyseur est refroidi à -20°C sous flux de dioxygène et purgé sous argon (30 mL.min⁻¹) pendant 30 minutes. Ce prétraitement du catalyseur permet d'avoir un état de surface standardisé et reproductible. La RTP est effectuée de -20°C à 700°C avec une rampe de 5°C/min sous un flux de 1% de dihydrogène dans l'argon (30 mL.min⁻¹). La réduction est poursuivie pendant 30 minutes à cette température. La consommation d'hydrogène est suivie à l'aide d'un TCD.

2.7 Spectroscopie Infrarouge

Le spectre infrarouge d'un échantillon est obtenu en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'analyse de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde par l'échantillon. L'examen du spectre permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

L'analyse infrarouge permet donc de déterminer directement le type de carbonates formés et déposés à la surface des catalyseurs après l'OVH de l'acide acétique.

L'appareil utilisé est un Spectrum GX FT-IR de la marque Perkin Elmer. Il s'agit d'un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier correspondant à un montage simple faisceau utilisant un interféromètre de Michelson.

La radiation issue de la source, contenant toutes les longueurs d'onde infrarouge, est divisée en deux faisceaux par la séparatrice. L'un des faisceaux a une trajectoire fixe alors que l'autre doit parcourir une distance variable grâce à un miroir mobile. Les deux faisceaux recombinaés ensuite sur le même trajet traversent l'échantillon et arrivent sur le détecteur. Un laser utilisé comme étalon interne suit le même trajet optique que le rayonnement infrarouge et permet de repérer avec précision la position du miroir mobile. L'interférogramme obtenu est ensuite converti par la transformée de Fourier en un spectre infrarouge. Un schéma est présenté sur la Figure 5.

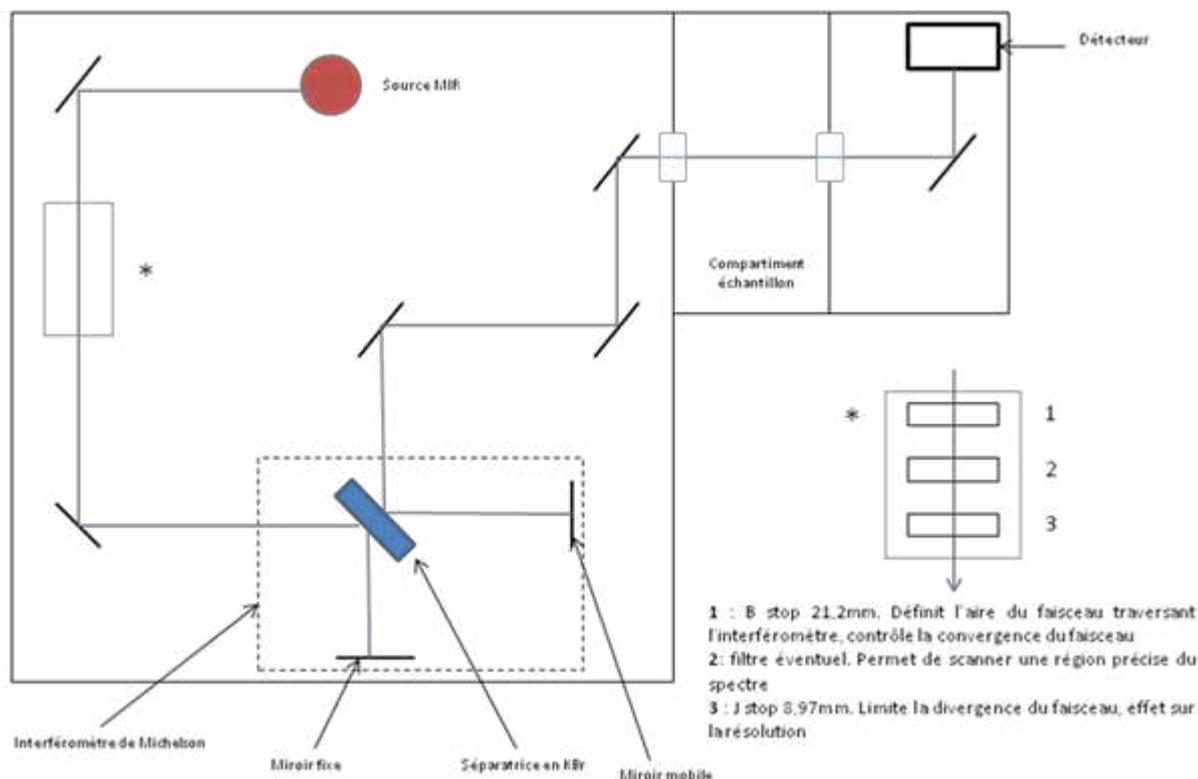


Figure 5 : Schéma du spectromètre infrarouge Spectrum GX FT-IR de Perkin Elmer

Les échantillons sont dilués dans du KBr (10 mg dans 150 mg de KBr), matrice transparente en infrarouge. Ils sont préparés sous forme de pastilles et analysés en transmission.

Les spectres sont enregistrés de 4000 à 450 cm^{-1} avec 64 scans et une résolution de 4 cm^{-1} . L'enregistrement et le traitement des spectres s'effectuent à l'aide du logiciel Spectrum version 5.3.

2.8 Thermodésorption de pyridine suivie par infrarouge

La pyridine est une des molécules sondes basique la plus utilisée pour l'étude de l'acidité des solides. Elle est facile d'emploi et permet de connaître le type de site et leur quantité en surface. Elle se protone sur les sites de Brönsted et se coordine aux sites de Lewis. Le suivi du phénomène peut se faire par spectroscopie infrarouge dans la région des bandes de vibration de valence des molécules adsorbées.

L'analyse infrarouge s'effectue sur une pastille de 16 mm de diamètre et de 2 cm^2 de surface (la masse variant de 20 à 25 mg), réalisée à la presse hydraulique. Cette pastille est prétraitée sous vide à 450 C pendant 12 heures. Après refroidissement de l'échantillon, la pyridine est injectée sous une pression de 2 mbar pendant 5 minutes. L'élimination de la

totalité de la pyridine faiblement adsorbée est obtenue après traitement sous vide secondaire (6.10^{-6} mbar) pendant 1 heure à 150°C .

Les spectres dans la région $1100\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ sont enregistrés à la température ambiante avec un spectrophotomètre Nicolet Nexus à Transformées de Fourier (résolution 2 cm^{-1}). Le nombre total de sites acides est déterminé à partir du spectre enregistré après désorption à 150°C .

Afin de déterminer la force des sites acides, des mesures de thermodésorption de la pyridine sont effectuées à $150, 250, 350$ et 450°C . Un site fort retiendra la sonde basique jusqu'à haute température. Inversement, un site acide faible ne retient cette base qu'à basse température.

Les coefficients d'extinction molaire ϵ des bandes PyH^+ et PyL ont été déterminés au laboratoire [9] à partir de la surface des bandes correspondantes (bande pyridinium PyH^+ à 1540 cm^{-1} et bande pyridine-Lewis PyL à 1455 cm^{-1}). Ils sont respectivement de $1,13$ et $1,28\text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$. Les quantités de sites acides exprimées en μmol par gramme de catalyseur, peuvent être calculées à l'aide de la relation suivante Equ. :

$$Q = \frac{1000 A S}{\epsilon m} \quad \text{Equ. 22}$$

Où

Q est la quantité de sites acides ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)

A est l'aire intégrée de la bande infrarouge en unité d'absorbance (cm^{-1}),

S est la surface de la pastille (cm^2),

ϵ est le coefficient d'extinction molaire ($\text{cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$),

m est la masse de la pastille (mg).

3 Tests catalytiques

3.1 Montage réactionnel

3.1.1 Description du réacteur

Le schéma du montage réactionnel est proposé sur la Figure 6.

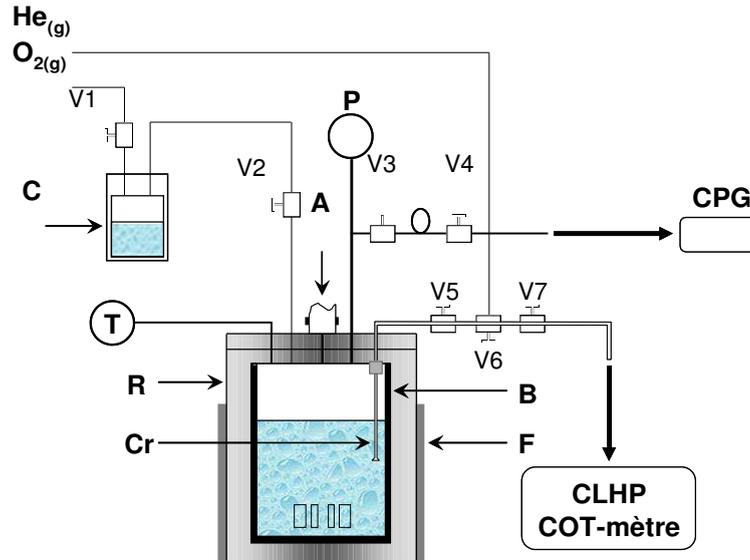


Figure 6 : Schéma du montage réactionnel.

Le réacteur (R) est un autoclave de volume utile égal à 0,365 L fabriqué en alliage Hastelloy C22 (Ni, 21 % Cr, 13 % Mo) capable de résister à des températures de 300°C et des pressions de 200 bar en milieu fortement corrosif. Il est maintenu à son couvercle par 8 boulons et un joint en téflon. Un bûcher en quartz (B) isole ses parois du milieu réactionnel, prévenant tout risque de corrosion. Ce bûcher est équipé de trois contre-pales améliorant l'efficacité de l'agitation, d'un volume mort permettant d'équilibrer les pressions de part et d'autre de sa paroi et d'une butée interne empêchant sa libre rotation dans le réacteur.

L'homogénéité du milieu réactionnel et la mise en contact des trois phases en présence (solide, liquide et gaz) sont assurées par une turbine entraînée par un système d'agitation magnétique (A).

Un four en collier (F) assure le chauffage du milieu. Un puits thermométrique contenant un thermocouple (T) descend à hauteur des pales d'agitation et permet de vérifier la température du milieu réactionnel. La pression est mesurée par une sonde (P) dont le domaine d'application varie de 0 à 100 bars. Elle est protégée d'une éventuelle surpression par une soupape de sécurité.

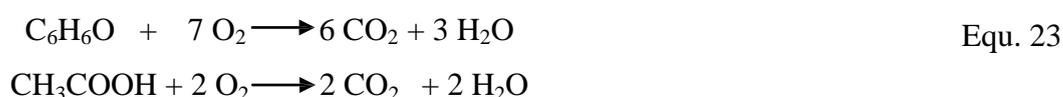
Du dioxygène peut être introduit dans le réacteur par l'intermédiaire des vannes V1 et V2, et de l'hélium par les vannes V6 et V5. Elles sont toutes équipées de clapets anti-retour.

L'analyse de la phase gazeuse se fait au moyen des vannes V3 et V4 entre lesquelles il est possible de piéger un volume gazeux avant de l'envoyer vers le système d'analyse.

Une crépine en verre (Cr), munie d'un fritté de porosité 3, plonge dans la phase liquide ce qui permet d'effectuer des prélèvements sans extraire le catalyseur. Elle est maintenue au couvercle du réacteur par l'intermédiaire d'un écrou formaté pour recevoir un joint en téflon afin d'assurer l'étanchéité de l'autoclave.

3.1.2 Protocole expérimental

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est définie comme étant la quantité d'oxygène, exprimée en g.L^{-1} , nécessaire à l'oxydation totale des composés présents dans une solution. Dans le cadre de cette étude, elle est fixée à 5 g.L^{-1} , une telle valeur de DCO correspond à une concentration en phénol de $22,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $78 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'acide acétique. Le phénol et l'acide acétique s'oxydant totalement selon l'Equ. 23



Les tests catalytiques sont effectués selon le mode opératoire suivant :

1. Mise a route du catharomètre de la Chromatographie Phase Gaz (CG).
2. Installation de la crépine et du bécher contenant 0,640 g de catalyseur dans 0,160 L de solution aqueuse de phénol ou d'acide acétique. Mise en butée du bécher pour éviter sa rotation dans l'autoclave. Fermeture du réacteur par serrage en croix des boulons.
3. Purge à l'hélium de l'autoclave (vannes V3, V4, V5 et V6) afin d'éliminer toute trace d' O_2 . Cette opération est répétée trois fois et la quatrième fois, un test est effectué par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) pour vérifier qu'il ne reste plus d' O_2 dans le réacteur avec 6 bar de He. S'il ne reste aucune trace d' O_2 , et après vérification de l'absence de fuite par surpression d'hélium, la pression peut être évacuée et le réacteur peut être chauffé. Un prélèvement de la phase liquide est effectué aussi pour vérifier si la crépine est bien placée.

4. Installation du four en collier. Mise en route de l'agitation ($1000 \text{ trs.min}^{-1}$) et de la chauffe (montée en température de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ jusqu'à 160 C).

5. Lorsque la température est fixe et égale à 160°C , introduire 20 bar d' O_2 par les vannes V1 et V2. L'instant initial de la réaction est fixé au moment où la pression se stabilise à la valeur désirée.

6. Au bout de 2, 8, 25, 50, 100, 140 et 180 minutes de réaction, prélèvement des phases gazeuses (vannes V3 et V4) et liquide (vannes V5 et V7) avec purge des conduits entre chaque prélèvement.

4 Suivi analytique de la réaction

4.1 Analyse de la phase gazeuse

4.1.1 Conditions d'analyse

Au cours de l'OVH, la phase gazeuse est constituée de vapeur d'eau, de dioxygène et de dioxyde de carbone issu de l'oxydation des composés organiques. Des échantillons de cette phase peuvent être envoyés vers un système chromatographique Varian 3900 pour être analysés (Fig. 7). Le CO₂ y est séparé des autres gaz grâce à une colonne Porapak Q puis détecté au moyen d'un catharomètre relié à un système d'intégration informatisé. Les différents paramètres et les temps de rétention des trois gaz sont donnés ci-dessous dans le tableau 4.



Figure 7 : Système chromatographique Varian 3900

Tableau 4 : Caractéristiques du système chromatographique et conditions d'analyse de la phase gazeuse

Gaz séparés	Gaz vecteur	Longueur colonne	Diamètre colonne	
He-O ₂ -CO ₂	H ₂ - 40 mL min ⁻¹	1 m	¼ de pouce	
T injecteur	T colonne	Détecteur	T Détecteur	tps passage
50°C	50°C	Catharomètre (TCD)	150°C	4 min
Gaz		He	O ₂	CO ₂
Temps de rétention		0,5 min	0,7 min	1,8 min

4.1.2 Détermination de la quantité de CO₂ formé

La quantité de CO₂ gazeux formé est déterminée à partir des surfaces intégrées des pics de dioxygène et de dioxyde de carbone. En effet, les facteurs de réponse de ces deux gaz sont liés par la relation (Equ. 24) :

$$\frac{F(O_2)}{F(CO_2)} = \frac{S(O_2)/X(O_2)}{S(CO_2)/X(CO_2)} = 0,8626 \quad \text{Equ. 24}$$

Dans cette expression,

- F(i) est le facteur de réponse du composé i,
- X(i) est la fraction molaire en phase gazeuse du composé i,
- S(i) est la surface intégrée du pic chromatographique du gaz i.

Dans les conditions de la réaction, il faut prendre en compte l'existence d'une pression de vapeur saturante d'eau P(H₂O), ce qui aboutit à l'Equ. 25, dans laquelle P_{tot} est la pression totale régnant dans le réacteur lors de l'injection :

$$X(CO_2) + X(O_2) = 1 - \frac{P(H_2O)}{P_{tot}} \quad \text{Equ. 25}$$

L'évolution de la pression de vapeur d'eau sur l'intervalle de température 100-240°C est présentée sur la Figure 8.

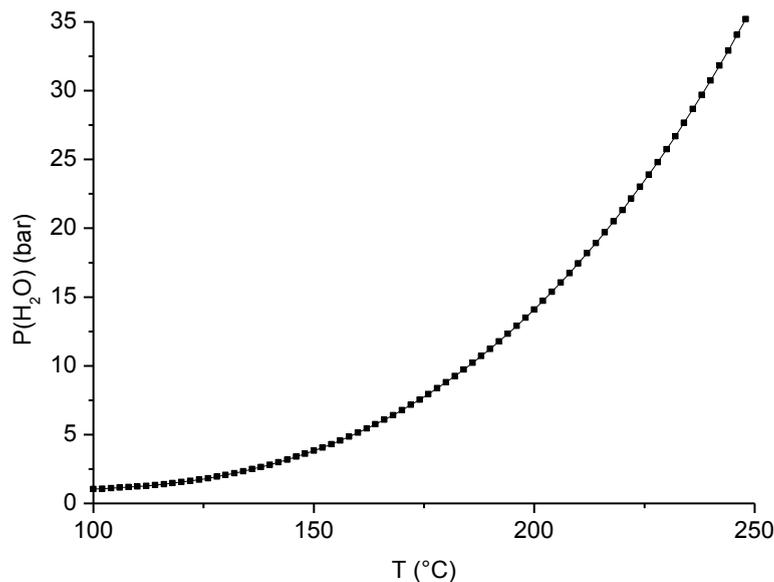


Figure 8 : Evolution de P(H₂O) en fonction de la température.

Il découle des deux équations précédentes que (Equ. 26) :

$$X(\text{CO}_2) = \frac{0,8626 \times \left(\frac{S(\text{CO}_2)}{S(\text{O}_2)} \right)}{0,8626 \times \left(\frac{S(\text{CO}_2)}{S(\text{O}_2)} \right) + 1} \times \left(1 - \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P_{\text{tot}}} \right) \quad \text{Equ. 26}$$

La pression partielle en dioxyde de carbone vaut alors (Equ. 27) :

$$P(\text{CO}_2) = X(\text{CO}_2) \times P_{\text{tot}} = \frac{0,8626 \times \left(\frac{S(\text{CO}_2)}{S(\text{O}_2)} \right) \times (P_{\text{tot}} - P(\text{H}_2\text{O}))}{0,8626 \times \left(\frac{S(\text{CO}_2)}{S(\text{O}_2)} \right) + 1} \quad \text{Equ.27}$$

Cette quantité peut être ramenée au volume de liquide par la formule (Equ. 28) :

$$[\text{CO}_2]_{\text{gaz}} \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)} = \frac{1000 \times P(\text{CO}_2) \times V_{\text{gaz}}}{R \times T \times V_{\text{liq}}} \quad \text{Equ. 28}$$

Dans cette relation,

- V_{gaz} est le volume de la phase gazeuse exprimé en m^3 ,
- $P(\text{CO}_2)$ est la pression partielle en dioxyde de carbone déterminée à partir de l'Equ.27 et exprimée en Pa,
- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits,
- T est la température de réaction exprimée en Kelvin,
- $V_{\text{liq}} = 160.10^{-6} \text{ m}^3$ est le volume de la phase liquide, considéré constant.

Toutefois, l'intégralité du CO_2 formé ne se trouve pas en phase gazeuse et une partie est solubilisée dans le milieu réactionnel. Ce CO_2 dissous est quantifié à partir d'un abaque $[\text{CO}_2]_{\text{aqu}} = f([\text{CO}_2]_{\text{gaz}})$ établi lors d'une étude précédente. Cet abaque, fourni en Figure 9 a

été obtenu à partir de l'oxydation rapide et totale de l'acide oxalique en dioxyde de carbone, à des températures de 140, 160, 200 et 230°C. Il est valable en milieu acide ($\text{pH} < 3$).

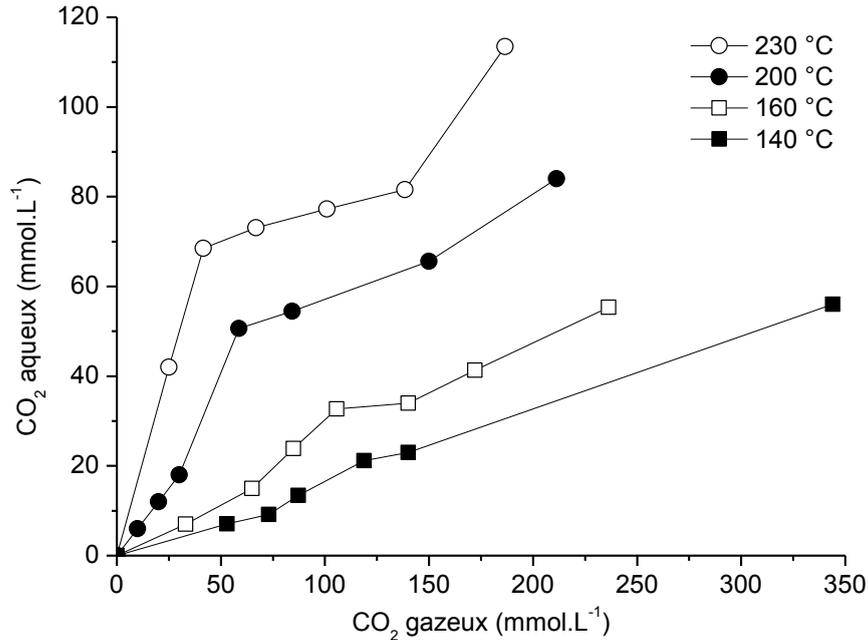


Figure 2 : Abaque de détermination du CO₂ dissous.

Les prélèvements liquides et gazeux génèrent des pertes de gaz dont il faut également tenir compte. La concentration totale en CO₂ est finalement donnée par l'Equ. 29 dans laquelle t désigne le prélèvement analysé, (t-1) le prélèvement précédent, ΔP est la perte de pression occasionnée par le prélèvement gazeux et ΔV est la perte de volume lors du prélèvement liquide.

$$[\text{CO}_2]_{\text{tot}(t)} = [\text{CO}_2]_{\text{gaz}(t)} + [\text{CO}_2]_{\text{aqu}(t)} + \left(\frac{\Delta P}{P_{\text{tot}}}\right)_{(t-1)} \times [\text{CO}_2]_{\text{gaz}(t-1)} + \left(\frac{\Delta V}{V_{\text{tot}}}\right)_{(t-1)} \times [\text{CO}_2]_{\text{aqu}(t-1)} \quad \text{Equ. 29}$$

4.2 Analyse de la phase liquide

Les échantillons liquides prélevés au cours de la réaction sont filtrés sur membrane Durapore (Porosité : 0,45 μm – Ø = 13 mm) avant d'être analysés. Cette opération permet d'éliminer toute trace de catalyseur et de composés insolubles qui peuvent être préjudiciables au bon fonctionnement des appareils d'analyse.

4.2.1 Chromatographie Liquide Haute Performance

Bien que le dioxyde de carbone soit le produit majoritaire de l'OVHC, de nombreux intermédiaires organiques solubles sont présents en phase aqueuse. La Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) permet de les séparer et de suivre l'évolution de leurs concentrations au cours de la réaction.

La chaîne analytique est composée d'un dégazeur d'éluant SCM1000, d'une pompe à gradients P1000XR, d'un passeur d'échantillons AS1000XR, d'une colonne de séparation C18 et d'un détecteur à barrettes de diodes UV6000LP (longueur de la cellule : 6 mm) (Figure 10). L'éluant est une solution aqueuse composée d'une fraction massique de 45% de MeOH et le débit de la phase mobile est de 1 mL.min⁻¹. L'injection automatisée est pilotée par ordinateur. L'intégration est réalisée avec le logiciel Star.



Figure 10 : Chromatographe Liquide Haute Performance (CLHP)

Le phénol et l'acide acétique, seuls produits considérés au cours de cette étude, sont identifiés par comparaison de leur temps de rétention t_R avec celui du composé pur (Tableau 5). Leur concentration est déterminée par étalonnage externe, à partir de la surface de leur pic chromatographique et de leur facteur de réponse. Ce dernier est défini par la formule donnée en Equ. 30 et dans laquelle $S(i)$ (mAU), $k(i)$ (mAU.L.mmol⁻¹) et $C(i)$ (mmol.L⁻¹) sont respectivement la surface intégrée, le facteur de réponse et la concentration du composé i .

$$S(i) = k(i) \times C(i) \quad \text{Equ. 30}$$

Tableau 5 : Caractéristiques des composés analysés en CLHP

Composé	t_R (min)	Longueur d'onde de l'analyse (nm)	k (mAU.L.mmol ⁻¹)
Acide acétique	4,9	210	$2 \cdot 10^{-5}$
Phénol	6,8	270	$1 \cdot 10^{-7}$

4.2.2 Mesure du Carbone Organique Total

La réaction d'oxydation produit de nombreux intermédiaires solubles, parmi lesquels certains sont difficilement détectables ou identifiables à partir des analyses CLHP. Afin d'estimer la quantité totale de produits organiques présents dans les échantillons liquides, une technique d'analyse globale est mise en œuvre.

Le Carbone Organique Total (COT), paramètre très largement employé en traitement des eaux, est une mesure de la masse totale de carbone, exprimée en ppm(C), représentée par les différents composés organiques présents en solution. Son expression est (Equ. 31) :

$$\text{COT} = M(\text{C}) \times \sum_i [\text{C}(i) \times N(i)] \quad \text{Equ. 31}$$

Dans cette équation,

- C(i) est la concentration en composé i dans l'échantillon considéré (mmol.L^{-1}),
- N(i) est le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule i,
- M(C) est la masse molaire du carbone (12 g.mol^{-1}).

En raison de la présence, en solution, d'espèces carbonées inorganiques (CO_2 dissous, anions carbonates CO_3^{2-} ou hydrogénocarbonates HCO_3^-), la détermination de la valeur du COT se fait en deux étapes. Dans un premier temps, la combustion catalytique totale de l'échantillon est réalisée sur un catalyseur 2% Pt/ Al_2O_3 à une température de 720°C et dans un environnement riche en dioxygène. Le CO_2 libéré par la réaction est détecté et quantifié par une cellule infrarouge, donnant ainsi accès au Carbone Total (CT), mesure simultanée du carbone organique et inorganique. Dans un second temps, le Carbone Inorganique Total (CIT) est obtenu par ajout d'une solution concentrée d'acide orthophosphorique (5 % vol. H_3PO_4) à l'échantillon analysé : cette acidification du milieu a pour conséquence de déplacer l'équilibre acido-basique existant entre le dioxyde de carbone, les carbonates et les hydrogénocarbonates vers la formation de CO_2 gazeux détectable par la cellule infrarouge. Le COT est alors calculé par différence du CT et du CIT (Equ. 32) :

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CIT} \quad \text{Equ. 32}$$

Dans notre cas, le CIT n'a jamais été détecté dans l'analyse de nos produits.

L'appareil utilisé est un Carbone Organique Total Analyzer Shimadzu LCPH/CPN (Figure 11). Il est équipé d'un passeur d'échantillons et l'injection automatique (volume injecté : $10 \mu\text{L}$) est pilotée par ordinateur, au moyen du logiciel TOC-Control L. La valeur du COT est déterminée à partir d'une relation d'étalonnage similaire à celle utilisée en CLHP.



Figure 11 : Appareil Carbone Organique Total Analyzer LCPH/CPN

Pour chaque échantillon 1 mL est filtré et dilué avec 9 mL d'eau ultra pure afin d'avoir assez de quantité pour l'analyse.

Pour obtenir des %C en valeur de COT, la formule suivante (Equ. 33) est utilisée :

$$COT (\%C) = \frac{COT(ppm)}{1000} \times \frac{f_d}{M(C)} \times V_{liquide} \times \frac{100}{[réactif]_0} \quad \text{Equ. 33}$$

Dans cette équation,

- f_d est le facteur de dilution de l'échantillon,
- $M(C)$ est la masse molaire du carbone (12 g.mol^{-1}),
- $V_{liquide}$ est le volume de liquide dans l'autoclave (en L),
- $[réactif]_0$ est la concentration en mol de C de phénol ou d'acide acétique au temps t_0 .

4.3 Caractérisation de la phase solide et liquide après réaction

Le catalyseur est récupéré en fin de réaction par filtration sur du papier filtre (porosité : $0,2 \mu\text{m}$; $\varnothing = 70 \text{ mm}$) puis rincé à l'eau ultra-pure et séché à l'étuve à 120°C . Au cours de l'OVHC du phénol, des espèces organiques se déposent à la surface du catalyseur. La solution filtrée est séparée pour analyser la lixiviation des métaux. Diverses techniques d'analyse sont mises en œuvre afin de déterminer la composition élémentaire de ce dépôt et de la solution restante.

