

Université des Sciences et technologies de Lille

U.F.R de Chimie

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement*

THESE

Présenté par

NGUYEN Thanh Binh

En vue de l'obtention du



Doctorat de l'Université des Sciences et technologies de Lille

Spécialité : Structure et dynamique des systèmes réactifs

**OXYDATION TOTALE DU CHLOROBENZENE ET DU
TRICHLOROETHYLENE SUR CATALYSEURS A BASE DE
PALLADIUM DEPOSE SUR SUPPORTS OXYDE**

Soutenue publiquement le 21 décembre devant:

M. Bao-Lian SU, Professeur

M. Guy de WEIRELD, Professeur

M. Jean-François LAMONIER, Maître de Conférence

Mme. Ginette LECLERCQ, Professeur (UCCS, Lille)

M. Jean-Marc GIRAUDON, Maître de Conférences (UCCS, Lille)

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Co-encadrant

Remerciements

Je tiens à remercier le Professeur Edmond PAYEN, directeur de l'Unité du Catalyse et de Chimie du Solide, pour l'accueil bienveillant au sein de son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance la Professeuse Ginette LECLERCQ et Monsieur Jean-Marc GIRAUDON pour m'avoir reçu au sein de leur équipe. Je les remercie sincèrement pour leur aide, leurs conseils judicieux et l'orientation scientifique qui me permettent de mener cette thèse à bonne fin.

Je tiens à remercier Monsieur Bao-lian SU et Monsieur Guy DE WEIRELD qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Jean François LAMONIER d'avoir accepté de lire cette thèse et de faire parti de ce jury.

Je tiens à remercier Monsieur Stéphane SIFFERT pour ses conseils utiles et sa gentillesse au cours de ce sujet commune.

Je tiens à remercier Monsieur Léon GENGEMBRE pour son conseil utile et sa disponibilité.

Mes grands remerciements vont aussi à Olivier GARDOLL pour sa disponibilité, sa gentillesse et ses encouragements qui m'a apporté au cours de ce travail. J'ai de la chance de te connaître et j'espère toujours te revoir dans notre pays.

Que Aurélien VANTOME et Lucette TIDAHY soient également remerciés pour les échanges scientifiques et leur gentillesse.

Je tiens à remercier Madame Noëlla BREMARD et Mademoiselle Sophie CORNIL pour leur gentillesse et leur accueil ouvert, chaleureux durant tout ce temps.

Je tiens à remercier à Madame Mireille CHEVALIER pour sa disponibilité et sa bonne humeur qu'elle nous a apportées.

J'ai eu un très grand plaisir de connaître mes amis, Naïma Frizi, Jean-Sébastien GIRARDON, Pascal FONGARLAND, Jérémy DELEPLANQUE. Je tiens à vous remercier pour votre gentillesse et votre aide.

Mes remerciements s'adressent également à mes « vieux » amis, Hai béo, Tàì et Long-Vân pour leur aide et leur encouragements durant ce temps.

Je remercie de tout le personnel du laboratoire, enseignants et étudiants, avec qui j'ai pu travailler, discuter et partager des moments conviviaux. Je garde toujours des souvenir

inoubliables avec vous comme les soirées, les barbecues, le jeu de pétanque, les soirées de réseau, les mariages, le déménagement, etc ...

Et pour finir, je dédie ce travail à mes parents et ma soeur parce qu'ils sont ce que j'ai de plus précieux au monde. Qu'ils trouvent ici tout mon amour, ma profond reconnaissance. Et j'espère que ce travail peut partiellement récompenser mon absence qu'ils ont dû supportée durant ces 6 années.

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I: Etude bibliographique

I.1. Problématique des COVCl.....	5
I.1.1. Définitions.....	5
I.1.2. Les sources et émissions de COV	5
I.1.3. Impacts de la pollution due aux COVCl	8
I.1.3.1. Impacts directs	8
I.1.3.2. Impacts indirects	8
I.1.4. Les réglementations	10
I.2. Techniques de protection contre les émissions de COV (COVCl)	10
I.2.1 - Réduction à la source (actions sur les produits ou les procédés).	11
I.2.2 - Traitements des effluents	11
I.2.2.1 - Traitement récupératif	11
I.2.2.2 - Traitement destructif	11
I.3. Oxydation catalytique des COV chlorés	13
I.3.1 - Oxydes métalliques	13
I.3.1.1 - Oxydes simples	13
I.3.1.2 - Oxydes binaires	15
I.3.2 - Catalyseurs à base de métaux nobles	18
I.3.2.1 - Influence de la dispersion du métal	18
I.3.2.2 - Influence du support	19
A/ Supports « classiques »	19
B/ Matériaux mésoporeux et à porosités hiérarchisées pour l'oxydation des COV	21
I.3.2.3 - Influence de l'oxygène	22
I.3.2.4 - Influence de l'ajout de divers composés	23
A/ Ajout de l'eau	23
B/ Ajout de composés organiques volatils	23
I.3.2.5 - Mécanisme proposé	24
A - Oxydation totale du chlorobenzène	24
A-1/ Oxydation du chlorobenzène sur Pt/Al₂O₃	24
A-2/ Oxydation du chlorobenzène sur Pt/HFAU	25

B - Oxydation totale du Trichloroéthylène sur Pd/Al ₂ O ₃	26
I.4. Plan de la thèse	28
Références bibliographiques	30

Chapitre II: Techniques expérimentaux

II.1. Diffraction de rayons X (DRX)	34
II.2. Adsorption physique sur les solides.....	35
II.2.1. Phénomène d'adsorption	35
II.2.2. Méthode de BET	37
II.2.3. Mésoporosité	38
II.2.4. Microporosité	39
II.3. Microscopies électroniques à balayage et en transmission	39
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	39
II.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	39
II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG-ATD)	40
II.5. Réduction en température programmée (RTP)	40
II.6. Désorption de O ₂ en température programmée (O ₂ -DTP)	41
II.7. Chimisorption d'hydrogène	41
II.8. Spectrométrie Raman	41
II.9. Désorption de NH ₃ en température programmée (NH ₃ - DTP)	42
II.10. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	42
II.11. Analyse élémentaire	43
II.12. Montage du test catalytique et conditions expérimentales	43
II.12.1. Description du montage	43
II.12.2 Conditions expérimentales	47

Chapitre III: Préparation et caractérisation des catalyseurs

Introduction.....	57
III.1. Préparation des oxydes nanostructurés à porosités hiérarchisés et de référence..	58
III.2. Préparation des perovskites	58
III.2.1. Préparations basée sur la méthode Citrate	58
III.2.2. Préparation basée sur la méthode Pechini (PC)	59

III.3. Préparation des catalyseurs supportés	60
III.4. Caractérisations des oxydes nanostructurés	61
III.4.1. Oxyde de zirconium	61
III.4.1.1. Microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET)	61
III.4.1.2. Analyse calorimétrique et thermogravimétrique (ATG-DSC)	62
III.4.1.3. Adsorption-désorption de N₂	63
III.4.1.4. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)	65
III.4.2. Oxyde de titane	66
III.4.2.1. Microscopies électroniques à balayage et en transmission	67
III.4.2.2. Analyse calorimétrique et thermogravimétrique (ATG-DSC)	67
III.4.2.3. Adsorption-désorption de N₂	67
III.4.2.4. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)	69
III.4.3. Oxydes mixtes	70
III.4.3.1. Microscopies électroniques à balayage et en transmission	70
III.4.3.2. Analyse calorimétrique et thermogravimétrique (ATG-DSC)	70
III.4.3.3. Adsorption-désorption de N₂	71
III.4.3.4. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)	74
III.5. Catalyseurs au Pd déposé sur oxydes nanostructurés à porosités hiérarchisées et sur zéolithes Faujasite	75
III.5.1. Caractérisation par diffractions des rayons X (DRX)	75
III.5.1.1. Pd/ZrO₂	75
III.5.1.2. Pd/TiO₂	76
III.5.1.3. Pd/TiO₂-ZrO₂	76
III.5.2. Aires spécifiques (BET)	77
III.5.3. Etude de la réductibilité par réduction en température programmé (RTP-H₂)	78
III.5.3.1. Pd/ZrO₂	78
III.5.3.2. Pd/TiO₂	79
III.5.3.3. Pd/TiO₂-ZrO₂	80
III.5.4. Etude des propriétés acides des supports et des catalyseurs calcinés à 400°C	81
III.5.5. Caractérisations des catalyseurs au Pd déposé sur zéolithe Y	82
III.5.6. Chimisorption de H₂ et analyse élémentaire de tous les catalyseurs	84

III.6. Les perovskites	85
III.6.1. Etude de la décomposition des précurseurs par analyses calorimétrique et thermogravimétrique (ATG-DSC)	85
III.6.1.1. Méthode citrate	85
A) Précurseur de LaFeO_3	85
B) Précurseurs de LaMnO_3	87
III.6.1.2. Méthode Pechini	88
A) Précurseur de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	88
B) Précurseur de LaFeO_3	89
III.6.2. Caractérisations physico-chimiques	89
III.6.2.1 Caractérisation structurale par Diffraction des Rayons X (DRX)	90
A) LaCoO_3	90
B) LaMnO_3	90
C) LaFeO_3	91
III.6.2.2. Etude par spectroscopie Infrarouge (IR-TF)	93
A) LaCoO_3	93
B) $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	93
C) LaFeO_3	94
III.6.2.3. Spectroscopie Raman	95
III.6.2.4. Caractérisation texturale	97
III.6.2.5. Désorption de l'oxygène en programmation de température (TPD- O_2)	97
Conclusion	100
Références	102

Chapitre IV: Etude de l'oxydation totale du chlorobenzène
--

Introduction.....	105
IV.1. Etude des performances catalytiques des catalyseurs au Pd déposé sur oxydes nano structurés pour l'oxydation totale du chlorobenzène	106
IV.1.1. Catalyseurs Pd/ ZrO_2	106
IV.1.1.1. Activité des catalyseurs	106
IV.1.1.2. Bilans matière	107
IV.1.1.3. Caractérisations physico-chimiques après test	109
A) Diffraction de rayons X	109

B) Surface spécifique BET	110
IV.1.2. Catalyseurs supportés sur TiO ₂	110
IV.1.2.1. Activité des catalyseurs	110
IV.1.2.2. Bilans matière	112
IV.1.2.3. Caractérisations physico-chimiques après test	114
A) Diffraction de rayons X	114
B) Surface spécifique BET	115
C) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	115
IV.1.2.4. Effet de la nature du métal noble.....	118
IV.1.3. Catalyseurs Pd/TiO ₂ -ZrO ₂	119
IV.1.3.1. Activité des catalyseurs	119
IV.1.3.2. Bilans matière	120
IV.1.3.3. Caractérisations physico-chimiques après test	121
A) Diffraction de rayons X	121
B) Surface spécifique BET	122
IV.1.4. Bilan sur l'activité des catalyseurs.....	122
IV.1.5. Sélectivité des catalyseurs	127
IV.1.6. Formation des sous-produits chlorés	130
IV.2. Etude des performances catalytiques des catalyseurs au Pd déposés sur zéolithe Y	
IV.2.1. Activité des catalyseurs	132
IV.2.2. Bilans matière	136
IV.2.3. Sélectivité des catalyseurs	137
IV.2.4. Etude de la formation des sous-produits chlorés	138
IV.2.5. Caractérisations physico-chimiques après test	139
Conclusion.....	141
Références	143

Chapitre V: Etude de l'oxydation totale du trichloroéthylène

Introduction	146
V.1. Etude des performances catalytiques des catalyseurs au Pd déposé sur oxydes poreux pour l'oxydation totale du trichloroéthylène	147
V.1.1. Catalyseurs Pd/ZrO ₂	147
V.1.1.1. Activité des catalyseurs	147

V.1.1.2. Bilans matière	148
V.1.1.3. Caractérisations physico-chimiques après test.....	150
A) Diffraction de rayons X	150
B) Microscopie électronique à balayage	151
C) Surfaces spécifiques et isothermes d'adsorption et de désorption de N ₂	153
D) Spectroscopie de photoélectrons induits par Rayons X	154
E) Analyse élémentaire	156
V.1.2. Catalyseurs Pd/TiO ₂	157
V.1.2.1. Activité des catalyseurs	157
V.1.2.2. Bilans matière	158
V.1.2.3. Caractérisations physico-chimiques après test	159
A) Diffraction de rayons X	159
B) Microscopie électronique à balayage	159
C) Surfaces spécifiques et isothermes d'adsorption et de désorption de N ₂	160
D) Etude par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	161
E) Analyse élémentaire	164
V.1.3. Catalyseurs Pd/TiO ₂ -ZrO ₂	164
V.1.3.1. Activité des catalyseurs	164
V.1.3.2. Bilans matière	165
V.1.3.3. Caractérisations physico-chimiques après test	167
A) Diffraction de rayons X	167
B) Microscopie électronique à balayage.....	167
C) Isothermes d'adsorption et de désorption de N ₂ et surfaces spécifiques	168
D) Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par Rayons X	170
E) Analyse élémentaire	172
V.1.4. Etude comparative de l'activité des catalyseurs	172
V.1.5. Sélectivité des catalyseurs	175
V.1.6. Tests de stabilité	179
V.1.6.1. Activité et sélectivité	179
V.1.6.2. Caractérisations après test	181
A) Diffraction de rayons X	181

B) Microscopie électronique à balayage.....	181
C) Surfaces spécifiques et isothermes d'adsorption et de désorption de N ₂	183
V.2. Etude des performances catalytiques de LaBO ₃	184
V.2.1. Activité des catalyseurs	184
V.2.1.1. En absence de H ₂ O.....	184
V.2.1.2. En présence de H ₂ O.....	186
V.2.1.3. Influence de la teneur en eau sur l'activité de LaCoO ₃	187
V.2.2 Bilans matière	188
V.2.2.1. Bilan carbone	188
A) En absence de H ₂ O	188
B) En présence de H ₂ O	189
V.2.2.2. Bilan chlore	190
V.2.2.3. Sous-produits	192
V.2.3. Sélectivité des catalyseurs en HCl et Cl ₂	194
V.2.4. Caractérisations physico-chimiques après test	195
V.2.5. Comparatif des performances des perovskites en oxydation totale du TCE, du chlorobenzène et du toluène	197
V.3. Comparatif des performances des catalyseurs au palladium déposé sur oxydes nanostructurés et des perovskites en oxydation des COV	201
Conclusion	206
Références bibliographiques	207
Conclusion générale	209

Introduction générale

Introduction générale

Le développement de l'industrie entraîne des problèmes de pollution de l'environnement qui ont une influence directe ou indirecte sur la santé. Les composés organiques volatils (COV) en général et les composés organiques volatils chlorés (COVCl) en particulier, contribuent largement à cette pollution. L'une des sources d'émission majeure de COVCl est l'industrie où ils sont employés comme solvants. Des législations environnementales imposent des limites aux émissions de ces composés afin de protéger l'environnement et dans le cadre du développement durable. Ces limites sont de plus en plus strictes au cours du temps. Pour répondre à ces demandes, les techniques de traitement doivent également évoluer. A l'heure actuelle, l'incinération est toujours la voie principale. Mais, fonctionnant à haute température, cette technique est moins économique et de plus risque de conduire à la formation de produits tels que les dioxines ou les benzofurannes plus toxiques que les composés de départ. L'oxydation catalytique semble une voie prometteuse pour remédier à ces inconvénients. Cette voie permet en effet d'abaisser fortement la température de fonctionnement ($<500^{\circ}\text{C}$) et c'est un processus beaucoup plus sélectif en produits non toxiques.

De nombreux catalyseurs ont été testés en catalyse d'oxydation totale des COV. Ils peuvent être divisés en deux groupes: les oxydes de métaux de transition et les métaux nobles. Les oxydes simples se montrent assez actifs. Cependant, ils ne sont pas stables (formation de oxychlorures volatils). Les oxydes mixtes, particulièrement les perovskites (ABO_3), ont fait l'objet de nombreuses études car ils se montrent plus stables. Les métaux nobles, aussi très étudiés, sont actifs et peuvent travailler dans des conditions sévères. Les résultats ont montré que les propriétés des supports (morphologie, surface spécifique, acido basicité...) peuvent jouer un rôle très important sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs.

Dans ce travail, nous avons utilisé des catalyseurs à base de palladium (0,5% en masse) supporté sur une nouvelle famille de supports, des oxydes macro-mésoporeux: ZrO_2 , TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ dont la synthèse a été mise au point au laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganique de l'Université Notre Dame de la Paix à Namur. Des perovskites de type LaBO_3 ($\text{B} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$) ont également été essayées. Les COV choisis comme molécules modèle sont le chlorobenzène et le trichloroéthylène. Le chlorobenzène a été choisi comme précurseur éventuel de dioxines, c'est également un COV qui contient suffisamment d'atomes d'hydrogène pour pouvoir subir l'oxydation totale sans autre donneur d'hydrogène pour que tous les atomes de chlore du réactif puissent être sous forme de HCl . Au contraire, le

trichloroéthylène qui ne contient qu'un seul atome d'hydrogène pour trois de chlore est une des molécule les plus réfractaires et devrait être oxydée en présence d'un donneur d'hydrogène.

Ce manuscrit comporte 6 chapitres. Le chapitre I rapporte quelques brefs rappels bibliographiques sur les études de l'oxydation des composés organiques volatils chlorés.

Dans le chapitre II, sont décrites les techniques ainsi que les conditions expérimentales utilisées. Le troisième chapitre abordera les propriétés physico-chimiques des supports et des catalyseurs employés. Les chapitre IV et V présenteront des résultats obtenus sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs vis-à-vis l'oxydation totale respectivement du chlorobenzène et du trichloroéthylène ainsi que leur discussion. Enfin, ce travail se terminera par une conclusion regroupant les résultats principaux obtenus.

Ce travail a été mené dans le cadre d'un projet INTERREG III sur la dépollution des COV qui réunit quatre laboratoires: l'Unité de Chimie du Solide et Catalyse (UST Lille - France); le Laboratoire de Catalyse et Environnement (LCE) de Dunkerque (Université Littoral-Côte d'Opale - France) ; le Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques (Université Notre Dame de la Paix - Namur, Belgique) ; le Laboratoire de Thermodynamique et Mathématiques de Mons (Ecole polytechnique de Mons-Belgique). Cette thèse a été réalisée en coopération entre ces quatre laboratoires.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Problématique des COVCl	5
I.1.1. Définitions	5
I.1.2. Les sources et émissions de COV	5
I.1.3. Impacts de la pollution due aux COVCl	8
I.1.3.1. Impacts directs	8
I.1.3.2. Impacts indirects	8
I.1.4. Les réglementations	10
I.2. Techniques de protection contre les émissions de COV (COVCl)	10
I.2.1 - Réduction à la source (actions sur les produits ou les procédés).	11
I.2.2 - Traitements des effluents	11
I.2.2.1 - Traitement récupératif	11
I.2.2.2 - Traitement destructif	11
I.3. Oxydation catalytique des COV chlorés	13
I.3.1 - Oxydes métalliques	13
I.3.1.1 - Oxydes simples	13
I.3.1.2 - Oxydes binaires	15
I.3.2 - Catalyseurs à base de métaux nobles	18
I.3.2.1 - Influence de la dispersion du métal	18
I.3.2.2 - Influence du support	19
A/ Supports « classiques »	19
B/ Matériaux mésoporeux et à porosités hiérarchisées pour l'oxydation des COV	21
I.3.2.3 - Influence de l'oxygène	22
I.3.2.4 - Influence de l'ajout de divers composés	23
A/ Ajout de l'eau	23
B/ Ajout de composés organiques volatils	23
I.3.2.5 - Mécanisme proposé	24
A - Oxydation totale du chlorobenzène	24

A-1/ Oxydation du chlorobenzène sur Pt/Al ₂ O ₃	24
A-2/ Oxydation du chlorobenzène sur Pt/HFAU	25
B - Oxydation totale du Trichloroéthylène sur Pd/Al ₂ O ₃	26
I.4. Plan de la thèse	28
Références bibliographiques	30

I.1. Problématique des COVCI

I.1.1. Définitions

Les composés organiques volatils (COV) sont définis comme des substances organiques, à l'exclusion du méthane, contenant du carbone et de l'hydrogène auxquels sont substitués partiellement ou totalement d'autres atomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes, en particulier le chlore ou le fluor, mais dont sont exclus les oxydes de carbone et les carbonates. Ces composés se trouvent à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions normales de température et de pression (arrêté ministériel du 1^{er} Mars 1993) [1]. Cette définition très large est complétée par un critère physique à savoir la pression de vapeur saturante qui est supérieure à 10Pa (0,075 mmHg) à 20°C et à pression atmosphérique [2]. Le méthane (CH₄) serait ainsi inclus dans les COV. Cependant, la tendance actuelle est de le séparer des COV, de par la différence de sa provenance (agriculture et milieu naturel) et de son effet sur l'environnement (effet de serre). Compte tenu de cette séparation une nouvelle notation, Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM) a été adoptée.

Il y existe d'autres définitions des COV comme celle de Moretti et Mukhopadhyay [3] ou de l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement [4] (United States Environment Protection Agency (US EPA)) qui se basent sur la longévité des composés dans le milieu naturel et une réactivité suffisante lors des réactions photochimiques dans l'atmosphère.

I.1.2. Les sources et émissions de COV

Les sources de COV sont d'origine biogénique (origine naturelle) ou anthropogénique (origine humaine). A l'échelle planétaire, la source d'origine naturelle constitue la partie prépondérante des émissions, cependant, dans les zones habitées, cette proportion diminue remarquablement. En France, les émissions résultant de l'action de l'homme atteignent environ 84% [5]. Elles sont essentiellement dues à la combustion et à l'utilisation des solvants, dégraissants, conservateurs ... et proviennent donc de sources très nombreuses comme celles utilisant des solvants (émis lors d'application de peintures, d'encre, du nettoyage de surfaces métalliques et de vêtements), le transport routier, l'agriculture, ... Les figures I-1 et I-2 représentent la répartition des émissions des COVNM dans les différents secteurs en France [6]. Ainsi, la plus grande partie des émissions provient de l'industrie manufacturière et du transport routier. La figure I-2 met en évidence une forte diminution des émissions dans le domaine du transport routier. Cette diminution résulte bien entendu de

l'équipement des véhicules par des pots catalytiques depuis 1993. Par contre, dans le domaine de l'industrie manufacturière, on ne constate qu'une faible diminution des émissions.

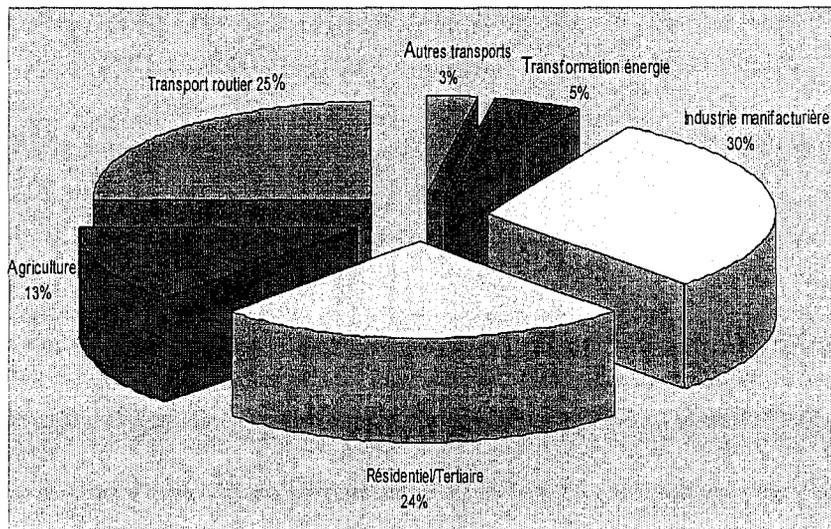


Figure I.1 : Répartition des émissions de COVNM en France en 2001. (CITEPA, 2003)

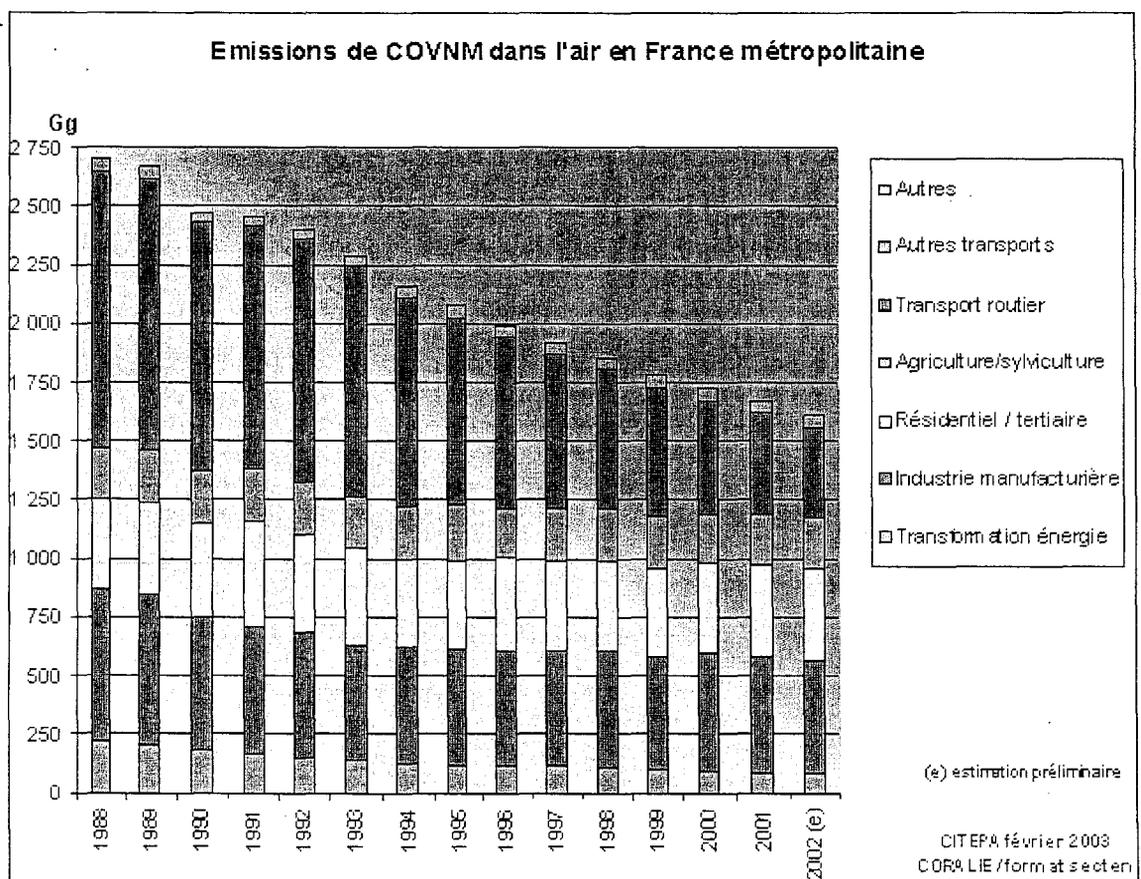


Figure I-2 : Emission de COVNM dans l'air en France métropolitaine (CITEPA, 2003)

Le tableau I-1 donne le marché des solvants chlorés principaux en Europe occidentale [7]. On enregistre une diminution du marché des solvants chlorés qui s'explique conjointement par l'amélioration du recyclage, une meilleure maîtrise de ceux-ci et la nouvelle classification plus stricte d'utilisation du trichloroéthylène.

Année	Chlorure de méthylène	Trichloro-éthylène	Perchloro-éthylène	Total
1997	151	93	71	315
1998	150	85	73	308
1999	150	79	74	303
2000	147	74	70	291
2001	143	63	65	271
2002	144	52	61	257
Différence 2002-1997	- 1,2%	-11,0%	-3,5%	-4,6%

Tableau I-1: Marché des solvants chlorés (Gg) en Europe occidentale de 1997 à 2002

Cette diminution est aussi sensible en France comme le montrent les valeurs données ci-dessous [8].

Nom	Consommation en France (Gg/an)		Principales applications
	1980	2004	
Dichlorométhane	28	25	Dissolvant de peinture, dégraissage de métaux, solvant d'extraction, propulseur (aérosols)...
Trichloroéthylène	49	7,3	Dégraissage de métaux, solvant d'extraction
Tétrachloroéthylène	38	9,4	Solvant de nettoyage à sec (textile), nettoyage de métaux, fluide d'échange thermique, fabrication de colles,

Tableau I-2 : Consommation des solvants chlorés en France et applications

I.1.3. Impacts de la pollution due aux COVCI

Les COV, en se dégradant dans l'atmosphère, contribuent à perturber des équilibres chimiques. Ces perturbations peuvent avoir pour conséquence la formation ou l'accumulation dans l'environnement de composés nocifs qui peuvent avoir des impacts directs ou indirects sur les hommes et les animaux ainsi que sur l'environnement.

I.1.3.1. Impacts directs

Les impacts directs résultent de l'accumulation, dans l'atmosphère ambiante, de COV présentant un danger qui peut être de nature différente puisqu'il peut s'agir d'un risque d'inflammation des COV présents sous forme de vapeur ou bien d'un risque pour la santé puisque certains COV sont cancérigènes, tératogènes ou mutagènes. L'impact sur notre santé peut résulter soit de l'inhalation des COV ou bien de leur contact avec la peau. On peut concrètement citer quelques effets néfastes des COV sur la santé de l'homme comme [9] :

- des irritations cutanées : hydrocarbures halogénés ou aromatiques ;
- une irritation des organes respiratoires : hydrocarbures aromatiques, diisocyanates;
- des troubles cardiaques : toluène, chloroforme, méthyl chloroforme ;
- des troubles du système nerveux : hydrocarbures aromatiques et halogénés (ex : toluène, dichlorométhane, chloroforme)

I.1.3.2. Impacts indirects

Les COV peuvent avoir des impacts indirects du fait qu'ils contribuent à la pollution photochimique. Le principal polluant photochimique est l'ozone qui peut perturber la photosynthèse, altérer la résistance des végétaux, diminuer leur productivité, provoquer des lésions visibles et participer aussi à effet de serre.

L'ozone présent dans la troposphère se forme par combinaison du dioxygène avec de l'oxygène atomique provenant de la dissociation du dioxyde d'azote NO_2 sous l'effet d'un rayonnement $h\nu$ de longueur d'onde inférieure à 400 nm. NO_2 est ensuite reformé par la réaction du monoxyde d'azote NO sur O_3 précédemment produit, en accord avec le Cycle de Chapman dans la troposphère donné figure I-3. Le cycle de formation et de destruction de O_3 peut être perturbé par d'autres réactions produisant NO_2 . Celles-ci peuvent apparaître si sont présents des réactifs tels les radicaux hydroxyles (HO^\bullet), oxydants puissants qui réagissent avec des COV pour se dégrader en radicaux peroxyde ($\text{H}_2\text{O}^\bullet$ et RO_2^\bullet) qui réagissent avec le

NO pour produire du NO₂. Le cycle de Chapman se trouve alors perturbé et on obtient un déséquilibre entre les concentrations d'ozone et d'oxygène présents dans l'air comme le montre la modification du cycle de Chapman (figure I-3). Si les réactions photochimiques ont des cinétiques relativement lentes, de quelques heures à quelques jours, les réactions radicalaires sont, quant à elles, rapides (instabilité et réactivité forte des radicaux). On estime que la concentration moyenne d'ozone dans l'air a doublé pendant les cent dernières années [1]. L'augmentation de l'ozone est estimée à 2,4 % par an depuis ces vingt dernières années. L'ozone en forte concentration induit des effets néfastes sur la santé, sur l'environnement et sur le climat (gaz à effet de serre).

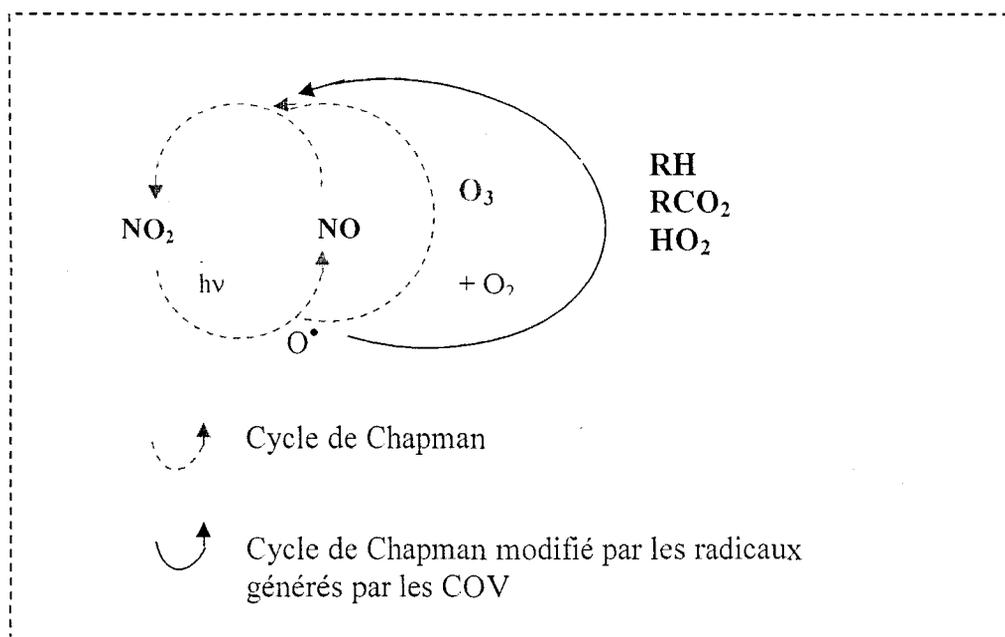
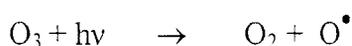
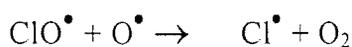
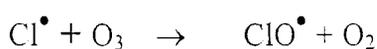
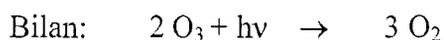


Figure I-3 : Cycle de Chapman (modifié ou non)

Dans le cas des COV chlorés, les composés ayant les durées de vie les plus longues peuvent migrer jusqu'à la stratosphère, et, par la suite participer à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique [10] (à environ 30 km de la surface terrestre) qui est indispensable pour la vie sur terre en jouant un rôle de filtre des rayons ultraviolets émis par le soleil.

Stolarski et al. [11] ont proposé un mécanisme de destruction de l'ozone par le chlore issu de la dégradation de COV chlorés qui se présente de la façon suivante:





Les radicaux chlore sont produits par photodissociation des COV chlorés sous l'action des rayons ultraviolets du soleil: $\text{RCl} + h\nu \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{Cl}^\bullet$. Un seul atome de chlore est capable de provoquer la disparition de quelques 100.000 molécules d'ozone [12].

I.1.4. Les réglementations

A cause des impacts toxiques directs et indirects pour la santé de l'homme et sur l'environnement, plusieurs textes réglementaires ont imposé de diminuer les émissions de COV. La Convention de Genève signée en 1979 peut être citée comme la première réglementation sur la pollution atmosphérique transfrontière. Elle a donné lieu à plusieurs protocoles d'application, tels que celui de Genève (1991) sur l'émission de COV et celui d'Oslo (1995) sur les émissions d'oxydes d'azote. Plus récemment, le 24 juin 1998, le Protocole d'Aarhus (Danemark) a porté notamment sur les polluants organiques persistants (dioxines, furanes, hexachlorobenzène et hydrocarbures aromatiques polycycliques). Concernant les conséquences des émissions de COV dans l'atmosphère, la Convention de Rio en 1992 portant sur les changements climatiques a conduit au protocole de Kyoto, fin 1997 et à l'établissement d'un groupe de travail en novembre 1998 à Buenos Aires.

Dès 1985, la France s'est engagée à assurer une réduction des émissions de COV. Plusieurs textes réglementaires ont été établis. L'arrêté du 1^{er} mars 1993 limite les émissions de COV hors méthane à 150 mg/Nm^3 et celles de 44 produits nocifs, dont un certain nombre de COV Chlorés, à 20 mg/Nm^3 pour un débit total de rejet inférieur à 0,1 Kg/h. Récemment, la directive 99/13 du 11 mars 1999 relative aux émissions de COV dues à l'utilisation de solvants a imposé des valeurs limites pour les émissions canalisées et diffuses de COV et des obligations particulières concernant les solvants les plus toxiques. Au plan international, la France s'est engagée, dans le cadre du protocole de Göteborg de 1999, à réduire ses émissions de COV d'environ 40% entre 1999 et 2010. Ces engagements ont été repris par la directive du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2001 fixant des plafonds d'émissions nationaux pour certains polluants atmosphériques qui imposent une limite aux émissions de COV à respecter en 2010 de 1.050 kt.

I.2. Techniques de protection contre les émissions de COV (COVCI)

La réduction des émissions de COV peut s'effectuer selon plusieurs voies qui peuvent être appliquées seules ou en association. On peut les classer en deux groupes principaux:

- Réduction à la source
- Traitement des effluents : traitements récupératifs et traitements destructifs

I.2.1 - Réduction à la source (actions sur les produits ou les procédés).

Avant d'envisager le traitement des rejets chargés en COV, il faut se poser la question de savoir si l'on peut réduire les émissions de COV à la source ce qui signifie limiter les émissions par l'emploi de nouveaux produits ou procédés. Cette solution, lorsqu'elle est techniquement réalisable, peut permettre de s'affranchir d'un ou de plusieurs systèmes de traitement des rejets ou de limiter leur emploi s'ils s'avèrent quand même nécessaires pour le respect des normes réglementaires.

La réduction à la source peut s'opérer à différents niveaux :

- optimisation des procédés d'application (ex : amélioration du taux de transfert)
- réduction des teneurs en solvants des produits (ex : produits base aqueuse),
- suppression des solvants dans les produits (ex : produits poudre),

Toutes les actions n'ont bien sûr pas les mêmes impacts mais chacune contribue de façon efficace à réduire les émissions. Plusieurs actions peuvent également être combinées (ex : réduction de la teneur en solvants et amélioration du taux de transfert).

Toutefois, comme pour toute technologie, si la réduction à la source présente de très nombreux avantages, elle peut aussi être accompagnée de contraintes techniques ou financières qu'il convient de bien étudier avant d'agir.

I.2.2 - Traitements des effluents

I.2.2.1- Traitement récupératif

Lorsque la modification du procédé n'est pas possible, ou insuffisante, les unités industrielles pourront être modifiées de manière à récupérer une partie des solvants qui seront recyclés et réutilisés dans le procédé. Parmi ces procédés récupératifs figurent l'absorption, l'adsorption, la condensation et la séparation sur membrane. Ceux-ci ont chacun leur domaine d'application et leurs limites.

I.2.2.2. Traitement destructif

Les procédés destructifs comprennent l'oxydation thermique, l'oxydation catalytique et le traitement biologique.

Les caractéristiques à prendre en compte pour le choix du procédé sont très nombreuses, Elles concernent les caractéristiques de l'effluent (composition, débit, température, composition, variation des concentrations...), l'objectif d'épuration, le choix du traitement (unitaire ou centralisé), les sources d'énergie disponibles, les possibilités de valorisation énergétique, les possibilités de récupération des matières premières, la capacité à assurer la maintenance, le bilan économique...

Le tableau I-3 reporte quelques chiffres sur les modalités d'application de ces trois méthodes destructives [13]:

Technique	Equipement	Domaine d'utilisation	Remarques
<i>Oxydation thermique</i>	Brûleur	1-12 g/Nm ³ 1000-300.000 Nm ³ /h	- température de 800°C à 1400°C - mal adaptée pour les faibles concentrations
<i>Oxydation catalytique</i>	Catalyseur	1-12 g/Nm ³ 1000-70.000 Nm ³ /h	- température de 200°C à 450°C - risque d'empoisonnement du catalyseur
<i>Bio filtres</i>	Lit de tourbe, bactéries	0-1 g/Nm ³ 0-100.000 Nm ³ /h	- limité aux COV biodégradables - température de 10°C à 45°C

Tableau I-3: Techniques de traitement destructif des rejets atmosphériques de COV

En ce qui concerne la réduction des COV chlorés rejetés dans l'atmosphère, l'oxydation thermique, appelée aussi « incinération thermique », est la méthode la plus utilisée [14,15]. Cependant, un des inconvénients de cette méthode est l'exigence de fonctionnement à haute température (>1000°C) pour une destruction complète. Dans cette gamme de température, la formation de NO_x est favorisée et une combustion imparfaite peut aussi conduire à des sous-produits fortement toxiques tels que les dioxines ou les benzofurannes. De plus, la méthode est non adaptée au traitement de faibles concentrations de polluants (<1%) car trop coûteuse [16]. A ce niveau, l'oxydation catalytique apparaît comme une solution alternative. Elle présente l'avantage d'être efficace et sélective en CO₂, H₂O, HCl à basse température (<500°C) et aussi moins coûteuse. Par contre, l'empoisonnement du catalyseur est le problème principal. Nous aborderons dans le paragraphe suivant les principaux types de catalyseurs mentionnés dans la littérature pour la destruction catalytique de COVCl.

I.3. Oxydation catalytique des COV chlorés

On peut diviser les catalyseurs d'oxydation de COVCl en deux groupes principaux :

- Les oxydes ou oxydes mixtes métalliques.
- Les métaux nobles supportés.

I.3.1 - Oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont beaucoup été étudiés car ils sont en général actifs pour la réaction d'oxydation totale des COV chlorés et moins coûteux que les métaux nobles. La plupart des métaux constitutifs des oxydes appartiennent aux groupes VB, VIB et VIIB (comme par exemple: V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_x , Co_3O_4). Les oxydes peuvent être utilisés seuls, en mélange [17-30] ou supportés sur d'autres phases afin d'augmenter la surface active du catalyseur [31-43].

I.3.1.1/ Oxydes simples

Il est difficile de dresser une liste exhaustive de tous les catalyseurs de type d'oxyde étudiés. Nous évoquerons essentiellement les catalyseurs les plus utilisés ou ceux qui présentent des propriétés catalytiques particulièrement intéressantes : VO_x et Cr_2O_3 .

L'oxyde de vanadium (VO_x) se révèle être un bon catalyseur pour l'oxydation totale des COVCl. Ce catalyseur se montre non seulement actif mais aussi stable dans des conditions de faible ou moyenne concentrations en COVCl. VO_x a été déposé sur différents supports (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ...) afin de mieux disperser la phase active [31,35-37]. Le catalyseur VO_x/TiO_2 commercialisé pour la réduction catalytique sélective de NO par NH_3 a été particulièrement étudié. S. Krishnamoorthy et al. [31] ont étudié l'effet de la teneur en VO_x pour l'oxydation totale de l'o-dichlorobenzène (o-DCB) sur celui-ci. Ces auteurs ont observé que la vitesse de réaction en mol de o-DCB consommé par mol de VO_x , ne change pas dans la gamme de concentrations en VO_x utilisée et par conséquent ont suggéré qu'un seul site redox de surface VO_x participe à l'étape cinétiquement limitante de la réaction. J. Lichtenberger et al. ont également étudié l'oxydation du chlorobenzène et des 1,2- 1,3- 1,4- dichlorobenzènes par IR-TF sur VO_x/TiO_2 . Ces auteurs ont proposé un schéma réactionnel donné ci-dessous (figure I-4) [34]:

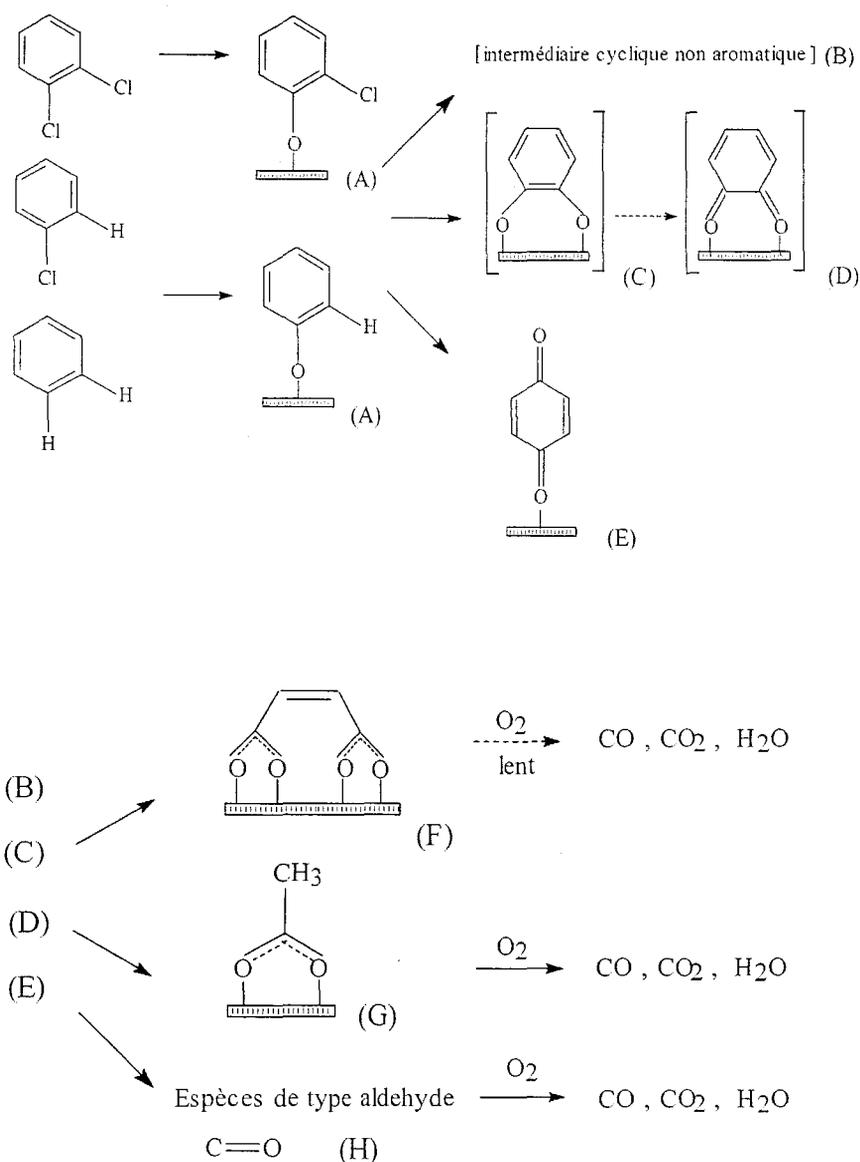


Figure I-4 : Mécanisme de l'oxydation de chlorobenzènes sur V_2O_5/TiO_2 .

Ce catalyseur est généralement résistant à HCl , mais s'empoisonne lentement par ajout de SO_2 . C'est pour cette raison que l'on a entrepris d'ajouter à VO_x/TiO_2 d'autres oxydes de métaux de transition afin d'en améliorer la stabilité [31,37]. L'oxyde de tungstène (WO_3) est l'additif le plus fréquemment utilisé. WO_x n'influe pas sur l'activité mais améliore sensiblement la résistance du catalyseur à SO_2 [37].

L'oxyde de chrome a été dispersé sur différents supports de grande surface comme $Al_2O_3, C, SiO_2, TiO_2, SiO_2-Al_2O_3...$ afin d'obtenir la meilleure dispersion possible [20, 38, 39, 40, 44, 45, 46]. Celui-ci est très actif pour l'oxydation totale des $COVCl$, à titre d'exemple, M.Kulazynski a obtenu pour l'oxydation totale de TCE (1200ppm, $VVH = 30.000 h^{-1}$), une

valeur de T_{50} (température à laquelle 50% du COV est converti) de 270°C sur 15% pds $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ à comparer à celles de 400°C et 405°C obtenues sur 0,3% Pd/ Al_2O_3 et 0,3% Pt/ Al_2O_3 . Toutefois, l'inconvénient majeur de ce type de catalyseur est sa désactivation rapide par formation d'oxychlorure (CrO_2Cl_2) très volatil [46,47].

Des zéolithes ont aussi été utilisées récemment pour l'oxydation des COVCI [48-54]. Les matériaux acides (H-zeolithe) sont des catalyseurs potentiels et leur forte acidité de Brønsted joue un rôle bénéfique sur l'activité. Cependant, ce type de catalyseur se montre, en général, moins actif que les oxydes de métaux transition et subit une désalumination par chloration plus ou moins importante au cours du test entraînant une destruction partielle de la structure zéolithique.

I.3.1.2. Oxydes binaires

Les perovskites sont une famille d'oxydes mixtes de formule ABO_3 où A est en général une terre rare ou un alcalino-terreux ou tout autre cation de rayon ionique important (Pb^{2+} , Bi^{3+} , ...) et B un élément de transition 3d, 4d ou 5d [55]. La structure idéale de la perovskite est une maille cubique. Celle-ci peut être représentée par un cube dont les sommets sont occupés par les cations A (fig I-5a) ou par les cation B (fig. I-5b). Dans le cube dont les sommets sont occupés par les cations A, les atomes O^{2-} se situent au centre de chaque face et forment un octaèdre dans lequel, le cation B est au centre. Ainsi, le cation B a la coordination 6. Dans le cube avec les sommets occupés par les cations B, les atomes O^{2-} se situent au milieu de chaque arête et le cation A est situé au centre. Ainsi, le cation A a la coordination 12.

A partir de considérations géométriques, Goldschmidt a défini un facteur de tolérance (T) pour la structure perovskite qui tient compte des différents rayons ioniques de ses constituants :

$$T = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Selon cette formule, la phase perovskite se forme uniquement si le facteur de tolérance T est compris entre 0,8 et 1,1. T est égal à 1 dans le cas d'une structure cubique idéale. Un facteur de tolérance différent de 1 conduit à une déformation de la structure de type orthorhombique ou rhomboédrique. Outre les conditions géométriques liées aux rayons ioniques, l'électroneutralité doit être respectée dans le motif perovskite. C'est à dire que la somme des charges positives des cations A et B doit être égale à la charge négative portée par

les oxygènes. Ainsi, on peut avoir plusieurs formulations de perovskites qui satisfont à ces deux contraintes : $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ ou $A^{3+}B^{3+}O_3$.

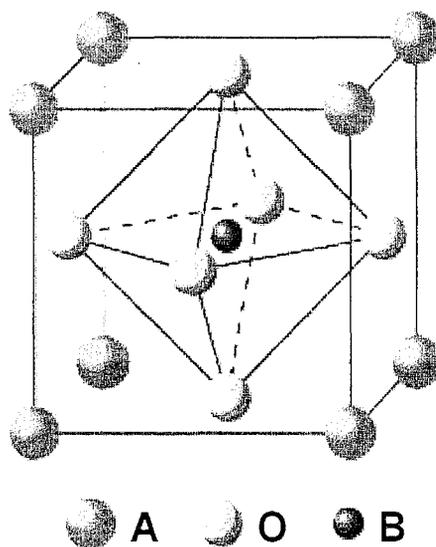


Figure I-5(a): Structure idéale de la perovskite ABO_3 (site de coordination 6)

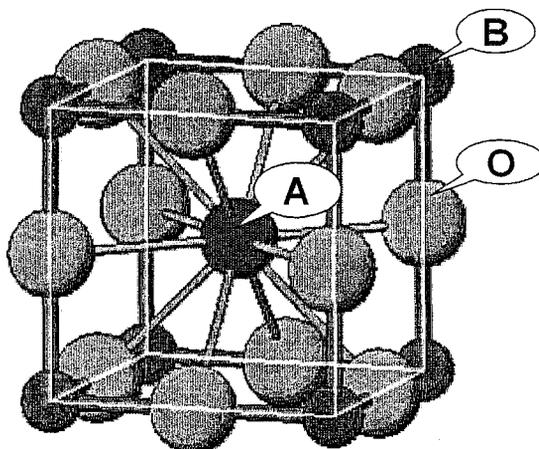
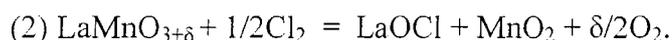


Figure I-5(b): Structure idéale de la perovskite ABO_3 (site de coordination 12)

La structure idéale de la perovskite apparaît seulement dans quelques cas où le facteur de tolérance est proche de 1 et à haute température. Sinon différentes distorsions de la structure perovskite vont apparaître. Les structures distordues sont de symétries orthorhombique, rhomboédrique, tétragonale, monoclinique ou triclinique. Les trois dernières symétries sont plus rares que les deux premières. La déformation orthorhombique est obtenue par inclinaison des octaèdres BO_6 autour du cation B si T est compris entre 0,75 et 0,9. La maille orthorhombique primitive formée contient 4 motifs par maille et la coordination de A est de 8 au lieu de 12 pour le système cubique [56]. Lorsque la déformation est moins

importante (facteur de tolérance compris entre 0,9 et 1), on observe généralement une structure rhomboédrique obtenue à partir de la forme cubique par des elongations et des contractions de deux octaèdres BO_6 adjacents. La coordination de A dans ce cas est de 6 au lieu de 12 [57].

Des oxydes binaires, de type perovskite LaBO_3 avec B représentant un métal de transition), ont également été utilisés pour ce type de réaction du fait de leur stabilité accrue par rapport aux oxydes simples. Le groupe de Siquin et al. [23-26] a montré que les perovskites $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ et LaCoO_3 sont actives pour l'oxydation des hydrocarbures chlorés saturés, non-saturés et aromatiques (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$). Par contre, $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ est plus stable que LaCoO_3 qui se décompose irréversiblement en LaOCl et Co_3O_4 au cours du test. Ceci est expliqué par la formation de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ surstoéchiométrique en oxygène, thermodynamiquement plus résistant à la chloration. Les réactions de chloration envisagées sont les suivantes:



Le calcul des énergies libres de ces réactions montre que dans la plage de température de 300 à 900K la réaction (1) est spontanée d'un point de vue thermodynamique alors que la réaction (2) est interdite.

Le mécanisme de destruction de COV chloré dépend du type de molécule testée et implique deux processus : l'hydrolyse et l'oxydation.

Le groupe de G. Wendt a aussi réalisé des études sur l'oxydation totale des hydrocarbures chlorés sur perovskites supportées ou non. Les résultats obtenus ont également mis en évidence la stabilité de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ et la décomposition de LaCoO_3 au cours de l'oxydation du chlorométhane pour donner LaOCl , CoCl_2 et Co_3O_4 [27]. Les perovskites (LaMnO_3 , DiMnO_3) supportées sur zircone poreuse ou sur monolithe se montrent plus actives et plus sélectives (diminution des sous-produits) que les perovskites non supportées. De plus les performances des catalyseurs supportés dépendent de la méthode de préparation. Il semblerait que l'activité et la sélectivité soient reliées à la cristallinité de la phase pérovskite qui, elle même, dépend de la méthode de préparation [28,29].

Une autre étude utilisant des oxydes mixtes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ menée par José I. Gutiérrez-Ortiz et al. [30] a montré que $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ est le catalyseur le plus actif pour la combustion du

1,2-dichlorométhane et du trichloroéthylène. Les propriétés d'acidité et la mobilité des oxygènes semblent responsables du contrôle des performances catalytiques de ces oxydes mixtes.

I.3.2 - Catalyseurs à base de métaux nobles

Les catalyseurs à base de métaux nobles, malgré leur coût, ont aussi été largement étudiés [58-99] pour ce type de réaction. D'un point de vue pratique, ils sont plus actifs (par site actif) et ont une meilleure résistance dans des conditions de travail sévères par rapport aux oxydes. Cependant, il existe toujours des problèmes d'empoisonnement et de formation de sous-produits. Les métaux nobles les plus utilisés sont le Pd et le Pt, sous forme monométallique ou bimétallique. Néanmoins Chen et al. ont montré que le catalyseur à base d'or, 5%Au/Co₃O₄ [85], est 70 fois plus actif qu'un catalyseur 0,5%Pt/Al₂O₃ pour l'oxydation totale du dichlorométhane. L'inconvénient ce catalyseur réside dans sa faible stabilité, en effet le catalyseur se désactive par formation d'oxychlorure AuCl₃ très volatil.

Dans le but d'améliorer les performances des catalyseurs à base de Pt et de Pd (activité, sélectivité, et stabilité), les effets de la dispersion du métal, de la nature du support et de l'influence de l'ajout de différents composés ont particulièrement été étudiées sur les propriétés catalytiques. Les résultats saillants rapportés dans la littérature sont donnés ci-dessous.

I.3.2.1 - Influence de la dispersion du métal

L'influence de la dispersion du platine sur un catalyseur 2% pds Pt/ γ -Al₂O₃ pour l'oxydation du chlorobenzène (1000ppm, 15%O₂/N₂) a été menée par Ruud W. van den Brink [86]. Ce catalyseur a été calciné à des températures de plus en plus élevées (500, 600, 700 et 800°C) afin de diminuer la dispersion du métal noble (47%, 20%, 7,3% et 3,2%). Aucun changement d'activité (par comparaison des T₅₀) n'a été observé. Cependant, on obtient une forte diminution de la formation de sous-produits polychlorobenzènes (PhCl_x, x = 2-6). Ceci a été expliqué par la plus grande difficulté de chloration de la particule de Pt de plus grande taille pour former des oxychlorures PtO_xCl_y supposés être les phases actives pour la formation des polychlorobenzènes [72,73]. D'autres études portant sur la désactivation de Pt/Al₂O₃ [87] et Pd/Al₂O₃ [63] ont aussi montré que les catalyseurs présentant de grosses particules de métal noble sont moins sensibles à l'empoisonnement par le chlore que ceux à petites particules (forte dispersion).

M.Taralunga et al. ont étudié l'oxydation totale du chlorobenzène (667 ppm) sur des catalyseurs PtHFAU se différenciant par le pourcentage en Pt (de 0,1 à 1,1%) [84]. Ces auteurs ont montré qu'à partir de 0,6% en Pt, l'oxydation du chlorobenzène est indépendante de la taille des particules de Pt et de plus qu'un plateau en activité est obtenu entre 0,4 et 0,6% Pt. Ce résultat est expliqué par un mécanisme bifonctionnel, à haute teneur en Pt, l'une des étapes prenant place sur le support devient cinétiquement limitante par rapport à celles se produisant sur le métal.

I.3.2.2 - Influence du support

A/ Support « classique »

R.W. van den Brink et al. ont étudié l'influence de la nature du support sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs pour l'oxydation totale du chlorobenzène [86]. Les catalyseurs testés, calcinés à 600°C, sont à 2% en Pt supporté sur les supports suivants: SiO₂-Al₂O₃ (acidifié), SiO₂ (faible concentration en groupes fonctionnels), et ZrO₂ (forte résistance à l'empoisonnement par le chlore). La comparaison des T₅₀, conduit à l'ordre d'activité suivant : Pt/SiO₂ (T₅₀ = 270°C) > Pt/ SiO₂-Al₂O₃ (295°C) > Pt/γ-Al₂O₃ (298°C) > Pt/ZrO₂ (310°C). La valeur la plus basse de T₅₀ pour Pt/SiO₂ est due à la faible valeur de GHSV qui est de 6.500 h⁻¹ comparée à 10.000 h⁻¹ pour Pt/γ-Al₂O₃. La vitesse de rotation varie inversement par rapport à la dispersion du métal. L'activité des catalyseurs croît suivant la séquence: Pt/ZrO₂ (D = 47 %) < Pt/ SiO₂-Al₂O₃ (23 %) < Pt/γ-Al₂O₃ (20 %) < Pt/ SiO₂ (4 %). La nature du support influe donc sur la dispersion du Pt qui est d'autant plus actif que la taille des particules est importante. Il faut noter que, en influant sur la dispersion, le support influe indirectement aussi sur la formation des sous-produits chlorés car la formation de ceux-ci augmente avec la dispersion.

Connus pour être également actifs pour l'oxydation totale des COVCl, les zéolithes ont été utilisées comme supports de catalyseurs à base de métaux nobles. La formule générale des zéolithes est la suivante : M⁺[AlO₂, nSiO₂]⁻, x H₂O (n: rapport atomique Si/Al toujours supérieur à l'unité ; x: valeur dépendant de la structure de la zéolithe et de la valeur de n ; M cation d'échange ou métallique). La zéolithe Y utilisée ici a été synthétisée par la Société Union Carbide constitué d'un rapport Si/Al = 2,4. La structure de cette zéolithe est présentée sur la figure I-9. Elle est un assemblage de cubooctaèdres reliés les uns aux autres par des prismes hexagonaux. Cet assemblage fait apparaître une grande cavité polyédrique à 26 faces appelées supercage α (diamètre: 13 Å). Ces supercages communiquent entre elles par

l'intermédiaire d'ouvertures à 12 atomes d'oxygènes (7,4 Å de diamètre). La cage β a un diamètre de 7,4 Å. Elle est connectée à la supercage par des ouvertures à 6 atomes d'oxygènes de 3 Å de diamètre environ.

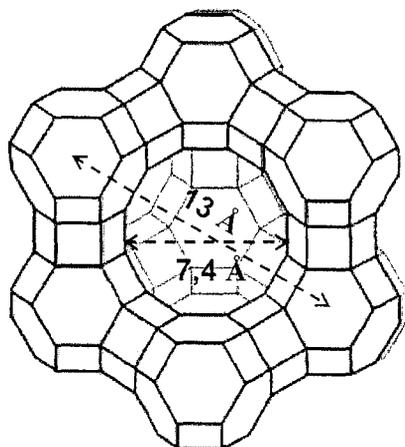


Figure I-9 : Schéma de la structure de la zéolithe Faujasite

S. Scire et al. [66] ont étudié l'oxydation catalytique du chlorobenzène sur des catalyseurs au Pt (0,5% pds) supporté sur des zéolites H-ZSM5 avec des rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variables: 30, 50, 150 et 280, et H-beta à 75 et 300. Les résultats obtenus montrent que tous les échantillons Pt/zéolithe sont plus actifs que le catalyseur 0,5% Pt/ Al_2O_3 . Parmi ces catalyseurs supportés sur zéolithe, on constate que l'activité est plus importante sur les supports avec un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus faible, soit pour un nombre de sites acides plus importants sur la zéolithe. Au niveau de la sélectivité, la quantité de sous-produits formés PhCl_x ($x = 2-4$) augmente suivant: Pt/H-ZSM5 < Pt/H-beta < Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, celle-ci étant indépendante du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ du support. La formation de PhCl_x sur les échantillons Pt/zéolithe, en termes de quantité et de distribution des isomères, est expliquée par une sélectivité de forme des produits, une faible dimension des canaux de la zéolithe empêchant la chloration avancée de PhCl en PhCl_x .

De même M. Taralunga et al. ont montré que le catalyseur 1,1%Pt/HFAU est plus actif et sélectif que deux autres catalyseurs conventionnels: 1%Pt/ Al_2O_3 et 1,2%Pt/ SiO_2 [84]. La production de polychlorobenzènes croissant suivant: Pt/HFAU < Pt/ SiO_2 < Pt/ Al_2O_3 .

Le palladium sur zéolithe Y, connu pour être un bon catalyseur d'oxydation totale de l'éthylène, du propylène et du cyclohexane s'est également révélé actif pour l'oxydation totale du chlorobenzène [61].

La meilleure activité des catalyseurs supportés sur zéolithe a aussi été observée par R. Lopez-Fonseca et al. pour la réaction d'oxydation totale de 1000ppmv de dichlorométhane (DCM) ou 1000ppmv trichloroéthylène (TCE) [80]. En comparant la valeur des T_{50} , on obtient l'activité qui décroît selon l'ordre suivant : Pt/H-Beta (450°C) > Pt/Al₂O₃ (475°C) > Pt/ZrO₂ (480°C) > Pt/SiO₂ (500°C).

B/ Matériaux mésoporeux et à porosités hiérarchisées pour l'oxydation des COV

Concevoir un catalyseur hétérogène implique le contrôle de la chimie de surface ainsi qu'un contrôle rigoureux de la géométrie de la surface aux échelles micro-, méso- et macro. Ces contrôles sont nécessaires afin d'avoir une grande surface et une grande dispersion de la phase active ainsi qu'un transfert de masse rapide des réactifs dans le solide pour obtenir de bonnes productions à partir des sites catalytiques.

C'est pourquoi, ces derniers temps, un nouveau concept de matériaux a été introduit dans le domaine de la catalyse: les matériaux mésoporeux. Comme on l'a vu plus haut, ce type de matériaux possède des très grandes surfaces spécifiques, des pores monodispersés et des canaux réguliers. Grâce à ces nouvelles propriétés, leurs applications dans le domaine de la catalyse ont explosé. Globalement, ils ont été largement utilisés comme support pour la phase active. En plus, par dopage avec différents métaux, ces matériaux peuvent posséder des caractères acido-basiques et redox très différents qui peuvent conduire à des propriétés catalytiques très intéressantes.

Il y a peu d'études portant sur l'oxydation des composés organiques volatils (COV) et plus particulièrement des COVCl sur ce type de matériau. De bonnes performances ont été obtenues par Ryoo et al. pour la combustion du benzène sur Pd/MCM-41 comparativement à Pd/FAU avec différents teneurs en Pd. Les résultats ont montré que la combustion commence vers 200°C pour les deux types de catalyseurs mais que le 100% de conversion du benzène est obtenu dès 300°C sur Pd/MCM-41 au lieu de 450°C pour Pd/FAU, quelle que soit la quantité de Pd déposé sur MCM-41. Ce résultat est expliqué par une diffusion plus rapide des réactants comparé à Pd/FAU qui possède des plus petits pores [95].

Récemment de nouveaux matériaux nanostructurés à porosité hiérarchisée ont été synthétisés par professeur B.-L. Su [101-104] (ces supports à distribution poreuse bimodale voire trimodale à arrangement régulier de pores de taille homogène à grande aire spécifique et propriétés redox et acido-basiques contrôlées constituent un champ d'investigation tout à fait nouveau). L'oxydation totale du benzène a été étudiée par V. Idakiev sur des catalyseurs

or- oxyde de vanadium déposé sur oxyde de titane ou zirconie mésoporeuse. Les résultats montrent une bonne activité de cette génération de catalyseurs par rapport à un catalyseur commercial de référence [96]. Récemment, Nan Yi et al. ont reporté une meilleure activité de LaCoO_3 (60% en masse) supporté sur SBA-15 dans l'oxydation du méthane par rapport à LaCoO_3 seul avec un écart de 86°C des T_{50} [97]. Le même type d'observation a été fait par le groupe de S. Kaliaguine pour 38,5% (en masse) de LaCoO_3 déposé sur silice mésoporeuse à basse température ($< 400^\circ\text{C}$, ou $\approx 40\%$ conversion). Toutefois, à plus haute température ($> 400^\circ\text{C}$), une diminution d'activité a été observée qui a été attribuée à une limitation du transfert des réactants due à l'absence de connexions entre les canaux du support utilisé [98]. Une étude portant sur l'oxydation de TCE sur oxyde de chrome déposé sur silice mésoporeuse MCM-48 a été menée par S. Kawi et al. [99]. Si le catalyseur montre une bonne activité vis-à-vis de cette réaction, un test de stabilité réalisé avec une teneur en TCE de 60.000 ppm à 300°C , pendant 72h néanmoins montré une désactivation relativement importante reflétée par une chute de conversion de 72% à 59% après 8h sous flux.

I.3.2.3 - Influence de l'oxygène

L'influence de la concentration en oxygène a été étudiée par R.W. van den Brink et al. pour l'oxydation totale du chlorobenzène sur les catalyseurs à 2% en masse de Pt dispersé sur différents supports: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et ZrO_2 [86]. En absence d'eau initialement, la conversion est égale à zéro avec 0 % d'oxygène, puis augmente rapidement pour passer par un maximum à 4 % d'oxygène. Sous atmosphère riche en oxygène, la conversion diminue et la production de PhCl_x augmente fortement. Ce comportement est observé pour tous les catalyseurs. Pour expliquer le rôle de O_2 , les auteurs suggèrent que, dans un milieu riche en oxygène ($> 4\%$), la particule de Pt métallique est oxydée en oxyde de platine ou en oxychlorure de platine. Völter et al. ont émis l'hypothèse que le Pt à l'état métallique soit la phase active pour la réaction d'oxydation totale du n-heptane sur $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, les auteurs ont montré que les catalyseurs les plus dispersés sont les plus vite désactivés en présence de Cl par formation de $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ ou de $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y$ [87,88]. En milieu riche en oxygène ($> 4\%$), la particule de Pt est oxydée en oxyde de platine voire oxychlorure de platine, phases moins actives pour l'oxydation, la présence de l'oxychlorure de platine favorisant de plus la formation des sous-produits polychlorobenzènes.

Une autre étude portant sur l'influence de la pression partielle P_{O_2} sur l'oxydation totale du TCE sur $0,42\%\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ a été menée par A. Aranzabal et al. [78]. Les résultats obtenus

montrent une dépendance d'ordre zéro en oxygène qu'ils attribuent à la saturation de la surface par de l'oxygène adsorbé dissociativement.

I.3.2.4 - Influence de l'ajout de divers composés

Dans le but d'améliorer la sélectivité des catalyseurs (augmentation de la formation de HCl et diminution de celle des sous-produits chlorés), des chercheurs ont essayé d'introduire dans le flux réactionnel une source d'hydrogène comme l'eau ou des composés organiques volatils (COV).

A/ Ajout de l'eau

Parmi les sources d'hydrogène, l'eau est la plus utilisée pour des raisons économiques mais aussi parce qu'elle est souvent présente dans les effluents industriels. Rossin et al. ont montré que la présence d'eau n'influe que très peu sur l'activité d'un catalyseur 2%Pt/ α -Al₂O₃ pour l'oxydation du chloroforme, mais facilite la formation de Cl₂ en HCl. Ceci est expliqué par la réaction de Deacon : $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. La diminution de la formation des sous-produits organiques chlorés (polychlorobenzènes) par ajout de H₂O a par ailleurs été observée par R.W. van den Brink et al. pour l'oxydation totale de 1000ppm de chlorobenzène sur 2%Pt supporté sur γ -Al₂O₃, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂ [72, 86]. Dans certains cas une amélioration de l'activité du catalyseur est aussi observée.

J.R. Gonzalez-Velasco et al. ont aussi observé pour l'oxydation totale du trichloroéthylène (TCE) un effet bénéfique de l'eau sur la sélectivité de tous les catalyseurs étudiés (0,7% pds Pd/H-Beta; 0,7%Pt/H-Beta; 0,42%Pd/Al₂O₃ ; 0,44%Pt/Al₂O₃). Ils notent une forte réduction de la quantité de tétrachloroéthylène (C₂Cl₄) et de Cl₂ au profit de celle HCl [77, 79]. Il a été suggéré que l'eau puisse réagir avec les Cl de la surface du catalyseur pour former HCl.

B/ Ajout de composés organiques volatils

Comme le flux industriel est souvent constitué d'un mélange de composés organiques volatils, l'oxydation totale de mélanges de COV et COVCl a été menée afin d'étudier les phénomènes de compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseurs et de préciser le rôle de l'ajout d'un alcane comme source d'hydrogène potentielle.

R. W. van den Brink et al. ont étudié l'oxydation totale du chlorobenzène en présence d'alcanes (heptane, décane) [72]. La conversion du chlorobenzène augmente (T₅₀ abaissée de

305°C à 225°C) et la quantité de PhCl_x diminue nettement. Par contre, la conversion de l'alcane est retardée. L'effet bénéfique de l'alcane est ici expliqué par l'élimination de Cl de l'oxychlorure de platine considéré comme agent chlorant. Il est possible qu'il y ait réaction de l'oxychlorure de platine avec l'hydrocarbure via l'abstraction d'hydrogène pour donner Pt(OH)Cl₂, qui libère rapidement HCl. Le Cl restant peut être éliminé par une autre molécule d'hydrocarbure. Ce processus entraîne la formation de Pt⁰, reconnu pour être la phase active pour l'oxydation. Anna Musialika – Piotrowska et al. ont étudié l'oxydation de DCE et PhCl [69] sur 0,15% Pt/monolithe, en présence de toluène, n-hexane, acétone éthanol, acétate d'éthyle. La compétition entre les différents COV sur les sites actifs semble jouer un rôle important. L'augmentation de la conversion de PhCl contrairement à celle de DCE qui décroît peut être rationalisée à partir des différences de structures électroniques et stériques entre les deux molécules chlorées.

Pour l'oxydation totale du TCE sur catalyseurs à base de métaux nobles (Pt et Pd), on observe généralement le même effet bénéfique (augmentation de l'activité et réduction des productions de C₂Cl₄ et Cl₂) de l'ajout d'hydrocarbures comme le toluène, le n-heptane, l'hexane, l'éthanol, l'acétone, l'acétate d'éthyle [64,70,77]. Le rôle supposé de l'hydrocarbure est toujours d'éliminer le Cl à la surface du catalyseur, sous forme de HCl, en donnant son hydrogène.

I.3.2.5 - Mécanisme proposé

A - Oxydation totale du chlorobenzène

A-1/ Oxydation du chlorobenzène sur Pt/Al₂O₃

L'adsorption et la réaction des composés comme les benzènes alkylés sur métaux nobles ont été largement étudiées. Cependant, il existe peu de publications concernant le chlorobenzène. Dans le cas du benzène, il a été montré que le benzène s'adsorbe à la surface du Pt, par l'intermédiaire d'un complexe π [89,90]. Le même résultat a été obtenu sur un monocristal de Cu(1,1,1) dans le cas du chlorobenzène. Avec l'iodobenzène, l'étape suivante est la dissociation de la liaison C-I en dessous de 0°C, qui conduit à un groupe phényle de surface [91] (voir figure I-5). Il est à noter que la liaison carbone-chlore (390 kJ/mol) dans le chlorobenzène est plus faible que la liaison carbone-hydrogène (470 kJ/mol) [92]. De même, la liaison entre Cl et Pt est plus forte que celle entre H et Pt [93]. La dissociation de C-Cl donnera un groupe phényle et un atome de chlore adsorbés à la surface.

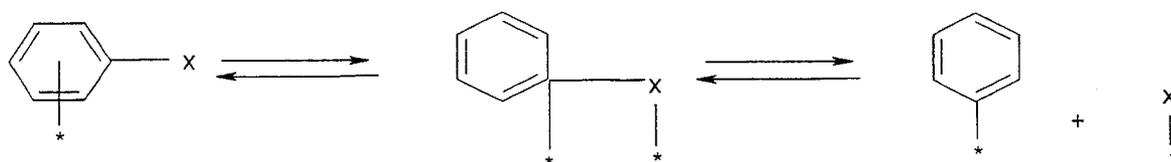
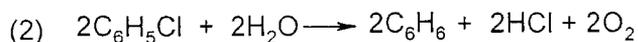
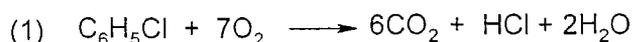


Figure I-5: Chimisorption associative et dissociative des aromatiques (X = I, Cl)

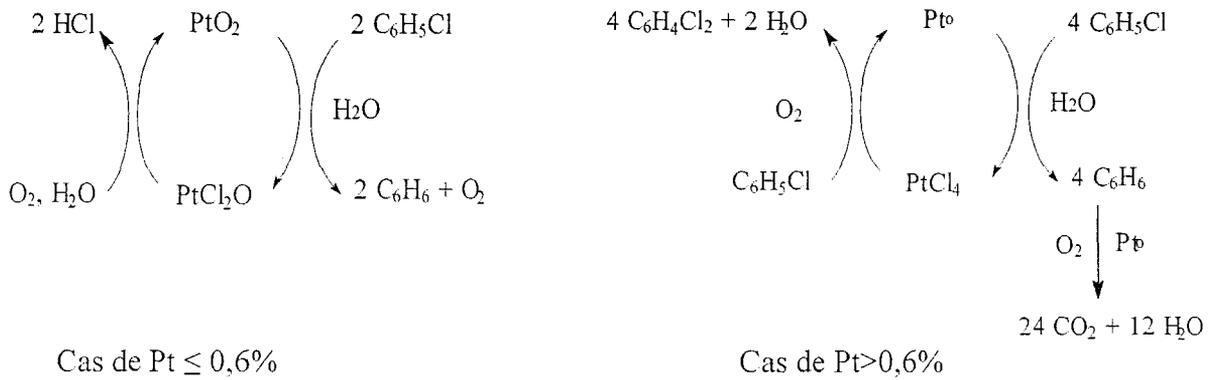
Concernant la conversion du chlorobenzène sur des catalyseurs au Pt, J.F.M.Aarts et al. [94] suggèrent que l'adsorption et la dissociation de la liaison C-Cl se produisent à basse température à la surface de métal. A ce stade aucune réaction ne se produit, la dissociation du chlorobenzène est réversible et le chlore adsorbé sur le Pt empêche l'adsorption de l'oxygène. A température plus élevée, le chlore est éliminé de la surface sous forme de HCl et de benzène polychlorés pour libérer les sites de Pt et favoriser l'oxydation du chlorobenzène.