4.3.1 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de déterminer directement les teneurs en carbone %C et en hydrogène %H des catalyseurs. Cette technique, réalisée sur un appareil NA 2100 PROTEIN de CE Instruments, consiste en une combustion complète de l'échantillon à 950°C catalysée

par de l'oxyde de tungstène et du cuivre. Les gaz produits sont séparés sur une colonne de charbon actif et quantifiés à l'aide d'un catharomètre. L'exploitation des résultats est réalisée à l'aide du logiciel Eager 2000. L'incertitude relative associée à cette mesure est de 5 %.

4.3.2 ICP Induced Couple Plasma

Afin de détecter la lixiviation éventuelle des métaux durant la réaction, l'analyse ICP des solutions après réaction a été systématiquement réalisée. Cette analyse est réalisée sur un appareil Perkin Elmer Optima 2000 DV. Le plasma utilisé est un plasma d'argon dont la température s'étend de 6 000 à 10 000 K. L'équipement d'un ICP-OES consiste en une source de lumière, un spectromètre, un détecteur et un ordinateur pour le traitement des données..

Les catalyseurs dissous en solution aqueuse sont nébulisés et séchés sous flux d'argon. L'échantillon est alors transporté au centre de la torche à plasma où ses éléments sont atomisés et ionisés à forte température. Des photons sont émis à des longueurs d'ondes spécifiques analysées par un spectromètre UV-visible. L'énergie de rayonnement est alors convertie à l'aide d'un photomultiplicateur. L'exploitation des résultats est réalisée à l'aide du logiciel Winlab 32.

5 Exploitation des résultats

L'efficacité et le comportement des différents catalyseurs sont comparés au moyen des paramètres présentés ci-après.

5.1 Taux de conversion du phénol et de l'acide acétique

Le taux de conversion (Conv) du phénol et de l'acide acétique est le taux de transformation globale de ces réactifs. Il est calculé d'après l'Equ. 34 où $[\text{PhOH}]_0$ et $[\text{PhOH}]_t$ sont respectivement les concentrations en phénol de la solution initiale et du prélèvement analysé et $[\text{AcOH}]_0$ et $[\text{AcOH}]_t$ sont respectivement les concentrations en acide acétique de la solution initiale et du prélèvement analysé.

$$\text{Conv}(\%)_t = \frac{[\text{PhOH}]_0 - [\text{PhOH}]_t}{[\text{PhOH}]_0} \times 100 \quad \text{Equ. 34}$$

$$\text{Conv}(\%)_t = \frac{[\text{AcOH}]_0 - [\text{AcOH}]_t}{[\text{AcOH}]_0} \times 100$$

5.2 Taux d'abattement du Carbone Organique Total

L'abattement de COT, noté ΔCOT , est déterminé d'après la formule décrite ci-dessous (Equ. 35) dans laquelle COT_0 et COT_t sont respectivement les valeurs du COT de la solution initiale et du prélèvement analysé.

$$\Delta\text{COT}(\%)_t = \frac{\text{COT}_0 - \text{COT}_t}{\text{COT}_0} \times 100 \quad \text{Equ. 35}$$

5.3 Taux de minéralisation du phénol et de l'acide acétique

Le taux de minéralisation M du phénol et de l'acide acétique, proportion du carbone organique initialement introduit sous forme de phénol ou d'acide acétique convertie en CO_2 , se calcule à partir de l'Equ. 36. Dans cette expression, $[\text{CO}_2]_{\text{tot}}$, est la quantité totale de dioxyde de carbone formée au cours de la réaction, exprimée dans la même unité que $[\text{PhOH}]_0$ et $[\text{AcOH}]_0$.

$$\text{Pour le phénol : } M(\%)_t = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{tot}(t)}}{6 \times [\text{PhOH}]_0} \times 100 \quad \text{Equ. 36}$$

$$\text{Pour l'acide acétique : } M(\%)_t = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{tot}(t)}}{2 \times [\text{AcOH}]_0} \times 100$$

5.4 Interprétation des courbes

Comme illustré sur la Figure 12, l'association des taux de conversion, d'abattement de COT et de minéralisation permet de connaître, à chaque instant t , la répartition des réactifs et des produits de réaction.

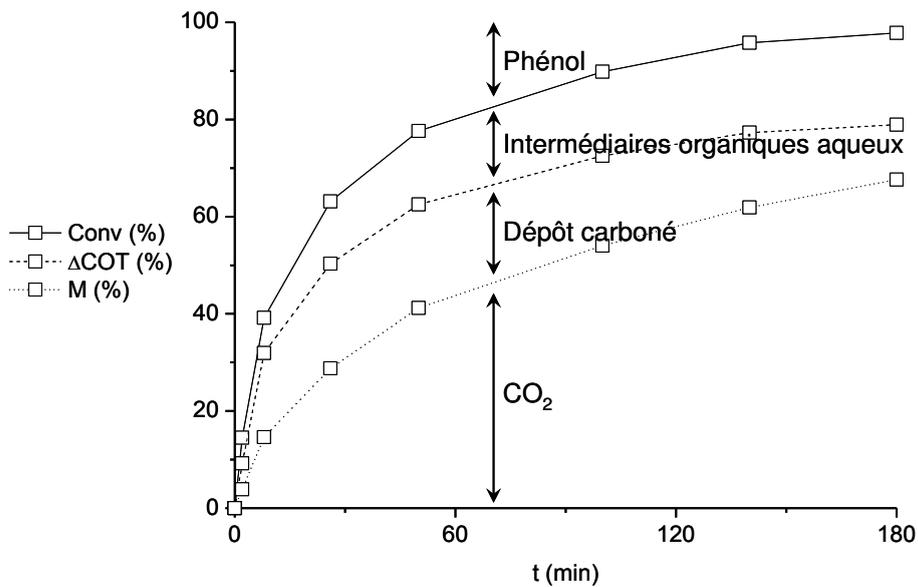


Figure 12 : Interprétation des courbes de Conversion, ΔCOT et M .

La proportion de carbone restée sous forme de phénol ou d'acide acétique (Equ. 37) et convertie en intermédiaires organiques en solution (Equ. 38), en dioxyde de carbone (Equ. 39) ou en espèces adsorbées (Equ. 40) est déterminée à partir des formules décrites ci-après, dans lesquelles :

- Conv_t , ΔCOT_t et M_t sont respectivement les taux de conversion, d'abattement de COT et de minéralisation à l'instant t ,
- $\%C_t$ est la teneur massique en carbone du catalyseur à l'instant t déterminée par analyse élémentaire,
- $V_{\text{liq}} = 0,160 \text{ L}$ est le volume de la phase liquide au cours des tests catalytiques,
- $\text{COT}_0(\text{ppm}(\text{C}))$ est la valeur du COT de la solution initiale de phénol ou d'acide acétique,
- $m = 0,640 \text{ g}$ est la masse de catalyseur initialement introduite pour les tests catalytiques.

$$p(\text{PhOH})_t = 100 - \text{Conv}_t \text{ ou } p(\text{AcOH})_t = 100 - \text{Conv}_t \quad \text{Equ. 37}$$

$$p(\text{Int})_t = \text{Conv}_t - \Delta\text{COT}_t \quad \text{Equ. 38}$$

$$p(\text{CO}_2)_t = M_t \quad \text{Equ. 39}$$

$$p(\text{Dépôt})_t = \frac{\%C_t \times m \times 10^5}{V_{\text{liq}} \times \text{COT}_0 \times (100 - \%C_t)} \quad \text{Equ. 40}$$

5.5 Sélectivité

Les sélectivités en intermédiaires organiques aqueux, dioxyde de carbone ou dépôt carboné sont données par l'Equ. 41, où $p(i)$ est la proportion de carbone convertie sous forme de produit de réaction i .

$$(S_i \%)_t = \frac{p(i)_t}{\text{Conv}\%_t} \times 100 \quad \text{Equ. 41}$$

5.6 Bilan carbone

Le bilan carbone BC (Equ. 42) est dressé en comparant la quantité de carbone introduite à celle mesurée par les différents outils d'analyse. Il doit être le plus proche possible de 100 %.

$$\text{BC}(\%)_t = \sum_i p(i)_t \quad \text{Equ. 42}$$

Références Bibliographiques

- [1] L. D'Souza, J.R. Regalbuto, in: M.D. E.M. Gaigneaux (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2010, pp. 715–718.
- [2] J.-P. Hsu, A. Nacu, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274 (2004) 277–284.
- [3] J. Mikulová, Thèse de l'Université de Poitiers (2007).
- [4] R. Bertodo, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 1 (1968) 1743
- [5] F. Delanoë, Thèse de l'Université de Poitiers (1996).
- [6] J.G. Goodwin Jr., *Journal of Catalysis*, 68 (1981) 227–232.
- [7] Y.-T. Tsai, J.G. Goodwin Jr., *Journal of Catalysis*, 281 (2011) 128–136.
- [8] D. Martin, D. Duprez, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 118 (1997) 113–128.
- [9] M. Guisnet, P. Ayrault, J. Datka, *Microporous and Mesoporous Materials*, 20 (1998) 283–291.

Chapitre III:
Préparation et caractérisation des
catalyseurs

La préparation des catalyseurs se décompose en trois étapes. La première consiste à préparer et calciner le support. Dans un second temps, un sel métallique y est déposé puis finalement les espèces métalliques sont activées par réduction à haute température sous hydrogène.

1 Sélection du support

1.1 Introduction

Dans un premier temps, sur la base des travaux antérieurs réalisés au laboratoire, des oxydes mixtes binaires à base de cériine ont été préparés : ZrO_2-CeO_2 , $Al_2O_3-CeO_2$, TiO_2-CeO_2 . L'ajout de cériine aux supports ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 a été envisagée afin d'augmenter la mobilité et la capacité de stockage de l'oxygène des matériaux, en vue d'une application en oxydation en voie humide catalysée.

Les oxydes simples et les oxydes mixtes ont été préparés par la méthode sol-gel selon la méthode décrite dans le chapitre II [partie expérimentale 1.1]. Cette méthode présente l'avantage de préparer des matériaux homogènes présentant une bonne stabilité thermique [1]. Avant de servir de supports à une phase dispersée de ruthénium, les oxydes ont été calcinés à $500^\circ C$ pendant 12 heures.

Les catalyseurs à base de ruthénium ont été préparés par imprégnation par forte adsorption électrostatique à raison de 1,25% de métal en masse. Tous les catalyseurs monométalliques ont été réduits à $400^\circ C$ pendant 4 heures avant d'être caractérisés et testés en oxydation voie humide (OVH) du phénol. Ils ont été évalués, d'une part, sur leur capacité à minéraliser le phénol et, d'autre part, sur leur aptitude à résister à la déposition d'espèces carbonées et à leur résistance à la lixiviation.

1.2 Caractérisation des catalyseurs

Les caractéristiques des catalyseurs (surface spécifique et capacité de stockage de l'oxygène (CSO)) sont reportées dans le Tableau 1.

La comparaison des surfaces spécifiques montre que l'addition de cériine à l'oxyde ZrO_2 n'a pas d'influence significative. En revanche, l'ajout de cériine à l'alumine induit une baisse de la surface spécifique. Ce phénomène a déjà été observé par Abbasi et al. [2]. Ils ont

montré que cette diminution de la surface spécifique était due à un recouvrement de l'alumine par de la cérine agglomérée.

Tableau 1 : Surface spécifique et capacité de stockage de l'oxygène des différents catalyseurs préparés

Catalyseur (abréviation)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Capacité de stockage de l'oxygène (CSO) ($\mu\text{mol O} \cdot \text{g}^{-1}$)
RuZr0₂	42	453
RuZrCe50	50	997
RuAl₂O₃	172	27
RuAlCe6	159	70
RuTiO₂	72	82
RuTiCe5	150	191
RuTiCe10	128	410

Concernant les catalyseurs à base de titane, l'ajout d'une faible quantité de cérine entraîne une forte augmentation de la surface spécifique pour les oxydes mixtes. Ainsi, le catalyseur contenant 5% de cérine présente une surface deux fois plus importante que celle de RuTiO₂. L'ajout de 10% de cérine permet également une nette augmentation de la surface par rapport à l'oxyde simple. Ce premier résultat laisse imaginer qu'il y a déformation du cristal de titane ou de la cérine soit par insertion soit par substitution. La formation d'oxydes mixtes Ti_xCe_yO₂ pourrait être l'explication à ce phénomène. Des auteurs ont d'ailleurs rapporté la possibilité d'obtenir des solutions solides d'oxydes de Ce et de Ti [3, 4].

Il faut noter que l'augmentation de 5 à 10% de cérine induit une baisse significative de la surface du catalyseur. Cette diminution pourrait être due à un blocage de l'entrée des pores ou encore peut être due à la ségrégation et agglomération de CeO₂, contribuant ainsi à la réduction de la surface totale [5].

Comme escompté, le Tableau 1 montre que la présence de cérine dans les catalyseurs favorise la capacité de stockage de l'oxygène et ceci quelle que soit la nature du support. Plus

le support contient de cérine, plus les valeurs de CSO sont importantes. Cependant, il faut noter que la CSO du catalyseur RuAlCe6 est faible par comparaison aux autres matériaux.

1.3 Oxydation en voie humide du phénol

Afin de sélectionner la nature de l'oxyde mixte qui sera utilisé dans la suite du travail, les performances des différents catalyseurs pour l'oxydation en voie humide du phénol ont été évaluées. L'OVHC du phénol est réalisée en phase liquide, à 160°C, sous une pression fixe en dioxygène de 20 bars, dans les conditions opératoires précédemment décrites [partie expérimentale 3.1.2]. Dans tous les cas, l'écart relatif entre deux expériences identiques ne dépasse jamais les 10%, justifiant alors qu'il est possible de comparer, de manière pertinente, les activités de deux catalyseurs différents.

Les différents paramètres mesurés après 3 heures de réaction sont récapitulés dans le Tableau 2. Les résultats montrent que tous les catalyseurs présentent une bonne stabilité à la lixiviation du ruthénium, ce qui permet de confirmer que l'utilisation des métaux nobles, malgré leurs coûts élevés, est favorable à la réaction d'OVHC. Il semble même que la présence de cérine dans les supports limite ce phénomène.

Tableau 2 : Conversion du phénol (Conv), abattement du carbone organique total (Δ (COT)), minéralisation (M), dépôt carboné (C) et lixiviation du ruthénium et de l'alumine dans la solution après 180 min de réaction.

Catalyseurs	Conv (%)	Δ (COT) (%)	M ₁₈₀ (%)	C (%)	Ru (ppm)	Al (ppm)
RuZrO ₂	100,0	60,0	16,7	N.D.	0,046	-
RuZrCe50	84,1	73,0	33,4	11,30	0,016	-
RuAl ₂ O ₃	94,4	66,7	33,4	12,72	0,039	16,16
RuAlCe6	96,0	83,2	55,0	9,34	0,009	2,822
RuTiO ₂	97,4	75,4	44,6	6,09	0,017	-
RuTiCe5	98,1	84,0	31,3	13,75	0,013	-.
RuTiCe10	99,6	87,3	39,8	9,09	N.D.	-

La conversion du phénol atteint pratiquement 100% pour tous les catalyseurs au bout de 3 heures de réaction, à l'exception de RuZrCe50 qui est moins actif. Il apparaît par ailleurs

que l'addition de cérine améliore l'abatement de carbone organique total, et ceci quelle que soit la nature de l'oxyde. L'interaction entre Ti et Ce ainsi que Al et Ce semble être particulièrement efficace et donner de meilleurs résultats pour l'OVHC du phénol que ZrO_2-CeO_2 . En termes de minéralisation, le classement suivant peut être établi :



Bien que le catalyseur $RuAlCe6$ présente le meilleur taux de minéralisation, la lixiviation de l'aluminium dans la solution est trop importante. Cette observation permet de l'exclure pour une application en OVH.

Le pourcentage de dépôt carboné à la surface des catalyseurs au bout de trois heures de réaction sur les différents oxydes mixtes est assez similaire.

Cette étude préliminaire révèle que le meilleur choix pour l'OVHC du phénol, parmi les matériaux testés, est l'oxyde mixte TiO_2-CeO_2 . Pour la suite du travail, une série d'oxydes mixtes $TiO_{2-x}\%CeO_2$ a été préparée en faisant varier la teneur en cérine. Ces matériaux ont servi de support au ruthénium et au platine.

2 Caractérisation des oxydes binaires TiO_2-CeO_2

Une première série d'oxydes mixtes $TiO_{2-x}\%CeO_2$ ($x = 5, 10, 25, 50, 75$) a été préparée par voie sol-gel et calcinée à $500^\circ C$. L'évolution de la surface spécifique en fonction de la teneur en cérine des matériaux est représentée sur la Figure 1 et donnée dans le Tableau 4.

L'ajout d'une faible quantité de cérine à TiO_2 se traduit par une forte augmentation de la surface. Comme énoncé précédemment (paragraphe 1.2), la formation d'oxydes mixtes $Ti_xCe_yO_2$ pourrait être l'explication à ce phénomène.

L'augmentation de la quantité de cérine entraîne par la suite une baisse de la surface spécifique pour les oxydes mixtes. Ainsi, $TiCe50$ et $TiCe75$ présentent des surfaces inférieures à celle de l'oxyde simple de référence TiO_2 . Triki et al. ont attribué cette diminution à une destruction partielle du réseau cristallin de TiO_2 ou à un blocage de l'entrée des pores ou à la ségrégation et agglomération de CeO_2 , contribuant ainsi à la réduction de la surface totale.

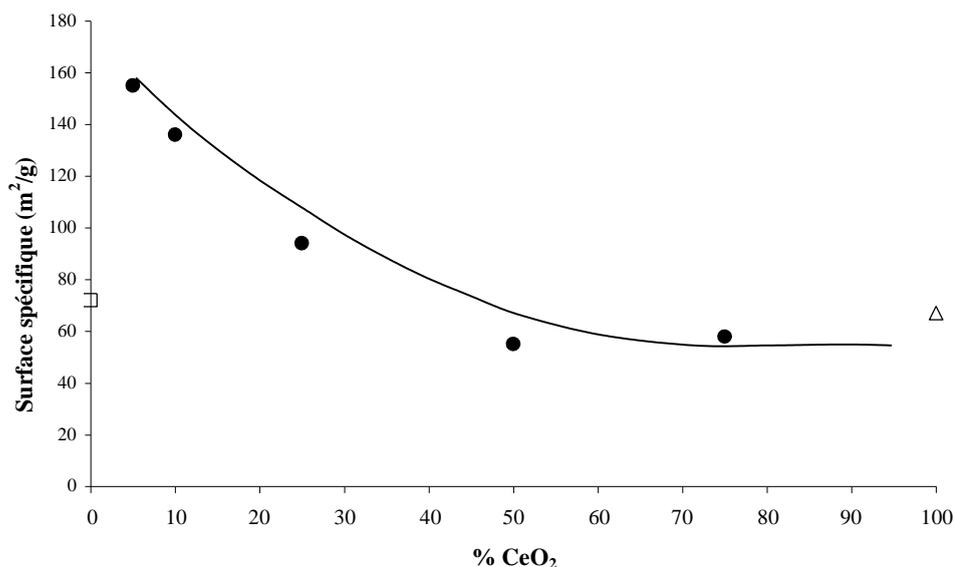


Figure 1 : Evolution de la surface spécifique de $\text{TiO}_2\text{-x}\%\text{CeO}_2$ en fonction de la teneur en cérine : (●) $\text{TiO}_2\text{-x}\%\text{CeO}_2$ avec $x = 5, 10, 25, 50$ et 75 ; (□) TiO_2 et (Δ) CeO_2

Les différents oxydes de la série $\text{TiO}_2\text{-x}\%\text{CeO}_2$ ont été caractérisés par Diffraction des Rayons X (DRX). Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 2.

Les diffractogrammes ont permis d'identifier que TiO_2 présente principalement la phase anatase dont les pics caractéristiques sont à $2\theta = 25,5^\circ$; $37,92^\circ$; $48,18^\circ$; $54,3^\circ$; $55,38^\circ$ et $63,17^\circ$. La phase brookite a été également détectée mais est de très faible intensité.

Lorsque la teneur en cérine des matériaux augmente, les diffractogrammes montrent que les pics caractéristiques du titane s'estompent au profit des pics caractéristiques de la structure fluorine de la cérine ($2\theta = 28,5^\circ$; $33,3^\circ$; $47,5^\circ$; $56,4^\circ$; $58,46^\circ$ et $77,61^\circ$). Néanmoins, pour les plus faibles teneurs en cérine, l'oxyde de cérium n'est pas détecté dans la phase cristalline. De plus, un décalage des raies de la cérine (repérées par ★) est observé pour les plus fortes teneurs en CeO_2 . Ce décalage pourrait s'expliquer par l'existence d'une solution solide $\text{Ti}_x\text{Ce}_y\text{O}_2$ de type fluorine. Le calcul du paramètre de maille des différents oxydes est reporté dans le Tableau 3. Selon les résultats publiés dans la littérature, et contrairement aux solutions solides composés de cérine et de zircone, la formation de $\text{Ti}_x\text{Ce}_y\text{O}_2$ n'induit qu'une faible diminution du paramètre de maille de la cérine pure [3]. Cette diminution s'explique par le fait que la substitution d'atomes de cérium par des atomes de titane conduit, de part la différence des rayons ioniques, à la contraction de la maille de l'oxyde. Au vu des résultats reportés dans le Tableau 3, TiCe50 et TiCe75 présentent une variation du paramètre de maille, par rapport à la

cérine pure, de même ordre de grandeur que celle reportée dans la littérature. La formation d'un composé $Ti_xCe_yO_2$ de type fluorine peut donc être envisagée pour ces matériaux. Il ne faut non plus exclure la possibilité de solutions solides pour les oxydes dont la teneur en cérine est inférieure à 50% car certains composés $Ti_xCe_yO_2$ sont amorphes et donc non détectables par DRX [4]. Qui plus est, la formation de tels composés pourrait expliquer la forte augmentation de la Surface spécifique (Figure 1 et Tableau 4).

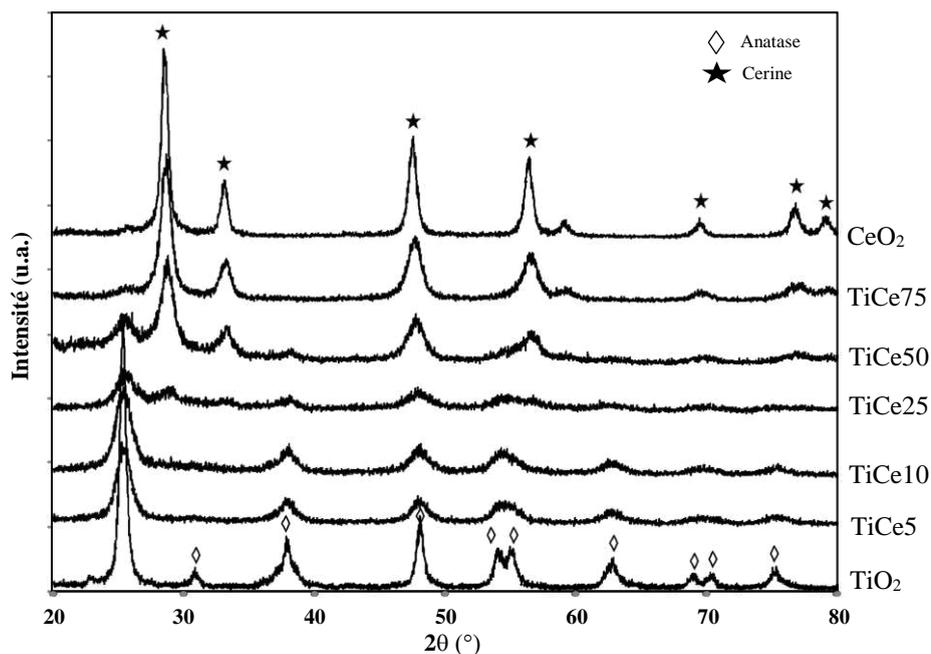


Figure 2 : Diffractogrammes de la série de matériaux $TiO_2-x\%CeO_2$ calcinés à $500^\circ C$

Par ailleurs, l'ajout de cérine au titane permet de diminuer la taille des cristallites des matériaux TiO_2-CeO_2 (calculée à partir des DRX et de la formule de **Debye-Scherrer**) par rapport à celle des oxydes simples. Ce phénomène est d'autant plus marqué aux faibles teneurs en cérine. Ces résultats corroborent les valeurs de surfaces spécifiques mesurées par la technique BET qui augmentent par ajout d'une faible quantité de cérine à TiO_2 mais entraîne une baisse de la surface à plus fortes teneurs en CeO_2 (Fig. 1).

Tableau 3 : Paramètre de maille et taille des particules de $\text{TiO}_2\text{-x}\%\text{CeO}_2$ calcinés à 500°C

Support	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)
Anatase	3,7850	12,20
TiCe5	3,7817	4,39
TiCe10	3,777	4,59
TiCe25	3,777	3,49
TiCe50	5,3688	5,10
TiCe75	5,4011	6,80
Cérine	5,4113	13,10

Afin de s'affranchir de l'influence de la surface spécifique sur la réaction d'OVHC du phénol, un des premiers objectifs a été de préparer une série de catalyseurs ayant des surfaces spécifiques similaires. Pour ce faire, une étude sur l'évolution de la surface spécifique des oxydes $\text{TiO}_2\text{-x}\%\text{CeO}_2$ en fonction de la température de calcination a été réalisée. Les différents matériaux ont ainsi été calcinés à différentes températures comprises entre 500°C et 900°C pendant 12 heures. La montée en température était de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température désirée.

L'évolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination est représentée sur la Figure 3. Comme attendu, une augmentation de la température de calcination induit une diminution de la surface des supports. Au vu des résultats, la température de calcination de chaque support a été choisie de manière à atteindre une surface proche de celles des oxydes simples après réduction à 500°C , à savoir $72 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour TiO_2 et $67 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour CeO_2 . Les températures de calcination nécessaires sont matérialisées par un bandeau grisé sur la Figure 2. Ainsi, les oxydes $\text{TiO}_2\text{-x}\%\text{CeO}_2$ avec $x = 5, 10$ et 25 ont subis des calcinations à des températures supérieures à 500°C . Les résultats sont résumés dans le Tableau 4.

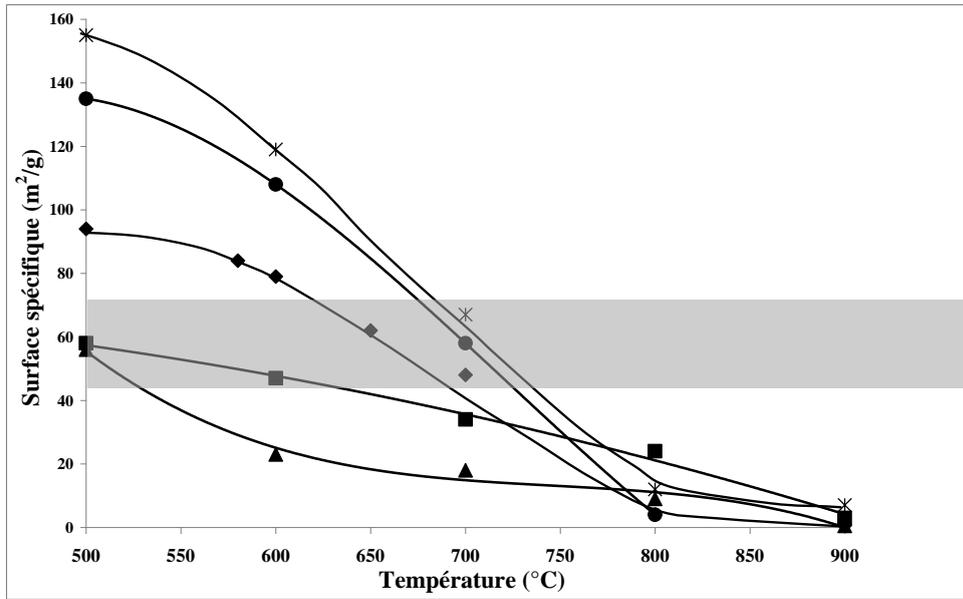


Figure 3 : Evolution de la surface spécifique des oxydes mixtes $TiO_2-x\%CeO_2$ en fonction de la température de calcination : (x) TiCe5 ; (●) TiCe10 ; (◆) TiCe25 ; (■) TiCe50 et (▲) TiCe75

Dans la suite du travail, les oxydes utilisés sont ceux présentant une surface spécifique similaire. Il faut noter que les conclusions des analyses DRX des trois oxydes calcinés à plus haute température sont identiques à celles discutées précédemment après une réduction à 500°C. La phase rutile de TiO_2 qui apparaît généralement après calcination vers 600°C n'est en aucun cas détectée. L'ajout de CeO_2 permet alors de stabiliser la phase anatase.

Tableau 4 : Surface spécifiques de $TiO_2-x\%CeO_2$

Supports	Surface spécifique (m^2/g)	
	Calcination à 500°C	Calcination à différentes températures ($T^\circ C$)
TiO_2	72	72 (500°C)
TiCe5	155	67 (700°C)
TiCe10	136	64 (680°C)
TiCe25	94	62 (650°C)
TiCe50	55	55 (500°C)
TiCe75	58	56 (500°C)
CeO_2	67	67 (500°C)

3 Préparation et caractérisation des catalyseurs monométalliques

3.1 Préparation

La méthode utilisée est la méthode d'imprégnation à forte adsorption électrostatique [partie expérimentale, paragraphe 1.2.2]. L'avantage de cette technique est de permettre une forte adsorption électrostatique des espèces métalliques, sous forme de monocouche, à la surface du support.

Le précurseur sélectionné pour synthétiser les catalyseurs à base de ruthénium est le sel $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ce dernier est solubilisé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) de pH proche de 1. L'élément ruthénium se trouve, alors, sous la forme du complexe RuCl_6^{3-} et le milieu acide est favorable à un échange anionique. La teneur en ruthénium des catalyseurs est fixée à 1,25% massiques.

Les catalyseurs à base de platine sont préparés à partir d'une solution aqueuse du sel précurseur $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$. Le pH de cette solution, voisin de 12, convient à l'échange des cations $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. La teneur en platine de ces catalyseurs est fixée à 2,50% en masse, de manière à obtenir une quantité atomique totale identique à celle des catalyseurs à base de ruthénium

Tous les catalyseurs monométalliques, à base de ruthénium et de platine, sont réduits à 400°C pendant 4 heures sous flux d'hydrogène.

3.2 Surface spécifique

Le **Tableau 1** montre que la surface des supports seuls et des catalyseurs est sensiblement la même, donc l'ajout de métal ne modifie pas de manière significative la surface du support. De même, la comparaison entre les surfaces des catalyseurs à base de ruthénium et de platine montre que la nature du métal n'affecte pas la surface spécifique.

Tableau 1 : Surface spécifiques des différents supports et catalyseurs à base de ruthénium et de platine supportés

Support	Surface spécifique (m ² /g)		
	Oxyde seul	Catalyseur à base de ruthénium	Catalyseur à base de platine
TiO ₂	72	72	71
TiCe5	67	62	54
TiCe10	64	62	60
TiCe25	62	59	62
TiCe50	55	55	58
TiCe75	56	56	57
CeO ₂	67	68	69

3.3 Accessibilité métallique

Les échantillons ont été examinés par microscopie électronique à transmission afin d'apprécier l'état de dispersion de la phase métallique sur le support et de déterminer, pour la majorité des catalyseurs, la taille moyenne des particules métalliques.

L'accessibilité métallique a été déduite de la taille moyenne, déterminée par microscopie électronique mais aussi : (i) par chimisorption de H₂ dans le cas des catalyseurs à base de Pt et pour RuCeO₂ ; (ii) par chimisorption de O₂ pour RuTiO₂.

Les résultats obtenus sont compilés dans le Tableau 6. Il faut noter la bonne correspondance entre l'estimation de la taille moyenne des particules par microscopie et celle déterminée par chimisorption.

L'observation directe par microscopie électronique des catalyseurs à base de ruthénium montrent que les particules sont homogènes en taille et bien réparties sur le support pour les échantillons RuTiCex avec $0 \leq x (\%) \leq 50$. De plus, ils sont assez similaires en taille de particules métalliques (Tableau 6). Des clichés représentatifs sont donnés sur la Figure 4, pour RuTiCe5 (a) et RuTi10 (b).

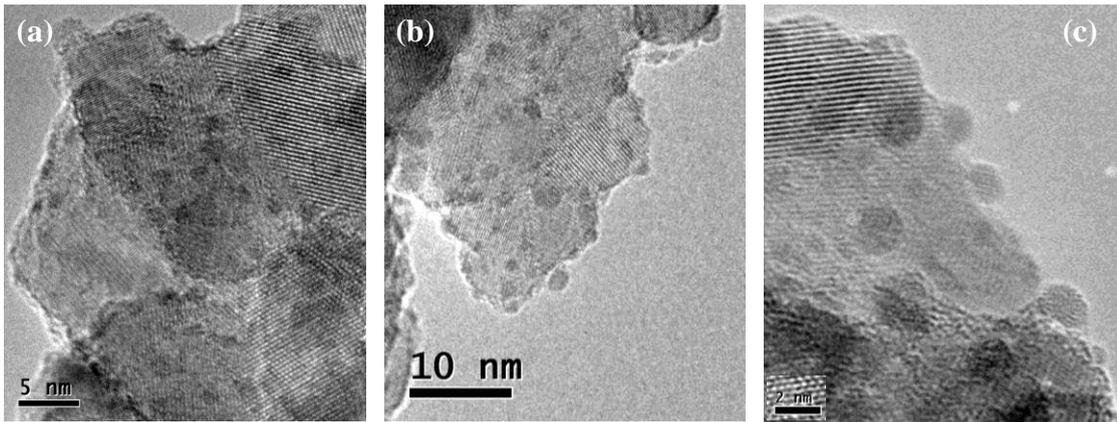


Figure 4 : Clichés MET représentatifs des catalyseurs (a) RuTiCe5, (b) RuTiCe10 et (c) RuTiCe75

L'échantillon de plus forte teneur en cériine (RuTiCe75) et RuCeO₂ présentent des zones où le métal est bien dispersé avec de petites particules (exemple donné Figure 4 (c)) et des zones où le métal est aggloméré et présente des tailles de 20 à 30 nm. La grande hétérogénéité de ces échantillons ne permet pas de donner une taille moyenne représentative. Celle donnée dans le Tableau 6 pour RuCeO₂ a été déduite des résultats de chimisorption et doit alors être considérée avec prudence.

Concernant les catalyseurs à base de platine, les oxydes mixtes présentent des particules métalliques réparties de façon homogène sur le support et sont similaires en taille (3-4 nm). Des clichés représentatifs sont donnés sur la Figure 5 pour PtTiCe5 (a) et PtTiCe10 (b).

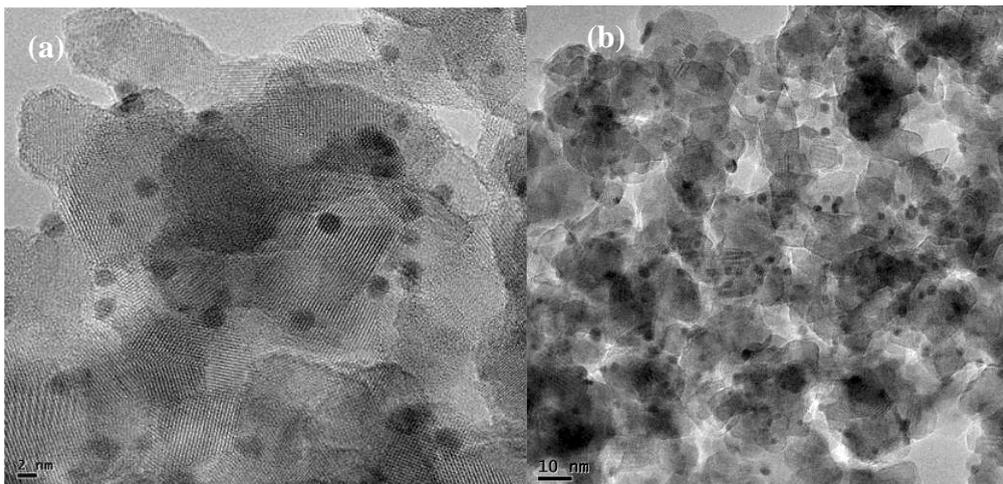


Figure 5 : Clichés MET représentatifs des catalyseurs (a) PtTiCe5 et (b) PtTiCe10

D'autre part, ces résultats, notamment pour les échantillons à base de Ru, sont en accord avec la littérature qui stipule que le support TiO_2 permet de stabiliser les particules métalliques et éviter ainsi le phénomène de frittage lors de traitements réducteurs [6, 7]. Triki et al. ont ainsi obtenu pour un catalyseur 3%Ru / $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ (1/3) une taille moyenne de particules métallique de 2 nm.

Tableau 6 : Dispersion et taille moyenne des particules métalliques

Catalyseurs	Dispersion (%)	Taille des particules (nm)
RuTiO ₂	21 ^{*, #}	5
RuTiCe5	38 [#]	3
RuTiCe10	38 [#]	3
RuTiCe25	28 [#]	4
RuTiCe50	28 [#]	4
RuTiCe75	-	-
RuCeO ₂	11 [*]	10
PtTiO ₂	14 ^{*, #}	7
PtTiCe5	25 ^{*, #}	4
PtTiCe10	25 ^{*, #}	4
PtTiCe25	25 ^{*, #}	4
PtTiCe50	32 [*]	3
PtTiCe75	26 [*]	4
PtCeO ₂	17 [*]	6

* déterminée par chimisorption

déduite de la taille moyenne des particules obtenue par microscopie électronique

3.4 Mesure de la Capacité de Stockage d'Oxygène

La capacité de stockage de l'oxygène (CSO) pour les catalyseurs à base de ruthénium et de platine ainsi que pour les supports est reportée sur la Figure 6. Il faut rappeler que tous les échantillons présentent une surface spécifique similaire et que la différence de taille des particules métalliques entre les échantillons n'est pas assez significative pour expliquer les différences constatées en CSO.

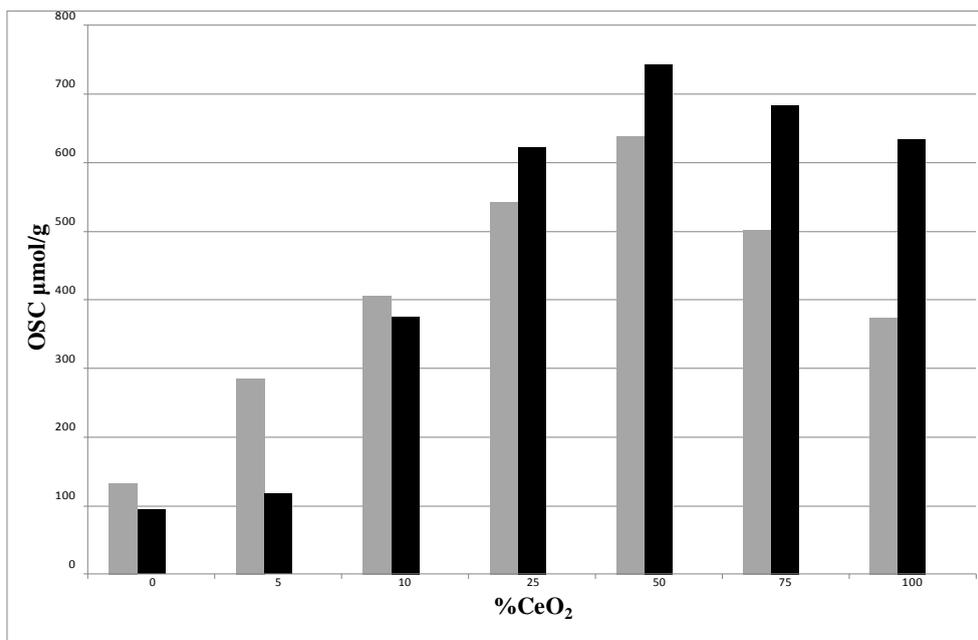


Figure 6 : Capacité de stockage de l'oxygène en fonction de la teneur en cérine : (■) supports TiO₂-x%CeO₂ ; (■) catalyseurs Ru / TiO₂-x%CeO₂ et (■) catalyseurs Pt / TiO₂-x%CeO₂

De manière générale, la présence de cérine dans les supports entraîne une augmentation des valeurs de la CSO. Cela est dû à la capacité du cérium à rapidement alterner entre les degrés d'oxydation +3 et +4, par échange d'atomes d'oxygène avec le milieu [8]. Comme escompté, la présence d'une faible teneur en métal noble, Ru ou Pt, améliore considérablement les CSO des matériaux [2]. Plus exactement, un effet de synergie est observé entre le métal et TiO₂-x%CeO₂ pour x = 25, 50 et 75%. Un tel effet a déjà été observé par Mikulová et al. pour des catalyseurs Pt et Ru supportés sur des oxydes ternaires ZrCePr, la substitution d'ions cérium par les ions Pr⁴⁺ et Zr⁴⁺ permettant d'amplifier l'aptitude à stocker de l'oxygène [9]. Dans notre étude, et comme expliqué précédemment (paragraphe 2.1 partie DRX), la substitution d'atomes de cérium par des atomes de titane conduit à la contraction de la maille de l'oxyde. Cette contraction engendre un stress dans le système. Ainsi, le retour vers un état plus stable (minimisation de l'énergie) s'effectue par la distorsion du réseau interne de l'oxygène et la création de défauts [3]. Par conséquent, les anions d'oxygène, déplacés de leur position initiale en site tétraédrique, sont plus labiles.

Pour un support donné, pour des teneurs en cérine inférieures ou égales à 10%, le platine se montre le plus favorable au transfert d'oxygène, et c'est le ruthénium pour les

teneurs supérieures (25, 50 et 75%). Les deux séries de catalyseurs, Ru / $\text{TiO}_2\text{-x}\%\text{CeO}_2$ et Pt / $\text{TiO}_2\text{-x}\%\text{CeO}_2$ présentent des valeurs maximales pour une teneur en cérium de 50%. Des études sur des oxydes binaires $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ et $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont également rapporté que le ratio optimal entre les deux oxydes est 50/50 pour favoriser le stockage et la mobilité de l'oxygène [10, 11].

3.5 Réduction en température programmée de catalyseurs et supports.

La technique de réduction en température programmée permet de suivre la réduction des espèces à la surface du support, après oxydation à 400°C , par suivi chromatographique de la consommation d'hydrogène en fonction de la température.

3.5.1 Réduction en température programmée des supports

Les profils RTP des supports sont présentés sur la Figure 7. Le dioxyde de titane ne présente pas de consommation d'hydrogène, sur toute la gamme de températures.

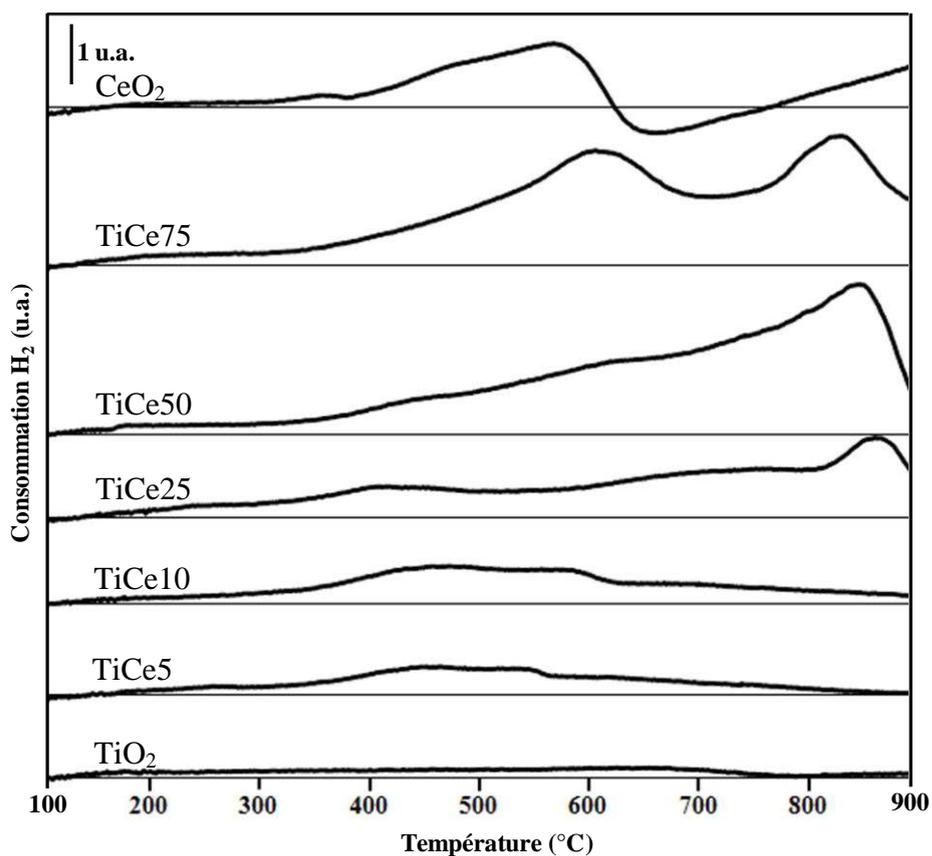


Figure 7: Profils RTP des différents oxydes ; TiO_2 , TiCe5 , TiCe10 , TiCe25 , TiCe50 , TiCe75 et CeO_2

La cérine présente un premier domaine de consommation d'hydrogène dans la gamme de température 350°C - 630°C avec un maxima vers 560°C. Au-delà une désorption est tout d'abord observée avant une nouvelle consommation d'hydrogène qui débute vers 760°C, mais dont le pic a été tronqué par l'analyse. Les mêmes observations ont été reportées par Holgado et al. [12], qui ont attribué la première consommation à la réduction des espèces cérine de surface et la deuxième à la réduction à cœur de la cérine.

La Figure 7 montre que l'ajout de cérine au dioxyde de titane modifie profondément la courbe de consommation de ce dernier :

- dans la gamme 150°C-650°C, la consommation d'hydrogène qui augmente avec la teneur en cérine tend à montrer que celle-ci se réduit dans cette zone de température. Par ailleurs, cette réduction est facilitée par la présence de titane car la réduction de la cérine seule ne débute qu'à environ 305°C.
- à partir de 25% de cérine, un pic de consommation d'hydrogène est observé à haute température, attribué préalablement à la réduction à cœur de la cérine [13]. Cette réduction est également favorisée par Ti puisque le pic de consommation correspondant apparaît plus tôt sur les oxydes mixtes que sur la cérine seule.

3.5.2 Réduction en température programmée des catalyseurs au ruthénium

La Figure 6 représente les profils RTP des catalyseurs à base de ruthénium préalablement oxydés sous O₂ à 400°C.

Aucune consommation n'est observée, pour tous les catalyseurs au-delà 240°C.

Les catalyseurs supportés sur les oxydes simples présentent deux pics de consommation, dans la même gamme de température. Le premier peut être attribué à la réduction des espèces ruthénium oxydés et le second peut correspondre d'une part à la réduction d'espèces ruthénium en forte interaction avec le support, et d'autre part à la réduction partielle du support, cette dernière étant catalysée par le métal.

L'exploitation quantitative des courbes RTP est reportée dans le Tableau 7. La quantité d'hydrogène nécessaire pour réduire tout le métal vaut $123 \mu\text{mol.g}^{-1}_{\text{catalyseur}}$ si celui-ci est considéré avant réduction en température programmée sous forme oxydée RuO₂. Si tel était le cas, 2 moles de H₂ seraient nécessaires pour réduire 1 mole d'oxyde RuO₂, impliquant un rapport H₂/Ru égal à 2. Deux observations peuvent être faites :

- pour les catalyseurs RuTiO_2 , la consommation est plus faible que la quantité nécessaire pour réduire tout le métal. Cette observation montre que le prétraitement est insuffisant pour oxyder les particules de Ru à cœur. Un oxyde de plus faible stœchiométrie peut aussi se former. L'oxyde de titane maintient alors le ruthénium sous une forme plus réduite que la cérine.
- la consommation d'hydrogène, beaucoup plus importante pour RuCeO_2 par rapport à RuTiO_2 , s'explique par le fait que la cérine, en présence de ruthénium, est plus facilement réductible que TiO_2 .

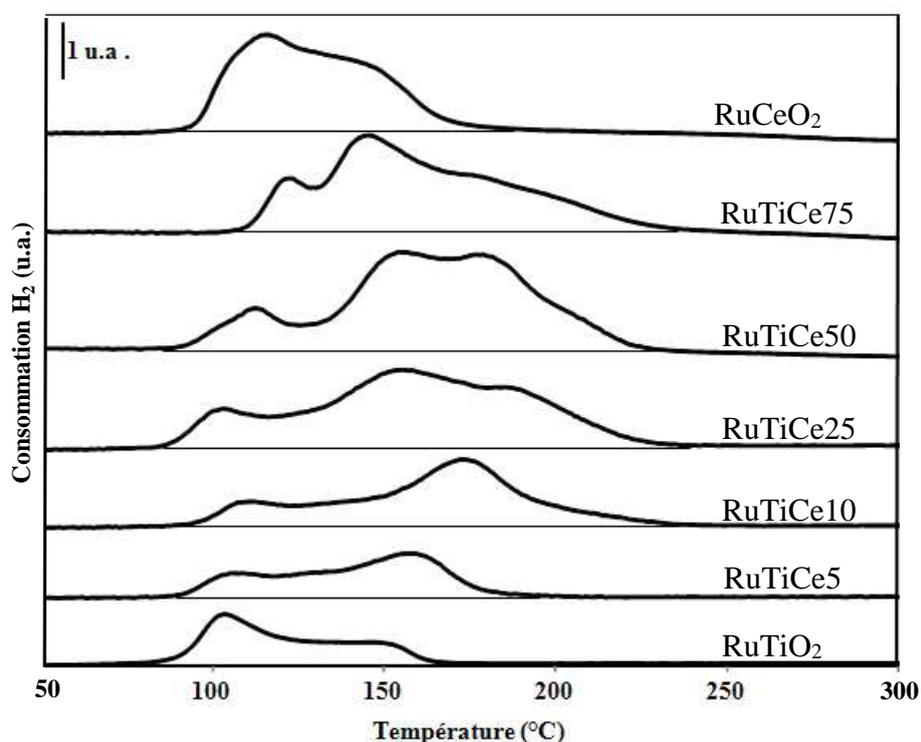


Figure 8 : Profils RTP des catalyseurs Ru / TiO_2 -x% CeO_2

Concernant les catalyseurs supportés sur oxydes mixtes, le premier pic de consommation d'hydrogène, à corréliser avec celui observé sur le catalyseur RuTiO_2 , se décale vers les plus hautes températures lorsque la teneur en cérine augmente. Il y a ainsi un décalage d'environ 15°C entre RuTiCe5 et RuTiCe75 . Cette observation confirme le fait que les espèces ruthénium sont plus facilement réductibles en présence de TiO_2 . Au-delà de ce premier pic, la consommation d'hydrogène s'intensifie avec la teneur en cérine (Figure 8 et Tableau 7). Les valeurs reportées dans le tableau 5 montrent que la réduction de la cérine est d'une part catalysée par le ruthénium et d'autre part facilitée par la présence de titane.

Tableau 7 : Consommation d'hydrogène des catalyseurs Ru / TiO₂-x%CeO₂ et Pt / TiO₂-x%CeO₂

support	Ru / TiO ₂ -x%CeO ₂		Pt / TiO ₂ -x%CeO ₂	
	H ₂ consommé ($\mu\text{mol.g}^{-1}_{\text{cat}}$)	H ₂ /M	H ₂ consommé ($\mu\text{mol.g}^{-1}_{\text{cat}}$)	H ₂ /M
TiO ₂	199	1,62	140	1,10
TiCe5	268	2,18	147	1,15
TiCe10	385	3,14	264	2,06
TiCe25	602	4,90	411	3,21
TiCe50	718	5,84	354	2,76
TiCe75	622	5,06	494	3,86
CeO ₂	556	4,52	533	4,16

3.5.3 Réduction en température programmé de catalyseurs de platine

En ce qui concerne les catalyseurs à base de platine, l'allure des profils RTP (Figure 9) est différente de celle des catalyseurs à base de ruthénium (Figure 6) : d'une part, les consommations d'hydrogène interviennent dans une gamme de température nettement inférieure ($T_{\text{ambiante}}-70^{\circ}\text{C}$ pour Pt et $80-240^{\circ}\text{C}$ pour Ru) et d'autre part, aucune consommation d'hydrogène n'est observée au-delà de la zone de réduction des catalyseurs sur oxydes simples.

Les consommations de H₂ déterminées par intégration de l'enveloppe sous les profils RTP sont regroupées dans le Tableau 5. Pour les catalyseurs PtTiO₂ et PtTiCe5, ces consommations sont plus faibles que la quantité nécessaire pour réduire tout le métal ($128 \mu\text{mol.g}^{-1}_{\text{catalyseur}}$) si celui-ci est considéré sous la forme oxydée PtO₂, après le traitement oxydant précédent la RTP, ce qui correspond à un rapport H₂/Pt égal à 2. Cette observation montre que le prétraitement est insuffisant pour oxyder les particules de Pt à cœur. Par ailleurs, la formation d'une autre phase oxyde de plus faible stoechiométrie (PtO) ne peut pas être exclue sur ces systèmes. L'oxyde de titane maintient alors le platine sous une forme plus réduite que la cérine, comme cela a été précédemment observé pour le ruthénium.

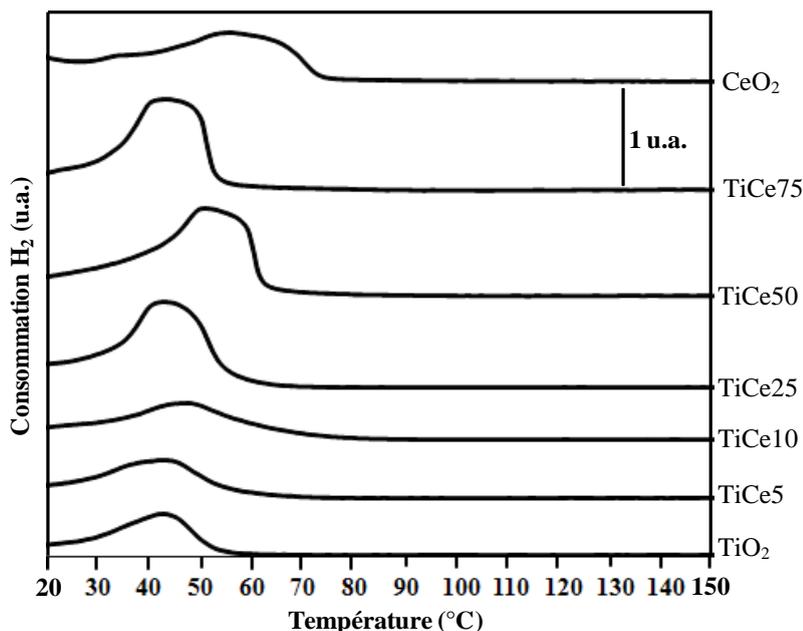


Figure 4: Profils RTP des catalyseurs Pt / TiO₂-x%CeO₂

D'une manière générale, la comparaison des catalyseurs à base de Ru et de Pt, donnée dans le tableau 5, indique, pour un même support, une consommation d'hydrogène inférieure pour les échantillons à base de Pt. L'interaction entre Pt et Ti est donc moins favorable que Ru et Ti pour la réduction de la cérine.

3.6 Caractérisation de l'acidité des catalyseurs

L'acidité des catalyseurs supportés sur oxydes a été déterminée par l'adsorption d'une molécule sonde basique à sa surface : la pyridine. Ce phénomène est suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) dans la région des bandes de vibration de la pyridine (1400-1700 cm⁻¹).

Dans un premier temps, la pyridine est adsorbée à 150°C puis le catalyseur est traité sous vide pendant 1 heure à la même température. Le spectre enregistré à 150°C permet de déterminer le nombre total de sites acides de Lewis. La force de ces sites est ensuite évaluée par thermodésorption à différentes températures. Le catalyseur est chauffé à 250°C (pour évaluer les sites acides faibles), puis à 350°C (pour évaluer les sites acides forts) avec enregistrement d'un spectre à chaque température.

La classification des sites acides de Lewis par thermodésorption de la pyridine n'est pas possible dans le cas des catalyseurs présentant à la fois du ruthénium et de la cériine. En effet, pour des températures supérieures à 200°C, ces matériaux, dès les faibles teneurs en cériine, catalysent la décomposition de la pyridine. Un exemple est donné sur la Figure 10 pour RuTiCe10. Seul le nombre total de sites acides, déterminé à 150°C, a donc été établi pour tous les catalyseurs.