A-2/ Oxydation du chlorobenzène sur Pt/HFAU [84]

M.Taralunga et al. ont réalisé l'oxydation du chlorobenzène pour des teneurs en Pt différentes, en absence et présence d'eau ou d'oxygène. En se basant sur les résultats obtenus, les auteurs postulent les schémas réactionnels ci-dessous pour la réaction totale du chlorobenzène:



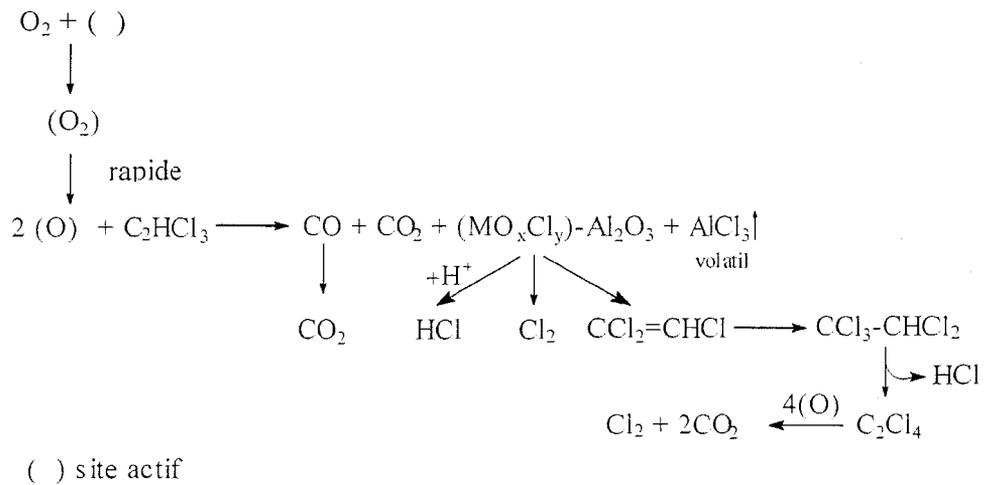
En présence d'oxygène, la réaction (1) est la réaction principale. Une faible quantité de benzène détectée suggère que celui-ci est un intermédiaire réactionnel et qui est rapidement oxydé en CO_2 lorsque la concentration en oxygène est suffisante. La formation de benzène peut être le résultat de la chloration de l'oxyde de platine PtO_2 en PtOCl_2 ($\text{Pt} \leq 0,6\%$) ou PtCl_4 ($\text{Pt} > 0,6\%$). L'oxyde PtO_2 peut être régénéré par l'action de l'oxygène et de l'eau (introduite ou résultant de la combustion du benzène) sur PtCl_2O (ou PtCl_4) pour former HCl. Dans cette étude, les auteurs ont discuté aussi sur la formation de polychlorobenzènes. Ils constatent qu'à 300°C , sur les catalyseurs à faible teneur ($\% \text{Pt} \leq 0,6\%$), on ne détecte pas de PhCl_2 par opposition aux catalyseurs à teneur supérieure à $0,6\%$. Par voie de conséquence, selon les deux cas de figures, les auteurs proposent deux schémas réactionnels correspondant l'un à $\text{Pt} \leq 0,6\%$ et l'autre à $\text{Pt} > 0,6\%$:



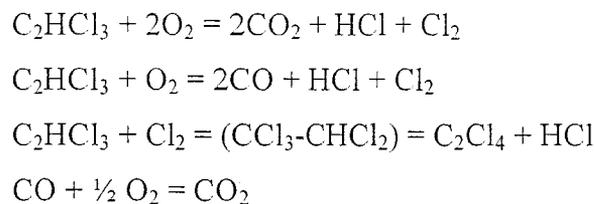
En absence d'oxygène, le benzène et le coke sont les produits principaux, CO et CO₂ étant détectées à l'état de traces. Ainsi, les réactions (2) et (3) se produisent. La faible quantité de CO et CO₂ est formé en consomment l'oxygène qui provient de l'oxyde de platine (comme la catalyseur prétraité sous air à 350°C pendant 6h).

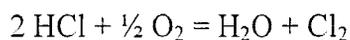
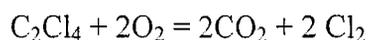
B - Oxydation totale du Trichloroéthylène sur Pd/Al₂O₃ [78]

A. Aranzaval et al. ont analysé l'effet de la concentration de TCE, de O₂, l'effet du temps de contact pour l'oxydation totale du TCE sur 0,42% Pd/Al₂O₃. En se basant sur les résultats obtenus, les auteurs ont proposé le schéma réactionnel suivant:



La séquence réactionnelle est la suivante:



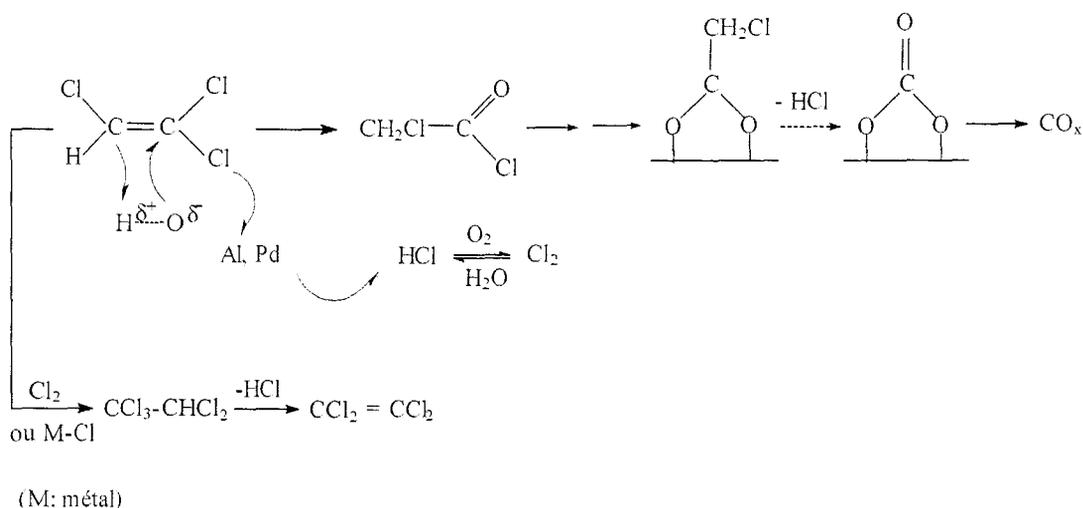


L'oxygène est adsorbé puis dissocié sur le site actif. La dissociation de O_2 adsorbé étant rapide par rapport à son adsorption. TCE réagit avec l'oxygène atomique adsorbé à la surface du catalyseur pour donner CO et CO_2 selon un mécanisme de Eley-Rideal. L'oxydation du TCE implique la dissociation de la liaison C-Cl par interaction chimique de Cl avec le métal noble et/ou le support en donnant l'espèce (oxy-) chlorure de palladium, $\text{Pd}(\text{O}_x)\text{Cl}_y$ et/ou le chlorure d'aluminium. L'oxychlorure métallique peut se décomposer directement en dichlore (Cl_2) et peut aussi réagir aussi avec TCE pour former le pentachloroéthane. Cet intermédiaire est rapidement déshydrochloré pour donner le tétrachloroéthylène plus stable, C_2Cl_4 (PCE). Selon le même mécanisme de Eley-Rideal, CO et C_2Cl_4 vont réagir aussi avec l'oxygène atomique à la surface du catalyseur dans une gamme de températures plus élevée.

Les mécanismes de réactions de surface correspondent à un mécanisme de Eley-Rideal où sur un site unique la molécule de TCE de la phase gazeuse réagit avec l'oxygène chimisorbé à la surface du catalyseur. TCE est oxydé simultanément en CO_2 et CO, en conduisant à un oxychlorure métallique, qui réagit avec le TCE en phase gazeuse pour produire C_2Cl_4 . L'oxydation à la fois de CO et C_2Cl_4 en CO_2 et Cl_2 lorsque la température augmente intervient par un mécanisme de Eley-Rideal.

Le mécanisme de destruction des hydrocarbures chlorés a été aussi étudié par l'équipe de M.R. Manon et al. [45]. L'adsorption du trichloroéthylène (TCE) sur alumine et sur des catalyseurs supportés sur alumine a été étudiée par spectroscopie infra-rouge. Les spectres infrarouges indiquent que TCE est attaqué par un oxygène basique et un hydrogène suivant la règle de Markovnikov. Ceci résulte en la formation d'un chlorure d'acyle, qui est converti en espèces acétate. Sur les catalyseurs à base de Pd et de Cr en absence d'eau, la formation de PCE est observée. L'addition d'eau résulte en une diminution de la quantité de PCE formée. Bien que l'eau n'affecte pas la conversion de TCE sur palladium, elle inhibe la réaction d'oxydation sur les oxydes de chrome. L'alumine est peu active pour la conversion du TCE. L'activité accrue du catalyseur d'oxyde de chrome et de palladium comparée à celle de l'alumine peut être due à une plus grande capacité à fournir des oxygènes basiques qui peuvent attaquer la liaison double. L'effet inhibiteur de l'eau sur la conversion de TCE sur $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ est probablement dû au blocage des sites de l'oxygène actif. L'adsorption moins forte de l'eau à la surface du palladium pourrait expliquer la non apparition de cet effet inhibiteur sur le Pd. Le sous-produit formé, le tétrachloroéthylène, en présence de métaux

nobles et d'oxydes de métaux pourrait s'expliquer par une chloration suivie d'une déshydrochloration. Les auteurs ont proposé un schéma de réaction suivant.



I.4. – Plan de la thèse

L'objectif de cette thèse est de tester de nouveaux catalyseurs pour l'oxydation totale de COV chlorés et plus particulièrement le chlorobenzène et le trichloroéthylène. Les travaux ayant trait aux métaux précieux ont mis en évidence le rôle important du support sur les performances du catalyseur. Nous avons donc décidé de disperser de l'oxyde de palladium sur de nouveaux oxydes nanostructurés à porosités hiérarchisées à grandes aires spécifiques tels ZrO_2 , TiO_2 , TiO_2-ZrO_2 , récemment synthétisés au Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'Université Notre Dame de la Paix à Namur. Ces supports à distribution poreuse bimodale voire trimodale à arrangement régulier de pores de taille homogène à grande aires spécifiques et propriétés rédox et acido-basiques contrôlées constituent un champ d'investigation tout à fait nouveau et la dispersion de métal noble sur ce type de supports pour une application en catalyse et plus précisément en oxydation totale de COV chlorés apparaît comme un challenge à relever. Les supports ont été préalablement stabilisés thermiquement à 400 et 600°C afin d'éviter des modifications texturale et structurale du support au cours du test catalytique.

Après ce premier chapitre d'introduction, les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse seront exposées en un chapitre II.

Dans un chapitre III nous donnerons les modes de synthèse et les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs Pd/oxydes poreux. La même procédure sera adoptée pour les perovskites et les catalyseurs Pd/zéolithe.

Dans un chapitre IV seront exposées les performances catalytiques des Pd/oxydes poreux et Pd/zéolithe XY (X = Na, Cs, H) pour l'oxydation totale du chlorobenzène.

Enfin dans un chapitre V seront données les performances catalytiques des Pd/oxydes poreux pour l'oxydation totale du trichloroéthylène avec ou sans H₂O. Un comparatif des différents résultats catalytiques obtenus lors du projet ReTrai de Interreg 3 sera donné conduisant à une sélection des meilleurs catalyseurs.

Références bibliographiques

- [1] P. Le Cloirec (P.). – Les composés organiques volatils (COV) dans l'Environnement, Tec & Doc Lavoisier, p. 743 (1998)
- [2] Journal Officiel des Communautés Européennes, Directives 1999/13/CE du conseil européen du 11 Mars 1999 (1999)
- [3] E.C. Moretti, N. Mukhopadhyay, VOC control, Current practices and future trends. *Chem. Eng. Progress* 89 (1993) 20
- [4] Rapport OCDE: Photochemical Smog: Contribution of Volatil Organic Compounds, Paris (1992)
- [5] La réduction des émissions de composés organiques volatils dans l'industrie, Ademe Editions, Angers (1994)
- [6] CITEPA, février 2003, CORALIE/Format at secten, site internet, http://www.citepa.org/emission/nationale/Aep/aep_covvn.htm
- [7] Clorine Online information resources : Solvents Digests N°24, décembre 2003; site: <http://www.eurochlor.org/digest24>
- [8]. <http://www.sfc.fr/donnes/acc/htm>
- [9] A. Picot, P. Grenouillet, La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie, Technique et Documentation – Lavoisier, (1989)
- [10] M. J. Molina, *Pure and Appl. Chem.* 68 (1996) 1757
- [11] R. S. Stolarski, R. J. Cicerone, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 1610
- [12] L. Magi, *Thèse U.L.P. Strasbourg* (1997)
- [13] Guides et cahiers techniques de l'ADEME, « la réduction des émissions des Composés Organiques Volatils dans l'industrie » (1997)
- [14] J. Josephson, *Environ. Sci. Technol.* 18 (1984) 222
- [15] J. L. Graham., D. L. Hall, B. Dellinger, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 703
- [16] E. Nordally, J. R. Richmond, K. J. Drumn, Characterization and control of odours and VOC in the process industries, S. Vigneron, J. Chaouki, eds., Elsevier, Amsterdam, *Stud. Environ. Sci.* 61 (1994) 459
- [17] O. B. Koper, E. A. Wovchko, J. A. Glasse, J. T. Yates, K. J. Klabunde, *Langmuir* 11 (1995) 2054
- [18] T. Tanilmis, S. Atalay, H. E. Alpay, F. S. Atalay, *J. Hazard. Materials* 90 (2002) 157
- [19] F. Solymosi, J. Rasko, E. Papp, A. Oszko, T. Bansagi, *Appl. Catal. A* 131 (1995) 55
- [20] A. M. Padilla, J. Corella, J. M. Toledo, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 107
- [21] S. H. Taylor, C. S. Heneghan, G. J. Hutchings, I. D. Hudson, *Catal. Today* 59 (2000) 249
- [22] J. I. Guitierrez-Ortiz, B. de Rivas, R. Lopez-Fonseca, J. R. González-Velasco, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 147
- [23] G. Sinquin, C. Petit, S. Libs, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, *Appl. Catal. B* 27 (2000) 105
- [24] G. Sinquin, C. Petit, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, *Catal. Today* 70 (2001) 183
- [25] G. Sinquin, C. Petit, S. Libs, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, *Appl. Catal. B* 32 (2001) 37
- [26] G. Sinquin, C. Petit, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, *Catal. Today* 54 (1999) 107

- [27] D. Kiessling, R. Schneider, P. Kraak, M. Haftendorn, G. Wendt, *Appl. Catal. B* 19 (1998) 143
- [28] R. Schneider, D. Kiessling, G. Wendt, W. Burckhardt, G. Winterstein, *Catal. Today* 47 (1999) 429
- [29] K. Stenphan, Maja Hackenberger, Dieter Kiessling, Gerhard Wendt, *Catal. Today* 54 (1999) 23
- [30] J. I. Gutierrez-Ortiz, B. de Rivas, R. Lopez-Fonseca, J. R. Gonzalez-Velasco, *Appl. catal. A* 269 (2004) 147
- [31] S. Krishnamoorthy, J. P. Baker, M. D. Amiridis, *Catal. Today* 40 (1998) 39
- [32] S. Krishnamoorthy, M. D. Amiridis, *Catal. Today* 51 (1999) 203
- [33] S. Krishnamoorthy, J. A. Rivas, M. D. Amiridis, *J. Catal.* 193 (2000) 264
- [34] J. Lichtenberger and M. D. Amiridis, *J. Catal.* 223 (2004) 296
- [35] S. Albonetti, S. Blasioli, A. Bruno, J. E. Mengou, F. Trifiro, *Appl. Catal. B* 64 (2006) 1
- [36] F. Bertinchamps, A. Attianese, M. M. Metstdagh, E. M. Gaigneaux, *Catal. Today* 112 (2006) 165
- [37] J. Jones, J. R. H. Ross, *Catal. Today* 35 (1997) 97
- [38] S. C. Petrosius, R. S. Drago, V. Yuong, and G. C. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6131
- [39] S. D. Yim and I.-S. Nam, *J. Catal.* 221 (2004) 601
- [40] S. Kawi, M. Te, *Catal. Today* 44 (1998) 101
- [41] D. Döbber, D. Kiessling, W. Schmitz, G. Wendt, *Appl. catal. B* 52 (2004) 135
- [42] Y. Liu, M. Luo, Z. Wei, Q. Xin, P. Ying, C. Li, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 61
- [43] Y. Liu, M. Luo, Z. Wei, Q. Xi, P. Ying, C. Li, *J. Catal.* 202 (2001) 200
- [44] S. K. Agarwal and J. J. Spivey, J. B. Butt, *Appl. Catal. A* 82 (1992) 259
- [45] M. M. R. Feijen-Jeurissen, J. J. Jorna, B. E. Nieuwenhuys, G. Sinquin, C. Petit, J.-P. Hindermann, *Catal. Today* 54 (1999) 65
- [46] S. D. Yim, K. -H. Chang, D. J. Koh, I.-S. Nam, Y. G. Kim, *Catal. Today* 63 (2000) 215
- [47] M. Kulazynski, J. G. van Ommen, J. Trawczynski, J. Walendziewski, *Appl. Catal. B* 36 (2002) 239
- [48] L. Intriago, E. Diaz, S. Ordonez, A. Vega, *Micro. and Meso. Mater.* 91 (2006) 161
- [49] E. Finocchio, C. Pistarino, S. Dellepiane, B. Serra, S. Braggio, M. Baldi, G. Busca, *Catal. Today* 75 (2002) 263
- [50] R. Lopez-Fonseca, A. Aranzabal, J. I. Gutiérrez-Ortiz, J. I. Alvarez-Uriarte, J. R. Gonzalez-Velasco, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 303
- [51] R. Lopez-Fonseca, B. de Rivas, J. I. Guteérrez-Ortiz, A. Aranzabal, J. R. Gonzalez-Velasco, *Appl. Catal. B* 41 (2003) 31
- [52] R. Lopez-Fonseca, J. I. Gutierrez-Ortiz, J. L. Ayastui, M. A. Gutierrez-Ortiz, J. R. Gonzalez-Velasco, *Appl. Catal. B* 45 (2003) 13
- [53] L. Pinard, P. Magnoux, P. Ayrault, and M. Guisnet, *J. Catal.* 221 (2004) 662
- [54] M. Taralunga, J. Mijoin, P. Magnoux, *Catal. Comm.* 7 (2006) 115
- [55] L. G. Tejuca, J. L. Fierro, *Adv. catal.* 36 (1989) 237
- [56] N. Mizuno, H. Fujii, H. Igarashi, M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 7151

- [57] M. Daturi, G. Busca, R. J. Willey, *Chem. Mater.* 7 (1995) 2115
- [58] G. M. Bickle, T. Suzuki, Y. Mitarai, *Appl. Catal. B* 4 (1994) 141
- [59] J. A. Rossin, and M. M. Farris, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1024
- [60] D. M. Papenmeier and J. A. Rossin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 3094
- [61] L. Becker, H. Förster, *J. Catal.* 170 (1997) 200
- [62] H. Müller, K. Deller, B. Despeyroux, E. Peldszus, P. Kammerhofer, W. Kühn, R. Spielmannleitner, M. Stöger, *Catal. Today* 383 (1993) 17
- [63] B. Coq, G. Ferrat and F. Figueras, *J. Catal.* 101 (1986) 434
- [64] H. Windawi, Z. C. Zhang, *Catal. Today* 30 (1996) 99
- [65] M. M.R. Feijen-Jeurissen, J. J. Jorna, Bernard E. Nieuwenhuys, G. Siquin, C. Petit, J.-P. Hindermann, *Catal. Today* 54(1999)65
- [66] S. Scirè, S. Minico, C. Crisafulli, *Appl. Catal. B* 45 (2003) 117
- [67] K. Intarajang, J. T. Richardson, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 27
- [68] B. Mendyka, A. Musialik-Piotrowska, K. Syczewska, *Catal. Today* 11 (1992) 597
- [69] A. Musialik-Pitrowska, B. Mendyka, *Catal. Today* 90 (2004) 139
- [70] A. Musialika-Piotrowska, K. Syczewska, *Catal. Today* 73 (2002) 333
- [71] M. Kulazynski, J. G. van Ommen, J. Trawczynski, J. Walendziewski, *Appl. Catal. B* 36 (2002) 239
- [72] R. W. van den Brink, R. Louw, P. Mulder, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 219
- [73] R. W. van den Brink, P. Mulder, R. Louw, *Catal. Today* 54 (1999) 101
- [74] R. W. van den Brink, P. Mulder R. Louw, G. Siquin, C. Petit, J.-P. Hindermann, *J. Catal.* 180 (1998) 153
- [75] R. W. van den Brink, R. Louw, P. Mulder, *Appl. Catal. B* 25 (2000) 229
- [76] J. R. Gonzalez-Velasco, A. Aranzabal, J. I. Gutiérrez-Ortiz, R. Lopez-Fonseca, M. A. Gutiérrez-Ortiz, *Appl. Catal. B* 19 (1998) 189
- [77] J. R. Gonzalez-Velasco, A. Aranzabal, R. Lopez-Fonseca, R. Ferret, J. A. Gonzalez-Marcos, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 33
- [78] A. Aranzabal, J. L. Ayastuy-Arizti, J. A. Gonzalez-Marcos, J. R. Gonzalez-Velasco, *J. Catal.* 214 (2003) 130
- [79] R. Lopez-Fonseca, J. I. Gutiérrez-Ortiz, J. R. Gonzalez-Velasco, *Appl. Catal. A* 271 (2004) 39
- [80] R. Lopez-Fonseca, J. I. Gutiérrez-Ortiz, M. A. Gutiérrez-Ortiz, J. R. Gonzalez-Velasco, *Catal. Today* 107 (2005) 200
- [81] L. Pinard, J. Mijoin, P. Magnoux, M. Guisnet, *J. Catal.* 215 (2003) 234
- [82] L. Pinard, J. Mijoin, P. Magnoux, M. Guisnet, *C. R. Chimie* 8 (2005) 457
- [83] L. Pinard, J. Mijoin, P. Ayrault, C. Canaff, P. Magnoux, *Appl. Catal. B* 51 (2004) 1
- [84] M. Taralunga, J. Mijoin, P. Magnoux, *Appl. Catal. B* 60 (2005) 163
- [85] B. Chen, C. Bai, R. Cook, J. Wright, C. Wang, *Catal. Today* 30 (1996) 15

- [86] R. W. van den Brink, M. Krzan, M. M. R. Feijen-Jeurissen, R. Louw, P. Mulder, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 255
- [87] H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, J. Völter, *J. Catal.* 81 (1983) 8
- [88] J. Völter, G. Lietz, H. Spindler, H. Lieske, *J. Catal.* 104 (1987) 375
- [89] X.-C. Guo, R. J. Madix, *Catal. Letter*, 39 (1996) 1
- [90] J. Völter, *J. Catal.* 3 (1964) 297
- [91] M. X. Yang, M. Xi, H. Yuan, B. E. Bent, P. Stevens, J. M. White, *Surf. Sci.* 341 (1995) 9
- [92] J. Cioslowski, G. Liu, D. Moncrieff, *J. Phy. Chem. A* 101 (1997) 957
- [93] T. Miyake, M. Hanaya, *Appl. Catal. A* 121 (1995) L13
- [94] J. F. M. Aarts, K. G. Phelan, *Sur. Sci.* 222 (1989) L853
- [95] M. -W Ryoo, S. -G. Chung, J.-H. Kim, Y. S. Song, G. Seo, *Catal. Today* 83 (2003) 131
- [96] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J. L. Blin, L. Gigot and B. L. Su, *Appl. Catal. A* 243 (2003) 25
- [97] N. Yi, Y. Cao, Y. Su, W. -L. Dai, H.-Y. He, K.-N. Fan, *J. Catal.* 230 (2005) 249
- [98] S. V. Nguyen, V. Szabo, T. O. Do, S. Kaliaguine, *Micro. and Meso. Mater.* 54 (2002) 51
- [99] S. Kawi and M. Te, *Catal. Today* 44 (1998) 101
- [100] Z.-Y. Yuan, T. Z. Ren, A. Vantomme, B.-L. Su, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5096
- [101] J.-L. Blin, A. Léonard, Z.-Y. Yuan, L. Gigot, A. Vantomme, A. K. Cheetham, B.-L. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 2872
- [102] Z.-Y. Yuan, A. Vantomme, A. Léonard, B.-L. Su, *Chem. Commun.* (2003) 1558
- [103] Z. Y. Yuan, J. Q. Liu, L. M. Peng, B.-L. Su, *Langmuir*, 18 (2002) 2450
- [104] A. Vantomme, Z. Y. Yuan, B. -L. Su, *New J. Chem.* 28 (2004) 1083

Chapitre II
Techniques expérimentales

II.1. Diffraction de rayons X (DRX)	34
II.2. Adsorption physique sur les solides	35
II.2.1. Phénomène d'adsorption	35
II.2.2. Méthode de BET	37
II.2.3. Mésoporosité	38
II.2.4. Microporosité	39
II.3. Microscopies électroniques à balayage et en transmission	39
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	39
II.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	39
II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG-ATD)	40
II.5. Réduction en température programmée (RTP)	40
II.6. Désorption de O₂ en température programmée (O₂ -DTP)	41
II.7. Chimisorption d'hydrogène	41
II.8. Spectrométrie Raman	41
II.9. Désorption de NH₃ en température programmée (NH₃ - DTP)	42
II.10. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	42
II.11. Analyse élémentaire	43
II.12. Montage du test catalytique et conditions expérimentales	43
II.12.1. Description du montage	43
II.12.2 Conditions expérimentales	47

II.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X nous renseigne sur la structure cristalline et la cristallinité des matériaux. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon de poudre déposée uniformément sur une porte - échantillon en verre. Le faisceau de rayons X atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Où d_{hkl} représente la distance interréticulaire entre deux plans de famille (hkl)

2θ (°) représente l'angle formé par les faisceaux incident et diffracté

λ représente la longueur d'onde K_{α} du cuivre (1,5406 Å)

n nombre entier représente l'ordre de diffraction de Bragg

A un angle de diffraction θ correspond un déplacement 2θ du compteur sur le cercle du diffractomètre. Chaque phase cristalline possède des pics de diffraction à des valeurs caractéristiques en 2θ qui constituent un diffractogramme. Les positions et intensités des raies sur le diffractogramme obtenu sont comparées à celles données par des fiches références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pour identifier des phases existantes.

Cette technique permet aussi de calculer les paramètres de maille, la taille moyenne de cristallites et dans certains cas de déterminer le pourcentage massique des différentes phases présentes dans l'échantillon. Par contre, elle ne permet pas de mettre en évidence la présence de phases amorphes ainsi que les phases présentes en faible quantité dans l'échantillon.

Deux diffractomètres ont été utilisés : le HUBER Guinier G670 et le SIEMENS D5000. Sur le diffractomètre HUBER l'enregistrement d'un diffractogramme dans un domaine de 2θ allant de 20° à 100° consiste en la collection de 20.000 points de valeurs correspond à une résolution de $0,005^{\circ}$ en 2θ . Pour le SIEMENS D5000 les paramètres adoptés sont les suivants : pas: $0,02^{\circ}$, durée d'intégration: 5s.

II.2. Adsorption physique sur les solides

II.2.1. Phénomène d'adsorption

A l'interface solide – gaz, les molécules provenant de la phase gazeuse peuvent soit rebondir sur la surface du solide conformément au modèle simple de la théorie des gaz, soit se

fixer à la surface pendant un temps plus ou moins long entraînant une augmentation de la concentration à la surface du solide. Lorsque les forces mises en jeu ne font intervenir que des forces intermoléculaires du type Van der Waals, il s'agit d'adsorption physique.

Généralement, les équilibres d'adsorption sont représentés par des courbes isothermes qui représentent la quantité adsorbée (isotherme d'adsorption) ou désorbée (isotherme de désorption) en fonction de la pression P d'équilibre du gaz au dessus du solide. En pratique, on utilise la pression relative P/P° où P° est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de mesure ($\approx 77K$ dans le cas de la molécule d'azote).

Les isothermes peuvent être classées en 5 catégories selon la classification de Brunauer, L. Deming, W. Deming, Teller (BDDT) et leurs différentes formes sont caractéristiques des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, de la taille et de la forme des pores. La figure II-1 représente les différentes courbes d'isothermes d'adsorption pouvant être rencontrées:

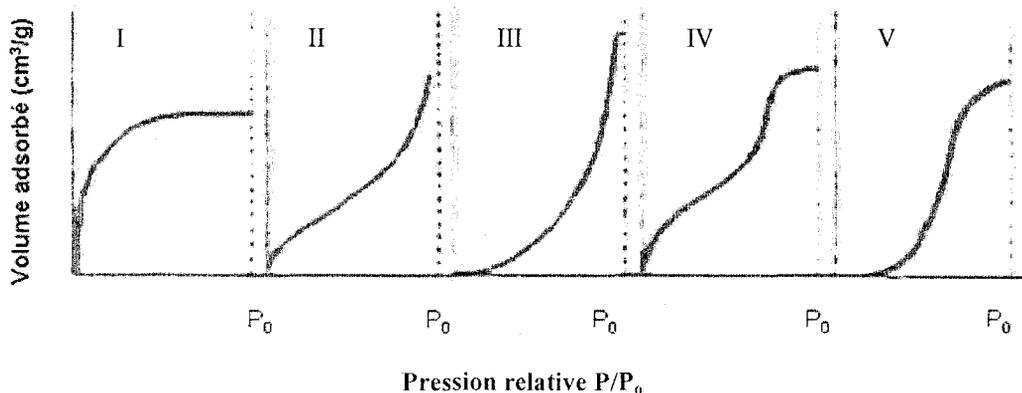


Figure II-1: Isothermes d'adsorption de gaz

- Type I : elle reflète l'adsorption en monocouche, ce qui correspond à des solides non poreux ou microporeux.
- Type II et III : ces courbes correspondent à une adsorption en multicouches, ces isothermes ne se terminent cependant pas par un plateau et caractérisent plutôt des matériaux macroporeux (taille des pores $> 50 \text{ nm}$).
- Type IV et V : ces isothermes correspondent à des matériaux mésoporeux, la différence résidant dans la force des interactions adsorbant adsorbat.

Les isothermes d'adsorption et de désorption sont souvent décalées. Ce phénomène d'hystérésis est dû à des mécanismes de remplissage et de vidange des pores différents. La figure II-2 présente les 4 types de boucles d'hystérésis.

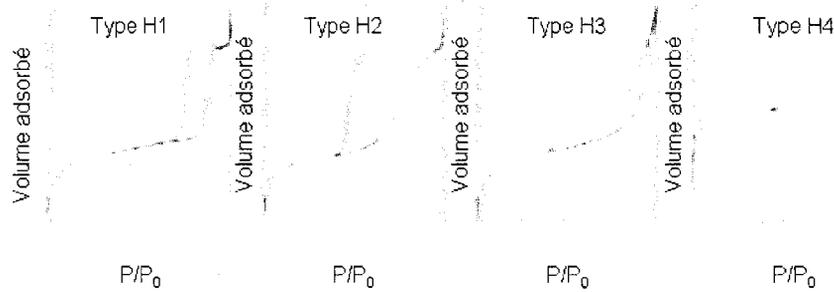


Figure II-2 : types de boucles d'hystérésis

- Type H1 : est souvent associé à des solides constitués d'agglomérats (particules fortement liées les unes aux autres) conduisant à des distributions étroites de tailles de pores.
- Type H2 correspond à des solides poreux dont la distribution en tailles et formes des pores ne sont pas uniformes et pour lesquels les effets de réseaux (blocage des pores) jouent un rôle important (cas des agrégats où les particules sont peu liées entre elles)
- Type H3 et H4 sont observés pour les agrégats générant des pores en fentes de tailles non uniformes (H3) et uniformes (H4)

II.2.2. Méthode de BET

La surface spécifique représente la surface accessible par unité de masse ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La technique utilisée est la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) à un point qui s'appuie sur l'équation de BET suivant:

$$\frac{X}{V_a \times (1 - X)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C - 1}{V_m \times C} \times X$$

- Où
- X : la pression relative comprise entre 0,05 et 0,3
 - V_a : le volume adsorbé par unité de masse d'adsorbant
 - V_m : Le volume adsorbé correspondant à la monocouche par unité de masse d'adsorbant.
 - C : Constante d'adsorption du gaz utilisé

A partir de cette équation on peut déterminer les valeurs C et V_m. Donc, on peut ainsi obtenir la surface S_{BET} en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la valeur σ de la

surface occupée par une molécule d'adsorbat. Dans le cas de l'azote ($\sigma_{N_2} = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$), cas le plus courant, la surface spécifique S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est calculée selon l'équation suivante:

$$S_{\text{BET}} = 4,37 \cdot 10^6 \times V_m$$

La mesure est effectuée à l'aide d'un appareil Quantarsorb Junior (Ankersmit). Les échantillons sont dégazés à 150°C pendant deux heures et les processus d'adsorption (dans un Dewar rempli d'azote liquide, -196°C) et de désorption sont suivis par mesure de la variation de la conductivité thermique d'un flux gazeux composé de 30% d'azote N60 (99,9999%) (Adsorbat) et de 70% d'hélium N60 (99,9999%) (Gaz vecteur).

II.2.3. Mésoporosité

Dans le cas des solides mésoporeux, le phénomène d'adsorption et désorption est lié étroitement au phénomène de condensation capillaire: l'adsorbat se condense à une pression de vapeur P inférieure à sa pression de vapeur saturante P° . L'équation de Kelvin donne une relation entre la pression de vapeur P et le rayon de pore r_p :

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = - \frac{f \cdot \gamma \cdot V}{r_k \cdot R \cdot T}$$

V = volume molaire du liquide

$r_k = r_p - t$ rayon du ménisque formé à l'intérieur du pore (rayon de Kelvin)

t = épaisseur adsorbée

γ = tension de surface

T = température absolue

R = constante des gaz parfaits

f = facteur de forme (dépend de la forme du ménisque)

Cette équation est la base de la méthode de BJH (Barrett, Joyner et Halenda), la méthode la plus utilisée pour déterminer la distribution de taille des mésopores. Pour cette méthode, l'isotherme de désorption est utilisée étant considéré comme le plus représentatif de l'équilibre de l'adsorbat aux états gazeux et condensé par capillarité. Les incréments de volume et de surface correspondant à chaque famille de pore sont obtenus à l'aide d'un modèle géométrique de forme de pore. La distribution poreuse s'obtient en traçant la courbe dV/dr_p en fonction de r_p .

II.2.4. Microporosité

Des solides microporeux possèdent des pores de taille inférieure à 2 nm. Dans ce type de solide, la dimension des pores est du même ordre que celles des molécules adsorbées et les micropores se remplissent à très basse pression relative. En effet, dans ce cas, les interactions adsorbat-adsorbant sont telles que l'adsorbat n'a plus les propriétés de la phase liquide, en terme de densité notamment, de sorte que la théorie de la condensation capillaire et l'équation de Kelvin deviennent non applicables. Actuellement, l'étude sur ce type de solide se base sur les méthodes semi-empiriques qui exploitent des isothermes d'adsorption comme « méthode t », méthode de Horvath-Kawazoe. La « méthode- t » établie une relation entre l'épaisseur t d'un film adsorbé à la pression relative P/P° ($t=f(\ln(P/P^\circ))$). Cette méthode permet déterminer volume microporeux V_{micro} et la surface externe S_{ext} du solide microporeux. La méthode Horvath-Kawazoe donne une relation entre le P/P° et le diamètre de pore W ($\ln(P/P^\circ) = f(W)$) qui permet d'obtenir la distribution poreuse.

II.3. Microscopies électroniques à balayage et en transmission

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé, d'énergie compris entre 0,5 et 35 kV. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéités de composition élémentaire locales).

Donc, cette technique nous fournit des renseignements sur la morphologie externe des particules constituant les poudres de matériaux. Dans le cas de matériaux macro-mésoporeux, on peut ainsi observer la macroporosité des particules synthétisées. De plus, l'aspect extérieur des particules donne des indications sur la présence d'éventuelles phases cristallines.

Les micrographies par microscopie électronique à balayage ont été réalisées grâce aux appareils Philips XL20 aux Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur et JEOL JSM-5300 à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS)

II.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

Le principe de cette technique est d'envoyer un faisceau d'électrons à travers un échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. La MET donne donc une image de l'échantillon qui dépend des

interactions électron-matière.

L'observation par MET de coupes extrêmement fines de matériaux macro-mésoporeux permet non seulement d'observer les macropores mais également de déterminer l'organisation locale, c'est-à-dire la régularité des mésopores. En effet, si l'empilement des canaux est réalisé de façon hexagonale, cela apparaîtra dans les coupes longitudinales comme une succession de canaux parallèles entre eux et dans les coupes transversales, comme une structure en nid d'abeille.

Les micrographies par microscopie électronique à transmission ont été réalisées grâce à un appareil de type Philips Tecnaï 100kV aux Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur.

II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG-ATD)

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer, in situ, les variations de masse d'un solide en fonction de la température. La montée en température et le gaz utilisé peuvent entraîner des changements physico-chimiques du solide qui s'accompagnent souvent d'un effet thermique (réaction endo- ou exothermique). Donc, une analyse thermique différentielle (ATD) est aussi réalisée au cours de la montée de température.

Les analyses simultanées ATD-ATG ont été effectuées sur un appareil SDT 2960 T.A. Instrument. L'analyse est effectuée sous flux d'air (50 mL/min) de la température ambiante à 600°C (cas des oxydes mésoporeux) ou 800°C (cas des précurseurs des perovskites).

II.5. Réduction en température programmée (RTP)

La Réduction en Température Programmée se fait en trois parties. La première partie consiste en une calibration de la consommation d'hydrogène. La deuxième partie est un prétraitement de l'échantillon sous argon de la température ambiante jusqu'à 250°C afin d'éliminer l'eau et les impuretés déposées à la surface. Enfin, dans une troisième partie, la réduction en température programmée s'effectue en utilisant de l'hydrogène dilué dans l'argon (5% vol. H₂) avec un débit de 30 mL.min⁻¹. Pour les catalyseurs à base de palladium, l'analyse est réalisée de -40°C jusqu'à 300°C avec une rampe de température de 5°C. min⁻¹. Un tube double paroi spécial pour une analyse en sub-ambient est alors utilisé, l'échantillon est placé dans le tube interne de dimension standard (0,6 mm), ce dernier est entouré d'un deuxième tube de diamètre plus grand (9 mm) présentant deux ouvertures. Une des ouvertures est connectée à un Dewar rempli d'azote liquide; un flux d'azote passant par ce Dewar, et ensuite dans le tube

externe, permet de refroidir l'échantillon.

Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire de Catalyse et Environnement, Université du Littoral Côte d'Opale.

II.6. Désorption de O₂ en température programmée (O₂ -DTP)

La désorption de O₂ en température programmée permet d'estimer la quantité d'oxygènes mobiles d'un catalyseur. Les mesures ont été effectuées avec un appareil Micromeritic Autochem II à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide. La procédure adoptée se compose de deux étapes: (i) : le catalyseur placé dans une cellule (\approx 100mg) est soumis à un flux de 5%O₂ / He (40 mL/min) en montée de température (10°C/min) de la température ambiante à 350°C (1h en isotherme). De retour à la température ambiante l'échantillon est purgé sous flux d'hélium pendant 1 heure (50 mL/min); (ii) : la désorption en température programmée est réalisée en chauffant le catalyseur à 10°C/min sous He à 10 mL/min de t.a. jusqu'à 800°C. La quantité de O₂ désorbée est obtenue à partir de l'intégration du signal catharométrique en fonction du temps.

II.7. Chimisorption d'hydrogène

La chimisorption de H₂ sur Pd permet de calculer la dispersion de Pd déposé sur les supports. Ces mesures ont aussi été effectuées sur Micromeritic Autochem II. Avant d'effectuer la chimisorption, les catalyseurs ont été soumis à un flux d'argon Ar de t.a. à 250°C (5°C/min; 30min en isotherme) puis a été réduit à 200°C sous flux de 5%H₂/Ar (30mL/min) pendant 2h. Ensuite, l'échantillon a été purgé à 400°C pendant 2h et refroidi à 100°C sous Ar. La chimisorption a ensuite été effectuée par envoi de pulses d'hydrogène (5%H₂/Ar) toutes les 3 min jusqu'à saturation de l'échantillon..

II.8. Spectrométrie Raman

Les spectres Raman sont obtenus avec une microsonde Raman Infinity (Jobin Yvon) dans la zone spectrale de 150 à 1500 cm⁻¹. La source excitatrice est la raie à 532 nm d'un laser vert monochromatique à argon de type Nd-YAG, de puissance 100 mW (des filtres sont utilisés pour diminuer la puissance si nécessaire). Le spectromètre est équipé d'un détecteur CDD (constitué de plusieurs barrettes de 1024 diodes) refroidi à l'azote liquide. La raie principale de Si à 521 cm⁻¹ est utilisée pour calibrer l'appareil.

II.9. Désorption de NH₃ en température programmée (NH₃ - DTP)

Cette méthode a été caractérisée pour déterminer l'acidité des solides. Les mesures ont été réalisées à nouveau avec l'appareil Micromeritic Autochem II. La quantité de solide utilisé est de 100mg. Le solide est placé dans une cellule et chauffé jusqu'à 400°C à la vitesse de 10°C/min sous Ar (Air liquide) puis laissé en isotherme pendant 1 heure. Après refroidissement à 100°C des pulses de NH₃ (30mL/min) sont envoyés afin de saturer la surface du catalyseur. L'excès de NH₃ est retiré par un balayage à l'azote (Air liquide) pendant 30 min. La quantité de NH₃ adsorbée est déterminée à partir de la quantité de NH₃ désorbée, lors d'une montée en température à 10°C/min jusqu'à 600°C sous Ar, estimée à partir du changement de conductivité thermique dans le flux gazeux.

II.10. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse de surface. Elle permet d'apporter des éléments de réponse à deux problèmes importants: concentrations relatives des différents constituants d'un catalyseur dans les premières couches superficielles (2 à 10 nm), degré d'oxydation ou état électronique des différents éléments.

Cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X (raie K α de l'aluminium à 1486,6 eV ou de magnésium à 1253,6 eV) à la surface du solide. Sous cet impact, des électrons des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments sont émis et sont analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié. L'énergie cinétique mesurée E_{cin} est directement reliée à l'énergie de liaison des électrons dans les différentes orbitales concernées, E_L :

$$E_L = h\nu - E_{cin}$$

Ainsi, la mesure de l'énergie cinétique permet de déduire de l'énergie de liaison, soit la nature des éléments.

D'un point vu quantitatif, la composition atomique entre les différents atomes A et B est déduite de l'équation suivant :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{I_B} \times \left(\frac{E_{cinB}}{E_{cinA}} \right)^{-0,23} \times \frac{\sigma_B}{\sigma_A}$$

Où σ est la section efficace, E_{cin} est l'énergie cinétique et I l'intensité des photopics.

Les analyses ont été réalisées avec un spectromètre Vacuum Escalab 220XL équipé d'une source d'aluminium (Al K α =1486,6 eV). L'analyseur a été utilisé avec une bande passante, constante à 40 eV. La pression de la chambre d'analyse est proche de 10⁻⁸ Pa au cours

des analyses. Une simulation des photopics expérimentaux a été menée en utilisant le programme « peak fit » NLSF, inclus dans le logiciel d'exploitation fourni par VG Scientific, avec des composantes mixtes gaussiennes/lorentziennes.

II.11. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires des échantillons ont été effectuées au Centre National de Recherche Scientifique de Vernaison.

II.12. Montage du test catalytique et conditions expérimentales

II.12.1. Description du montage

Le montage catalytique, présenté sur la figure II-3, a été mis au point au cours de ce travail. Ce système est entièrement réalisé en acier inoxydable à l'exception du réacteur qui est en quartz. Il peut être décomposé en trois parties :

- Injection et régulation des gaz (Air, N₂, H₂ – Air Liquide) et des liquides (COVCl, H₂O).
- Le réacteur catalytique.
- L'analytique pour l'identification et la quantification des produits formés.

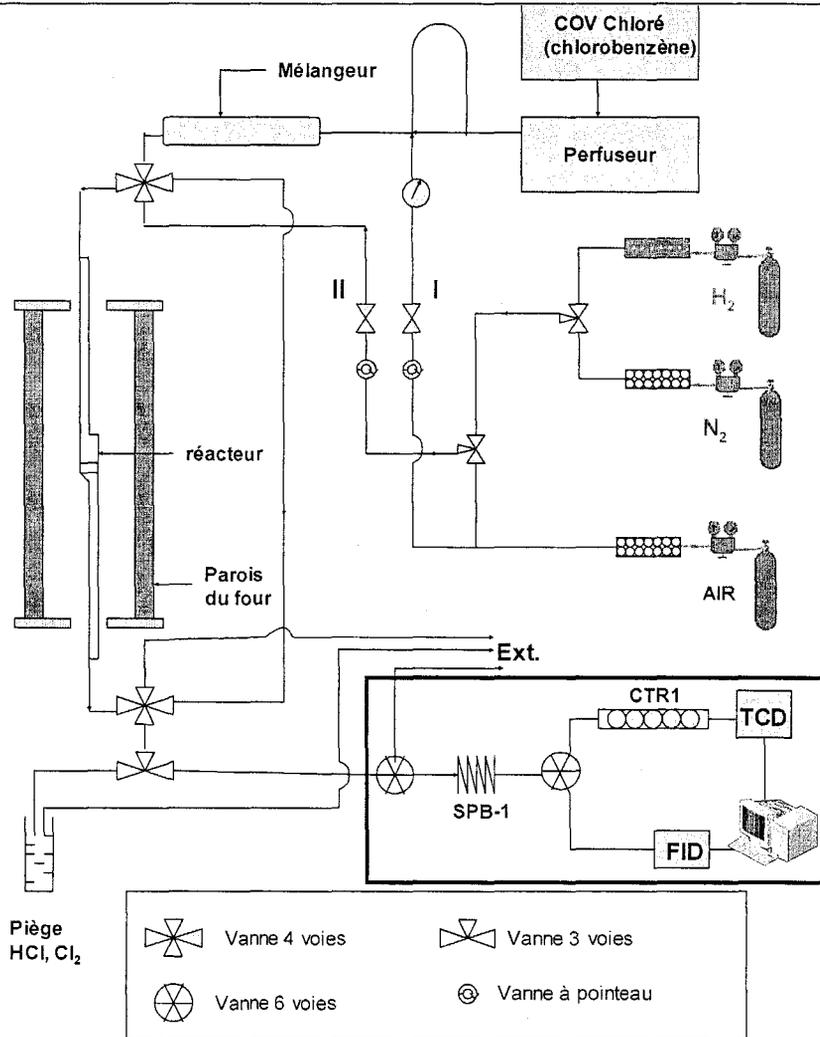


Figure II-3 : schéma du montage de test catalytique

a) Injection et régulation des réactifs et des gaz

Le débit des gaz utilisés est régulé par des vannes à pointeau et mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon (Hewlett Pakard). Des filtres (de type tamis moléculaire) sont installés dans le circuit de l'air et de l'azote pour retenir les traces d'eau. Afin d'éliminer les traces d'oxygène, un piège contenant un catalyseur à base de palladium a aussi installé dans le circuit d'hydrogène. Toutes les parties de montage où passent les réactifs et les produits sont chauffées et maintenues à température constante de 110°C pour éviter toute condensation. Les COVCl (ou/et l'eau) sont injectés via un septum dans le système par un perfuseur (pousse-seringue) et vaporisés instantanément. Le mélange COVCl-Air passe dans un mélangeur qui permet de bien homogénéiser le mélange réactionnel avant l'entrée dans le réacteur.

b) Le réacteur catalytique

Dans le réacteur catalytique s'effectuent l'activation du catalyseur et la réaction catalytique. Celui-ci est un tube d'environ 10 cm de longueur muni d'un fritté en quartz sur lequel est placé le catalyseur. La température du réacteur, placé dans un four tubulaire, est réglée et contrôlée par un régulateur de température.

c) Analyse et quantification des produits de réaction

Les réactifs et produits à la sortie du réacteur sont analysés en ligne par CPG, le chromatographe utilisé est un Varian 3800. Ce dernier est muni de deux colonnes : une colonne semi-capillaire de type SPB-1 (Supelco) et une colonne CTR1 (ALLTECH) à remplissage. La première permet de séparer le composé parent et les sous-produits organiques polychlorés qui sont ensuite détectés par un FID (détecteur à ionisation de flamme). La colonne CTR1 sépare les gaz permanents (O_2 , N_2 , CO , CO_2 et CH_4) qui sont détectés par un TCD (détecteur à conductibilité thermique).

Au cours d'une analyse les gaz en sortie du réacteur passent d'abord sur la colonne SPB-1 puis sont dirigés vers la colonne CTR1 équipée du TCD lors des 90 premières secondes puis directement vers le FID à l'aide d'un système de deux vannes six voies. Le fonctionnement automatique des deux vannes est programmé par le chromatographe. La figure II-4 indique les positions différentes de ce système au cours d'une analyse :

- A $t = 0$ min (Position 1), le flux gazeux sortant du réacteur balaie la boucle d'injection ($V_{\text{boucle}} = 250\mu\text{l}$) et va vers l'extérieur tandis que le flux d'hélium provenant de la voie 1 traverse les colonnes et le TCD et que l'hélium de la voie 2 balaie le FID.

- A $t = 0,01$ min (position 2) a lieu l'injection, la boucle d'injection est balayée par le gaz vecteur (He 1) et le gaz contenu dans la boucle est envoyé vers les colonnes montées en série.

- A $t = 0,5$ min (position 1), l'injection est terminée. Le flux gazeux traverse la colonne SPB-1 et les composés les plus légers (gaz permanents) ne sont pas retenus par cette colonne. Ils sont ensuite séparés par la colonne CTR1 puis détectés par le TCD.

- A $t = 1,5$ min (Position 3), la deuxième vanne change de position et les composés organiques sont séparés par la colonne SPB-1 puis détectés par le FID alors que le gaz vecteur (He 2) balaie la colonne CTR1.

- A $t = 37$ minutes pour les tests avec le chlorobenzène ou $t = 27$ min pour ceux avec le trichloroéthylène, l'analyse est terminée et les vannes reviennent à leur position initiale

(position 1).

Les injections ont été effectuées environ toutes les 30 et 40 minutes, respectivement pour les tests avec le chlorobenzène et le trichloroéthylène.

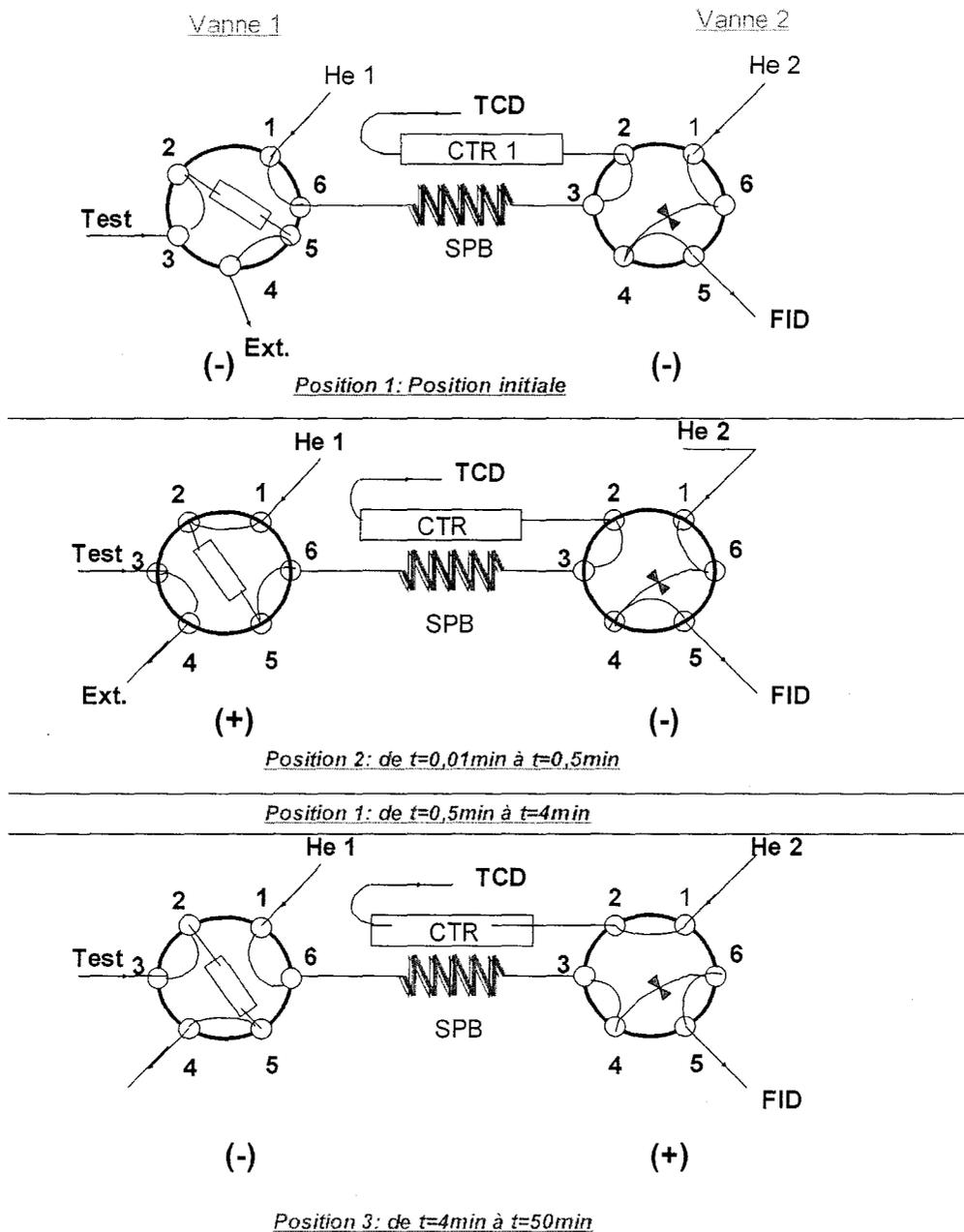


Figure II-4: schéma de positions des vannes

Pour piéger les produits inorganiques tels que HCl et Cl₂, un barboteur est installé en sortie de réacteur. Ce barboteur contient une solution d'iodure de potassium 0,1 M qui permet de piéger ces gaz, ils sont ensuite analysés quantitativement à l'aide d'un pH-mètre (HCl) et d'un spectromètre UV-visible (Cl₂).

II.12.2. Conditions expérimentales

a) Programmation de fonctionnement du CPG

Bien que le CPG soit muni de deux colonnes adaptées à la séparation des hydrocarbures halogénés et des gaz permanents, il est nécessaire d'effectuer une programmation de la température du four pour optimiser la séparation des composés gazeux. Les conditions chromatographiques utilisées sont les suivantes:

Pour les tests avec le chlorobenzène (PhCl):

<i>Température du four</i> (°C)	<i>Vitesse de la</i> <i>montée (°C/min)</i>	<i>Durée du</i> <i>palier (°C)</i>	<i>Durée totale</i> <i>(min)</i>
30	---	8,00	8,00
120	10,0	3,00	20,00
140	20,0	3,00	24,00
160	20,0	3,00	28,00
180	20,0	6,00	35,00

Tableau II-2: Programme du four pour les tests d'oxydation de PhCl

Pour les tests avec le trichloroéthylène (TCE):

<i>Température du four</i> (°C)	<i>Vitesse de la</i> <i>montée (°C/min)</i>	<i>Durée du</i> <i>palier (°C)</i>	<i>Durée totale</i> <i>(min)</i>
30	---	10,00	10,00
80	10,0	12,00	27,00

Tableau II-3: programme du four pour les tests d'oxydation de TCE

Dans les deux cas, les autres paramètres sont réglés comme suit:

- Température de l'injecteur : 150°C
 - Température initiale de la colonne: 30°C
 - Température du TCD : 150°C
 - Courant du TCD : 150 mA
 - Température du FID : 150°C
- Flux H₂ = 33 ml/min
Flux d'Air = 330 ml/min
Gaz vecteur : He (1) = 16 ml/min,
He (2) = 16 ml/min

b) Etalonnages – facteurs de réponse

Afin de quantifier les résultats obtenus, une série d'étalonnages sont effectués. Cela nous donnent une relation entre la surface du pic chromatographique d'un composé avec la pression partielle de ce dernier, dans le mélange à analyser: $S_i = K_i P_i$ où S_i est la surface d'un composé i , P_i la pression partielle et K_i le facteur de réponse spécifique du détecteur pour ce composé i . Ce dernier est directement lié à la réponse du détecteur vis-à-vis d'un composé i , et dépend de la nature du gaz vecteur, du composé lui-même et du volume de la boucle d'échantillonnage. Un étalonnage de la réponse du TCD a été effectué à l'aide de mélanges He-gaz i de composition connue. En traçant l'aire du pic chromatographique en fonction du pourcentage de gaz i (ppm) dans le mélange, on obtient une droite dont la pente nous donne le facteur de réponse de ce gaz, 5,9 et 5,4 respectivement pour CO_2 et CO dans notre cas.

Comme la colonne CTR1 comporte deux colonnes concentriques (figure II-5) : la colonne externe (tamis moléculaire 5A qui sépare $\text{O}_2 - \text{N}_2 - \text{CO} - \text{CH}_4$) et la colonne interne (porapak Q, pour la séparation de CO_2 et CH_4) le flux sortant de la boucle est divisé entre celles-ci et le nombre de moles détectées dépendra du flux dans la colonne sur laquelle le produit a été séparé. Le rapport des flux entre la colonne externe et la colonne interne est appelé coefficient de partage (C.P.). Dans notre cas, le CP vaut 1,44. Il a été estimé à partir des valeurs obtenues pour CH_4 qui est séparé sur les 2 colonnes ; $(S_{\text{CH}_4})_{5A} / (S_{\text{CH}_4})_Q = \text{CP}$. Puisque le CO_2 est uniquement séparé sur la colonne interne, il faut multiplier la surface relative à ce constituant par le C.P pour normaliser les résultats par rapport à la colonne externe..

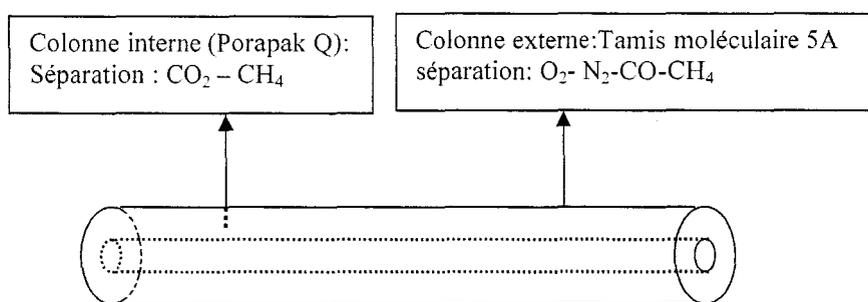


Figure II-5: schéma de la colonne CTR1

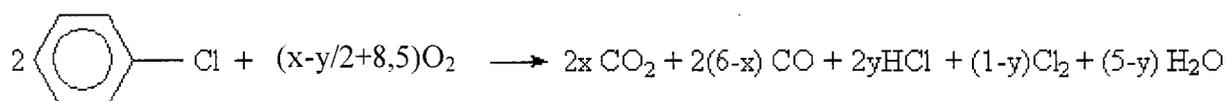
Nous avons déterminé la réponse de notre FID pour PhCl , PhCl_2 et PhCl_3 . Les autres facteurs de réponse ont été estimés à partir des coefficients de réponse donnés dans la littérature. Nous avons reporté dans le tableau II-3 les facteurs de réponse relatifs en prenant le chlorobenzène comme référence.

Composé	Facteur de réponse relatif ^a
Chlorobenzène	1
dichlorobenzène	0,61-0,63*
trichlorobenzène	0,49
Tétrachlorobenzène	0,38
Pentachlorobenzène	0,35
hexachlorobenzène	0,31

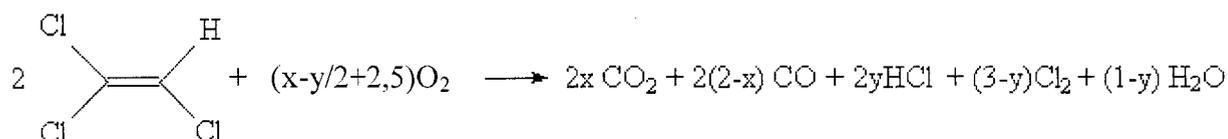
^a Huang Yieru, Ou Qingyu, and Yu Weile, Anal.Chem.1990, 2063-2064. (*): nos résultats.

Tableau II-3 : Facteurs de réponse des composés organiques chlorés recalculés à partir de ceux donnés dans la littérature.

Les équations correspondant à l'oxydation totale des COV employés dans ce travail sont les suivantes :



Avec $0 < x \leq 6$; $0 < y \leq 1$



Avec $0 < x \leq 2$; $0 < y \leq 1$

Pour estimer l'activité d'un catalyseur, on trace la courbe, appelée courbe de light-off, présentant la conversion du réactif en fonction de la température. La conversion α d'un réactif représente sa fraction convertie en produits, lors de la réaction catalytique et elle peut se calculer de trois manières différentes.

Première manière: $\alpha_1 = 1 - R_t/R_i$

Où R_t représente le pourcentage molaire du réactif R à l'instant t et R_i le pourcentage molaire initial du réactif R

Deuxième manière: $\alpha_2 = P_t/R_i$

Où P_t représente la somme des pourcentages molaires des produits à l'instant t et R_i le pourcentage molaire initial du réactif R

Troisième manière: $\alpha_3 = P_t/(P_t + R_t)$

Où P_t représente la somme des pourcentages molaires des produits à l'instant t et R_t le pourcentage molaire du réactif R à l'instant t .

Les deux premières façons de calculer la conversion font intervenir la concentration initiale du réactif. Ainsi, une variation possible du flux initial du réactif au cours du test peut conduire à une erreur pour le calcul de la conversion. Par contre, la troisième manière de calcul se base seulement sur la quantité des produits formés et le reste du réactif non converti à la même instant t . Ainsi, cette formule permet d'éviter un éventuel problème de variation du flux initial du réactif. Comme il est probable que la majorité des composants du mélange sortant ont été détectés et qu'il y'a pas de formation d'autres produits ou condensation notable du réactif ou des produits sur le catalyseur, nous avons choisi d'utiliser la troisième manière pour calculer le taux de conversion global des réactifs. En fait, il y a formation de sous-produits, comme les polychlorobenzènes (PhCl_x , $x = 2-6$ et Ph : C_6H_5 -) ou le tétrachloroéthylène (C_2Cl_4) respectivement pour l'oxydation du chlorobenzène et du trichloroéthylène. C'est pourquoi nous avons choisi de calculer la conversion α de la troisième manière.

Pour le cas du chlorobenzène:

$$\alpha = \frac{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + 6 \times n_{i(\text{PhCl}_i)}}{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + 6 \times n_{i(\text{PhCl}_i)} + 6n_{\text{PhCl}}} \times 100\%$$

Et pour le cas du trichloroéthylène :

$$\alpha = \frac{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + 2 \times n_{\text{C}_2\text{Cl}_4}}{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + 2 \times n_{\text{C}_2\text{Cl}_4} + 2 \times n_{\text{C}_2\text{HCl}_3}} \times 100\%$$

Où $n_{i(\text{PhCl}_i)}$: nombre de moles de sous-produits PhCl_i ($i = 2-6$)

n_{PhCl} : nombre de moles de chlorobenzène non converti

n_{CO_2} , n_{CO} : nombre de moles de CO_2 , CO

A partir de la courbe light-off obtenue, on estime l'activité (vitesse) d'un catalyseur à une température donnée en utilisant la formule suivante:

$$v = \frac{\alpha \times D}{X}$$

Où α : conversion à la température T choisie

D: débit du COV chloré en mol/min

à $X = m$ (masse du catalyseur en gramme), v correspond à la vitesse spécifique exprimée en mol/min/g_{cat}.

à $X = S_{BET} \times m$ (surface spécifique en m²/g_{cat}) v correspond à la vitesse intrinsèque exprimée en mol/min/m² de surface totale.

à $X = n$ (nombre de sites actifs en mol) correspond la vitesse de rotation

La sélectivité est un autre paramètre très important pour estimer la « qualité » d'un catalyseur. En fait, la sélectivité S_i en un produit i ($2 \leq i \leq 6$) de la réaction correspond au pourcentage molaire de carbone (ou de chlore) dans ce produit i par rapport à l'ensemble des produits de réaction. Dans notre cas, CO₂ et HCl sont des produits souhaités et les sélectivités vis-à-vis de ces deux produits sont calculées selon les formules suivantes :

$$S_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_2} + n_{CO} + 6 \times (\sum n_{i(PhCl)})} \times 100\%$$

$$S_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{n_{HCl} + 2n_{Cl_2} + \sum i \times n_{i(PhCl)}} \times 100\%$$

Les bilans carbone ont été évalués au cours du test Ces bilans sont calculés selon la formule suivante :

$$n_{(C)s} = n_{CO_2} + n_{CO} + 6 \times (\sum n_{i(PhCl)} + n_{PhCl})$$

$$n_{(C)e} = 6 \times n_{0(PhCl)}$$

où $n_{(C)s}$: nombre de moles de carbone sortant

$n_{(C)e}$: nombre de moles de carbone entrant

$n_{0(PhCl)}$: nombre de moles de réactif injecté

c) Dosage de HCl et Cl₂

Au cours du test catalytique, on a effectué au moment de chaque injection de COV dans le chromatographe des prélèvements d'un volume $v = 3\text{mL}$ de la solution dans le barboteur installé à la sortie de réacteur, contenant une solution aqueuse de KI de concentration 0,1 mol/L qui sert à piéger le chlorure d'hydrogène (HCl) et le dichlore (Cl₂).

Dosage de HCl

Pour chaque injection, on mesure la valeur du pH de la solution prélevée en utilisant un pH-mètre ayant une sonde de température. A partir de cette valeur on peut calculer la concentration en HCl (H_3O^+) et d'en déduire celle en Cl^- ($[H_3O^+] = [Cl^-]$). Les formules de calcul sont les suivantes :

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H_3O^+}}$$

$$n(H_3O^+) = n(Cl^-) = [H_3O^+]V$$

Où $[H_3O^+]$: concentration molaire
 $\gamma_{H_3O^+}$: coefficient d'activité.
 V : volume de la solution prélevé

Dans une solution de plusieurs composants, le coefficient d'activité varie avec la nature et la concentration des ions présents. Cette influence est représentée par un facteur appelé « force ionique » qui est calculé selon la formule suivant :

$$I = \frac{1}{2} ([A]Z_A^2 + [B]Z_B^2 + [C]Z_C^2 + \dots)$$

Où I : force ionique
 $[A], [B], [C], \dots$: Concentrations molaires des divers ions A, B, C,
 Z_A, Z_B, Z_C, \dots : Charges des ions correspondant

A partir de la force ionique, le calcul du coefficient d'activité se base sur la théorie de Debye-Hückel et dans notre cas, on a la relation suivant :

$$-\lg \gamma_X = \frac{0,51 Z_X^2 \sqrt{I}}{1 + 3,3 \alpha_X \sqrt{I}} \quad (8)$$

γ_X : coefficient d'activité de l'espèce X

Z_X : charge de l'espèce X

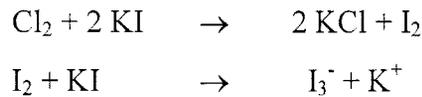
I : force ionique de la solution

α_X : Diamètre effectif de l'ion X hydraté (α est un facteur qui varie en fonction de la force ionique).

Ainsi, pour une force ionique $I = 0,1$ on a $\alpha_{K^+} = \alpha_{I^-} = 0,76$ nm. A partir de la formule le coefficient d'activité de H_3O^+ dans une solution de KI 0,1M est estimé à 0,813.

Dosage de Cl_2

Le dosage de Cl_2 se base sur la formation de diiode dans la solution KI selon les réactions suivantes :



La solution contenant I_3^- est colorée. la quantité de cet anion I_3^- (ou I_2) formé est déterminée par spectrophotométrie UV-Visible. Le maximum d'absorption de cet anion est atteint à 418 nm de longueur d'onde. Une courbe d'étalonnage reliant la concentration de I_2 et l'absorbance a été établie à cette longueur d'onde et on a obtenu la relation suivante :

$$A = 124,81 \times [I_3^-]$$

Donc, pour chaque volume de la solution KI prélevé au cours du test ($V = 3 \cdot 10^{-3}$ L) on peut calculer la concentration de Cl_2 comme suit :

$$n(Cl_2) = n(I_3^-) = [Cl_2] \times V = \frac{A}{124,81} \times V$$

Bilan chlore

Dans le but de contrôler la formation de sous-produits, on a essayé de faire le bilan Cl à l'entrée et en sortie du réacteur. Comme seul le chlorobenzène (PhCl) et le trichloroéthylène (TCE) sont injectés dans le système, on peut calculer la quantité de Cl comme suit:

$$\begin{aligned} n_{Cl_e} &= n_{PhCl_e} = F \times \Delta t && \text{dans le cas du chlorobenzène} \\ n_{Cl_e} &= n_{PhCl_e} = 3 \times F \times \Delta t && \text{dans le cas du trichloroéthylène (molécule de TCE} \\ &&& \text{contenant 3 Cl)} \end{aligned}$$

où n_{PhCl_e} : nombre de moles de chlorobenzène entrant pour l'intervalle de temps Δt .

F : débit molaire du chlorobenzène injecté (mol/min)

Δt : durée d'une injection (min).

F est calculé selon :
$$F = \frac{\rho \times D}{M}$$

Où ρ : masse volumique du composant (g/ml)

D : débit volumique d'injection (ml/min)

M : masse molaire du composant (g/mol)

Dans notre cas, $F_{\text{PhCl}} = 4,918 \cdot 10^{-6}$ mol/min et $F_{\text{TCE}} = 5,567 \cdot 10^{-6}$ mol/min

La quantité de chlore sortant pour l'intervalle Δt est calculée de la façon suivante :

$$n_{\text{Cl}_s} = n_{\text{PhCl}_s} + n_{\text{Cl}^-} + 2n_{\text{Cl}_2} + i \times n_{\text{PhCl}_i}$$

et
$$n_{\text{Cl}_s} = 3 \times n_{\text{TCE}_s} + n_{\text{Cl}^-} + 2n_{\text{Cl}_2} + 4 n_{\text{TCE}}$$

où n_{Cl_s} : nombre de mole total de chlore sortant

n_{PhCl} ou n_{TCE} : nombre de mole de PhCl ou TCE en sortie de réacteur

n_{Cl^-} : nombre de mole de Cl^- (HCl) en sortie de réacteur

n_{Cl_2} : nombre de mole de Cl_2 en sortie de réacteur

d) Activation des catalyseurs avant test catalytique

Les catalyseurs à base de palladium (500 mg) ont été calcinés sous air à 400°C pendant 4h (6L/h, 1°C/min). Avant test, une réduction a été réalisée sous H_2 pure à 200°C pendant 10h (2L/h, 1°C/min). Les tests ont été effectués sous un flux réactionnel 1000ppmv de COV chloré (chlorobenzène-PhCl ou trichloroéthylène-TCE) dans l'air (220 et 260Nml/min/g respectivement pour PhCl et TCE). Celui-ci a été préalablement stabilisé en passant par un by-pass pendant 12h. Le catalyseur a été ensuite soumis au flux réactionnel pendant une heure à température ambiante avant de lancer le test catalytique (1°C/min).

Dans le cas des perovskites, les catalyseurs (500mg) ont été calcinés sous air à 350°C pendant 4h (6L/h, 1°C/min) puis refroidis à température sous flux avant de lancer le test catalytique. Les tests catalytiques a été effectué sous un flux réactionnel de 1000ppmv de TCE en absence ou présence de l'eau.

Chapitre III

**Préparation et caractérisation des catalyseurs
à base de palladium supporté sur oxydes simples
(TiO₂, ZrO₂), oxyde mixte (TiO₂-ZrO₂)
et pérovskites LaBO₃ (B: Mn, Co, Fe).**

Introduction	57
III.1. Préparation des oxydes nanostructurés à porosités hiérarchisés et de référence ...	58
III.2. Préparation des perovskites	58
III.2.1. Préparations basée sur la méthode Citrate	58
III.2.2. Préparation basée sur la méthode Pechini (PC)	59
III.3. Préparation des catalyseurs supportés	60
III.4. Caractérisations des oxydes nanostructurés	61
III.4.1. Oxyde de zirconium	61
III.4.1.1. Microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET)	61
III.4.1.2. Analyse calorimétrique et thermogravimétrique (ATG-DSC)	62
III.4.1.3. Adsorption-désorption de N₂	63
III.4.1.4. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)	65
III.4.2. Oxyde de titane	66
III.4.2.1. Microscopies électroniques à balayage et en transmission	67
III.4.2.2. Analyse calorimétrique et thermogravimétrique (ATG-DSC)	67
III.4.2.3. Adsorption-désorption de N₂	67
III.4.2.4. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)	69
III.4.3. Oxydes mixtes	70
III.4.3.1. Microscopies électroniques à balayage et en transmission	70
III.4.3.2. Analyse calorimétrique et thermogravimétrique (ATG-DSC)	70
III.4.3.3. Adsorption-désorption de N₂	71
III.4.3.4. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)	74
III.5. Catalyseurs au Pd déposé sur oxydes nanostructurés à porosités hiérarchisées et sur zéolithes Faujasite	75
III.5.1. Caractérisation par diffractions des rayons X (DRX)	75
III.5.1.1. Pd/ZrO₂	75
III.5.1.2. Pd/TiO₂	76
III.5.1.3. Pd/TiO₂-ZrO₂	76
III.5.2. Aires spécifiques (BET)	77
III.5.3. Etude de la réductibilité par réduction en température programmé (RTP-H₂)	78
III.5.3.1. Pd/ZrO₂	78
III.5.3.2. Pd/TiO₂	79

III.5.3.3. Pd/TiO ₂ -ZrO ₂	80
III.5.4. Etude des propriétés acides des supports et des catalyseurs calcinés à 400°C.....	81
III.5.5. Caractérisations des catalyseurs au Pd déposé sur zéolithe Y	82
III.5.6. Chimisorption de H ₂ et analyse élémentaire de tous les catalyseurs	84
III.6. Les perovskites	85
III.6.1. Etude de la décomposition des précurseurs par analyses calorimétrique et thermogravimétrique (ATG-DSC)	85
III.6.1.1. Méthode citrate	85
A) Précurseur de LaFeO ₃	85
B) Précurseurs de LaMnO ₃	87
III.6.1.2. Méthode Pechini	88
A) Précurseur de LaMnO _{3+δ}	88
B) Précurseur de LaFeO ₃	89
III.6.2. Caractérisations physico-chimiques	89
III.6.2.1 Caractérisation structurale par Diffraction des Rayons X (DRX)	90
A) LaCoO ₃	90
B) LaMnO ₃	90
C) LaFeO ₃	91
III.6.2.2. Etude par spectroscopie Infrarouge (IR-TF)	93
A) LaCoO ₃	93
B) LaMnO _{3+δ}	93
C) LaFeO ₃	94
III.6.2.3. Spectroscopie Raman	95
III.6.2.4. Caractérisation texturale	97
III.6.2.5. Désorption de l'oxygène en programmation de température (TPD-O ₂)	97
Conclusion	100
Références	102

Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons succinctement dans une première partie les modes de préparation des 3 séries de catalyseurs : (1) Pd/ZrO₂, Pd/TiO₂ et Pd/ZrO₂-TiO₂ ; (2) LaBO₃ (B = Fe, M, Co, Ni) ; (3) Pd/NaY, Pd/HY, Pd/CsY. Pour ce faire nous aborderons tout d'abord la synthèse des supports oxydes ZrO₂, TiO₂, ZrO₂-TiO₂ à porosité contrôlée ainsi que le mode opératoire de calcination de ceux-ci à 400° et 600°C permettant une stabilité thermique des échantillons en vue d'une application en catalyse. Nous préciserons les caractéristiques des supports de référence ainsi que les modalités de calcination de ceux-ci. Dans un deuxième temps nous développerons la synthèse des perovskites de type LaBO₃ (B = Fe, M, Co, Ni) adaptée, suivant les cas, de la méthode citrate ou Pechini. Le protocole d'échange cationique des zéolithes à partir de HY décrit en détail dans la thèse de Lucette Tidahy sera repris ici brièvement [1].