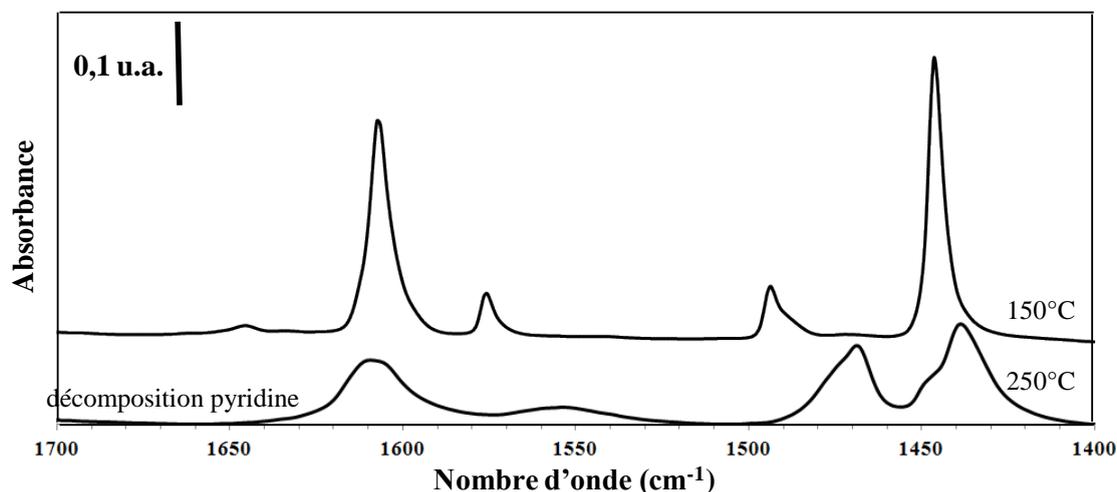


Figure 10 : Spectres IR d'adsorption de la pyridine à 150°C et 250°C sur le catalyseur RuTiCe10.

Les spectres IR enregistrés à 150°C sont représentés sur la Figure 11. L'attribution des différentes bandes reportée dans la littérature est la suivante [14, 15] :

- Sites acides forts de Lewis : 1624 cm^{-1} et 1455 cm^{-1} .
- Sites acides faibles de Lewis : 1617, 1576 et 1451 cm^{-1}
- Sites de Brønsted et de Lewis : 1494 cm^{-1} .
- Sites acides de Brønsted (ion pyridinium) : 1546 cm^{-1} .

Les spectres IR des catalyseurs à base de ruthénium (Figure 11 (a)) et de platine (Figure 11(b)) ne présentent pas de bande à 1540 cm^{-1} . Cette observation signifie qu'il n'y a pas de sites acides de Brønsted assez forts pour former les ions pyridium (PyH^+).

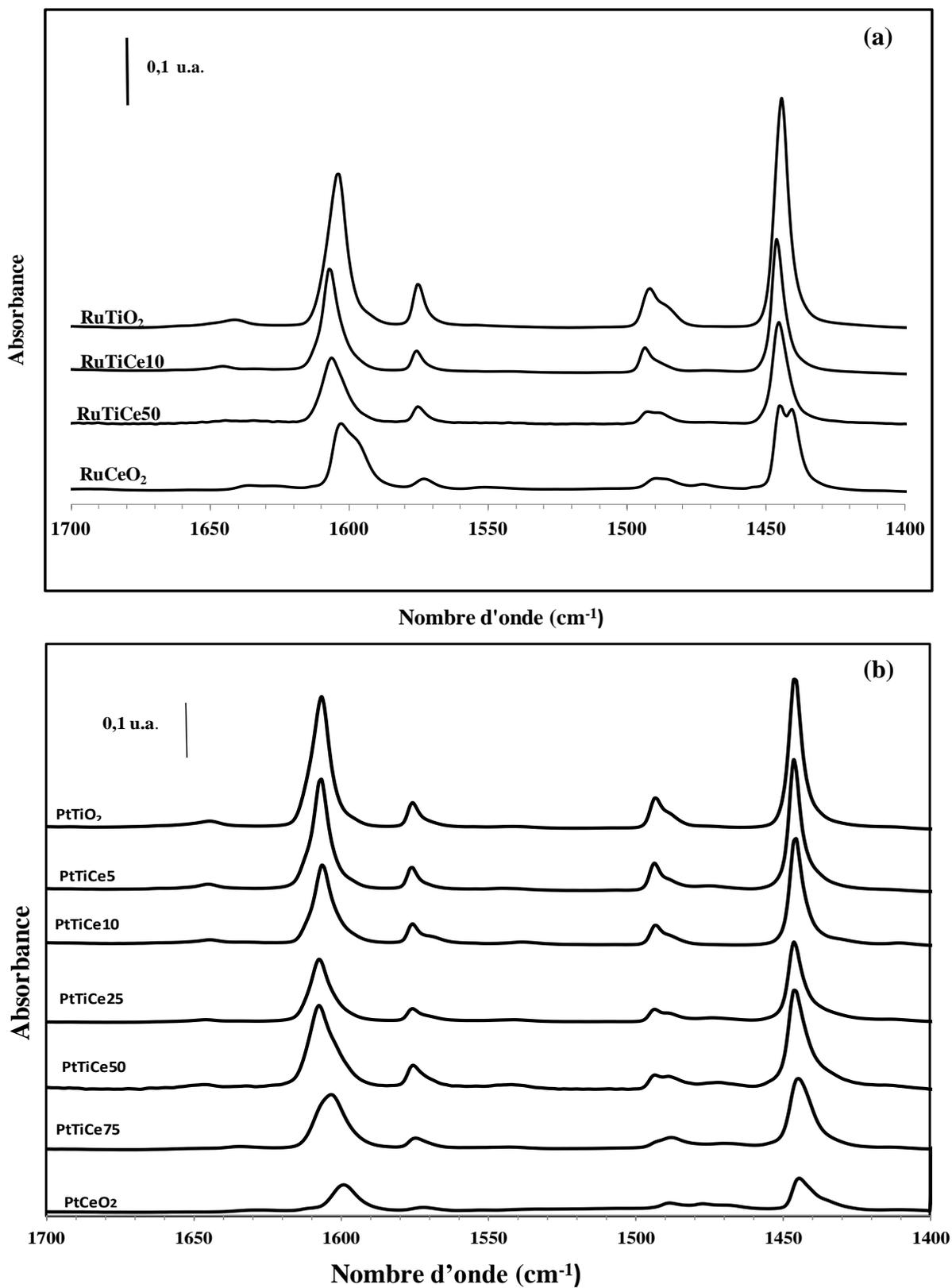


Figure 11 : Spectres IR d'adsorption de pyridine à 150°C sur les catalyseurs (a) Ru / TiO₂-x%CeO₂ et (b) Pt / TiO₂-x%CeO₂.

L'évaluation de la quantité de pyridine adsorbée sur les sites de Lewis est réalisée en intégrant la bande située vers 1455 cm^{-1} et en sachant que le coefficient d'extinction molaire ϵ est égal à $1,28\text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$. L'exploitation quantitative est représentée sur la Figure 12 en fonction de la teneur en cérine des catalyseurs.

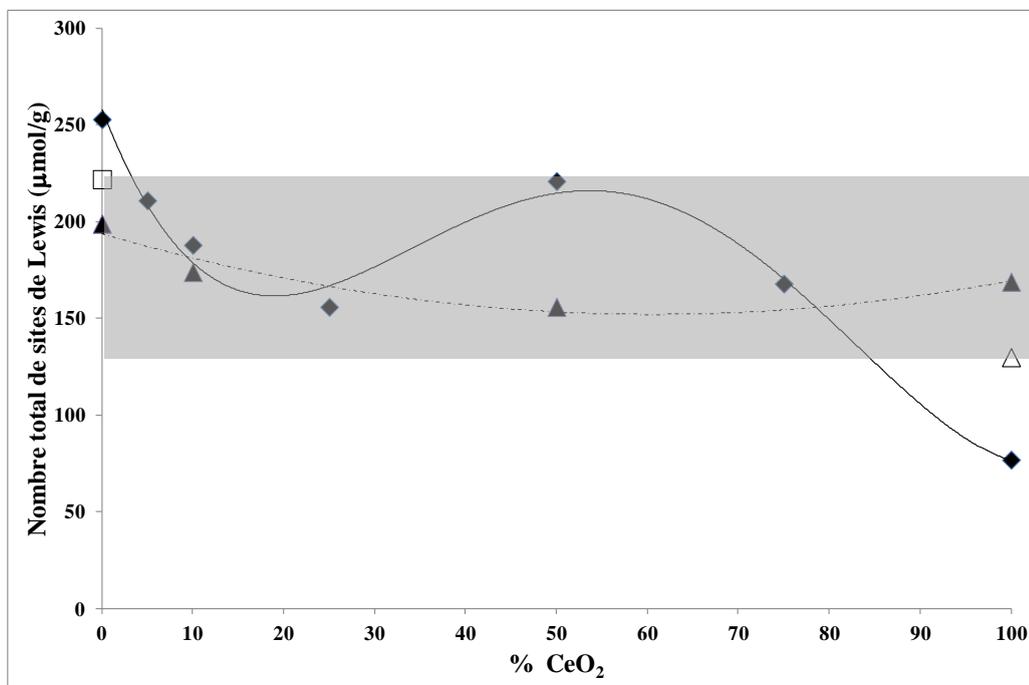


Figure 12 : Nombre total de sites de Lewis sur : (□) TiO₂ ; (△) CeO₂ ; (▲) Ru / TiO₂-x%CeO₂ et (◆) Pt / TiO₂-x%CeO₂

Il faut noter que quelles que soient la nature du métal et la teneur en cérine, le nombre total de sites acides de Lewis des catalyseurs sur oxydes mixtes est compris entre les valeurs reportées pour les oxydes simples TiO₂ et CeO₂. Cette observation est matérialisée par un bandeau grisé sur la Figure 12.

Par ailleurs, la série Ru / TiO₂-x%CeO₂ ne présente pas de différence très significative en fonction de la teneur en cérine. Le nombre total de sites acides de Lewis est comparable.

En revanche, pour la série Pt / TiO₂-x%CeO₂, le pourcentage en cérine a une influence notable sur le nombre total de sites acides de Lewis. Tout d'abord, pour toutes les teneurs en

CeO₂ étudiées, les échantillons de Pt sur oxydes mixtes présentent un nombre de sites acides inférieur à celui de Pt / TiO₂. Un optimum est toutefois observé pour PtTiCe50.

Il sera intéressant au chapitre suivant de déterminer si l'acidité de Lewis des matériaux a un impact sur les performances catalytiques. Si tel est le cas, celui-ci doit être d'autant plus visible sur la série Pt / TiO₂-x%CeO₂.

Références bibliographiques

- [1] R. Ramírez-López, I. Elizalde-Martinez, L. Balderas-Tapia, *Catalysis Today*, 150 (2010) 358–362.
- [2] Z. Abbasi, M. Haghghi, E. Fatehifar, S. Saedy, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 1445–1454.
- [3] G. Zhou, J. Hanson, R.J. Gorte, *Applied Catalysis A: General*, 335 (2008) 153–158.
- [4] J. Rynkowski, J. Farbotko, R. Touroude, L. Hilaire, *Applied Catalysis A: General*, 203 (2000) 335–348.
- [5] M. Triki, Z. Ksibi, A. Ghorbel, F. Medina, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (2009) 431–435.
- [6] T. Ekou, A. Vicente, G. Lafaye, C. Especel, P. Marecot, *Applied Catalysis A: General*, 314 (2006) 64–72.
- [7] T. Ekou, L. Ekou, A. Vicente, G. Lafaye, S. Pronier, C. Especel, P. Marécot, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 337 (2011) 82–88.
- [8] A. Trovarelli, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 38 (1996) 439–520.
- [9] J. Mikulová, S. Rossignol, J. Barbier Jr., D. Mesnard, C. Kappenstein, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (2007) 1–10.
- [10] J. Fonseca, S. Royer, N. Bion, L. Pirault-Roy, M. do C. Rangel, D. Duprez, F. Epron, *Applied Catalysis B: Environmental*.
- [11] B. Li, S. Li, Y. Wang, N. Li, W. Zhang, B. Lin, *Chinese Journal of Catalysis*, 31 (2010) 528–534.
- [12] J.P. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera, *Applied Surface Science*, 161 (2000) 301–315.
- [13] S. Damyanova, J.M. Bueno, *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 135–150.
- [14] J. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J. Bordado, J. Lopes, F. Ramôa Ribeiro, M. Guisnet, *Microporous and Mesoporous Materials*, 60 (2003) 251–262.
- [15] G. Busca, H. Saussey, O. Saur, J.C. Lavalley, V. Lorenzelli, *Applied Catalysis*, 14 (1985) 245–260.
- [16] A.P. Kulkarni, D.S. Muggli, *Applied Catalysis A: General*, 302 (2006) 274–282.

Chapitre IV :

OVHC du phénol

1 Oxydation Voie Humide Catalysée du phénol sur catalyseurs à base de ruthénium et platine

Comme il a déjà été mentionné dans la partie expérimentale, le phénol est largement utilisé dans l'industrie. La présence du phénol dans les effluents pose des problèmes liés à la toxicité, c'est pourquoi la molécule de phénol a été choisie comme modèle parmi les composés aromatiques, pour la dépollution de l'eau.

La reproductibilité des résultats obtenus en réacteur fermé a été vérifiée pour différents catalyseurs : dans tous les cas, l'écart relatif entre deux expériences identiques ne dépasse jamais les 10 %, justifiant ainsi qu'il est possible de comparer de manière pertinente, les activités de deux catalyseurs différents.

Afin d'évaluer le taux de conversion du phénol atteignable par oxydation thermique non catalysée, un essai à blanc (en absence de catalyseur) a été réalisé. Cette réaction a été également effectuée en présence des supports CeO_2 et TiCe_{10} , afin de déterminer les gains d'activité apportés par les supports et par l'ajout d'une phase métallique.

1.1 Test à blanc et activité des supports seuls

La conversion du phénol (Conv), l'abattement du Carbone Organique Total (ΔCOT) et la minéralisation (M) sont représentés en fonction du temps sur la Figure 1 pour le test à blanc et les deux supports CeO_2 et TiCe_{10} .

En l'absence de catalyseur, le phénol a une légère conversion (Conv = 45 %) et une faible minéralisation (M = 23 %), après 180 min de réaction. Cela indique que même si le phénol peut être dégradé, les intermédiaires issus de son oxydation se convertissent difficilement en produits finaux (CO_2 et H_2O) et s'accumulent dans le milieu réactionnel. Certains produits réactionnels peuvent s'avérer plus toxiques que le phénol (hydroquinone).

Les taux de conversion et d'abattement de COT obtenus en présence de CeO_2 et TiCe_{10} sont supérieurs à ceux obtenus pour l'expérience à blanc. Les oxydes à base de cérium activent donc à la fois, la dégradation du phénol et celle des différents intermédiaires organiques. Bien que l'écart entre les valeurs de Conv et ΔCOT soit faible, les deux supports présentent une faible production en CO_2 . Ainsi, la différence $\Delta\text{COT}-\text{M}$ au bout de 180 minutes

pour TiCe10 atteint 70%. Les écarts conséquents entre ΔCOT et M suggèrent qu'une fraction non négligeable du carbone introduit pourrait se trouver sous forme de dépôt à la surface du catalyseur. Le support TiCe10 favorisant d'autant plus ce phénomène.

Puisque l'écart $\Delta\text{COT-M}$ augmente pendant la première moitié de l'expérience et se réduit par la suite, le dépôt carboné se forme donc dès le début de la réaction, à partir du phénol et/ou des différents intermédiaires organiques en solution.

De plus, la diminution de la quantité d'espèces adsorbées (diminution de l'écart $\Delta\text{COT-M}$) montre que ce dépôt peut réagir et être dégradé dans les conditions d'OVHC. À la fin de cette expérience, le taux de minéralisation augmente plus rapidement que la conversion et l'abattement de COT. Cette observation a déjà été rapportée dans la littérature. Keav et al. [1] ont montré que la formation du dioxyde de carbone n'est pas uniquement due à la dégradation du phénol et des intermédiaires organiques aqueux mais, également, à celle du dépôt carboné. Ce dernier serait donc assimilable à un intermédiaire réactionnel limitant provisoirement l'activité par sa très forte adsorption sur le catalyseur. Il ne s'agit pas d'un produit final de la réaction responsable du blocage définitif des sites catalytiques.

Parmi les deux supports testés, de surfaces spécifiques similaire (CeO_2 : 67% et TiCe10 : 64%), l'oxyde mixte s'est révélé plus actif. En revanche, il présente un taux de minéralisation plus faible que celui obtenu pour la cérine et même, en fin de réaction, plus faible encore que celui de l'expérience à blanc. TiCe10 présente également la quantité de carbone adsorbée la plus importante (écart $\Delta\text{COT-M}$) : contrairement à CeO_2 il minéralise difficilement le dépôt carboné.

Au bout de 180 min de réaction, les classements, en termes d'activité et de minéralisation, pour l'expérience à blanc et les deux supports, sont les suivants :

Activité : Blanc < CeO_2 < TiCe10

Minéralisation : TiCe10 < Blanc < CeO_2

En conclusion, l'utilisation d'un catalyseur solide modifie le schéma réactionnel en permettant l'intervention d'intermédiaires adsorbés [2]. Les deux oxydes testés se distinguent notamment par leur capacité à minéraliser le dépôt carboné en CO_2 .

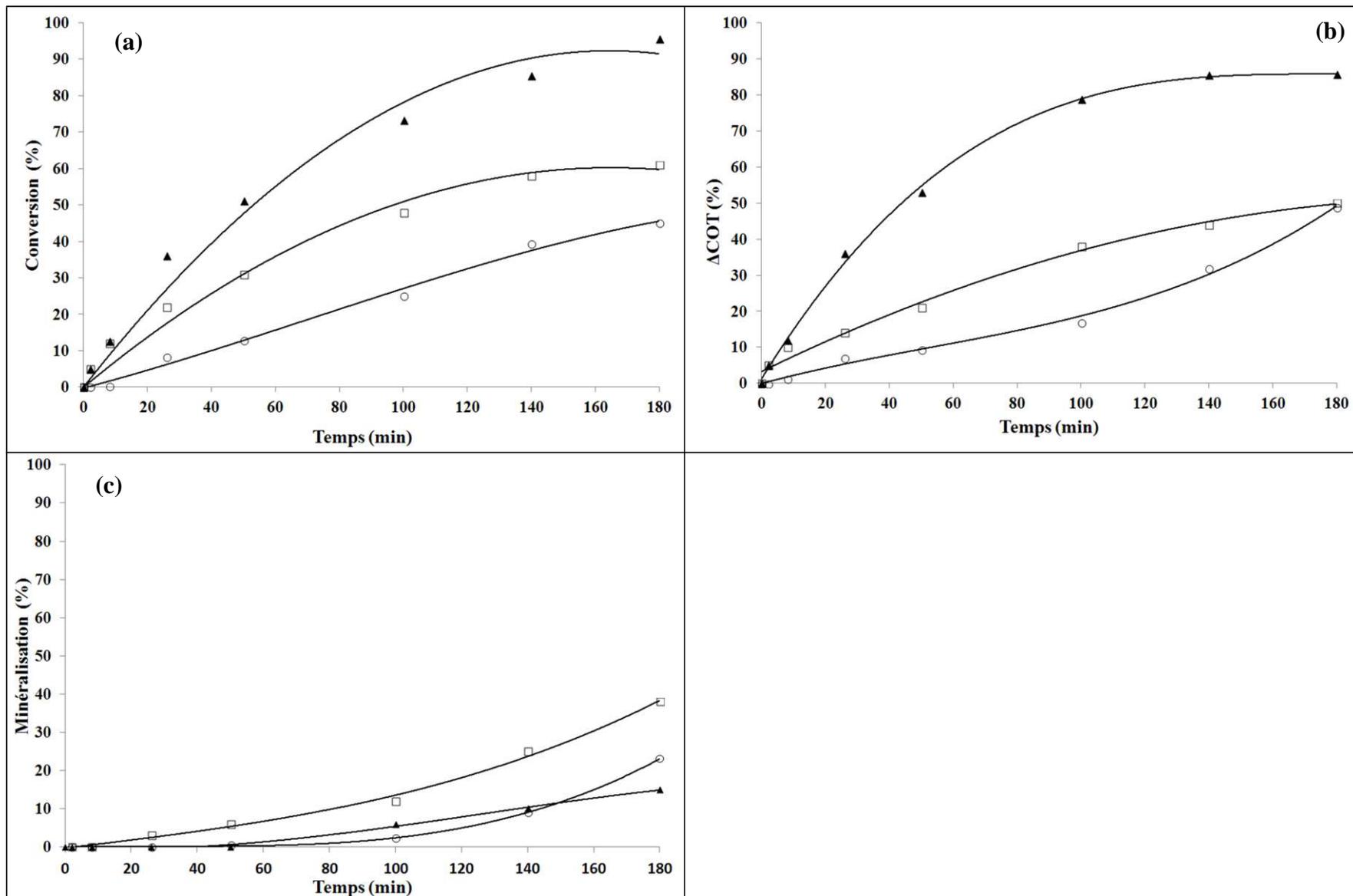


Figure 1 : Conversion du phénol (a), abattement de COT (b) et minéralisation (c) pour : (○) le test à blanc et les supports (□) CeO₂ et (▲) TiCe10.

1.2 Activité des catalyseurs métalliques à base de ruthénium et de platine

Les courbes de conversion du phénol (Conv), d'abattement du Carbone Organique Total (Δ COT) et de minéralisation (M) obtenues pour les catalyseurs monométalliques supportés sur oxydes simples et sur $\text{TiO}_2\text{-x\%CeO}_2$ sont présentées sur la Figure 3 pour le ruthénium et sur la Figure 4 pour le platine. Les bilans carbone correspondant à chacune de ces expériences sont également schématisés sous forme d'histogrammes. Ces bilans sont compris entre 93 et 100%, ce qui est acceptable.

De manière générale, il apparaît que les catalyseurs métalliques sont considérablement plus actifs que les supports bruts (Figure 3 et 4).

Il faut noter que la conversion du phénol peut être suivie visuellement par les différentes colorations observées durant la réaction. Initialement la solution est transparente. Pendant la réaction, une coloration jaune est obtenue et s'intensifie au bout de 50 minutes de réaction. La solution redevient incolore par la suite. Cette observation a déjà été rapportée par plusieurs auteurs, dont **Masende** [3]. Cette coloration jaune est attribuée à la formation d'hydroquinones. Celles-ci sont des intermédiaires issus de la décomposition du phénol, leur formation est non souhaitée car elles sont plus toxiques que le phénol de départ.

1.2.1 Catalyseurs métalliques à base de ruthénium

Tous les catalyseurs à base de ruthénium atteignent pratiquement 100 % de conversion au bout de 3 heures de réaction (Figure 3(a)). Néanmoins, après environ cinquante minutes de réaction, le catalyseur RuCeO_2 semble être le plus actif de la série.

Concernant l'abattement de carbone organique total (Figure 3(b)), deux catalyseurs se démarquent des autres car ils sont moins actifs. C'est le cas de RuCeO_2 sur les 80 premières minutes et sur les 3 heures de réaction de RuTiCe75 . Quel que soit le catalyseur, les courbes $\Delta(\text{COT}) = f(\text{temps})$ montrent une cassure, entre 20 minutes de réaction pour le RuTiO_2 et 50 minutes de réaction pour RuTiCe75 , suivant l'activité du catalyseur. Ce phénomène de désactivation s'explique par la formation d'un dépôt carboné à la surface des catalyseurs mais aussi par la présence de composés organiques en solution qui sont plus difficilement dégradés que le phénol de départ (Figure 3(d)). Ces composés en solution peuvent être (i) des intermédiaires réfractaires à l'oxydation mais aussi (ii) des polymères phénoliques insolubles.

- (i) le pH du milieu voit sa valeur initiale de 6,2 diminuer rapidement et se stabiliser aux alentours de 2,5-3,0 (**Figure 5**). Ce phénomène confirme la formation d'intermédiaires acides issus de l'oxydation incomplète du phénol. Ces intermédiaires acides, notamment les acides carboxyliques à courte chaîne carbonée, tel que l'acide acétique, sont des Intermédiaires Réfractaires à l'Oxydation (IRO) qui s'accumulent dans le milieu réactionnel [4][5]. Cette accumulation d'espèces peu oxydables, bien connue pour avoir lieu en OVHC des composés organiques, a pour conséquence de limiter l'efficacité du procédé en oxydation totale.

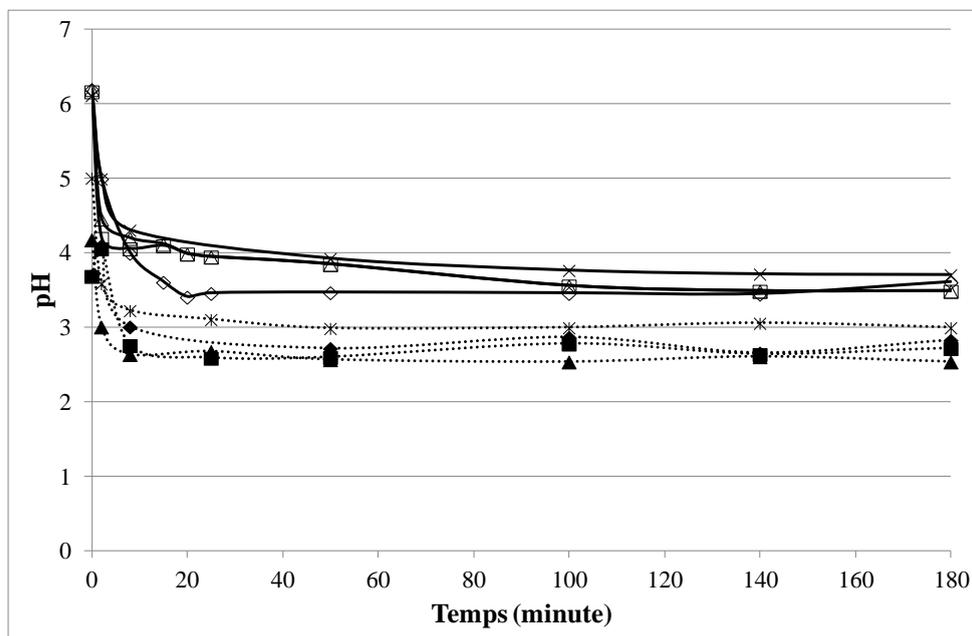


Figure 5 : Evolution du pH du milieu réactionnel en fonction du temps pour l'OVHC du phénol par : (◆) RuTiO₂ ; (■) RuTiCe5 ; (▲) RuTiCe10 ; (*) ; RuTiCe50 et (◇) PtTiO₂ ; (□) PtTiCe5 ; (Δ) PtTiCe50 et (x) PtTiCe50. (série Pt en trait plein et série Ru en pointillés)

- (ii) les polymères sont visibles à l'œil nu pour les échantillons sur oxydes mixtes, ils se présentent sous forme de paillettes blanches. La présence de tels polymères insolubles, pendant la réaction d'OVHC du phénol, a également été rapportée par Pintar et al. [6]. L'analyse de ces polymères est détaillée ultérieurement, au paragraphe 2.2 de ce chapitre.

Il n'y a pas de tendance claire, en termes de conversion et d'abattement de COT qui se dégage en fonction de la teneur en cérium des catalyseurs. Au niveau de la minéralisation, RuTiO₂ se révèle le plus performant sur les 140 premières minutes de réaction. Les autres catalyseurs présentent des courbes de minéralisation en fonction du temps très proches jusqu'à environ 50 minutes de réaction. Après cette période, l'écart entre les catalyseurs se creuse et deux groupes apparaissent : (i) le premier inclue RuCeO₂, RuTiO₂ et RuTiCe50, avec un taux de CO₂ d'environ 45% à 180 minutes de réaction et (ii) le deuxième implique RuTiCe5, RuTiCe10, RuTiCe25 et RuTiCe75 avec une minéralisation d'environ 30% au bout de 3 heures de réaction.

Il apparaît que le dépôt de carbone à la surface du catalyseur est plus faible pour RuTiO₂ et RuTiCe50 et qu'il atteint 20-30% pour RuCeO₂ et les oxydes mixtes (Figure 3(d)). La Figure 3(c) montre que cet empoisonnement de la surface catalytique a un impact direct sur la minéralisation, c'est-à-dire sur la formation de CO₂. La réaction du test catalytique c'est-à-dire l'OVHC, est une réaction qui se fait en milieu aqueux. Dans ce milieu, l'oxygène est relativement peu soluble. La solubilité de l'oxygène est en effet de l'ordre du gramme par litre en fonction des conditions de température et de pression. Par conséquent, la capacité du catalyseur à stocker l'oxygène mais aussi sa capacité à le libérer dans le milieu jouent un rôle très important sur le mécanisme réactionnel. Le stockage de l'oxygène des oxydes mixtes étant en grande partie dû à la présence de la cérium, cela entraîne que pour une petite teneur en cérium les couches d'oxydes ne possèdent qu'une faible proportion d'oxygène disponible. Dans ce cas, l'oxydation incomplète mais rapide du phénol a tendance à former des polymères et un dépôt carboné à la surface du matériau catalytique, ce qui entraîne une baisse d'efficacité du catalyseur en minéralisation par rapport aux catalyseurs ayant une teneur en cérium plus élevée. En absence de cérium (cas de RuTiO₂), la voie « polymère » et donc l'empoisonnement sont limités du fait de l'absence de ce phénomène, ce qui confère à ce catalyseur un comportement intéressant pour l'oxydation du phénol.

Les premiers résultats obtenus pour cette série de catalyseurs suggèrent que la nature de l'oxyde employé en tant que support pour le ruthénium n'est donc pas, à priori, le facteur déterminant de l'activité catalytique. Elle aurait, en revanche, une incidence sur les formations respectives d'espèces adsorbées et de dioxyde de carbone et, en conséquence, sur la répartition des produits de réaction.

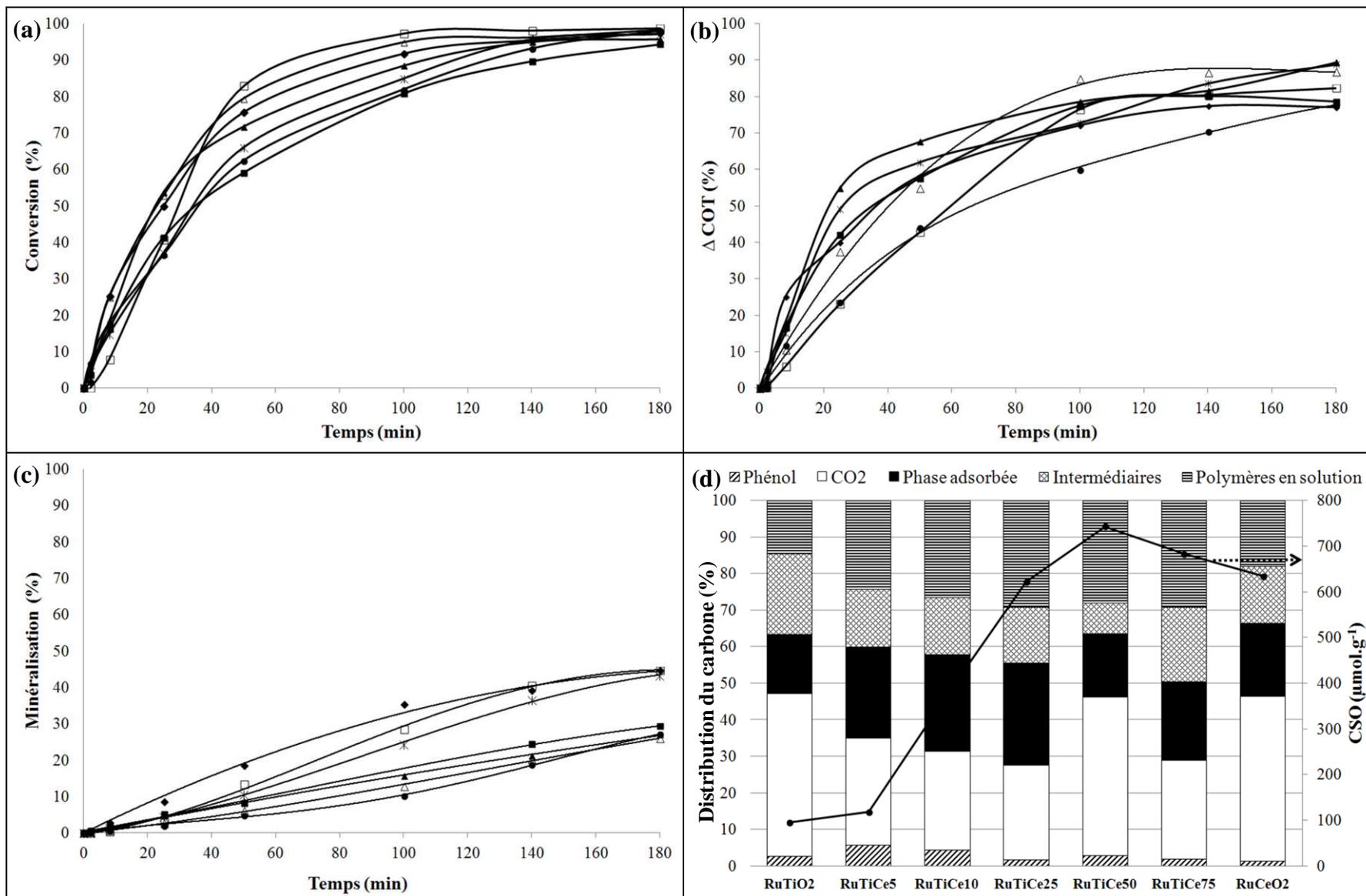


Figure 3 : Conversion du phénol (a), abattement de COT (b) et minéralisation (c) pour les catalyseurs : (\blacklozenge) RuTiO₂ ; (\blacksquare) RuTiCe5 ; (\blacktriangle) RuTiCe10 ; (\triangle) RuTiCe25 ; (\ast) RuTiCe50 ; (\bullet) RuTiCe75 et (\square) RuCeO₂. Bilans carbone à $t = 180$ min (d) pour ces mêmes expériences et CSO des catalyseurs correspondants.

1.2.2 Catalyseurs métalliques à base de platine

La Figure 4 présente les courbes de conversion, d'abattement de COT et de minéralisation, en fonction du temps, obtenues pour les catalyseurs à base de platine. Comme précédemment, les bilans carbone en fin de réaction sont également schématisés pour chaque expérience.

Contrairement à la série à base de ruthénium, la teneur en cérium des matériaux à base de platine a un impact direct sur les performances catalytiques. Les points suivants peuvent être relevés :

Pour $0\% \leq \text{CeO}_2 \leq 25\%$:

Les catalyseurs sont très actifs, dès 30 à 40 minutes de réaction, une conversion quasi totale du phénol est obtenue (Figure 4(a)) et l'abattement de COT avoisine 90-95%. Ainsi, pour ces catalyseurs, les prélèvements de solution au cours du temps sont toujours incolores. La coloration jaune, attribuée à la formation d'hydroquinones, n'est jamais observée.

A la fin des 3 heures de réaction, les valeurs de minéralisation se situent dans l'intervalle 65-80% avec le classement suivant : $\text{PtTiO}_2 > \text{PtTiCe5} > \text{PtTiCe10} > \text{PtTiCe25}$.

Au bout de 30 à 40 minutes de réaction, alors que la conversion en phénol et l'abattement de COT sont stables, la minéralisation continue à progresser. Ceci suggère que ces catalyseurs sont capables de dégrader (oxyder) la phase adsorbée à leur surface. Le bilan carbone effectué en fin de réaction est en accord avec cette hypothèse (Figure 4(d)). D'autre part, il semblerait que la quantité d'espèces adsorbées soit liée à la CSO puisque ces deux valeurs varient dans le même sens.

Pour $50\% \leq \text{CeO}_2 \leq 100\%$:

Les catalyseurs plus chargés en cérium sont moins actifs et beaucoup moins performants en minéralisation. Les bilans carbone (Figure 4(d)) indiquent que PtTiCe50 , dont la CSO est la plus élevée de la série, favorise la formation d'une phase adsorbée, au détriment de la minéralisation. Les catalyseurs PtTiCe75 et PtCeO_2 , dont les valeurs de CSO sont moins élevées, présentent tout de même de faibles performances en OVHC du phénol car en plus d'un dépôt carboné à leur surface, ces matériaux favorisent la formation de polymères en solution.

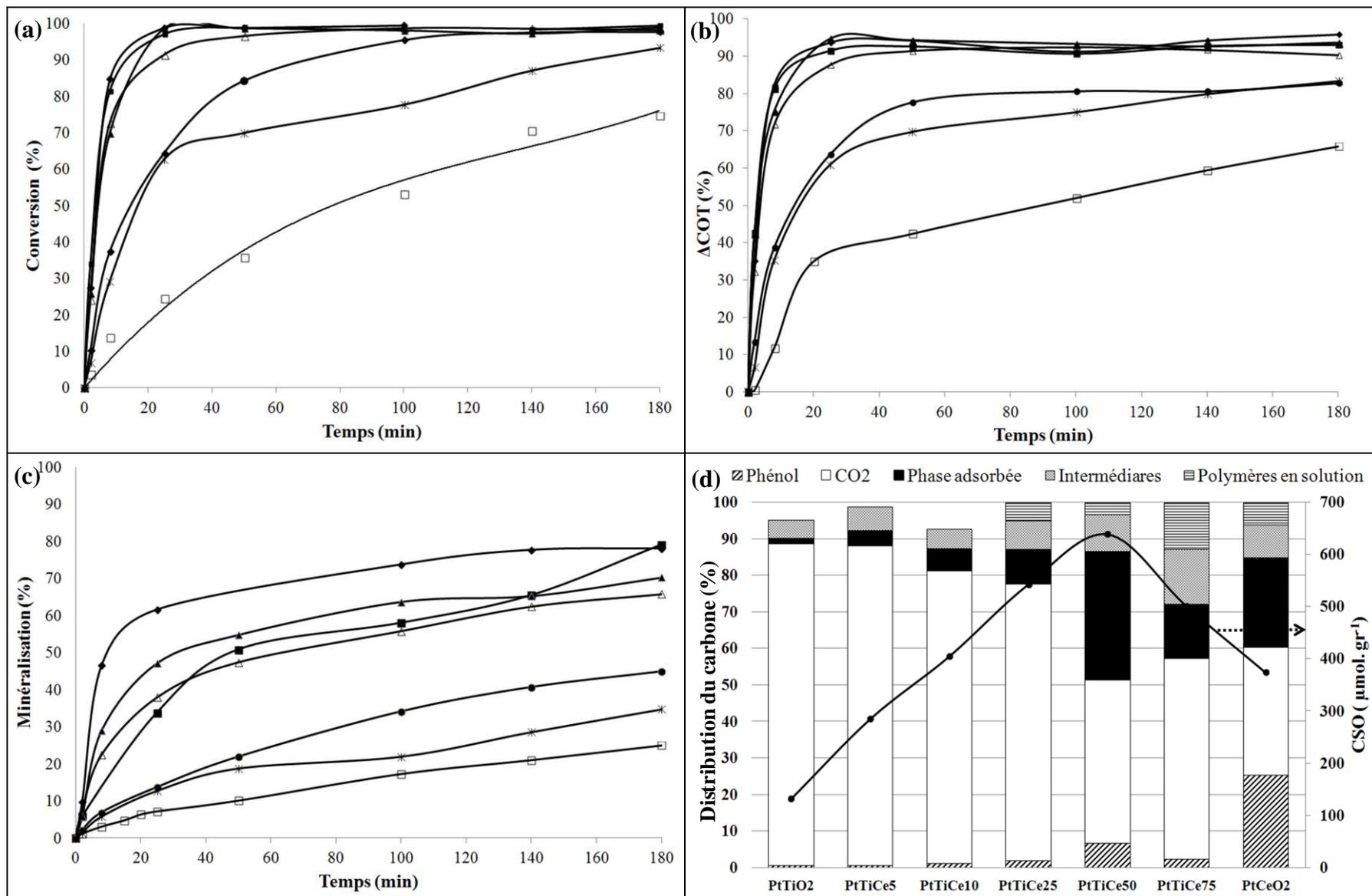


Figure 4 : Conversion du phénol (a), abattement de COT (b) et minéralisation (c) pour les catalyseurs : (♦) PtTiO₂ ; (■) PtTiCe5 ; (▲) PtTiCe10 ; (△) PtTiCe25 ; (✱) PtTiCe50 ; (●) PtTiCe75 et (□) PtCeO₂. Bilans carbone à t = 180 min (d) pour ces mêmes expériences et CSO des catalyseurs correspondants.

Cela suggère que, si la formation d'espèces adsorbées est effectivement favorisée par d'importantes valeurs de CSO, elle n'est pas non plus le seul paramètre en jeu pour expliquer les différents résultats dont notamment la formation des polymères en solution.

Par ailleurs, le pH du milieu réactionnel, reporté sur la Figure 2, diminue rapidement pour se stabiliser en moyenne vers 3,6, c'est-à-dire à une acidité moins forte que celle relevée pour les catalyseurs à base de ruthénium. Cette diminution de l'acidité suggère une meilleure minéralisation des acides carboxyliques en solution. Ceci est en accord avec les bilans carbone (Figure 3(d) et Figure 4(d)) montrant une quantité d'intermédiaires réfractaires à l'oxydation moins élevée dans le cas du platine.

2 Discussion sur les catalyseurs métalliques à base de ruthénium et de platine

L'évolution du nombre de rotation en fonction du pourcentage massique de cérine est représentée sur la Figure 6 pour les catalyseurs à base de ruthénium et de platine.

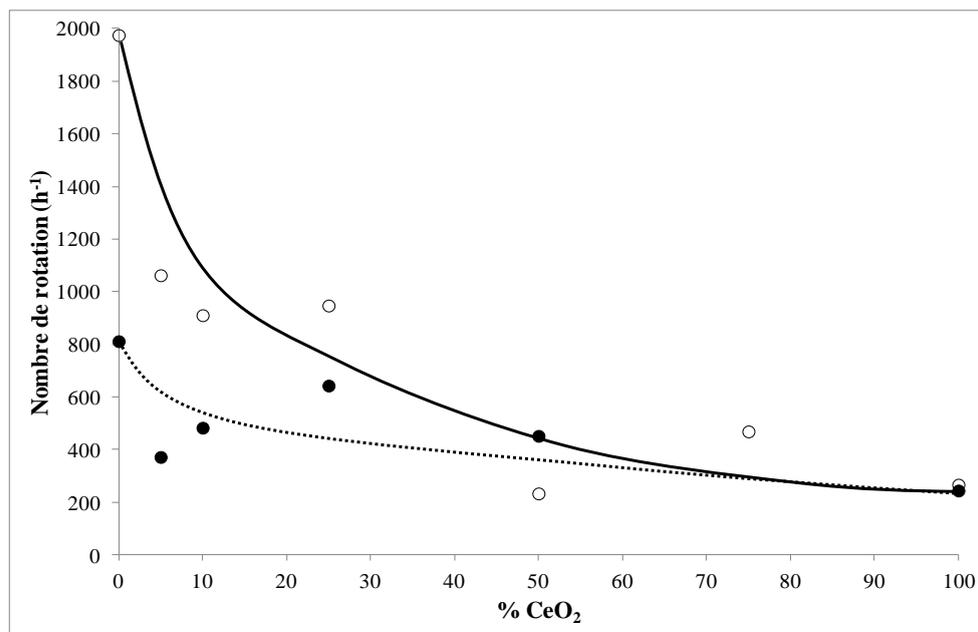


Figure 6 : Influence de la teneur en cérine sur le nombre de rotation pour les catalyseurs à base de ruthénium (●) et à base de platine (○).

Il est important de noter que les nombres de rotations sont déterminés au temps initial de la réaction. Cela implique que cette comparaison ne tient pas compte des éventuels phénomènes de désactivation, qui affectent peut-être différemment chacun des deux métaux.

À teneur en cérine identique, le platine est plus actif que le ruthénium. Toutefois, l'augmentation de la teneur en cérine nuit considérablement à l'activité du platine alors que celle du ruthénium est peu impactée.

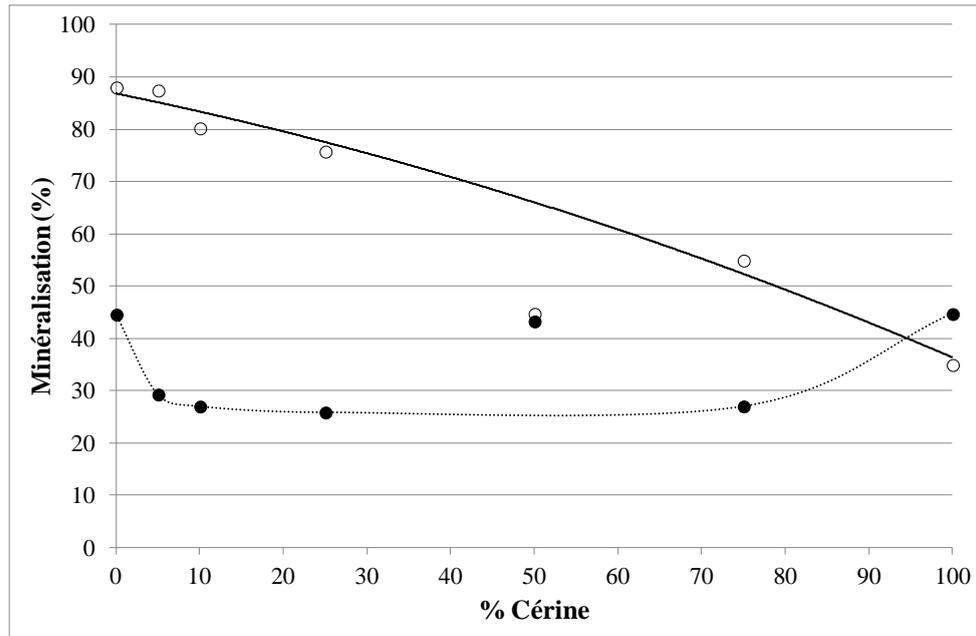


Figure 7 : Influence de la teneur en cérine sur la minéralisation pour les catalyseurs à base de ruthénium (●) et à base de platine (○).

Il en est de même pour la minéralisation. La Figure 6 montre clairement que l'addition de cérine au platine supporté sur titane est défavorable à la formation de CO_2 . Les propriétés en termes de minéralisation des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur oxyde mixte varient très peu et sont moins performants que les oxydes simples RuTiO_2 et RuCeO_2 . Deux exceptions ressortent de cette figure : RuTiCe50 , le meilleur de sa série, et PtTiCe50 , le plus mauvais de sa série. C'est deux catalyseurs présentent des activités (Figure 5) et des minéralisations (Figure 6) très similaires.

La perte d'activité des catalyseurs, surtout pour le platine, s'explique par le fait que la présence de cérine favorise le dépôt carboné à la surface des catalyseurs et la formation de polymères en solution (Figure 8). Pour une même teneur en cérine, la série de catalyseurs à base de ruthénium présente toujours une phase carbonée (dépôt + polymères) plus conséquente que celle de platine. Néanmoins, bien que le ruthénium favorise ce phénomène (dépôt + polymères), c'est l'activité du platine qui en est la plus impactée.

Il faut de nouveau noter les comportements surprenants des catalyseurs RuTiCe50 et PtTiCe50.

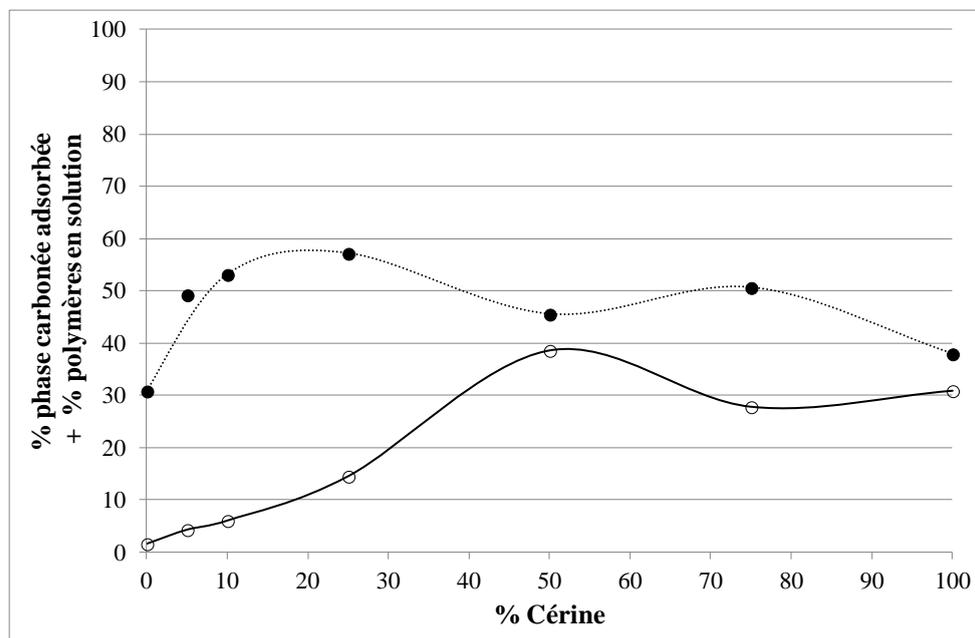


Figure 8 : Influence de la teneur en cérine sur les pourcentages de phase adsorbée et polymères en solution pour les catalyseurs à base de ruthénium (●) et à base de platine (○).

Afin de déterminer l'impact du dépôt carboné sur la minéralisation le graphe « Minéralisation = f(% dépôt carboné) » est donné sur la **Figure 9**, pour tous les catalyseurs.

Il apparaît que la minéralisation est intimement liée à la quantité d'espèces adsorbées et varie inversement à cette dernière. La première conclusion résultant de cette observation est que des propriétés de stockage de l'oxygène importantes, puisqu'elles favorisent la déposition d'espèces carbonées, sont à l'origine d'une limitation de la formation de CO₂.

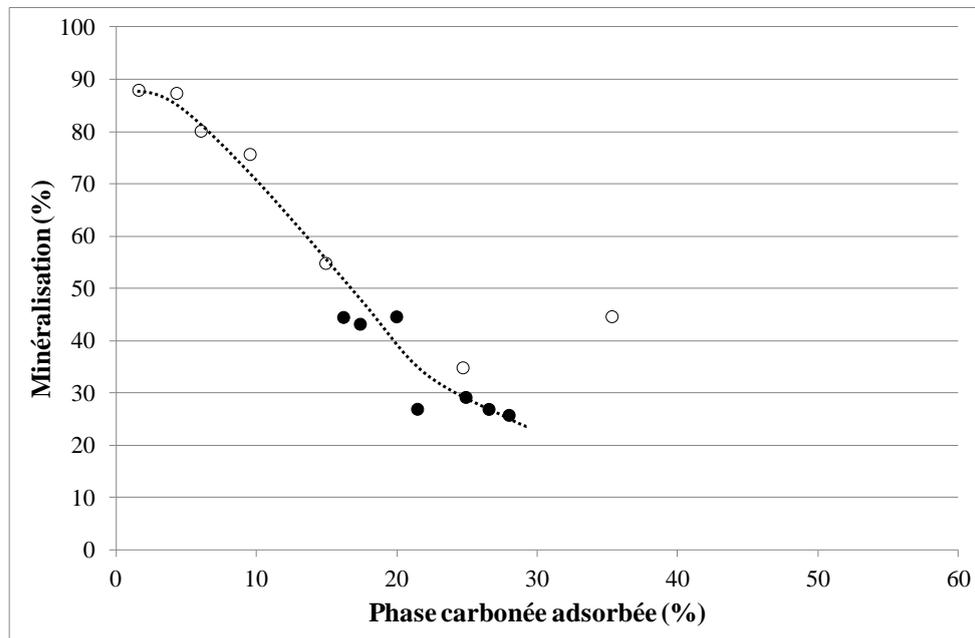


Figure 9 : Influence de la phase carbonée adsorbée sur la minéralisation pour les catalyseurs à base de ruthénium (●) et à base de platine (○).

D'autre part, l'acidité de Lewis des matériaux semble avoir elle aussi un impact sur les performances catalytiques (Figure 9). Certes, le nombre total de sites acide de Lewis est mesuré à 150°C en phase gazeuse alors que les tests catalytiques sont réalisés à 160°C en phase aqueuse. Néanmoins, Kulkarni et al. ont montré que le support TiO_2 conserve des sites acides de Lewis dans l'eau, bien que diminués en nombre, et que ceux-ci ne sont en aucun cas transformés en sites de Bronsted [7]. Dans cette étude, il sera alors assumé que (i) dans les conditions des tests catalytiques, les supports conservent des sites acides de Lewis et que (ii) le classement des catalyseurs, réalisé à partir de l'adsorption de la pyridine à 150°C en phase gazeuse, n'est pas modifié à 160°C en phase aqueuse.

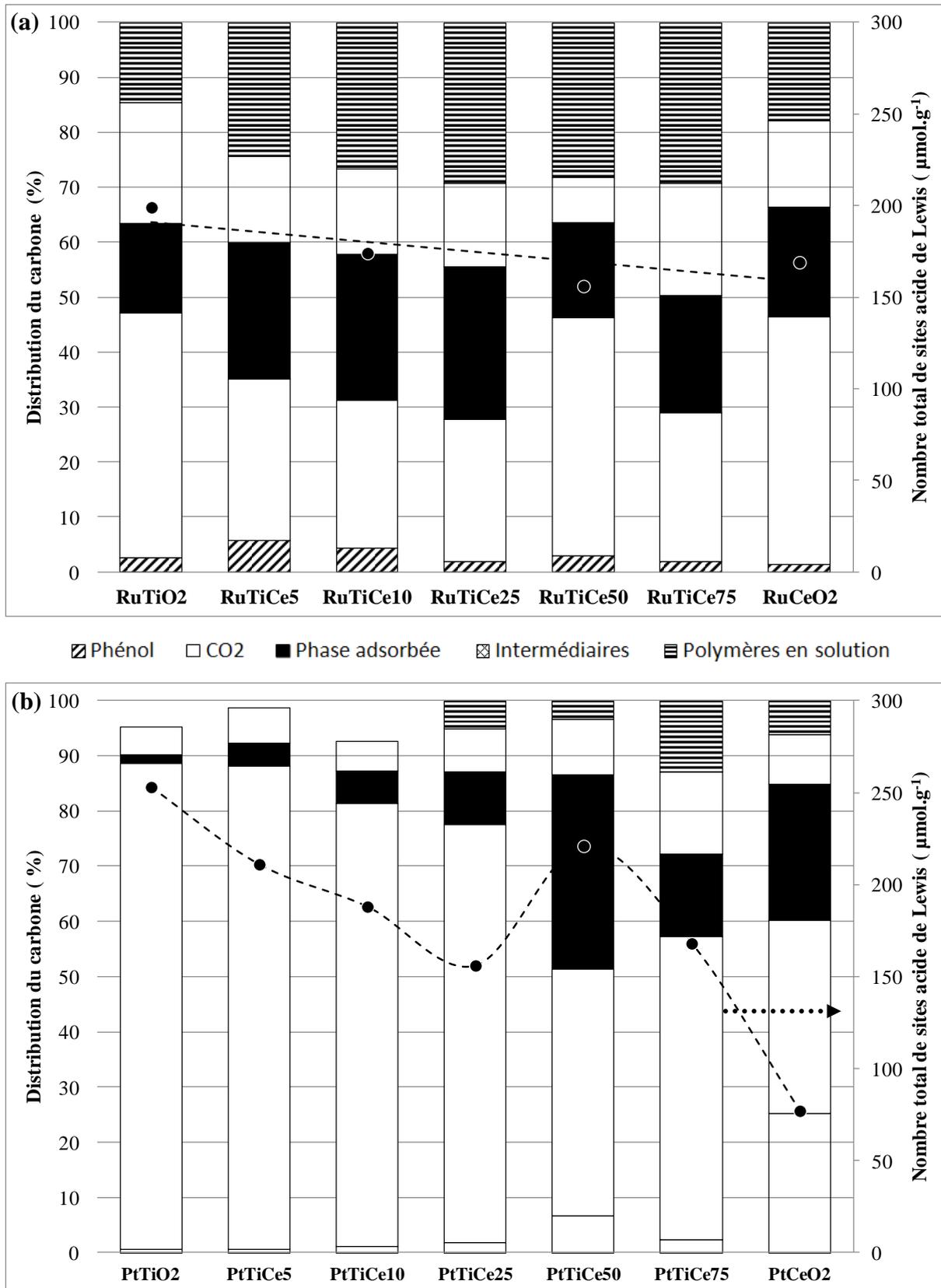


Figure 10 : Distribution du carbone à t = 180 min pour les séries de catalyseurs à base (a) de ruthénium et (b) de platine et nombre total de sites acides de Lewis pour ces mêmes catalyseurs.

Il apparaît que les sites acides de Lewis des catalyseurs permettent de minimiser la formation de polymères et donc également le dépôt carboné. Ce constat est d'autant plus visible sur la série Pt / TiO₂-x%CeO₂ (Figure 9(b)).