Les caractérisations physico-chimiques de ces différents matériaux seront données dans une deuxième partie. Il est à noter, concernant les supports à porosité contrôlée, que ceux-ci nous ont été fournis par le professeur Su directeur du Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de la Faculté de Notre Dame de la Paix à Namur (Belgique) afin d'étudier leurs potentialités comme supports de catalyseurs dans les réactions d'oxydation totale de COV chlorés. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet européen Retrai (Interreg.3) mettant en jeu 4 laboratoires. Nous avons reçu 2 lots de ZrO₂, TiO₂, ZrO₂-TiO₂ au cours de la thèse. La dispersion du palladium sur ces supports a été réalisée au laboratoire de Catalyse Hétérogène et de Chimie du Solide. Les caractérisations données dans ce chapitre ont été réalisées conjointement au LCMI de Namur (MET, MEB), au LCE de Dunkerque (porosimétrie, TPR-H₂, chimisorption de H₂) et à l'UCCS (DRX, S_{BET}, XPS, ATG-DSC, IR-TF, Raman). Bien que certaines caractérisations n'aient pas été réalisées au laboratoire, celles-ci ont été consignées dans ce chapitre afin de mieux appréhender l'effet des différents supports sur les performances catalytiques des catalyseurs.

III.1. Préparation des oxydes nanostructurés à porosités hiérarchisées

La zircone mésoporeuse a été synthétisée à partir du n-propoxyde de zirconium ($[\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$ à 70% en masse dans le 1-propanol) et du bromure de céthyltriméthylammonium (CTMABr), Brij 56 $[\text{C}_{16}(\text{EO})_{10}]$ [2]. Une solution micellaire à 15% a été préparée en dissolvant CTMABr dans une solution acide ($\text{pH} = 2$) à 40°C sous agitation pendant 3h. Le n-propoxyde de zirconium a été ajouté goutte à goutte à la solution (rapport molaire (surfactant/Zr) = 0,33). Après agitation pendant 1h, le mélange a été transféré dans un autoclave de téflon et chauffé à 60°C pendant 2 jours. Le produit obtenu est filtré par extraction au Soxhlet avec de l'éthanol pendant environ 30h afin de s'affranchir du surfactant en excès puis séché à 60°C sous vide. L'oxyde de titane, TiO_2 , et l'oxyde mixte binaire, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ont été synthétisés suivant le même protocole en utilisant différents alcoxydes de titane et de zirconium [3].

Le support de référence ZrO_2 a été obtenu par calcination de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ à 400°C pendant 4h sous air. $\text{Zr}(\text{OH})_4$ a été obtenu par hydrolyse de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ACROS, 98%) avec une solution tampon commerciale constituée d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium ($[\text{NH}_3]_{\text{aq}} = [\text{NH}_4^+] = 10 \text{ mol.L}^{-1}$) suivi d'un lavage et séchage. Concernant l'échantillon TiO_2 de référence il s'agit d'un support provenant de la société Huntsman Tioxide (préparé par la méthode sulfate) qui a été calciné à 500°C pendant 5h.

Les oxydes nanostructurés ZrO_2 , TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, non calciné or calciné, seront notés Zr, Ti, TiZr et ZrX, TiX, TiZrX, où X est de valeur 4 ou 6 qui montre la température de calcination correspondant à 400°C et 600°C . Les oxydes ZrO_2 synthétisé par précipitation et TiO_2 commercial utilisées comme supports de référence seront nommés Zr-Ref et Ti-Ref.

III.2. Préparation des perovskites

III.2.1. Préparation basée sur la méthode Citrate [4]

Cette méthode est basée sur la formation de complexes très stables entre le cation métallique et l'acide citrique (AC) quel que soit le pH de la solution. La figure III-1 présente le schéma synoptique de la préparation de LaBO_3 (B = Co, Fe, Mn). Les différentes perovskites ont été préparées à partir des nitrates des métaux ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% , Fluka), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Prolabo) et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%, Fluka), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%). Des quantités stœchiométriques de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de nitrate de métal de transition (B) sont dissoutes séparément dans un minimum d'eau puis mélangées. Une solution aqueuse d'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_2O (99,7%, Prolabo) avec: $n_{\text{AC}} = n_{\text{La}} + n_{\text{B}}$ est ensuite ajoutée. La

solution résultante est mise à l'évaporateur rotatif à 70°C pendant 2 heures. On obtient un sirop qui est ensuite séché une nuit dans une étuve à 100°C. Finalement le solide obtenu est broyé et puis précalciné dans un four à moufle à 200°C pendant 2h avant d'être calciné sous flux d'air à des températures comprises entre 600°C et 800°C (2°C/min, 8 heures à T_f).

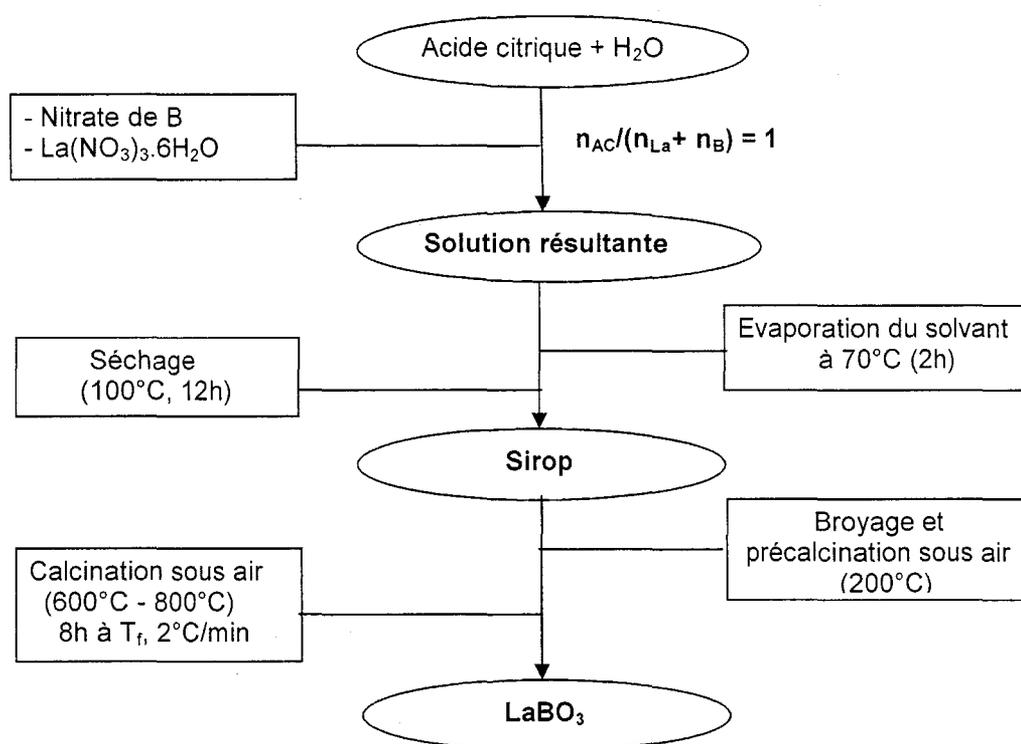


Figure III-1: Schéma de synthèse de LaBO_3 (B = Co, Fe et Mn) par la méthode citrate.

III.2.2. Préparation basée sur la méthode Pechini [5]

Dans la méthode Pechini, outre l'acide citrique utilisé comme agent de complexation, on ajoute un polyol (ici, l'éthylène glycol) qui polymérise avec l'acide citrique en excès pour donner un polyester sur lequel les entités chélatées sont finement dispersées. La méthode Pechini comporte 3 étapes : (i) complexation des cations métalliques avec l'acide citrique; (ii) polyestérification et (iii) calcination où la résine est brûlée puis les constituants organiques liés aux cations métalliques pour conduire à la formation de la perovskite.

Pour synthétiser la perovskite LaMnO_3 , nous avons utilisé des quantités d'acide citrique (AC, prolabo 99,7%), d'éthylène glycol (EG, prolabo 99,7%), de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Fluka) et de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (prolabo 99 %) selon les rapports molaires suivants : $n_{\text{AC}} : n_{\text{La}} : n_{\text{Mn}} = 4,5 : 1 : 1$ et $n_{\text{EG}} : n_{\text{AC}} = 4$. Les différents composés ont été dissous dans un minimum d'eau puis mélangés à une solution aqueuse de EG. Après agitation à 50°C pendant

0,5h l'ensemble est placé à l'évaporateur rotatif à 70°C pendant 2 jours à faible vitesse de rotation. Le sirop obtenu est séché à 100°C pendant 48 heures à l'étuve. On obtient un matériau spongieux. Ce solide est broyé et calciné sous flux d'air et chauffé, à raison de 2°C/min, à différentes températures (600, 700 et 800°C) et gardé 5 heures en isotherme.

La figure III-2 présente le protocole de synthèse pour cette méthode. Les perovskites LaMnO_3 LaFeO_3 ont été synthétisées selon le même protocole.

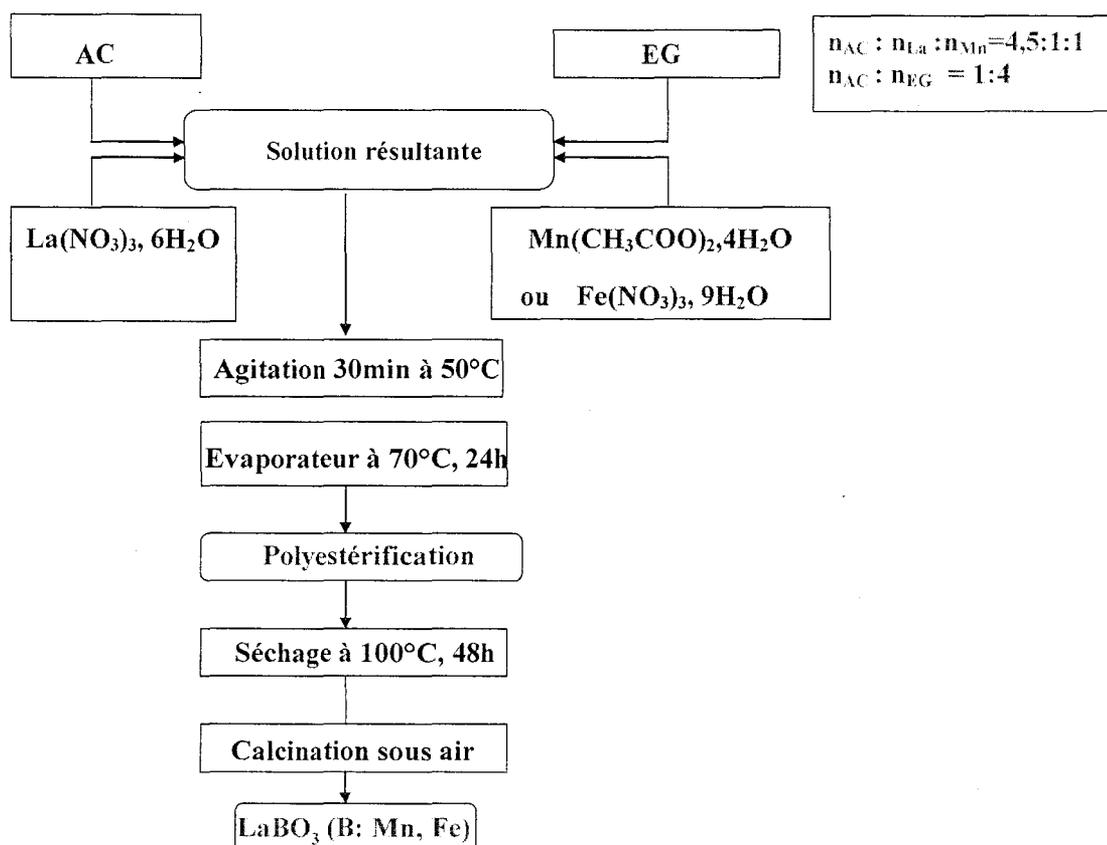


Figure III-2: Schéma de synthèse de LaBO_3 (B = Co, Fe et Mn) par la méthode Pechini.

III.3. Préparation des catalyseurs supportés

Trois séries de catalyseurs à 0,5% en Pd supporté sur oxydes à porosité contrôlée, perovskites et zéolithes ont été préparées. La méthode d'imprégnation est celle réalisée en excès de solution aqueuse. Une solution $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 0,015M a été préparée dans une fiole jaugée de 250mL à partir de la solution de mère $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Pd 8,5 %pds; Alfa Aesar) a été diluée dans une fiole jaugée de 250mL. Une quantité adéquate de solution aqueuse de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

0,015M a été ajoutée au support. Le mélange obtenu a été ensuite placé à l'évaporateur rotatif à 50°C pendant 2h puis séché à l'étuve à 80°C pendant 24h.

III.4. Caractérisations des oxydes nanostructurés à porosités hiérarchisées

Les oxydes nanostructurés ont été caractérisés par différentes techniques: microscopie électronique à balayage, microscopie électronique en transmission, analyse thermogravimétrique, diffraction de rayons X, adsorption-désorption de N₂.

III.4.1. Oxyde de zirconium

III.4.1.1. Microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET)

Les figures III-3 et III-4 représentent les images MEB et MET du matériau mésoporeux ZrO₂ synthétisé. Le diamètre des particules est compris entre 5 et 50 μm (image MEB) [6, 7]. Les particules de zircone contiennent des rangées régulières de macropores de diamètre compris entre 50 et 600 nm. Les macropores en forme de cônes sont orientés perpendiculairement à la surface lisse de la particule. Les parois des macropores sont composées de mésopores accessibles arrangés irrégulièrement sous forme de canaux enchevêtrés (figure III-4).

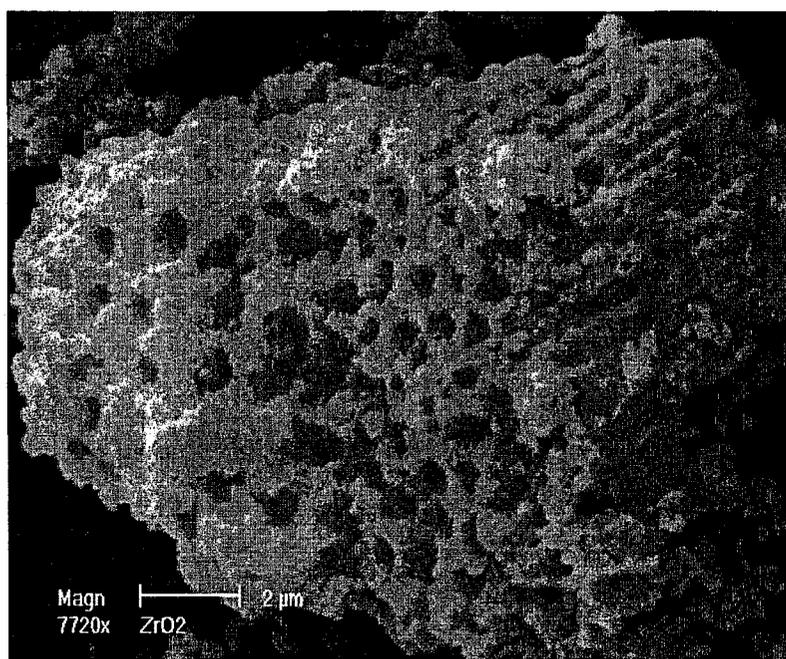


Figure III-3 : Image par MEB de l'oxyde de zirconium

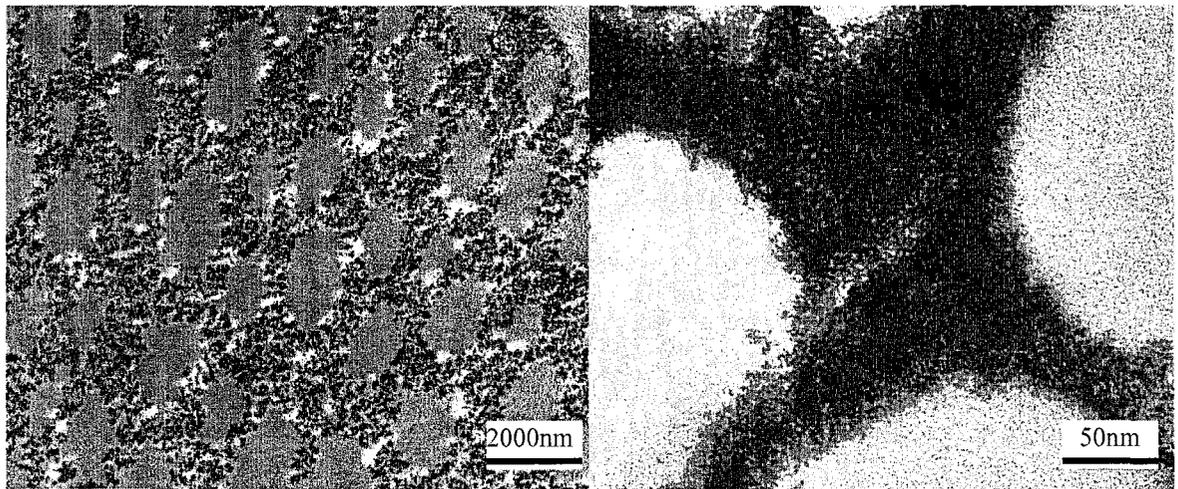


Figure III-4: Images par TEM de l'oxyde de zirconium

III.4.1.2. Analyse calorimétrique et thermogravimétrique (ATG-DSC)

Les analyses calorimétrique et thermogravimétrique (DSC-ATG) ont été effectuées afin d'estimer la stabilité thermique des supports synthétisés. Les mesures ont été réalisées sous un flux d'air, de 25°C à 600°C avec une montée de 2°C/min.

L'analyse a été faite sur ZrO_2 , le résultat est reporté sur la figure III-5

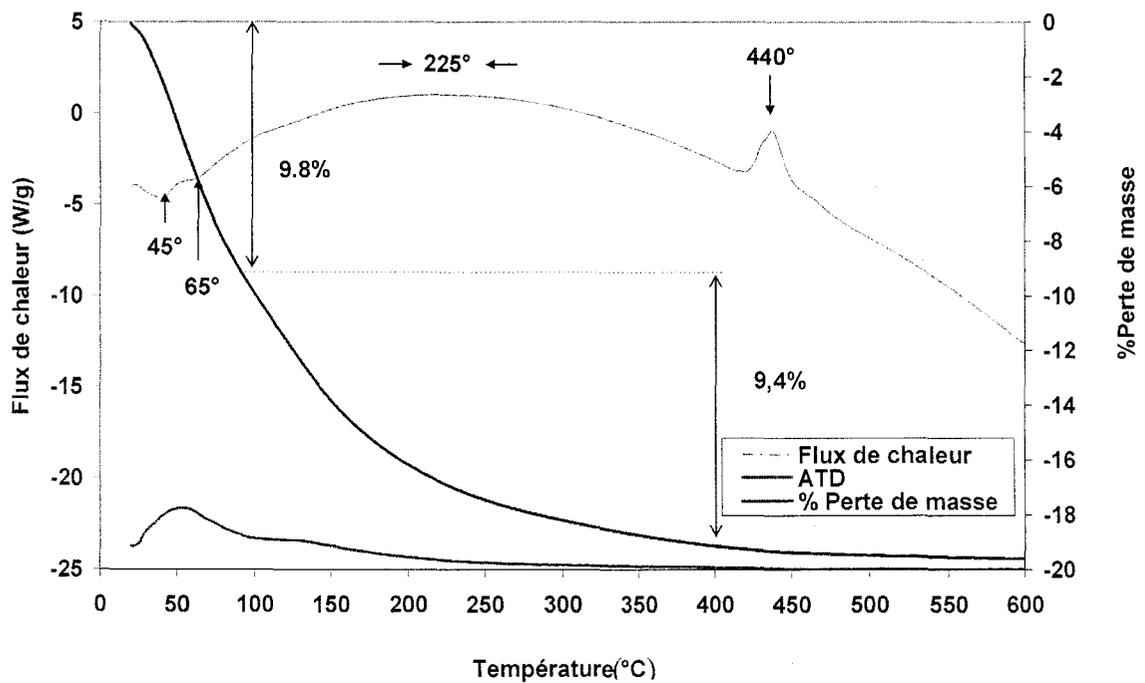
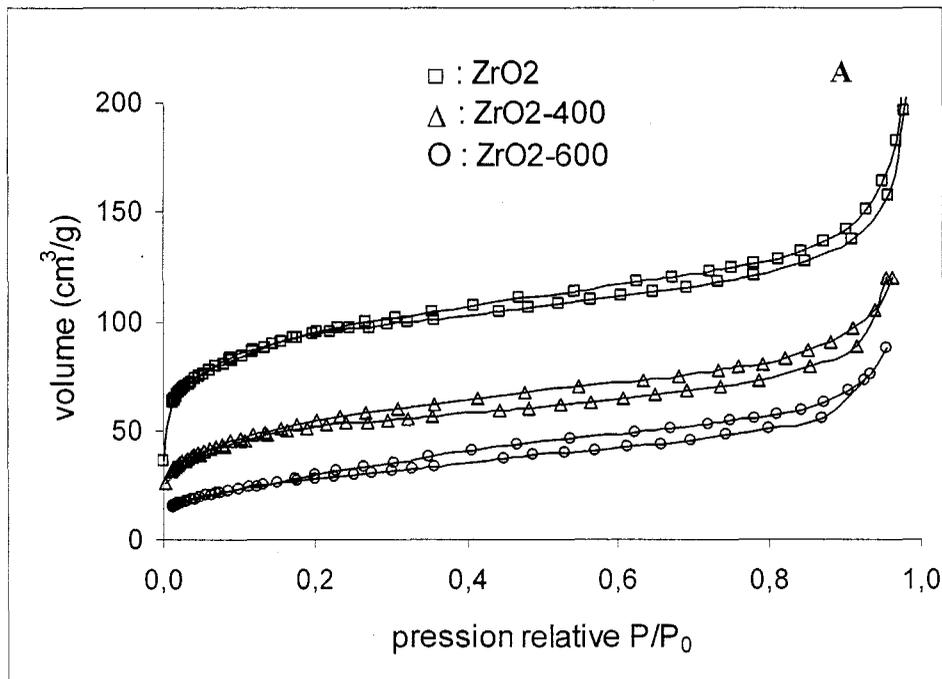


Figure III-5: Courbes ATG/DSC du ZrO_2 macro-mésoporeux synthétisé

On observe deux pics endothermiques à 45°C et 65°C et un pic exothermique à 440°C. Les deux premiers pics sont attribués au retrait de l'eau adsorbée à la surface du support correspondant à une perte de masse de 9,8%. Le pic exothermique à 440°C non accompagné de perte de masse, est attribué à la cristallisation de ZrO_2 amorphe en phase ZrO_2 tétragonale [8]. La perte de masse de 9,4% dans l'intervalle de 200°C à 400°C correspond à la combustion de composés organiques résiduels. De 400°C à 600°C, la perte de masse n'est que de 0,4 %.

III.4.1.3. Adsorption-désorption de N_2

La figure III-6 présente les isothermes d'adsorption des oxydes ZrO_2 non calcinés et après stabilisation à 400°C et à 600°C. A partir des l'isothermes, on obtient la distribution de la taille de pores en utilisant la méthode Barret-Joyner-Halenda (BJH) (Figure III-6 B).



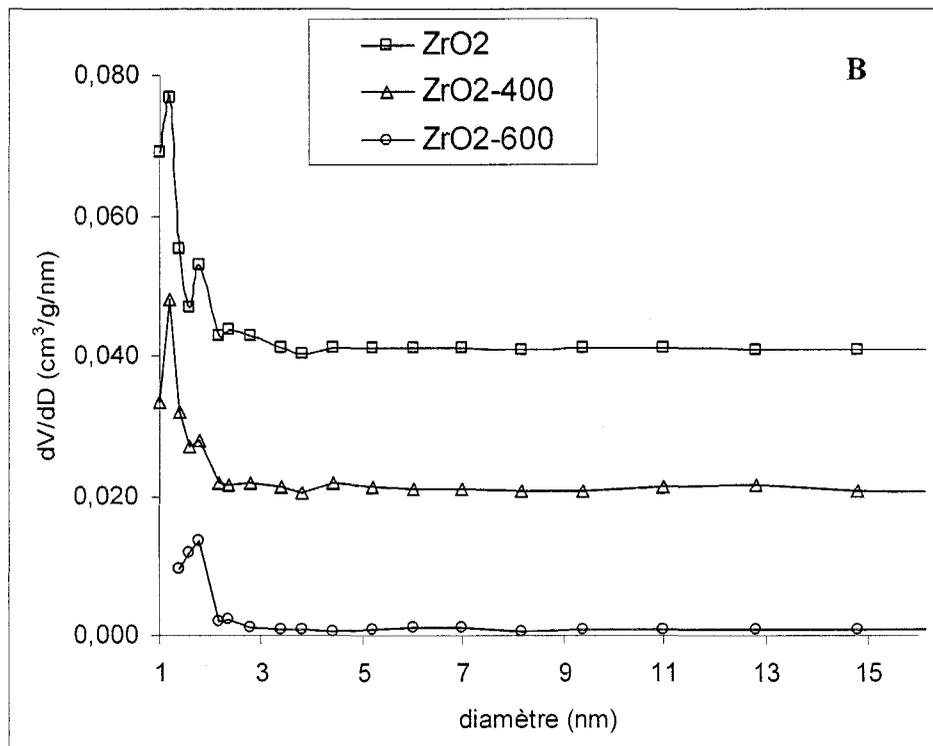


Figure III-6 : Adsorption-désorption d'azote sur les matériaux à base de zircone poreuse : (A) isothermes d'adsorption-désorption ; (B) distribution de la taille des pores

L'isotherme de l'échantillon frais ne peut pas être relié à un type d'isotherme d'adsorption de la classification de Brunauer et al. du fait que différents types de pores sont présents dans l'échantillon. L'augmentation rapide du volume d'azote adsorbé à faible P/P° et à fort P/P° montre que le matériau est à la fois micro et macroporeux. On observe aussi une hystérèse lors de la courbe de désorption en accord avec la présence d'une mésoporosité qui provient des mésovoïdes (mésoporosité interparticulaire issue de la synthèse) [9]. La distribution de la taille des pores montre une forte contribution de la microporosité avec un pic étroit et centré à 1,2 nm et l'autre plus faible à 1,8 nm.

Pour les supports ayant subi un traitement thermique à 400°C et à 600°C, on obtient des isothermes similaires à celle de ZrO₂ non calciné. Cependant, lors de l'augmentation de la température, on observe une diminution de la surface spécifique et du volume poreux vraisemblablement due à la cristallisation de ZrO₂ amorphe en accord avec les résultats de l'analyse thermogravimétrique (pic exothermique à 440°C) (fig. III-5). De plus, à la température de calcination de 600°C, on n'observe qu'une distribution poreuse centrée à 1,8 nm. Cet élargissement de la taille de pores a été expliqué par la cristallisation au niveau des parois des mésopores [10].

Le tableau III-1 reporte les propriétés texturales obtenues sur ZrO_2 .

Support	$T_{\text{calcination}} (^\circ\text{C})$	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$d (\text{nm})$	$V_{\text{pore}} (\text{cm}^3/\text{g})$
ZrO_2	non	310	1,2	0,364
	400	200	1,2	0,223
	600	95	1,8	0,142

Tableau III-1: Propriétés texturales des support obtenus

III.4.1.4 Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure III-7 présente les diffractogrammes des oxydes ZrO_2 non stabilisé et stabilisés à 400 et à 600°C. Pour ZrO_2 non stabilisé, on observe un massif large peu intense centré à $2\theta = 32^\circ$ qui atteste de l'amorphisation du matériau. Sur les supports stabilisés, on n'observe que les raies de la phase tétragonale, celles positionnées à 17,6, 21,4 et 23,8 étant caractéristiques du Mylar (polyester utilisé lors de la préparation de l'échantillon).

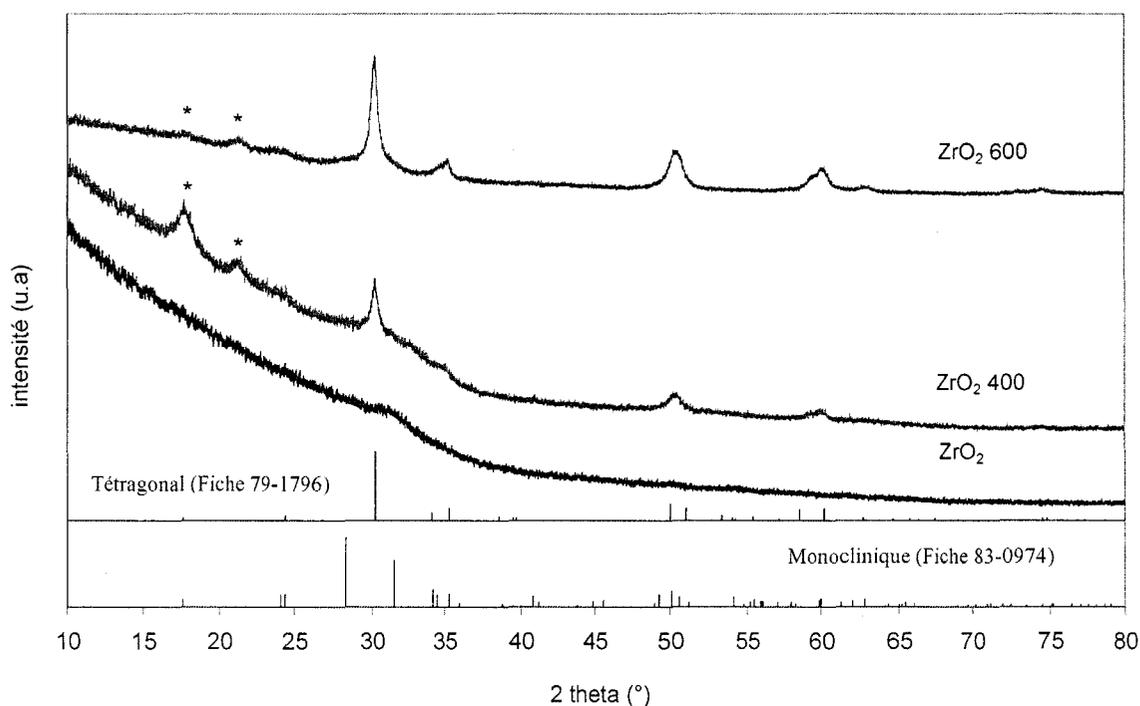


Figure III-7: Diffractogrammes de ZrO_2 non calciné et calciné à 400°C, 600°C

III.4.2. Oxyde de titane

III.4.2.1. Microscopies électroniques à balayage et en transmission

La figure III-8 montre les images MEB et MET de l'oxyde de titane mésoporeux. L'image de MEB montre des particules de diamètre de $1\mu\text{m}$ à $10\mu\text{m}$ à morphologies multiples. L'observation TEM révèle la présence d'un assemblage « wormlike » de mésopores sur chaque particule d'oxyde de titane.

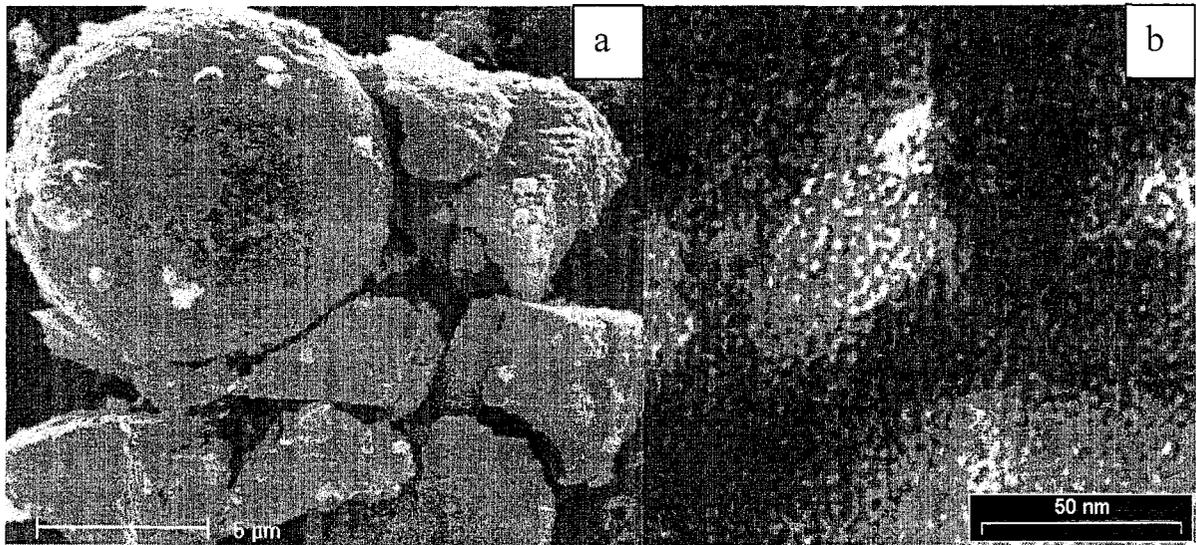


Figure III-8: Image par MEB et MET de l'oxyde de titane

III.4.2.2. Analyse calorimétrique et thermogravimétrique (ATG-DSC)

La courbe DSC fait apparaître un pic endothermique à 45°C et deux pics exothermiques à 250°C et 365°C (fig. III-9). Le large pic endothermique à 45°C correspond à la perte d'eau physisorbée à la surface du support entraînant une perte de masse de 7,9%. Le pic à 250°C est attribué à la combustion de résidus organiques non éliminés par extraction au cours de la synthèse. Le pic à 365°C de très faible intensité est attribué à la cristallisation de TiO_2 en phase anatase. La perte de masse à 400°C est de 13,6 % pour passer à une valeur finale de 14 % à 500°C .

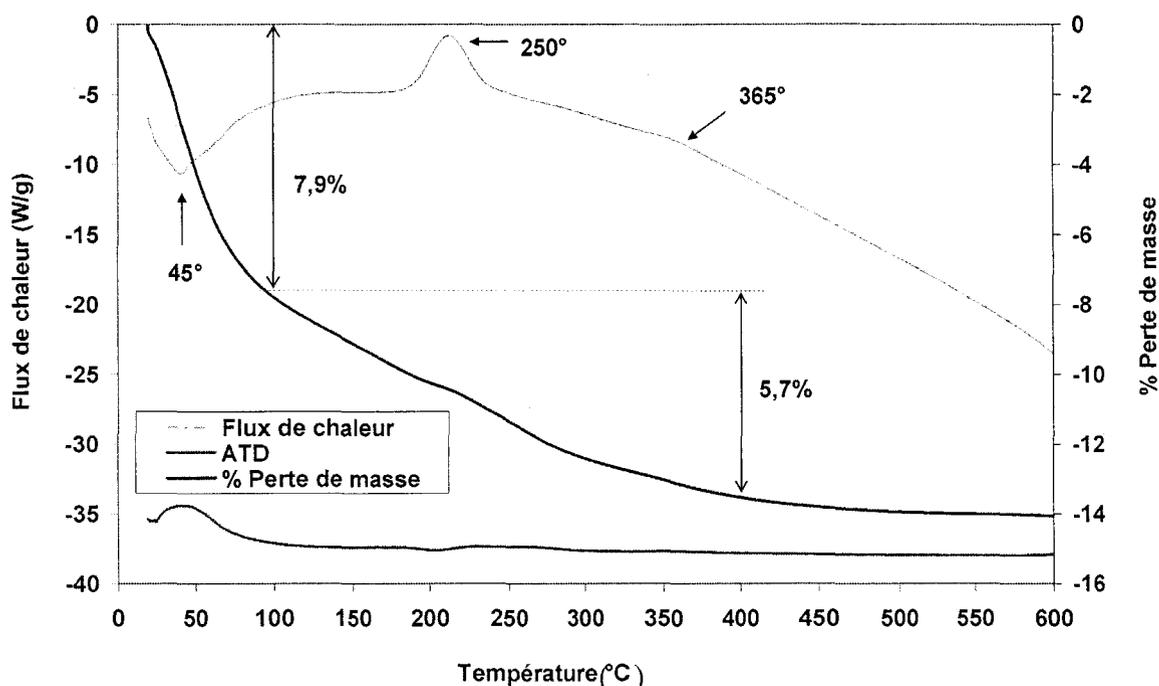


Figure III-9: Courbes ATG/DSC de TiO_2 mésoporeux synthétisé

III.4.2.3. Adsorption-désorption de N_2

Les courbes d'isotherme d'adsorption et de distribution de la taille de pores sont présentées sur les figures III-10 A et B. Les isothermes sont de type IV, caractéristiques de matériaux mésoporeux, et présentent un plateau aux pressions relatives élevées indiquant l'absence de porosité secondaire. La distribution de taille de pores est centrée dans le domaine des mésopores (2-4 nm)

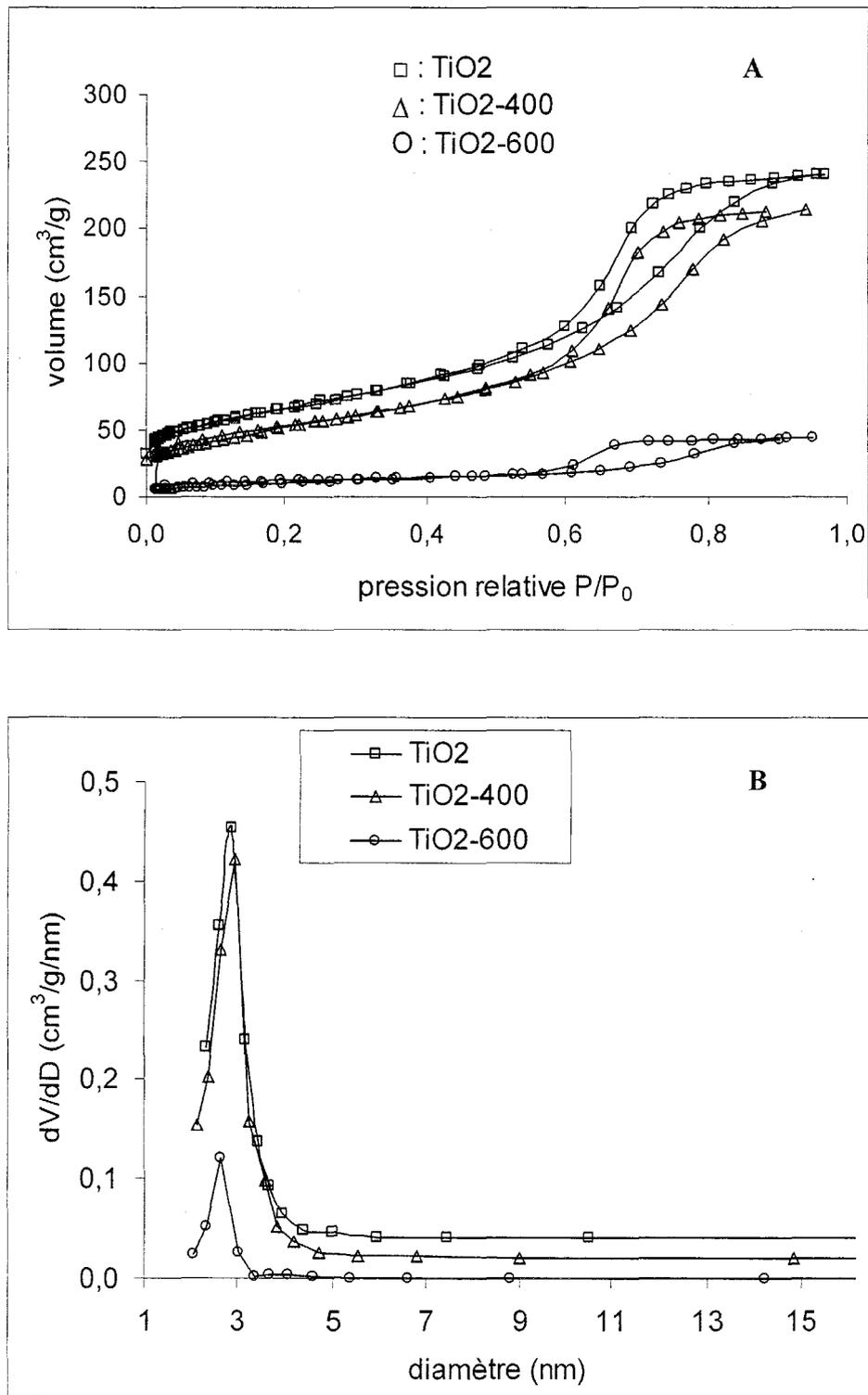


Figure III-10 : Courbes d'adsorption-désorption d'azote sur les matériaux à base de l'oxyde de titane mésoporeux : (A) isothermes d'adsorption-désorption ; (B) distribution de la taille des pores

Le tableau III-2 présente les surfaces spécifiques, les tailles de pores et les volumes poreux. Le traitement thermique entraîne une diminution de la surface spécifique et du volume poreux. Les diminutions sont à relier à la cristallisation de TiO₂ observée par analyse thermogravimétrique ainsi que par DRX.

Support	T _{calcination} (°C)	S _{BET} (m ² /g)	d (nm)	V _{pore} (cm ³ /g)
TiO ₂	non	228	2,9	0,364
	400	183	2,9	0,326
	600	80	2,6	0,066

Tableau III-2: surfaces spécifiques, diamètres de pores et volumes de pores

III.4.2.4. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure III-11 rassemble les diffractogrammes RX des différents supports. Celui de l'échantillon TiO₂-400 présente des raies de diffraction analogues à celles de l'échantillon frais, témoignant d'une phase anatase mal cristallisée. L'échantillon TiO₂-600 stabilisé à 600°C présente des raies plus intenses et plus fines montrant une meilleure cristallinité et une augmentation de la taille des cristallites. Aucune raie caractéristique de la phase rutile n'est observable.

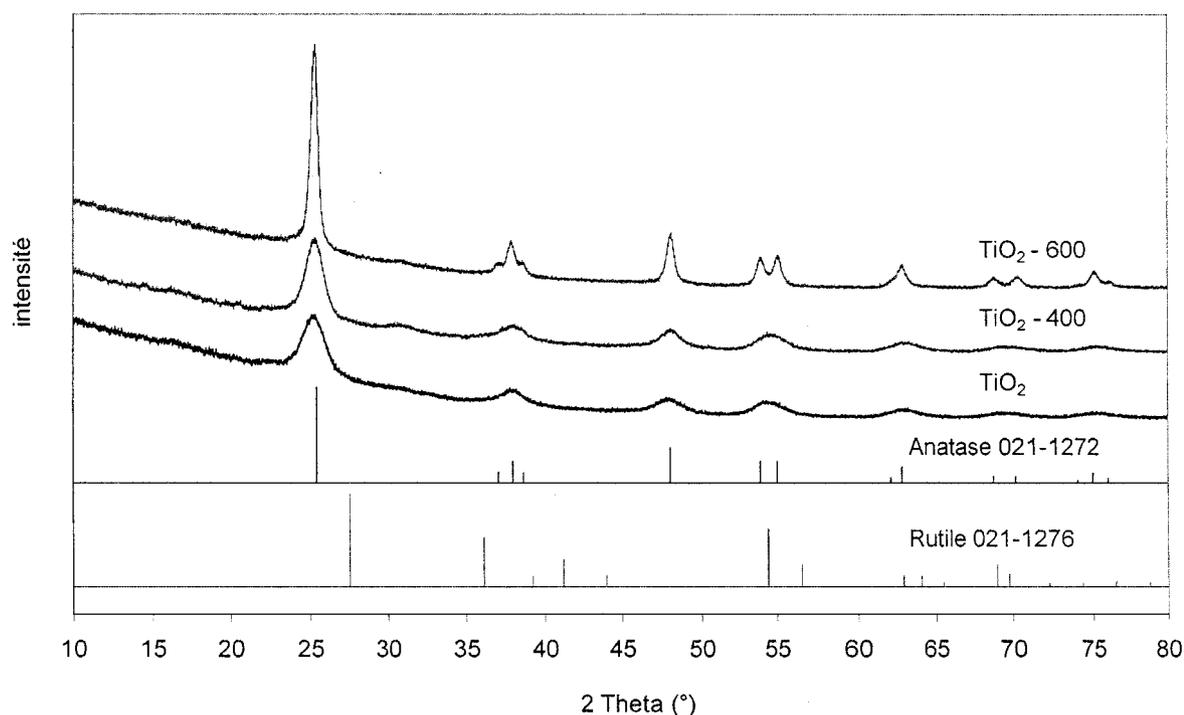


Figure III-11: Diffractogrammes RX de TiO₂ non-calciné et calciné à 400°C et à 600°C

III.4.3. Oxydes mixtes

III.4.3.1. Microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET)

Les figures III-12, III-13 présentent les images de MEB et de MET de l'oxyde mixte ZrO_2-TiO_2 . Les particules d'oxydes binaires ZrO_2-TiO_2 contiennent des rangées de macropores. Les diamètres de ces macro-canaux se situent entre 300 et 700 nm [11]. Le réseau de macropores est composé de nanoparticules présentant un réseau de mésopores en interconnexion à assemblage désordonné « wormlike ».

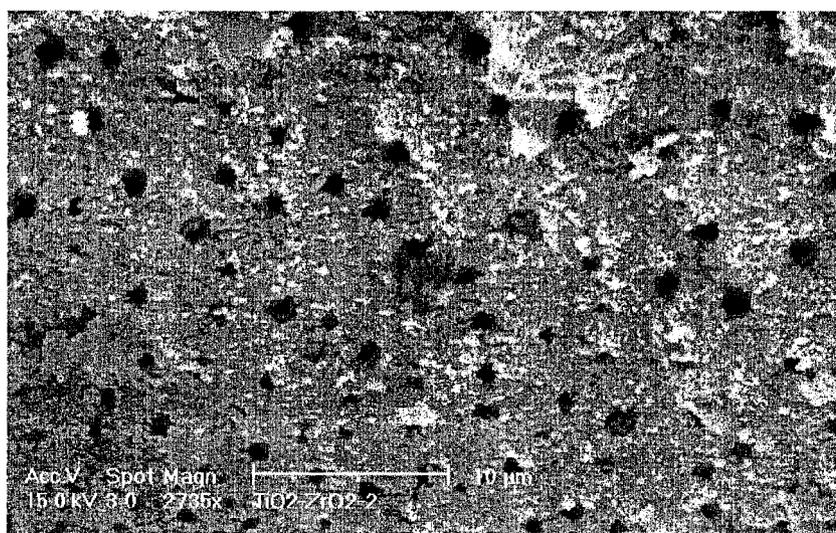


Figure III-12: Image par MEB de l'oxyde mixte de titane et de zirconium

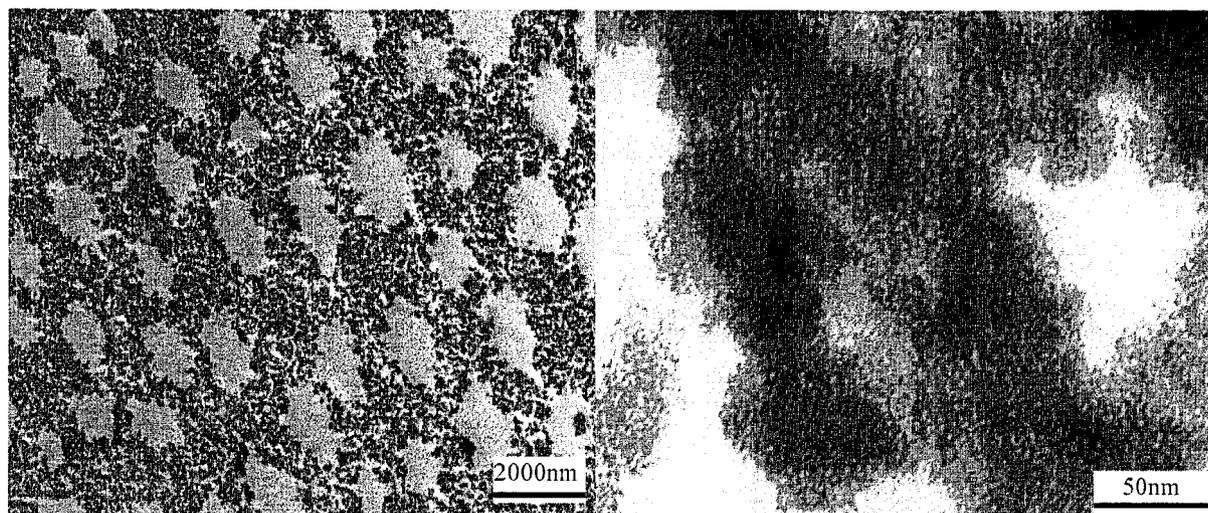


Figure III-13: Image par MET de l'oxyde mixte de titane et zirconium

III.4.3.2. Analyse calorimétrique et thermogravimétrique (ATG-DSC)

Les résultats obtenus montrent deux pertes d'eau successives (pics endothermiques à 45 et 68 °C) avec 6,9 % de perte de masse et la combustion de composés organiques résiduels entre 100 et 500 °C (courbe convexe centrée à 225 °C) avec 7,2 % de perte de masse. Par contre, aucun pic exothermique s'apparentant à une cristallisation n'a été observé comme auparavant. A partir de 400°C, le support semble être stabilisé. H. Zou et al. ont montré qu'il faut monter à plus haute température pour observer un pic exothermique (712°C) attribuable à la cristallisation de la phase $ZrTiO_4$ [12].

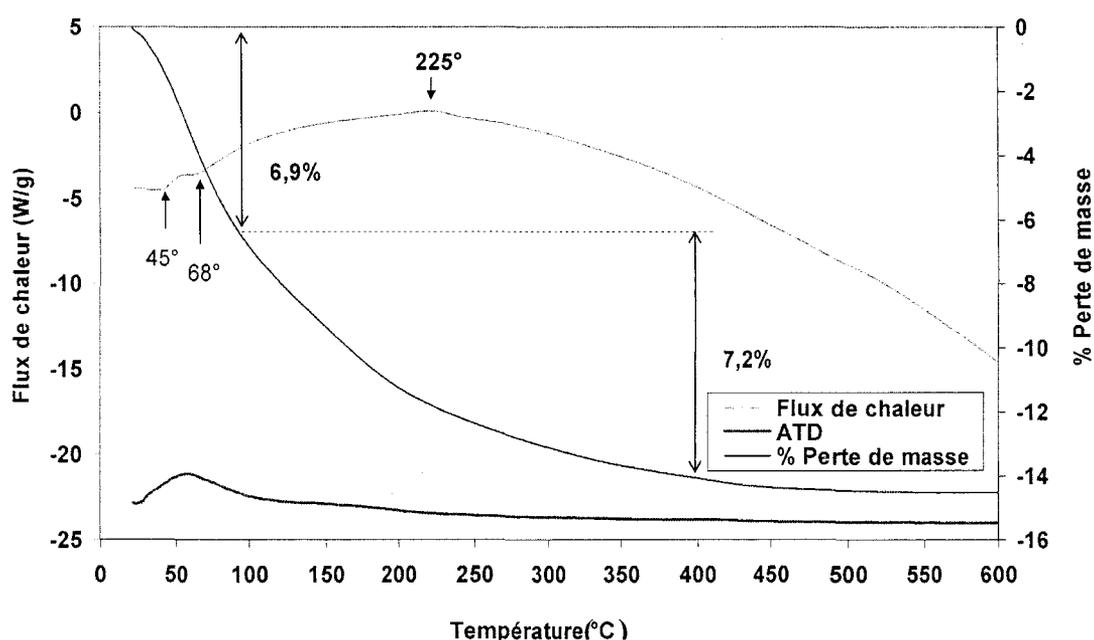
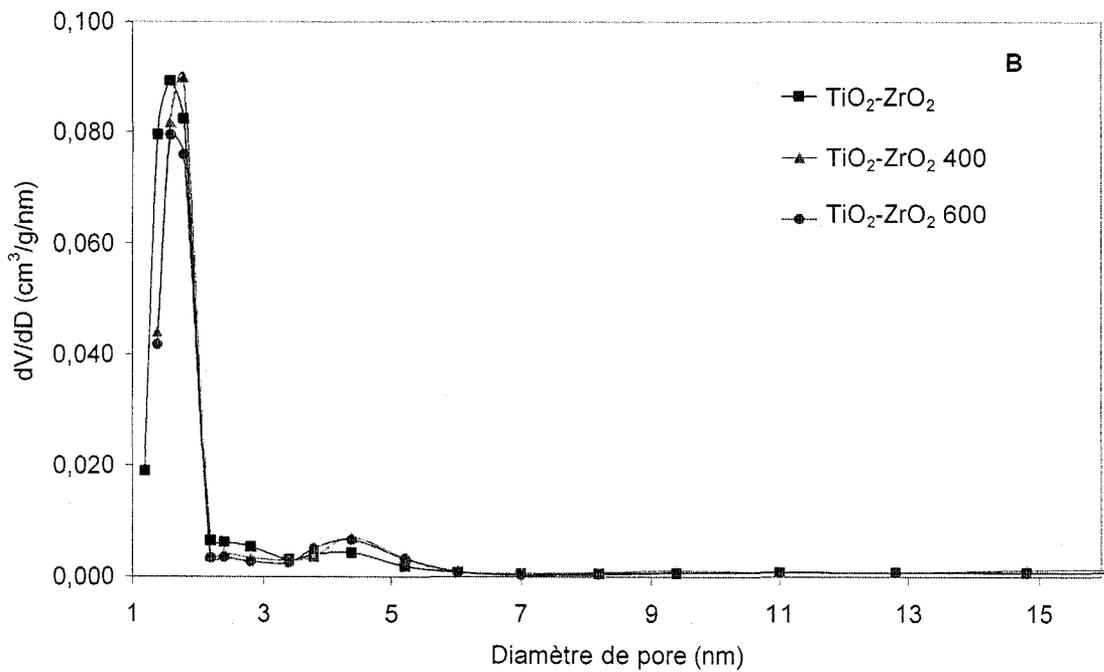
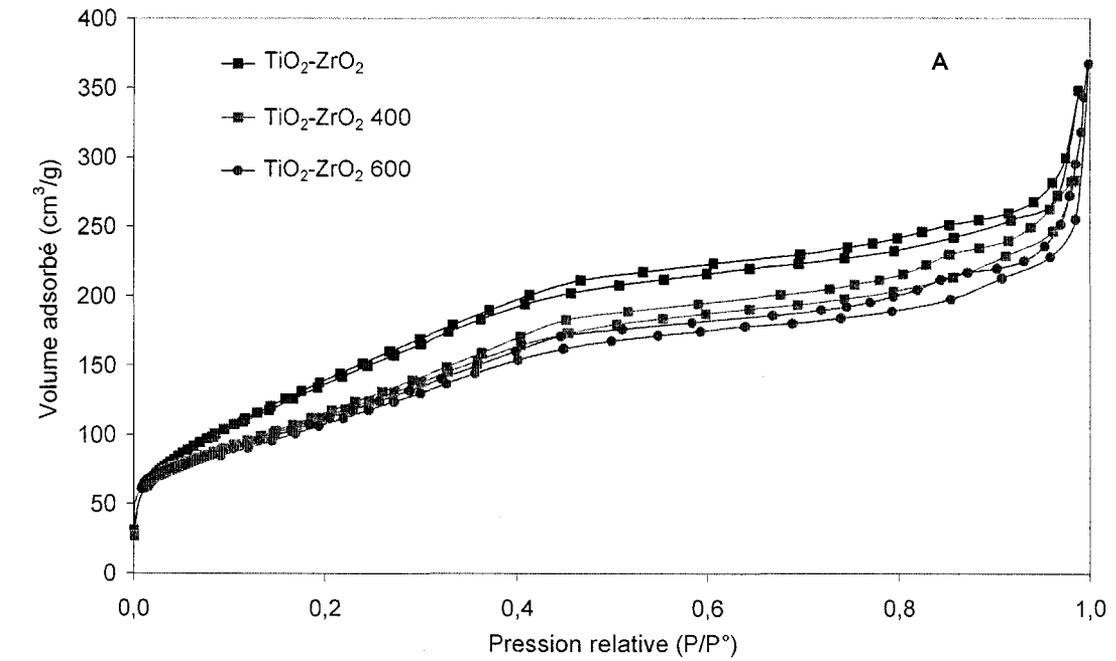


Figure III-14: Courbes ATG/DSC du TiO_2-ZrO_2 macro-mésoporeux synthétisé

III.4.3.3. Adsorption-désorption de N_2

Les courbes d'isotherme d'adsorption et de distribution de la taille de pores sont présentées sur les figures III-15 (A et B pour le 1^e lot, A* et B* pour le 2^e lot). Une brusque augmentation du volume adsorbé aux pressions relativement proches de 1 confirme la présence d'une porosité interparticulaire et de macropores. La distribution de taille de pores varie de 1,6nm à 1,8nm et 2,4 à 3,6nm pour le 1^e et la 2^e lot respectivement. La surface spécifique de ces matériaux varie entre 550 et 360 m^2/g . Le traitement thermique fait diminuer la surface spécifique, le volume poreux et induit une légère augmentation de la taille moyenne des pores (tableau III-3). Cependant, après le traitement, la surface spécifique est encore

supérieure à $350 \text{ m}^2/\text{g}$. La faible influence du traitement thermique est expliquée par le retard de la cristallisation de ZrO_2 en ajoutant TiO_2



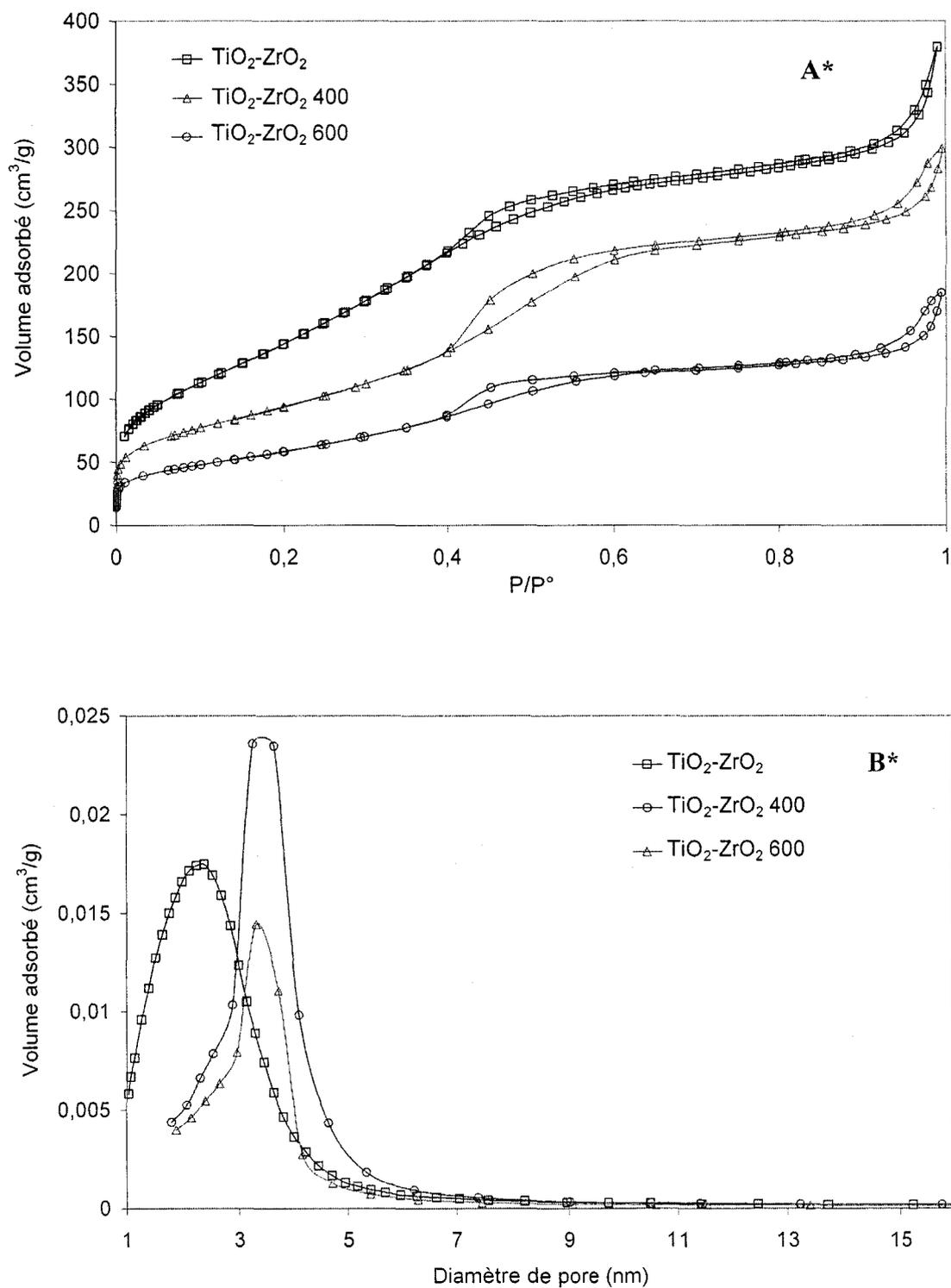


Figure III-15 : Adsorption-désorption d'azote sur les matériaux à base de zirconie poreuse: (A, A*) isothermes d'adsorption-désorption ; (B, B*) distribution de la taille des pores

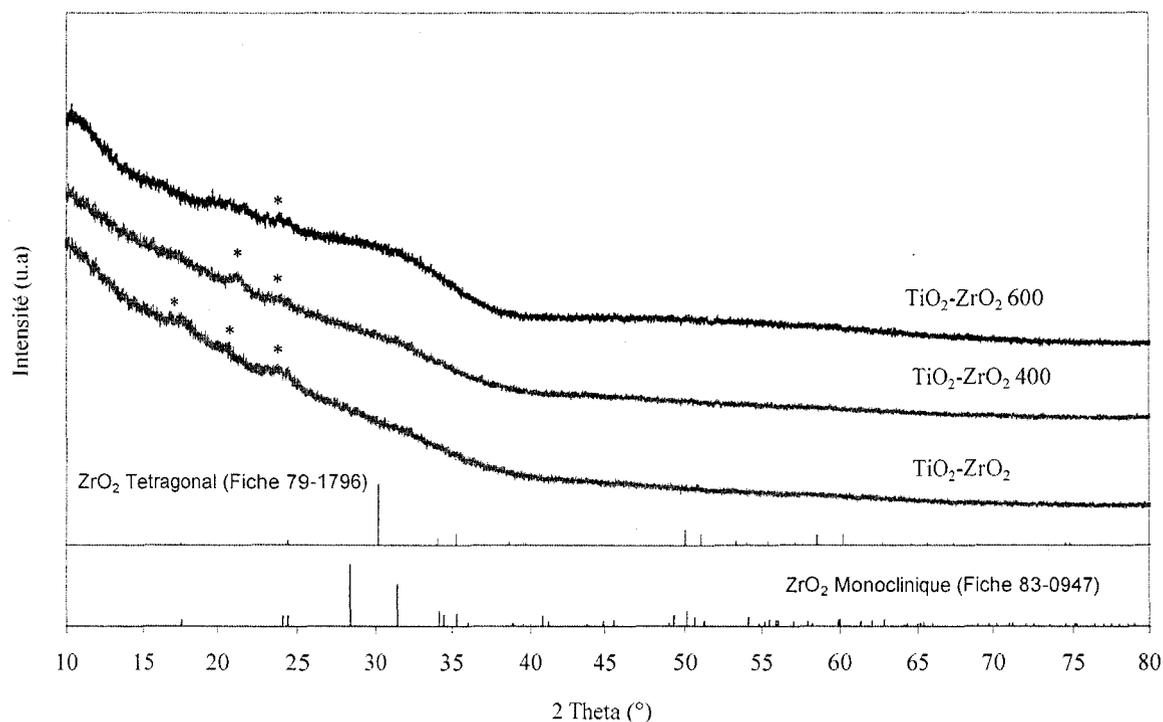
Support	T _{calcination} (°C)	S _{BET} (m ² /g)	d (nm)	V _{pore} (cm ³ /g)
TiO ₂ -ZrO ₂	non	542 (548)*	1,6 (2,4)*	0,472 (0,526)*
	400	440 (448)*	1,8 (3,4)*	0,436 (0,482)*
	600	407 (364)*	1,8 (3,6)*	0,394 (0,300)*

 Tableau III-3: Surfaces spécifiques, diamètres et volumes de pores des TiO₂-ZrO₂

 (* : le 2^e lot)

III.4.3.4. Caractérisation structurale par DRX

Le figure III-16 présente les diagrammes DRX des supports non-calcinés et calcinés à 400 et à 600°C. Globalement, quelle que soit la température de stabilisation du support, on n'observe qu'un large massif entre 25 et 35°C ce qui montre à nouveau le caractère amorphe du matériau.


 Figure III-16: Diffractogrammes RX de TiO₂-ZrO₂ non-calciné et calciné à 400°C, 600°C

III.5. Catalyseurs au Pd déposé sur oxydes nanostructurés hiérarchisés à porosités hiérarchisés et sur zéolithes Faujasites

III.5.1. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)

Les catalyseurs palladium/oxydes poreux calcinés pendant 4h sous air (6L/h) ont été caractérisés par diffraction de rayons X.

III.5.1.1. Pd/ZrO₂

La figure III-17 présente les diffractogrammes des catalyseurs au palladium déposé sur ZrO₂. La phase PdO tétragonale (PDF 43-1024) présentant la raie la plus intense à $2\theta = 33,9^\circ$ n'est pas observable. Le diffractogramme de Pd/Zr4 est identique à celui de Zr4 montrant que l'imprégnation de Pd et la calcination à 400°C n'affectent pas la structure du matériau. Par contre on note l'apparition d'une phase ZrO₂ monoclinique dans le cas de Pd/Zr6 qui apparaît en plus grande proportion et mieux cristallisée que sur Zr6. Il est possible que la présence de Pd puisse favoriser la cinétique de formation de cette dernière à 600°C. Le palladium a été aussi déposé sur ZrO₂ de référence (Pd/Zr-Ref). L'échantillon Pd/Zr-Ref montre un mélange des deux phases tétragonale et monoclinique, cette dernière étant majoritaire.

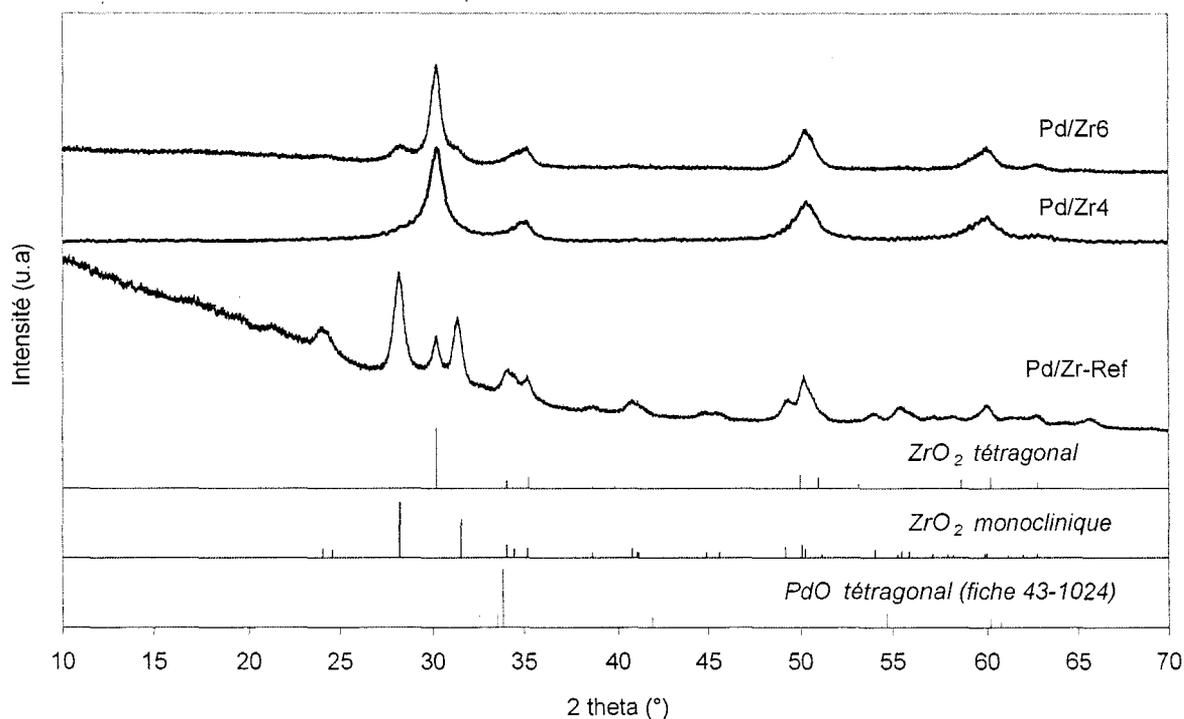


Figure III-17: Diffractogrammes RX des catalyseurs Pd/ZrO₂

III.5.1.2. Pd/TiO₂

La figure III-18 présente les diffractogrammes RX des catalyseurs Pd déposés sur TiO₂. Ceux-ci sont semblables aux diffractogrammes RX des supports seuls. Le diffractogramme de l'échantillon de référence nommé Pd/Ti-Ref (Pd dispersé sur support Tioxide de Dunkerque) montre du TiO₂ anatase majoritaire avec du TiO₂ rutile à l'état de traces.

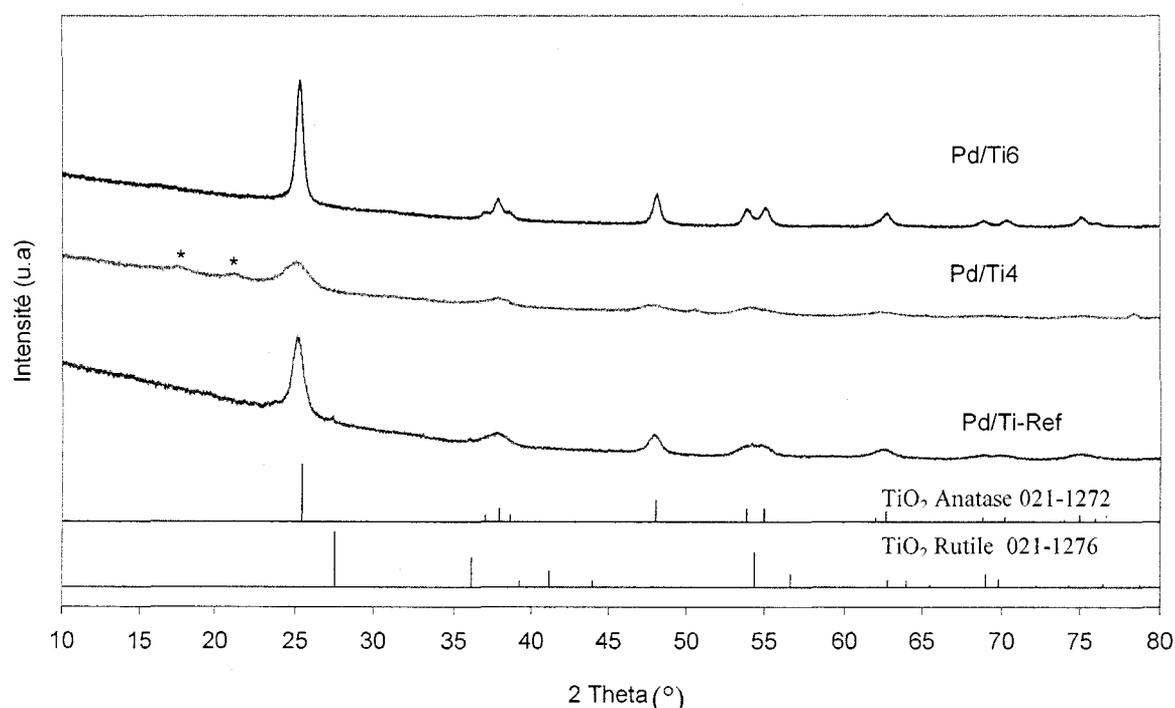
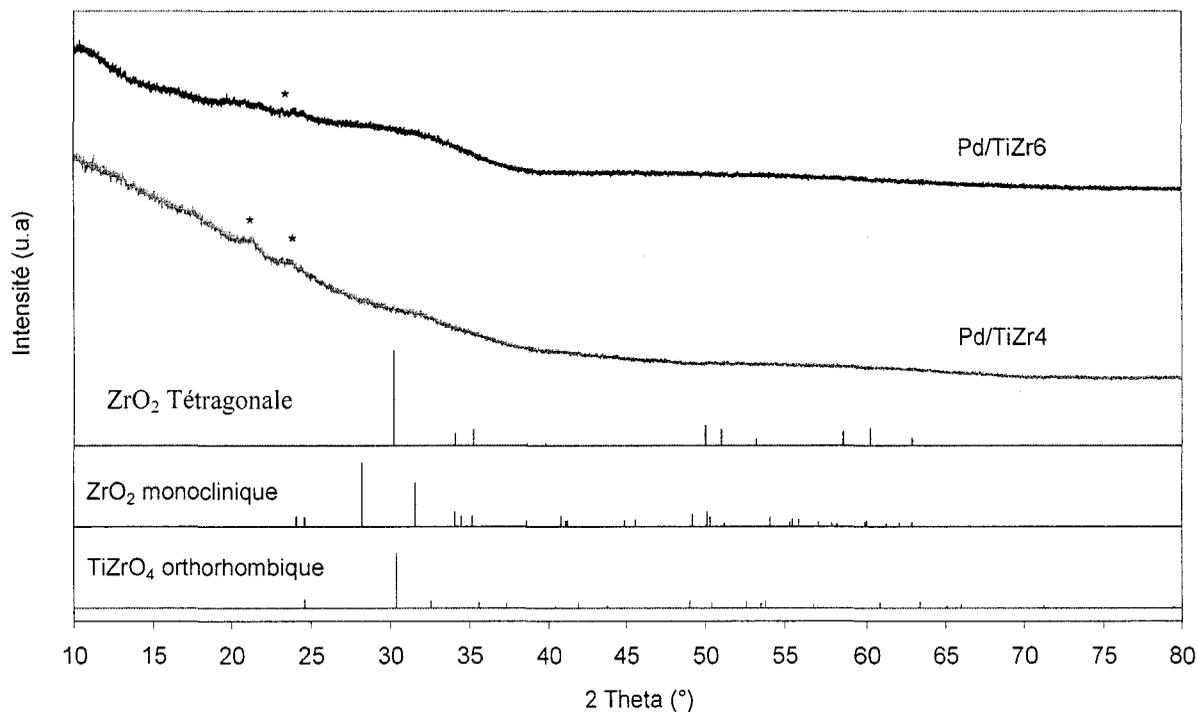


Figure III-18: Diffractogrammes RX des catalyseurs Pd/TiO₂

III.5.1.3. Pd/TiO₂-ZrO₂

La figure III-19 présente les diagrammes RX des catalyseur Pd/TiO₂-ZrO₂. On note uniquement le pic large et peu intense entre 25 et 35° caractéristique de l'état amorphe du support.


 Figure III-19: Diffractogrammes RX des catalyseurs Pd/TiO₂-ZrO₂

III.5.2. Surface spécifique BET

Les valeurs des aires BET des catalyseurs sont regroupées dans le tableau III-4. On observe une diminution significative de la surface spécifique pour les catalyseurs à base de ZrO₂ et de TiO₂-ZrO₂ par rapport à celle du support seul traité à 400°C de l'ordre de 30% et 18% respectivement. On note une diminution de 15% pour Pd/Ti et des valeurs quasi-similaires pour les échantillons Pd/Ti4 et Pd/Ti6 comparées à celles des supports seuls.