Les Figures 10 et 11 schématisent les réactions privilégiées à la surface des catalyseurs, en fonction de la nature du métal :

Gandhe et al. ont montré que TiO₂ oriente les réaction de substitution du phénol en position ortho par l'intermédiaire des sites acides de Lewis, qui permettent l'adsorption de la liaison hydroxyle du phénol par le doublet libre d'électrons de l'oxygène [8], [9]. Nos résultats expérimentaux sont accord leur travaux. En présence de sites acides de Lewis, l'oxydation en ortho du phénol conduisant alors au catéchol puis au CO₂ est privilégiée, comme schématisé sur la Figure 11(a). Ce chemin réactionnel est d'autant plus favorisé par le platine car dans le cas de Ru/TiO₂, des polymères en solution ont été analysés ainsi qu'un dépôt de carbone assez conséquent (Figure 9(d)). Ceci signifie que, dans le cas de RuTiO₂, l'oxydation du phénol se fait aussi en position para, avec formation d'hydroquinone, précurseur de polymérisation et donc de dépôt carboné à la surface des catalyseurs (Figure 10(a)).

Pour les catalyseurs monométalliques supportés sur oxydes mixtes TiO₂-x%CeO₂, les sites acides de Lewis permettent également la formation de catéchol mais le gain en CSO, avec la teneur en cérine, induit aussi la formation d'hydroquinone (Figures 10 (b) et 11(b)). Encore une fois, le ruthénium est précurseur de polymérisation / dépôt carboné par comparaison au platine.

Enfin, CeO₂ qui a peu de sites acides de Lewis mais une CSO élevée favorise la formation d'hydroquinone (Figs 10(c) et 11(c)).

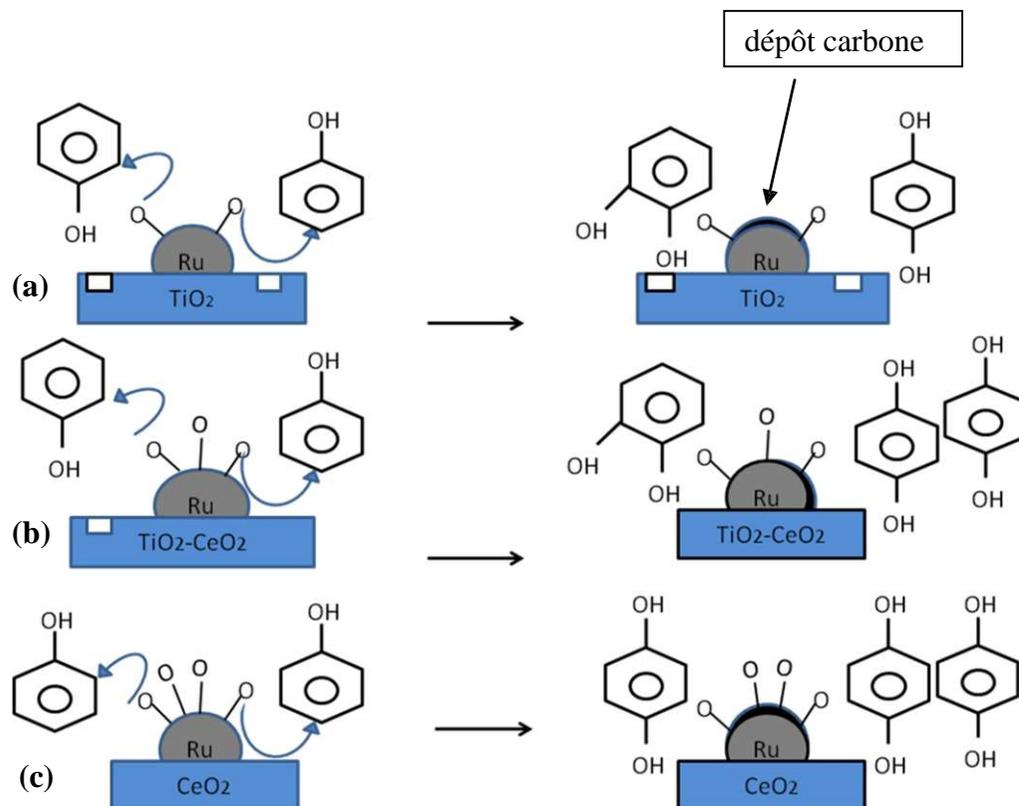


Figure 10 : Schéma des réactions privilégiées à la surface des catalyseurs à base de ruthénium, en fonction de la nature du support.

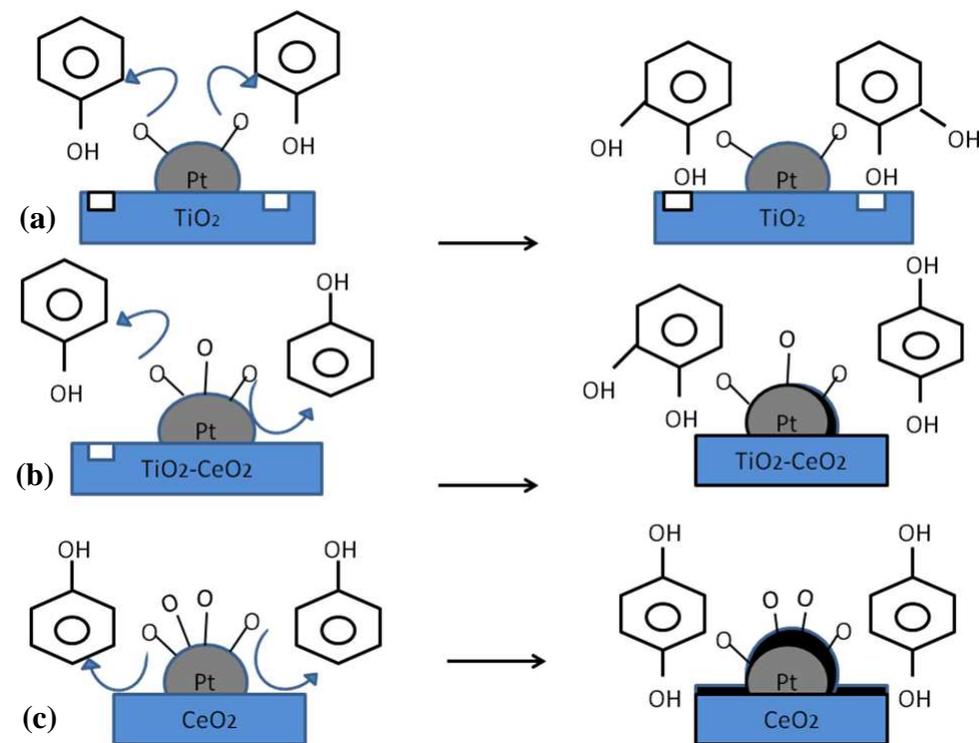


Figure 11 : Schéma des réactions privilégiées à la surface des catalyseurs à base de platine, en fonction de la nature du support.

La conclusion de cette étude peut être résumée par le schéma réactionnel simplifié donné sur la Figure 12, montrant qu'une forte capacité de stockage de l'oxygène induit des réactions de polymérisation et de dépôt carboné à la surface des matériaux, et que la présence de sites acides de Lewis est souhaitée afin d'orienter la réaction vers la formation de CO_2 .

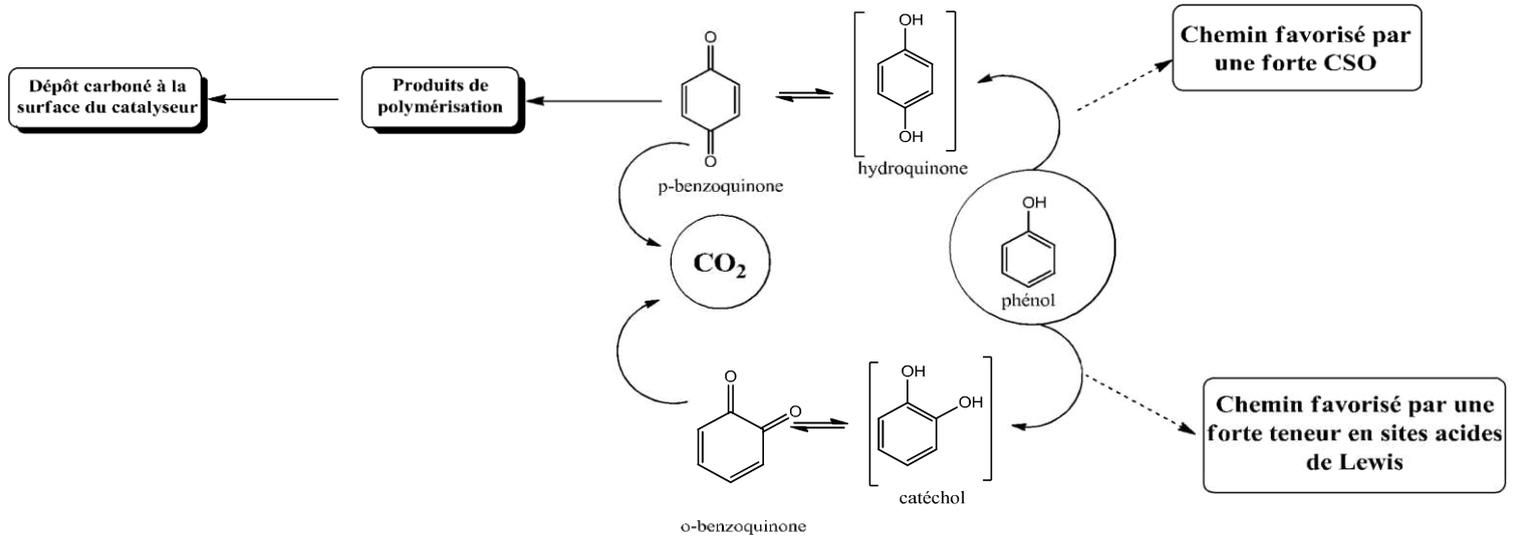


Figure 12 : Schéma réactionnel simplifié indiquant les chemins privilégiés en fonction de certaines propriétés des catalyseurs.

2.1 - Etude de la stabilité des catalyseurs

Après avoir évalué les performances des catalyseurs en oxydation voie humide du phénol, une analyse de leur structure après réaction apparaît utile. En effet, le comportement des catalyseurs pendant l'OVHC joue un rôle important, le succès de cette technique dépend de leur stabilité face aux conditions oxydantes et à l'acidité du milieu réactionnel. Les principales causes de désactivation des catalyseurs sont la lixiviation du métal, le frittage des particules métalliques et l'empoisonnement par des espèces carbonées fortement absorbées [1, 10]. Différentes techniques d'analyse ont été utilisées telles que l'ICP (inductive couple plasma), la chimisorption, l'analyse élémentaire, la microscopie électronique et la diffraction de rayons X (DRX).

2.1.1 Analyses ICP des solutions finales

Afin de mesurer le phénomène de lixiviation du métal, des mesures d'ICP ont été effectuées sur toutes les solutions en fin de réaction pour tous les catalyseurs.

Les concentrations en métaux sont en dessous du seuil de détection de l'appareillage (Tableau 1), à savoir une moyenne de 1,7 ppb pour le ruthénium et 9,25 ppb pour le platine.

Les catalyseurs présentent donc une bonne stabilité vis-à-vis de la lixiviation des métaux, ce qui permet de confirmer l'intérêt de leur utilisation en réaction d'OVHC, malgré leurs coûts élevés.

Tableau 1 : Limite de détection du ruthénium et du platine par ICP

Métal	Seuil de détection ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ru	8
Pt	30

2.1.2 Analyses par DRX

Une étude par DRX des catalyseurs après le test d'OVHC du phénol a été réalisée afin d'observer d'éventuels changements structuraux.

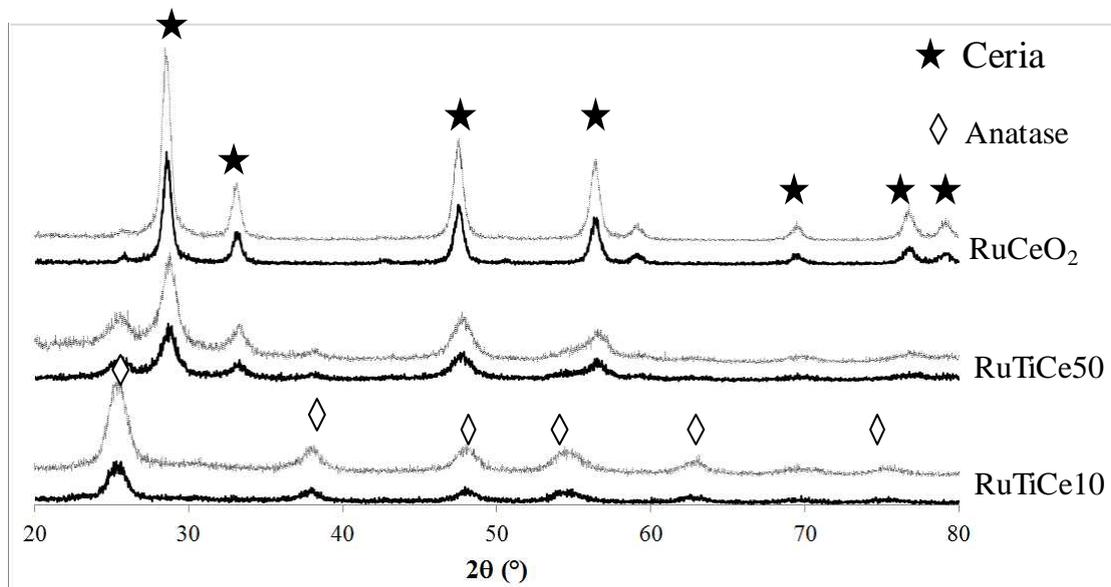


Figure 11- Diffractogrammes de catalyseurs (—) avant et (---) après réaction d'OVHC du phénol.

La comparaison des diffractogrammes avant et après réaction montre qu'il n'y a pas de modification importante. Trois exemples sont donnés sur la Figure 13, pour les catalyseurs RuCeO_2 , RuTiCe_{10} et RuTiCe_{50} .

Pour les deux séries de catalyseurs (Ru et Pt), aucune formation de phase rutil n'a été observée, ni dans le cas de l'oxyde simple TiO_2 ni dans le cas des oxydes mixtes. Seule la phase anatase est analysée. Ces résultats confirment la stabilité de l'oxyde de titane en phase aqueuse [11].

Il en est de même pour la cérine pour laquelle seule la structure fluorine est détectée. Les solutions solides, présentes sur les catalyseurs frais supportés sur TiCe_{50} et TiCe_{75} , le sont aussi après réaction.

Aucune espèce carbonatée, du type $\text{Ce}(\text{CO}_3)(\text{OH})$, n'a été détectée.

Ainsi, les supports des catalyseurs de cette étude, après une immersion de 3 heures dans un milieu réactionnel aqueux, à pH acide, à 160°C , sous 20 bar de pression, ne subissent pas de modification de phase.

2.1.3 Accessibilité métallique et microscopie électronique

L'accessibilité métallique a été mesurée pour la série de catalyseurs à base de platine, RuCeO_2 et RuTiO_2 , après 3 heures de réaction d'OVHC du phénol (Tableau 2).

Le premier constat est que les catalyseurs supportés sur l'oxyde simple TiO_2 et sur les oxydes mixtes faiblement chargés en cérine, à savoir PtTiCe_5 et PtTiCe_{10} , ont des accessibilités métalliques similaires avant et après réaction. L'observation de ces échantillons par microscopie électronique, dont des exemples sont donnés sur la Figure 14, confirme qu'il n'y a pas d'altération de la phase métallique.

D'autre part, après réaction, aucun dépôt de carbone significatif n'a pu être observé par MET sur les échantillons PtTiO_2 , PtTiCe_5 et PtTiCe_{10} , ce qui est en adéquation avec les résultats d'OVHC présentés précédemment (Figure 4 (d)).

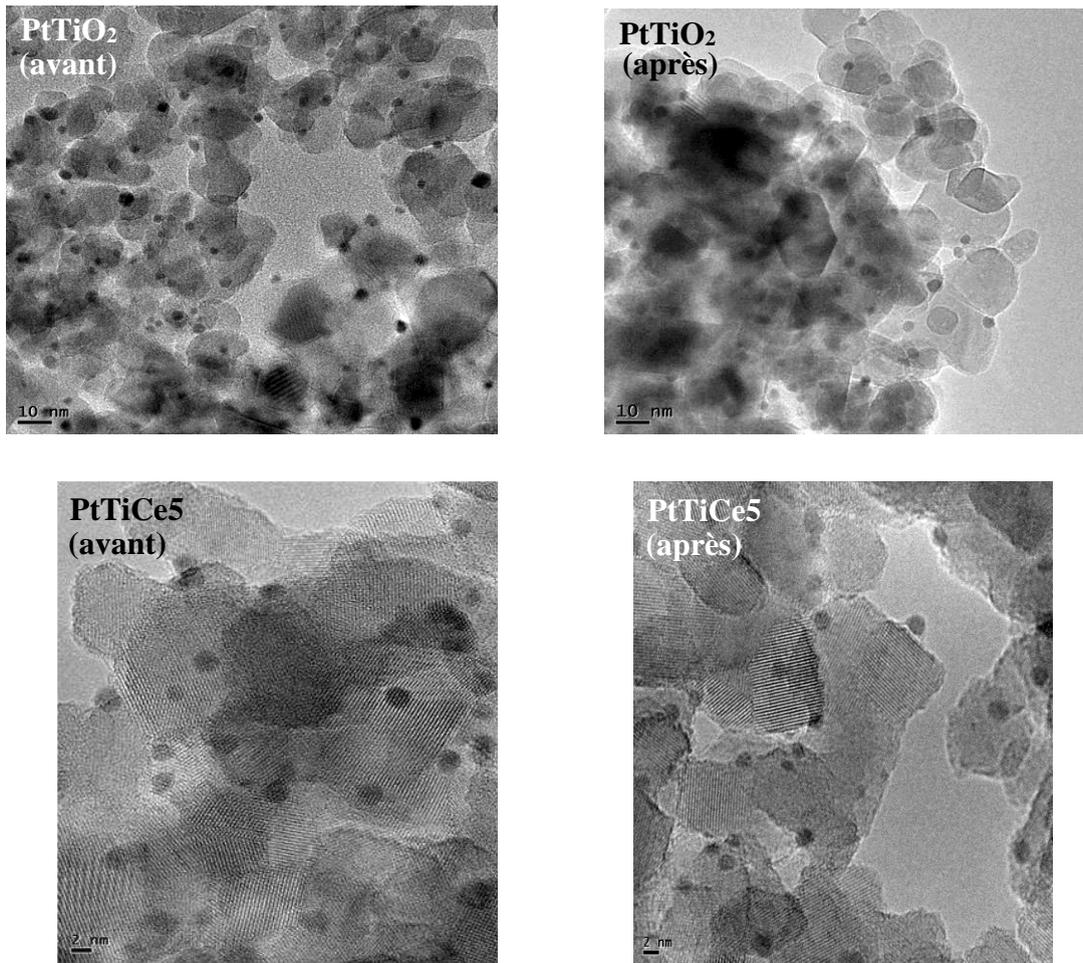


Figure 12 : Clichés de microscopie des catalyseurs PtTiO₂ et PtTiCe₅ avant et après 3 heures de réaction d’OVHC du phénol

En ce qui concerne les catalyseurs à base de platine avec des teneurs en cériine élevées, $25\% \leq \text{CeO}_2 \leq 100\%$, ainsi que RuCeO₂, une diminution importante de l’accessibilité métallique a lieu pendant le test catalytique. Ainsi, l’échantillon PtCeO₂ ne chimisorbe même plus l’hydrogène. La chute d’accessibilité peut provenir d’un frittage des particules métalliques et/ou du recouvrement des sites actifs par le dépôt carboné observé au cours de la réaction d’OVHC du phénol [paragraphe 1.2]. En effet, Hamoudi et al. ont mis en évidence que la déposition d’espèces organiques, si elle se faisait principalement sur le support, pouvait entraîner une diminution d’un facteur 5 de la quantité de métal de surface [12].

Tableau 2 : Accessibilité métallique de catalyseurs frais, après réaction d'OVHC et après un cycle de régénération.

Catalyseur	Dispersion avant réaction (%)	Dispersion après réaction (%)	Dispersion après traitement d'O ₂ (%)
PtTiO ₂	14	21	-
PtTiCe5	25	25	-
PtTiCe10	25	24	-
PtTiCe25	25	8	31
PtTiCe50	32	3	32
PtTiCe75	26	18	22
PtCeO ₂	17	0	17
RuCeO ₂	11	5	11
RuTiO ₂	21	19	-

Ces échantillons ont alors été traités en milieu oxydant afin d'éliminer par combustion l'éventuel dépôt carboné. Cette étape de régénération a été réalisée à 350°C dans de l'oxygène dilué de manière à (i) éviter toute surchauffe incontrôlée causée par l'exothermicité de la réaction de combustion et (ii) à prévenir toute perte de métal pouvant résulter de la formation d'oxyde volatil RuO₄, lorsque le ruthénium est employé comme phase active. Les accessibilités métalliques après ce traitement sont résumées dans le Tableau 2.

Tous les échantillons traités thermiquement en milieu oxydant récupèrent leur accessibilité métallique initiale. La chute d'accessibilité métallique constatée après réaction provient donc d'un dépôt carboné à la surface des échantillons et non d'un phénomène de frittage des particules. Damyanova [13] a montré que la cérine favorise la formation de l'oxyde PtO₂, qui est peu sensible au phénomène de frittage.

A titre exemple, la Figure 15 présente des clichés de microscopie électronique de PtCeO₂ avant et après réaction. L'analyse EDS indique que les zones grisées qui recouvrent l'échantillon après réaction est bien un dépôt carboné. Cette phase adsorbée se présente sous la forme d'une couche répartie de façon plutôt régulière à la surface des grains du catalyseur.

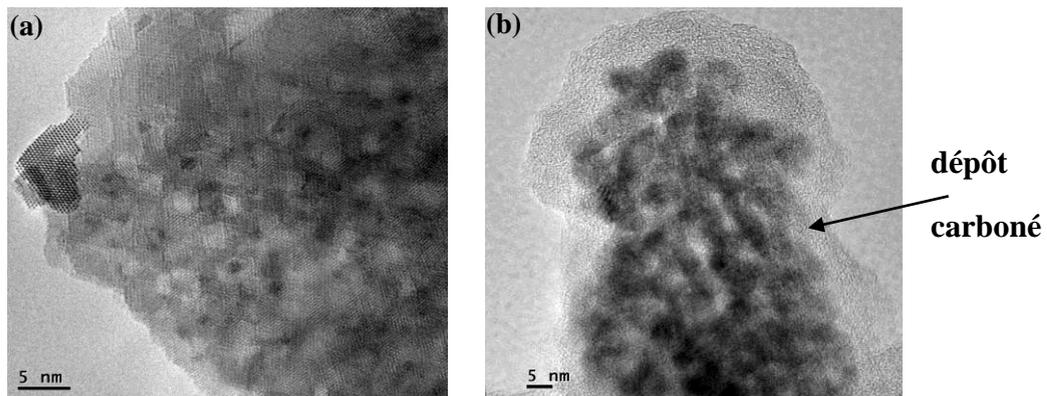


Figure 15 : Clichés de microscopie électronique du catalyseur PtCeO₂ (a) avant et (b) après 3 heures de réaction d'OVHC du phénol.

Les catalyseurs RuTiCex, avec $5 \leq x \leq 75$, pour lesquels l'accessibilité métallique n'a pas été déterminée par chimisorption après réaction, ont été analysés par microscopie électronique. Contrairement au platine, quelle que soit la teneur en cérium des échantillons, ils présentent tous un dépôt carboné à la surface, avec des zones plus ou moins dégagées où on peut constater que les particules de ruthénium n'ont pas fritté. La Figure 16 illustre ces observations pour RuTiCe10. Le cliché (a) montre sur la gauche des petites particules de ruthénium de 2-3 nm et sur la droite un amas d'espèces carbonées. Le cliché (b) révèle de grosses bulles de polymères. L'analyse de ces derniers par EDS est donnée sur la Figure 17.

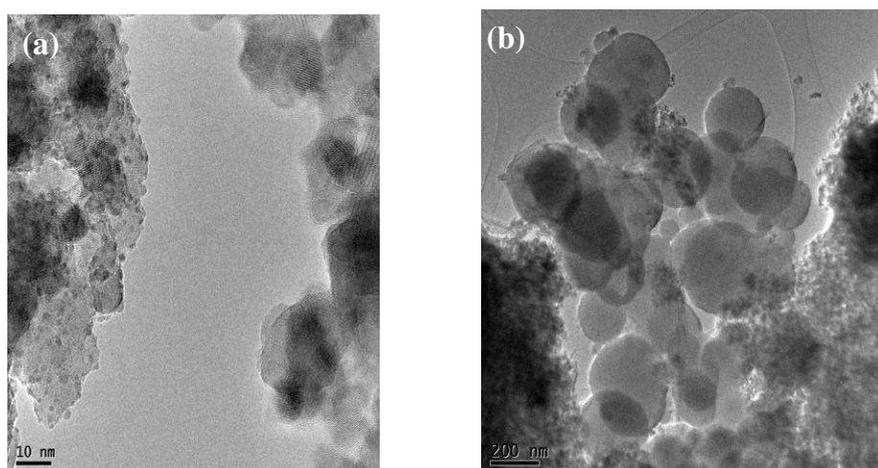


Figure 16 : Clichés de microscopie électronique du catalyseur RuTiCe10 après 3 heures de réaction d'OVHC du phénol.

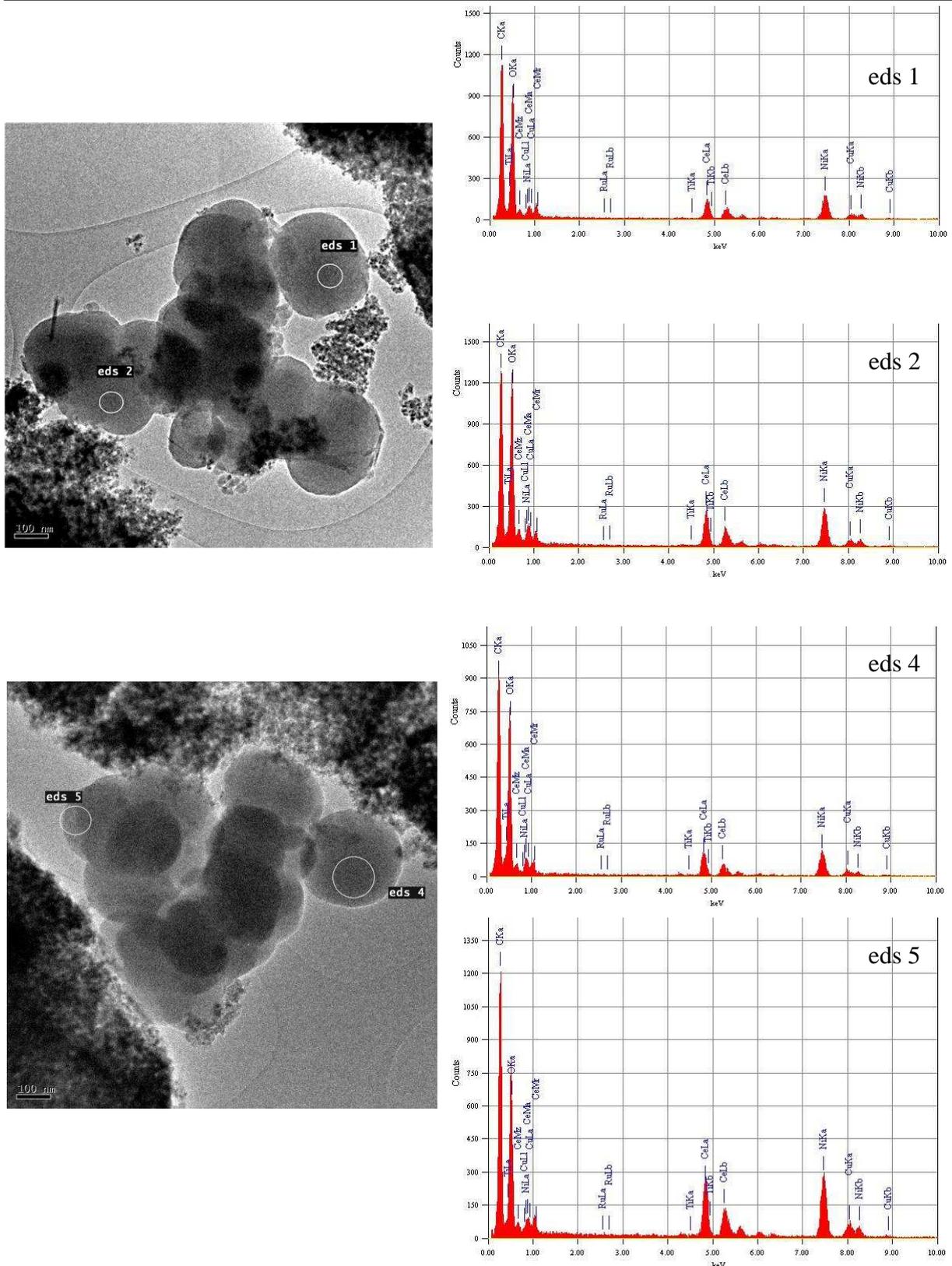


Figure 17 : Clichés de microscopie électronique et analyses EDS des polymères à la surface du catalyseur RuTiCe10 après 3 heures de réaction d’OVHC du phénol.