<i>Echantillon</i>	<i>S_{BET} (m²/g)</i>	<i>Echantillon</i>	<i>S_{BET} (m²/g)</i>
Pd/Zr4	142 (200)*	Pd/Ti	251 (228)*
Pd/Zr6	96 (95)*	Pd/Ti4	188 (183)*
Pd/Zr-Ref	44 (53)*	Pd/Ti6	65 (80)*
		Pd/Ti-ref	177 (182)*
		Pd/TiZr4	367 (448)*
		Pd/TiZr6	342 (364)*

Tableau III-4 : Surface spécifique des catalyseurs ; (* : surface spécifique du support)

III.5.3. Etude de la réductibilité par réduction en température programmé (RTP-H₂)

III.5.3.1. Pd/ZrO₂

La figure III-20 présente les profils RTP en fonction de la température des catalyseurs Pd/ZrO₂. On observe un début de consommation d'hydrogène à 50°C pour l'échantillon Pd/Zr pour donner un pic de consommation asymétrique centré à 170°C. La consommation d'hydrogène apparaît à plus basses températures, environ -30°C, pour les échantillons Pd/Zr4 et Pd/Zr6. On observe un pic de consommation à 12°C et un pic large symétrique pour l'échantillon Pd/Zr4. Par contre on observe uniquement qu'un pic de consommation pour Pd/Zr6 situé à 3°C avec un épaulement à -22°C suivi d'un pic de désorption de H₂ à 74°C relatif à la décomposition d'un hydrure de palladium PdH_x [13]. Il est remarquable que l'on ait ici un profil similaire à celui obtenu avec l'échantillon Pd/Zr-Ref. Les quantifications de l'hydrogène consommé exprimées à partir du rapport atomique H/Pd donnent des valeurs de 2 (± 0,9) compatibles avec la réduction de PdO en Pd⁰ et la conversion de Pd⁰ en PdH_x. Le traitement thermique des supports permet donc d'obtenir un oxyde de palladium plus facilement réductible que la température de traitement thermique est importante.

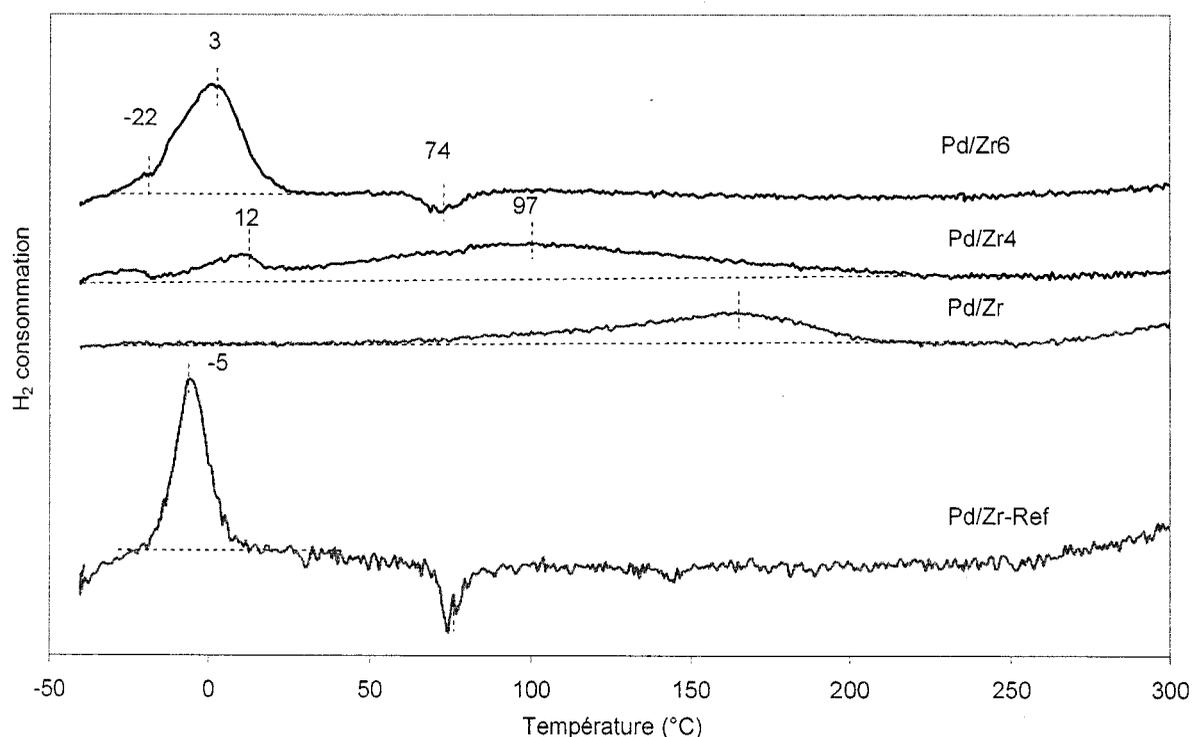


Figure III-20: Profils de TPR-H₂ des catalyseurs au palladium supporté sur oxyde de zirconium

Catalyseur	H/Pd
Pd/Zr6	1,9
Pd/Zr4	2,9
Pd/Zr	2,3
Pd/Zr-Réf	1,7

Tableau III-5 : Rapport atomique H/Pd

III.5.3.2. Pd/TiO₂

Les profils RTP des catalyseurs Pd/TiO₂ sont présentés sur la figure III-21. L'échantillon Pd/Ti présente un début de consommation de H₂ vers -35°C avec un faible pic de consommation à -20°C suivi d'un pic de consommation de H₂ large centré à 22°C. Le profil de consommation de H₂ associé à celui de Pd/Ti4 est pratiquement similaire avec le précédent. Par contre pour l'échantillon stabilisé à 600°C on observe un seul pic de réduction à -5°C avec un épaulement respectivement à basse et haute température : -20°C et 8°C ainsi qu'un pic de désorption à -74°C attribuable à nouveau à la destruction de l'hydrure PdHx. L'échantillon de référence quand à lui est présente un profil similaire à l'échantillon Pd/Ti si ce n'est qu'à une température de l'ordre de 200°C on note une forte consommation de H₂ qui pourrait être due à un début de réduction du support. La quantification de l'hydrogène consommée menée comme précédemment laisse supposée à nouveau que les consommations de H₂ soient attribuables comme précédemment à la réduction de PdO en Pd°.

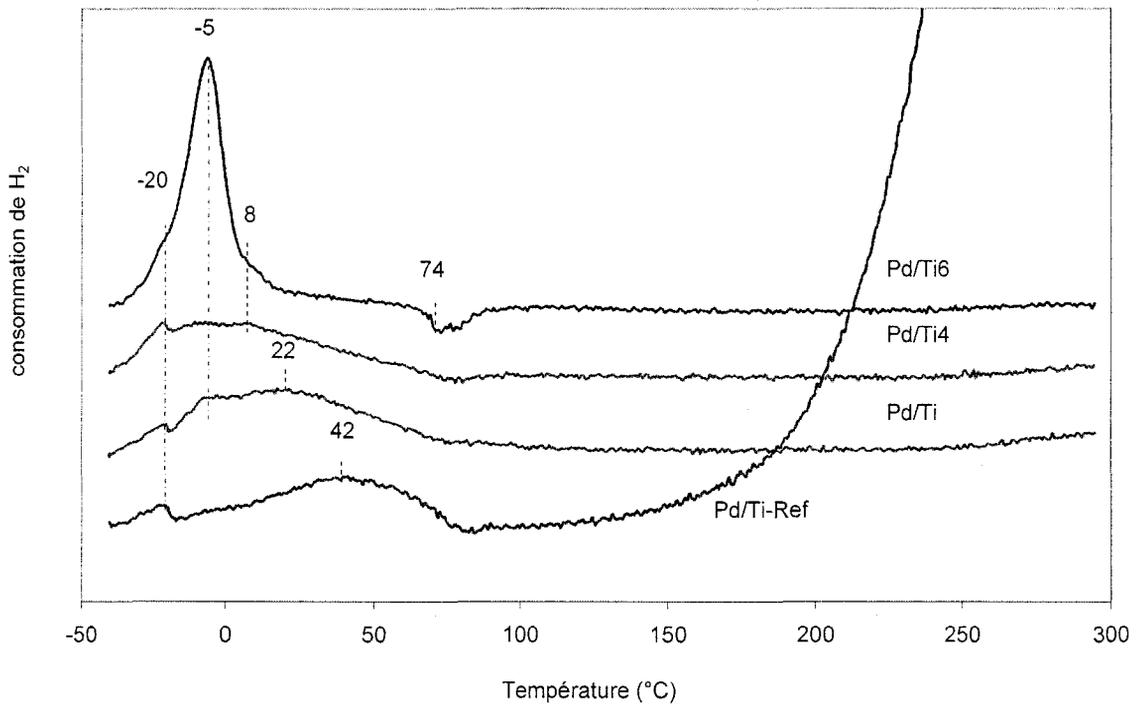


Figure III-21: Profils de TPR-H₂ des catalyseurs au palladium supportés sur oxyde de titane

Catalyseur	H/Pd
Pd/Ti6	1,8
Pd/Ti4	1,4
Pd/Ti	1,8
Pd/Ti-Réf	1,4

Tableau III-6 : rapport atomique H/Pd

III.5.3.3. Pd/TiO₂-ZrO₂

La figure III-22 présente uniquement les profils de RTP des catalyseurs au palladium déposé sur TiO₂-ZrO₂ stabilisé à 400 et 600°C. On observe de faibles pics de consommation à basses températures et un pic large centré à 90°C sur les deux catalyseurs.

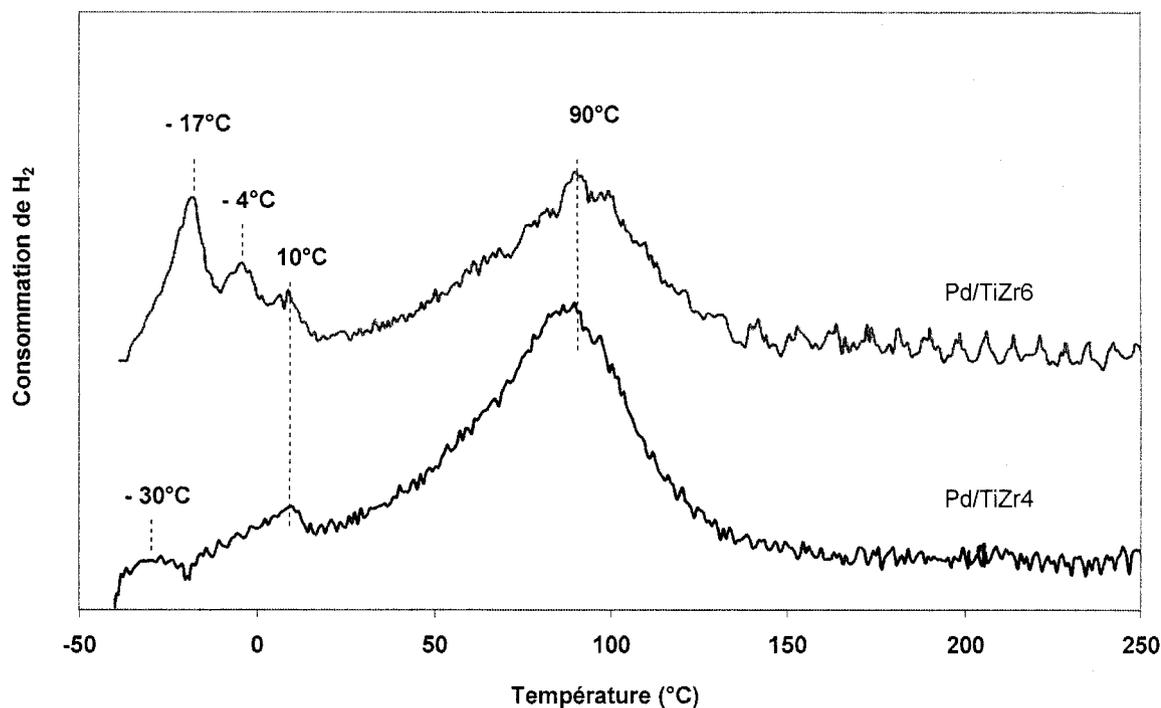


Figure III-22: Profils de TPR-H₂ des catalyseurs au palladium supporté sur TiO₂-ZrO₂

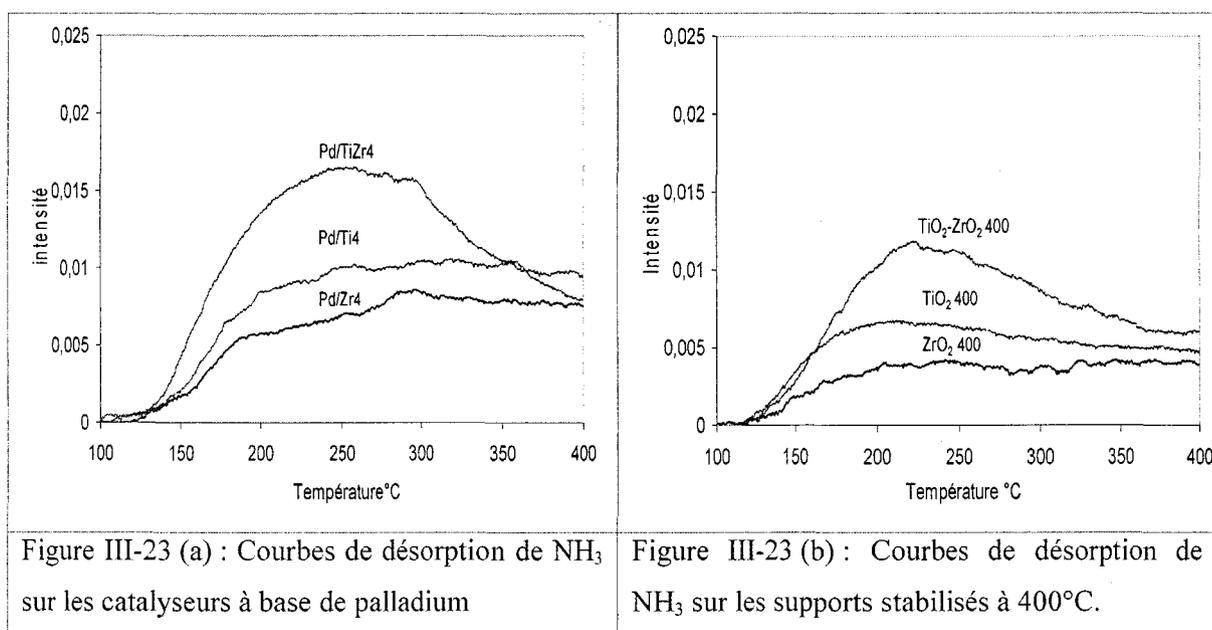
Le tableau III-7 présente les rapports atomiques H/Pd. On obtient ici des valeurs très proches de 2 ($\pm 0,2$) consistantes avec la réduction de PdO en Pd⁰.

Catalyseur	H/Pd
Pd/TiZr6	1,9
Pd/TiZr4	2,2

Tableau III-7 : rapport atomique de H/Pd

III.5.4. Etude des propriétés acides des catalyseurs par adsorption d'ammoniac

L'étude des propriétés acides-basiques a été effectuée sur Pd/Zr₄, Pd/Ti₄, Pd/TiZr₄ ainsi que sur les supports seuls Zr₄, Ti₄ et TiZr₄. L'évolution du signal catharométrique est présentée sur les figures III-23.



On constate que les courbes d'évolution du signal catharométrique présentent des profils semblables avec ou sans palladium. Les valeurs des quantités adsorbées sur les supports et les catalyseurs sont reportées dans le tableau III-8 et permettent de classer les catalyseurs et les supports seuls par quantités de NH₃ adsorbées à la surface croissantes : Pd/Zr4 (Zr4) < Pd/Ti4 (Ti4) < Pd/TiZr4 (TiZr4). La quantité de NH₃ adsorbé est reliée au nombre de sites acides. Ainsi, par gramme de solide, dans le cas des supports, l'oxyde mixte contient le plus de sites acides, il est suivi par TiO₂ et ensuite par ZrO₂. Cet ordre a déjà été observé par M.E. Manriquez et al. sur ces trois types d'oxydes [14]. Cependant, par mètre carré, on obtient un ordre différent. Parmi les supports, TiO₂ contient le plus grand nombre de sites acides, et Pd/Zr4 dans le cas de des catalyseurs.

Supports	$\mu\text{molNH}_3/\text{g}$	$\mu\text{molNH}_3/\text{m}^2$	Catalyseurs	$\mu\text{molNH}_3/\text{g}$	$\mu\text{molNH}_3/\text{m}^2$
Zr4	351	2,03	Pd/Zr4	408	2,61
Ti4	515	2,81	Pd/Ti4	550	2,92
TiZr 4	758	1,69	Pd/TiZr4	761	2,07

Tableau III-8: Quantité de NH₃ adsorbé par gramme d'échantillon.

III. 5.5. Catalyseurs au Pd déposé sur zéolithe faujasite Y

Les zéolithes Y ont aussi été utilisées comme support dans notre étude. Pour varier l'acidité du support, les cations Na⁺ de la zéolithe NaY (Société Union Carbide; Na₅₆(AlO₂)₅₆(SiO₂)₁₃₆, Si/Al = 2,4) ont été échangés par H⁺ et Cs⁺. A 150mL de solution

aqueuse de NH_4NO_3 2M (Prolabo) sont ajoutés 4 grammes de NaY. Le mélange, porté à 80°C , a été soumis à agitation magnétique pendant 5h30. Après filtration et rinçage le solide obtenu a été lavé à l'eau déminéralisée afin d'éliminer les ions nitrates, puis séché à l'étuve à 100°C pendant une nuit. L'échange de Cs^+ a été effectué en utilisant une solution de CsNO_3 0,5mol/L (Merck, >99%) et en respectant même mode opératoire que précédemment. Après étuvage le solide obtenu a été calciné à 350°C pendant 2h dans le four à mouffle afin de faciliter l'accès des cations dans les canaux. La procédure ci dessus a été réitérée 5 fois.

Les solides finaux obtenus ont tous été calcinés à 500°C ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) sous air (2L/h) pendant 4h et caractérisé par DRX (fig. III-24) et surface spécifique BET (tab. III-9). La diminution de la surface des catalyseurs Pd/HY et Pd/CsY devrait être dû à l'échange des cations

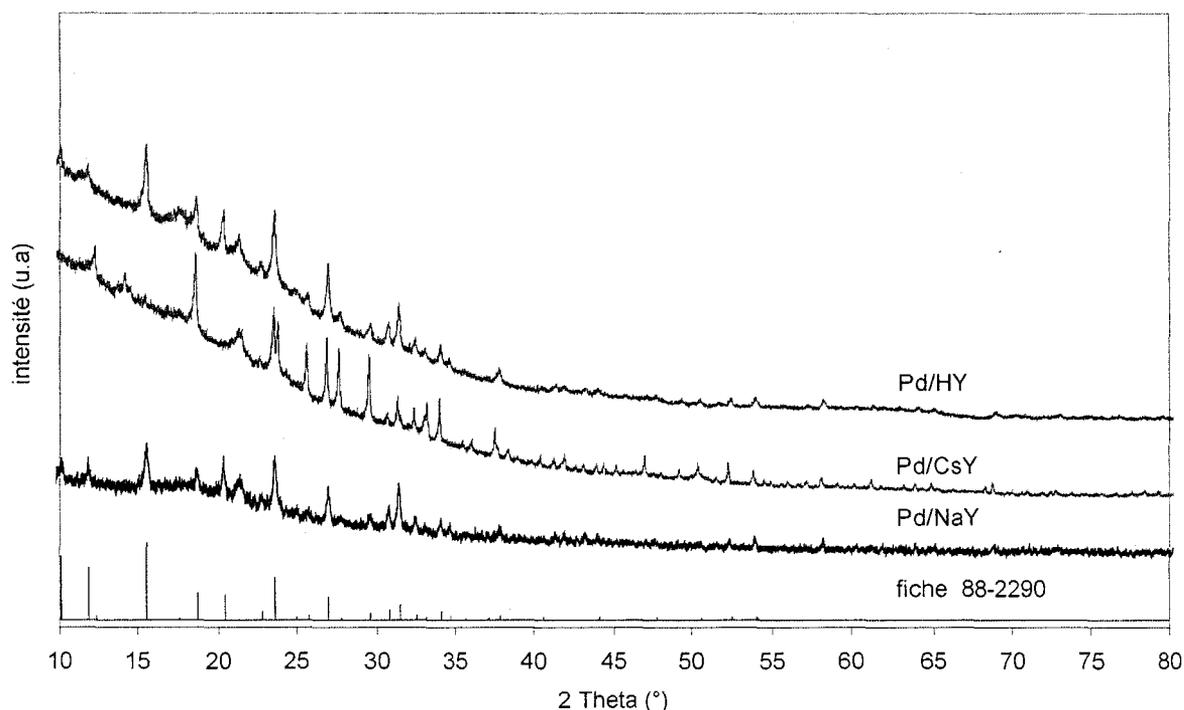


Figure III-24 : Diffractogrammes des catalyseurs de palladium déposés sur zéolithe Y

Catalyseurs	S_{BET} (m^2/g)
Pd/NaY	692
Pd/CsY	447
Pd/HY	489

Tableau III-9: Surface spécifique des catalyseurs

III.5.6. Chimisorption de H₂ et analyse élémentaire

La dispersion ainsi que la taille moyenne des particules de palladium déposé sur les supports ont été déterminées à partir des mesures de chimisorption d'hydrogène. Les analyses élémentaires du palladium ont été effectuées. Les différents résultats sont reportés dans les deux tableaux ci-dessous.

<i>Echantillons</i>	<i>D_{Pd}(%)</i>	<i>d (nm)</i>		<i>Echantillons</i>	<i>D_{Pd}(%)</i>	<i>d (nm)</i>
Pd/Ti	46	2,4		Pd/Zr4	64	1,7
Pd/Ti4	50	2,2		Pd/Zr6	40	2,8
Pd/Ti6	38	2,9		Pd/Zr-Ref	30	3,7
Pd/Ti-Ref	14	8,4				
				Pd/NaY	50	2,2
Pd/TiZr4	42	2,7		Pd/HY	42	2,6
Pd/TiZr6	36	3,0		Pd/CsY	24	4,9

Tableau III-10: Dispersion et taille moyenne de particules de palladium

On voit que le palladium est relativement bien dispersé sur tous les catalyseurs à base d'oxydes mésoporeux et de zéolithes, la dispersion variant peu d'un support à l'autre. On remarque également que la dispersion du Pd sur les supports mésoporeux est nettement meilleure que sur les supports TiO₂ et ZrO₂ de référence, en relation avec les aires spécifiques de ceux-ci.

<i>Echantillons</i>	<i>Pd (%)</i>		<i>Echantillons</i>	<i>Pd (%)</i>
Pd/Ti	0,41		Pd/Zr4	0,37
Pd/Ti4	0,51		Pd/Zr6	0,41
Pd/Ti6	0,6		Pd/Zr-Ref	0,43
Pd/Ti-Ref	0,65			
			Pd/NaY	0,42
Pd/TiZr4	0,50		Pd/HY	0,38
Pd/TiZr6	0,53		Pd/CsY	0,36

Tableau III-11 : Analyse élémentaire des catalyseurs avant test

III.6. Les perovskites

III.6.1. Etude de la décomposition des précurseurs par analyse thermogravimétrique (ATG-DSC)

Une étude calorimétrique et thermogravimétrique de la décomposition de différents précurseurs de perovskite a été effectuée. Les mesures ont été réalisées sous flux d'air ($50\%O_2/N_2$) à $2^\circ C/min$, de la température ambiante à $800^\circ C$.

III.6.1.1. Méthode « citrate »

A) Précurseur de $LaFeO_3$

Une étude détaillée a été effectuée sur le précurseur de $LaFeO_3$ préparé par la méthode « citrate ». La figure III-25 représente les courbes ATG, ATD et DSC en fonction de la température. La composition des effluents gazeux sortant de l'analyse thermique a été étudiée par spectrométrie de masse (fig. III-26). Les résultats obtenus sont en assez bon accord avec ceux de E. Krupicka et al. sur le précurseur de $LaNiO_3$ [15].

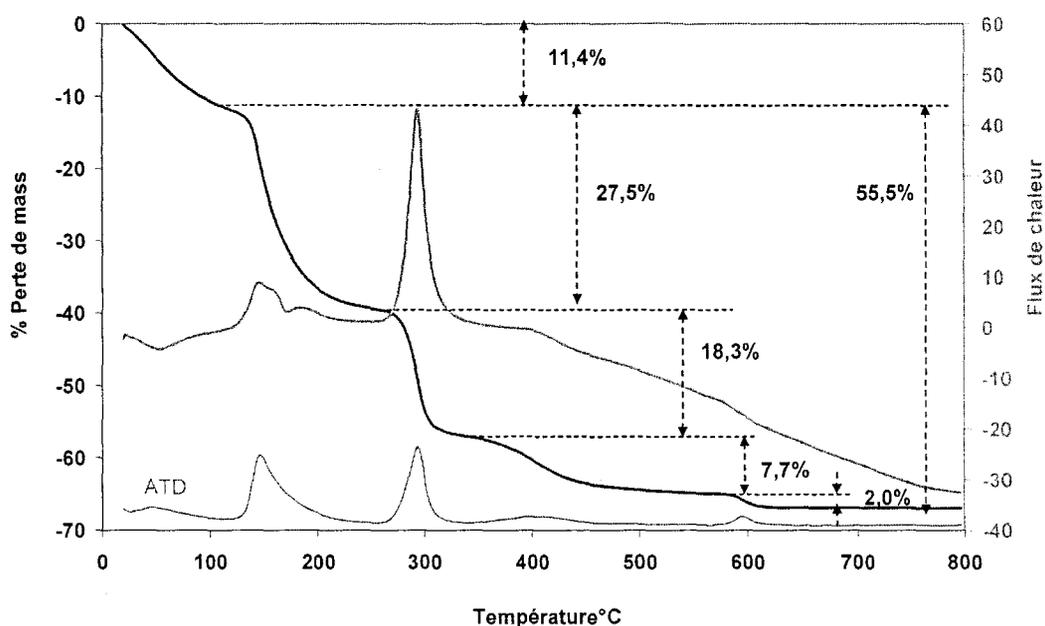


Figure III-25: Courbes ATG/DSC du précurseur de $LaFeO_3$ préparé par la méthode citrate

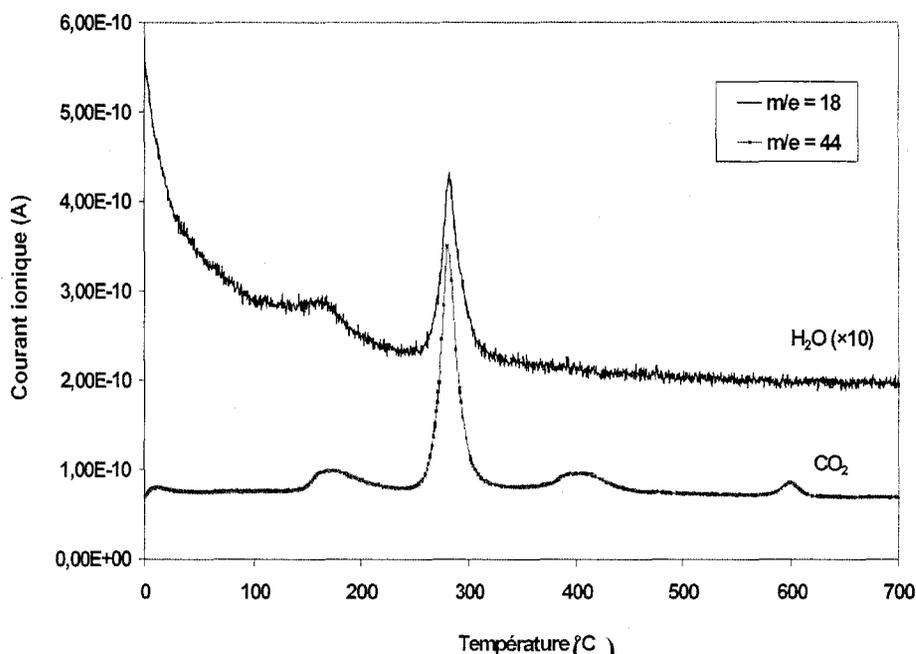


Figure III-26 : Suivi par spectrométrie de masse de la décomposition du précurseur de LaFeO_3 (méthode citrate).

On observe 5 étapes de perte de masse dans les gammes de température reportées dans le tableau III-7. La première perte de masse de la température ambiante à 115°C avec une perte de masse de 11,4% correspond à la désorption d'eau physisorbée sur le solide. Sur la courbe de DSC, les deux pics exothermiques centrés à 140°C et 295°C sont reliés aux deux pics de formation de H_2O et CO_2 observés à 160°C et 285°C . Ainsi, ces deux pics, associés à des pertes de masse relatives de 27,5% et 18,3% respectivement, sont attribués à la combustion du squelette organique dans le complexe La-Fe-Citrate pour former probablement des (oxy)carbonates de lanthane ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) et Fe_2O_3 . Les deux dernières pertes de masse, 7,7% et 2%, correspondant à la formation de CO_2 (non associé à un pic de H_2O) centré à 405°C et 595°C sur le spectre de masse, peuvent être attribuables aux décompositions suivantes: $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$ [16]. $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ voire La_2O_3 réagissent avec Fe_2O_3 pour finalement donner la perovskite LaFeO_3 . Aucune trace de NO ($m/e = 30$) n'a été détectée par spectrométrie de masse comme ce fut le cas pour E. Krupicka. Cela est explicable par une meilleure élimination de NO_3^- au cours du passage à l'étuve à 100°C pendant 48h au lieu de 70°C comme dans le cas du groupe E. Krupicka.

Le tableau III-12 reporte les pertes de masse aux différents intervalles de température. La perte totale égale à 55,5% (si l'on ne tient pas compte de la première perte de t.a. à 100°C),

est inférieure à celle théorique de 59,7% correspondant à la transformation: $\text{LaFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \rightarrow \text{LaFeO}_3$.

Gamme de température (°C)	t.a-100	100-250	250-320	320-550	550-700	t.a-700
Perte de masse (%)	11,4	27,5	18,3	7,7	2,0	66,9

Tableau III-12: Pertes de masse du précurseur de LaFeO_3 en fonction de la température

B) Précurseurs de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

Les figures III-27 présentent les courbes ATG, ATD, DSC des précurseurs de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. On observe les mêmes étapes de perte de masse que dans le cas précédent. Les résultats sont résumés dans le tableau III-13. Le pourcentage de perte de masse totale est de 61,2 % si l'on ne tient pas de compte de la perte d'eau physisorbée. La valeur de perte de masse totale théorique, qui correspond à la transformation $\text{LaMn}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_7)_2 \rightarrow \text{LaMnO}_{3,12}$ est égale 57,7%. Cette valeur est inférieure à la perte de masse expérimentale, 61,2%.

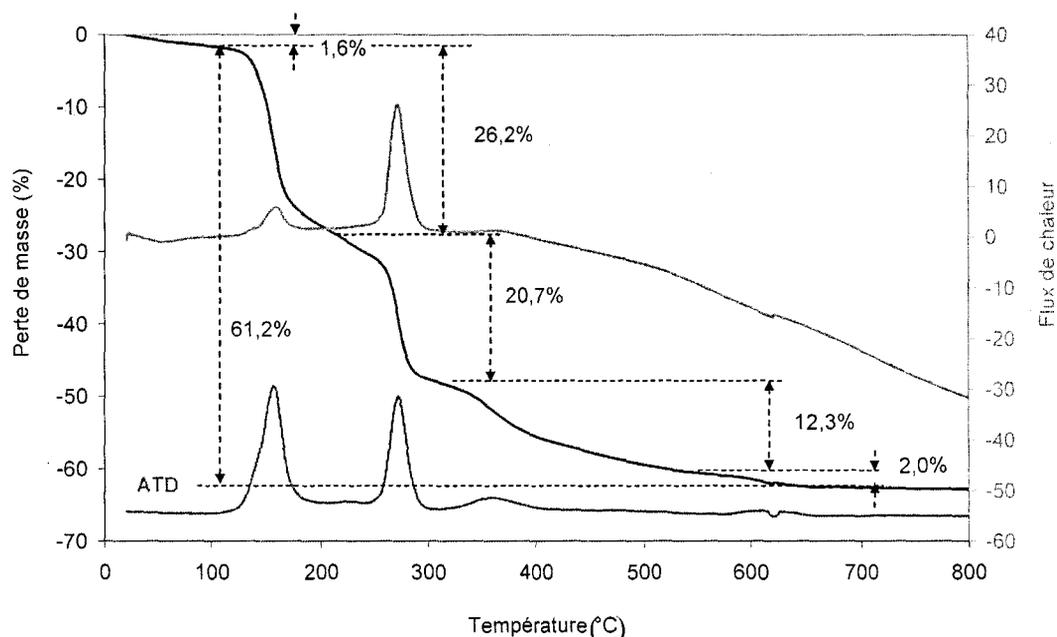


Figure III-27: Courbes ATG/DSC du précurseur de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (méthode citrate)

Gamme de température (°C)	t.a-100	100-200	200-310	310-550	550-700	t.a-700
Perte de masse (%)	1,6	26,2	20,7	12,3	2	61,2

Tableau III-13 : Perte de masse du précurseur de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ en fonction de la température

III.6.1.2. Méthode Pechini

A) Précurseur de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

La figure III-28 présente les courbes ATG–DSC obtenues pour le précurseur de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ préparé par la méthode Pechini. Il y a trois pertes de masse dont les valeurs dans les différents intervalles de température sont données dans le tableau III-14.

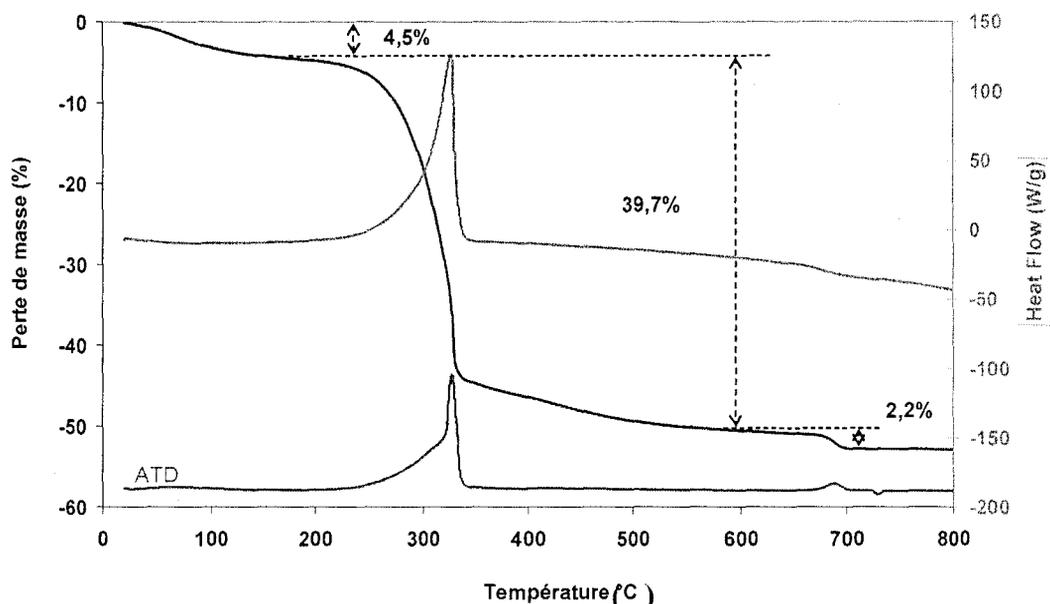


Figure III-28: Courbes ATG/DSC du précurseur de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ préparé selon la méthode Pechini

Gamme de température (°C)	t.a-160	160-600	600-800	T.a-800
Perte de masse (%)	4,5	39,7	2,2	46,4

Tableau III-14: Pertes de masse du précurseur de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ en fonction de la température

La première perte de masse de 4,5% provient de la désorption de H_2O physisorbée. La deuxième, accompagnée d'un grand pic exothermique est attribuée à une réaction «explosive» entre les nitrates et les motifs organiques du précurseur. La dernière perte de masse de faible intensité (2,2 %) est probablement attribuable à la décomposition de $2\text{LaO}_2\text{CO}_3$ en La_2O_3 avec perte de CO_2 comme observé précédemment.

B) Précurseur de LaFeO_3

L'analyse thermogravimétrique est montrée sur la figure III-29. Le processus de perte de masse est plus complexe que dans le cas du précurseur de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Cependant, on peut globalement distinguer trois étapes: la désorption de H_2O physisorbée (perte de masse 2,4%), la combustion - explosion (59,3% perte de masse) et la décomposition de LaO_2CO_3 (2% perte de masse).

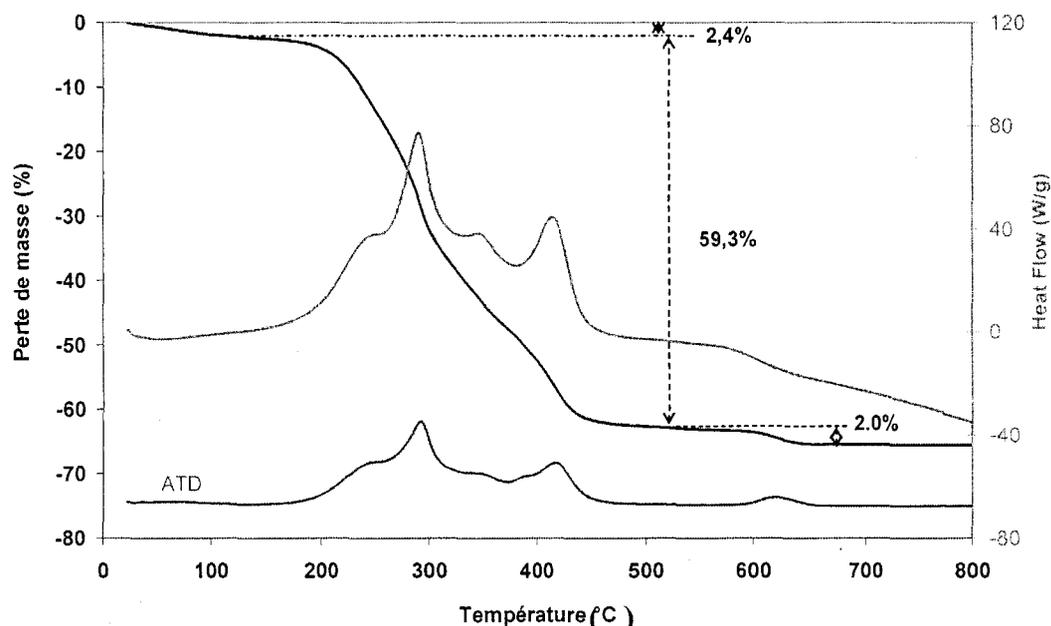


Figure III-29: Courbes ATG/DSC du précurseur de LaFeO_3 préparé par la méthode Pécini

Le tableau III-15 reporte les valeurs des pertes de masse dans les différentes gammes de température.

Gamme de température (°C)	t.a-120	120-500	600-800	T.a-700
Perte de masse (%)	2,4	59,3	2	63,3

Tableau III-15: Perte de masse du précurseur LaFeO_3 en fonction de la température

III.6.2. Caractérisations physico-chimiques

Les précurseurs correspondant aux différentes méthodes ont été calcinés sous air à différentes températures pour obtenir les perovskites. Les solides obtenus ont été caractérisés par DRX et IR-TF. La surface spécifique a été déterminée par la méthode de BET.

III.6.2.1 Caractérisation structurale par Diffraction des Rayons X (DRX)

A) LaCoO_3

La figure III-30 montre les diffractogrammes enregistrés à température ambiante de l'échantillon LaCoO_3 préparé par la méthode citrate et calciné à 600°C et à 800°C . On observe des raies caractéristiques de la phase rhomboédrique de la perovskite LaCoO_3 (Fiche JCPDS 48-0123) à 2θ : $23,2^\circ$; $32,8^\circ$; $33,29^\circ$; $40,6^\circ$; $41,3^\circ$; $47,5^\circ$; $53,2^\circ$; $53,8^\circ$; $58,9^\circ$; $68,9^\circ$; $69,9^\circ$; $78,7^\circ$; $79,4^\circ$). Les raies des oxydes simples La_2O_3 et Co_3O_4 ne sont pas détectées (La_2O_3 , fiche JCPDS 22-0641 et Co_3O_4 fiche JCPDS 43-0123). Il est évident qu'il y a un affinement des raies sur le diagramme de LaCoO_3 calciné à 800°C par rapport de 600°C .

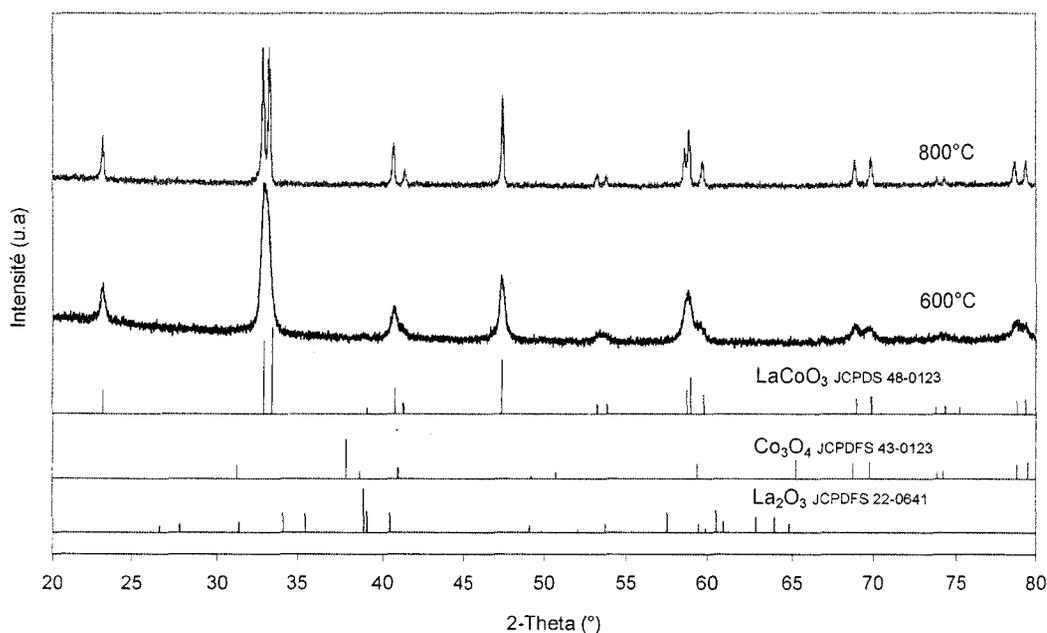


Figure III-30: Diffractogrammes de LaCoO_3 calciné à 600 et à 800°C , préparé par la méthode citrate.

B) $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

Les figures III-31, III-32 présentent les diffractogrammes après calcination à différentes températures de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ préparé par la méthode Pechini modifiée et la méthode citrate. Sur tous les diffractogrammes, on observe des raies de diffraction à 2θ : $22,9^\circ$; $32,8^\circ$; $40,1^\circ$; $46,8^\circ$; $52,5^\circ$; $58,1^\circ$; $68,7^\circ$; $77,5^\circ$ qui sont caractéristiques de la phase perovskite rhomboédrique $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. (fiche JCPDS n°86-1234). Cependant, par la méthode de Pechini une phase non identifiable (pic à 29° de 2θ) a été observée même après calcination à 700°C . Ce n'est pas le cas pour la préparation par la méthode aux citrates.

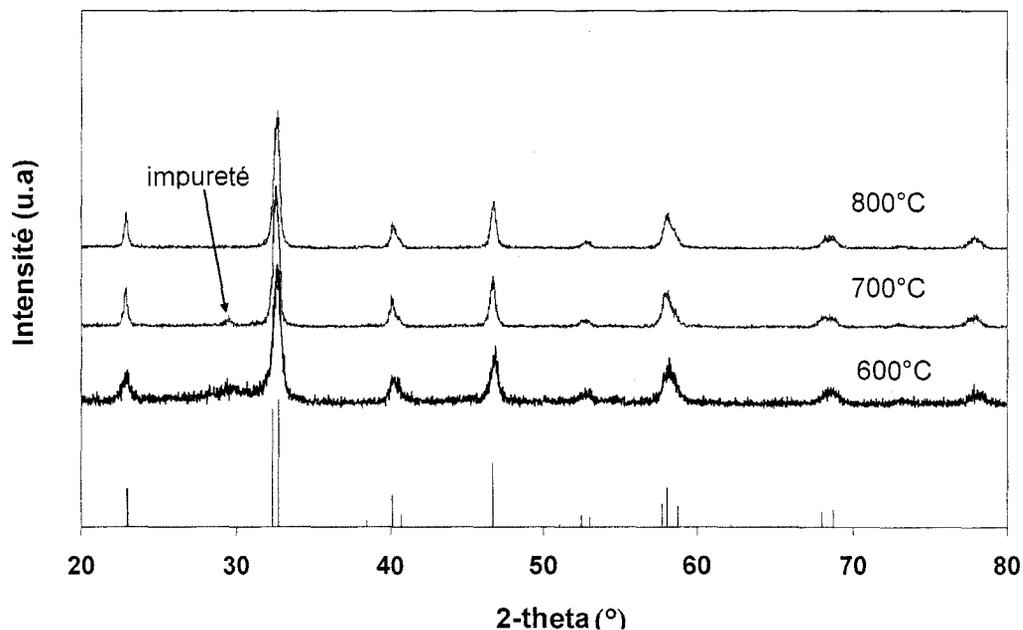


Figure III-31 : Diffractogrammes de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ calciné à différentes températures préparé par la méthode Pechini modifiée.

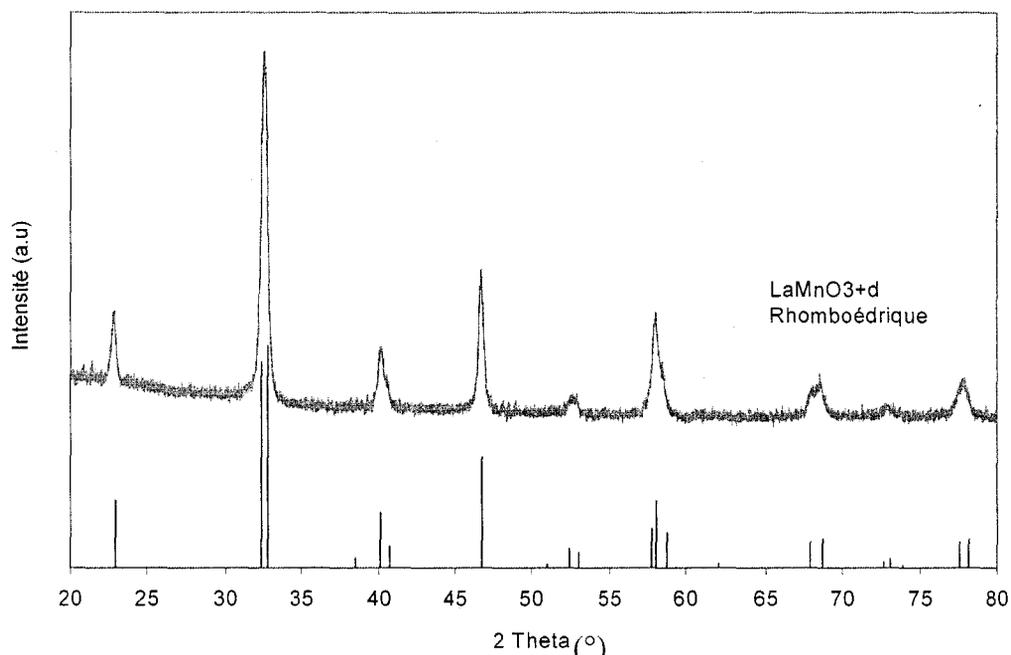


Figure III-32: Diffractogramme de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ calciné à 700°C et préparé par la méthode citrate.

C) LaFeO_3

Les précurseurs préparés par les deux méthodes, Pechini modifié et citrates, ont été calcinés sous air à différentes températures. Les diffractogrammes (fig. III-33 et III-34) montrent des positions des raies communes pour tous les solides obtenus (2θ : 22,6°; 32,1°;

39,7°; 46,1°; 51,9°; 57,4°) qui correspondent bien aux raies théoriques de la phase perovskite orthorhombique LaFeO_3 (fiche n°37-1493). Lors de l'augmentation de la température de calcination, un affinement des raies est observé qui atteste d'une meilleure cristallinité des perovskites.

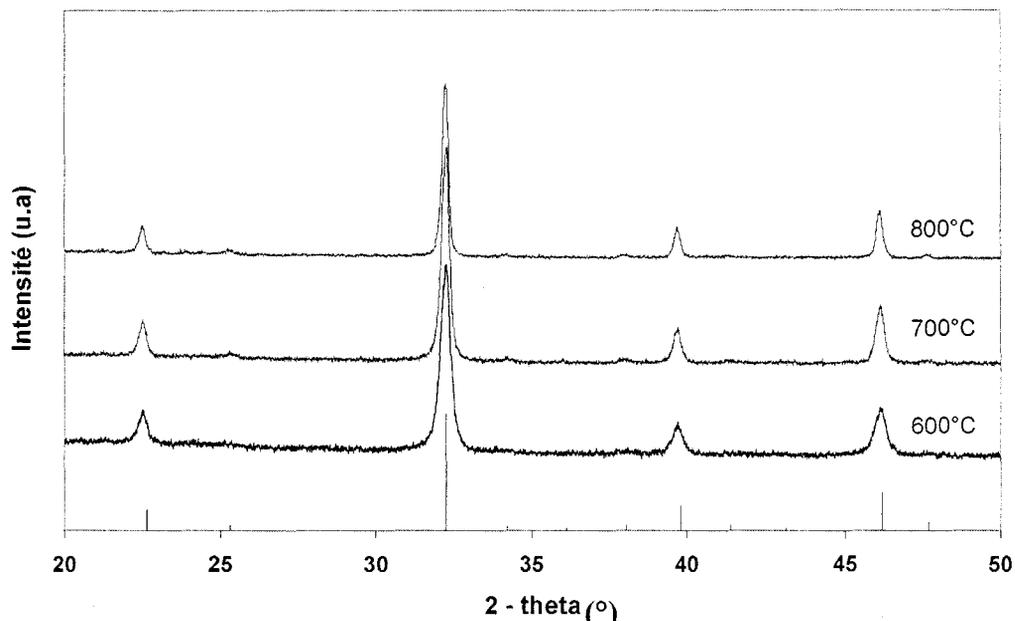


Figure III-33: Diffractogrammes de LaFeO_3 calcinés à différentes températures (600°C, 700°C, 800°C) préparé par la méthode citrate.

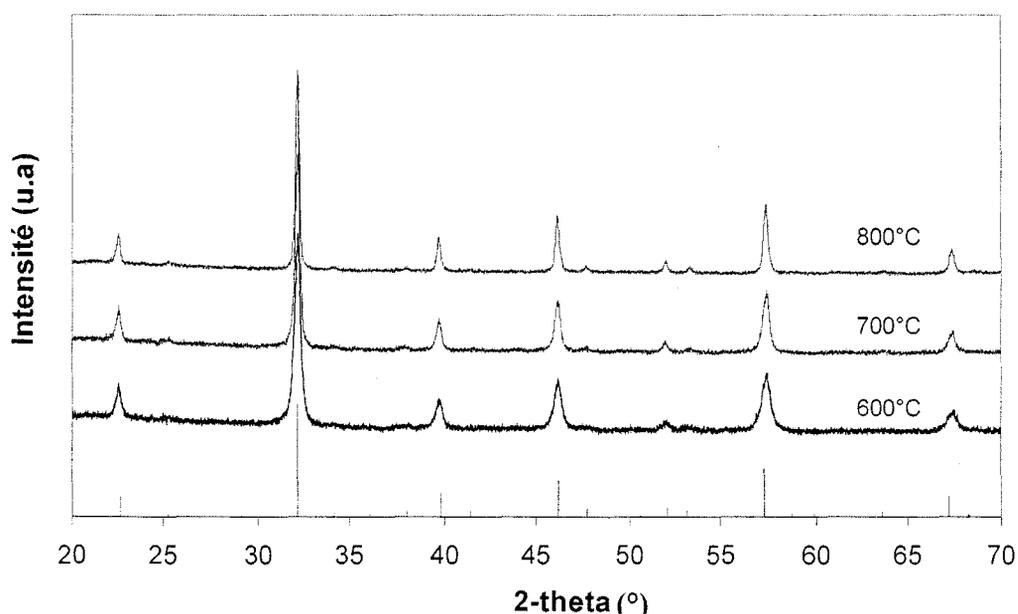


Figure III-34: Diffractogrammes de LaFeO_3 calciné à différentes températures (600°C, 700°C, 800°C) préparé par la méthode Pechini modifiée.

III.6.2.2. Etude par spectroscopie Infrarouge (IR-TF)

Dans le but d'avoir plus d'informations sur la structure des solides obtenus après la calcination, la spectroscopie IRTF a aussi été utilisée. Cette technique nous permet de mettre en évidence la présence de phases amorphes non détectables par diffraction de rayons X.

A) LaCoO_3

La figure III-35 présente le spectre IR-TF des solides obtenus après calcination à différentes températures (600°C et 800°C) du précurseur préparé par la méthode citrate. Le spectre est enregistré dans la gamme de 300 à 1000 cm^{-1} . On observe trois bandes d'absorption différentes centrées à 603 , 567 et 428 (410) cm^{-1} . Ces pics sont caractéristiques de la phase perovskite [17]. On ne trouve pas la présence de la phase Co_3O_4 (642 cm^{-1} et 538 cm^{-1}) [18] et La_2O_3 (644 cm^{-1}) [19]. Cependant, il faut noter que les bandes de vibration des oxydes sont assez proches celles des perovskites. Ainsi, à faible teneur, il est possible que cette technique n'arrive pas à mettre en évidence leur présence.

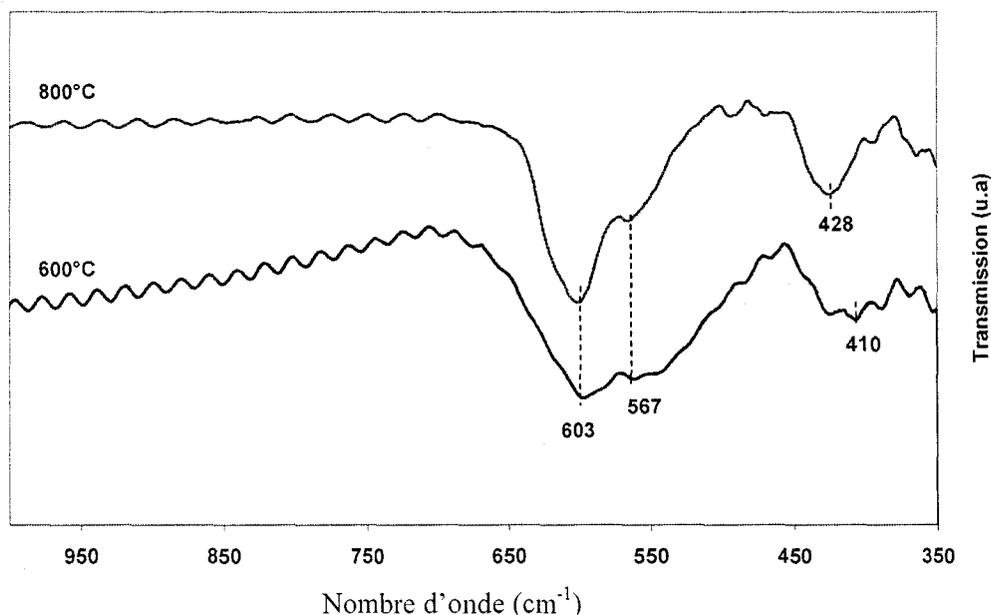


Figure III-35 : Spectres IR-TF de LaCoO_3 (calciné à 600°C , 800°C ; méthode Citrate)

B) $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

Les solides synthétisés ont été caractérisés aussi par IR (fig. III-36). Pour les trois solides calcinés à différentes températures, on observe deux bandes de vibration centrées à 607 et 381 cm^{-1} qui sont attribuables aux bandes de vibrations de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [20,21].

Cependant, dans le cas du solide obtenu à 600°C, on observe un pic à 864 cm⁻¹ attribuable à la vibration de groupes de carbonates [22].

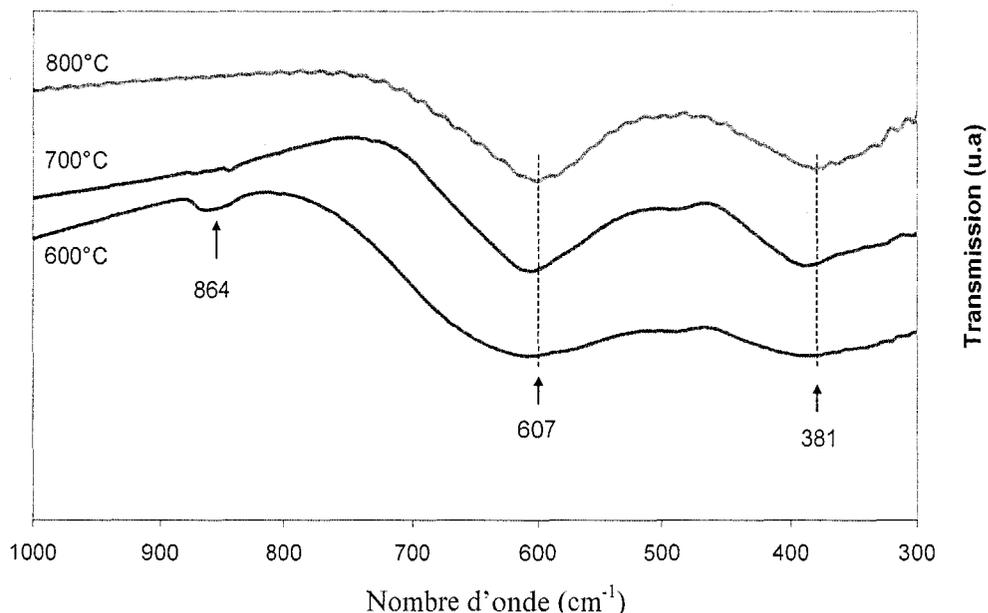


Figure III-36: Spectres IR-TF de LaMnO_{3+δ} (calciné à 600°C, 700°C, 800°C; méthode Pechini)

C) LaFeO₃

La figure III-37 représente les spectres IR-TF des échantillons LaFeO₃. Les spectres obtenus sont similaires pour les deux méthodes. Il y a 3 bandes d'adsorption différentes à 552, 406, 339 cm⁻¹ qui sont caractéristiques de la phase perovskite. Ces valeurs sont assez proches des valeurs reportées dans la littérature : 560, 402, 332 cm⁻¹ [20]. Les bandes vibrations de Fe₂O₃ (542, 473 cm⁻¹) [23] ne sont pas observées.

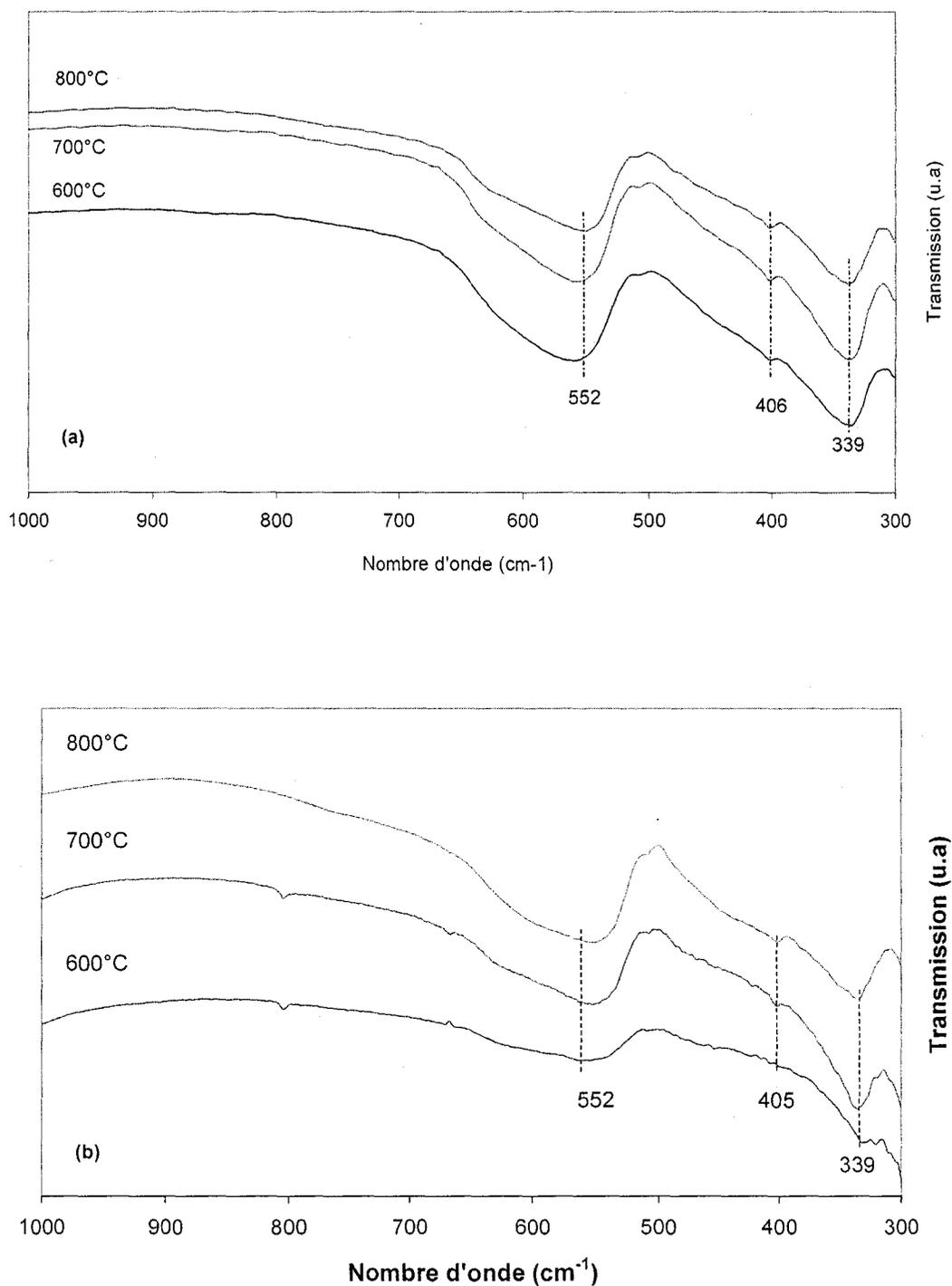


Figure III-37: Spectres IR-TF de LaFeO₃ calciné à différentes températures et préparé par la méthode Pechini (a) et citrate (b).

III.6.2.3. Spectroscopie Raman

Les perovskites préparées par la méthode citrate, LaMnO_{3+δ} (calciné à 700°C) et LaCoO₃, LaFeO₃ (à 600°C) ont été étudiées par spectroscopie Raman. Les spectres des

oxydes La_2O_3 , Co_3O_4 et Fe_3O_4 ont été réalisés pour essayer de détecter leur présence dans les solides obtenus. La figure III-38 montre les spectres Raman obtenus.

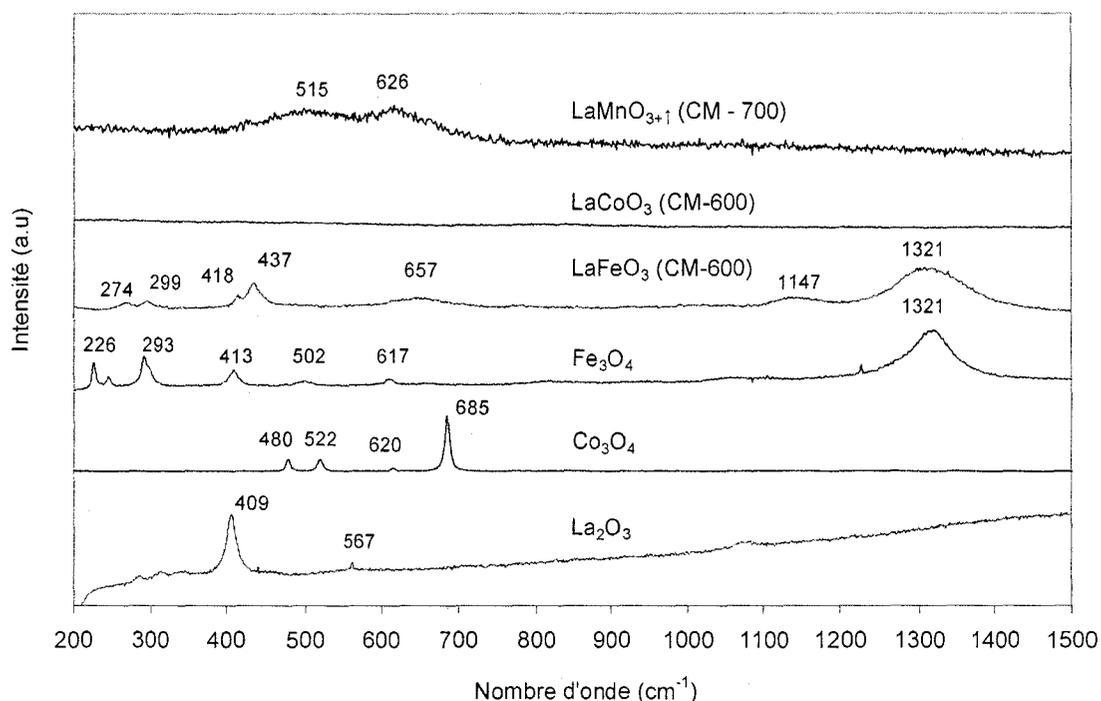


Figure III-38: Spectres Raman des oxydes et perovskites : La_2O_3 , Co_3O_4 , Fe_3O_4 , LaFeO_3 , LaCoO_3 , $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

Le spectre de LaFeO_3 contient le plus grand nombre de raies: 1321, 1147, 657, 437, 418, 299 et 274 cm^{-1} . Le spectre de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ présente deux pics assez larges, centrés à 515 et 621 cm^{-1} . Par contre, aucune vibration n'est détectée pour LaCoO_3 . Ces trois perovskites ont aussi été étudiées par Raman par le groupe de M. Popa [24, 25]. Celles-ci ont été préparées par la méthode Pechini et calcinées à 900°C. La source laser utilisée est Ar^+ à $\lambda = 514,5\text{nm}$ avec une puissance de 450 μW . Dans le cas de LaFeO_3 , les principales bandes de vibrations obtenues sont assez proches de celles que nous avons observées: 1290, 1126, 625, 430, 405, 292, 261 cm^{-1} et qui ont été attribuées à la phase orthorhombique de LaFeO_3 [20]. De plus, en comparant avec le spectre de Fe_3O_4 obtenu, on ne trouve pas de raies caractéristiques de cette phase sur le spectre de LaFeO_3 .

Dans les cas de LaCoO_3 et $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, Popa et al. n'ont pas obtenu les mêmes spectres. Cependant, il faut noter que les deux études ont utilisé deux sources laser différentes : Ar^+ (514,5 nm) et He-Ne (632,8 nm) [24, 25]. Par ailleurs, M.V. Abrashev et al. ont montré que le spectre Raman de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ de la phase rhomboédrique dépend fortement de la puissance de

la source laser utilisée [26]. Sur le spectre de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (laser Ne-He), ils ont observé deux larges bandes de vibration centrées à 640 et 524 cm^{-1} qui sont caractéristiques de la phase rhomboédrique. Cette valeur est assez proche des deux vibrations assez larges, centrés à 621 et 515 cm^{-1} que nous avons observées. Aucune raie vibration n'a été obtenue sur notre échantillon LaCoO_3 tandis qu'une raie de faible intensité à 400 cm^{-1} a été observée par Popa et al.

III.6.2.4. Caractérisation texturale

Le tableau III-16 reporte les surfaces spécifiques (m^2/g) des différentes perovskites.

Perovskite	Méthode					
	Pechini			Citrato		
	600°C	700°C	800°C	600°C	700°C	800°C
$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	34	11	8	-	22	-
LaCoO_3	-	-	-	17	-	11
LaFeO_3	10	7	5	22	9	5

Tableau III-16: Surface spécifique (BET) des perovskites

On constate qu'à la même température de calcination, les perovskites préparées par la méthode citrate ont une surface spécifique plus grande que celles préparées par la méthode Pechini.

III.6.2.5. Désorption de l'oxygène en programmation de température (TPD- O_2)

La mobilité de l'oxygène du catalyseur est connue pour être un facteur important sur les performances catalytiques des perovskites. C'est pour cette raison que l'on a étudié la désorption de l'oxygène en température programmé (TPD- O_2) pour les perovskites synthétisées par la méthode citrate ($\text{LaMnO}_{3+\delta}$ calciné à 700°C, LaCoO_3 et LaFeO_3 à 600°C). La figure III-39 présente les profils de désorption de l'oxygène en fonction de la température.

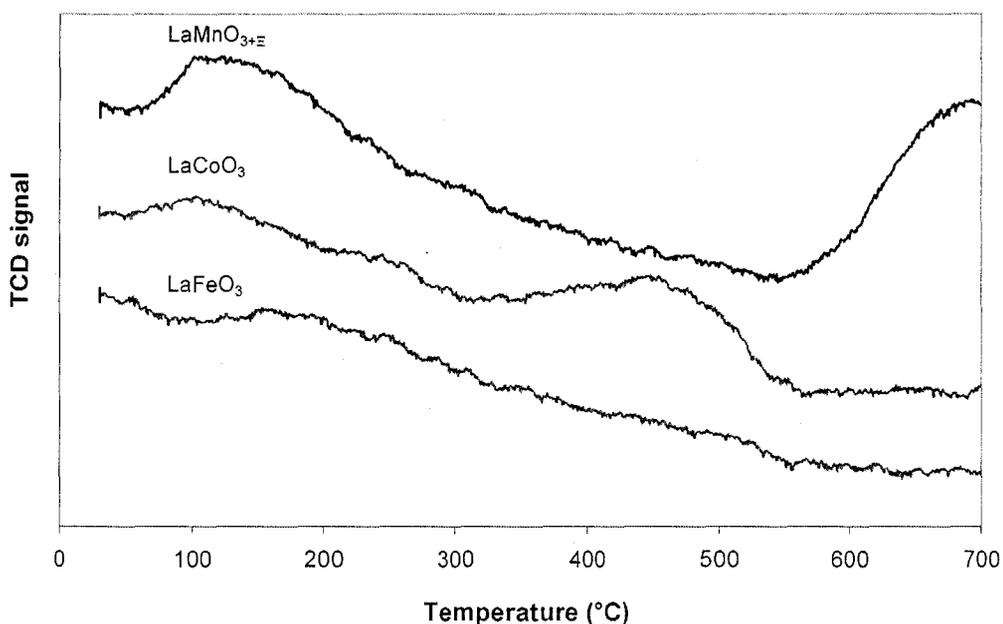


Figure III-39: Profils de désorption de O_2 sur $LaMnO_{3+\delta}$ (700°C), $LaCoO_3$ (600°C), $LaFeO_3$ (600°C).

On distingue deux types d'oxygène mobiles: l'oxygène- α qui est supposé se désorber de la surface du solide (espèces O^- et O_2^-) de la température ambiante à 600°C et l'oxygène- β qui est souvent désorbé à température supérieure à 600°C (espèce O^{2-}).

Le profil de $LaMnO_{3+\delta}$ est constitué d'un large pic de 70°C à 320°C et d'un second qui ne commence qu'à 560°C et semble atteindre un maximum à la température de fin de test. R. Spinici et al. ont observé trois pics de désorption de l'oxygène centrés à 190 (faible), 400 (très faible) et 610°C (grande quantité) sur $LaMnO_{3+\delta}$ préparé par la méthode citrate et calciné à 800°C [27]. Les deux pics centrés à 190 et 400°C sont attribués à deux types d'oxygène α différents (α_1 et α_2). Le dernier pic à haute température est l'oxygène β qui est associé à la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} [28]. La quantité de O_2 correspondant au 1^e pic est égale à 3,3 $\mu\text{mol/g}$ au lieu de 46,2 $\mu\text{mol/g}$ dans notre cas. Cette différence est probablement due à la différence de température de calcination et/ou du traitement de l'échantillon avant la mesure.

Le profil de DTP- O_2 sur $LaCoO_3$ comporte deux pics : le 1^e pic, faible, centré à 120°C et le 2^{ème} à 470°C. Ces deux pics sont associés à la désorption de l'oxygène α . B. Delmon et al. [29] ont observé deux pics à 140°C, 215°C et un 3^e pic à température plus haute, 500°C, qui devrait correspondre à la désorption l'oxygène de type β . De même, le profil de DTP- O_2 obtenue par S.Royer et al. présente trois pics de désorption mais avec un déplacement à plus haute température (250°C, 720°C et 830°C) [30]. Il faut cependant remarquer que $LaCoO_3$ a

été calciné à 700°C pour le groupe de B. Delmon et à 800°C pour celui de S. Royer, ce qui peut expliquer les différences des trois séries de résultats.

La désorption de LaFeO₃ ne fait apparaître qu'un large pic dans l'intervalle de 100°C à 320°C. C.-H. Wang et R. Spinici [31] ont observé la même chose. Ce type d'oxygène est évidemment attribuable à l'oxygène α . La quantité d'oxygène est de 21,7 $\mu\text{mol/g}$ au lieu de 12,4 $\mu\text{mol/g}$ pour le groupe de Wang. Il est à noter que la perovskite LaFeO₃ est calcinée à 600°C dans notre cas ($S_{\text{BET}} = 22 \text{ m}^2/\text{g}$) et à 800°C pour le groupe de Wang (9,5 m^2/g).

Les quantités d'oxygène désorbé (type α) dans deux intervalles de température sont reportées dans le tableau III-17:

Perovskite	25°C -320°C ($\mu\text{mol/g}$)	320°C-550°C ($\mu\text{mol/g}$)	25°C-550°C ($\mu\text{mol/g}$)
LaCoO ₃	25,6	59,5	85,1
LaMnO _{3+δ}	46,2	-	46,2
LaFeO ₃	21,7	-	21,7



Tableau III-17: Désorption d'oxygène pour les échantillons LaMnO_{3+ δ} (calciné à 700°C), LaCoO₃ (600°C), LaFeO₃ (600°C)

Il est clair que la perovskite au Mn contient une plus grande quantité d'oxygène mobile que les deux autres solides malgré sa température de traitement plus élevée, il est donc possible qu'elle présente une meilleure activité dans les réactions d'oxydation si celles-ci ont lieu par l'intervention des espèces oxygène mobile des catalyseurs. Viennent ensuite les perovskites au Co et au Fe, sensiblement équivalentes pour ce qui concerne l'oxygène basse température. Cependant, LaCoO₃ relargue en outre une bonne quantité d'oxygène entre 320 et 550°C susceptible donc d'intervenir en oxydation dans cette gamme de température. Il ne faut cependant pas oublier qu'en catalyse d'oxydation, il faudra recharger les lacunes d'oxygène dans une étape ultérieure, la seule quantité d'oxygène mobile n'est donc peut-être pas le seul paramètre à considérer, si les étapes ultérieures ne sont pas très rapides par rapport à la consommation d'oxygène. De même l'oxydation a lieu en présence d'un réducteur, le COV, ce qui peut influencer sur le processus de consommation de l'oxygène.

Conclusion

Les nouveaux supports à porosités hiérarchisées ZrO_2 , TiO_2 , TiO_2-ZrO_2 , ont été synthétisés et parfaitement caractérisés au laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de Namur par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET) ainsi que par DRX et isothermes d'adsorption et de désorption.

Ces trois supports développent respectivement des aires spécifiques de $463\text{m}^2/\text{g}$, $222\text{m}^2/\text{g}$ et $542\text{m}^2/\text{g}$ respectivement pour ZrO_2 , TiO_2 , TiO_2-ZrO_2 . Il a été montré que les particules de ZrO_2 présentent des rangées régulières de canaux macroporeux de diamètre allant de 400 à 600nm. Les parois des macropores sont constituées de particules dont l'assemblage résulte dans le développement d'une mésoporosité à forme « wormlike ». De plus ces particules présentent une microporosité. De même le composé binaire TiO_2-ZrO_2 développe une structuration poreuse similaire. L'oxyde de titane présente quand à lui des particules de 1 et 10 μ à morphologie multiples. La macroporosité est ici développée par l'espace laissé entre les différentes particules ; on observe aussi par microscopie à transmission la présence d'un assemblage « wormlike » de mésopores sur chaque particule d'oxyde de titane ainsi que des micropores relativement bien distribués dans le matériau. Les distributions de la taille de pores montrent des distributions étroites avec aux maximums de distribution des diamètres 1,2nm, 2,2nm et 1,8nm pour ZrO_2 , TiO_2 , TiO_2-ZrO_2 . Les matériaux présentent tous un caractère faiblement cristallisé par DRX voir amorphe pour TiO_2-ZrO_2 . On note la présence de la phase tétragonale pour ZrO_2 et de la phase anatase pour TiO_2 .

La stabilisation thermique des supports respectivement à 400 et 600°C entraîne une diminution progressive des surfaces spécifiques des matériaux dont l'ampleur est plus importante pour les supports ZrO_2 et TiO_2 sans entraîner de modifications significative au niveau des maximums de la distribution poreuse des particules quel que soit le support. Par DRX on note une amélioration de la cristallinité des phases ZrO_2 -Tétragonale et TiO_2 -anatase. Par contre TiO_2-ZrO_2 reste pratiquement amorphe quelle que soit la température de calcination considérée en accord avec la littérature qui montre que l'ajout de Ti à Zr entraîne un retard à la cristallisation.

La dispersion du palladium à 0,5% de palladium en masse a été réalisée par la méthode d'imprégnation en excès à partir d'une solution aqueuse de nitrate de palladium. On observe des diminutions de l'aire spécifique significatives après imprégnation de palladium excepté pour l'échantillon Pd/Zr6 avec rétention des maximums de tailles de particules pour les catalyseurs. La dispersion de palladium obtenue par chimisorption de H_2 montre que le

palladium est relativement bien dispersé avec des dispersions comprises entre 36% et 64%. La réductibilité des particules d'oxydes de palladium a été effectuée et montre que celles-ci se réduisent à relativement basses températures. L'acidité des supports stabilisé à 400°C a été estimée à partir de la quantité d'ammoniac désorbée entre la température ambiante et 400°C. On obtient la séquence suivant par acidité décroissante : $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2$, séquence conservée sur les catalyseurs au palladium.

Les perovskites LaBO_3 (B=Mn, Co, Fe) ont été synthétisées par deux méthodes : citrate et Pechini. La première a été retenue, la température de calcination des précurseurs a été optimisée à partir des mesures ATG. On obtient des matériaux avec des raies spécifiques proches de 20 m²/g. Les études de TPD-O₂ ont montré la présence d'une quantité importante d'oxygène mobile (à T < 500°C) qui décroît suivant la séquence : $\text{LaCoO}_3 > \text{LaMnO}_{3+\delta} > \text{LaFeO}_3$.

Références

- [1] *Thèse de Lucette Tidahy*, Université du Littoral - Côte d'Opale (31/03/2006)
- [2] A. Vantomme, Z. Y. Yuan, B. -L. Su, *New J. Chem.* 28 (2004) 1083
- [3] Z.-Y. Yuan, T. Z. Ren, A. Vantomme, B. -L. Su, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5096
- [4] H. Taguchi, S. -I. Matsu-ura, M. Nagao, T. Choso, K. Tabata, *J. Solid State Chem.* 129 (1997) 60
- [5] M. P. Pechini, *U. S. Patent* N°. 330 (1967)697
- [6] J.-L. Blin, A. Léonard, Z.-Y. Yuan, L. Gigot, A. Vantomme, A. K. Cheetham, B.-L. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42(2003)2872-2875
- [7] Z.-Y. Yuan, A. Vantomme, A. Léonard, B.-L. Su, *Chem. Comm.* (2003)1558-1559
- [8] M. Labaki, S. Siffert, J.-F. Lamonier, E. A. Zhinlinskaya, A. Aboukais, *Appl. Catal. B* 43 (2003) 261
- [9] A. Vantomme, Z. Y. Yuan, B.-L. Su, *New J. Chem.* 28(2004)1083
- [10] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J. -L. Blin, L. Gigot, B.-L. Su, *App. Catal. A* 243(2003)25
- [11] Z.-Y. Yuan, T. Z. Ren, A. Vantomme, B.-L. Su, *Chem. Mater.* 16(2004)5096-5106
- [12] H. Zou, Y. S. Lin, *Appl. Catal. A* 265(2004)35
- [13] L. M. Cubeiro, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A* 168(1998)307
- [14] M. E. Manríquez, T. López, R. Gómez and J. Navarrete, *J. Mol. Catal. A*, 220 (04) 229
- [15] E. Krupicka, A. Reller, A. Weidenkaff, *Crystal Engi.* 5(2002)195
- [16] B. A. A. Balboul, A. M. El-Roudi, E. Samir, A. G. Othman, *Therm. Acta* 387(2002)109
- [17] G. Sinquin, C. Petit, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, *Catal. Today* 70(2001)183
- [18] J. Jiu, Yue Ge, Xiaoning Li, Ling Nie, *Mater. Letter* 54(2002)260
- [19] G. A. H. Mekhemer and B. A. A. Balboul, *Colloid. and Surf. A* 181(2001)19
- [21] M. Daturi, G. Busca, R. J. Willey, *Chem. Mater.* 7 (1995) 2115
- [21] G. Sinquin, C. Petit, J. P. Hindermann and A. Kiennemann, *Catal. Today* 70(2001)183
- [22] C. F. Kao, W. D. Yang, *Ceram. Int.* 22 (1996) 57
- [23] S. M. Rodulfo-Baechler, S. L. González-Cortés, J. Orozco, V. Sagredo, B. Fontal, A. J. Mora, G. Delgado, *Mater. Letter* 58 (2004) 2447
- [24] M. Popa, J. Frantti, M. Kakihana, *Solid State Ionics.* 154-155(2002)135
- [25] M. Popa, V. H. Le, M. Kakihana, *Physica. B* 327 (2003) 233
- [26] M. N. Iliev, M. V. Abrashev, H.-G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomson, R. L. Meng, C. W. Chu, *Phy. Rev. B* 57, 5 (1998) 2872

- [27] R. Spinicci, A. Tofanari, M. Faticanti, I. Pettiti, P. Porta, *J. Mol. Catal. A* 176 (2001) 247
- [28] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, M. Faticanti, L. Lisi, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, G. Russo, M. Turco, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 243
- [29] J. Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon, *Appl. Catal. A* 231 (2002) 65
- [30] S. Royer, F. Bérubé, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A* 282 (2005) 273
- [31] C.-H. Wang, C.-L. Chen, H.-S. Weng, *Chemosphere* 57 (2004) 1131

Chapitre IV

Etude de l'oxydation totale du chlorobenzène

Introduction	105
IV.1. Etude des performances catalytiques des catalyseurs au Pd déposé sur oxydes nano structurés pour l'oxydation totale du chlorobenzène	106
IV.1.1. Catalyseurs Pd/ZrO₂	106
IV.1.1.1. Activité des catalyseurs	106
IV.1.1.2. Bilans matière	107
IV.1.1.3. Caractérisations physico-chimiques après test	109
A) Diffraction de rayons X	109
B) Surface spécifique BET	110
IV.1.2. Catalyseurs supportés sur TiO₂	110
IV.1.2.1. Activité des catalyseurs	110
IV.1.2.2. Bilans matière	112
IV.1.2.3. Caractérisations physico-chimiques après test	114
A) Diffraction de rayons X	114
B) Surface spécifique BET	115
C) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	115
IV.1.2.4. Effet de la nature du métal noble	118
IV.1.3. Catalyseurs Pd/TiO₂-ZrO₂	119
IV.1.3.1. Activité des catalyseurs	119
IV.1.3.2. Bilans matière	120
IV.1.3.3. Caractérisations physico-chimiques après test	121
A) Diffraction de rayons X	121
B) Surface spécifique BET	122
IV.1.4. Bilan sur l'activité des catalyseurs	122
IV.1.5. Sélectivité des catalyseurs	127
IV.1.6. Formation des sous-produits chlorés	130
IV.2. Etude des performances catalytiques des catalyseurs au Pd déposés sur zéolithe Y	
IV.2.1. Activité des catalyseurs	132
IV.2.2. Bilans matière	136
IV.2.3. Sélectivité des catalyseurs	137
IV.2.4. Etude de la formation des sous-produits chlorés	138
IV.2.5. Caractérisations physico-chimiques après test	139
Conclusion	141
Références bibliographiques	143

Introduction

Il est bien connu que la nature du support a une grande influence sur les propriétés catalytiques des catalyseurs supportés à base de palladium. L'influence provient de l'interaction entre le support et les entités palladium. La nature du support peut affecter l'état d'oxydation, la dispersion, la stabilité thermique, la mobilité en oxygène, et d'autres caractéristiques relatives aux entités palladium supporté, et par voie de conséquence influencer sur l'activité catalytique.

Afin de mieux apprécier l'influence du support sur les performances catalytiques, on examinera dans un premier temps les performances catalytiques des échantillons au Pd supporté sur supports nanostructurés ZrO_2 , TiO_2 , TiO_2-ZrO_2 stabilisés à $400^\circ C$ et $600^\circ C$. A ce propos, on effectuera une comparaison des résultats avec un catalyseur de référence au palladium dont le support provient de la société Huntsman Tioxide (préparé par la méthode sulfate) qui a été calciné à $500^\circ C$ pendant 5h. Dans un second temps on étudiera l'oxydation totale de PhCl sur zéolithes Y en s'intéressant plus particulièrement à l'effet de la nature du cation sur les performances catalytiques de ces matériaux.

IV.1. Etude des performances catalytiques des catalyseurs au Pd déposé sur oxydes nano structurés pour l'oxydation totale du chlorobenzène

Les tests catalytiques ont été effectués sur le montage décrit dans le chapitre III. Tous les catalyseurs (500 mg) ont été calcinés sous air à 400°C pendant 4h (6L/h, 1°C/min). Avant test, une réduction a été réalisée sous H₂ pure à 200°C pendant 12h (2L/h, 1°C/min). Les tests ont été effectués sous un flux réactionnel de 1000ppmv PhCl dans l'air (220Nml/min/g). Celui-ci a été préalablement stabilisé en passant par un by-bass pendant 12h. Le catalyseur a été ensuite soumis au flux réactionnel pendant une heure à température ambiante avant de lancer le test catalytique (1°C/min).

IV.1.1. Catalyseurs Pd/ZrO₂

IV.1.1.1. Activité des catalyseurs

La figure IV-1 présente les courbes de conversion du chlorobenzène et de formation de CO₂ en fonction de la température sur les catalyseurs Pd/Zr4 et Pd/Zr6. La température finale du test dans le cas de Pd/Zr4 étant de 400°C, température de stabilisation du support.

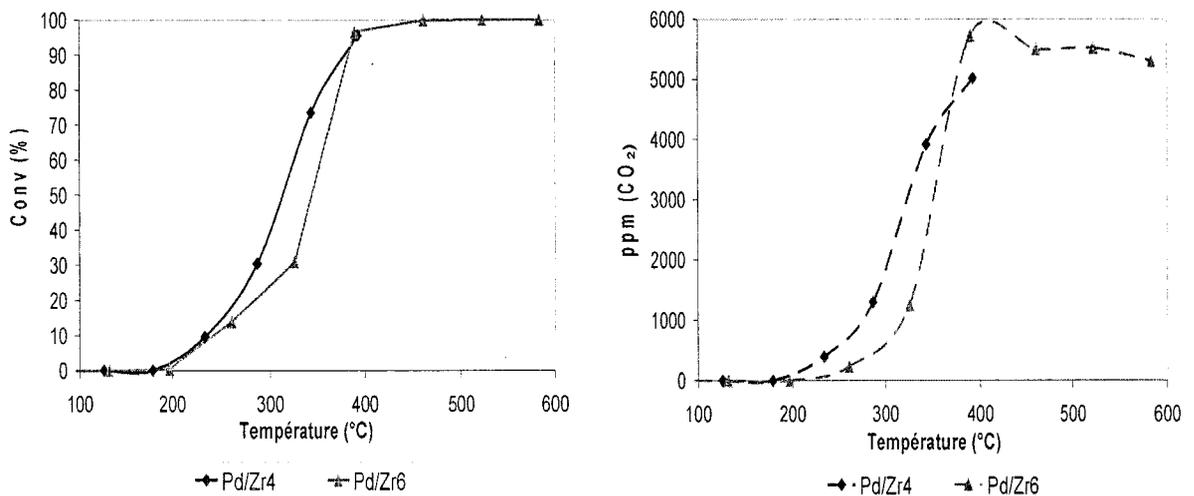


Figure IV-1(a): Courbes de conversion de PhCl en fonction de la température.

Figure IV-1(b): Formation de CO₂ en fonction de la température.

Les catalyseurs sont actifs dès 200°C et Pd/Zr6 atteint une conversion totale de PhCl à 460°C. L'activité des catalyseurs est estimée à partir des valeurs de T₅₀ et T₉₀ (températures pour lesquelles 50% et 90% du réactif est converti en produits). Comme CO₂ est le produit de réaction majoritaire souhaité pour l'oxydation totale de PhCl, nous déterminerons également les valeurs T₅₀(CO₂) et T₉₀(CO₂) (températures pour lesquelles le réactif est converti à 50 et à 90% en CO₂). Pour les catalyseurs à base de métaux nobles, l'activité des catalyseurs est

souvent déterminée par la vitesse de rotation qui représente le nombre de molécules de réactif converti par site et par unité de temps. Ces vitesses de rotation sont données dans le tableau IV-1. Dans le cas de l'oxydation totale du chlorobenzène, cette vitesse est calculée à 270°C. Les vitesses spécifiques, ou quantités de réactif converti par unité de temps et par unité de masse du catalyseur ont également été calculées. Comme la quantité du catalyseur utilisée est toujours la même, le classement des activités des catalyseurs par la valeur de T_{50} ou par la vitesse spécifique donnera le même résultat.

Le tableau IV-1 ci-dessous résume les valeurs de T_{50} et des différentes vitesses.

Catalyseur	T_f (°C)	T_{50} (°C)	$T_{50}(\text{CO}_2)$ (°C)	$V_r \times 10^3$ [*] (s ⁻¹) *	$V_{\text{spécifique}}$ ($\mu\text{mol.PhCl/s/g}_{\text{cat}}$) [*]	D_{Pd} (%)	d_{Pd} (nm)
Pd/Zr4	393	314	324	1,58	0,036	64	1,7
Pd/Zr6	584	346	351	1,89	0,026	40	2,8

Tableau IV-1: Valeurs des T_f , T_{50} , des vitesses de rotation et spécifique en oxydation totale de PhCl, des dispersions et des tailles de particules de palladium sur les catalyseurs Pd/ZrO₂. (* : T = 270°C)

En classant l'activité des catalyseurs par la valeur de T_{50} ou $T_{50}(\text{CO}_2)$, on trouve que Pd/Zr4 est plus actif que Pd/Zr6. Cet ordre d'activité est bien en accord avec la dispersion obtenue, 64% et 40% respectivement pour Pd/Zr4 et Pd/Zr6. Par contre, en terme de vitesse de rotation, Pd/Zr6 semblerait se montrer légèrement plus actif que Pd/Zr4. Il est possible que la taille de particule influe sur la vitesse de rotation comme il a été observé par Robert F. Hicks et al. dans la réaction de combustion de CH₄ sur Pd/Al₂O₃ [1]. Plus la taille de particule est grande et plus la vitesse de rotation est grande. Dans notre cas, la taille de particule de Pd/Zr6 (2,0 nm) est légèrement plus grande que celle de Pd/Zr4 (1,7 nm). L'influence de la taille des particules pourrait résulter aussi tout simplement d'un moins bon transfert de chaleur pour les plus grosses particules ayant un rapport surface sur volume plus faible.

IV.1.1.2. Bilans matière

Les figures IV-2 et IV-3 montrent l'évolution des bilans C et Cl en fonction de la température au cours du test. Le bilan C est la somme totale des atomes de carbone issu de PhCl restant (C(PhCl)), de CO₂ et des sous-produits polychlorobenzènes (6C(PhCl_x), x = 2-6) au cours du test. De la même manière, le bilan Cl est la somme totale des atomes de Cl

provenant de PhCl restant (Cl(PhCl), de HCl (Cl(HCl)), Cl₂ (2Cl(Cl₂)) et des sous-produits (xCl(PhCl_x)).

Les bilans C donnent des résultats assez satisfaisants. On observe de faibles variations aux alentours de 6000 ppm. On constate que, dans le cas de Pd/Zr6, il y a un déficit en C à partir de la température initiale du test jusqu'à environ 300°C, suivi d'un excès avec un maximum vers 400°C, correspondant aussi au maximum de formation de CO₂. Le bilan carbone dépasse alors la valeur théorique de 6000ppm. Ce phénomène peut s'expliquer par un dépôt de coke sur le catalyseur au début du test qui est ensuite brûlé à une température plus haute. Un tel dépôt de carbone a été observé sur Pd/γ-Al₂O₃ pour l'oxydation de CH₄ [2].

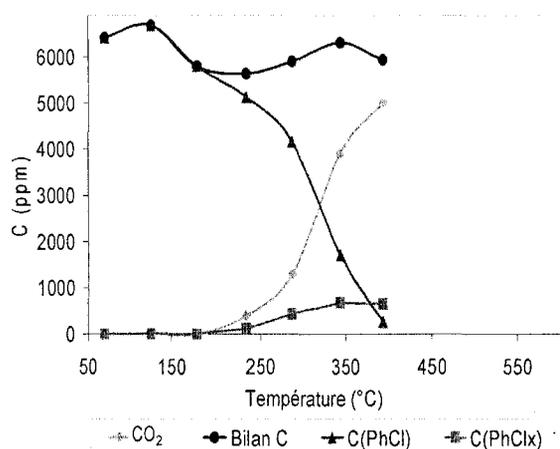


Figure IV-2 (a): Bilan de carbone (Pd/Zr4)

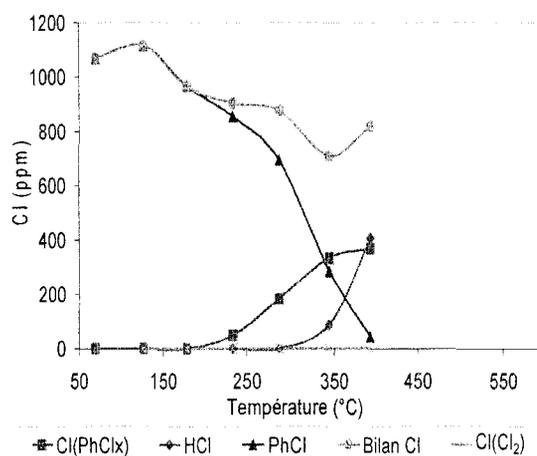


Figure IV-2 (b): Bilan de chlore (Pd/Zr4)

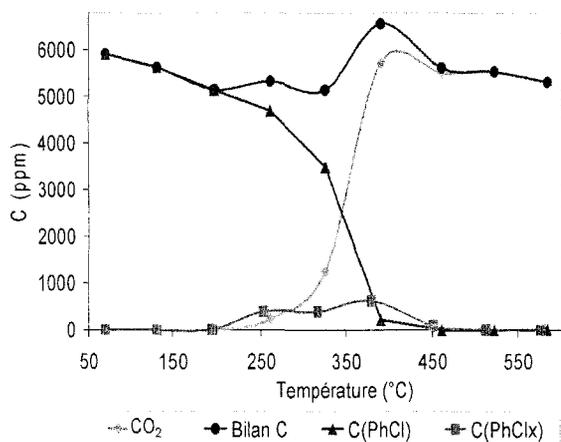


Figure IV-3(a): Bilan de carbone (Pd/Zr6)

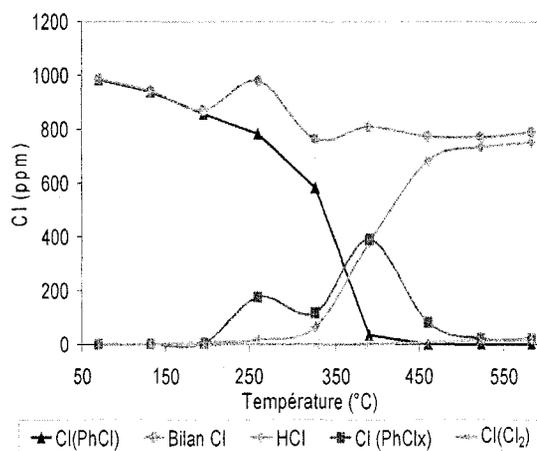


Figure IV-3(b): Bilan de chlore (Pd/Zr6)

En ce qui concerne le bilan chlore, il semblerait qu'on observe globalement un déficit en chlore légèrement plus important pour Pd/Zr4 que pour Pd/Zr6. Ceci serait en accord qualitatif avec les analyses élémentaires qui ont donné des pourcentages massiques en Cl dans les catalyseurs après test de 1,38% et 0,44% respectivement pour Pd/Zr4 et Pd/Zr6 (voir

tableau IV-2). Ces quantités de chlore correspondent à 3,25% et 0,24% de la quantité totale de chlore vu par les catalyseurs au cours des tests. Nous avons essayé de quantifier le déficit total en chlore à partir de l'intégration des courbes du chlore total. Les valeurs obtenues pour ce déficit sont de 7% et 14% respectivement pour Pd/Zr4 et Pd/Zr6. Ces quantités sont bien plus grandes que celles calculées à partir de la teneur en chlore des catalyseurs après test. Nous pensons que ce désaccord provient de l'imprécision des mesures, en particulier celles de HCl et de Cl₂.

Les sous-produits organiques gazeux détectés sont les polychlorobenzènes PhCl_x dont le maximum de formation de Cl atteint environ 400ppm à 400°C pour les deux catalyseurs. A la température finale du test (570°C) quelques ppm de polychlorobenzènes subsistent pour Pd/Zr6. HCl et Cl₂ sont les produits chlorés inorganiques détectés. HCl apparaît à partir d'environ 280°C pour atteindre 800ppm à 450°C dans le cas de Pd/Zr6. La formation de Cl₂ est seulement d'une dizaine de ppm.

Catalyseurs	%Pd	%Cl
Pd/Zr4	0,38	1,38
Pd/Zr6	0,41	0,44

Tableau IV-2: Analyse élémentaire après test

IV.1.1.3. Caractérisations physico-chimiques après test

Les catalyseurs après tests ont été caractérisés par diffraction de rayons X (DRX) et par leur surface spécifique.

A) Diffraction de rayons X

La figure IV-3 présente les diagrammes de DRX avant et après test. On remarque qu'il n'y a pas d'évolution significative dans les proportions relatives des phases tétragonale et monoclinique de ZrO₂ ni dans le degré de cristallinité de celles-ci.

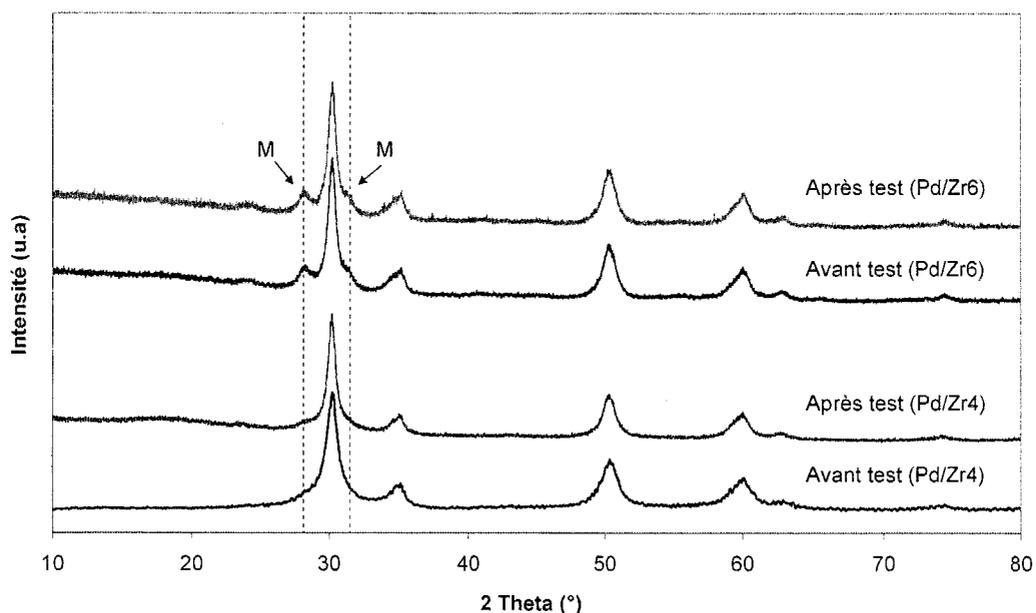


Figure IV-4: Diffractogramme RX des catalyseurs Pd/Zr6 et Pd/Zr4 avant et après test

B) Surface spécifique

Le tableau IV-3 présente les surfaces spécifiques avant et après test. L'aire BET est pratiquement la même sur Pd/Zr6, par contre, on note une forte diminution de celle-ci pour Pd/Zr4 bien que la température finale soit celle de stabilisation du support, c'est-à-dire 400°C, Il est possible que l'eau formée favorise l'agrégation des particules du solide plus spécifiquement sur Pd/Zr4.

Catalyseurs	S _{BET} (av. test) (m ² /g)	S _{BET} (ap. test) (m ² /g)
Pd/Zr4	156	107
Pd/Zr6	96	93

Tableau IV-3: Surface spécifique avant et après test

IV.1.2. Catalyseurs supportés sur TiO₂

IV.1.2.1. Activité des catalyseurs

Une série de tests a été réalisée sur les catalyseurs à base de Pd supporté sur oxyde de titane. La figure IV-5 présente les courbes de conversions en fonction de la température.

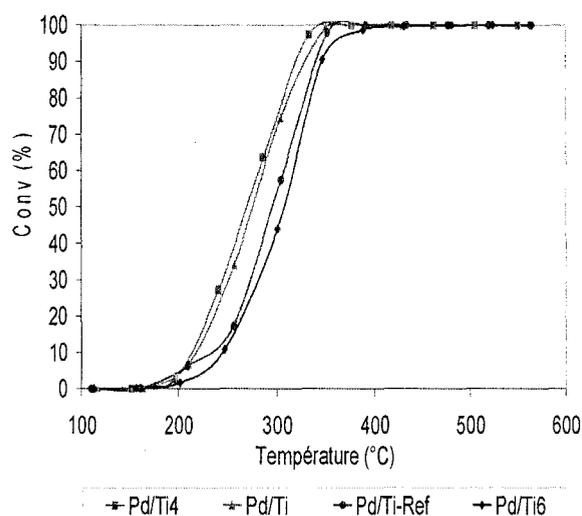


Figure IV-5(a) : Courbes de conversion de PhCl en fonction de la température des catalyseurs au Pd supporté sur oxyde de titane

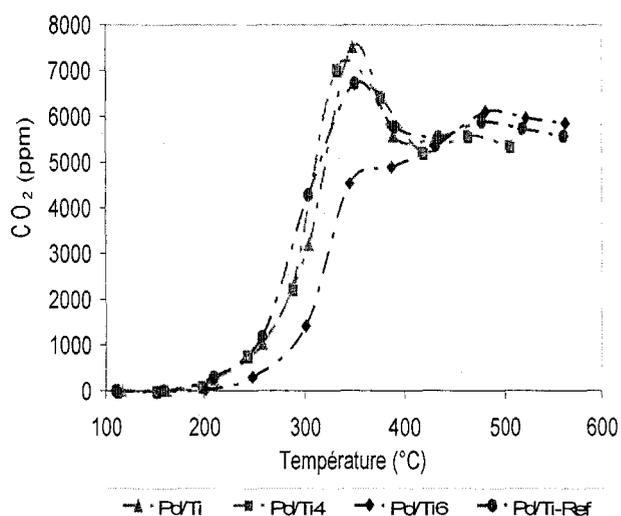


Figure IV-5(b): Formation de CO₂ en fonction de la température sur les catalyseurs au Pd supporté sur oxyde de titane

La conversion de PhCl commence à une température d'environ 150°C, plus basse que pour les échantillons au Pd supporté sur ZrO₂, la conversion totale de PhCl est atteinte entre 350 et 400°C. En examinant les valeurs de T₅₀ (voir tableau IV-4), on peut classer l'activité des catalyseurs par ordre décroissant: Pd/Ti ≈ Pd/Ti4 > Pd/Ti-Ref ≈ Pd/Ti6. Par contre, si le classement s'effectue à partir de T₅₀(CO₂), les trois catalyseurs Pd/Ti, Pd/Ti4, Pd/Ti-Ref sont sensiblement équivalents, Pd/Ti6 étant le moins actif. La différence de température entre T₅₀ et T₅₀CO₂ est d'autant plus marquée que la formation de sous-produits polychlorés est importante, l'échantillon Pd/Ti-Ref étant plus sélectif en CO₂ que les autres. En considérant les vitesses de rotation, on peut classer les catalyseurs selon la séquence décroissante: Pd/Ti-Ref > Pd/Ti > Pd/Ti4 ≈ Pd/Ti6. On note que Pd/Ti-Ref se caractérise par une vitesse de rotation environ 2 fois plus importante que celles déterminées sur les catalyseurs Pd/Ti mésoporeux.

Catalyseur	T _f (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (CO ₂) (°C)	V _r × 10 ³ * (s ⁻¹)	V _{spécifique} * (μmol.PhCl/s/g _{cat})	D _{Pd} (%)	d _{Pd} (nm)
Pd/Ti	431	271	302	3,16	0,082	46	2,4
Pd/Ti4	549	276	296	2,57	0,074	50	2,2
Pd/Ti6	564	306	324	2,45	0,052	38	2,9
Pd/Ti-Ref	562	296	286	5,02	0,044	14	8,4

Tableau IV-4: T_f, T₅₀, vitesse de rotation, dispersion et taille moyenne de la particule de palladium. (*): T=270°C

IV.1.2.2. Bilans matière

Les bilans carbone et chlore sont présentés figures IV-6,-7,-8,-9. On observe pour tous les catalyseurs un déficit en carbone à basse température (150°C-300°C) qui pourrait s'expliquer par un dépôt (chloro) carboné à la surface du catalyseur, comme dans le cas de Pd/Zr4 et Pd/Zr6, qui serait ensuite brûlé ce qui se traduit par la présence d'un maximum sur la courbe du bilan C (et celle de CO₂) aux alentours de 350°C. Ce phénomène est observé plus ou moins nettement sur tous les catalyseurs.

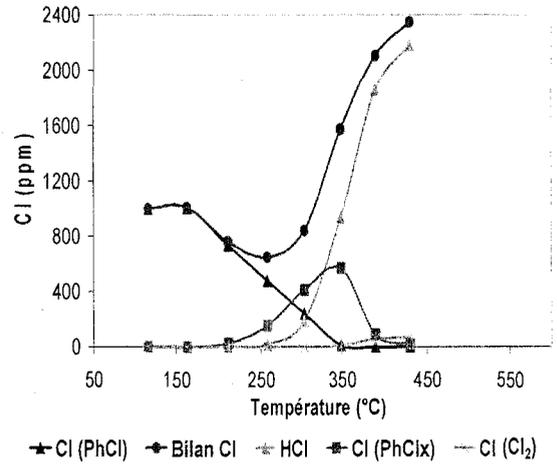
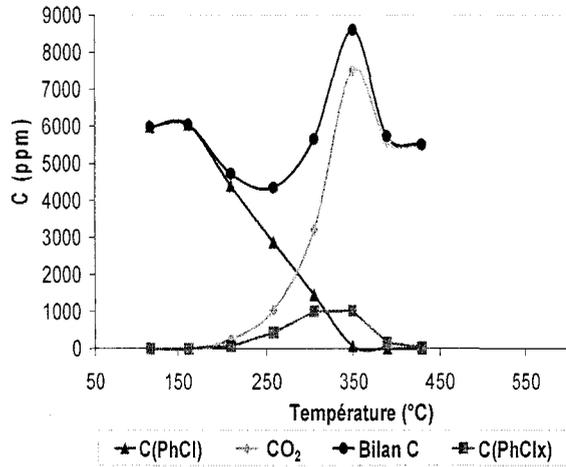


Figure IV-6 (a): Bilan de carbone (Pd/Ti)

Figure IV-6 (b): Bilan de chlore (Pd/Ti)

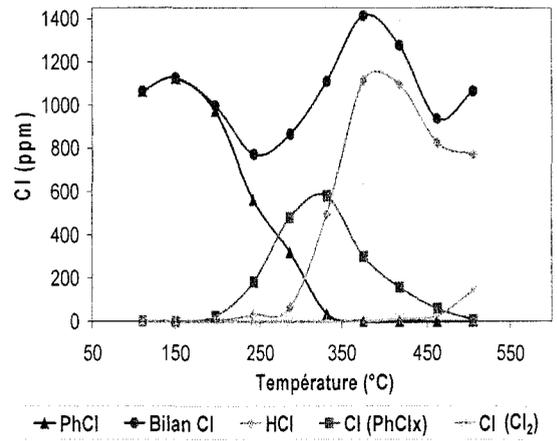
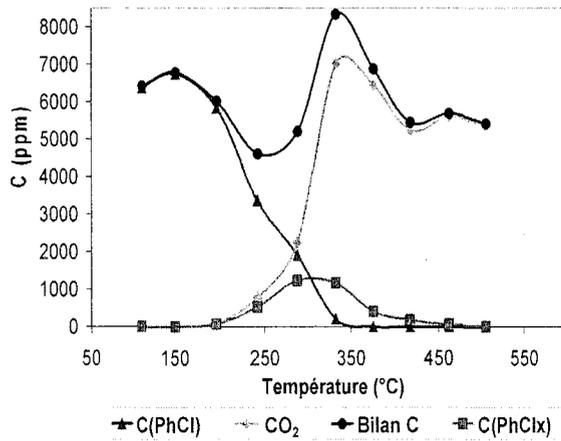


Figure IV-7: (a) Bilans de carbone (Pd/Ti4)

Figure IV-7: (b) Bilan de chlore (Pd/Ti4)

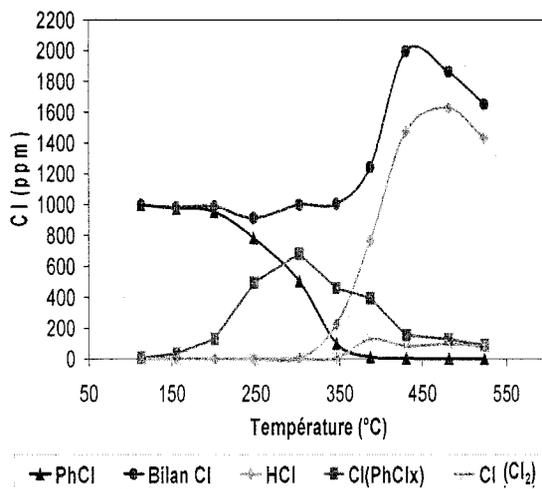
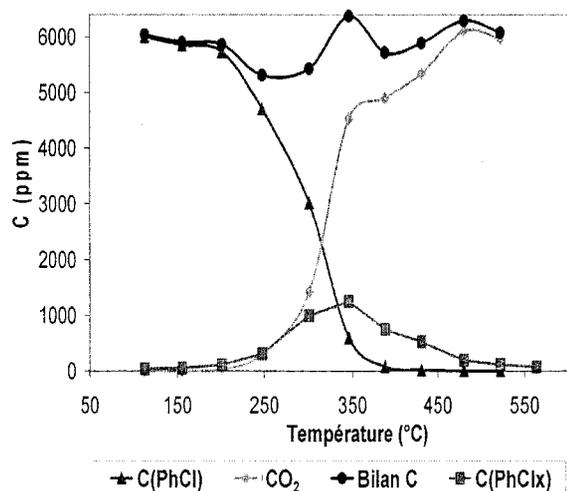


Figure IV-8: (a) Bilan de carbone (Pd/Ti6)

Figure IV-8: (b) Bilan de chlore (Pd/Ti6)

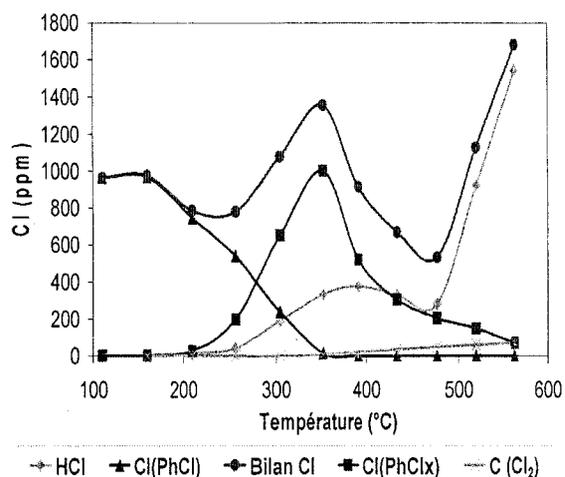
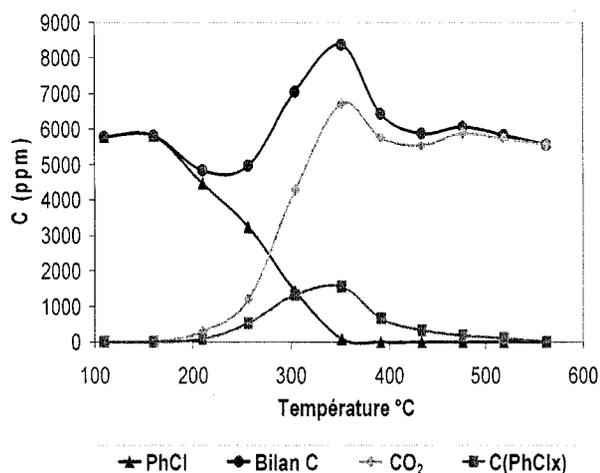


Figure IV-9: (a) Bilan de carbone (Pd/Ti-Ref)

Figure IV-9: (b) Bilan de chlore (Pd/Ti-Ref)

En ce qui concerne les courbes bilan de Cl, celles-ci présentent un comportement analogue à celles de C avec un déficit en chlore approximativement entre 150 et 300°C suivi d'un excès sauf pour le catalyseur Pd/Ti6. Cependant les variations du bilan Cl sont plus complexes que celles du bilan C, ce qui montre que le carbone et le chlore ne sont plus associés.

Les résultats des analyses chimiques (tableau IV-5) montrent que les teneurs en chlore sont bien plus faibles que celles obtenues pour les catalyseurs au Pd supporté sur zircone.

Catalyseurs	%Pd	%Cl
Pd/Ti	-	-
Pd/Ti4	0,61	< 0,20
Pd/Ti6	0,60	< 0,20
Pd/Ti-Ref	0,67	0,23

Tableau IV-5: Analyse élémentaire après test

IV.1.2.3. Caractérisations physico-chimiques après test

A) Diffraction de rayons X

La figure IV-10 présente les diffractogrammes des catalyseurs obtenus après test catalytique. On observe une très faible proportion de TiO_2 rutile sur Pd/Ti-Ref qui préexistait sur le catalyseur initialement. Celle-ci augmente suivant la séquence : Pd/Ti < Pd/Ti4 < Pd/Ti6. Considérant les vitesses de rotation les catalyseurs sont d'autant plus actifs que la proportion de phase rutile est faible. Il faut néanmoins tempérer ces propos car les températures de fin de tests sont différentes, néanmoins ceci se vérifie pour les catalyseurs Pd/Ti-Ref et Pd/Ti6 qui représentent respectivement le catalyseur le plus et le moins actif en ayant une température finale de test presque identique (562°C et 564°C)

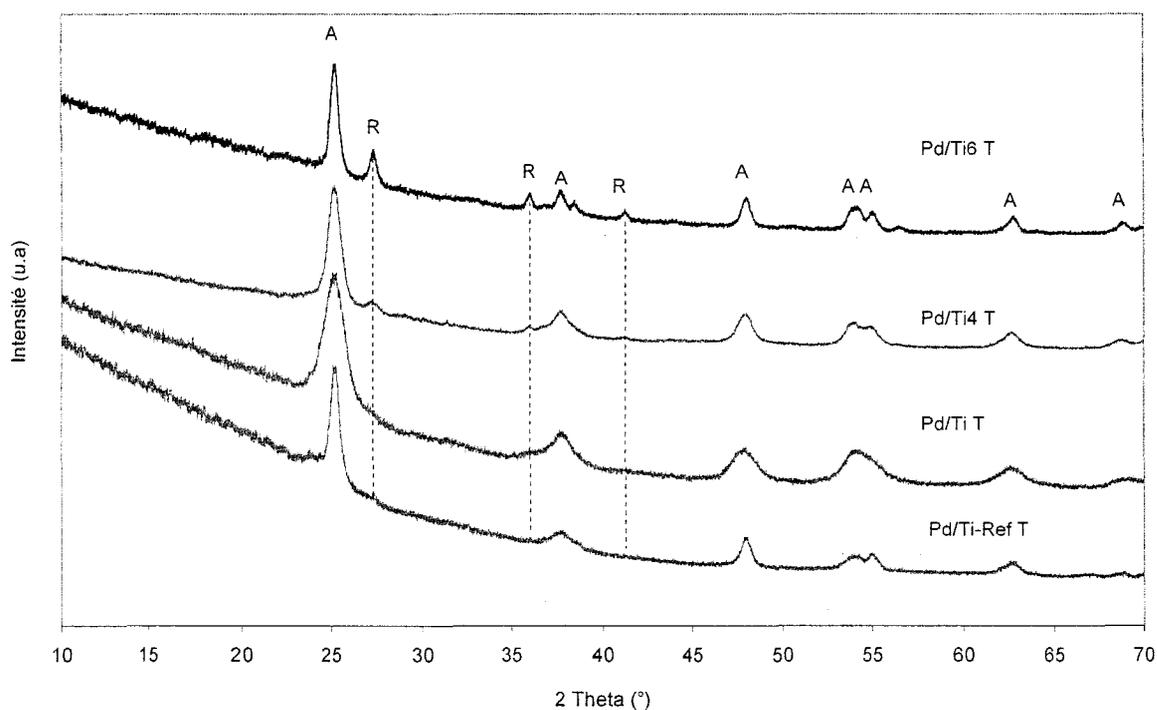


Figure IV-10: Diffractogrammes RX des catalyseurs au Pd supporté sur oxyde de titane, avant et après test catalytique (R : rutile, A : anatase)

B) Surfaces spécifiques

Le tableau IV-6 reporte les surfaces spécifiques des catalyseurs avant et après test. On observe une forte diminution de la surface BET pour Pd/Ti-Ref et Pd/Ti4 qui peut s'expliquer par le fait que la température finale du test soit plus élevée que celle de stabilisation du support.

Catalyseurs	$S_{BET}(av. test)$ (m^2/g)	$S_{BET}(ap. test)$ (m^2/g)
Pd/Ti-Ref	177	93
Pd/Ti	251	-
Pd/Ti4	188	108
Pd/Ti6	65	63
Au/Ti-Ref	58	62

Tableau IV-6: Surfaces spécifiques avant et après test

C) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Les catalyseurs Pd/Ti-Ref, Pd/Ti4 et Pd/Ti6 ont été caractérisés par SPX après test. Les figures IV-11(a), -(b),-(c) et IV-12 ci-dessous présentent les photopics des niveaux C1s, O1s, Cl2p et Pd3d. Les différents rapports atomiques sont reportés dans le tableau IV-7.

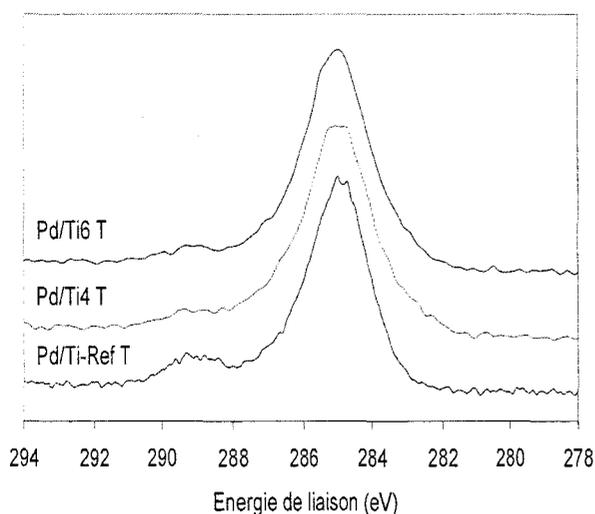


Figure IV-11(a): Spectres SPX du niveau C1s

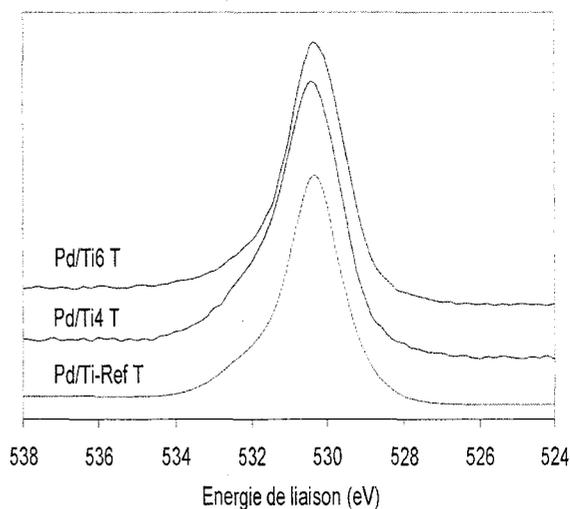
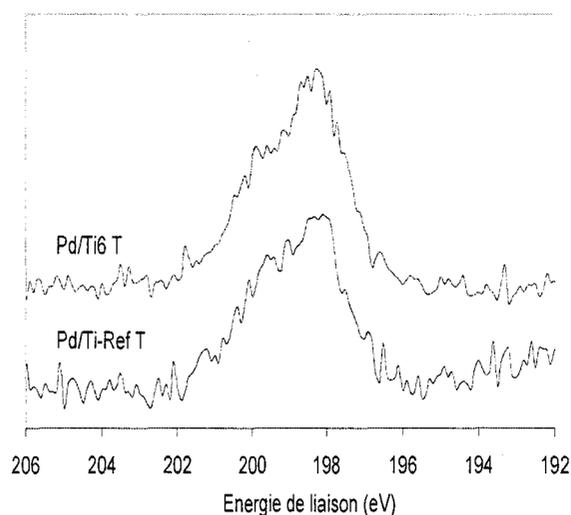


Figure IV-11(b): Spectres SPX du niveau O1s


 Figure IV-11(c): Spectres SPX du niveau Cl_{2p}

Les différentes composantes du signal C1s sont de type C-C (285 eV), C-O (284,6 eV), CO₂ (289 eV) [3, 4]. Le dépôt carboné estimé à partir des rapports C1s/Ti2p par ordre croissant est le suivant: Pd/Ti-Ref < Pd/Ti4 < Pd/Ti6. Il est remarquable que l'on détecte du chlore uniquement sur les échantillons Pd/Ti-Ref et Pd/Ti6. La non détection de chlore sur l'échantillon Pd/Ti4 demeure pour l'instant difficile à expliquer sachant que l'analyse élémentaire montre une proportion en chlore non négligeable. Les valeurs de l'énergie de liaison du photopic Cl_{2p_{3/2}} à 198,1 eV (Pd/Ti-Ref) et 198,3 eV (Pd/Ti6) attestent d'un chlore minéral, un chlore organique présentant des valeurs d'énergies de liaison supérieures à 200 eV [5]. Le rapport Cl_{2p}/Pd3d relatif à Pd/Ti-Ref est plus grand que celui de Pd/Ti6 T. Il est à noter que le rapport Pd3d/Ti2p pour Pd/Ti6 est bien plus élevé que ceux observés sur les deux autres échantillons montrant un enrichissement de Pd à la surface du catalyseur. Les rapports Cl_{2p}/Pd3d supérieurs à 1 et inférieurs à 2 pourraient être en accord avec la formation d'oxychlorure de palladium de type PdOxCl_y [6].

Echantillons	O1s/Ti2p	Cl2p/Ti2p	C1s/Ti2p	Cl2p/Pd3d	Pd3d/Ti2p
Pd/Ti-Ref T(*)	1,95	0,015	0,36	1,64	0,0094
Pd/Ti4 T	2,03	---	0,88	---	0,0093
Pd/Ti6 T	1,99	0,023	0,97	1,41	0,017

Tableau IV-7 : Rapports atomiques donnés par SPX, (* : T = après test)

Les figures IV-12 (a), (b), (c) présentent la décomposition des pics Pd3d. On observe deux composantes Pd3d_{5/2} situées à 335,1 et 336,8 eV ($\pm 0,3$ eV) qui ont été attribuées à la présence de Pd⁰ et Pd²⁺ [5], la fraction de palladium métallique augmentant suivant : Pd

Pd/Ti6 T (31) < Pd/Ti-Ref T (41) < Pd/Ti4 T (80%) (cf. tableau IV-12). On constate clairement que Pd/Ti4 est nettement moins oxydé que les deux autres catalyseurs, or celui-ci est le catalyseur le plus dispersé (50%), ce qui a priori peut paraître surprenant, le catalyseur le plus dispersé étant celui pour lequel le contact entre l'oxygène et le palladium est le plus important. D'autres phénomènes que le contact entre O₂ et Pd interviennent donc.

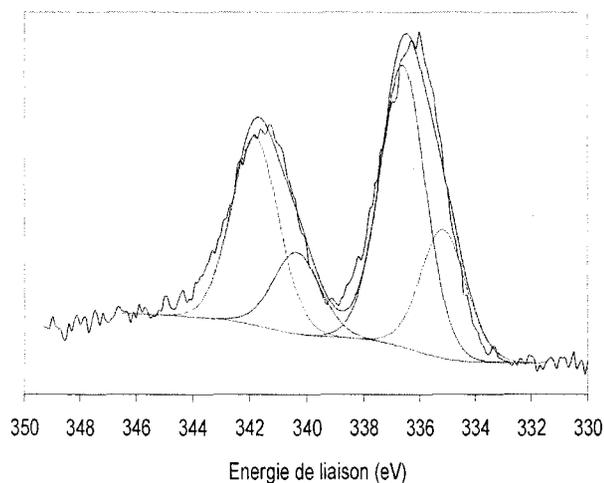


Figure IV-12(a): Photopic SPX Pd3d (Pd/Ti6T)

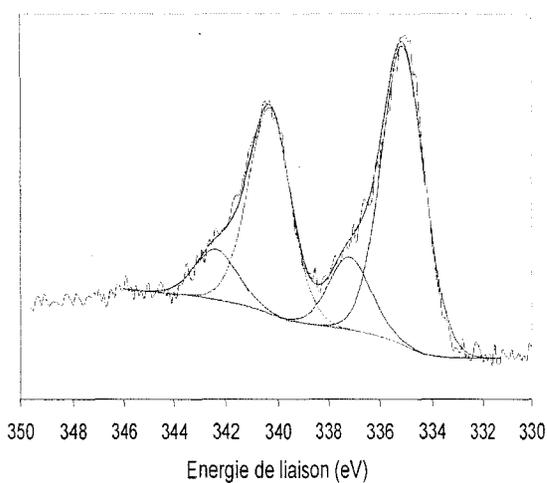


Figure IV-12(b): Photopic SPX Pd3d (Pd/Ti4T)

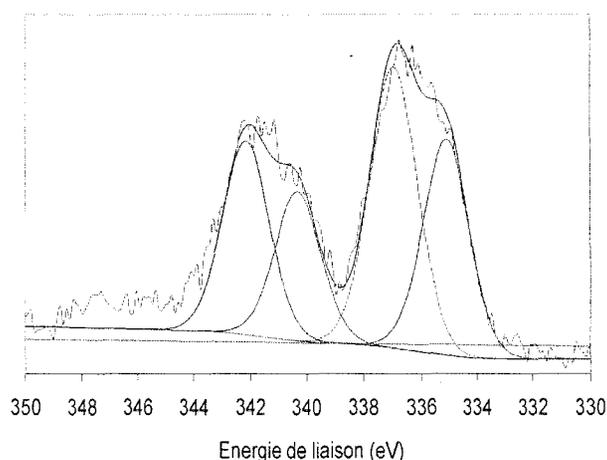


Figure IV-12(c): Photopic SPX Pd3d (Pd/Ti-Ref)

Echantillons	Pd ⁰			Pd ²⁺		
	E.L (eV)	LMH (eV)	%	E.L (eV)	LMH (eV)	%
Pd/Ti-Ref T	335,1	2	41	336,9	2	59
Pd/Ti4 T	335,1	2	80	337,1	2	20
Pd/Ti6 T	335,1	2	31	336,6	2	69

Tableau IV-8: Energies de liaison, largeurs à mi-hauteur (LMH) et pourcentages atomique

Le rôle de PdO ou Pd métallique sur l'activité pour l'oxydation totale de méthane ou/et d'alcane légers est toujours en discussion et reste contradictoire. A titre exemple, le groupe de Hicks et al. [7] montre que PdO dispersé sur cristallites de Pd est plus actif que PdO pour l'oxydation du méthane. Il semble habituellement admis que couple redox Pd^{2+}/Pd^0 soit impliqué pour ce type de réactions d'oxydation totale et il est probable que le rapport atomique entre Pd^{2+} et Pd^0 soit un des paramètres importants de la réaction. Dans notre cas, on constate que la fraction de Pd^0 est d'autant plus importante que le catalyseur est actif.

IV.1.2.4. Effet de la nature du métal noble

Les Figures IV-13 et V-14 présentent les courbes de conversion et de formation de CO_2 sur le catalyseur 2%Au/TiO₂. La conversion sur Pd/Ti-Ref est présentée à titre comparatif. Au/Ti ($T_{50} = 304^{\circ}C$) a une activité similaire à celle de Pd/Ti-Ref ($T_{50} = 296^{\circ}C$) avec une conversion totale de PhCl vers 400°C. Toutefois, il faut noter que l'on a 2% de Au par rapport 0,5%Pd, d'où un rapport atomique deux fois plus grand, $n_{Au}/n_{Pd} = 2,16$). Par contre la plus différence de température entre T_{50CO_2} et T_{50} dans le cas de Au/Ti-Ref reflète une formation plus importante de sous-produits ou un dépôt de carbone accru à la surface du catalyseur.

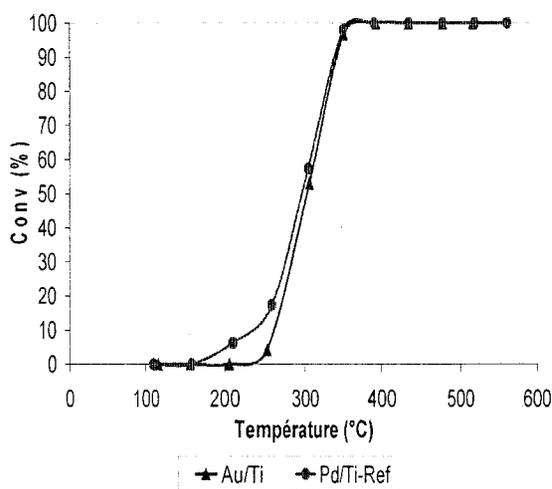


Figure IV-13(a): Courbes de conversion de PhCl en fonction de la température

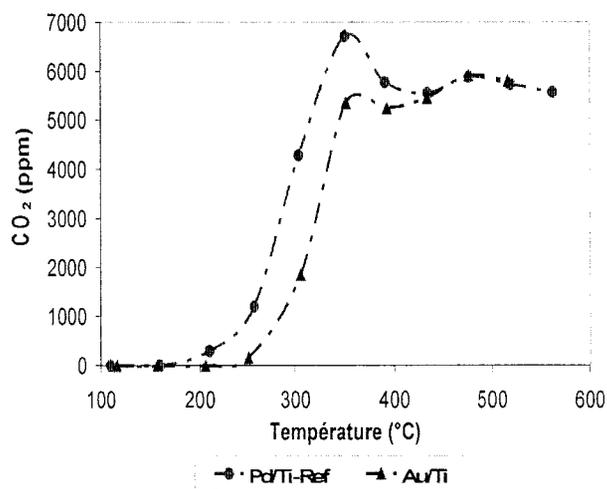


Figure IV-13(b): Formation de CO_2 en fonction de la température

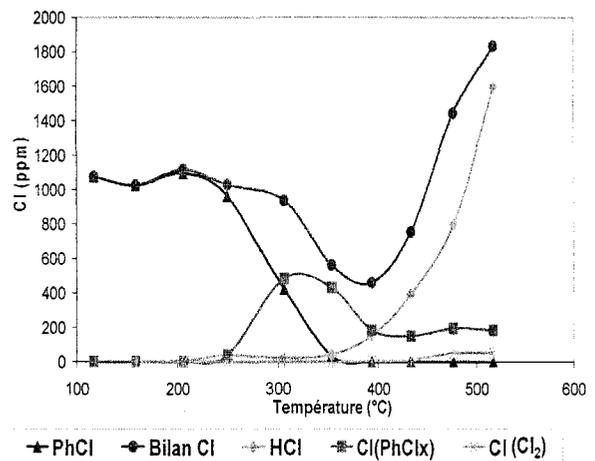
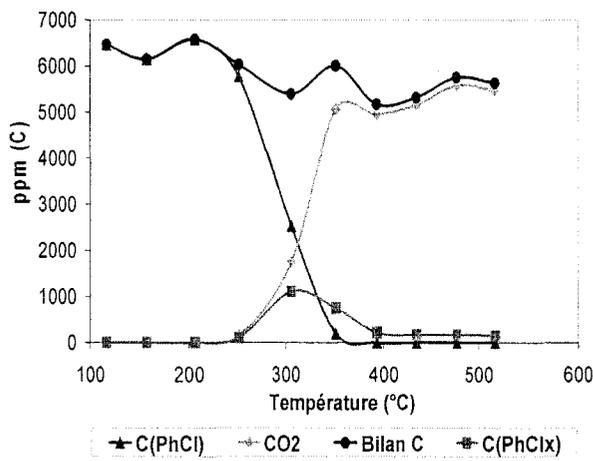


Figure IV-14 (a): Bilan de carbone (2% Au/Ti)

Figure IV-14 (b) : Bilan de chlore (2% Au/Ti)

Il est à noter qu'à la température finale de 520°C, il subsiste encore une assez grande quantité de sous-produits, 200ppm Cl(PhCl_x). Donc, malgré une bonne activité, Au/Ti n'est pas un bon catalyseur pour l'oxydation totale du chlorobenzène.

IV.1.3. Catalyseurs Pd/TiO₂-ZrO₂

IV.1.3.1. Activité des catalyseurs

La figure IV-15 présente les courbes de conversion de PhCl et de formation de CO₂ en fonction de la température sur les échantillons à base de TiO₂-ZrO₂. En comparant les valeurs de T₅₀ (tableau IV-9), Pd/TiZr4 se montre plus actif que Pd/TiZr6. Cependant, les courbes de production de CO₂ dans les deux cas sont presque identiques impliquant des productions plus importantes de coke ou/et de sous-produits sur Pd/TiZr4.

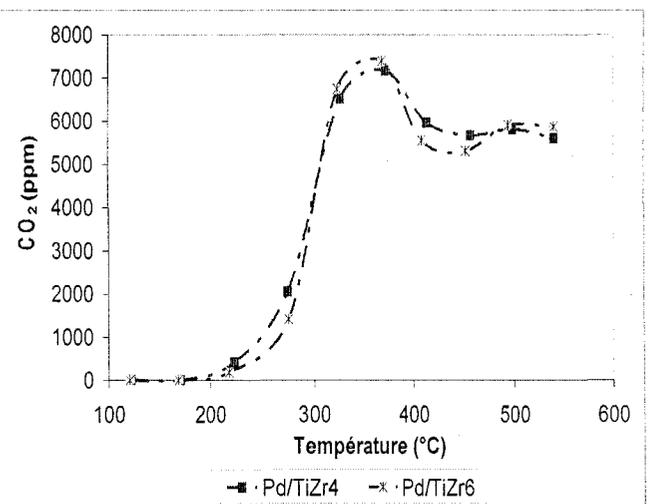
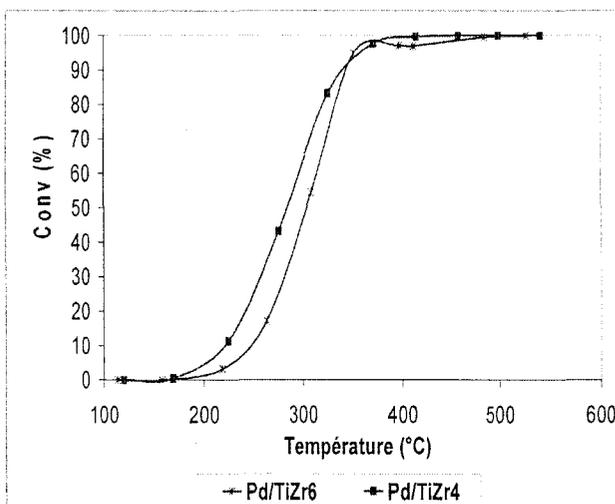


Figure IV-15(a): Courbes de conversion de PhCl en fonction de la température

Figure IV-15(b): Formation de CO₂ en fonction de la température

Le tableau IV-9 donne les valeurs de la vitesse de rotation, Pd/TiZr4 est 1,6 fois plus actif que Pd/TiZr6.

Catalyseur	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (CO ₂) (°C)	V _r × 10 ³ * (s ⁻¹)	V _{spécifique} * (μmol/s/g _{cat})	D _{Pd} (%)	d _{Pd} (nm)
Pd/TiZr4	284	289	3,07	0,065	42	2,6
Pd/TiZr6	304	293	1,90	0,036	36	3,1

Tableau IV-9: T₅₀, vitesses de rotation et spécifiques, dispersions et tailles de particules

((*) : T = 270°C)

IV.1.3.2. Bilans matière

La figure IV-16 présente les bilans C et Cl des tests sur Pd/TiZr4 et Pd/TiZr6. Ces courbes bilans présentent des analogies avec celles obtenues précédemment avec les catalyseurs au Pd supporté sur ZrO₂ ou TiO₂.

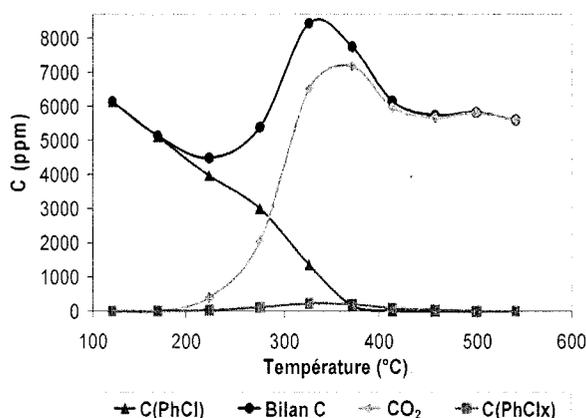


Figure IV-16(a): Bilan de carbone (Pd/TiZr 4)

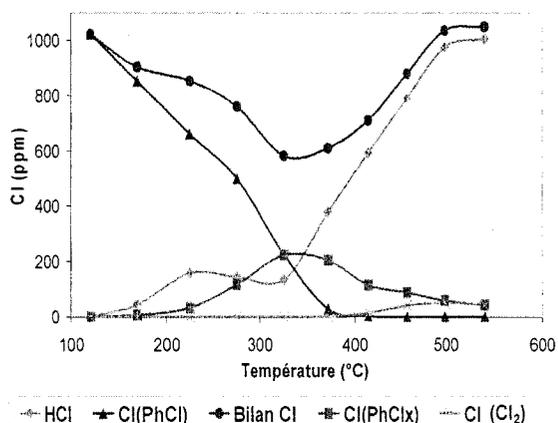


Figure IV-16(b): Bilan de chlore (Pd/TiZr 4)

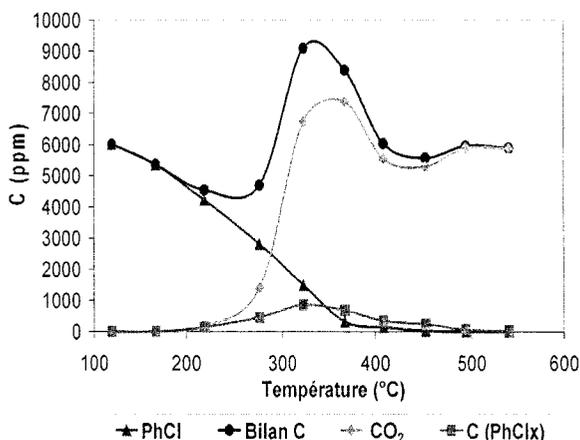


Figure IV-17(a) : Bilan de carbone (Pd/TiZr6)

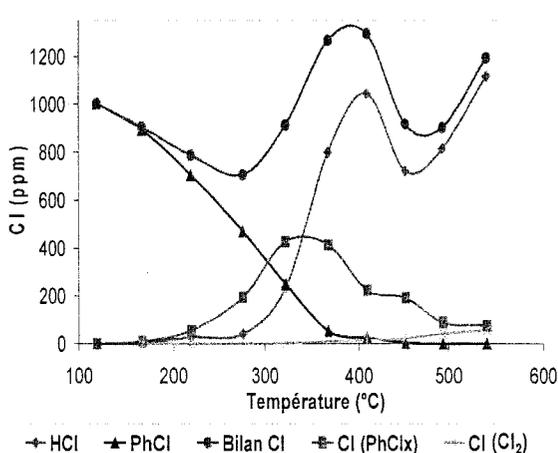


Figure IV-17(b) : bilan de chlore (Pd/TiZr6)

On observe la même allure pour les deux courbes bilan de C marquées par un déficit (dépôt de C) suivi d'un excès de production de carbone (coke brûlé en CO_2). Par contre, concernant le bilan Cl on constate que pour Pd/TiZr6, l'évolution de celui-ci suit globalement celle de C. Mais dans le cas de Pd/TiZr4, on n'a pas observé un maximum de Cl correspondant. La quantité de chlore retenue par les catalyseurs donnée par l'analyse élémentaire (tableau IV-10) donne des quantités intermédiaires entre celles trouvées sur les catalyseurs de Pd supportés sur TiO_2 très faibles et celles obtenues sur les catalyseurs Pd/ ZrO_2 beaucoup plus importantes. Les pourcentages massiques de Pd obtenus montrent que l'on ne perd pas d'espèces de palladium volatiles au cours de la réaction.

Catalyseurs	%Pd	%Cl
Pd/TiZr4	0,54	0,76
Pd/TiZr6	0,56	0,51

Tableau IV-10: Analyse élémentaire après test

Les figures IV-16(b), IV-17(b) présentent aussi l'évolution des courbes de $\text{Cl}(\text{PhCl}_x)$ en fonction de la température. On observe que le courbes $\text{Cl}(\text{PhCl}_x)$ présente un maximum de production vers 350°C qui se chiffre à environ 200 et 400ppm respectivement pour Pd/TiZr4 et Pd/TiZr6.

IV.1.3.3. Caractérisations physico-chimiques après test

A) Diffraction de rayons X

Les catalyseurs après test ont été caractérisés par diffraction de rayons X (figure IV-18). On observe uniquement un pic large peu intense entre $2\theta = 25$ et 40° qui atteste du caractère amorphe des matériaux.

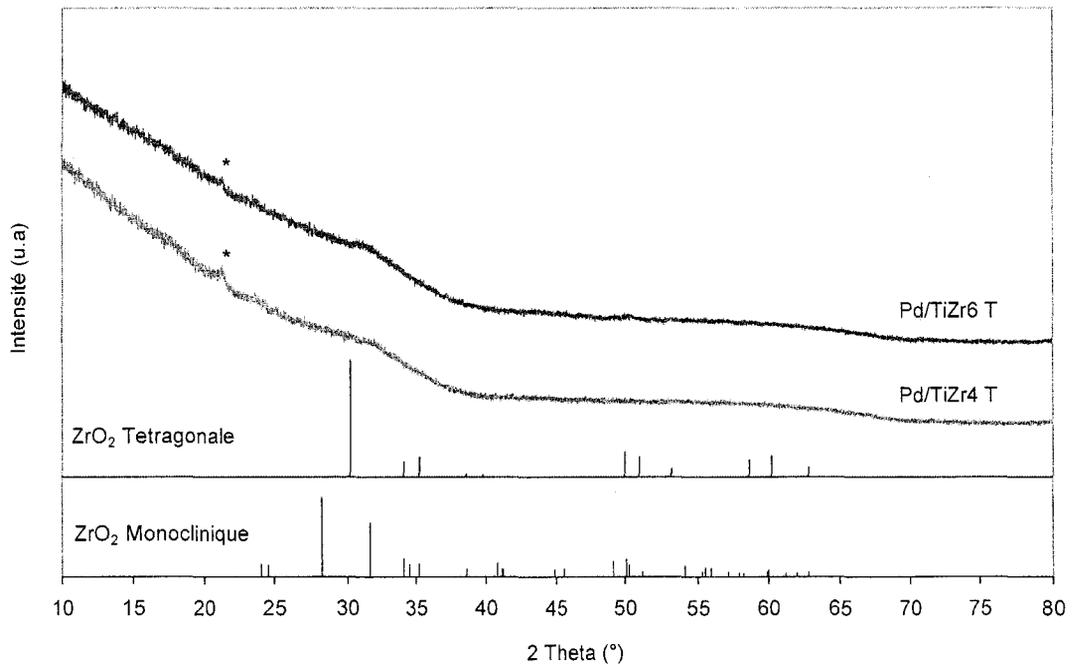


Figure IV-18 : Diffractogrammes RX des catalyseurs après test.

(* : raie caractéristique du Mylar)

B) Surface spécifique

La surface spécifique a été mesurée pour les catalyseurs après test. La diminution est de 13% et 3% respectivement pour Pd/TiZr4 et Pd/TiZr6. Sachant que la température finale du test, environ 550°C, dépasse la température de stabilisation de Pd/TiZr4 ce résultat n'est pas surprenant. On obtient une aire BET du même ordre de grandeur pour les deux catalyseurs après test.

Catalyseurs	S _{BET} (avant test) (m ² /g)	S _{BET} (après test) (m ² /g)
Pd/TiZr4	367	320
Pd/TiZr6	342	333

Tableau IV-11 : Surfaces spécifiques des catalyseurs avant et après test

IV.1. 4. Bilan de l'activité des catalyseurs

La figure IV-19 présente la vitesse de rotation en fonction de la taille de particule. Il semble que la vitesse de rotation augmente avec la taille de la particule de palladium. Il faut cependant noter qu'une telle corrélation est fortement dépendante de la précision des mesures

de chimisorption, en effet, une sous-estimation de la dispersion du palladium entraînera une surestimation de la vitesse de rotation. Par ailleurs, des phénomènes d'échauffement des particules métalliques, pas forcément détectés par les thermocouples, pourraient perturber les vitesses et puisque les transferts de chaleur seront moins bons sur les grosses particules (rapport surface/volume plus faible), la température des grosses particules pourrait être plus élevée que celle des petites. Un tel phénomène a déjà été suspecté pour expliquer la différence des courbes d'activité en fonction de la température de perovskites pour l'oxydation totale du toluène et du chlorobenzène [8]. Une telle augmentation de l'activité avec la taille des particules métalliques a déjà été observée dans l'oxydation totale du n-heptane [6]. De même, dans l'étude de l'oxydation totale de CH₄, le groupe de Primet a obtenu une augmentation significative de la vitesse de rotation sur les catalyseurs âgés présentant des tailles de particules de palladium de l'ordre de 7 à 16 nm [9]. Néanmoins, la taille des particules n'est pas le seul facteur influençant l'activité, la nature du support semble également avoir de l'importance. En particulier, les catalyseurs à base de zircone semblent les moins actifs. De même, Pd/TiZr₄ qui a la même dispersion que Pd/Zr₆ est presque deux fois plus actif. Il faut noter que, d'autres facteurs comme le transfert de chaleur, l'adsorption/désorption des réactifs ainsi que la nature des produits sur les sites actifs peuvent également jouer sur la vitesse de rotation. Par ailleurs, plusieurs études discutent sur la nature des sites actifs des catalyseurs à base de Pd. En général, l'état d'oxydation du Pd est considéré comme un facteur clé pour la réaction d'oxydation totale d'hydrocarbures. Ce facteur est dépendant de la nature du support sur lequel le palladium est déposé ainsi que des conditions de réaction : mélange riche ou pauvre en oxygène. Dans l'étude de Yazawa et al. [10,11] menée sur l'oxydation totale du propane, les auteurs montrent que le palladium partiellement oxydé est plus actif. Ils observent de plus que les supports acides retardent l'oxydation du Pd tandis que les supports basiques favorisent celle-ci. Il est difficile de discuter le rôle du support sur l'état d'oxydation du palladium car par SPX le niveau Pd3d est noyé dans le niveau Zr3p et ne permet donc pas d'extraire l'information sur l'état d'oxydation des espèces palladium. Cependant il est à noter que pour les Pd supportés sur oxyde de titane pour laquelle l'information peut être extraite il n'apparaît pas de corrélations simples entre la teneur en Pd oxydé et la vitesse de rotation. En effet par vitesse de rotation décroissante on a : Pd/Ti-Ref (Pd²⁺: 63%) > Pd/Ti6 (Pd²⁺: 72%) > Pd/Ti4 (Pd²⁺: 18%).

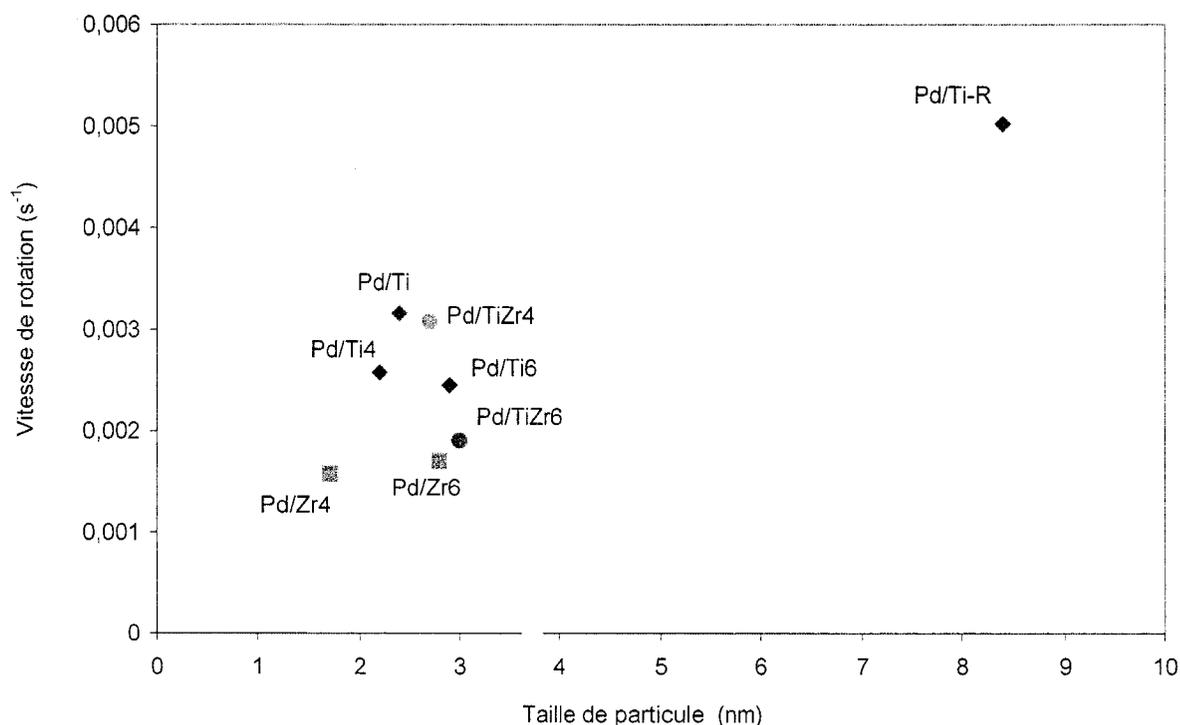


Figure IV-19: Vitesse de rotation en fonction de la taille de particule.

Comme nous l'avons fait remarquer, le calcul de la vitesse de rotation peut être entaché d'une grande erreur, c'est pourquoi, il est également intéressant - et plus intéressant sur le plan pratique - de comparer les vitesses spécifiques ou les T_{50} . Le tableau ci-dessous est un récapitulatif des facteurs pour estimer l'activité d'un catalyseur.

Par la valeur de T_{50} , on peut classer l'activité en ordre croissant suivant: $\text{Pd/ZrX} < \text{Pd/TiZrX} \leq \text{Pd/TiX}$ ($X = 4$ et 6). Ainsi, globalement, les catalyseurs supportés sur TiO_2 mésoporeux sont les plus actifs.

On trouve qu'il n'y a pas de relation simple entre la dispersion et l'activité spécifique du catalyseur. Pour les Pd/Zr, l'activité augmente avec la dispersion, alors qu'on observe l'inverse pour les Pd/Ti-Zr et une variation aléatoire pour les Pd/Ti. Pour une dispersion de Pd analogue, Pd/Ti6 est deux fois plus actif que Pd/Zr.