Les analyses EDS ont été réalisées de manière à éviter la détection du carbone appartenant à la membrane de la grille porte-échantillon. Ces analyses montrent bien la présence de carbone mais aussi celle d’oxygène, suggérant que les polymères sont oxygénés. Cette hypothèse est

confirmée dans le paragraphe suivant [paragraphe 2.2], par des analyses en CPG-SM.

D'autre part, il apparaît sur les analyses EDS que la présence de ces polymères semble liée à celle de la cérine, ce qui serait en accord avec les résultats d'OVHC.

En résumé, tous les catalyseurs apparaissent comme résistants au frittage des particules métalliques. En revanche, la présence de cérine ($\% \text{CeO}_2 \geq 25\%$ pour Pt et toute la gamme pour Ru), favorise le dépôt carboné à la surface des échantillons alors que le TiO_2 l'inhibe. L'association du ruthénium à la cérine amplifie ce phénomène. Ainsi, dans cette étude, les catalyseurs préconisés pour l'OVHC du phénol sont PtTiO_2 , PtTiCe5 et PtTiCe10 .

2.2 Analyse des polymères insolubles

Cette étude s'est concentrée sur la série de catalyseurs à base de platine. Les solutions finales, après 3 heures de réaction, ont tout d'abord été lyophilisées afin d'éliminer toutes les molécules d'eau. Les produits résiduels ont été pyrolysés et les molécules extraites analysées par CPG-SM.

Les chromatogrammes en phase gazeuse obtenus sont donnés sur la Figure 18. L'intensité des pics est très faible pour les échantillons PtTiO_2 , PtTiCe5 et PtTiCe10 , puis augmente avec la teneur en cérine des catalyseurs. Ces résultats sont en adéquation avec les conclusions précédentes sur l'OVHC du phénol (Figure 4), à savoir que la quantité de polymères en solution est intimement liée au pourcentage en cérine des échantillons de platine supporté.

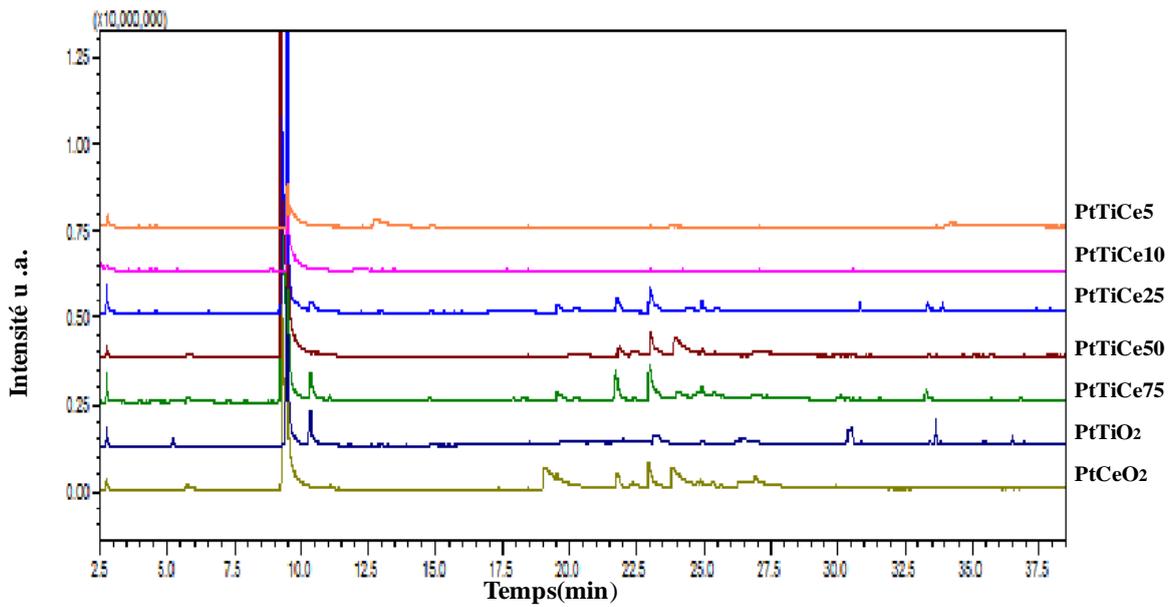


Figure 18 : Chromatogrammes en phase gazeuse des solutions résiduelles, lyophilisées et pyrolysées, obtenues pour les catalyseurs à base de platine supporté.

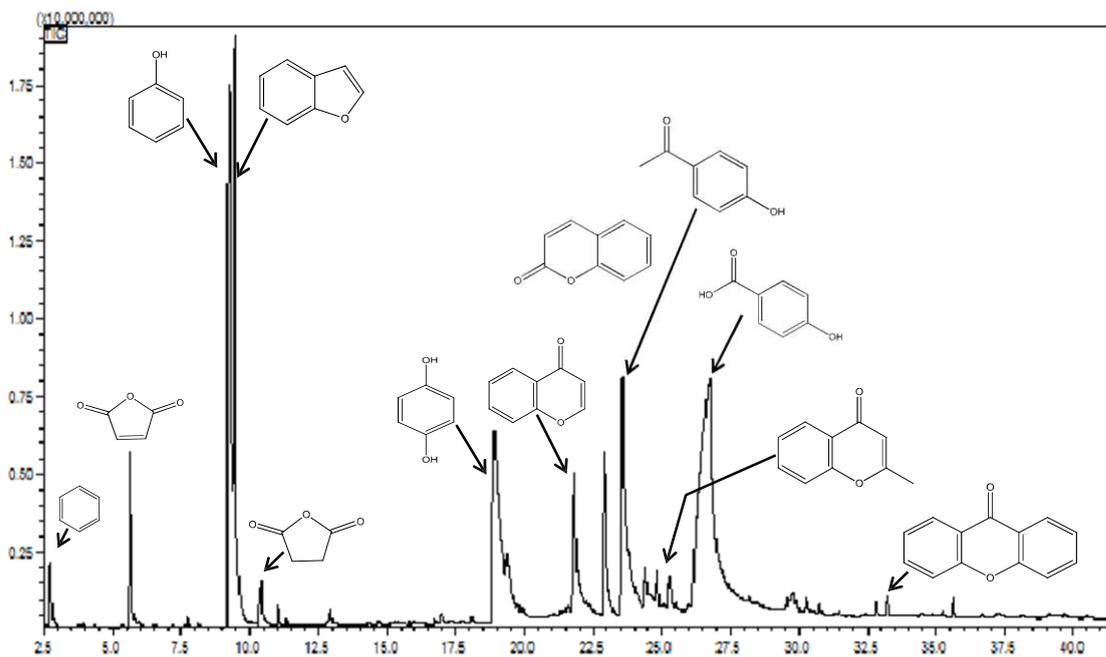
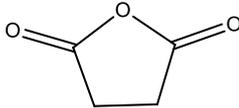
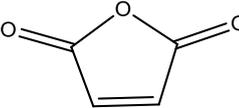
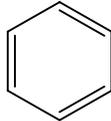
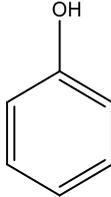


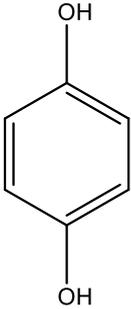
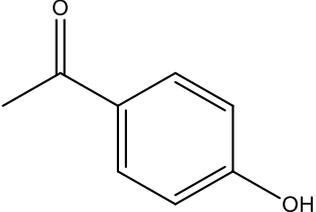
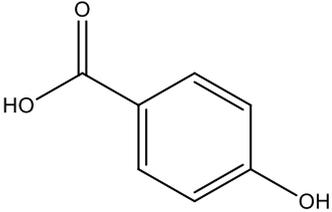
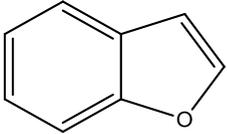
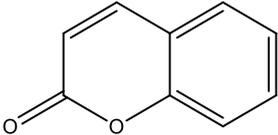
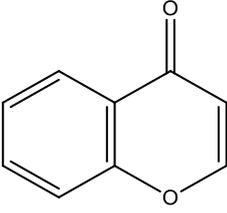
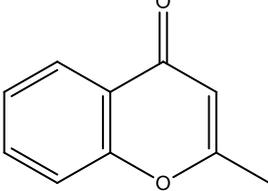
Figure 19 : Chromatogramme en phase gazeuse de la solution résiduelle, lyophilisée et pyrolysée, obtenue pour catalyseur PtCeO2.

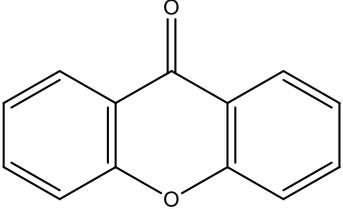
Les molécules extraites sont des composés aromatiques mono- et poly-cycliques et davantage oxygénés que le phénol (Figure 19 et Tableau 3). Ils possèdent des fonctions alcools, cétones et éthers. Les cycles aromatiques à six atomes de carbone, correspondant aux unités phénoliques condensées, sont liés entre eux par deux atomes de carbone. Des analyses des phases carbonées adsorbées ont été reportées dans la littérature et font également état de la présence de composés de type aromatique présentant des fonctions alcools, aldéhydes, cétones et éthers [14, 15].

Cependant, les analyses ayant été effectuées après une pyrolyse, certaines des molécules identifiées, comme le benzène, sont certainement des fragments de polymères de plus haut poids moléculaire. Hamoudi et al [15] ont démontré que la phase adsorbée résulte principalement de la condensation de 2 à 3 unités phénoliques. Cette conclusion est également appuyée par les résultats de Keav and coll [16].

Tableau 3 : Noms, masse molaire (M) et formules brutes et développées des molécules identifiées par CPG-SM.

Nom	M (g.mol ⁻¹)	Formule brute	Formule développée
anhydride succinique	100	C ₄ H ₄ O ₃	
anhydride maléique	98	C ₄ H ₂ O ₃	
benzène	78	C ₆ H ₆	
phénol	94	C ₆ H ₆ O	

hydroquinone	110	$C_6H_6O_2$	
4-hydroxy-acetophenone	136	$C_8H_8O_2$	
4-hydroxy-acide benzoïque	138	$C_7H_6O_3$	
benzofuran	118	C_8H_6O	
2H-1-benzo-pyran-2-one	146	$C_9H_6O_2$	
4H-chromén-4-one	146	$C_9H_6O_2$	
2-méthyl-4H-chromén-4-one	160	$C_{10}H_8O_2$	

9H-xanthén-9-one	196	$C_{13}H_8O_2$	
------------------	-----	----------------	--

L'identification de ces composés montre que l'OVHC du phénol peut conduire à des composés encore bien plus toxiques que le phénol lui-même (hydroquinone, xanthone,...). Heureusement des catalyseurs tels que $PtTiO_2$, $PtTiCe_5$ et $PtCe_{10}$ sont capables soit d'empêcher, soit de restreindre leur formation, soit de favoriser leur élimination.

Références bibliographiques

- [1] S. Keav, A. Martin, J. Barbier Jr., D. Duprez, *Catalysis Today*, 151 (2010) 143–147.
- [2] S. Nousir, S. Keav, J. Barbier Jr., M. Bensitel, R. Brahmi, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 723–731.
- [3] Z.P. Masende, B.F. Kuster, K. Ptasinski, F.J.J. Janssen, J.H. Katima, J. Schouten, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41 (2003) 247–267.
- [4] W.J. Fisher, *Water Research*, 5 (1971) 187–201.
- [5] S. Imamura, Y. Tonomura, M. Terada, T. Kitao, *Mizu Shori Gijutsu*, 20 (1979) 317–321.
- [6] A. Pintar, J. Levec, *Journal of Catalysis*, 135 (1992) 345–357.
- [7] A.P. Kulkarni, D.S. Muggli, *Applied Catalysis A: General*, 302 (2006) 274–282.
- [8] A.R. Gandhe, J.B. Fernandes, *Catalysis Communications*, 5 (2004) 89–94.
- [9] A.R. Gandhe, J.B. Fernandes, S. Varma, N.M. Gupta, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 238 (2005) 63–71.
- [10] M. Besson, J.-C. Beziat, B. Blanc, S. Durecu, P. Gallezot, in: F.V.M. Avelino Corma (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2000, pp. 1553–1558.
- [11] M. Balaraju, V. Rekha, B.L.A.P. Devi, R.B.N. Prasad, P.S.S. Prasad, N. Lingaiah, *Applied Catalysis A: General*, 384 (2010) 107–114.
- [12] S. Hamoudi, F. Larachi, A. Sayari, *Journal of Catalysis*, 177 (1998) 247–258. [13] S. Damyanova, J.M. Bueno, *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 135–150. [14] S.-K. Kim, S.-K. Ihm, *Top Catal*, 33 (2005) 171–179.
- [15] S. Hamoudi, F. Larachi, A. Adnot, A. Sayari, *Journal of Catalysis*, 185 (1999) 333–344.
- [16] S. Keav, A. Martin, J. Barbier Jr, D. Duprez, *Comptes Rendus Chimie*, 13 (2010) 508–514.

Chapitre V :
OVHC de l'acide acétique

1 Oxydation Voie Humide Catalysée de l'acide acétique sur catalyseurs à base de ruthénium et platine

Lors de son OVH, le phénol se voit en partie dégradé en acides carboxyliques, dont certains, à l'image de l'acide acétique, sont réfractaires à une oxydation plus poussée. Il était donc opportun, dans la suite de ce travail, d'évaluer les performances des catalyseurs préparés en OVHC de l'acide acétique.

Les tests catalytiques d'OVHC sur l'acide acétique ont été réalisés à 200°C et sous 20 bar de dioxygène. Afin d'évaluer le taux de conversion de l'acide acétique atteignable par oxydation thermique non catalysée, un essai à blanc (en absence de catalyseur) a été réalisé. Cette réaction a été également effectuée en présence de la cérine seule pour déterminer l'influence de la phase métallique sur le support. Quatorze catalyseurs à base de Pt ou de Ru déposés sur CeO₂, TiO₂ ou sur oxyde mixte TiO₂-CeO₂ ont alors été testés.

1.1 Test à blanc

La Figure 1 présente l'évolution du taux de minéralisation en fonction du temps obtenue pour le test à blanc et pour la cérine seule.

Sans catalyseur (test à blanc), l'acide acétique est converti en CO₂ au bout de trois heures de réaction à une hauteur de 5%, ce résultat montre que l'acide acétique est très réfractaire à l'oxydation.

En utilisant la cérine, on remarque que la valeur de la minéralisation atteint 9% après 3 heures, soit 4% de plus par rapport à l'oxydation effectuée à blanc. La cérine seule ne permet donc pas l'amélioration significative du taux de minéralisation.

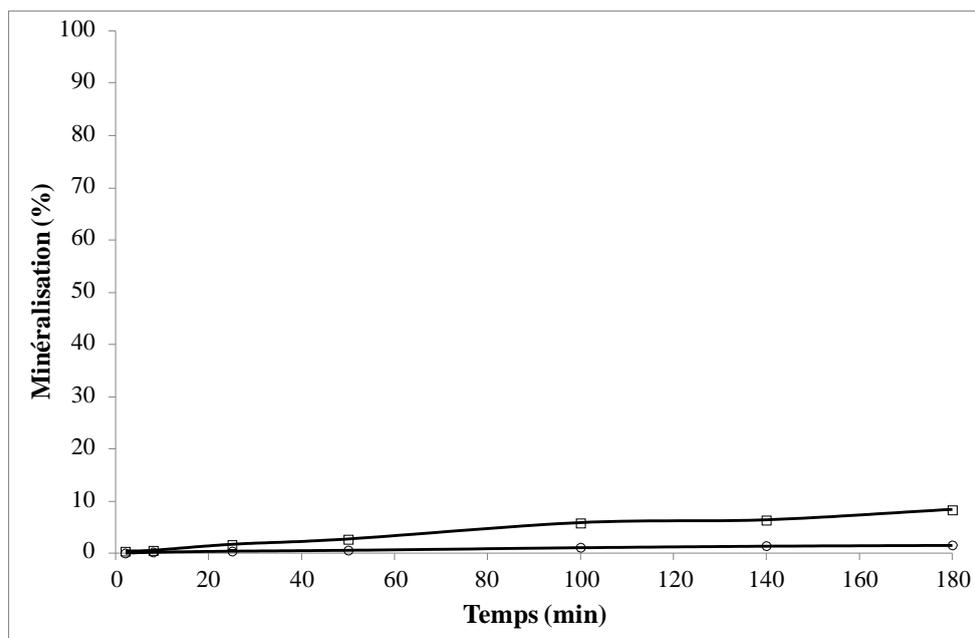


Figure 1 : Evolution de la minéralisation en fonction du temps pour le test à blanc (○) et pour la cérine (□).

1.2 Activité des catalyseurs métalliques à base de ruthénium et platine

1.2.1 Catalyseurs métalliques à base de ruthénium

Les courbes de conversion, et de minéralisation obtenues pour les catalyseurs à base de ruthénium sont présentées sur les Figures 2 et 3, respectivement.

Par comparaison au test sur cérine seule, il est évident que l'ajout de Ru améliore de façon significative les taux de minéralisation et de conversion de l'acide acétique. La conversion augmente pour tous les catalyseurs pendant les 180 minutes de réaction excepté pour le catalyseur RuTiO_2 (courbe en pointillées pour plus de clarté), dont la conversion se stabilise après 140 min.

Seul le catalyseur RuCeO_2 permet d'atteindre 100% de conversion après 3 heures de réaction. Néanmoins, RuTiCe75 permet également une bonne conversion ($\approx 84\%$). L'échantillon le moins actif est RuTiO_2 . La présence de cérine semble alors favoriser l'activation de l'acide acétique.

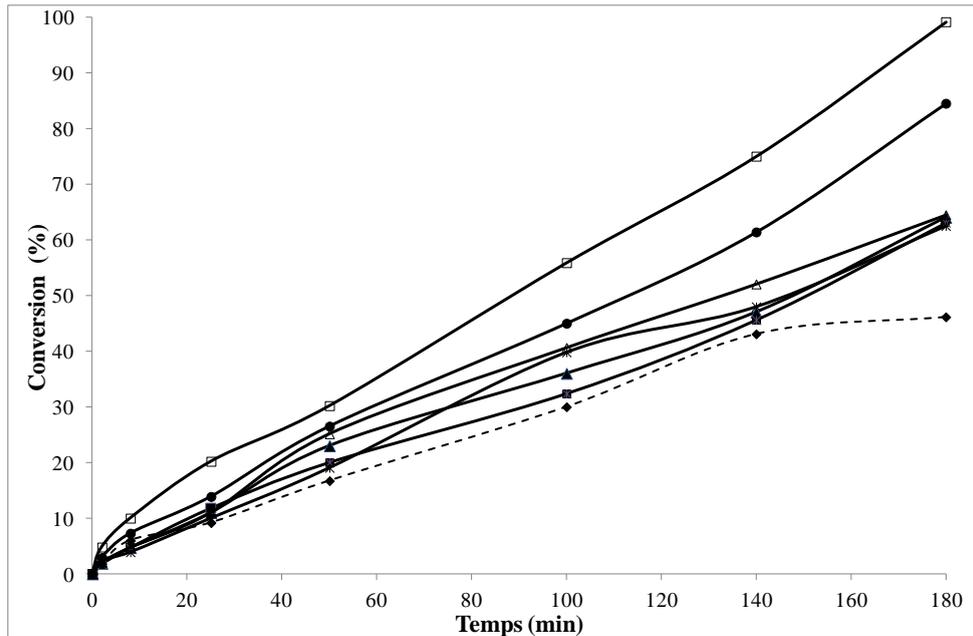


Figure 13 : Evolution de la conversion de l'acide acétique au cours du temps pour la série de catalyseurs à base de ruthénium : (◆) RuTiO₂ ; (■) RuTiCe5 ; (▲) RuTiCe10 ; (△) RuTiCe25 ; (*) RuTiCe50 ; (●) RuTiCe75 et (□) RuCeO₂.

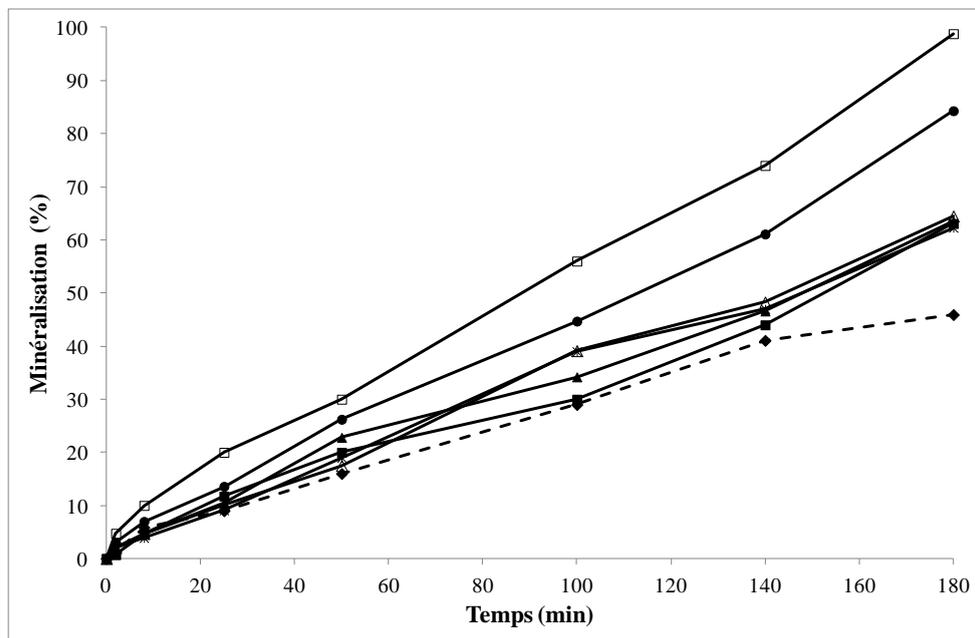


Figure 14 : Evolution de la minéralisation en fonction du temps de réaction pour la série de catalyseurs à base de ruthénium : (◆) RuTiO₂ ; (■) RuTiCe5 ; (▲) RuTiCe10 ; (△) RuTiCe25 ; (*) RuTiCe50 ; (●) RuTiCe75 et (□) RuCeO₂.

L'oxydation de l'acide acétique conduit uniquement au CO₂ et éventuellement à la formation de carbonates à la surface des oxydes [1]. Puisque les résultats de minéralisation,

présentés sur la Figure 3, sont quasi identiques à ceux de la conversion, ceci suggère qu'il y a peu de formation de carbonates pour ces catalyseurs. Cette hypothèse est vérifiée par l'analyse élémentaire des échantillons après 3 heures de réactions (Tableau 1). La Figure 3 montre que les performances de RuTiO₂ sont plutôt médiocres alors que RuCeO₂ est au contraire très performant, avec un taux de minéralisation atteignant 99%. La présence de cérine est primordiale pour l'obtention de CO₂, RuTiCe75 permet ainsi une minéralisation d'environ 84%.

Tableau 1 : Pourcentage de dépôt carboné à la surface des catalyseurs après 3 heures de réaction.

Support	% phase carbonée adsorbée à la surface des catalyseurs	
	à base Ru	à base Pt
TiO ₂	0,5	0,5
TiCe5	0,1	0,4
TiCe10	0,1	0,5
TiCe25	0,0	0,5
TiCe50	0,4	1,0
TiCe75	0,4	0,6
CeO ₂	0,5	0,3

1.2.2 Catalyseurs métalliques à base de platine

Les courbes de conversion (Figure 4) et de minéralisation (Figure 5), obtenues pour les catalyseurs à base de platine, sont à nouveau quasi identiques, ce qui est en accord avec les très faibles dépôts carbonés des échantillons analysés après 3 heures de réaction.

Les taux de conversion et de minéralisation obtenus avec les catalyseurs à base de platine sont très faibles par comparaison avec le ruthénium. Les catalyseurs chargés à 10, 25 et 75% de cérine sont similaires et présentent des taux de conversion/minéralisation, à 180 minutes, aux alentours de 25%. PtTiO₂ et PtTiCe5 sont semblables et présentent les moins bonnes performances avec environ 15% de conversion/minéralisation au bout de 3 heures de réaction. Quant à PtTiCe50, il se démarque nettement de la série et présente 38% de conversion/minéralisation en fin de réaction.

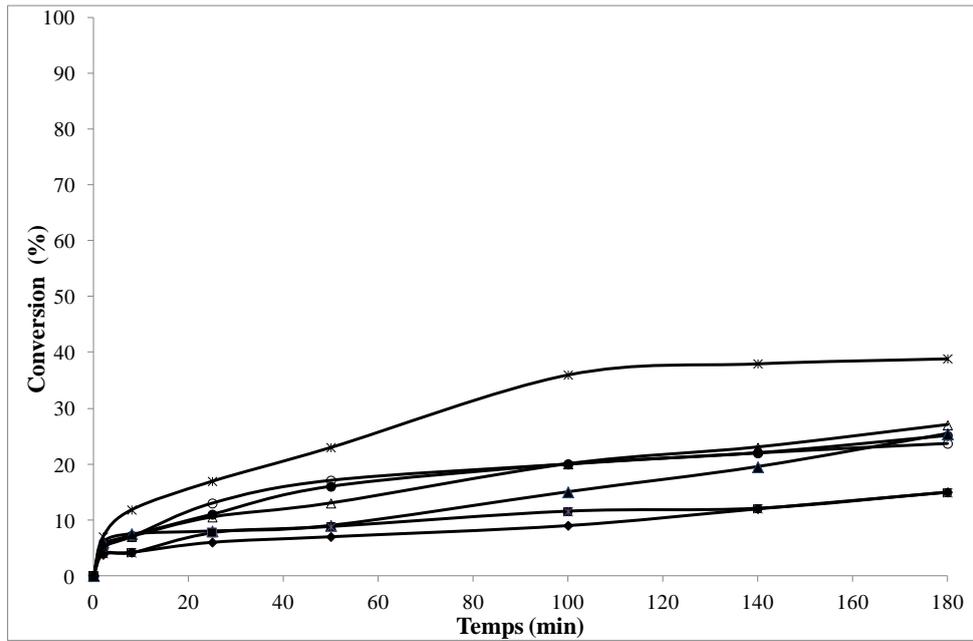


Figure 15 : Evolution de la conversion de l'acide acétique au cours du temps pour la série de catalyseurs à base de ruthénium : (◆) PtTiO₂ ; (■) PtTiCe5 ; (▲) PtTiCe10 ; (△) PtTiCe25 ; (*) PtTiCe50 ; (●) PtTiCe75 et (□) PtCeO₂.

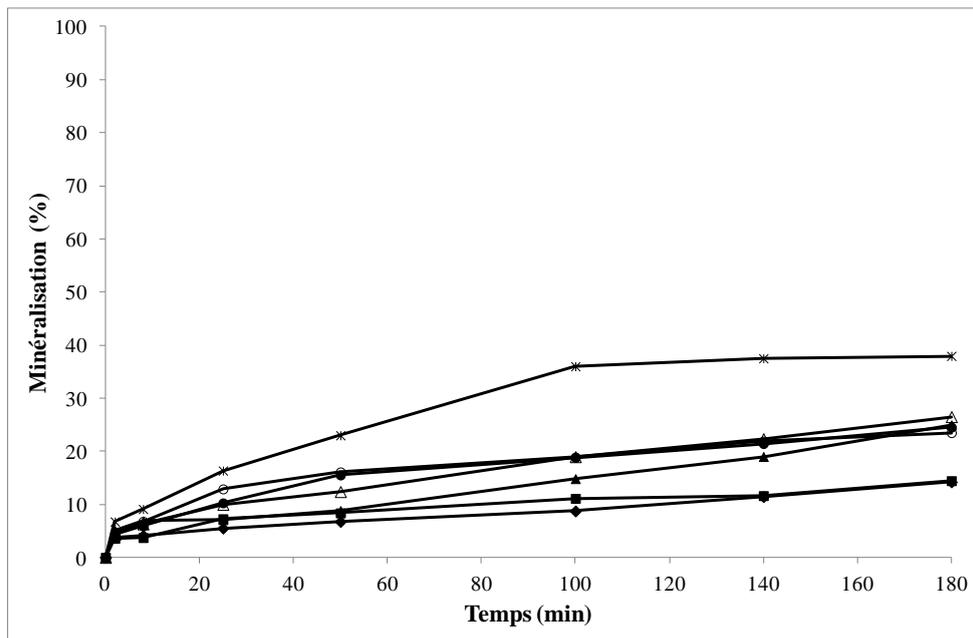


Figure 16 : Evolution de la minéralisation en fonction du temps de réaction pour la série de catalyseurs à base de ruthénium : (◆) PtTiO₂ ; (■) PtTiCe5 ; (▲) PtTiCe10 ; (△) PtTiCe25 ; (*) PtTiCe50 ; (●) PtTiCe75 et (□) PtCeO₂.