Catalyseur	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ CO ₂ (°C)	V _r ×10 ³ * (s ⁻¹)	V _{spécifique} * (μmol/s/g _{cat})	D _{Pd} (%)	d _{Pd} (nm)
Pd/Zr4	314	324	1,58	0,036	64	1,7
Pd/Zr6	346	351	1,70	0,026	40	2,8
Pd/Ti	271	302	3,16	0,082	46	2,4
Pd/Ti4	276	296	2,57	0,074	50	2,2
Pd/Ti6	306	324	2,45	0,052	38	2,9
Pd/Ti-Ref	296	286	5,02	0,044	14	8,4
Pd/TiZr4	284	289	3,07	0,065	42	2,6
Pd/TiZr6	304	293	1,90	0,036	36	3,1

Tableau IV-12: T₅₀, vitesse de rotation et spécifique, dispersion et taille moyenne de particules des catalyseurs. (* : T=270°C)

Le support semble donc avoir un rôle important. Il est clair, que les catalyseurs déposés sur TiO₂ sont les plus actifs. L'influence du support a déjà été observée de nombreuses fois, en particulier par R.W. van den Brink et al. [12]. Leurs résultats montrent que l'échantillon 2%Pt/Al₂O₃ (T₅₀ = 280°C) est plus actif qu'un 2%Pt/ZrO₂ (T₅₀ = 300°C) dans l'oxydation totale du chlorobenzène (1000ppm) avec 15%O₂ et 1% H₂O, les conclusions étant à tempérées car la dispersion du platine sur les supports est différente : elle est de 20% pour Pt/Al₂O₃ et de 47% pour Pt/ZrO₂. Le groupe de P. Magnoux [13] a montré aussi le rôle du support sur l'activité de catalyseurs à base de Pt. L'oxydation de 667 ppm de PhCl en présence de 10.300 ppm H₂O et sous air (18.000 h⁻¹) a été étudiée sur 1,1% Pt/HFAU (D=52%), 1%Pt/Al₂O₃ (D=78%), 1,2%Pt/SiO₂ (D=50%) et l'ordre d'activité obtenu est le suivant: Pt/HFAU(T₅₀ = 255°C) > Pt/Al₂O₃(T₅₀ = 300°C) > Pt/SiO₂(T₅₀ = 322°C). Une meilleure activité du Pt déposé sur zéolithe (H-ZSM5, H-BETA) a également été obtenue par rapport à celle obtenue pour le Pt sur Al₂O₃ (1000ppm PhCl, VVH=18.600h⁻¹, 10%O₂/He) [14]. Or les zéolithes protoniques possèdent une meilleure acidité que Al₂O₃ et ZrO₂. Il semble donc aussi que l'acido-basicité joue un rôle important sur l'activité du catalyseur. Plus le support est acide, plus le catalyseur est actif. Dans notre cas, la quantité de NH₃ adsorbé sur l'oxyde mixte TiO₂-ZrO₂ stabilisé à 400°C est plus grande que celle de TiO₂ elle-même plus grande que celle de ZrO₂. Or, si Pd/TiZr4 est bien plus actif que Pd/Zr4, il l'est moins que Pd/Ti4. Par contre, si on considère

le $T_{50}(\text{CO}_2)$, Pd/TiZr4 a la même activité que Pd/Ti4. Cependant, en terme d'acidité il faut considérer à la fois le nombre de sites acides (relié au nombre de moles de NH_3 adsorbé) et leur force (reliée à la température de désorption de NH_3). Comme il a été montré que la force des sites acides de TiO_2 est plus grande que celle de ZrO_2 [15], il est possible que l'acidité du support ait une influence importante sur l'activité des métaux en oxydation totale COV. Il faut remarquer que le support peut intervenir également dans la réaction catalytique par l'intervention d'espèces oxygène actives dans l'(les) étape(s) d'oxydation comme nous l'avons déjà mentionné auparavant. Or, il est bien connu que TiO_2 peut être partiellement réduit ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) à des températures inférieures à 500°C (SMSI) - ce qui montre la présence d'espèces oxygène mobiles- alors que ZrO_2 ne se réduit pas facilement. La meilleure activité des Pd/Ti pourrait donc être due à une synergie entre Pd et TiO_2 , pour notre part nous pencherions plutôt vers la dernière explication. C'est également la conclusion des résultats obtenus au cours d'une précédente thèse au laboratoire [8] sur l'oxydation de PhCl sur des catalyseurs au palladium à base de perovskites où nous avons suggéré que la réactivité des espèces oxygène actives ainsi que la facilité de recharge des lacunes d'oxygène formées lors de la réaction des oxygène actifs avec le COV jouaient un rôle important.

Il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux de cette thèse. Ceux-ci sont présentés dans le tableau suivant.

Catalyseur	T_{50} ($^\circ\text{C}$)	$T_{50}(\text{CO}_2)$ ($^\circ\text{C}$)	$V_r \times 10^3$ * (s^{-1})	$V_{\text{spécifique}}$ * ($\mu\text{mol/s/g}$)	D_{Pd} (%)	d_{Pd} (nm)
Pd/LaMnO _{3+δ}	243	366	31,5	0,090	7	16
Pd/LaCoO ₃	360	400	3,32	0,019	14	8
Pd/LaFeO ₃	270	318	7,76	0,056	19	6
Pd/LaNiO ₃	408	428	-	0,014	-	-
Pd/Al ₂ O ₃	348	370	-	0,005	-	-

Tableau IV-13: T_{50} , vitesse de rotation et spécifique, dispersion et taille moyenne de particules.
(*: $T = 250^\circ\text{C}$)

On voit que le Pd/Al₂O₃ est le catalyseur le moins actif, ce solide ne contient pas d'espèces oxygène mobiles, tandis que Pd/LaMnO_{3+δ} ($T_{50}=243^\circ\text{C}$) ainsi que Pd/LaFeO₃ ($T_{50}=270^\circ\text{C}$) sont les plus actifs, viennent ensuite, dans l'ordre d'activité croissant, Pd/Ti ($T_{50}=271^\circ\text{C}$), Pd/Ti4 ($T_{50}=276^\circ\text{C}$), PdTiZr4 ($T_{50}=289^\circ\text{C}$), Pd/Ti-Ref ($T_{50}=296^\circ\text{C}$), Pd/TiZr6

($T_{50}=293^{\circ}\text{C}$) avec Pd/Ti6 ($T_{50}=306^{\circ}\text{C}$), Pd/Zr4 ($T_{50}=314^{\circ}\text{C}$), Pd/Zr6 ($T_{50}=346^{\circ}\text{C}$) et les deux Pd supportés sur LaCoO_3 ($T_{50}=360^{\circ}\text{C}$) et LaNiO_3 ($T_{50}=408^{\circ}\text{C}$). La faible activité de ces deux derniers catalyseurs avait été expliquée par une moins bonne réoxydabilité des lacunes d'oxygène sur Co et Ni et d'une grande instabilité de LaNiO_3 . Nous pensons que cette séquence d'activité est sensiblement la même que celle de la réactivité des espèces oxygène mobiles. Dans ces conditions, la mobilité de ces espèces dans $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, ou leur nombre, serait plus faible que dans TiO_2 (comparaison entre Pd/Ti4 et Pd/TiZr4 de même dispersion de Pd). Naturellement, la dispersion du palladium doit aussi jouer un rôle important (Pd/Ti6 et Pd/TiZr6). Pour avoir un très bon catalyseur il est donc souhaitable d'avoir à la fois des espèces oxygène nombreuses et réactives, une bonne capacité de recharge des lacunes d'oxygène et une bonne dispersion du palladium.

IV.1.5. Sélectivité des catalyseurs

Les sélectivités des catalyseurs en HCl et Cl_2 et les quantités de chlore et carbone total dans les sous-produits sont présentées sur les figures IV-20, IV-21 en fonction de la température.

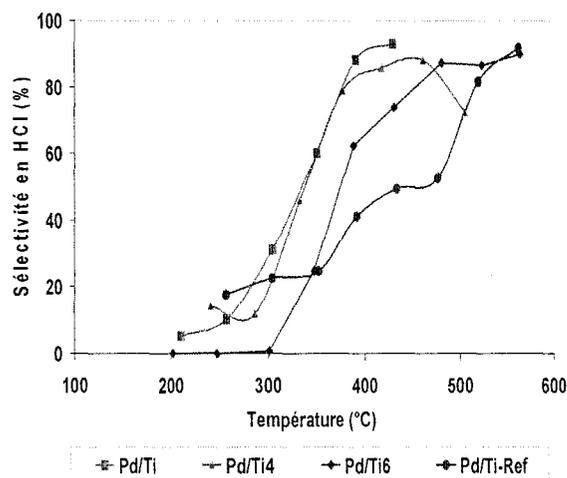


Figure IV-20 (a): Sélectivité en HCl

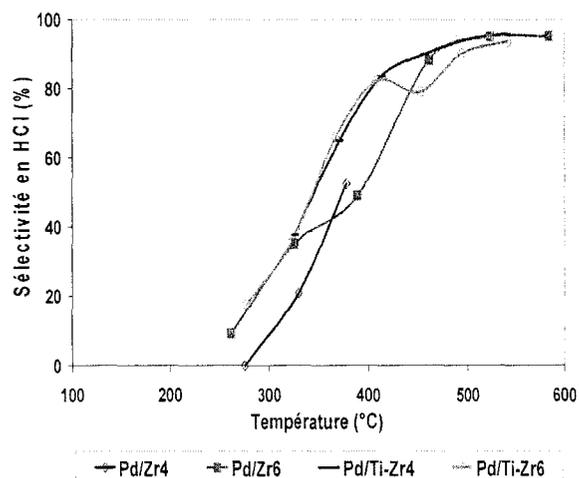


Figure IV-20 (b): Sélectivité en HCl

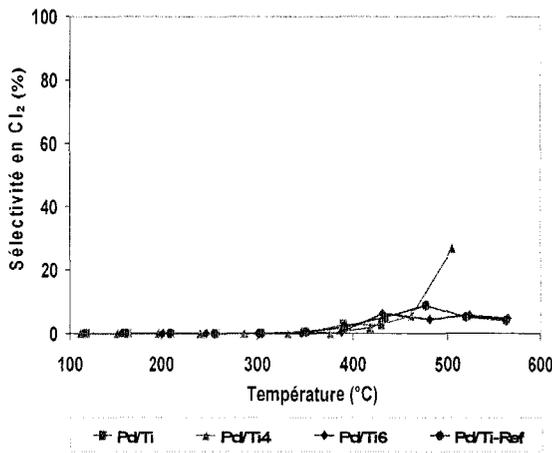


Figure IV-20 (c): Sélectivité en Cl_2

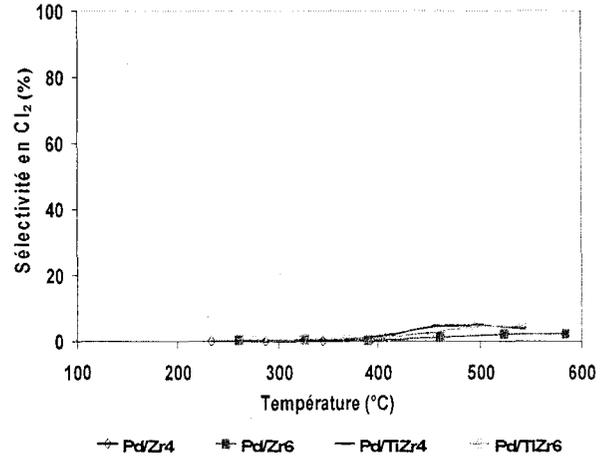


Figure IV-20 (d): Sélectivité en Cl_2

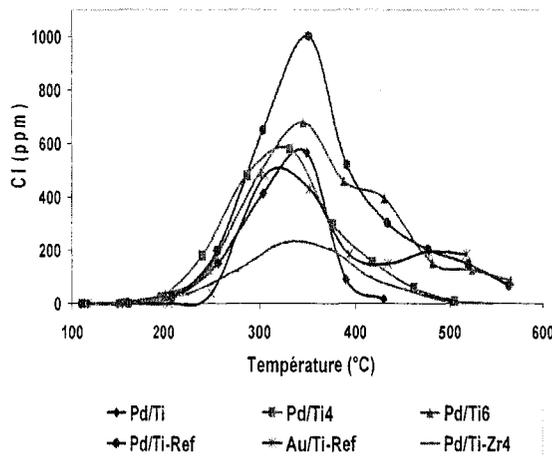


Figure IV-21(a): Formation de Cl total dans $PhCl_x$

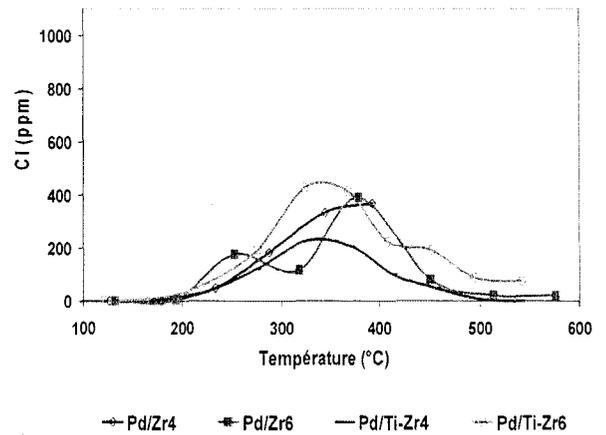


Figure IV-21(b): Formation de Cl total dans $PhCl_x$

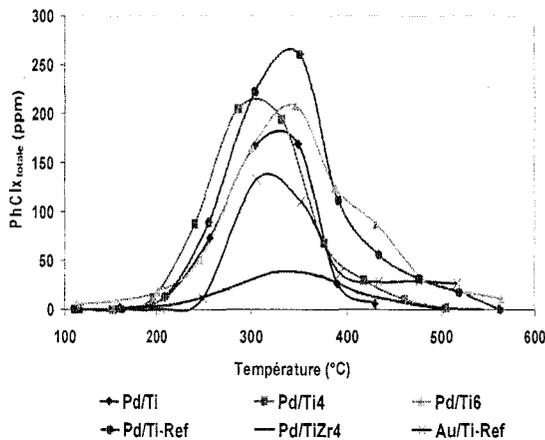


Figure IV-21(c): Formation de $PhCl_x$ total en ppm

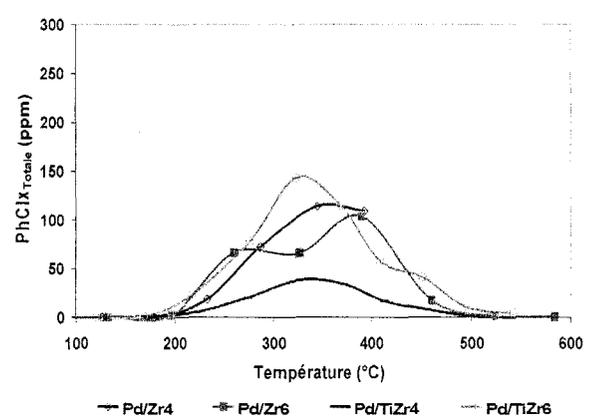
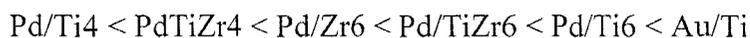


Figure IV-21(d): Formation de $PhCl_x$ total en ppm

On constate que tous les catalyseurs sont sélectifs en HCl à haute température ($> 400^\circ C$). Cependant, la formation de sous-produits organiques polychlorés a été observée

sur tous les catalyseurs pour des températures intermédiaires. Le maximum de la quantité de chlore dans les PhCl_x est atteint dans la gamme de températures 300-400°C. A 350°C, on peut classer la quantité de chlore total des polychlorobenzènes dans l'ordre croissant: $\text{Pd/TiZr4} < \text{Pd/Zr6} < \text{Pd/Zr4} < \text{Pd/TiZr6} \approx \text{Au/Ti-Ref} < \text{Pd/Ti4} < \text{Pd/Ti} < \text{Pd/Ti6} < \text{Pd/Ti-Ref}$. Il ne semble pas y avoir de relation simple entre l'acidité du catalyseur et la formation de chlorobenzènes.

Cette quantité de chlore diminue lorsque la température augmente. Toutefois, sauf dans le cas de Pd/Ti et Pd/Zr4 où le test s'est arrêté à 400°C, à 100% de conversion du chlorobenzène, la présence de polychlorobenzènes a toujours été détectée sur tous les catalyseurs à la fin du test. A 500°C, la quantité de chlore détectée dans les PhCl_x augmente suivant:



Concernant l'oxydation totale du chlorobenzène sur des catalyseurs à base de platine, R. W. van den Brink et al. [12] ont observé que la formation de polychlorobenzènes diminue lors que la teneur en oxygène décroît et est minimum à 4% en O_2 . Les auteurs ont supposé que la formation de la phase PtO_xCl_y , qui est plus favorablement formée en milieu riche en oxygène, est à l'origine de la formation des polychlorobenzènes. De plus les auteurs ont détecté 3 fois plus de chlore issus des PhCl_x sur 2%Pt/ZrO₂ (D = 47%) que sur 2%Pt/ZrO₂ (D = 7,5%). Cette quantité de chlore étant encore bien plus faible pour 2%Pt/Al₂O₃ (47%). Il est clair que la dispersion du métal noble et la nature du support jouent un rôle très important sur la formation de polychlorobenzènes. R. Lopez-Fonseca et al. ont obtenu un déficit de chlore de 45% à 15% [16] pour l'oxydation totale du dichlorométhane et du trichloréthylène sur PdO/H-BETA. Celui-ci a été attribué à la formation de liaisons Al-Cl ($511 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$) favorisée d'un point de vue thermodynamique par rapport à celle de Al-O ($511,3 \pm 0,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$). D'autre part, l'acidité du support peut influencer sur l'état d'oxydation du métal noble comme vu précédemment. Ainsi, intermédiairement, le support influencerait la formation de la phase PdO_xCl_y . Les travaux de la thèse de Amal Elhachimi dans notre laboratoire avaient également conclu que c'est surtout le palladium qui intervient dans la chloration du chlorobenzène.

En conclusion, en terme de la sélectivité en HCl, on trouve que Pd/Ti, Pd/Ti4, Pd/TiZr4 sont les meilleurs catalyseurs.

IV.1.6. Formation des sous-produits chlorés

Les figures IV-22 présentent la formation des sous-produits organiques polychlorés sur les différents catalyseurs en fonction de la température. On constate que, au fur et à mesure que la température augmente, des polychlorobenzènes de plus en plus lourds apparaissent. Les isomères de dichlorobenzènes détectés en premier sont: 1,2-PhCl₂; 1,3-PhCl₂; 1,4-PhCl₂. Les dérivés PhCl₃ apparaissent ensuite: 1,2,4-PhCl₃; 1,2,3-PhCl₃; 1,3,5-PhCl₃. Parmi les isomères de PhCl₃, le 1,2,4-PhCl₃ est le plus abondant. Puis sont élués les dérivés PhCl₄; on détecte enfin PhCl₅ et PhCl₆ en très faible quantité. Pour les isomères de PhCl₄, on détecte le 1,2,3,4-PhCl₄ et un pic composite composé des isomères 1,2,4,5- et 1,2,3,5-PhCl₄.

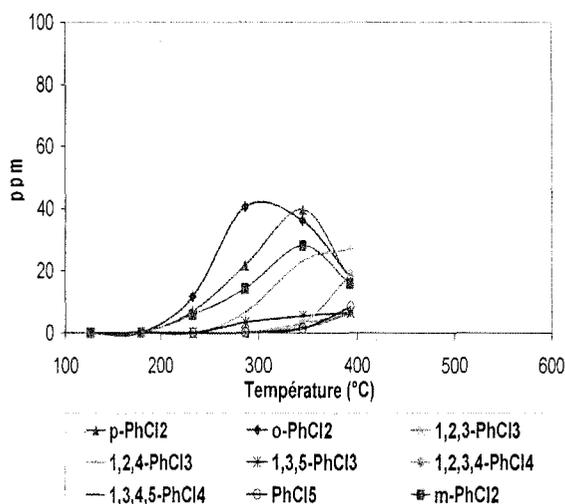


Figure 22(a): Répartition des PhCl_x en fonction de la température (Pd/Zr4)

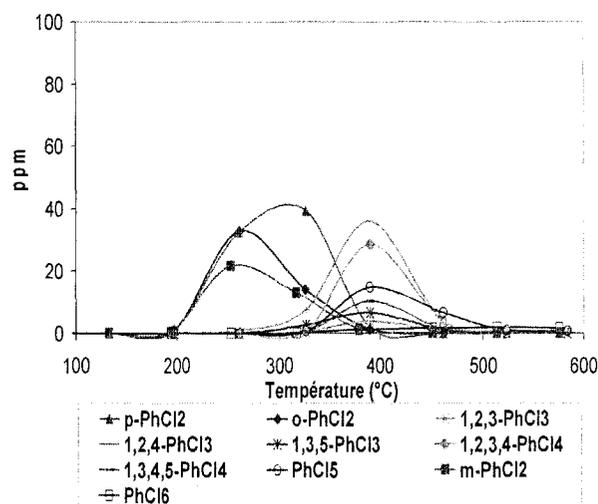


Figure 22(b): Répartition des PhCl_x en fonction de la température (Pd/Zr6)

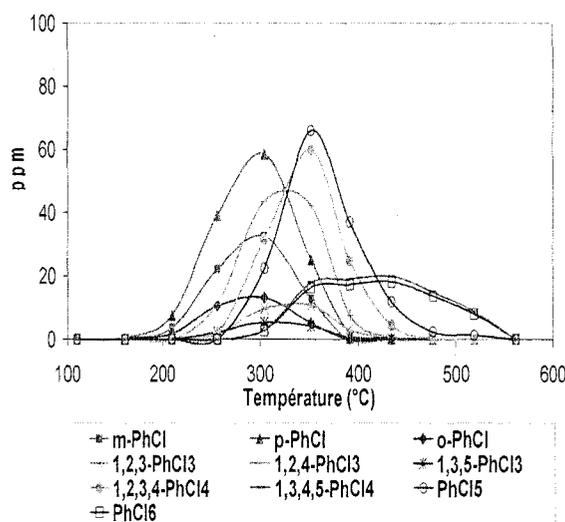


Figure 22 (c): Répartition des PhCl_x en fonction de la température (Pd/Ti-Ref)

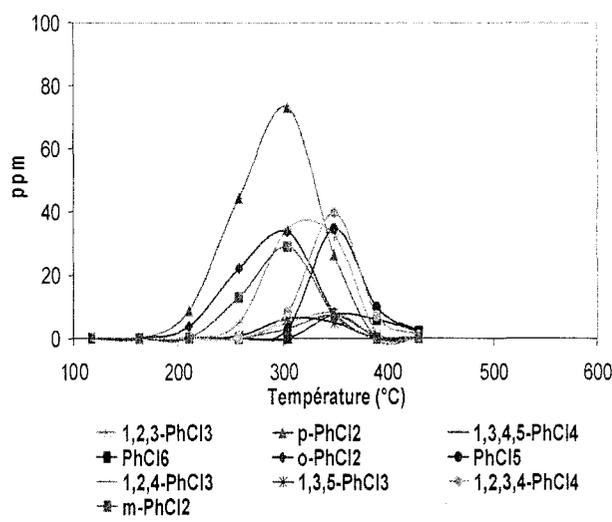


Figure 22 (d): Répartition des PhCl_x en fonction de la température (Pd/Ti)

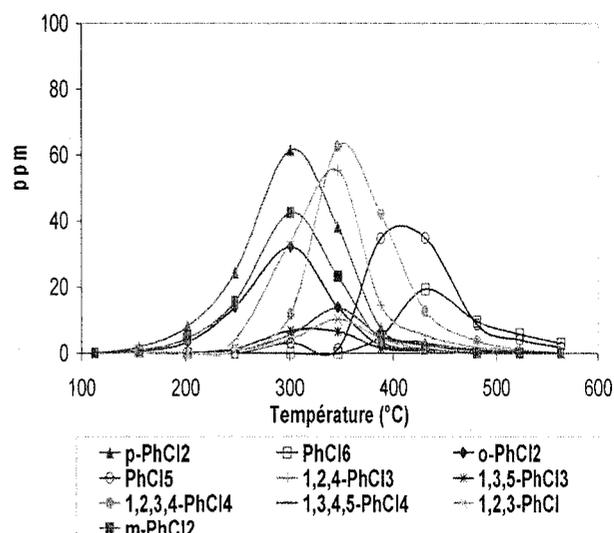
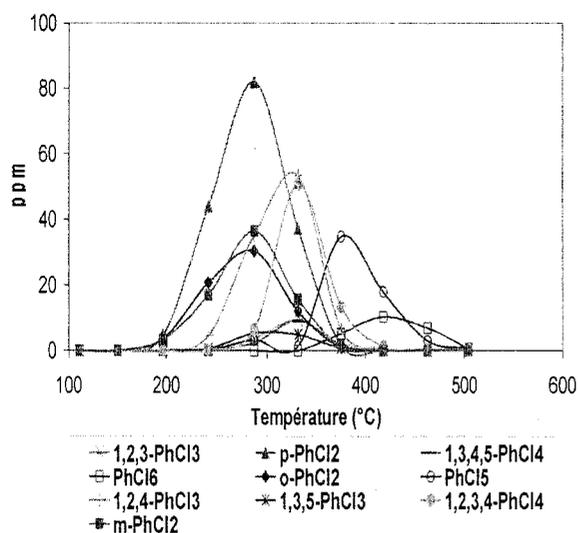


Figure 22(c): Répartition des PhCl_x en fonction de la température (Pd/Ti₄)

Figure 22(d): Répartition des PhCl_x en fonction de la température (Pd/Ti₆)

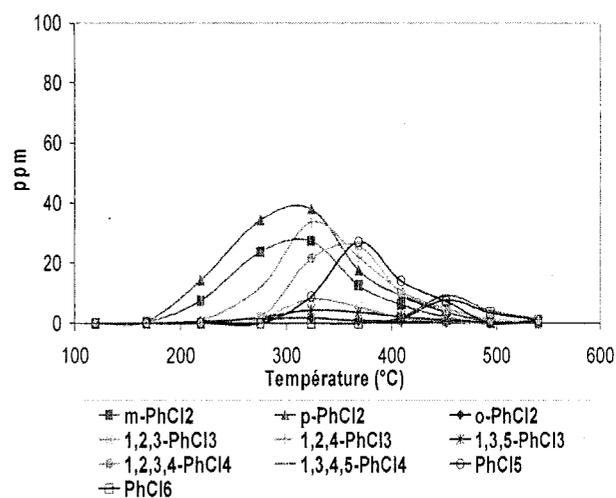
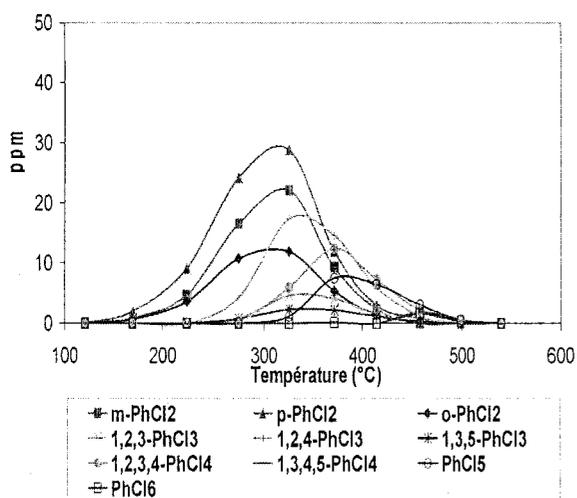


Figure 23(a): Répartition des PhCl_x en fonction de la température (Pd/TiZr₄)

Figure 23(b): Répartition des PhCl_x en fonction de la température (Pd/TiZr₆)

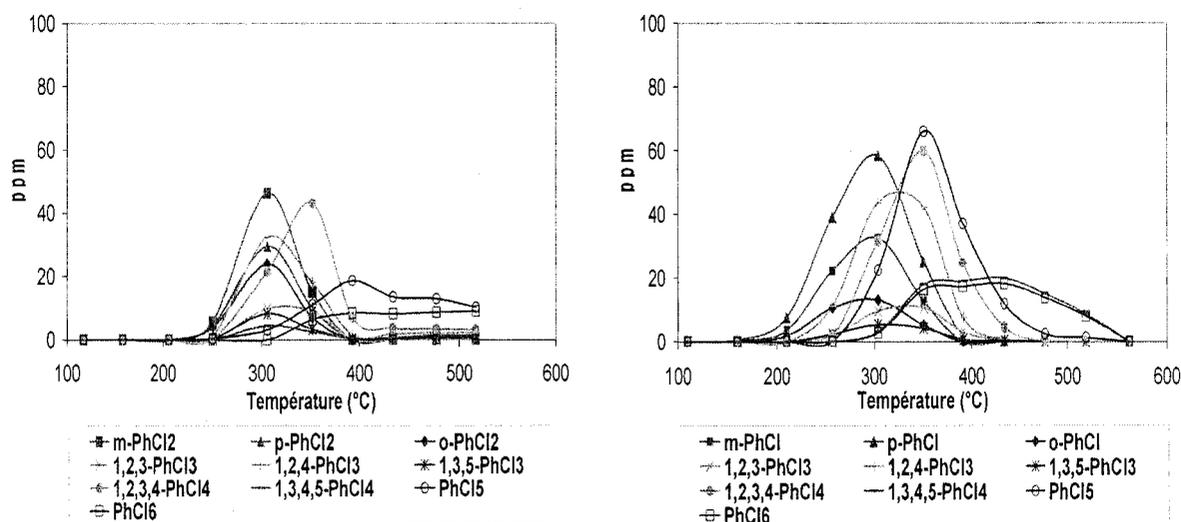


Figure 25(a): Répartition des PhCl_x en fonction de la température (Au/Ti)

Figure 25(b): Répartition des PhCl_x en fonction de la température (Pd/Ti-Ref)

Comme ce fut observé à propos de la chloration de PhCl sur catalyseurs Pd/perovskites [8] la répartition des isomères de PhCl_x est caractéristique d'une réaction de substitution électrophile d'hydrogène par le chlore sur le noyau aromatique, l'agent chlorant ne serait donc pas l'ion chlorure Cl^- . Il est difficile à l'heure actuelle de préciser la nature de cet agent chlorant, ce pourrait être un atome Cl ou une espèce $\text{Cl}^{\delta+}$ provenant de l'activation de Cl_2 par un acide de Lewis ou $\text{Cl}^{\delta+}$ associée au palladium.

IV.2. Etude des performances catalytiques des catalyseurs Pd déposés sur zéolithes Y

IV.2.1. Activité des catalyseurs

Les figures IV-26,-27,-28 présentent les courbes de conversions I, conversion III et l'évolution de CO_2 en fonction de la température. La figure IV-29 compare les conversions III de ces trois catalyseurs.

On rappelle ci-dessous les formules de calcul de ces deux conversions, α_1 et α_2 :

Conversion I:
$$\alpha_1 = 1 - R_t/R_i$$

Où R_t : représente le pourcentage volumique du réactif R à l'instant t

R_i : représente le pourcentage volumique initial du réactif R

Conversion III:
$$\alpha_3 = P_t/(P_t + R_t)$$

Où P_t : représente la somme des pourcentages volumiques des produits à l'instant t.

R_t : représente le pourcentage volumique du réactif R à l'instant t.

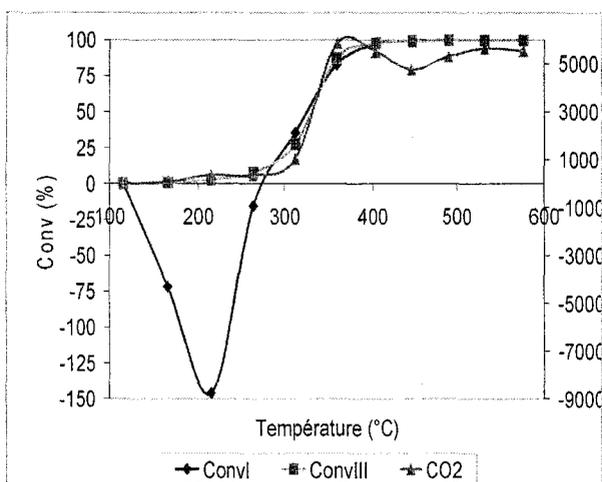


Figure IV-26: Courbes de conversion et formation de CO₂ en fonction de la température (Pd/NaY)

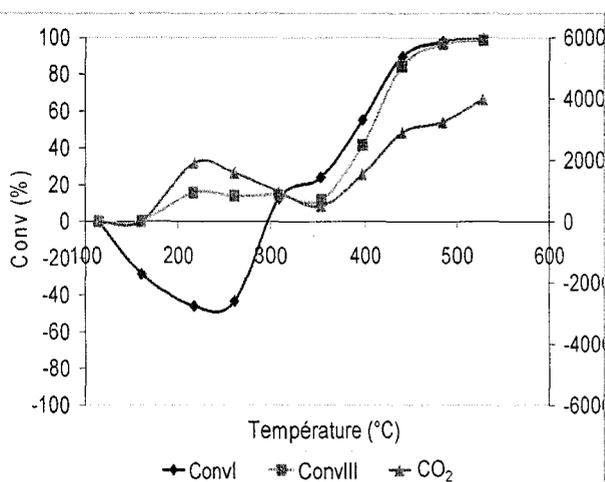


Figure IV-27: Courbes de conversion et formation de CO₂ en fonction de la température (Pd/CsY)

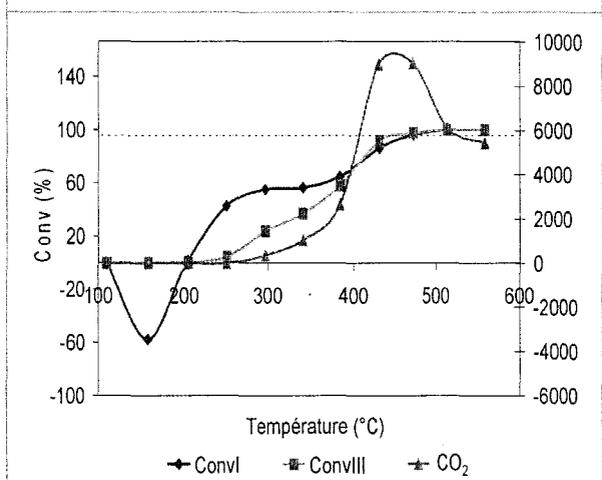


Figure IV-28: Courbes de conversion et formation de CO₂ en fonction de la température (Pd/HY)

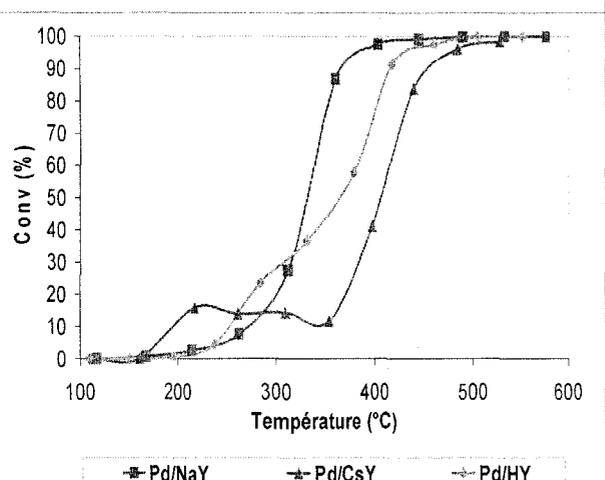


Figure IV-29: Courbes de conversion III en fonction de la température

On constate que la conversion I est négative sur les trois catalyseurs à basse température. Bien sûr ceci n'est qu'un artéfact lié à la façon de calculer la conversion. En fait, au cours de la stabilisation du flux réactionnel dans le réacteur, une grande quantité de chlorobenzène a été adsorbée sur le catalyseur. Cette quantité est ensuite désorbée quand on augmente la température au cours du test. En se basant sur la conversion III, on trouve que les catalyseurs commencent à être actifs vers 150°C pour Pd/NaY et Pd/CsY, ce dernier étant nettement le plus actif à basse température et vers 250°C pour Pd/HY. On a ainsi un ordre d'activité selon Pd/CsY > Pd/NaY > Pd/HY. Cependant, cet ordre s'inverse à plus haute température. Dans le cas de Pd/NaY, une légère différence entre les conversion I et III à T₅₀

peut être due au calibrage de CO_2 . Par contre, cette différence est très grande dans le cas de Pd/HY. Il semblerait que après une désorption (conversion négative dans le gramme de 100-200°C) du chlorobenzène adsorbé au cours de la stabilisation, une grande quantité de chlorobenzène encore piégée sur le catalyseur, soit convertie sous forme de coke déposé sur le catalyseur et, ensuite, à 400°C, ce coke ou chlorobenzène piégé est brutalement brûlé en CO_2 . Ceci expliquerait le maximum sur la courbe de CO_2 qui dépasse largement la valeur théorique (environ 9500ppm au lieu de 6000ppm). L'écart entre la courbe de CO_2 et la conversion III (à même température, la courbe de convIII est au dessus celle de CO_2) peut aussi être attribuable à la présence de sous-produits. Inversement, dans le cas de Pd/CsY, on observe que la courbe de CO_2 dans la gamme 150-300°C se trouve au dessus de celle de la conversion III. Ceci est explicable par la combustion d'une grande quantité de chlorobenzène adsorbé sur le catalyseur. Dans ce cas, on peut considérer que le flux de chlorobenzène injecté au temps t est plus grand que 6000 ppm.

Afin d'étudier le rôle de l'eau, 1% de H_2O a été ajouté dans le flux réactionnel. Les figures IV-30 (a) et (b) nous permettent de comparer les résultats à ceux obtenus dans le cas sans H_2O . On trouve que les comportements dans les deux cas sont presque identiques. Un écart un peu plus grand entre les courbes de CO_2 et de conversion III peut être relié à la plus grande formation de sous-produits. En présence d'eau, une valeur positive de la conversion I (9,4%) dès 100°C est peut-être due à l'incertitude des mesures, mais cela pourrait aussi montrer que le chlorobenzène continue de s'adsorber sur le catalyseur. On peut remarquer que la quantité de chlorobenzène désorbé à basse température est plus faible en présence d'eau. Ceci pourrait résulter d'une compétition d'adsorption avec le chlorobenzène.

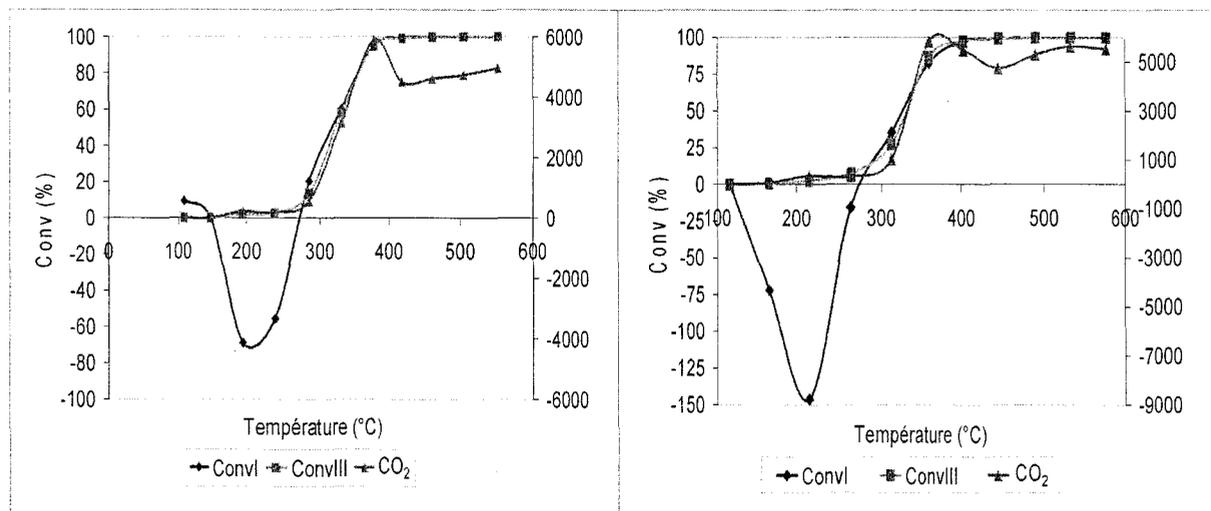


Figure IV-30(a): Courbes de conversion de PhCl et de formation de CO_2 en fonction de la température (Pd/NaY+1% H_2O)

Figure IV-30(b): Courbes de conversion de PhCl et de formation de CO_2 en fonction de la température (Pd/NaY)

Par la valeur des T_{50} (voir le tableau IV-14), on peut classer l'activité des catalyseurs en ordre croissant suivant : Pd/CsY < Pd/HY < Pd/NaY. Cet ordre est celui de la dispersion des catalyseurs. Cependant, l'ordre d'activité s'inverse lorsque l'on compare les valeurs de la vitesse de rotation (déterminé à 270°C).

Catalyseurs	T_{50} (°C)	$T_{50}(\text{CO}_x)$ (°C)	$V_r \times 10^3$ (s^{-1}) *	$V_{\text{spécifique}}$ ($\mu\text{mol/s/g}^{-1}$) *	$D_{(\text{Pd})}$ (%)	d_{Pd} (nm)
Pd/NaY	331	328	0,66	0,013	50	2,2
Pd/NaY(1% H_2O)	321	331	0,75	0,014	50	2,2
Pd/HY	364	388	1,86	0,028	42	2,6
Pd/CsY	406	408	2,83	0,023	24	4,9

Tableau IV-14: T_{50} , vitesse de rotation et spécifique, dispersion et taille moyenne de particules de palladium (* : T = 270°C)

Il est difficile de comparer l'effet de la nature du cation dans la zéolithe Y, l'ordre d'activité variant selon la température comme on l'a mentionné plus haut. On peut cependant remarquer que, à basse température, inférieure à 200°C environ, l'activité varie en sens inverse de l'acidité des zéolithes (CsY < NaY < HY), l'acidité ne serait donc pas le facteur clé pour l'activité. A température supérieure à 300°C, Pd/CsY, le moins acide est le moins actif, vient ensuite le plus acide, Pd/HY, tandis que Pd/NaY, d'acidité intermédiaire est de loin le plus actif. Ceci met en évidence des transformations des catalyseurs et/ou de leur surface au cours du test catalytique, en fonction du temps et/ou de la température. Ces transformations peuvent être liées au degré de cokage des surfaces qui dépend de l'acidité du support. Il est possible qu'une acidité moyenne soit plus favorable en terme d'activité. D'une manière générale les Pd déposés sur zéolithe sont moins actifs que ceux déposés sur les oxydes mésoporeux, qui présentent cependant des dispersions du palladium comparables. Si les espèces oxygène mobiles interviennent dans la catalyse d'oxydation, il est normal que les zéolithes qui ne sont pas facilement réductibles soient moins actives.

Pour l'oxydation totale du toluène [17] les mêmes Pd sur zéolithes Y sont beaucoup plus actifs que pour celle du chlorobenzène. Leurs activités sont assez comparables et sembleraient inverses par rapport aux acidités des zéolithes (Pd/CsY > Pd/NaY > Pd/HY). Nous avons déjà discuté sur les plus grandes activités des catalyseurs à base de Pd/perovskites vis-à-vis du toluène par rapport au chlorobenzène, et avons avancé comme cause possibles une plus grande réactivité intrinsèque du toluène, une désactivation des catalyseurs par le chlore ou un

emballement de l'oxydation totale du toluène dû à la bien plus forte exothermicité de cette réaction.

IV.2.2. Bilans matière des tests

Les figures ci-dessous présentent les bilan carbone et chlore. A cause du phénomène de désorption au début du test, on observe sur toutes les courbes relatives au carbone ou au chlore une cloche correspondant à des teneurs en carbone (ou en chlore) qui dépassent la valeur théorique (6000 ppm C ou 1000 ppm Cl). La formation de HCl apparaît aux environs de 350°C pour le cas de Pd/NaY et Pd/CsY. Dans le cas de Pd/HY, on observe une première zone de formation de HCl à basse température (200°C-350°C). Cette différence dans la formation de HCl par rapport aux deux autres catalyseurs est probablement due à la présence de protons H qui peuvent facilement réagir avec Cl pour former HCl. La formation de Cl₂ a été observée en très faible quantité dans les trois tests.

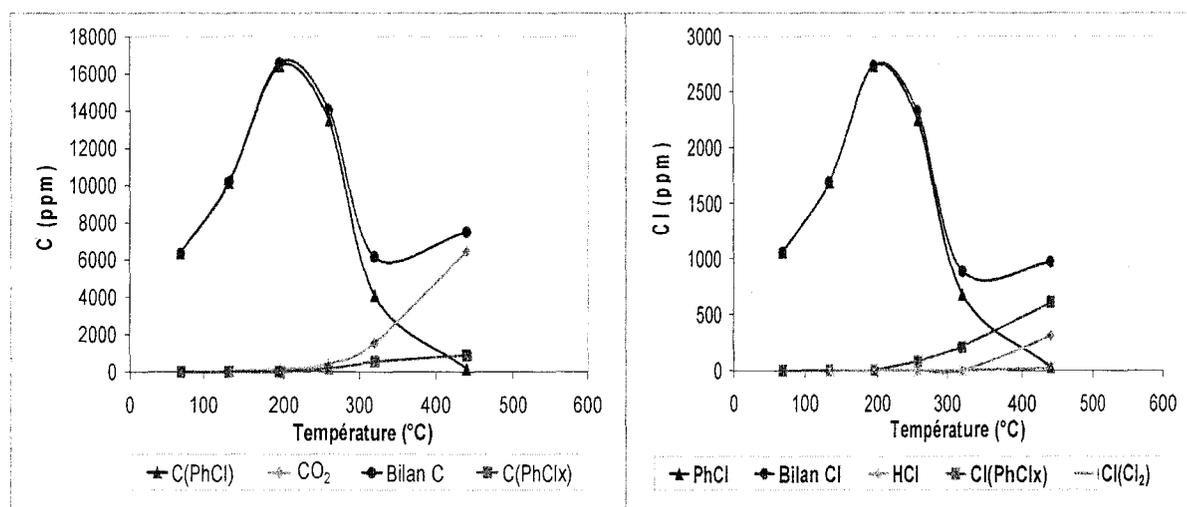


Figure IV-31 (a): Bilan de carbone (Pd/NaY)

Figure IV-31(b): Bilan de chlore (Pd/NaY)

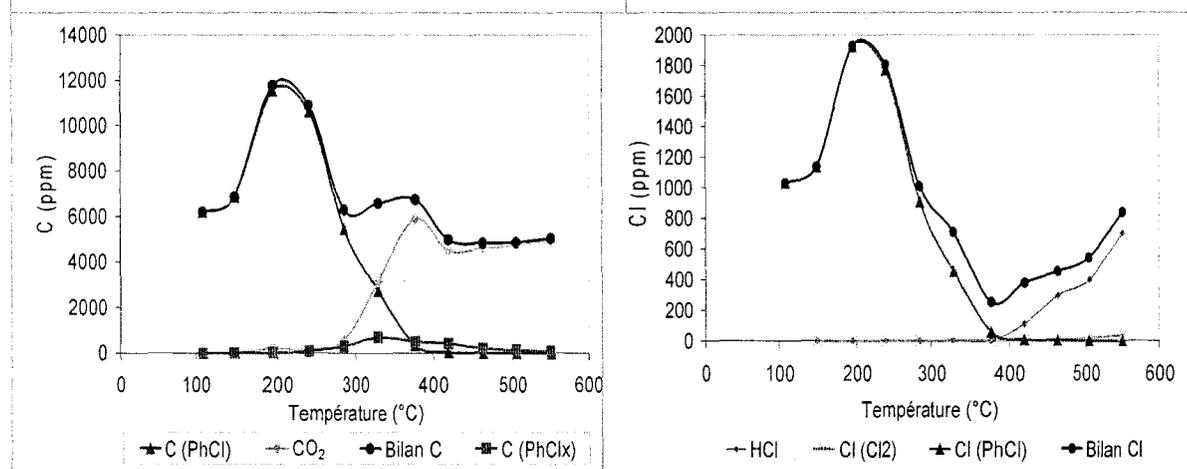


Figure IV-31(a): Bilan de carbone (Pd/NaY+1% H₂O))

Figure IV-31(b): Bilan de chlore (Pd/NaY+1% H₂O))

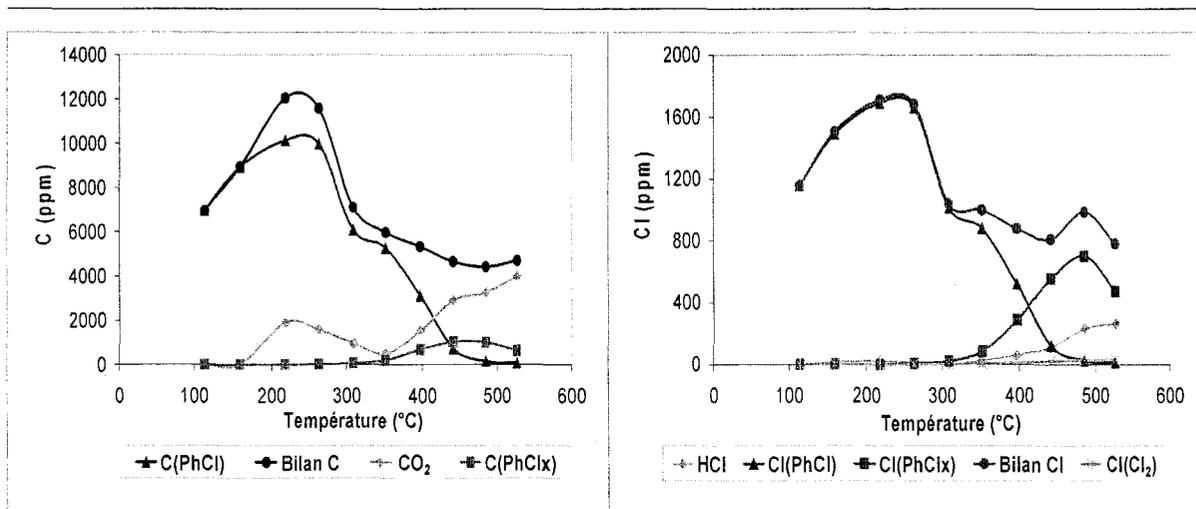


Figure IV-33 (a): Bilan carbone (Pd/CsY)

Figure IV-33 (b): Bilan chlore (Pd/CsY)

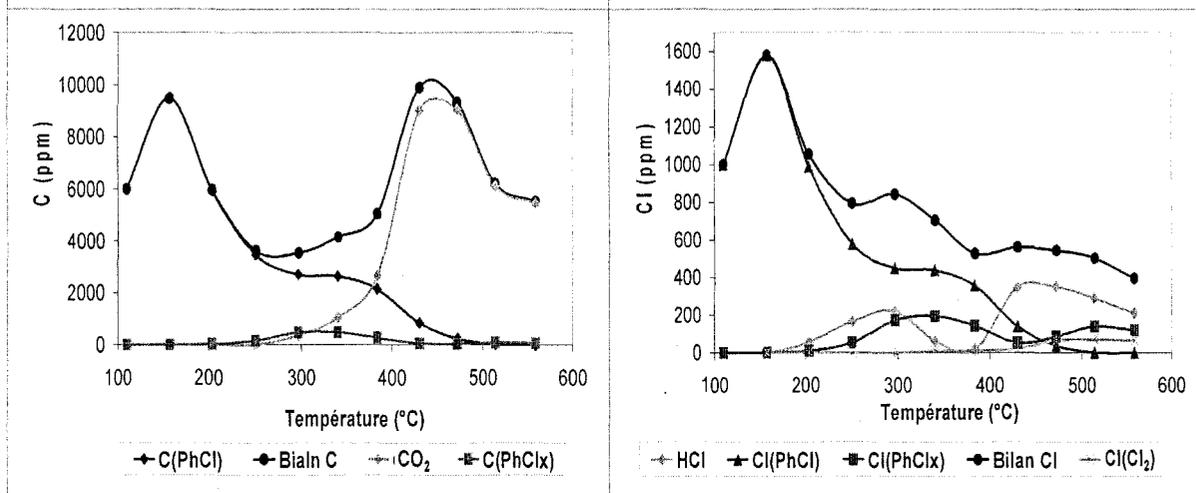


Figure IV-34 (a): Bilan de carbone (Pd/HY)

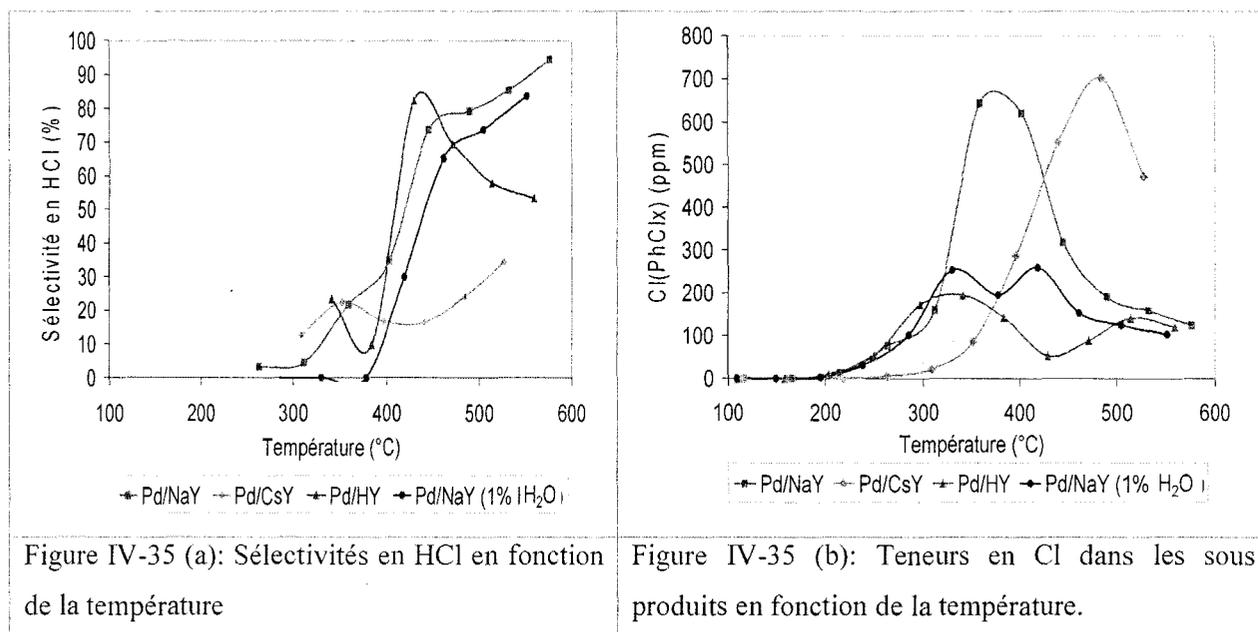
Figure IV-34 (b): Bilan de chlore (Pd/HY)

IV.2.3. Sélectivité des catalyseurs

D'après les figures IV-31-34a, on voit que les teneurs en polychlorés ne sont pas négligeables, les teneurs maximums obtenues sont de 680, 700 et 200 ppm respectivement pour Pd/NaY sans et en présence d'eau, Pd/CsY et Pd/HY. Les maximums de polychlorés sont obtenus sensiblement dans la même gamme de température –vers 310°C- sur Pd/NaY et Pd/HY, mais à température plus élevée –vers 400°C- sur Pd/CsY. Ceci est peut-être relié à la taille plus grande de l'ion Cs qui gêne la désorption des polychlorés hors des cages de la zéolithe. L'ordre des catalyseurs selon l'importance des polychlorés est le suivant: Pd/HY < Pd/CsY < Pd/NaY, il est sans rapport avec l'acidité initiale des catalyseurs. Si on compare avec les catalyseurs sur oxydes nanostructurés, les teneurs en polychlorés sont du même ordre de grandeur et tous ces catalyseurs se classent selon l'importance de la production de polychlorés selon : Pd/TiZr₄, Pd/HY < Pd/Zr₄, Pd/Zr₆ < Pd/TiZr₆ < Pd/Ti, Pd/Ti₄ < Pd/Ti₆ < Pd/NaY < Pd/CsY < Pd/Ti-Ref, avec des teneurs aux maximums en C dans les polychlorés

comprises entre en gros 100 et 1000ppm Cl ce qui correspond à 20 et 150 ppm en mol. Ces valeurs sont également celles observée avec les Pd/zéolithes, avec Pd/LaFeO₃ et Pd/LaMnO₃ proches des valeurs les plus élevées, puis les catalyseurs globalement moins actifs Pd/LaCoO₃ > Pd/LaNiO₃.

Les figures IV-35 présentent les courbes de sélectivité en HCl et en chlore dans les sous-produits. On constate qu'à basse température (<300°C) Pd/CsY et Pd/HY se montrent plus sélectifs en HCl. Par contre, à haute température (>500°C) Pd/NaY est le plus sélectif en HCl, puis vient Pd/HY et Pd/CsY. Naturellement la sélectivité en chlore organique (dans les PhCl_x) est complémentaire de celle en HCl. Les sous-produits sont encore présents en quantité notable même à la température de fin de test. Aux environs de 530°C, le chlore organique est de 156, 472, 140 ppm, respectivement pour Pd/NaY, Pd/CsY et Pd/HY. L'ajout de l'eau diminue les sous-produits.



Le classement des catalyseurs selon la teneur en chlore dans les polychlorés est le même qu'en considérant la quantité de PhCl_x.

IV.2.4. Répartition des sous-produits

Les figures IV-31 présentent les teneurs en différents polychlorobenzène en fonction de la température. Comme dans l'étude précédente sur les catalyseurs supportés sur oxydes à porosité contrôlée, on observe la formation successive de sous-produits de plus en plus lourds. On détecte également la formation de benzène au début du test (de 200°C à 300°C). Ainsi, au début de la réaction sur ce type de catalyseurs, il a lieu une réaction de déshydrochloration.

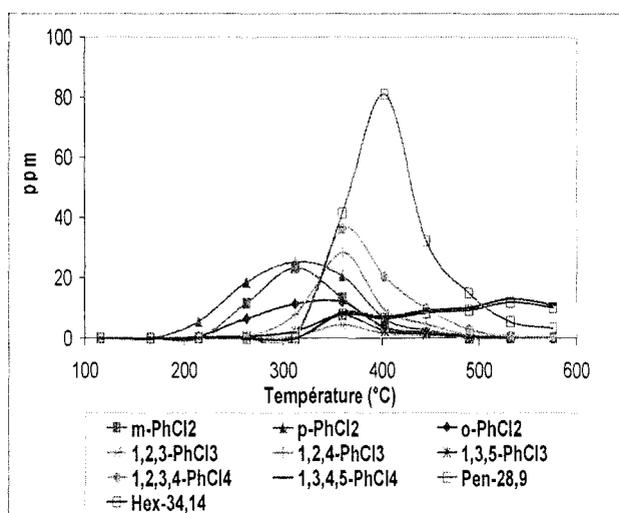


Figure 31(a) : Formation des sous-produits PhCl_x en fonction de la température (Pd/NaY)

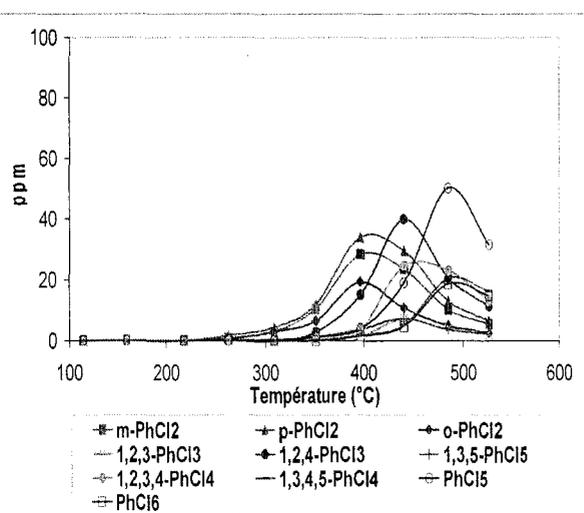


Figure 31(b) : Formation des sous-produits PhCl_x en fonction de la température (Pd/CsY)

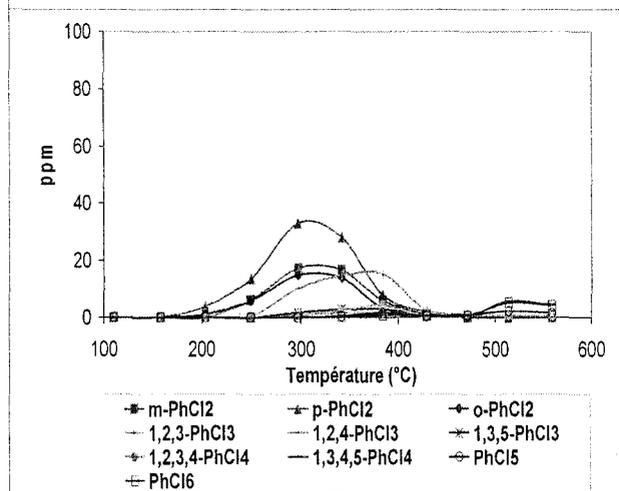


Figure 31(c): Formation des sous-produits PhCl_x en fonction de la température (Pd/HY)

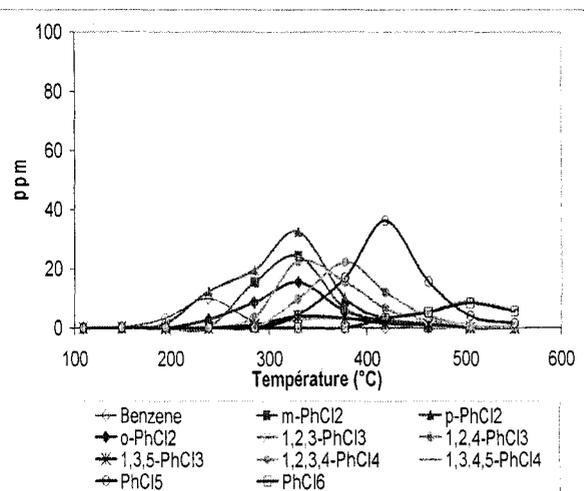


Figure 31(d): Formation des sous -produits PhCl_x en fonction de la température (Pd/NaY+1%H₂O)

La répartition des isomères dans les polychlorobenzène formés montre que la substitution sur le noyau aromatique est de type électrophile. La formation de polychlorobenzènes a également été détectée par d'autres groupes sur catalyseurs de type Pt/zéolithe (HFAU, H-BETA, H-ZSM5) [13, 14]. Cependant, Salvatore Scirè et al. n'ont observé que les PhCl₃ comme produits les plus lourds [14] mettant en évidence un effet de mémoire de forme.

IV.2.5. Caractérisations physico-chimiques après test

Les catalyseurs Pd/zéolithe après test ont été caractérisés par la diffraction de rayons X et surface spécifique BET. On observe une destruction de la structure de la zéolithe dans le

cas de Pd/HY. Cette destruction peut résulter de l'attaque de HCl sur la structure comme observée auparavant dans la littérature [18,19].

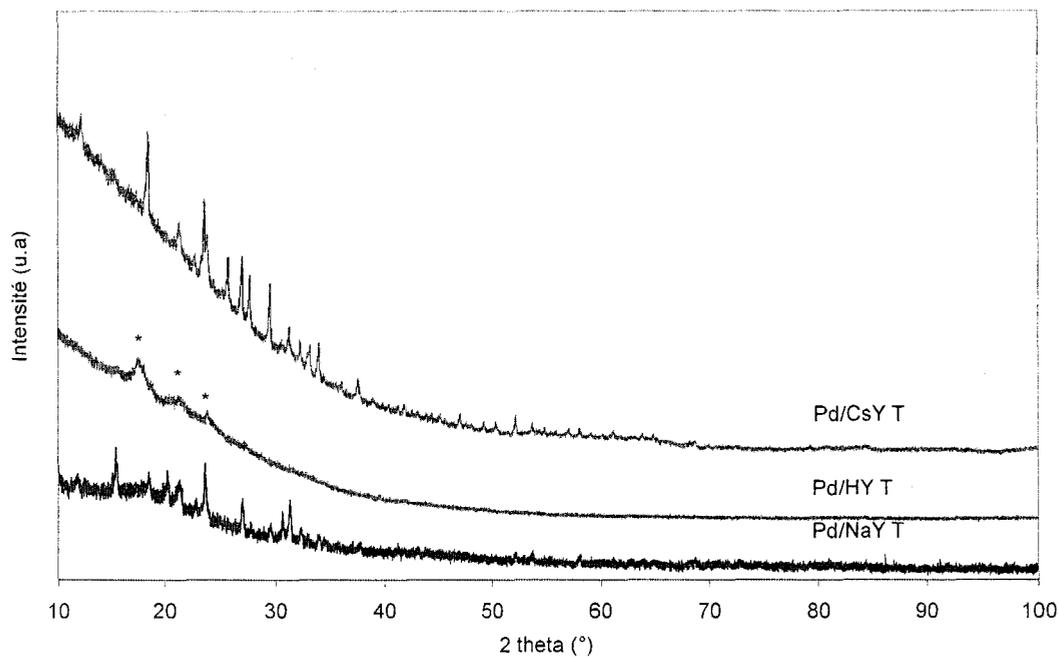


Figure V-31: Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs après test.(* :Mylar)

Le tableau ci-dessous présente les surfaces spécifiques des catalyseurs après test. On observe une diminution de celle-ci pour tous les catalyseurs qui pourrait provenir d'un dépôt de coke formé à la surface du catalyseur.

Catalyseurs	S_{BET} (av. test) (m^2/g)	S_{BET} (ap. test) (m^2/g)
Pd/NaY T	692	578
Pd/NaY T+1% H_2O	692	542
Pd/CsY T	447	375
Pd/HY T	489	289

Conclusion

Les catalyseurs à base de palladium supporté sur les supports ZrO_2 , TiO_2 , ZrO_2-TiO_2 à porosité contrôlée, calcinés à $400^\circ C$ et $600^\circ C$, ont été testés pour la réaction d'oxydation totale de $PhCl$. Leurs performances catalytiques ont été comparées à celles d'un catalyseur Pd/TiO_2 dont le support d'origine commerciale a été stabilisé à $500^\circ C$. En terme d'activité basée sur la mesure de la valeur de T_{50} il s'avère que globalement les catalyseurs au Pd dispersé sur supports à porosité hiérarchisée sont plus actifs que le catalyseur au palladium supporté sur support commercial. Des tentatives pour corrélérer l'activité des catalyseurs avec les paramètres tels que l'aire spécifique, la dispersion du palladium et l'acidité du support ont été menées. On observe tout d'abord que les catalyseurs présentant les plus grandes aires spécifiques, soient $Pd/TiZr_4$ et $Pd/TiZr_6$, ne sont pas les catalyseurs les plus actifs. Une étude plus fine de l'influence de l'aire spécifique sur la valeur de T_{50} a montrée que pour une famille de supports donnée l'activité augmente avec l'aire spécifique. Ceci n'est par contre pas vérifié lorsque l'on considère tous les catalyseurs. L'activité est par contre dépendante de la nature du support en accord avec la séquence d'activité décroissante: $Pd/TiX > Pd/TiZrX > Pd/ZrX$. Il est possible que l'acidité du support ait une influence importante sur l'activité du Pd en oxydation totale de COV. Il faut remarquer que le support peut intervenir également dans la réaction catalytique par l'intervention d'espèces oxygène actives dans l'(les) étape(s) d'oxydation comme nous l'avons déjà mentionné auparavant. Or, il est bien connu que TiO_2 peut être partiellement réduit ($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$) à des températures inférieures à $500^\circ C$ (SMSI) - ce qui montre la présence d'espèces oxygène mobiles- alors que ZrO_2 ne se réduit pas facilement. La meilleure activité des Pd/Ti pourrait donc être due à une synergie entre le Pd et TiO_2 .

A coté des produits attendus de la réaction tels CO_2 , HCl et H_2O on observe la production de polychlorobenzènes $PhCl_x$ ($x=2-6$) et de Cl_2 sur tous les catalyseurs. La quantité de $PhCl_x$ de l'ordre de 400-600 ppm présente un maximum de production vers $350-400^\circ C$. La formation de ces polychlorés suivant un mécanisme de réactions successives par substitution électrophile aromatique permet de rendre compte de la distribution des isomères pour les congénères $PhCl_x$ ($x=2-4$). Il a été suggéré, de plus, que l'oxychloration de particules de palladium conduise à une phase PdO_xCl_y responsable des réactions de chloration successives du chlorobenzène. Néanmoins à $500^\circ C$ les catalyseurs présentent des sélectivités de l'ordre de 80-90% en HCl .

Les catalyseurs à base de palladium déposé sur zéolithe ($M = Cs, Na, H$) sont moins actifs que les oxydes mésoporeux pour cette même réaction. On montre que ces matériaux

sont capables d'adsorber à température ambiante des quantités importantes de chlorobenzène. La comparaison directe des valeurs de T_{50} en fonction de la dispersion du palladium montre une bonne corrélation entre l'activité du catalyseur et l'aire active du palladium. A nouveau on observe une quantité importante de sous-produits polychlorés PhCl_x ($x=2-6$). La production de PhCl_5 et PhCl_6 semble exclure ici un effet mémoire de forme de la zéolithe. CO_2 , HCl et Cl_2 sont les seuls produits inorganiques observés. A 500°C , la sélectivité en HCl varie de 60% à 80%. Les résultats de DRX après test montrent une destruction de la structure zéolithique dans le cas de Pd/HY attribuable à l'attaque de HCl sur celle-ci.

Références

- [1] R. F. Hicks, H. Qi, M. L. Young, R. G. Lee, *J. Catal.* 122 (1990) 280
- [2] L. P. Haack, K. Otto, *Catal. Letters*, 34 (1995) 31
- [3] J. L. Fierro, *Catal. Today* 8 (1990) 153
- [4] R. Mariscal, J. Soria, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* 147 (1994) 535
- [5] National Institute of Standard and Technology, NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [6] J. Völter, G. Lietz, H. Spindler, H. Lieske, *J. Catal.* 104 (1987) 375
- [7] R. F. Hicks, H. Qi, M. L. Young, R. G. Lee, *J. Catal.* 122 (1990) 295
- [8] *Thèse d'Amal Elhachimi*, Université des Sciences et Technologies de Lille (15/12/2005)
- [9] P. Briot, M. Primet, *Appl. Catal.* 68 (1991) 301
- [10] Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S.-I. Komai, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal. B* 19 (1998) 261
- [11] Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S. -I. Komai, A. Satsuma, T. Hattori, *J. Catal.* 187 (1999) 15
- [12] R. W. van den Brink, M. Krzan, M. M. R. Feijen-Jeurissen, R. Louw and P. Mulder, *Appl. Catal. B* 24 (2000) 255
- [13] M. Taralunga, J. Mijoin and P. Magnoux, *Appl. Catal. B* 60 (2005) 163
- [14] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, *Appl. Catal. B* 45 (2003) 117
- [15] M. E. Manríquez, T. López, R. Gómez and J. Navarrete, *J. Mol. Catal. A* 220 (2004) 229
- [16] R. López-Fonseca, J. I. Gutiérrez-Ortiz and J. R. González-Velasco, *Appl. Catal. A* 271 (2004) 39
- [17] *Thèse de Lucette Tidahy*, Université du Littoral-Côte d'Opale (31/03/2006)
- [18] S. Karmakar, H. L. Greene, *J. Catal.* 148 (1994) 524
- [19] Z. Konya, I. Hannus, I. Kiricsi, *Appl. Catal. B* 8 (1996) 391

Chapitre V

Etude de l'oxydation totale du trichloroéthylène

Introduction	146
V.1. Etude des performances catalytiques des catalyseurs au Pd déposé sur oxydes poreux pour l'oxydation totale du trichloroéthylène	147
V.1.1. Catalyseurs Pd/ZrO₂	147
V.1.1.1. Activité des catalyseurs	147
V.1.1.2. Bilans matière	148
V.1.1.3. Caractérisations physico-chimiques après test	150
A) Diffraction de rayons X	150
B) Microscopie électronique à balayage	151
C) Surfaces spécifiques et isothermes d'adsorption et de désorption de N₂	153
D) Spectroscopie de photoélectrons induits par Rayons X	154
E) Analyse élémentaire	156
V.1.2. Catalyseurs Pd/TiO₂	157
V.1.2.1. Activité des catalyseurs	157
V.1.2.2. Bilans matière	158
V.1.2.3. Caractérisations physico-chimiques après test	159
A) Diffraction de rayons X	159
B) Microscopie électronique à balayage	159
C) Surfaces spécifiques et isothermes d'adsorption et de désorption de N₂	160
D) Etude par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	161
E) Analyse élémentaire	164
V.1.3. Catalyseurs Pd/TiO₂-ZrO₂	164
V.1.3.1. Activité des catalyseurs	164
V.1.3.2. Bilans matière	165
V.1.3.3. Caractérisations physico-chimiques après test	167
A) Diffraction de rayons X	167
B) Microscopie électronique à balayage	167
C) Isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ et surfaces spécifiques	168
D) Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par Rayons X	170
E) Analyse élémentaire	172
V.1.4. Etude comparative de l'activité des catalyseurs	172
V.1.5. Sélectivité des catalyseurs	175
V.1.6. Tests de stabilité	179
V.1.6.1. Activité et sélectivité	179

V.1.6.2. Caractérisations après test	181
A) Diffraction de rayons X	181
B) Microscopie électronique à balayage	181
C) Surfaces spécifiques et isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ ..	183
V.2. Etude des performances catalytiques de LaBO₃	184
V.2.1. Activité des catalyseurs	184
V.2.1.1. En absence de H₂O	184
V.2.1.2. En présence de H₂O	186
V.2.1.3. Influence de la teneur en eau sur l'activité de LaCoO₃	187
V.2.2 Bilans matière	188
V.2.2.1. Bilan carbone	188
A) En absence de H₂O	188
B) En présence de H₂O	189
V.2.2.2. Bilan chlore	190
V.2.2.3. Sous-produits	192
V.2.3. Sélectivité des catalyseurs en HCl et Cl₂	194
V.2.4. Caractérisations physico-chimiques après test	195
V.2.5. Comparatif des performances des perovskites en oxydation totale du TCE, du chlorobenzène et du toluène	197
V.3. Comparatif des performances des catalyseurs au palladium déposé sur oxydes nanostructurés et des perovskites en oxydation des COV	201
Conclusion	206
Références bibliographiques	207

Introduction

La molécule de trichloroéthylène (TCE) diffère de celle du chlorobenzène par la valeur du rapport atomique H/Cl qui est de 1/3 pour TCE et de 5 pour le chlorobenzène. L'oxydation totale des COV chlorés devant conduire idéalement, outre à la production de CO₂ et H₂O, à la conversion quantitative des atomes de chlore du COV en HCl, il est donc clair qu'une source d'hydrogène doit être ajoutée au flux de TCE pour récupérer le chlore sous forme de HCl. Il a donc été décidé d'ajouter 1% H₂O au flux réactionnel, le choix de l'eau ayant été motivé par le fait qu'elle se trouve inévitablement dans les effluents gazeux.

On examinera dans un premier temps les performances catalytiques des échantillons au Pd supporté sur supports nanostructurés ZrO₂, TiO₂, TiO₂-ZrO₂ stabilisés à 400°C et 600°C. A ce propos, on effectuera une comparaison des résultats avec un catalyseur de référence pour les familles de supports ZrO₂ et TiO₂, soient Pd/Zr-Ref et Pd/Ti-Ref. Dans un second temps on étudiera l'oxydation totale de TCE sur des perovskites de type LaBO₃ en précisant l'effet de l'ajout de H₂O.

V.1. Etude des performances catalytiques des catalyseurs Pd déposé sur oxydes poreux pour l'oxydation totale du trichloroéthylène

La procédure expérimentale (masse du catalyseur, traitement d'activation, stabilisation par le by-pass et par le réacteur, programmation de la température...) est la même que celle adoptée dans le cas du chlorobenzène. La seule différence est ici l'ajout de 1% H_2O au flux réactionnel constitué de 1000 ppm TCE dilué dans l'air (260Nml/min/g).

V.1.1. Catalyseurs Pd/ZrO₂

V.1.1.1. Activité des catalyseurs

Les figures V-1 présentent les courbes de conversion de TCE (a) et de formation de CO₂ (b) en fonction de la température.