1.3 Discussion sur les catalyseurs métalliques à base de ruthénium et de platine

Il est intéressant de constater que pour une teneur en cérine donnée, comprise entre 0 et 50%, les vitesses intrinsèques de réaction (nombre de rotation) sont similaires pour les deux métaux (Figure 6). Pour un support donné, dans cette gamme de teneur en cérine, les sites métalliques travaillent de la même manière, quelle que soit la nature du métal. Pour l'OVHC de l'acide acétique, pour ces catalyseurs, le schéma réactionnel ne serait donc pas gouverné par la nature du métal.

Le ruthénium est beaucoup plus actif que le platine lors que ceux-ci sont déposés sur cérine seule. La dispersion du ruthénium sur TiCe75 n'ayant pas pu être déterminée (pour cause de grande hétérogénéité des particules, chapitre III, paragraphe 3.3), le nombre de rotation est alors inconnu pour cet échantillon. Néanmoins on peut légitimement supposer, d'après les résultats précédents, que celui-ci présente une activité supérieure à son homologue à base de platine.

Il est, important de noter que les nombres de rotations sont déterminés au temps initial de la réaction. Cela implique que cette comparaison ne tient pas compte des éventuels phénomènes de carbonatation [2], qui affectent peut-être différemment chacun des deux métaux.

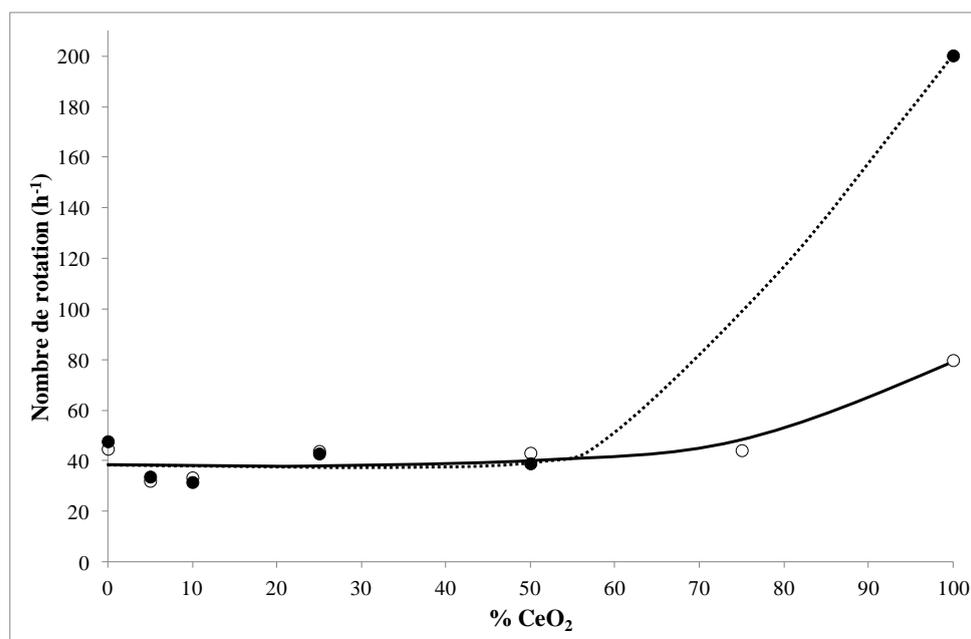


Figure 17 : Influence de la teneur en cérine sur le nombre de rotation pour les catalyseurs à base de ruthénium (●) et à base de platine (○).

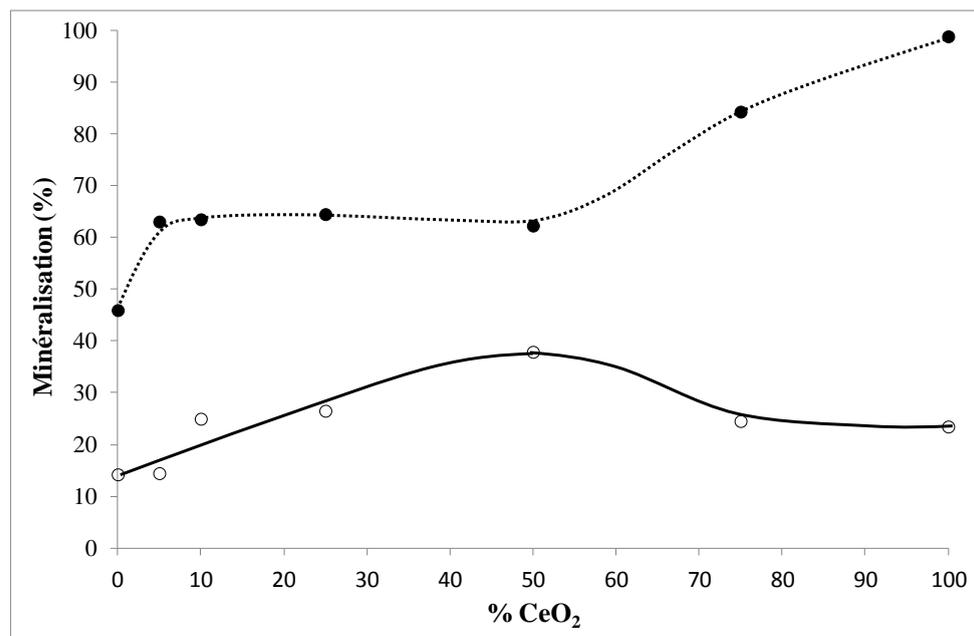


Figure 18 : Influence de la teneur en cérine sur la minéralisation, après 3 heures de réaction, pour les catalyseurs à base de ruthénium (●) et à base de platine (○).

La Figure 7 montre clairement que l'addition de cérine au platine supporté sur titane est favorable à la formation de CO₂, avec un optimum pour une teneur en CeO₂ égale à 50%. Les propriétés en termes de minéralisation des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur oxyde mixte avec $5\% \leq \text{CeO}_2 \leq 50\%$ varient très peu et sont beaucoup moins performants que l'oxyde simple RuCeO₂ et que le catalyseur fortement chargé en cérine RuTiCe75. Néanmoins, tous les catalyseurs à base de ruthénium présentent des taux de minéralisation supérieurs à celui obtenu pour RuTiO₂.

Sur la base de ces résultats, le ruthénium semble alors constituer le meilleur choix de phase active pour l'OVHC de l'acide acétique puisqu'il présente, quel que soit le support, des taux de minéralisation supérieurs à ceux du platine.

Afin d'établir si les valeurs de CSO des matériaux ont un impact sur la minéralisation, le graphe « Minéralisation = f(CSO) » est donné sur la Figure 8, pour tous les catalyseurs. Concernant les échantillons à base de platine, il apparaît que la minéralisation augmente quasi linéairement avec la capacité de stockage des matériaux. En revanche, celle du ruthénium est peu impactée sur une large gamme de CSO comprise entre 120 et 745 $\mu\text{mol}_\text{O} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cata}}$. Néanmoins, dans cette gamme de CSO, deux points sont totalement excentrés de la courbe de la série Ru/TiO₂-x%CeO₂ et correspondent à RuTiCe75 (683 $\mu\text{mol}_\text{O} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cata}}$) et RuCeO₂ (634 $\mu\text{mol}_\text{O} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cata}}$).

La différence de comportement observée entre le platine et le ruthénium pourrait s'expliquer par le fait que le ruthénium étant moins noble que le platine s'oxyde plus facilement. Il est alors possible d'envisager la formation à la surface du ruthénium d'un oxyde de type RuO_2 et que celui-ci puisse fournir une partie de l'oxygène nécessaire à la réaction. Le ruthénium serait en quelque sorte « auto-suffisant » pour les supports oxyde mixte avec $5\% \leq \text{CeO}_2 \leq 50\%$. Par ailleurs, ces supports ont peut-être des vitesses de transfert d'oxygène peu différentes d'où très peu d'impact sur le ruthénium. Il est probable que ces vitesses soient bien plus importantes pour TiCe75 et CeO_2 , d'où un impact prononcé sur les performances du ruthénium.

Au contraire, le transfert d'oxygène du support vers le métal est primordial dans le cas du platine pour l'oxydation de l'acide acétique. Le platine, davantage résistant à l'oxydation serait sensible à la fois à la capacité de stockage de l'oxygène et à la vitesse de transfert de celui-ci.

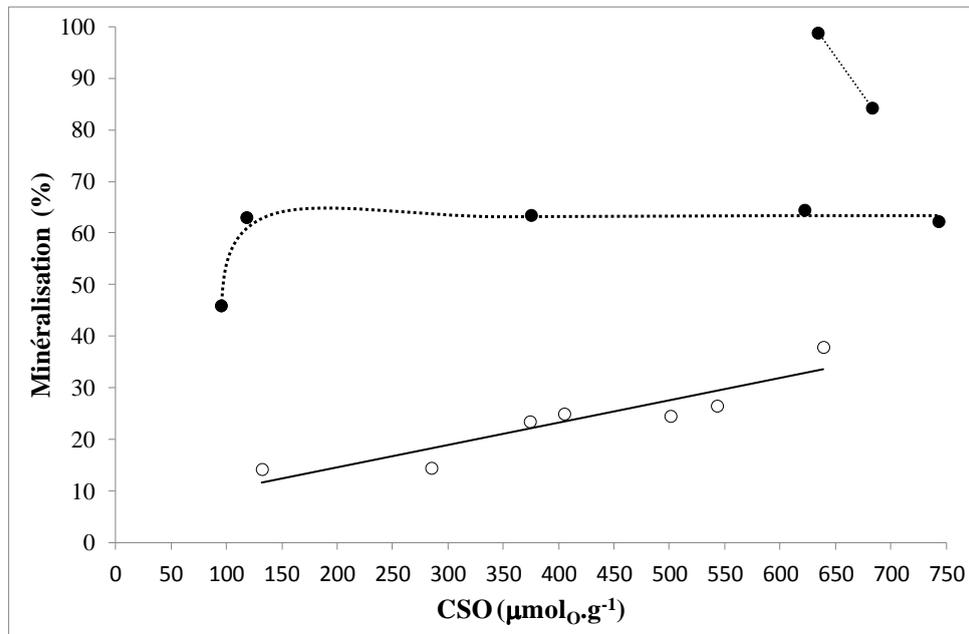


Figure 19 : Influence de la capacité de stockage de l'oxygène (CSO) des matériaux sur la minéralisation : catalyseurs à base de ruthénium (●) et à base de platine (○).

2 Caractérisation des catalyseurs après OVHC de l'acide acétique

Mikulova and coll. [1] ont démontré la formation d'espèces carbonatées à la surface des supports oxydes lors de la réaction d'OVHC de l'acide acétique. Des analyses infrarouges ont alors été effectuées sur différents catalyseurs avant et après réaction afin de déterminer si tel est le cas dans ce travail.

La Figure 8 illustre les modifications chimiques de la surface des catalyseurs RuTiO₂, RuTiCe50, RuCeO₂, PtTiO₂, PtTiCe50 et PtCeO₂, induites par la réaction d'oxydation de l'acide acétique. Un agrandissement a été effectué entre 1200 et 1800 cm⁻¹ de manière à visualiser les bandes les plus intenses.

Comparaison des catalyseurs frais :

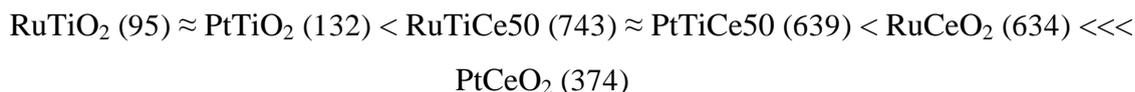
Les espèces carbonatées observées (Figures 9(a) et 9(b)) sont essentiellement monodentés ($\nu_{\text{CO}} = 1530$ et 1350 cm⁻¹) et bidentés ($\nu_{\text{CO}} = 1580$ et 1310 cm⁻¹) [3, 4]. La présence d'eau est nette à environ 1630 cm⁻¹ [5].

Pour les deux métaux nobles, Ru et Pt, les supports TiO₂ et TiCe50 ne présentent pas ou peu de carbonates contrairement à CeO₂. D'autre part, l'intensité des bandes est beaucoup plus importante pour PtCeO₂, par comparaison avec RuCeO₂.

La nature et les proportions des espèces carbonatées présentes avant la réaction d'OVHC de l'acide acétique dépendent essentiellement du mode de préparation des catalyseurs et des propriétés basiques des supports [6]. En effet, pour un même métal, l'intensité des bandes varie dans le même sens que la basicité des supports, à savoir : TiO₂ < TiCe50 < CeO₂. Et les différences observées entre les intensités des différentes espèces carbonatées en fonction de la nature du métal, plus exactement entre PtCeO₂ et RuCeO₂, peut très bien s'expliquer par le mode de préparation des catalyseurs, et plus précisément par la valeur du pH de la solution du sel précurseur, à savoir proche de 1 pour RuCl₃ et de 12 pour Pt(NH₃)₄(OH)₂. Une explication similaire a également été reportée dans la littérature [7].

Comparaison des catalyseurs après réaction :

Bien que la valeur du pH du milieu réactionnel lors de l'OVHC de l'acide acétique soit vers 3-4, la carbonatation peut intervenir de part les propriétés basiques des oxydes [8, 1]. En fait, pour tous les catalyseurs, après réaction, des espèces de carbonates polydentés apparaissent à $\nu_{\text{CO}} \approx 1430 \text{ cm}^{-1}$. Le classement des catalyseurs en fonction de l'intensité de cette bande est donné ci-après, avec entre parenthèse les valeurs de CSO, en $\mu\text{mol}_0.\text{g}^{-1}$:



La carbonatation apparaît comme maximale pour le catalyseur PtCeO₂.

Il apparaît que les supports contenant du titane sont affectés de la manière pour les deux métaux nobles. En revanche, pour la cérine seule, le platine favorise le phénomène de carbonatation du support.

Mikulova et coll. ont montré que les fortes capacités de stockage d'oxygène étaient responsables du phénomène d'empoisonnement des catalyseurs par les espèces CO₃²⁻ [1]. Ceci pourrait expliquer l'augmentation de la proportion en carbonates entre TiO₂ et TiCe50 mais nullement pour CeO₂. Dans cette étude, PtCeO₂ conduit au taux de carbonatation le plus élevé de la série alors qu'il présente la CSO la plus faible. Une autre propriété entre alors en jeu : la basicité du support, connue pour favoriser la formation de carbonates [6].

Les propriétés des catalyseurs dépendent donc à la fois des CSO des matériaux et des propriétés acido-basiques de ceux-ci, l'une pouvant prendre le pas sur l'autre. Il est donc difficile de dresser ici une corrélation avec les performances catalytiques pour l'oxydation de l'acide acétique.

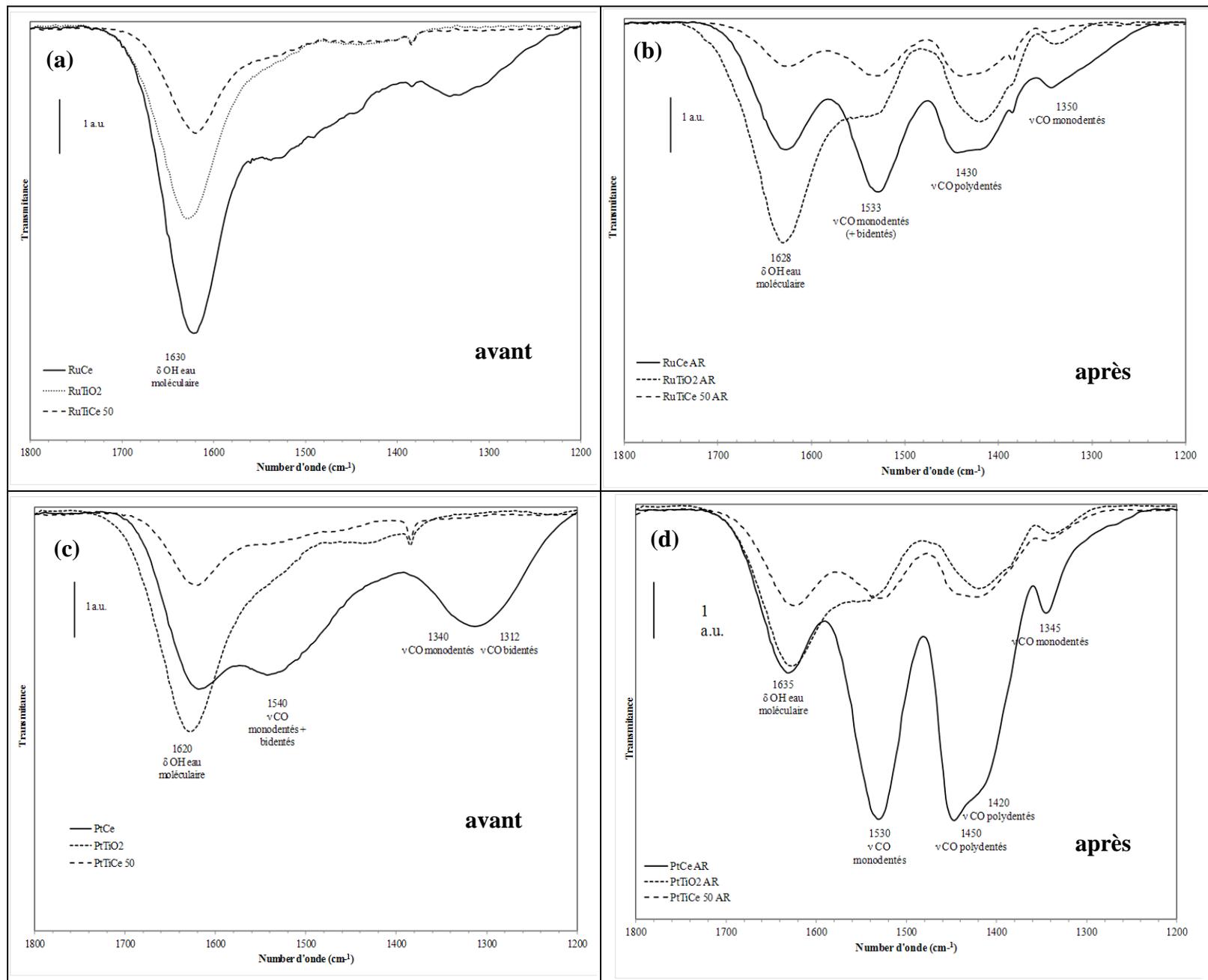


Figure 9 : Spectres IR des catalyseurs avant et après réaction d'OVHC de l'acide acétique : (a) et (b) pour les matériaux à base de ruthénium : (c) et (d) pour ceux à base de platine.

Références bibliographiques

- [1] J. Mikulová, J. Barbier Jr., S. Rossignol, D. Mesnard, D. Duprez, C. Kappenstein, *Journal of Catalysis*, 251 (2007) 172–181.
- [2] J. Mikulová, S. Rossignol, J. Barbier Jr., D. Mesnard, C. Kappenstein, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (2007) 1–10.
- [3] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, *Catalysis Today*, 50 (1999) 207–225.
- [4] O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl, *Journal of Catalysis*, 237 (2006) 1–16.
- [5] Y. Sato, M. Koizumi, T. Miyao, S. Naito, *Catalysis Today*, 111 (2006) 164–170.
- [6] Z.P. Masende, B.F. Kuster, K. Ptasinski, F.J.J. Janssen, J.H. Katima, J. Schouten *Applied Catalysis B: Environmental*, 41 (2003) 247–267.
- [7] J. Mikulová, Thèse de l'Université de Poitiers (2007).
- [8] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 9429–9438.

Conclusion générale

Ce travail de thèse était consacré à l'étude de l'influence de la teneur en CeO_2 sur les propriétés catalytiques, en oxydation voie humide catalysée du phénol et de l'acide acétique, de catalyseurs $\text{Ru}/\text{TiO}_2\text{-x}\%\text{CeO}_2$ et $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-x}\%\text{CeO}_2$.

Une série d'oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-x}\%\text{CeO}_2$ ($x = 5, 10, 25, 50, 75$) a été préparée par voie sol-gel. L'ajout d'une faible quantité de cérine à TiO_2 se traduit par une forte augmentation de la surface spécifique, ce qui peut s'expliquer par la formation d'oxydes mixtes $\text{Ti}_x\text{Ce}_y\text{O}_2$. Cette hypothèse est d'ailleurs étayée par les analyses DRX où un décalage des raies de la cérine est observé ainsi qu'une diminution du paramètre de maille. Pour la suite de l'étude, afin de s'affranchir de l'influence de la surface spécifique sur les réactions d'OVHC, les supports ont été calcinés à différentes températures de manière à ce que la surface soit similaire pour tous les matériaux.

Les catalyseurs monométalliques ont été préparés par imprégnation à forte adsorption électrostatique. Les matériaux résultants, à base de ruthénium et de platine sur oxydes mixtes, à l'exception de RuTiCe75 , présentent des particules métalliques réparties de façon homogène sur le support et sont similaires en taille (3-4 nm). De manière générale, comme escompté, les capacités de stockage de l'oxygène des catalyseurs sont amplifiées par la présence de cérine et également par la présence d'une phase métallique dispersée. D'autre part, il apparaît que l'oxyde de titane maintient le ruthénium et le platine sous une forme plus réduite que la cérine. La réduction de la cérine est également favorisée par le titane, phénomène d'autant plus marqué en présence de ruthénium. Pour finir sur la caractérisation des catalyseurs, il est important de noter que le nombre total de sites acides de Lewis est comparable pour la série $\text{Ru} / \text{TiO}_2\text{-x}\%\text{CeO}_2$ alors qu'il diminue (excepté pour PtTiCe50) avec le pourcentage en cérine pour la série $\text{Pt} / \text{TiO}_2\text{-x}\%\text{CeO}_2$.

Pour l'oxydation du phénol, à teneur en cérine identique, les catalyseurs à base de platine sont plus performants que ceux à base de ruthénium. Ainsi, pour une même teneur en cérine, la série de catalyseurs à base de ruthénium présente toujours une phase carbonée (dépôt en surface + polymères en solution) plus conséquente que celle de platine. Néanmoins, bien que le ruthénium favorise ce phénomène, c'est l'activité du platine qui en est la plus impactée. La première conclusion résultant de cette observation est que des propriétés de stockage de l'oxygène importantes, puisqu'elles favorisent la formation de polymères en solution et le dépôt d'espèces carbonées, sont à l'origine d'une limitation de la formation de CO_2 . En revanche, il apparaît que les sites acides de Lewis des catalyseurs permettent de minimiser la

formation de polymères et donc également le dépôt carboné. En effet, ils permettent l'adsorption de la liaison hydroxyle du phénol par le doublet libre d'électrons de l'oxygène, d'où l'oxydation en ortho du phénol conduisant alors au catéchol puis au CO₂. Ce constat est d'autant plus visible sur la série Pt / TiO₂-x%CeO₂.

En résumé, pour l'OVHC du phénol, il faut éviter les catalyseurs à forte capacité de stockage de l'oxygène car cela induit des réactions de polymérisation et de dépôt carboné à la surface des matériaux, et privilégier la présence de sites acides de Lewis afin d'orienter la réaction vers la formation de CO₂. Sur la base de ces conclusions, le meilleur candidat à l'oxydation du phénol, dans nos conditions expérimentales, est le catalyseur Pt/TiO₂.

Pour l'oxydation de l'acide acétique, l'addition de cérine au platine supporté sur titane est favorable à la formation de CO₂, avec un optimum pour une teneur en CeO₂ égale à 50%. Il apparaît alors, pour le platine, que la minéralisation augmente quasi linéairement avec la capacité de stockage des matériaux. En revanche, celle du ruthénium est peu impactée. Les propriétés en termes de minéralisation des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur oxyde mixte avec $5\% \leq \text{CeO}_2 \leq 50\%$ varient très peu et sont beaucoup moins performants que l'oxyde simple RuCeO₂ et que le catalyseur fortement chargé en cérine RuTiCe75. Néanmoins, tous les catalyseurs à base de ruthénium présentent des taux de minéralisation supérieurs à ceux obtenus pour leurs homologues à base de platine. Le meilleur candidat à l'oxydation de l'acide acétique, dans nos conditions expérimentales, est le catalyseur Ru/CeO₂.

Il n'y a pas de corrélation claire entre les performances catalytiques, les valeurs de CSO des matériaux et les propriétés acido-basiques de ceux-ci. Cependant, il est évident que le transfert d'oxygène du support vers le métal est primordial dans le cas du platine pour l'oxydation de l'acide acétique alors que le ruthénium y est beaucoup moins sensible. L'hypothèse suivante a été formulée : la formation, à la surface du ruthénium, d'un oxyde de type RuO₂ fournissant une partie de l'oxygène nécessaire à la réaction.

En conclusion sur les séries de catalyseurs Ru/TiO₂-x%CeO₂ et Pt/TiO₂-x%CeO₂ : le platine est le meilleur choix de phase active pour l'OVHC du phénol car le ruthénium favorise la formation de polymères en solution et un dépôt carboné à la surface des matériaux. A l'inverse, le ruthénium est le métal de choix pour l'OVHC de l'acide acétique car le platine nécessite un transfert d'oxygène important de la part du support.

Résumé

Parmi les différents procédés chimiques, l'Oxydation en Voie Humide Catalysée (OVHC) apparaît comme une technique de choix pour le traitement des eaux usées à forte teneur en composés toxiques et peu biodégradables. Ce procédé, sous pression, est limité par la faible solubilité de l'oxygène. L'étape cruciale de la réaction est alors le transfert de l'oxygène jusqu'à la particule métallique via le support. Les phénomènes régissant ce transfert sont la composition des supports oxydes et l'interaction métal/support. L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la teneur en CeO_2 , connue pour ses propriétés de transfert et de stockage d'oxygène, sur les propriétés de catalyseurs $\text{Ru/TiO}_2\text{-x\%CeO}_2$ et $\text{Pt/TiO}_2\text{-x\%CeO}_2$ en oxydation voie humide catalysée du phénol et de l'acide acétique.

L'addition de cérine améliore les propriétés de stockage de l'oxygène des matériaux mais favorise (i) pour l'OVHC du phénol, la formation de polymères insolubles en solution et le dépôt d'espèces carbonées sur la surface catalytique, (ii) pour l'OVHC de l'acide acétique une carbonatation des supports. Il en résulte, dans les deux cas, une perte d'activité par blocage des sites catalytiques. Le platine s'avère plus actif que le ruthénium pour l'OVHC du phénol alors que l'inverse est observé dans le cas de l'acide acétique.

Mots-clés :

Oxydation Voie Humide Catalysée, Catalyseurs supportés, Métaux nobles, Phénol, Acide acétique.

Abstract

Among the different chemical processes, catalytic wet air oxidation (CWAO) appears to be a promising process for the treatment of wastewater containing high levels of toxic and poorly biodegradable compounds. This over pressure process is limited by the low oxygen solubility. The limiting step of reaction is the oxygen transfer to the metal particle through the support. Phenomena governing this transfer are the oxide support composition and the metal/support interaction. The objective of this work is to study the influence of the CeO_2 content, known for its oxygen transfer and storage capacity, over the catalytic properties of $\text{Ru/TiO}_2\text{-x\%CeO}_2$ and $\text{Pt/TiO}_2\text{-x\%CeO}_2$ for catalytic wet air oxidation of phenol and acetic acid. The addition of ceria improves the oxygen storage capacity of materials but it enhances i) for CWAO of phenol, the formation of insoluble polymers in solution and the deposition of carbonaceous species on the catalytic surface, ii) for CWAO of acetic acid, the formation of carbonates on the support. In both cases an activity lost is due to the blocking of catalytic sites. Platinum is more active than ruthenium for CWAO of phenol while the opposite is observed in the case of acetic acid.

Keywords:

Catalytic Wet Air Oxidation, Supported catalysts, Noble Metals, Phenol, Acetic Acid.