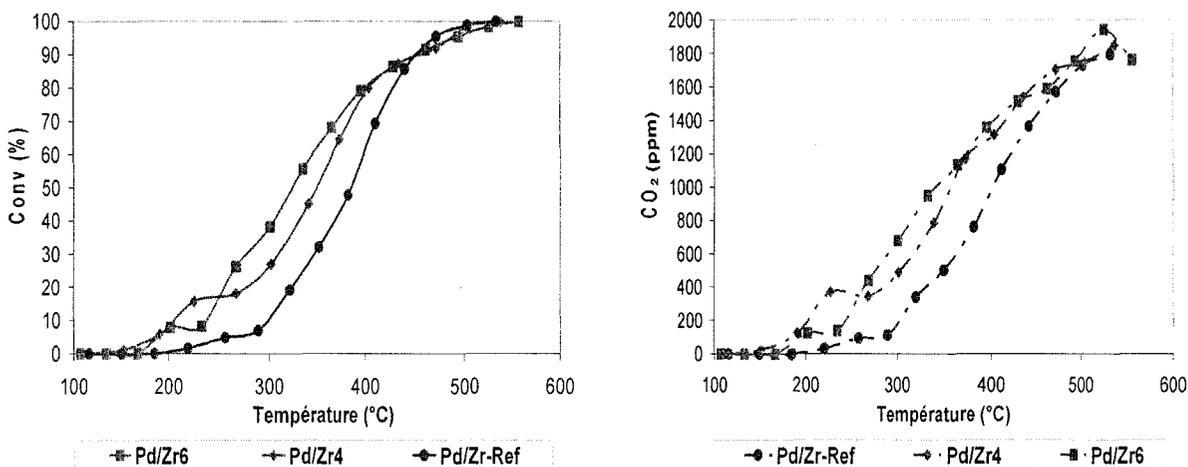


Figure V-1 (a): Courbes de conversion de TCE en fonction de la température des catalyseurs au Pd supporté sur zircone

Figure V-1 (b): Formation de CO₂ en fonction de la température des catalyseurs supporté au Pd sur zircone

La conversion de TCE débute entre 150 et 180°C selon le catalyseur. On note que la conversion du TCE sur Pd/Zr4 débute vers 150°C, présente un palier entre 230 et 270°C, avant d'augmenter à nouveau par augmentation de la température. Ce phénomène est observé sur les deux autres échantillons mais à des degrés moindres. Les courbes de formation de CO₂, seul produit carboné oxygéné observé, suivent celles de conversion de TCE à basse température puis divergent ensuite légèrement indiquant la formation de sous-produits de réaction. Le classement des catalyseurs (tableau V-1) par activité décroissante après désactivation à partir des valeurs de T₅₀ comme de T₅₀CO₂ donne: Pd/Zr6 > Pd/Zr4 > Pd/Zr-Ref. Ce classement reste le même lorsque l'on considère les vitesses de rotation déterminées à 245°C, Pd/Zr4 et Pd/Zr6 étant respectivement 3,7 et 4,6 fois plus actifs que le catalyseur de référence. Il apparaît donc clairement que les catalyseurs à supports nanostructurés sont plus actifs que le catalyseur à porosité non contrôlée.

Catalyseurs	T _F (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (CO _x) (°C)	V _r × 10 ⁺³ (s ⁻¹)*	V (μmol.TCE/g _{cat} /s)*	D(Pd) (%)	d _{Pd} (nm)
Pd/Zr4	538	349	358	1,27	0,035	64	1,7
Pd/Zr6	557	323	342	1,57	0,028	40	2,8
Pd/Zr-Ref	553	385	401	0,34	0,0074	30	3,7

Tableau V-1: Valeurs de la température finale du test, de T₅₀, vitesse de rotation, dispersion et taille moyenne des particules de palladium. (* : T = 245°C)

L'existence d'un palier de conversion lors de l'augmentation de la température du réacteur a déjà été observée par Windawi et al. [1]. Les principales explications avancées pour rendre compte de cette désactivation à basse température sont l'adsorption d'inhibiteurs et/ou de poisons sur les sites actifs tels Cl, HCl [2,3]. Mendyka et al. ont montré par ailleurs que la cinétique d'adsorption de telles espèces sur les sites actifs est d'autant plus rapide que les particules d'oxyde de platine sont petites [4]. Le dépôt de carbone observé sur de petites particules d'oxyde de palladium [5] dans la réaction d'oxydation du méthane peut être aussi cause de désactivation.

V.1.1.2. Bilans matière

Les bilans carbone et chlore relatifs aux tests sont présentés sur les figures V-2,V-3,V-4. Les figures V-2(a),V-3(a),V-4(a) présentent les teneurs de TCE, PCE (perchloroéthylène) et CO₂ en ppm de carbone ainsi que le bilan C en fonction de la température. Les figures V-2(b),V-3(b),V-4(b) montrent celles de TCE, PCE, HCl et Cl₂ en ppm de chlore et le bilan Cl des espèces gazeuses en fonction de la température.

Globalement, bien que les courbes de bilan C soient légèrement un peu au-dessous de 2000 ppmC (valeur théorique) il est difficile de conclure à un déficit en carbone compte tenu de l'incertitude inhérente sur le flux de COV.

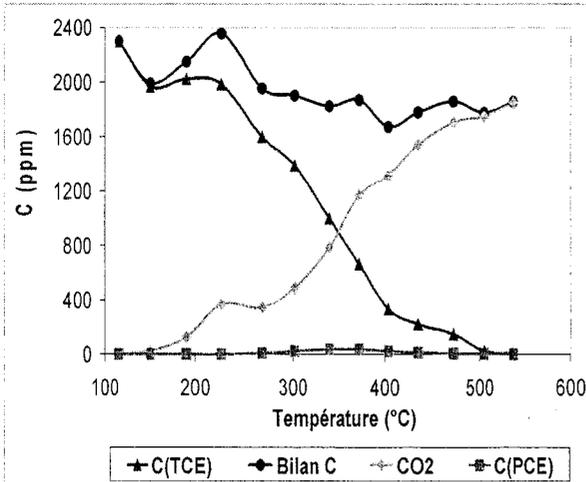


Figure V-2 (a): Bilan carbone (Pd/Zr4)

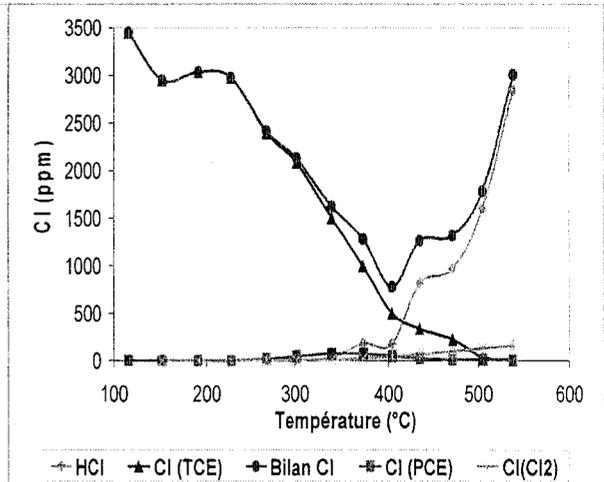


Figure V-2 (b): Bilan chlore (Pd/Zr4)

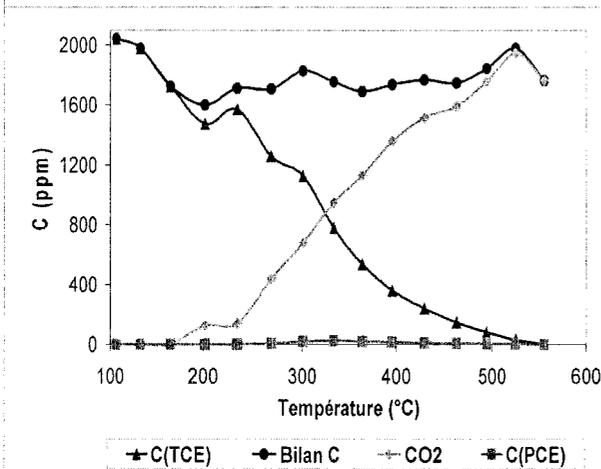


Figure V-3 (a): Bilan carbone (Pd/Zr6)

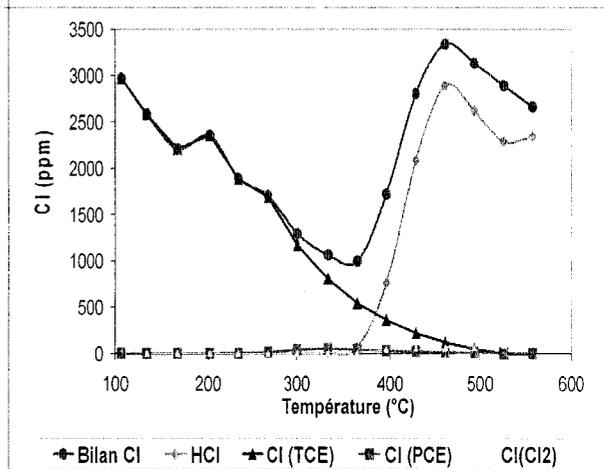


Figure V-3 (b): Bilan chlore (Pd/Zr6)

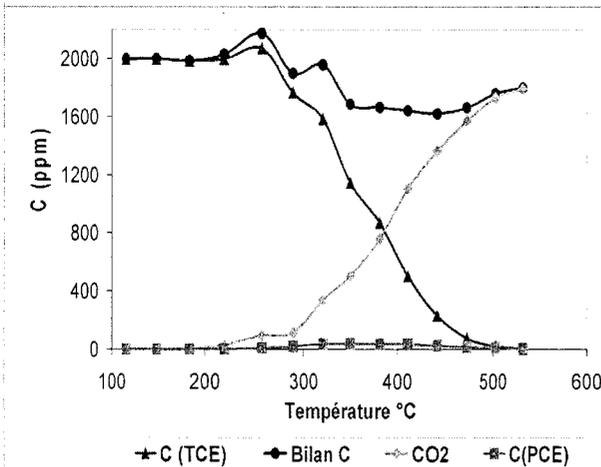


Figure V-4 (a): Bilan carbone (Pd/Zr-Ref)

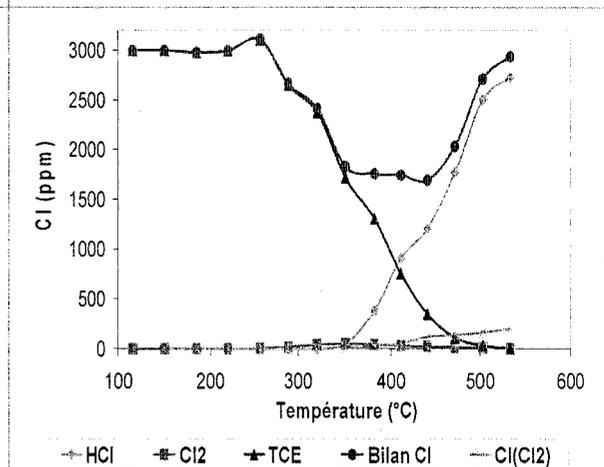


Figure V-4 (b): Bilan chlore (Pd/Zr-Ref)

On note au contraire un déficit en Cl marqué dès 100°C pour les catalyseurs Pd/Zr4 et Pd/Zr6 et dès 260°C pour Pd/Zr-Ref, la teneur en chlore total dans les produits gazeux passe par un minimum de l'ordre de 380-420°C avant de remonter vers 3000ppm lorsque la température

augmente. Le déficit total en Cl a été estimé à 24, 22 et 15% respectivement pour Pd/Zr4, Pd/Zr6 et Pd/Zr-Ref. Il reste donc une quantité substantielle de Cl à la surface du catalyseur et lorsque l'on atteint des températures de l'ordre de 380-400°C ce chlore est éliminé sous forme de HCl principalement et de Cl₂ en très faible quantité.

On peut remarquer que le « retard » à la fixation de chlore à la surface de Pd/Zr-Ref par rapport aux deux autres catalyseurs semble lié à la conversion du TCE qui démarre sensiblement en même temps que le déficit du bilan Cl. Le chlore fixé à la surface du catalyseur proviendrait donc de la dissociation de la liaison C-Cl lors de l'oxydation en CO₂. Il y aurait d'abord rétention du chlore à la surface du catalyseur avant que le chlore excédentaire soit éliminé, essentiellement sous forme de HCl. Les deux catalyseurs pour lesquels le Pd est le plus dispersé sont ceux pour lesquels le déficit global en Cl est le plus élevé. On peut même dire que les rapports entre le déficit en Cl et la dispersion de Pd sont sensiblement les mêmes compte tenu de l'importante imprécision sur les mesures de ces deux grandeurs. On n'obtient pas une telle proportionnalité entre le déficit en Cl et l'aire spécifique totale des catalyseurs. Il semblerait donc que le chlore soit fixé pour l'essentiel à la surface du palladium.

V.1.1.3. Caractérisations physico-chimiques après test

A) Diffraction de rayons X

La figure V-5 présente les diffractogrammes RX des catalyseurs avant et après test. L'échantillon Pd/Zr-Ref ne présente pas de modifications sensibles dans la répartition initiale des phases ZrO₂ monoclinique et tétragonale ainsi que dans le degré de cristallinité de celles-ci. Par opposition à Pd/Zr6, on observe un affinement des raies sur le catalyseur Pd/Zr4 après test, attestant d'une augmentation du degré de cristallinité de la phase ZrO₂ tétragonale. On n'observe pas la phase ZrO₂ monoclinique sur Pd/Zr4; concernant Pd/Zr6 la proportion entre les deux phases de ZrO₂ est pratiquement constante avant et après test. Il faut remarquer que les diagrammes de DRX après test de Pd/Zr4 et Pd/Zr6 diffèrent par la présence ou non de ZrO₂ monoclinique. Bien que la température finale de test de 540°C pour les deux échantillons soit bien plus élevée que la température de stabilisation du support pour Pd/Zr4 il n'apparaît pas de phase plus ou moins bien cristallisée de ZrO₂ monoclinique pour Pd/Zr4. Il est possible que le début d'apparition de ZrO₂ monoclinique cristallisée s'opère à plus haute température, entre 540 et 600°C, et pour une durée de test plus importante.

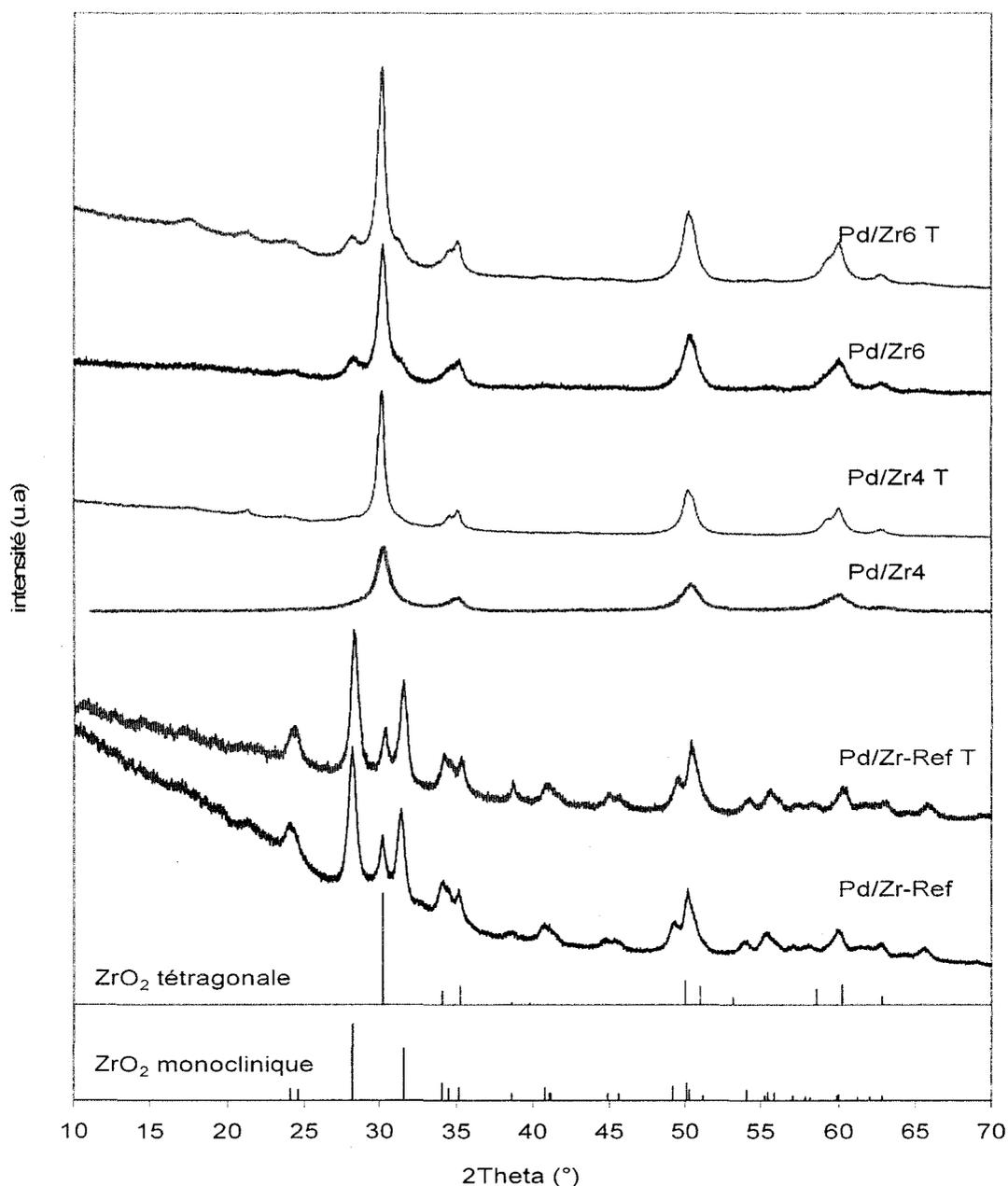


Figure V-5 : Diffractogrammes RX des catalyseurs supportés sur zircone, avant et après test

B) Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les figures V-6 et V-7 présentent les images par MEB pour les échantillons Pd/Zr4 et Pd/Zr6 après test. Les particules de ZrO₂ ont des dimensions de l'ordre de quelques dizaines de μm à 100, 200 μm (figure V-6(A)) avec des rangées régulières de macropores (voir figure V-6(B), V-7(C)). Le diamètre de ces macropores est de l'ordre de 300 à 500nm (voir figure V-6(C)). Il est aussi possible d'observer des canaux parallèles de diamètre de l'ordre de 2 μm (figure V-6(D)). De même, pour l'échantillon Pd/Zr6 après test, on observe une distribution de la taille de particules

importante (de 5 μm à 300 μm) avec observation à plus fort grossissement ($\times 5000$) de macropores uniformément distribués (figure V-7(B)).

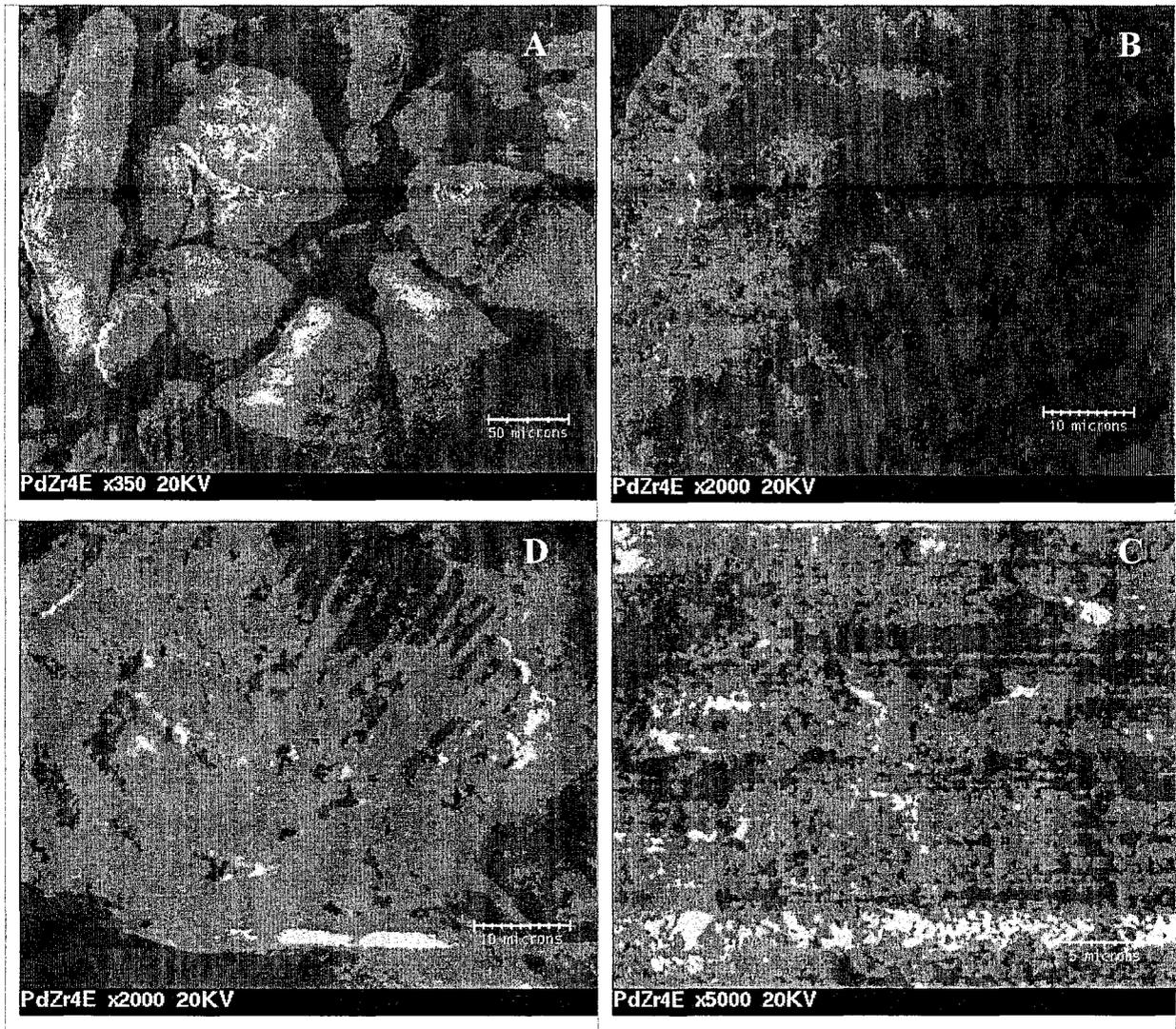


Figure V-6: Image MEB de Pd/Zr4 après test

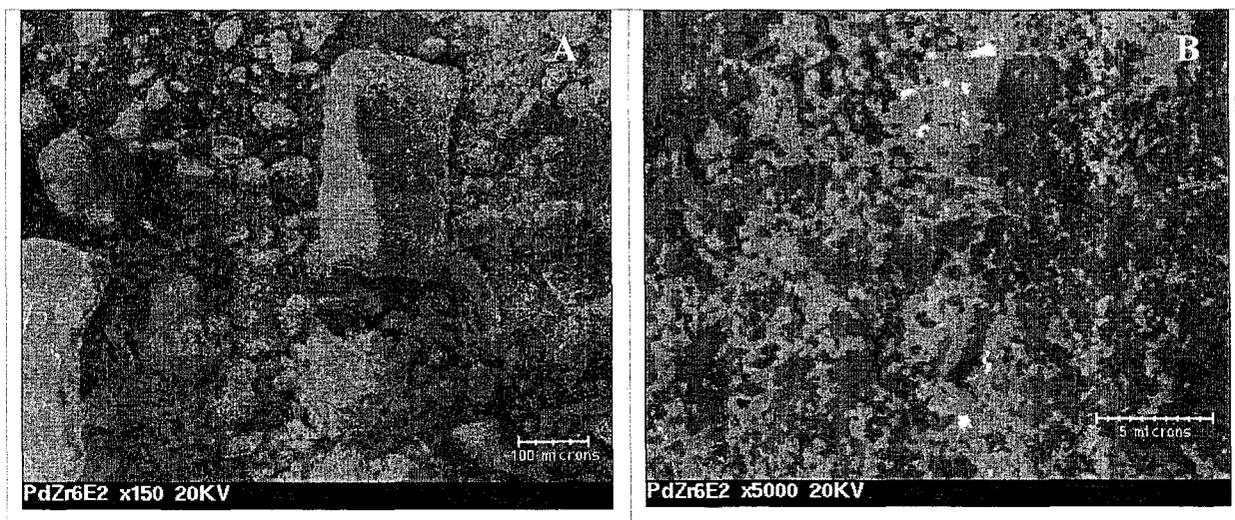


Figure V-7: Image MEB de Pd/Zr6 après test

C) Surfaces spécifiques et isothermes d'adsorption et de désorption de N₂

Le tableau V-2 présente les aires spécifiques des catalyseurs avant et après test catalytique. On remarque une diminution de l'aire spécifique de Pd/Zr6 de l'ordre de 9%, qui est environ 2 fois moins importante pour les deux catalyseurs; ceci pouvant s'expliquer par des températures finales de test supérieures à celle de stabilisation thermique pour ces derniers. Une étude des propriétés texturales a été menée sur les catalyseurs stockés en pilulier environ 11 mois après synthèse et test catalytique à partir de l'enregistrement des courbes isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ qui sont présentées figures V-8. Tous les isothermes d'adsorption montrent une forte prise de N₂ à des pressions P/P° relativement faible indiquant la présence de supermicropores dans la gamme 1-2nm (entre la microporosité et mésoporosité). L'analyse de la distribution de taille de pores en utilisant la méthode de Barrett-Joyner-Halenda à partir de la branche de désorption révèle essentiellement une distribution poreuse située entre la micro et mésoporosité. A des pressions relatives supérieures à 0,85 on observe l'adsorption d'un volume d'azote important mettant en évidence une seconde porosité résultant de la présence de larges mésopores ou d'une porosité interparticulaire. Cette seconde porosité peut être attribuée à la présence de mésovoïdes observés dans les murs des macropores [26]. Les macropores confirmés ci-dessus par les clichés de microscopie à balayage ont des diamètres trop importants pour être mesurés par analyse d'adsorption de N₂. Ici les résultats de MEB et d'analyse d'adsorption à l'azote révèlent que le matériau garde sa structure originelle d'un système micro-méso-macroporeux après imprégnation de Pd et calcination et après test catalytique. Les catalyseurs Pd/Zr4 et Pd/Zr6 semblent évoluer dans le temps vers une texture relativement similaire en terme d'aire spécifique, et de structuration du système micro-méso-macroporeux.

Catalyseurs	S _{BET} (avant test) (m ² /g)	S _{BET} (après test) (m ² /g)	\bar{d}_p (av. test) (nm)	\bar{d}_p (ap. test) (nm)	dp _{max} (av. test) (nm)	dp _{max} (ap. test) (nm)	Vp (av. test) (cm ³ /g)	Vp (ap. test) (cm ³ /g)
Pd/Zr4	<u>142</u> (107)	<u>118</u> (70)	7,9	-	2	2-18	0,14	0,08
Pd/Zr6	<u>96</u> (88)	<u>88</u> (72)	7,4	8,6	2-16,6	2	0,13	0,11
Pd/Zr-Ref	<u>44</u>	<u>38</u>	-	-	-	-	-	-

Tableau V-2: Caractérisations texturales des catalyseurs avant et après test. En souligné apparaissent les valeurs de surface BET effectuées juste après synthèse et test. Non souligné : résultats après 11 mois.

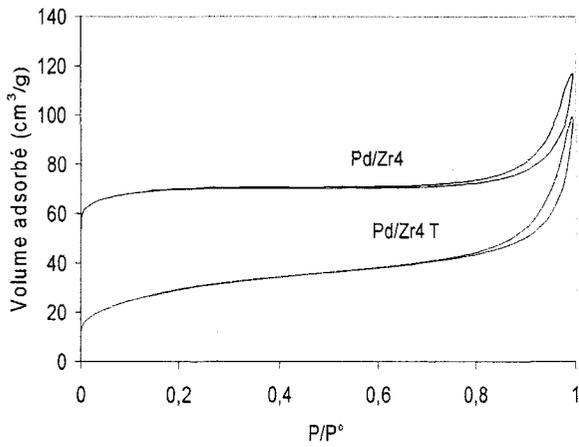


Figure V-8(a): Isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ pour Pd/Zr4 frais et testés après stockage de 11 mois

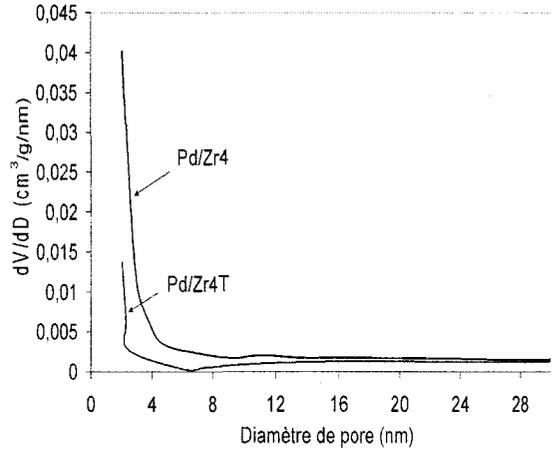


Figure V-8(b) : distribution de la taille de pores des catalyseurs après test.

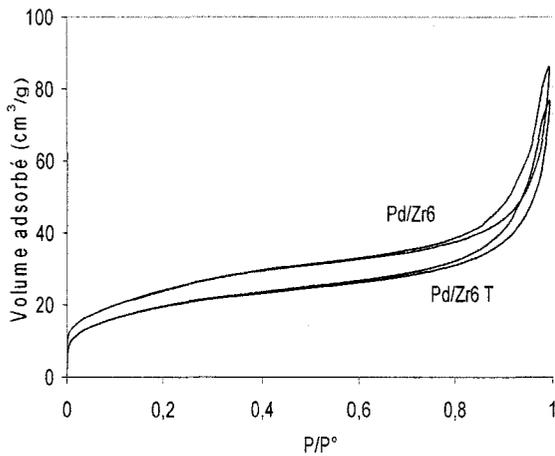


Figure V-8(c): Isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ pour Pd/Zr6 frais et testés après stockage de 11 mois

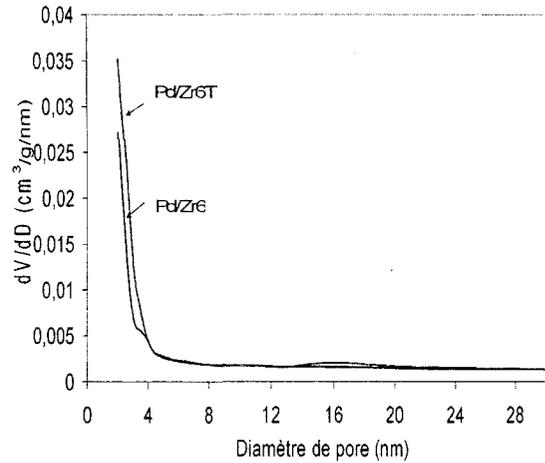


Figure V-8(d) : distribution de la taille de pores des catalyseurs après test.

D) Spectroscopie de photoélectrons induits par Rayons X

Les figures V-9 présentent les spectres SPX des niveaux Zr3d, Zr3p, C1s et O1s des catalyseurs après test. Les énergies de liaison et les largeurs à mi-hauteur sont reportées dans le tableau V-3.

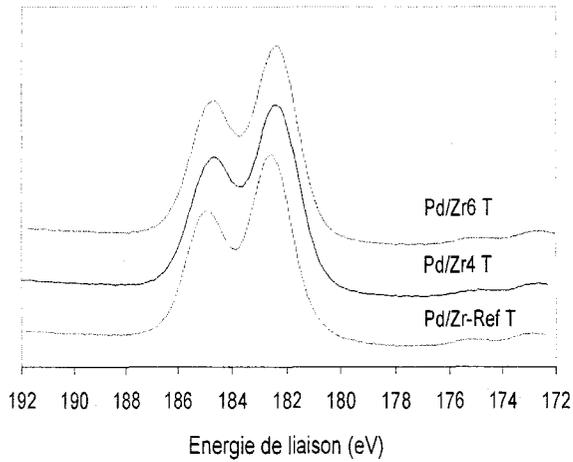


Figure V-9(a): Spectres SPX du niveau Zr3d

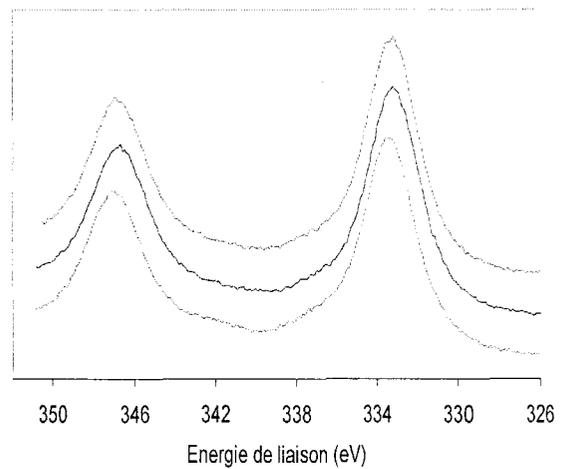


Figure V-9(b): Spectres SPX du niveau Zr3p

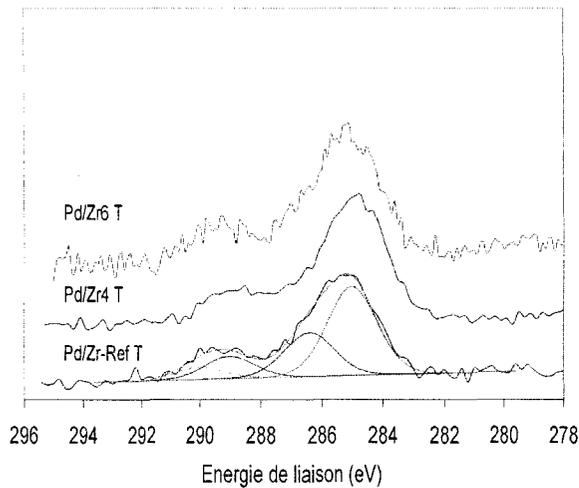


Figure V-9(c) : Spectres SPX du niveau C1s

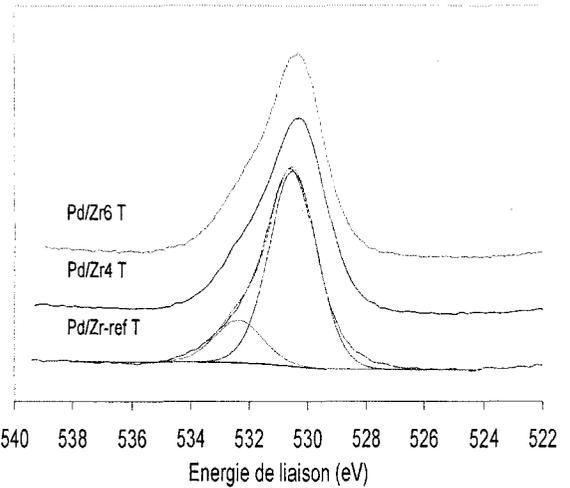


Figure V-9(d) : Spectres SPX du niveau O1s

Echantillon	Zr3d		Zr3p		C1s		O1s	
	EL (eV)	LMH (eV)						
Pd/Zr-Ref	182,6	4,0	333,2	3,0	285	2,6	530,5	2,2
Pd/Zr4	182,4	4,0	333,1	3,0	285	2,4	530,2	2,6
Pd/Zr6	182,6	4,0	333,2	3,0	285	2,6	530,5	2,2

Tableau V-3: Energie de liaison et largeur à mi-hauteur des niveaux O1s, C1s, Zr3p, Zr3d

Il est à noter que les informations obtenues à partir de l'enregistrement des différents spectres ne sont que partielles. En effet il n'est pas possible d'avoir des informations sur le palladium et le chlore. En effet l'enveloppe des photopics du niveau Pd3d attendue à des énergies de liaison dans

la gamme 330–345 eV est noyée dans celle de Zr3p. L'extraction du signal Pd3d par soustraction de la composante Zr3p à l'enveloppe globale s'est avérée impossible. De même les photopics du niveau Cl2p attendus dans la gamme 195-205 eV sont noyés dans ceux de shake-off de Zr3d.

Les largeurs à mi-hauteur des photopics Zr3p et Zr3d sont relativement larges indiquant la présence de différentes espèces. La décomposition de ces signaux n'a pas été entreprise. Les largeurs à mi-hauteur des photopics C1s et O1s supérieures à 2 eV attestent de différentes espèces carbonées et oxygénées à la surface du catalyseur. Les différentes composantes constituant le signal C1s sont C-C (285 eV), CO (286,4 eV), CO₂ (289 eV) et CO₃²⁻ (289,9 eV). L'enveloppe globale du niveau O1s a été quand à elle décomposée en considérant 2 espèces, celle à 530,3 eV (± 0,2 eV) caractéristique de l'oxygène de réseau de ZrO₂ et une contribution à plus haute énergie de liaison regroupant les différentes espèces d'oxygène adsorbées à la surface du catalyseur. Les rapports atomiques SPX C1s/Zr3p sont reportés dans le tableau V-4. La contribution du carbone de type C-C apparaît de loin majoritaire, le dépôt de carbone étant le plus faible sur l'échantillon Pd/Zr6.

Echantillon	CC/Zr3p	CO/Zr3p	CO ₂ /Zr3p	CO ₃ /Zr3p	C _{total} /Zr3p
Pd/Zr-Ref	0,033	0,016	0,008	0,004	0,061
Pd/Zr4	0,043	0,0139	0,012	0,001	0,070
Pd/Zr6	0,021	0,006	0,006	---	0,033

Tableau V-4: Rapports atomiques SPX C1s/Zr3p

E) Analyse élémentaire

Le tableau V-5 présente les résultats de l'analyse élémentaire après test.

Catalyseurs	%Pd	%Cl
Pd/Zr4	0,46	0,72
Pd/Zr6	0,47	0,45
Pd/Zr-Ref	0,39	0,38

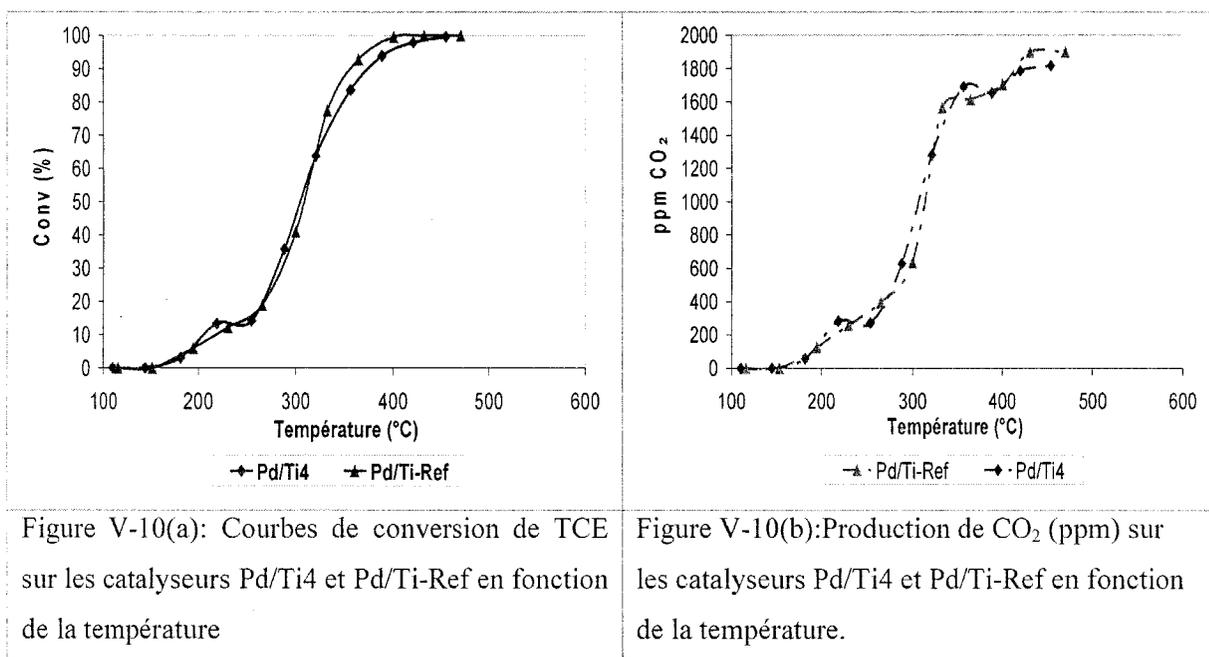
Tableau V-5: Analyse élémentaire des catalyseurs après test catalytique

L'analyse élémentaire montre qu'il n'y a pas de perte de palladium sous forme de composés volatils. La quantité de chlore détectée sur les échantillons correspond respectivement à 4,3; 2,5 et 2,1% de celle injectée.

V.1.2. Catalyseurs Pd/TiO₂

V.1.2.1. Activité des catalyseurs

Les figures V-10 présentent les courbes de conversion de TCE et de formation de CO₂ en fonction de la température. Celles-ci sont assez semblables. On note un début d'activité vers 150°C pour les deux catalyseurs. Un palier de conversion est observé entre 210 et 250°C pour l'échantillon Pd/Ti4 puis les deux courbes de conversion se rejoignent à mi-conversion. La température de conversion totale de TCE sur Pd/Ti-Ref, de l'ordre de 400°C, est plus faible que sur l'échantillon Pd/Ti4 que l'on peut estimer à 455°C Les températures de T₅₀ et T₅₀(CO_x) quasi identiques montrent que les deux catalyseurs ne forment pratiquement pas de sous-produits de réaction.



La vitesse de rotation, mesurée à 245°C, est environ 3 fois plus élevée sur Pd/Ti-ref que celle de Pd/Ti4. Il est possible que les petites particules à base de palladium subissent une désactivation plus importante à basse température pour l'échantillon Pd/Ti4.

Catalyseurs	T _f (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ (CO _x) (°C)	V _r × 10 ⁺³ (s ⁻¹)*	V _{spécifique} (μmol.TCE/g _{cat} /s)*	D _(Pd) (%)	d _{Pd} (nm)
Pd/Ti4	460	305	306	0,93	0,024	50	2,2
Pd/Ti-Ref	470	309	314	2,90	0,026	14	8,4

Tableau V-6: Températures finales de test, T₅₀, vitesses de rotation, dispersions et taille moyenne des particules de palladium. (*: T = 245°C)

V.1.2.2. Bilans matière

Les figures V-11, V-12 présentent les bilans C et Cl correspondant aux deux tests. Les produits de la réaction sont toujours CO₂, HCl, Cl₂ et PCE.

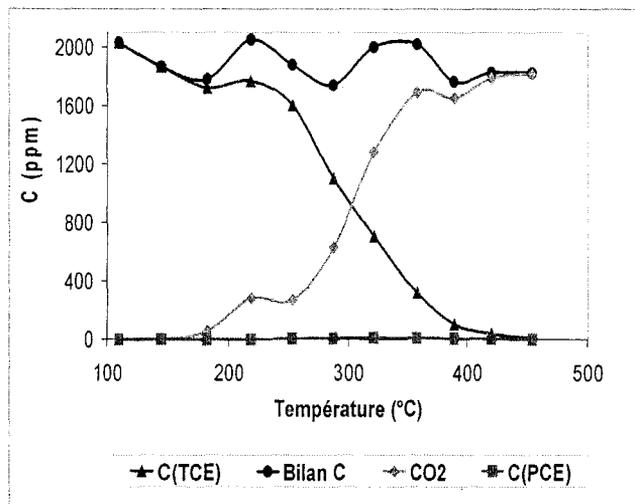


Figure V-11 (a): Bilan carbone (Pd/Ti4)

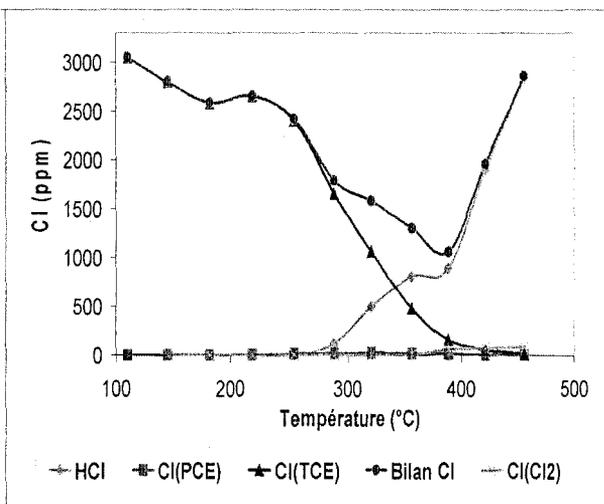


Figure V-11 (b) : Bilan chlore (Pd/Ti4)

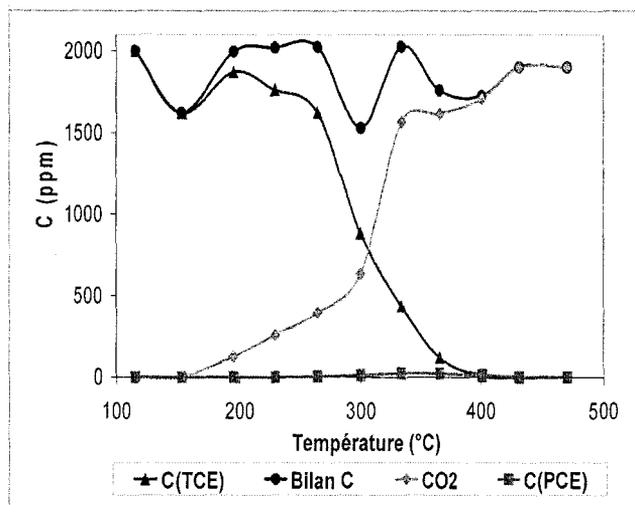


Figure V-12 (a) : Bilan carbone (Pd/Ti-ref)

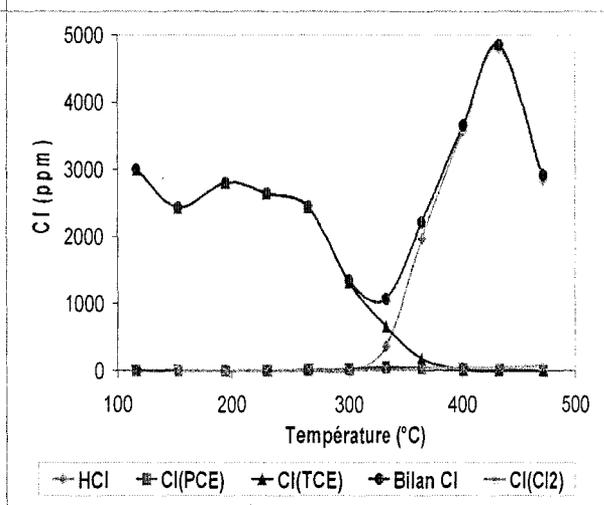


Figure V-12 (b) : Bilan chlore (Pd/Ti-ref)

Le bilan Cl montre un déficit en Cl comme précédemment de l'ordre de 26 et 8 %. De nouveau on a une rétention de chlore sur le catalyseur qui s'amorce à basse température (100°C). A partir de 260°C celui-ci est relargué sous forme de HCl dont la production augmente rapidement en fonction de la température. On note de plus une production en Cl₂ et PCE très faibles sur les deux échantillons.

IV.1.2.3. Caractérisations physico-chimiques après test

A) Diffraction de rayons X

La figure V-13 présente les diffractogrammes avant et après tests des catalyseurs.

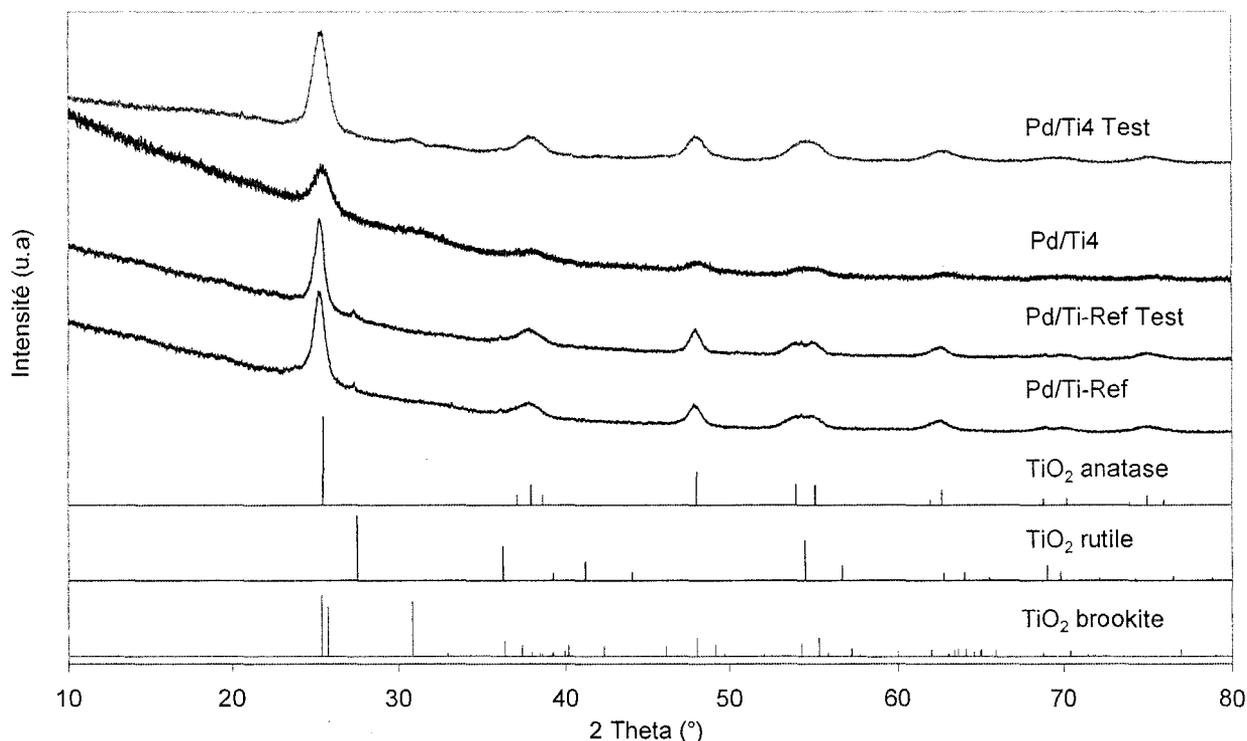


Figure V-13: Diffractogrammes RX des catalyseurs Pd/TiO₂ avant et après test

Après test catalytique, le diagramme de DRX relatif à Pd/Ti-Ref est le même que celui du catalyseur initial. Pour l'échantillon Pd/Ti4, on observe une meilleure cristallisation de la phase anatase ainsi que l'apparition de la phase métastable brookite dont la raie la plus intense apparaît à $2\theta = 30,8^\circ$. Il est suggéré que cette phase préexistait initialement à l'état amorphe pour cristalliser ensuite par élévation de la température.

B) Microscopie électronique à balayage

Les figures V-14 A et B montrent les images MEB après test pour l'échantillon Pd/Ti4. On observe des particules dont la taille varie entre 5 et 50 μm (figure V-14a). Un agrandissement de la particule située en haut et à droite du cliché de la figure V-14 A permet de mettre en évidence des stries espacées d'environ 2 μm sur celle-ci (figure V-14B).

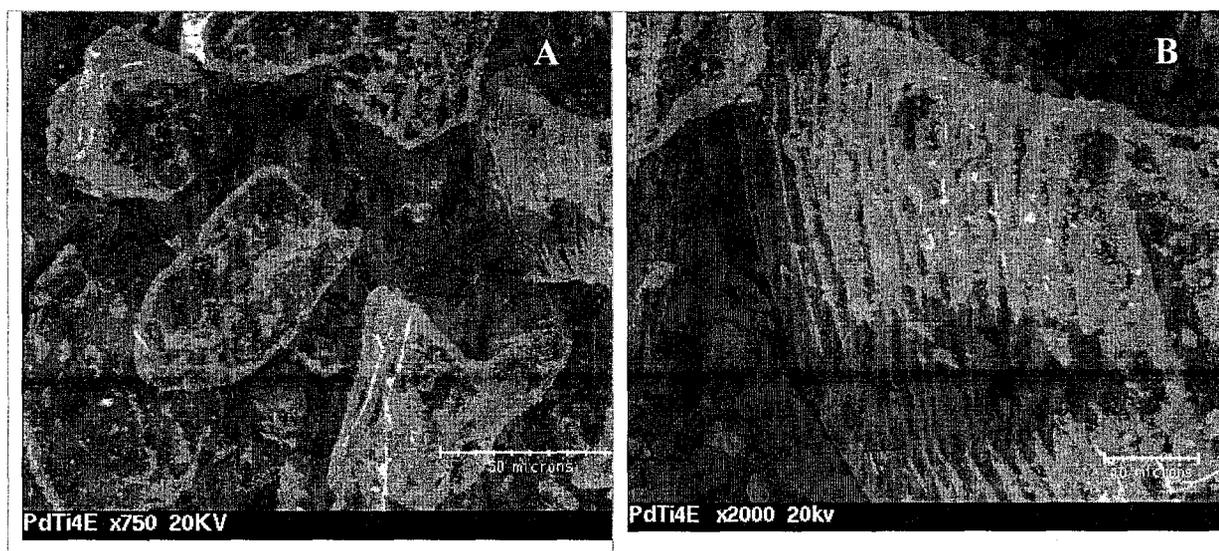


Figure V-14: Images par MEB de Pd/Ti4 après test.

C) Surfaces spécifiques et isothermes d'adsorption et de désorption de N₂

Le tableau V-7 présente les aires spécifiques des catalyseurs avant et après test catalytique. On observe une forte diminution de la surface spécifique: 26% et 47% respectivement pour Pd/Ti4 et Pd/Ti-Ref. Il est à noter que la diminution relative de perte de surface est beaucoup moins importante pour le catalyseur au palladium supporté sur oxyde à porosité contrôlée bien que la température finale du test de 460°C soit supérieure de 60°C à la température de stabilisation thermique.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ sont présentées figure V-15 pour les échantillons Pd/Ti4 non testé et après test catalytique stockés à l'air dans un pilulier pendant une période de 10 mois. Les deux isothermes présentent une partie réversible à basse pression et une boucle d'hystérésis à des pressions plus importantes. La forme de la partie réversible comme celle de la boucle d'hystérésis sont très semblables. Les deux isothermes sont pratiquement superposables à partir de $P/P^{\circ} = 0,5$ montrant que le catalyseur testé et vieilli présente une quantité de micropores inférieure à celle du catalyseur non testé vieilli. On note par ailleurs que le rapport des aires spécifiques des catalyseurs est pratiquement semblable entre le catalyseur frais et testé et les deux mêmes échantillons ensuite stockés pendant 10 mois (tableau V-7).

L'analyse de la distribution de la taille de pores en utilisant la méthode de Barrett-Joyner-Halenda à partir de la branche de désorption révèle une même distribution poreuse pour les échantillons présentant un diamètre de pore au maximum de la distribution de 5 nm. L'ensemble de ces résultats semblent suggérer que le support garde de très bonnes propriétés structurales après test catalytique et que la diminution de l'aire spécifique s'effectue au détriment de la microporosité.

Catalyseurs	S_{BET} (avant test) (m^2/g)	S_{BET} (après test) (m^2/g)	\bar{d}_p (av. test) (nm)	\bar{d}_p (ap. test) (nm)	dp_{max} (av. test) (nm)	dp_{max} (ap. test) (nm)	Vp (av. test) (cm^3/g)	Vp (ap. test) (cm^3/g)
Pd/Ti4	<u>228</u> (126)	<u>168</u> (97)	4,5	5,3	5,0	5,0	0,20	0,19
Pd/Ti-Ref	<u>177</u>	<u>94</u>	-	-	-	-	-	-

Tableau V-7: Caractérisations texturales des catalyseurs Pd/TiO₂ avant et après test. En souligné apparaissent les valeurs de surface BET effectuées juste après synthèse et test. Non souligné : résultats après 12 mois.

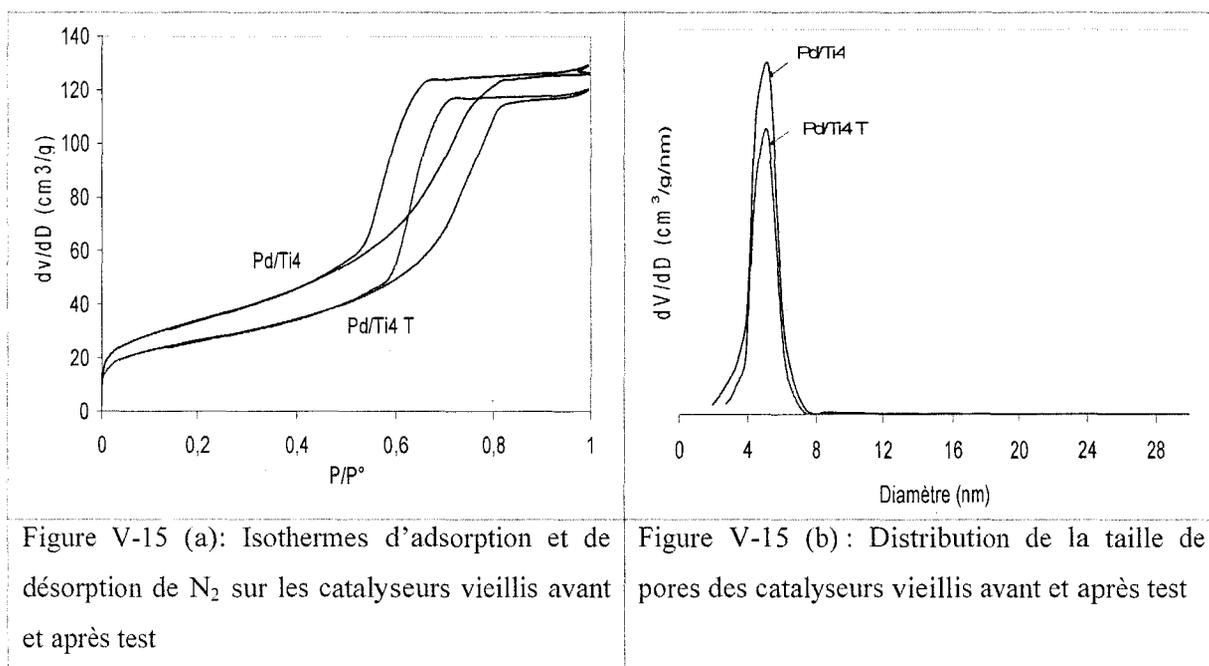


Figure V-15 (a): Isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ sur les catalyseurs vieillis avant et après test

Figure V-15 (b): Distribution de la taille de pores des catalyseurs vieillis avant et après test

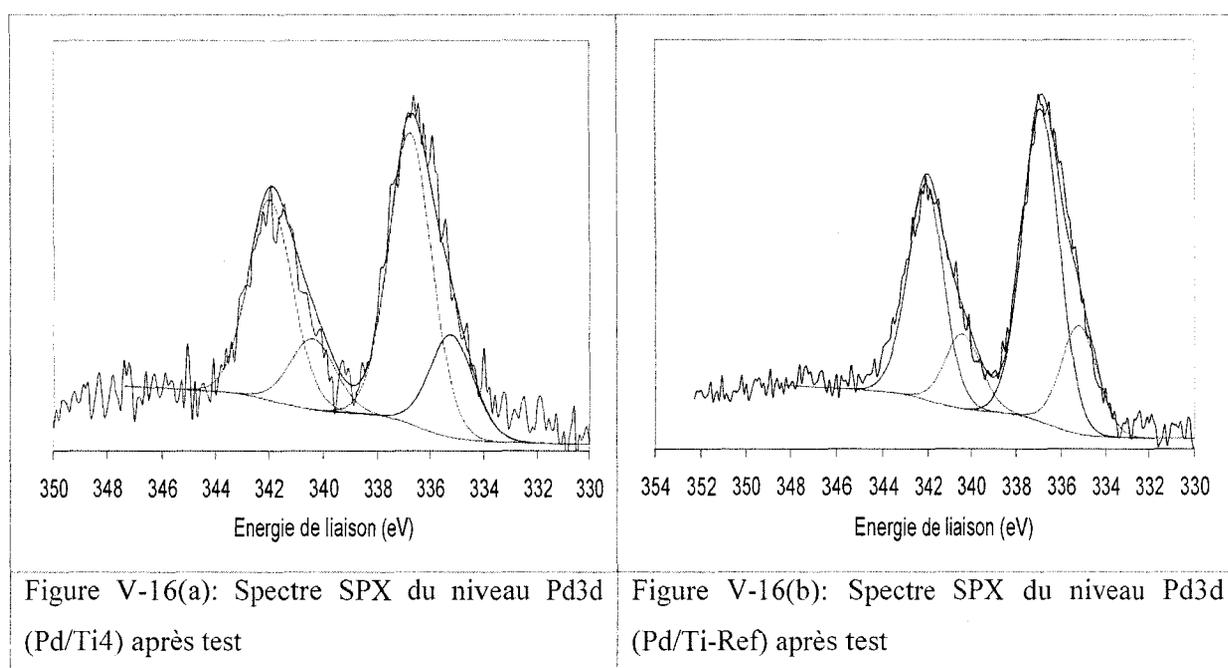
D) Etude par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Les spectres SPX des niveaux O1s, C1s, Ti2p et Pd3d ont été enregistrés. Le tableau V-8 reporte les énergies de liaison et les largeurs à mi-hauteur correspondant à ces niveaux. Les largeurs à mi-hauteur supérieures à 2eV pour C1s et Pd3d_{5/2} attestent à nouveau de la présence de différentes espèces carbonées et de palladium à la surface du catalyseur.

Echantillon	O1s		C1s		Ti2p _{3/2}		Pd3d _{5/2}	
	EL (eV)	LMH (eV)	EL (eV)	LMH (eV)	EL (eV)	LMH (eV)	EL (eV)	LMH (eV)
Pd/Ti4	530,2	1,8	285	2,4	459,0	1,6	336,6	2,4
Pd/Ti-ref	530,5	1,8	285	2,4	459,2	1,6	337,0	2,6

Tableau V-8: Energies de liaison et largeurs à mi-hauteur des niveaux O1s, C1s, Ti2p_{3/2} et Pd3d_{5/2}

La figure V-16 présente les spectres SPX du niveau Pd3d des catalyseurs Pd/Ti4 (Fig. V-17(a)) et Pd/Ti-Ref (Fig. V-17(b)). Il est possible de rendre compte des largeurs à mi-hauteur des signaux en faisant apparaître deux composantes du palladium. La décomposition a été effectuée en s'imposant comme contraintes un rapport d'intensité $r_1 = I_{Pd3d_{5/2}} / I_{Pd3d_{3/2}}$ de 0,69 et une différence d'énergie de liaison ΔE entre les deux niveaux Pd3d_{3/2} et Pd3d_{5/2} de 5,2 eV. Les positions en eV des deux composantes Pd3d_{5/2} ainsi que les pourcentages atomiques associés sont reportés dans le tableau V-9. On obtient un mélange de Pd⁰ (El Pd3d_{5/2} = 335,1 eV) et de Pd²⁺ (El Pd3d_{5/2} = 336,9 eV) dont la valeur du rapport Pd²⁺/Pd⁰ de 2,8 similaire pour les deux catalyseurs montrent une réoxydation importante des particules de palladium métallique.

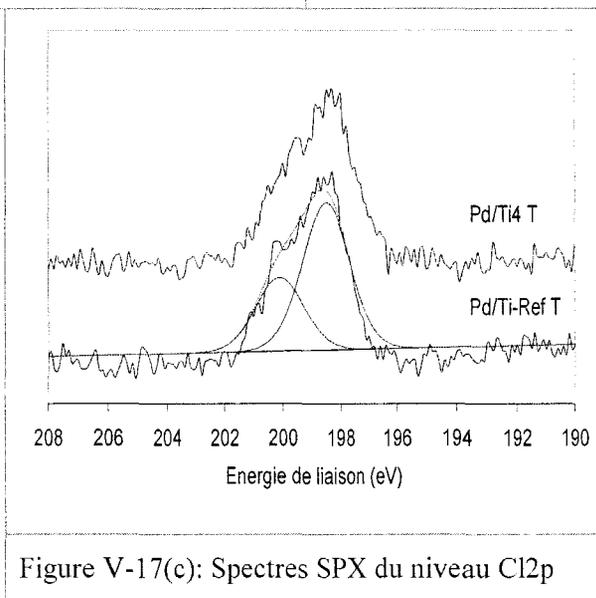
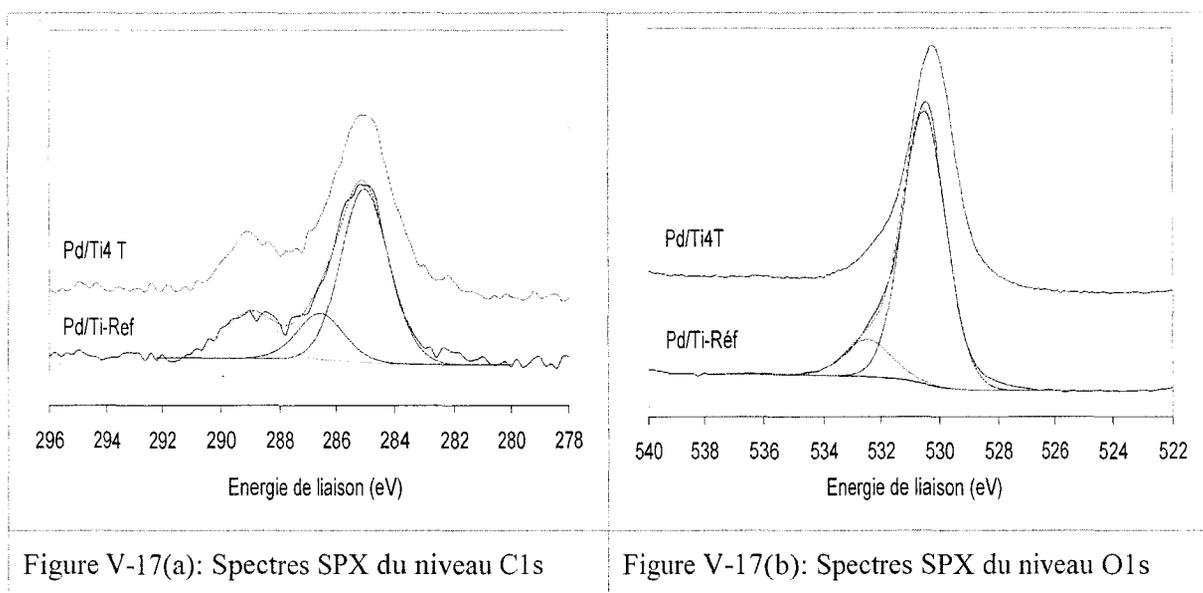


Echantillons	Pd ⁰			Pd ²⁺		
	EL (eV)	LMH (eV)	%	EL (eV)	LMH (eV)	%
Pd/Ti-Ref T	335,1	2	25,6	336,9	2	74,4
Pd/Ti4 T	335,2	2	26,0	336,9	2	74,0

Tableau V-9: Energies de liaison, largeurs à mi-hauteur et pourcentages atomiques de Pd⁰ et Pd²⁺

Il apparaît que le pourcentage de Pd⁰ est ici bien plus faible que ceux estimés pour l'oxydation de PhCl sur ces mêmes catalyseurs (41% et 80% de Pd⁰ respectivement pour Pd/Ti4, Pd/Ti-Ref après test). Ceci pourrait être dû au fait que probablement le chlorobenzène soit un meilleur réducteur que TCE.

Les figures V-17(a), (b), (c) présentent les spectres SPX des niveaux C1s, O1s et Cl2p. La décomposition des spectres C1s a été effectuée en considérant les composantes C-C (285 eV), CO (286,4 eV) et une autre à 289 eV englobant CO₂ et CO₃²⁻. L'enveloppe du niveau O1s a été décomposé en deux signaux à 530 eV et à 532,3 eV qui correspondent respectivement à l'oxygène de réseau de TiO₂ et à des espèces oxygénées plus électrophiles.



Le tableau V-10 qui présente les proportions des différentes espèces carbonées relatives au titane montre à nouveau la prédominance de la contribution C-C.

Concernant le niveau Cl2p du chlore, la décomposition du signal SPX a été effectuée en considérant un rapport $r_1 = I_{Cl2p_{3/2}}/I_{Cl2p_{1/2}}$ de 1,5 et une différence ΔE_l ($Cl2p_{3/2}-Cl2p_{1/2}$) égale à 1,6eV. La valeur d'énergie de liaison du Cl2p_{3/2} de 198,5 eV atteste d'un chlore minéral sans que l'on puisse dire si l'on obtient des chlorures ou/et oxychlorures de Ti et de Pd. Le tableau V-

11 donne les rapports atomiques Cl_{2p}/Ti_{2p} et Cl_{2p}/Pd_{3d}. On observe que les quantités relatives de carbone et de chlore sont plus importantes pour Pd/Ti₄ que pour Pd/Ti-Ref.

Catalyseurs	CC/Ti	CO/Ti	CO ₂ /Ti	CO ₃ /Ti	C/Ti
Pd/Ti ₄	0,0217	0,0053	0,0066	---	0,0336
Pd/Ti-Ref	0,0136	0,0036	0,0037	---	0,0209

Tableau V-10: Rapports atomiques SPX C_{1s}/Ti_{2p}

Catalyseurs	Cl _{2p} /Ti _{2p}	Cl _{2p} /Pd _{3d}
Pd/Ti ₄	0,0067	0,50
Pd/Ti-Ref	0,0043	0,30

Tableau V-11: Rapports atomiques SPX Cl_{2p}/Ti_{2p} et Cl_{2p}/Pd_{3d}

E) Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire montre que la quantité de Cl restant sur les catalyseurs est analogue pour les deux échantillons (tableau V-12) et que la teneur en palladium est conservée.

Catalyseur	%Pd	%Cl
Pd/Ti ₄	0,55	0,47
Pd/Ti-Ref	0,68	0,46

Tableau V-12: analyse élémentaire après test catalytique

V.1.3. Catalyseurs Pd/TiO₂-ZrO₂ :

V.1.3.1. Activité des catalyseurs

Les figures V-18 présentent les courbes de conversion de TCE et de formation de CO₂ sur les oxydes binaires TiO₂-ZrO₂ stabilisés à 400 et 600°C.

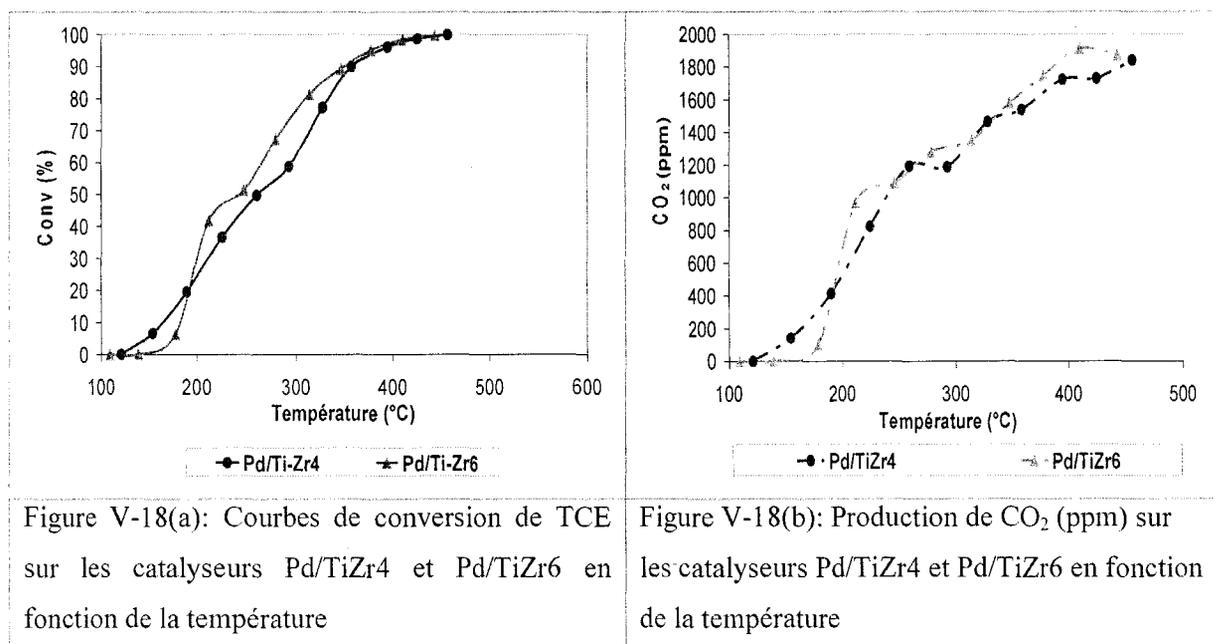


Figure V-18(a): Courbes de conversion de TCE sur les catalyseurs Pd/TiZr4 et Pd/TiZr6 en fonction de la température

Figure V-18(b): Production de CO₂ (ppm) sur les catalyseurs Pd/TiZr4 et Pd/TiZr6 en fonction de la température

Les profils des courbes de conversion sont peu différents. La conversion de TCE débute vers 120 °C sur les deux catalyseurs. On remarque une conversion de TCE importante à basse température suivie d'une augmentation moins marquée sur les deux catalyseurs entre 220 et 280 °C pour à nouveau augmenter plus rapidement jusqu'à la température finale. Il est à noter qu'à 450 °C la conversion de TCE est complète sur les deux échantillons. A partir des valeurs de T_{50} , ainsi que de $T_{50}(\text{CO}_2)$, le catalyseur Pd/TiZr6 apparaît être plus actif que Pd/TiZr4. Par contre en considérant la dispersion du palladium, Pd/TiZr4 présente pratiquement la même vitesse de rotation que Pd/TiZr6 (voir tableau V-13) à l'incertitude près laissant suggérer que la meilleure activité de Pd/Zr6 soit due à un nombre de sites actifs plus important.

Catalyseurs	T_f (°C)	T_{50} (°C)	$T_{50}(\text{CO}_x)$ (°C)	$V_r \times 10^3$ (s ⁻¹) *	$V_{\text{spécifique}}$ ($\mu\text{mol TCE}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{s}$)*	D_{Pd} (%)	d_{Pd} (nm)
Pd/TiZr4	456	249	240	4,43	0,091	42	2,7
Pd/TiZr6	442	242	215	4,00	0,074	36	3,0

Tableau V-13: valeurs de T_f , T_{50} , vitesses de rotation, dispersion et taille moyenne des particules de palladium (*: $T = 245^\circ\text{C}$)

V.1.3.2. Bilans matière

Les profils des teneurs des différentes espèces carbonées et chlorées ainsi que les bilans carbone et chlore en fonction de la température sont représentés sur les figures V-19, V-20.

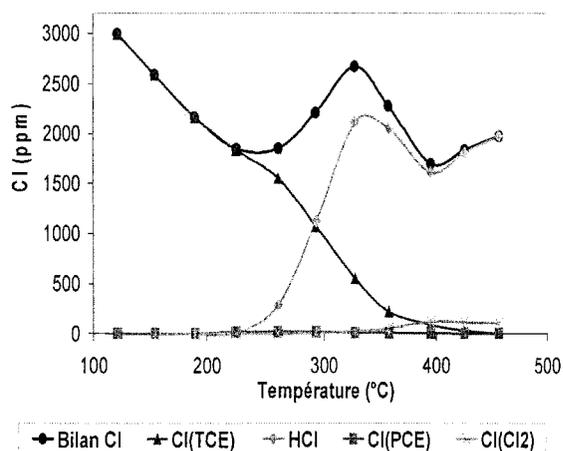
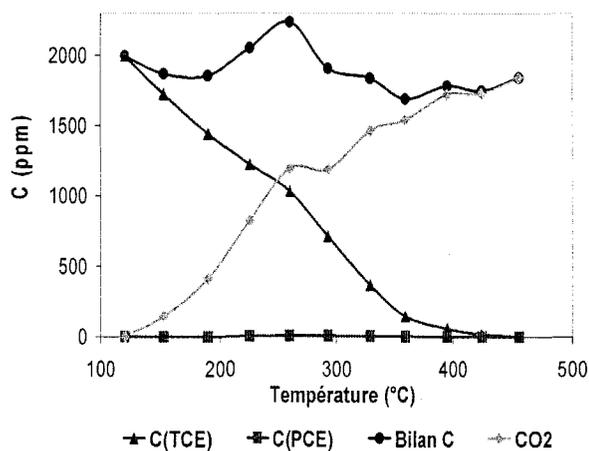


Figure V-19(a): Bilan carbone (Pd/TiZr4)

Figure V-19(b): Bilan chlore (Pd/TiZr4)

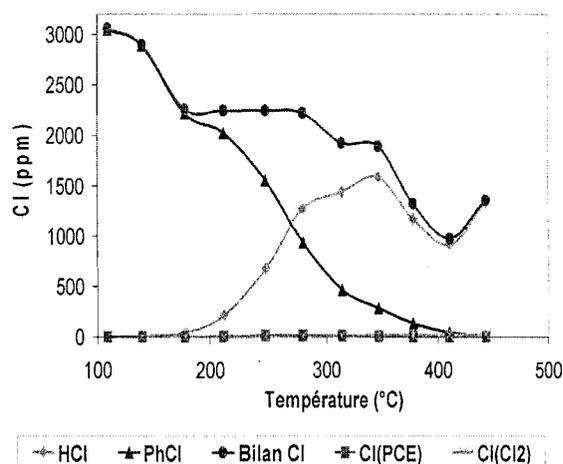
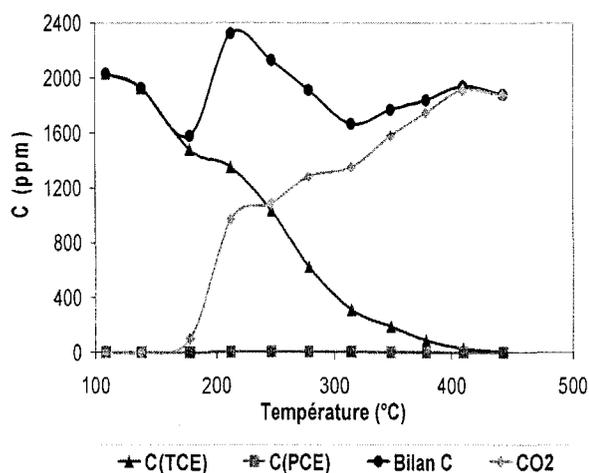


Figure V-20(a) : Bilan carbone (Pd/TiZr6)

Figure V-20(b) : Bilan chlore (Pd/TiZr6)

A partir de la lecture des bilans carbone, il semble que l'on ait une rétention de carbone en début de test catalytique entre 100 et 200°C et que celui-ci soit ensuite brûlé entre 200 et 300°C comme le montrent les valeurs de carbone total supérieures à 2000ppm et ceci pour les deux échantillons. Les bilans Cl sont toujours difficiles à interpréter du fait de l'incertitude importante des mesures. Néanmoins il apparaît clairement une rétention de chlore à basse température, celui-ci se décrochant de la surface sous forme de HCl à des températures de l'ordre de 180-200°C, soit à des températures nettement plus basses que celles relevées jusqu'alors. Ceci semble lié à la meilleure activité des catalyseurs Pd/TiZrX vis-à-vis de Pd/ZrX et Pd/TiX. A nouveau la formation de Cl₂ apparaît très faible vis-à-vis de celle de HCl.

V.1.3.3. Caractérisations physico-chimiques après test

A) Diffraction de rayons X

La figure V-21 présente les diagrammes de DRX des catalyseurs avant et après test. On observe sur tous les catalyseurs un très large massif entre $2\theta = 25$ et 40° qui atteste d'un matériau à caractère amorphe. Cette caractéristique est préservée après test.

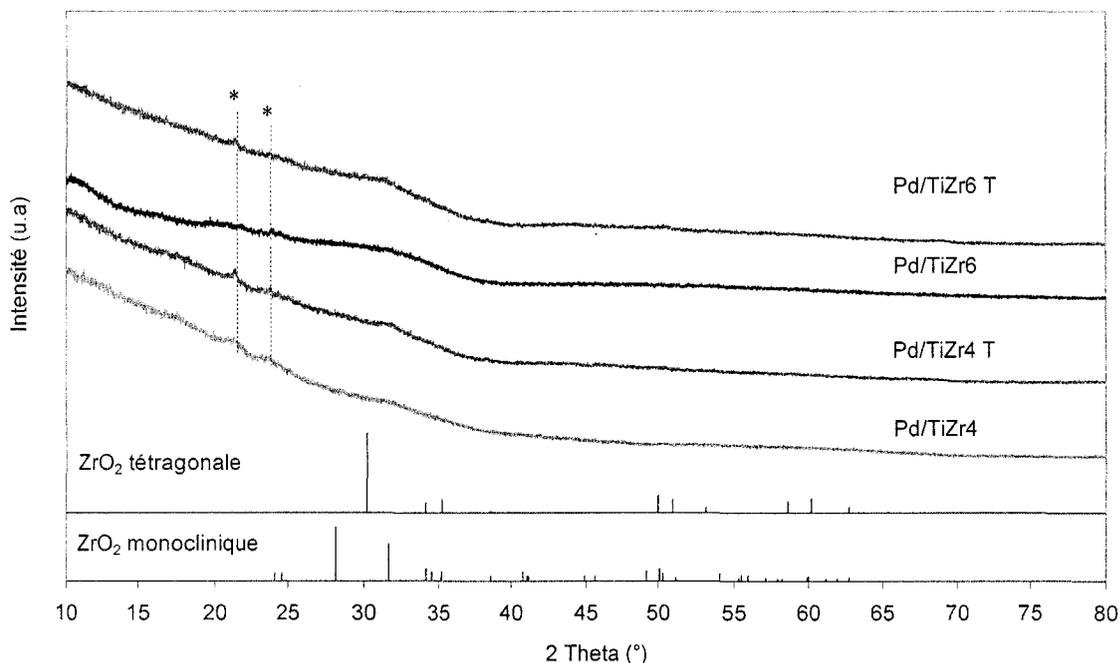


Figure V-21 : Diffractogrammes RX des catalyseurs Pd/TiZrX avant et après test
 ((*) : raies caractéristiques du Mylar)

B) Microscopie électronique à balayage

La figure V-22 présente les images MEB du catalyseur Pd/TiZr4 après test. La taille de particules varie de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres (fig. V-22 A). La figure V-22 B montre les macropores de la particule d'oxyde. Ceux-ci sont orientés perpendiculairement à la surface de la particule et arrangés parallèlement les uns aux autres (fig. V-22 B et C).

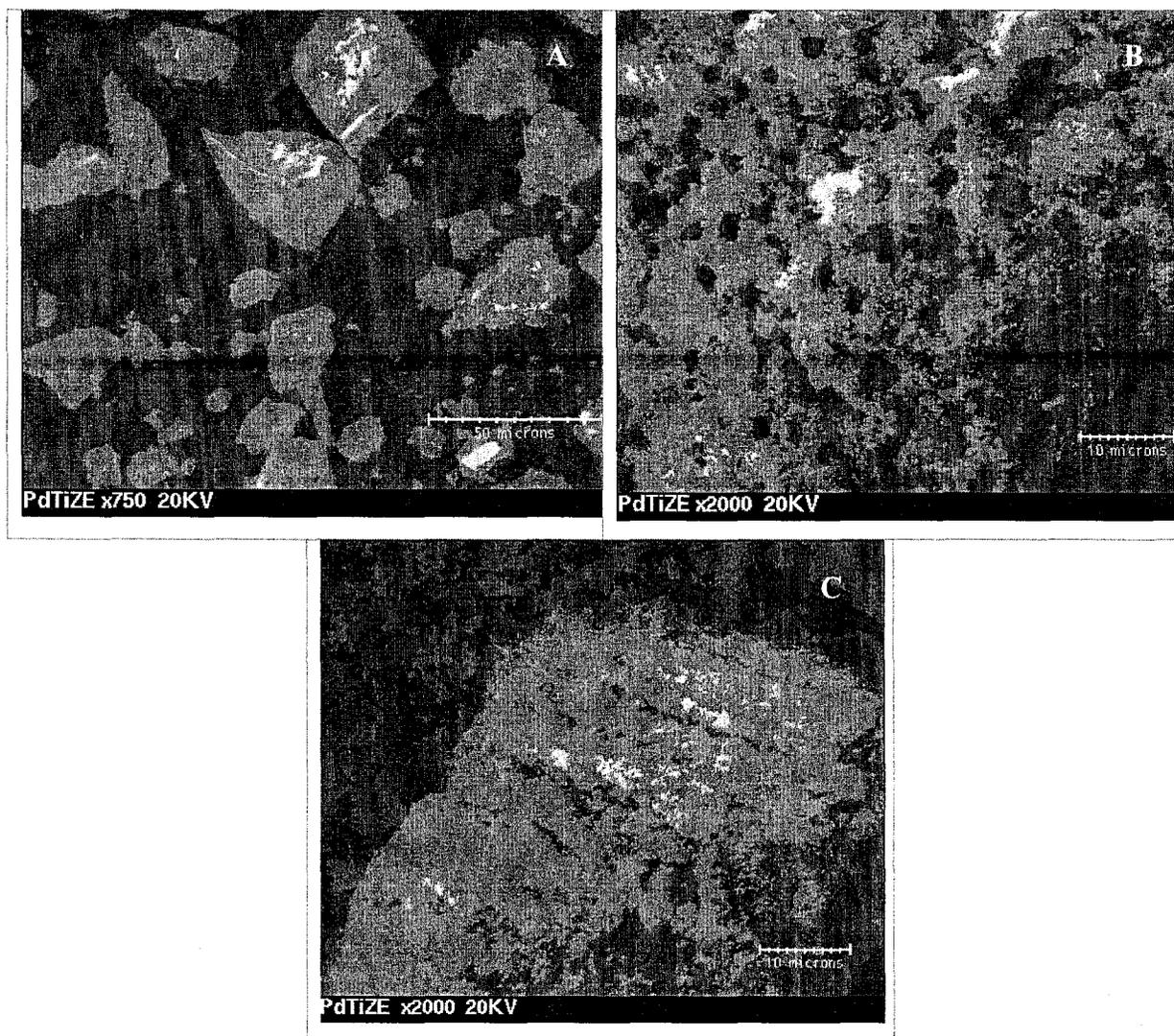


Figure V-22: Images par MEB de Pd/TiZr4 après test.

C) Isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ et surfaces spécifiques

Le tableau V-14 présente les aires spécifiques des catalyseurs Pd/TiZrX avant et après test catalytique. Les aires BET diminuent sensiblement au cours du test catalytique tout en restant relativement élevées. La diminution de l'aire spécifique est respectivement de 31 et de 14% pour les échantillons Pd/TiZr4 et Pd/TiZr6.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ sont présentées figure V-23 pour les échantillons Pd/TiZrX non testé et après test catalytique stockés à l'air dans un pilulier pendant une période de 10 mois. Tous les isothermes d'adsorption montrent une forte prise de N₂ à des pressions P/P° relativement faibles indiquant la présence de supermicropores dans la gamme 1-2nm (entre la microporosité et mésoporosité) en accord avec la distribution de la taille des pores par la méthode de Dubinin-Astakhov maximum de la distribution poreuse compris ente 1 et 2 nm. On observe aussi dans tous les cas de figures une boucle d'hystérésis reflet du caractère mésoporeux du matériau. L'analyse de la distribution de taille de pores en utilisant la méthode de

Barett-Joyner-Halenda à partir de la branche de désorption révèle des distributions poreuses avec un diamètre de pores au maximum de celle-ci se situant entre 3,6 et 5nm. Enfin on observe une forte consommation de N₂ aux fortes valeurs de P/P° mettant à nouveau en évidence une seconde porosité résultant de la présence de larges mésopores ou d'une porosité interparticulaire comme pour les échantillons Pd/ZrO₂. Evidemment les dimensions des macropores confirmées par les clichés de microscopie à balayage sont trop importantes ici à nouveau pour être mesurées par analyse d'adsorption de N₂. Par voie de conséquence les résultats de MEB et d'analyse d'adsorption à l'azote révèlent que le matériau garde sa structure originelle d'un système micro-méso-macroporeux après imprégnation de Pd et calcination et après test catalytique. Par opposition à ce qui a été observé plus haut, les rapports d'aires spécifiques entre le catalyseur Pd/TiZrX frais et testé et les mêmes vieillis sont respectivement de l'ordre de 1,42-1,49 et 0,86-0,92 montrant que pour les catalyseurs vieillis ceux testés présentent une aire BET plus importante que les non testés.

Catalyseurs	S _{BET} (avant test) (m ² /g)	S _{BET} (après test) (m ² /g)	\bar{d}_p (av. test) (nm)	\bar{d}_p (ap. test) (nm)	dp _{max} (av. test) (nm)	dp _{max} (ap. test) (nm)	Vp (av. test) (cm ³ /g)	ΔVp (ap. test) (cm ³ /g)
Pd/TiZr4	<u>367</u> (301)	<u>316</u> (348)	4,5	4,6	3,6	3,6	0,42	0,39
Pd/TiZr6	<u>342</u> (241)	<u>313</u> (262)	5,9	4,2	5,0	3,3	0,43	0,30

Tableau V-14: Caractérisations texturales des catalyseurs Pd/TiZrX avant et après test. En souligné apparaissent les valeurs de surface BET effectuées juste après synthèse et test. Non souligné : résultats après 10 mois.

Les figures V-23 et V-24 présentent les courbes isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ ainsi que la distribution de tailles de pores.

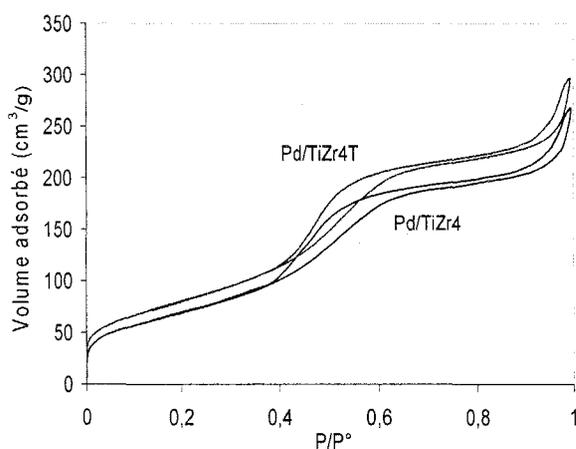


Figure V-23(a): Isothermes d'adsorption d'azote sur les catalyseurs vieillis avant et après test

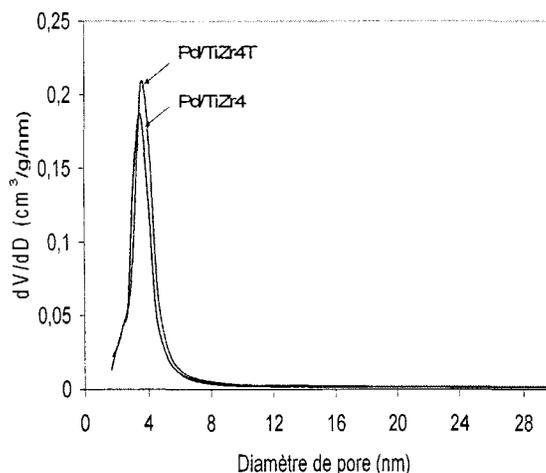


Figure V-23(b): Distribution de la taille de pores des catalyseurs vieillis avant et après test

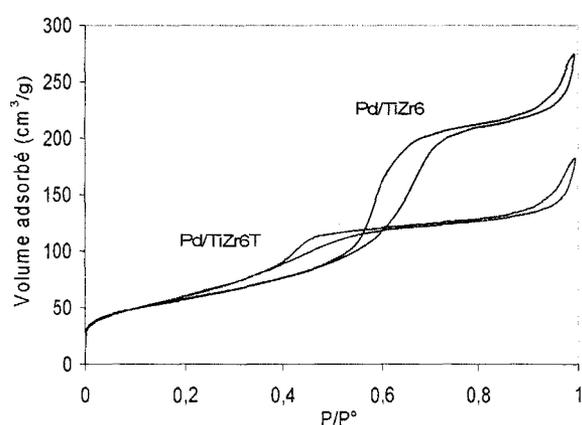


Figure V-24(a): Isothermes d'adsorption d'azote sur les catalyseurs vieillis avant et après test

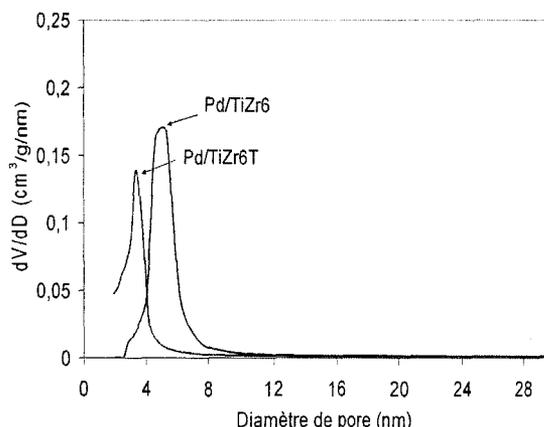


Figure V-24(b): Distribution de la taille de pores des catalyseurs vieillis avant et après test

D – Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par Rayons X

L'analyse SPX a été réalisée pour les niveaux Pd3d, Zr3p et Zr3d, Ti2p, C1s, O1s et Cl2p. Il est à noter que l'information sur les éléments palladium et chlore n'est pas accessible comme précisé précédemment.

Les spectres SPX de Zr3d, Zr3p, Ti2p, C1s et O1s sont donnés figures V-25, V-26, les énergies de liaison et les largeurs à mi-hauteur (LMH) sont résumées dans le tableau V-15.

Echantillon	Zr3d		Zr3p		Ti2p		C1s		O1s	
	EL (eV)	LMH (eV)								
Pd/TiZr4 T	333,4	2,8	182,7	1,8	459	1,8	285	2	530,5	2
Pd/TiZr6 T	333,1	2,8	182,4	1,8	458,6	1,8	285	2,6	530,2	2
Pd/TiZr4TS	333,3	2,8	182,4	1,8	458,8	1,8	285	2,6	530,2	2

Tableau V-15: Energies de liaison, largeurs à mi-hauteur des photopics Zr3p, Zr3d, Ti2p, C1s, O1s.

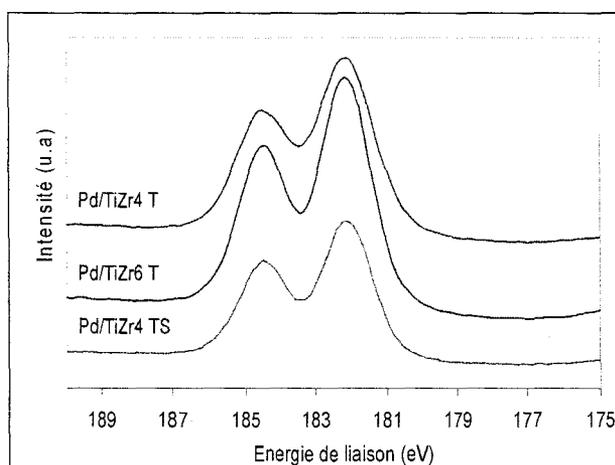


Figure 25(a): Spectres SPX du niveau Zr3p

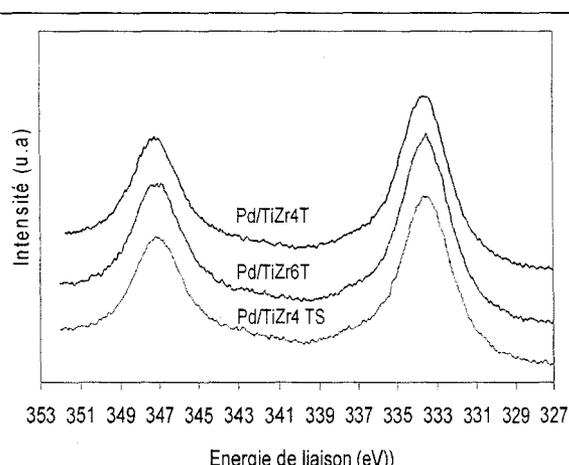
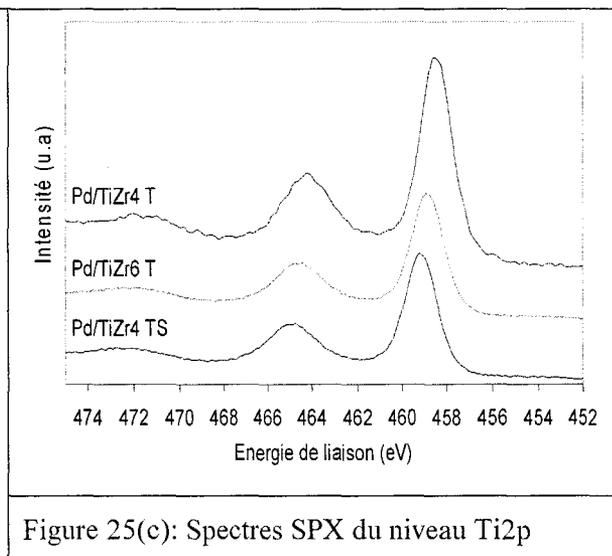


Figure 25(b): Spectres SPX du niveau Zr3d



L'énergie de liaison de $Zr3d_{5/2}$ pour tous les catalyseurs est de $182,5 \pm 0,2$ eV en accord avec celle obtenue pour la zircone pure ($182,5 \pm 0,2$ eV) [7,8]. L'enveloppe SPX de Ti2p montre le signal de $Ti2p_{3/2}$ à $458,8 \pm 0,2$ eV conformes aux valeurs rapportées dans la littérature pour TiO_2 [9,10]. Ces valeurs d'énergie de liaison pour $Zr3d_{5/2}$ et $Ti2p_{3/2}$ ne présentent pas de déplacement en énergies de liaison par rapport aux composantes oxydes prises individuellement montrant ce faisant que l'oxyde binaire n'est pas un oxyde mixte.

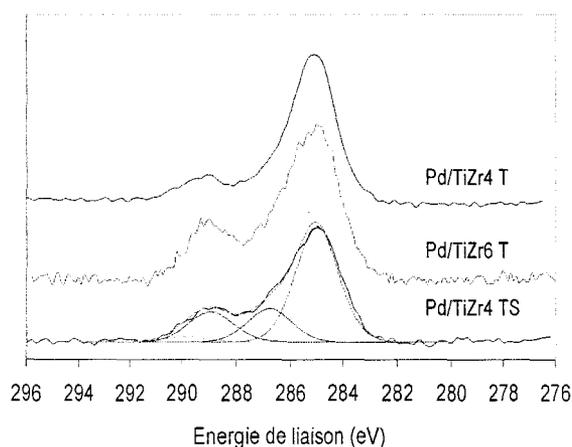


Figure V-26(a): Spectres SPX du niveau C1s

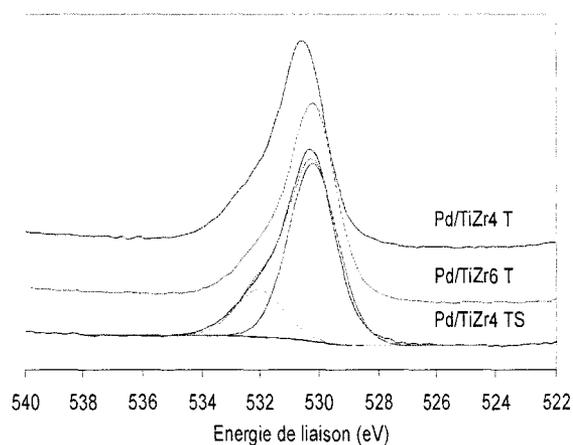


Figure V-26(b): Spectres SPX du niveau O1s

Le signal O1s, avec une largeur à mi-hauteur de 2eV, présente un épaulement à plus hautes énergies de liaison et peut être décomposé en deux composantes : oxygène de réseau et oxygène adsorbé. Le maximum apparent du photopic de l'oxygène de réseau est à $530,3 \pm 0,2$ eV, valeur compatible avec celles correspondant aux oxydes simples TiO_2 et ZrO_2 dont les énergies de liaisons sont rapportées dans la littérature respectivement à 530,1 et 530,4 eV [8, 9].

La décomposition des spectres SPX du niveau C1s laissent apparaître, outre la composante du carbone libre, les différentes composantes CO, CO₂ et CO₃²⁻ décrites précédemment (figure V-26(a)). Le tableau V-16 reporte les différents rapports atomiques C1s/Ti2p.

Catalyseurs	CC/Ti	CO/Ti	CO ₂ /Ti	CO ₃ /Ti	C/Ti
Pd/TiZr4 T	0,119	0,027	0,018	0,004	0,168
Pd/TiZr6 T	0,046	0,015	0,017	--	0,078
Pd/TiZr4 TS	0,071	0,020	0,018	0,003	0,112

Tableau V-16: Rapports atomiques SPX C1s/Ti2p des catalyseurs après test

La valeur du rapport C/Ti, reflet de celle du rapport CC/Ti, diminue selon l'ordre suivant : Pd/TiZr4 T > Pd/TiZr4 TS > Pd/TiZr6 T. La quantité de carbone déposé est plus grande que celles observées pour les échantillons Pd/ZrX et Pd/TiX testés. Cette différence peut être reliée à l'acidité du support qui favorise la formation du coke comme pour les zéolithes. Dans la partie de caractérisation précédente (chapitre III), on a observé un nombre de sites acides plus important par gramme de catalyseur pour l'échantillon Pd/TiZr4.

E) Analyse élémentaire

Les pourcentages massiques obtenus pour le palladium par analyse élémentaire sont conformes aux valeurs attendues (voir tableau V-17). Si la teneur en Cl sur l'échantillon Pd/TiZr6 est de l'ordre de grandeur de celles trouvées précédemment, celle relative à l'échantillon Pd/TiZr4 est 4 fois plus forte et représente la teneur la plus importante en chlore trouvée sur tous les catalyseurs précédemment étudiés.

catalyseurs	%Pd	%Cl
Pd/TiZr4	0,52	1,68
Pd/TiZr6	0,47	0,45

Tableau V-17: Analyse élémentaire des catalyseurs après test catalytique

V.1.4. Etude comparative de l'activité des catalyseurs

La figure V-27 présente les vitesses de rotation des différents catalyseurs. Il existe un facteur 10 entre les valeurs extrêmes de celles-ci. On constate qu'il existe clairement un effet de synergie en utilisant un support binaire par rapport à un support oxyde simple.

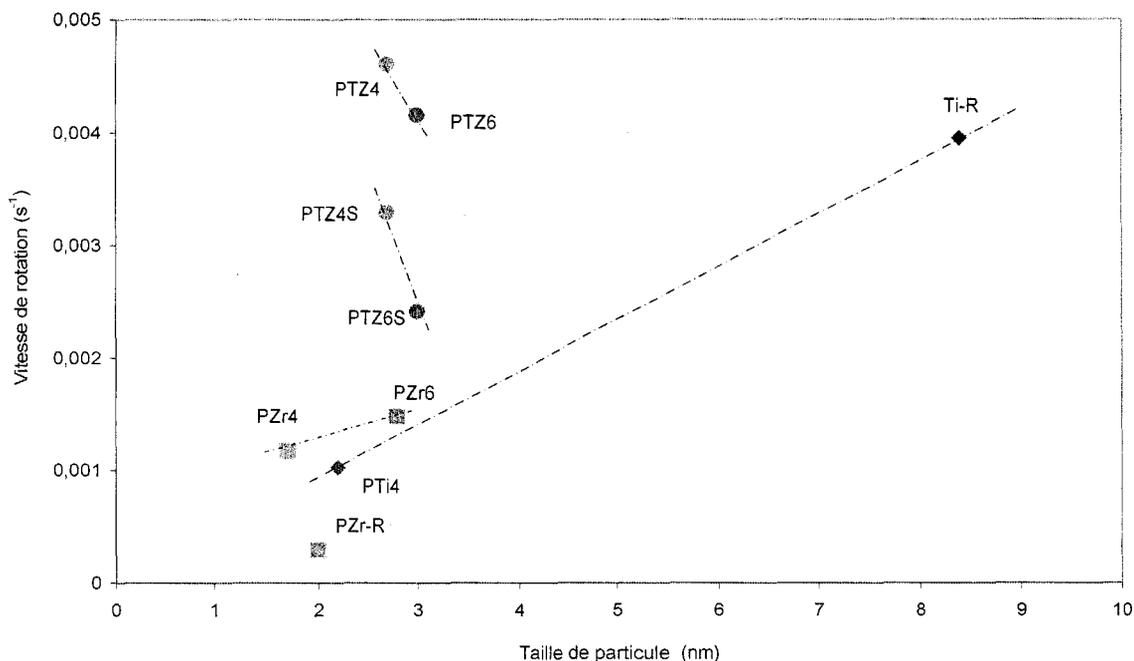


Figure V-27: Vitesses de rotation sur les différents catalyseurs à base de palladium en oxydation totale du TCE.

Le tableau V-18 présente un récapitulatif des grandeurs utilisées pour estimer l'activité des catalyseurs. En terme de T_{50} , les catalyseurs Pd/TiO₂-ZrO₂ sont les plus actifs, ils sont suivis par les Pd/TiO₂ puis par les Pd/ZrO₂. On ne constate pas une relation simple entre la dispersion du palladium et les valeurs de T_{50} . Dans l'étude de l'oxydation totale de toluène sur Pd supporté sur différents d'oxyde (MgO, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, SnO₂ et WO₃), K. Okumara et al. n'ont pas trouvé non plus de relation [11]. De même, dans la réaction d'oxydation du n-heptane sur Pt/Al₂O₃, J. Völter et al. n'ont pas observé de changement de l'activité entre deux catalyseurs calcinés à 500°C ou à 900°C, bien que, leurs dispersions soient fortement différentes [12].

Catalyseurs	T_{50} (°C)	$T_{50}(\text{CO}_x)$ (°C)	$V_r \times 10^{+3}$ (s ⁻¹)*	$V_{\text{spécifique}}$ ($\mu\text{mol TCE}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{s}$)*	$D_{(\text{Pd})}$ (%)	d_{Pd} (nm)
Pd/Ti4	305	306	0,93	0,024	50	2,2
Pd/Ti-Ref	309	314	2,90	0,026	14	8,4
Pd/Zr4	349	358	1,27	0,035	64	1,7
Pd/Zr6	323	342	1,57	0,028	40	2,8
Pd/Zr-Ref	385	401	0,35	0,0074	30	3,7
Pd/TiZr4	260	240	3,62	0,091	42	2,7
Pd/TiZr6	250	215	4,90	0,074	36	3,0

Tableau V-18: Récapitulatif des paramètres pour comparer l'activité des catalyseurs. (*: T=245°C)

Il apparaît clairement que la nature du support joue un rôle important sur l'activité du catalyseur. Des conclusions similaires ont été données dans la littérature, ainsi H. Windawi a obtenu une meilleure activité (basée sur la détermination de T_{50}) en oxydation totale de TCE pour le catalyseur Pt/TiO₂ par rapport à Pt/Al₂O₃ [1]. Par ailleurs, pour cette même réaction réalisée sur une série de catalyseurs au Pt déposé sur différents supports : Al₂O₃, ZrO₂ et SiO₂, R. Lopez Fonseca et al.[13] ont obtenu, en se basant sur les valeurs de T_{50} , un ordre d'activité décroissante tel que : Pt/Al₂O₃ (475°C) > Pt/ZrO₂ (480°C) > Pt/SiO₂ (500°C). Les auteurs ont pu corrélérer cet ordre décroissant d'activité avec l'acidité croissante du support liée à la quantité de NH₃ désorbé exprimée en mmol par gramme de catalyseur : 0,02 (SiO₂); 0,24 (ZrO₂); 0,35 (Al₂O₃). Sur nos supports stabilisés à 400°C, on obtient une quantité de NH₃ désorbé exprimée en millimol par gramme de support obéissant à la séquence croissante: 0,31 (ZrO₂) < 0,54 (TiO₂) < 0,70 (TiO₂-ZrO₂). On observe ici que le catalyseur est d'autant plus actif que le nombre de sites acide est important en accord avec l'étude précédente.

L'ordre des réactivités est très différent pour l'oxydation totale du TCE et pour celle du chlorobenzène. Pour ce dernier COV l'acidité du support ne semblait pas déterminante. Ces différences proviennent sans doute des modes d'adsorption différentes des deux molécules. Pourtant, il est vraisemblable que l'adsorption commence par une interaction des orbitales π du noyau aromatique de PhCl et de la double liaison de TCE avec le solide (Figure V-28). Mais, cette adsorption « à plat » des molécules (parallèlement à la surface de la phase active) doit permettre également aux atomes de chlore d'interférer avec des sites voisins. Si les interactions du catalyseur avec les orbitales π et avec les atomes de chlore des molécules adsorbées sont influencées différemment par l'acidité du catalyseur, puisque le TCE comporte trois atomes de chlore et le chlorobenzène seulement un, on peut penser que l'influence du chlore l'emportera pour le TCE et non pour le chlorobenzène. Si l'acidité favorise l'interaction avec les atomes de chlore en activant la molécule et si elle défavorise l'interaction avec les orbitales π on peut expliquer les différents classements des activités des catalyseurs pour l'oxydation du TCE et du chlorobenzène.

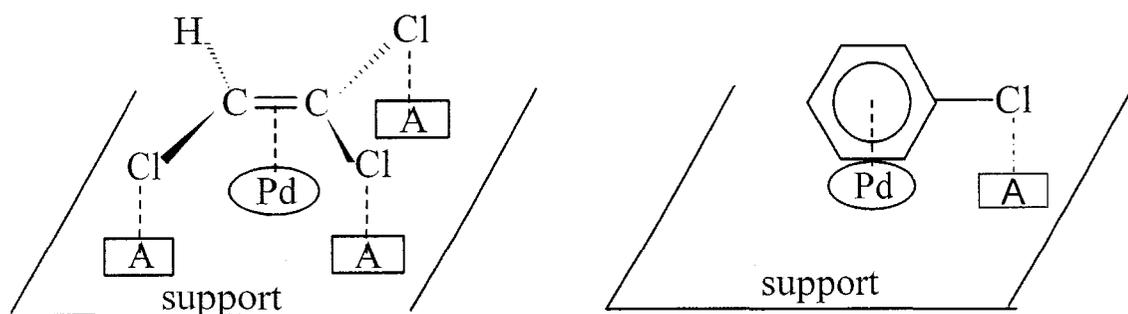


Figure 28 : Modes d'adsorption du trichloroéthylène et du chlorobenzène sur supports oxydes

A : acide de Lewis

V.1.5. Sélectivité des catalyseurs

La figure V-29 présente la sélectivité en HCl et Cl₂ des catalyseurs. Le calcul de la sélectivité est le suivant:

$$S_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{n_{HCl} + 2n_{Cl_2} + 4n_{PCE}} \times 100\%$$

$$S_{Cl_2} = \frac{2n_{Cl_2}}{n_{HCl} + 2n_{Cl_2} + 4n_{PCE}} \times 100\%$$

On observe que tous les catalyseurs sont très sélectifs en HCl. A conversion totale de TCE, les catalyseurs Pd/TiZrX (X= 4 et 6) et Pd/TiX (X=4) sont sélectifs en HCl à environ 98%. Il se forme très peu de Cl₂. La sélectivité en HCl s'avère moins bonne dans le cas des échantillons Pd/ZrX.

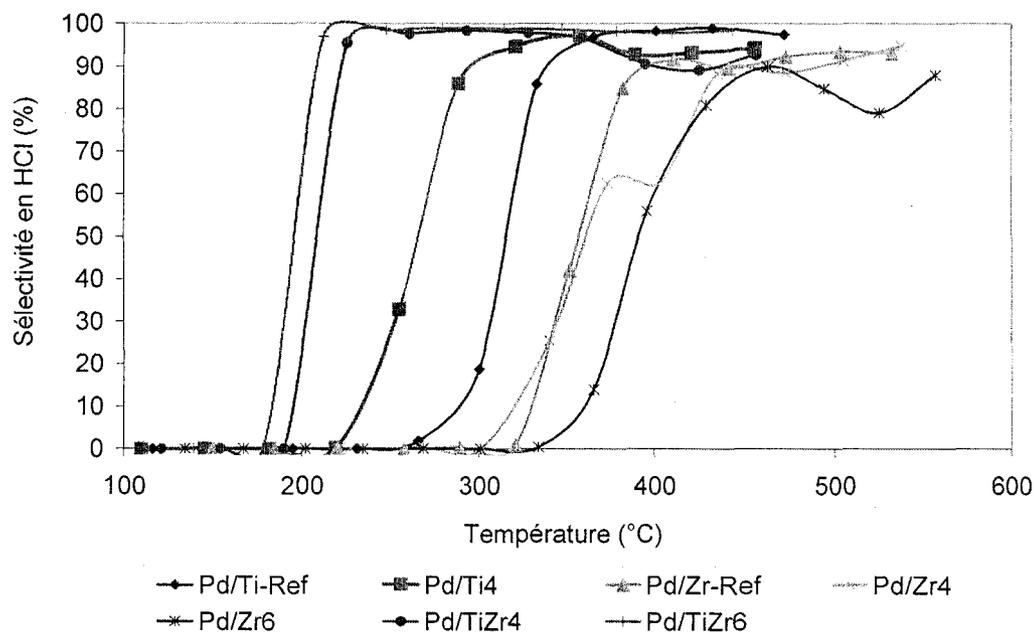


Figure V-29(a): Sélectivité en HCl des catalyseurs Pd/oxydes en fonction de la température

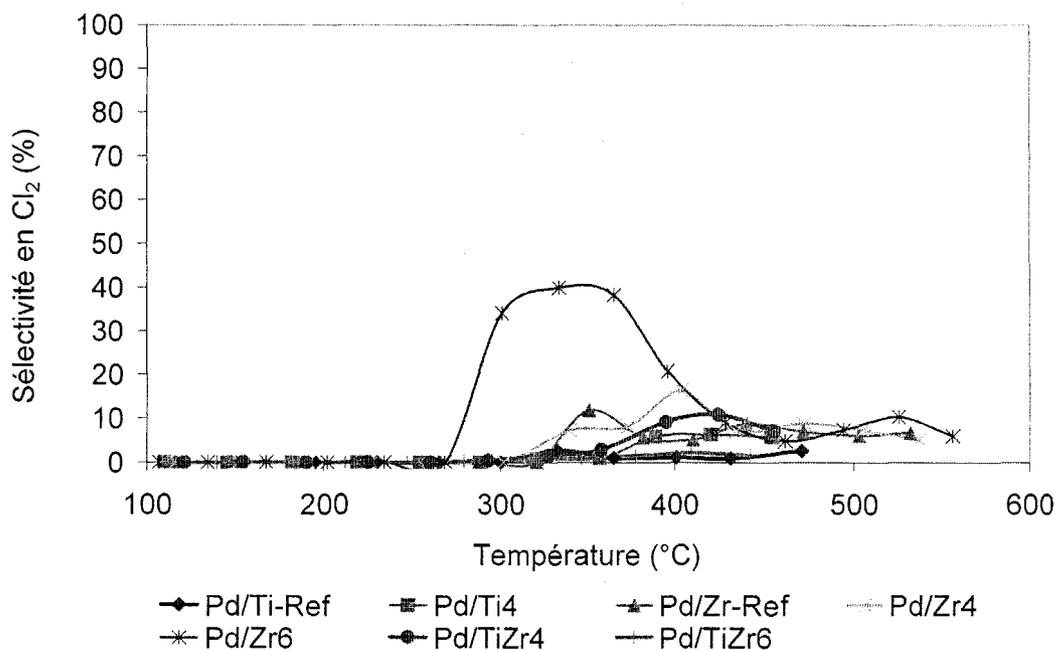


Figure V-29(b): Sélectivité en Cl₂ des catalyseurs en fonction de la température

La figure V-30 présente la production du seul sous-produit organique gazeux détecté, le perchloroéthylène (PCE), en fonction de la température sur les différents catalyseurs (figure V-30(a)) et supports stabilisés à 600°C (figure V-30(b)). On peut classer les catalyseurs par production croissante de PCE, on obtient la séquence: Pd/TiZr6 < Pd/TiZr4 < Pd/Ti4 < Pd/Ti-Ref < Pd/Zr6 < Pd/Zr4 < Pd/Zr-Ref. La disparition totale de PCE s'opère respectivement à 430°C, 450°C pour les catalyseurs Pd/TiZrX, Pd/TiX (X = 4,6), vers 550°C pour les échantillons Pd/ZrX. On observe la même séquence en terme de production de PCE sur les supports seuls stabilisés à

600°C. Ainsi, en terme de sélectivité en HCl et de minimisation de PCE, les catalyseurs au Pd supporté sur TiO₂-ZrO₂ apparaissent les meilleurs.

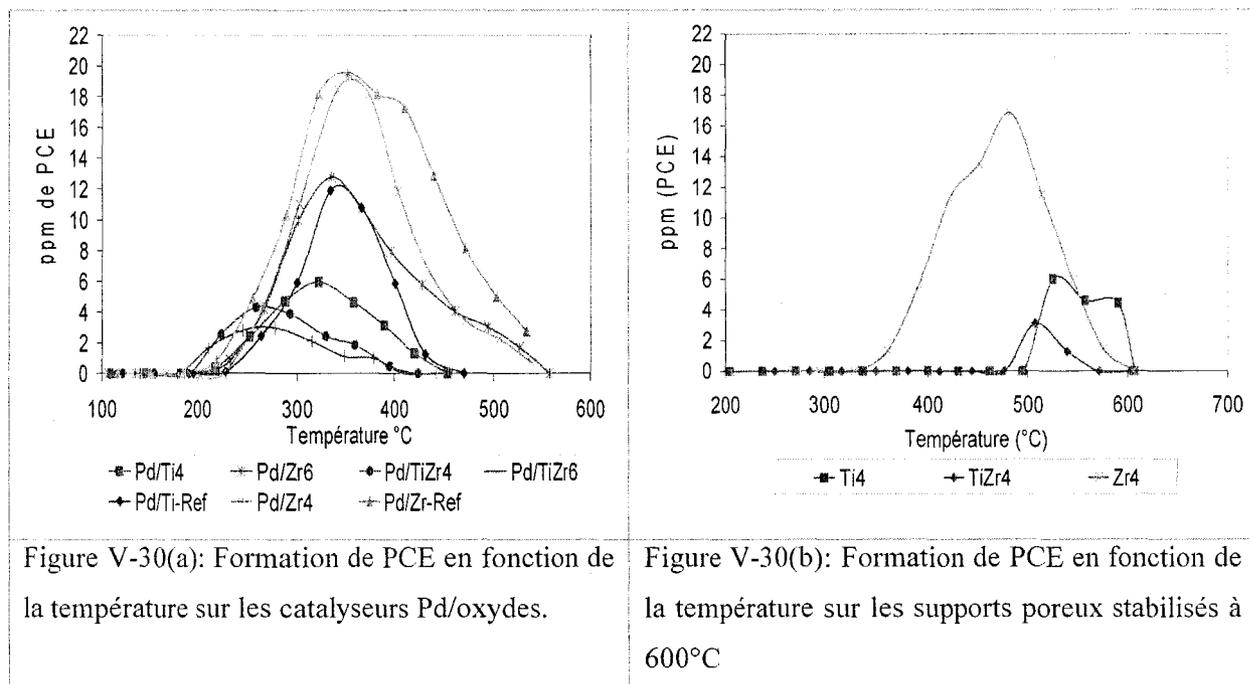


Figure V-30(a): Formation de PCE en fonction de la température sur les catalyseurs Pd/oxydes.

Figure V-30(b): Formation de PCE en fonction de la température sur les supports poreux stabilisés à 600°C

La formation de PCE lors de l'oxydation totale de TCE a été également observée par le groupe de J.R. Gonzalez-Velasco [13-16]. La présence initiale de H₂O devant diminuer fortement la formation de PCE, ces mêmes auteurs ont mené la réaction d'oxydation du COV chloré en ajoutant 15.000ppm d'eau au flux réactionnel de 1000ppmv de TCE dans l'air sur des catalyseurs 0,5%Pd/Al₂O₃ et 0,5%Pt/Al₂O₃ (VVH = 15.000h⁻¹). Ils obtiennent des teneurs maximales en PCE de 31, 100, 106ppm respectivement pour Pd/Al₂O₃, 0,7%Pt/H-BETA et Pt/Al₂O₃. Le mécanisme de formation de ce sous-produit proposé par Feijen-Jerissen et al. [17] consiste en l'addition nucléophile de Cl sur la molécule de TCE suivie par une élimination de HCl. L'agent chlorant attaquant le TCE serait Cl₂ ou Cl à la surface du catalyseur (Métaux-Cl). Nous proposons ici un mécanisme différent. En effet, la répartition des produits de chloration de PhCl sur ce type de catalyseurs a clairement montrée qu'il s'agirait plutôt d'une substitution électrophile par une espèce chlore déficiente en électrons. Cette espèce électrophile est susceptible de s'additionner sur la double liaison carbone-carbone par une addition électrophile comme il s'en produit souvent avec les composés éthyléniques. Cette addition conduirait à un cation C₂HCl₄⁺ qui pourrait ensuite perdre un ion H⁺ par interaction avec un site basique. Un schéma réactionnel est proposé ci-dessous (Figure V-31).

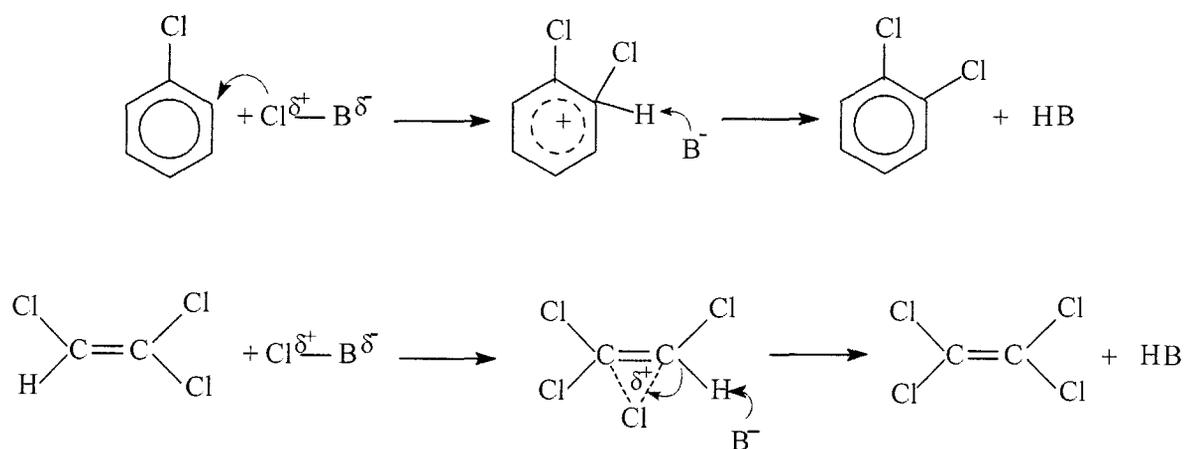


Figure V-31 : Mécanisme de chloration par substitution électrophile de PhCl et TCE sur les catalyseurs Pd/oxydes poreux.

Du fait du fort effet électroattracteur du chlore, la réactivité de TCE vis-à-vis d'espèces électrophiles est sans doute très faible ce qui fait que l'étape d'addition de Cl^+ se fait bien plus difficilement que dans PhCl qui n'est désactivé que par un seul atome de chlore. Dans ces conditions, on explique la beaucoup plus faible quantité de PCE formé par rapport aux polychlorobenzènes. Cette plus faible quantité de PCE pourrait aussi résulter, au moins en partie, de la présence d'eau, donneur d'hydrogène, qui pourrait jouer le rôle de "scavenger" de chlore ce qui empêcherait ce dernier de s'additionner sur une molécule de COV.

Il est difficile de préciser la nature de l'espèce chlore électrophile. Le groupe de J.R. Gonzalez-Fonseca a attribué ce type de Cl à l'oxychlorure de platine $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{O}_x)\text{Cl}_y]$ et AlCl_3 car ces types espèces ont été identifiées lorsque ce catalyseur a été exposé en présence de Cl_2 ou HCl [18,19]. Si l'addition est de type électrophile AlCl_3 ne devrait pas être l'agent chlorant puisqu'il s'agit d'ions chlorure. Par contre, il est peut-être envisageable que le chlore dans les oxychlorures de palladium puisse avoir un caractère électrophile du fait de l'effet électroattracteur de l'oxygène. Dans le chapitre précédent, on a déjà discuté sur un rôle éventuel de la phase oxychlorure de métal noble dans la formation de polychlorobenzènes. Il semble qu'elle puisse jouer le même rôle dans la réaction de formation de PCE. A l'appui de cette proposition, nos tests sur les supports seuls stabilisés à 600°C (ZrO_2 (Zr6), TiO_2 (Ti6) et $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (TiZr6)) reportés sur la figure V-30(b) montrent une formation de PCE plus faible et à température bien plus élevée que les catalyseurs au palladium.

IV.1.6. Tests de stabilité

IV.1.6.1. Activité et sélectivité

Des tests de stabilité ont été réalisés sur les deux meilleurs catalyseurs : Pd/TiZr4, Pd/TiZr6. Ces tests ont été menés sous air avec 0,1% de TCE et 1% de H₂O comme précédemment sur une durée de 120h à une température de 430°C correspondant à un taux de conversion de 98%. Le catalyseur a été ensuite soumis à un prétraitement (recalcination à 400°C pendant 4h sous air, 6l/h puis purge sous azote et réduction sous flux de 2l/h de H₂ pur pendant 12 heures). Après purge sous azote, une deuxième courbe de light-off a été réalisée comme précédemment.

Les figures V-31(a) et V-32(a) représentent les courbes de conversion de TCE en fonction du temps à 430°C et les figures V-31(b) et V-32(b) les courbes de light-off et de formation de PCE en fonction de la température sur les catalyseurs régénérés après test de stabilité.

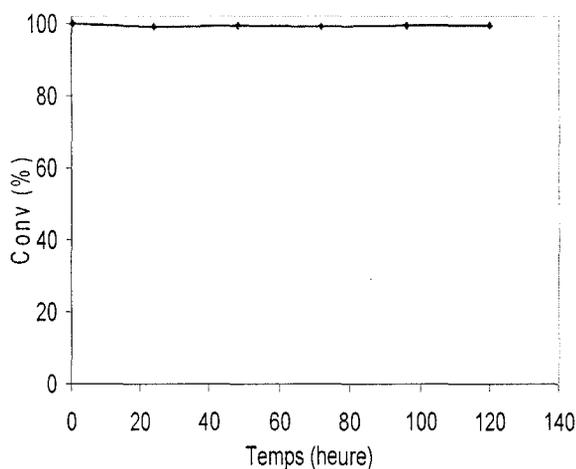


Figure V-31(a) : Conversion de TCE en fonction du temps sur Pd/TiZr4 à 430°C

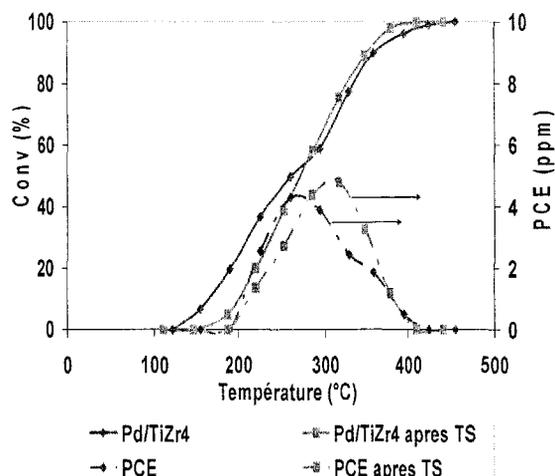


Figure V-31(b) : Conversion de TCE et production de PCE en fonction de la température sur Pd/TiZr4 régénéré avec test de stabilité.

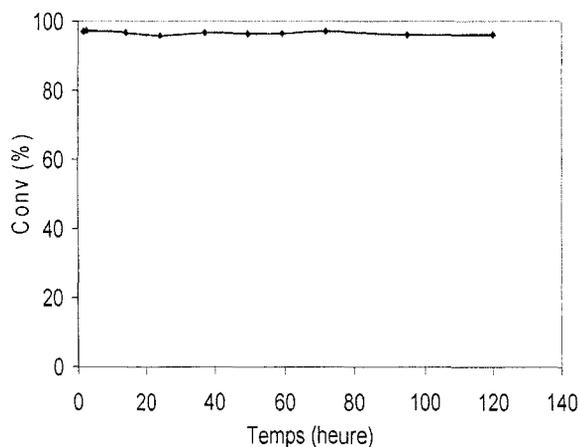


Figure V-32(a) : Conversion en fonction du temps sur Pd/TiZr6 à 430°C

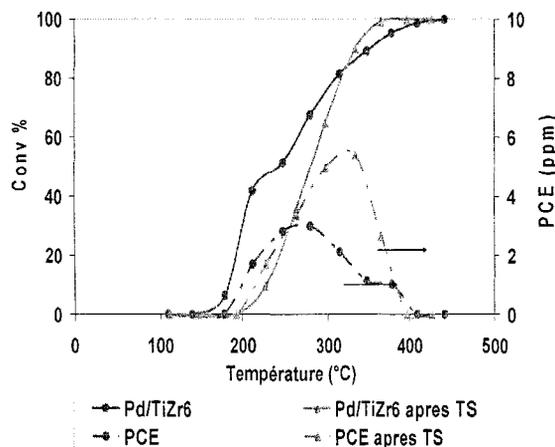


Figure V-32(b) : Conversion de TCE et production de PCE en fonction de la température sur Pd/TiZr6 régénéré avec test de stabilité

Les courbes de conversion après exposition au flux réactionnel pendant 120h et régénération par opposition aux courbes initiales présentent une allure de sigmoïde classique. Les catalyseurs sont moins actifs à basse température mais ont sensiblement la même activité à partir d'environ 300°C. Une augmentation de la température de T_{50} de 10°C (270°C par rapport à 260°C) pour Pd/TiZr4 et de 23°C pour Pd/TiZr6 (273°C par rapport à 250°C) attestent d'une faible désactivation du catalyseur.

La différence entre les courbes de conversion à basse température entre le catalyseur neuf et après vieillissement-régénération semblent montrer que l'évolution du catalyseur est sans doute responsable de la désactivation observée à basse température sur les catalyseurs neufs et que cette évolution est irréversible comme le montre la similarité des deux courbes à haute température. Le catalyseur ne subit donc pas une évolution inverse qui lui ferait retrouver son état initial lors du second prétraitement de calcination sous air. Donc, si la désactivation à basse température est provoquée par l'adsorption d'inhibiteurs et/ou de poisons sur les sites actifs comme l'on proposé certains auteurs [2,3] celle-ci est irréversible. L'explication par un dépôt de coke à la surface du catalyseur est moins vraisemblable, celui-ci aurait été probablement brûlé lors de la calcination à 400°C. La formation de PCE est toujours très faible, de l'ordre de 5 ppm et comme précédemment à 450°C, le TCE est entièrement converti en CO_2 et H_2O .

Dans le but d'obtenir plus d'informations, on a effectué un test sur un échantillon de Pd/TiZr6 neuf non réduit. Les figures V-33(a) et V-33(b) présentent la conversion de TCE et de formation de PCE en fonction de la température. Les courbes de conversion de TCE et de formation de PCE sur le pré-réduit et le testé après test de stabilité-régénération ont été ajoutées pour comparaison.

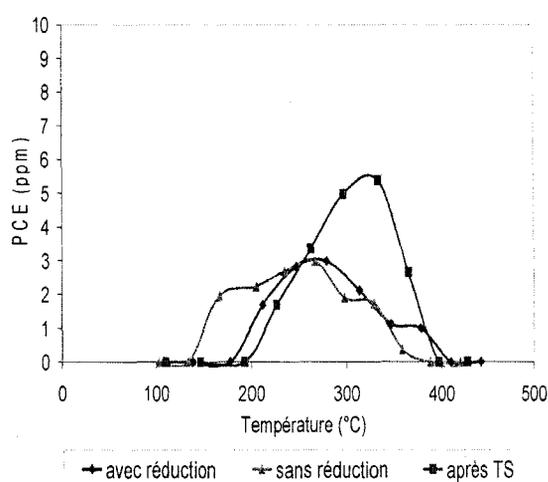
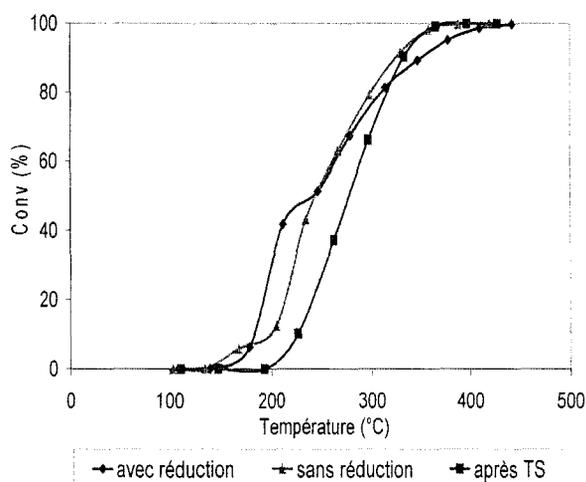


Figure V-33(a): Courbes de conversion de TCE en fonction de la température pour Pd/TiZr6

Figure V-33(b): Formation de PCE en fonction de la température pour Pd/TiZr6

On constate que, dans le cas de test sans réduction, le catalyseur est initialement moins actif que lorsqu'il est réduit, l'épaulement vers 200°C est à conversion beaucoup plus faible, on peut même s'interroger sur son existence compte tenu de l'imprécision des mesures. Il est donc possible que l'épaulement observé avec le catalyseur réduit corresponde à l'oxydation de Pd^0 en Pd^{2+} . A propos de la formation de PCE, dès que la conversion commence (7%), on détecte environ 2 ppm de PCE formé. Tandis que dans le cas avec réduction, à 7% de conversion, aucun PCE n'a été détecté. Ceci confirmerait que Pd^{2+} , éventuellement sous forme de PdO_xCl_y , favorise la formation du sous-produit de chloration.

V.1.6.2. Caractérisations après test

A) Diffraction de rayons X

La figure V-34 montre les diagrammes de DRX des catalyseurs après le test de vieillissement –régénération suivi du test catalytique en montée de température. Les catalyseurs gardent toujours une structure amorphe avec la persistance du massif d'intensité peu intense situé entre $2\theta = 25$ et 40° .

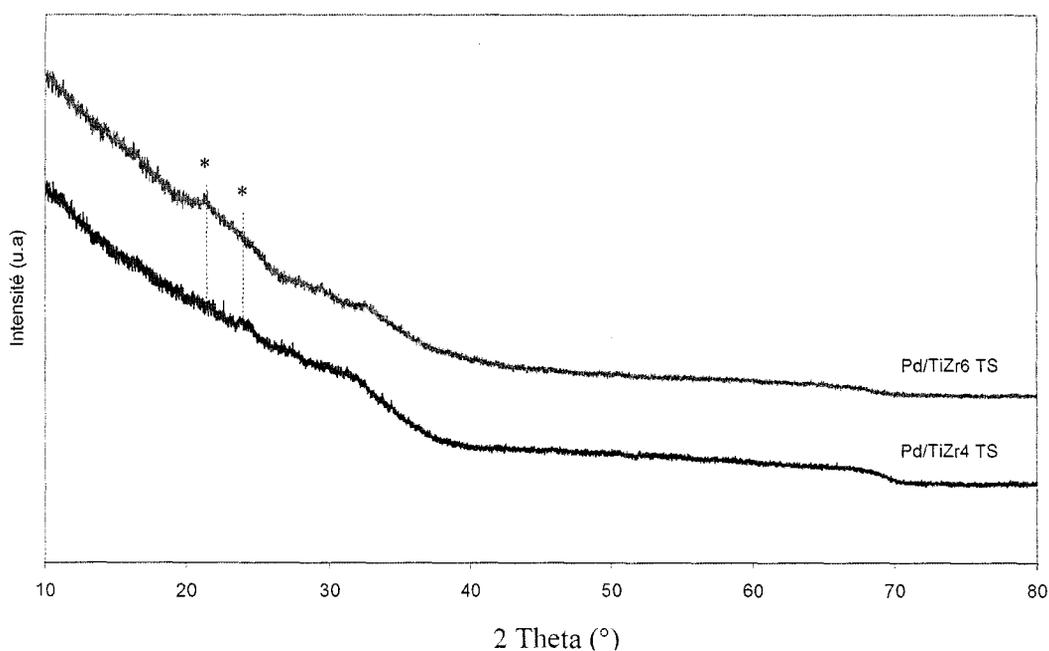


Figure V-34: Diffractogrammes RX des catalyseurs Pd/TiZrX (X = 4-6) enregistrés après la 2^{ème} courbe de light-off. (*) : raies caractéristiques du Mylar)

B) Microscopie électronique à balayage:

Les figures V-35 et V-36 présentent les images MEB des catalyseurs Pd/TiZr4 et Pd/TiZr6 après test de stabilité-régénération et deuxième courbe de light-off. Les dimensions des particules

de Pd/TiZr4 sont de l'ordre de 5 à quelques dizaines de μm (fig. V-35 A). A nouveau on observe certaines particules présentant des stries séparées de l'ordre de 2,5 nm (fig. V-35 A et B). A grossissement 7500, on observe toujours le réseau caractéristique de macropores répartis régulièrement dans la particule. Les clichés relatifs à l'échantillon Pd/TiZr6 confirment les observations ci-dessus (figure V-36).

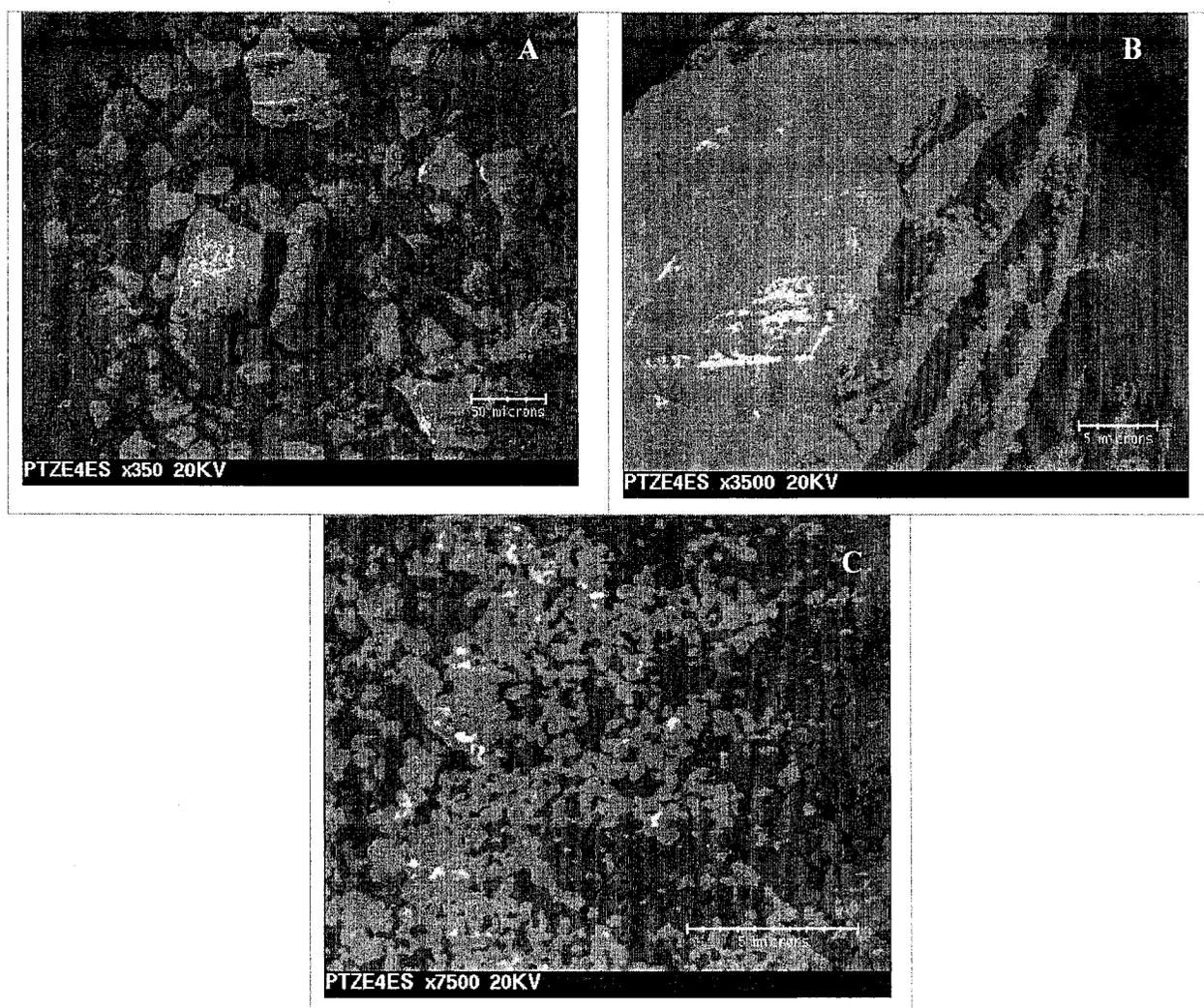


Figure V-35 : Images par MEB du Pd/TiZr4 après 2^{ème} courbe de light-off

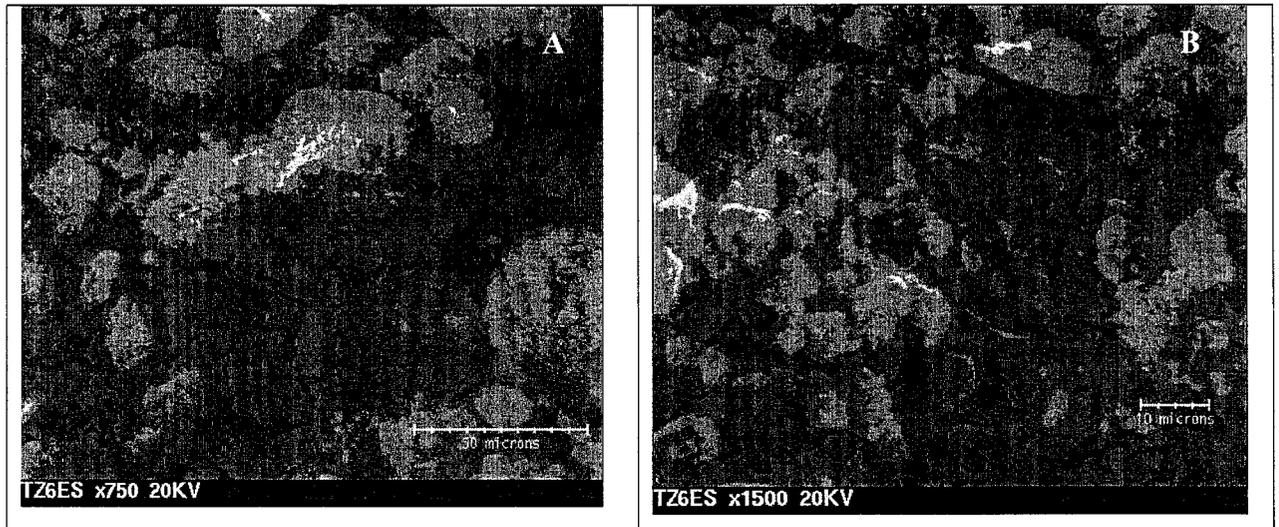


Figure V-36 : Images par MEB du Pd/TiZr6 après 2^{ème} courbe de light-off

C) Surfaces spécifiques et isothermes d'adsorption et de désorption de N₂

Le tableau V-19 présente les surfaces spécifiques, les volumes poreux et les tailles de pores des deux catalyseurs après test. Les figures V-37(a)-(d) présentent les isothermes et les distributions poreuses.

Catalyseurs	S _{BET} (avant test) (m ² /g)	S _{BET} (après test) (m ² /g)	\bar{d}_p (av. test) (nm)	\bar{d}_p (ap. test) (nm)	dp _{max} (av. test) (nm)	dp _{max} (ap. test) (nm)	Vp (av. test) (cm ³ /g)	Vp (ap. test) (cm ³ /g)
Pd/TiZr4	<u>448</u> (301)	<u>235</u> (236)	4,4	6,1	3,6	5,2	0,42	0,42
Pd/TiZr6	<u>364</u> (240)	<u>238</u> (191)	5,8	5,4	5,0	3,6	0,43	0,28

Tableau V-19: Caractérisations texturales des catalyseurs Pd/TiZrO₂ avant et après 2^{ème} test de light-off. En souligné apparaissent les valeurs de surface BET effectuées juste après synthèse et test. Non souligné : résultats après 12 mois.

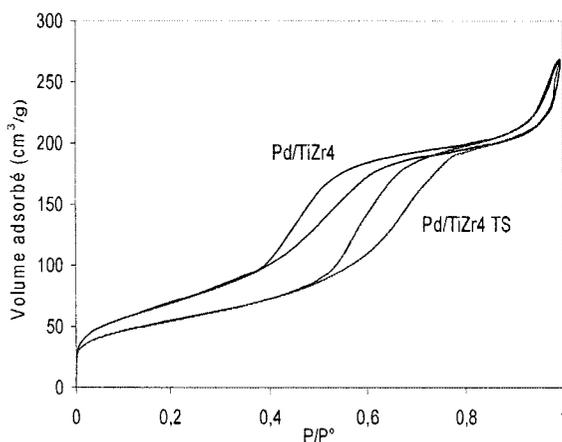


Figure V-37(a) Isothermes d'adsorption d'azote sur les catalyseurs vieillis avant et après test

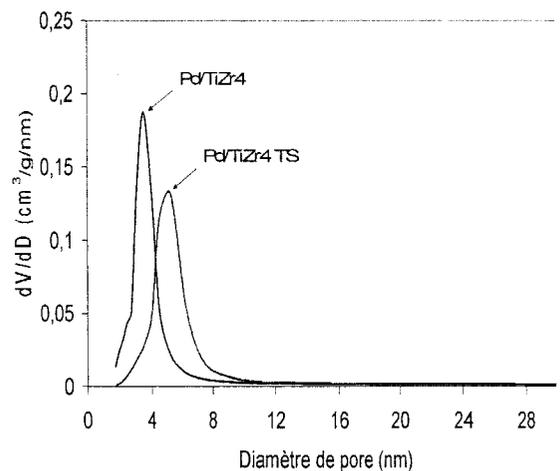


Figure V-37(b): Distribution de la taille de pores des catalyseurs vieillis avant et après test

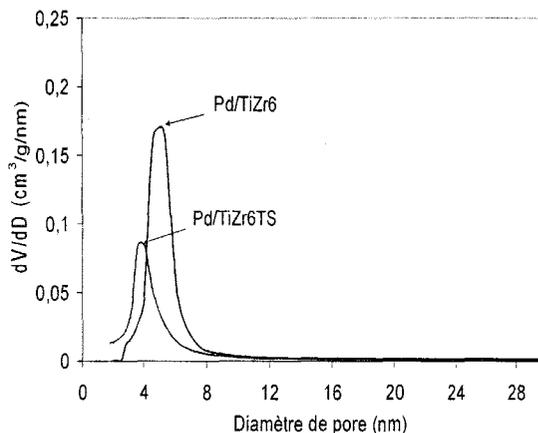
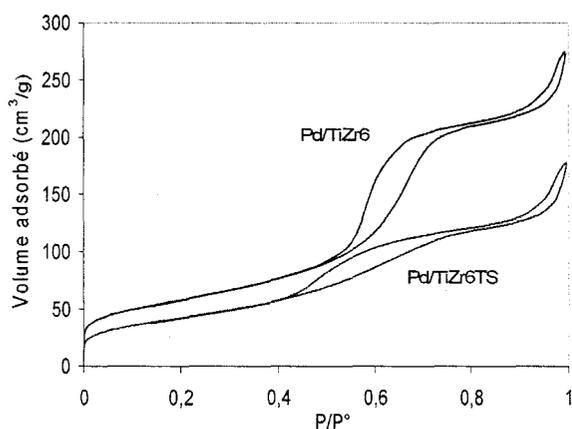


Figure V-37(c) Isothermes d'adsorption d'azote sur les catalyseurs vieillis avant et après test

Figure V-37(d): Distribution de la taille de pores des catalyseurs vieillis avant et après test

La surface spécifique diminue respectivement de 47 et 31% sur Pd/TiZr4 et Pd/TiZr6. Etudions maintenant les deux échantillons vieillis. On note une diminution similaire de l'ordre de 20% de l'aire spécifique après test catalytique. Pour l'échantillon Pd/TiZr4 le volume poreux reste inchangé et on observe une ouverture de la porosité qui se traduit par une augmentation du diamètre au maximum de la distribution qui passe de 3,6 à 5,2 nm. Par opposition on note une diminution significative du volume poreux pour Pd/TiZr6 qui s'accompagne d'une diminution du diamètre au maximum de la distribution qui évolue de 5,0 à 3,6 nm.

V.2. Etude des performances catalytiques de LaBO₃

Les perovskites (500mg) ont été calcinés sous air à 350°C pendant 4h (6L/h, 1°C/min) puis refroidis à température sous flux avant de lancer le test catalytique. Les tests catalytiques ont été effectués sous un flux réactionnel de 1000ppmv de TCE en absence ou présence de l'eau.

V.2.1. Activité des catalyseurs

V.2.1.1. En absence de H₂O

L'effet de la nature du métal de transition occupant le site B (B = Mn, Co, Fe) a été examiné sur l'activité des perovskites LaBO₃ pour l'oxydation totale de TCE. Rappelons que les perovskites utilisées dans cette partie ont été préparées par la méthode citrate et les précurseurs appropriés calcinés à 600°C pour donner LaCoO₃ et LaFeO₃ et à 700°C pour donner LaMnO_{3+δ}. La fig.V-38 présente la conversion de TCE (Fig.V-38(a)) et la formation de CO_x (CO + CO₂) (Fig.V-38(b)) en fonction de la température sur les différentes perovskites LaBO₃ (B = Co, Fe, Mn).

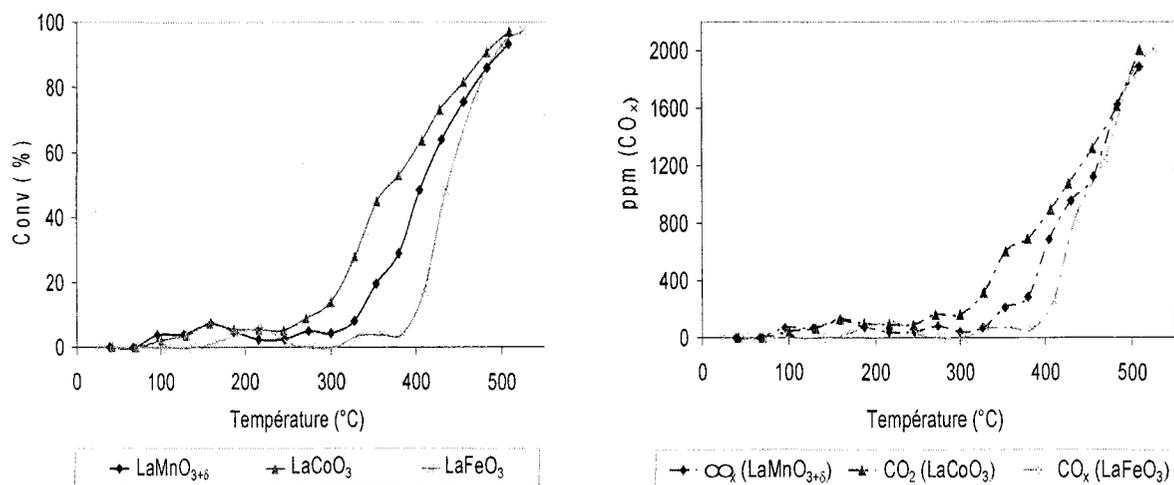


Figure V-38(a): Courbes de conversion en fonction de la température

Figure V-38(b): Formation de CO_x en fonction de la température

Toutes les perovskites sont actives pour l'oxydation totale de TCE. La conversion démarre à relativement basses températures, vers 70°C pour LaCoO₃ et LaMnO_{3+δ} et vers 130°C pour LaFeO₃. La courbe de conversion relative à LaFeO₃ ne présente pas une courbe conversion-température de forme sigmoïde classique car la conversion débute à 130°C, présente un maximum (conversion ≈ 7%) à 225°C pour diminuer ensuite avant de réaugmenter à partir de 300°C. Un profil similaire est obtenu pour les deux autres courbes présentant un maximum de conversion vers 160°C moins prononcé que le précédent. Il est à noter qu'un tel phénomène avait déjà été observé pour l'oxydation totale du chlorobenzène sur ces catalyseurs [20]. La conversion à basse température de TCE sur les différents échantillons corrèle relativement bien avec le début de production et la quantité d'oxygènes mobiles désorbés à basses températures, données extraites des tracés de TPD-O₂ (voir chapitre III). En effet la désorption d'oxygène débute vers 70°C (LaCoO₃ et LaMnO_{3+δ}) et 100°C (LaFeO₃) et la quantité d'oxygène produite à basses températures (<550°C) donne en μmol.O₂/g: 85,1 (LaCoO₃) > 46,2 (LaMnO_{3+δ}) > 21,7 (LaFeO₃). H. M. Zhang et al. ont également observé une telle corrélation entre la quantité d'oxygène mobile de type α et l'activité des catalyseurs La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ dans l'oxydation totale du n-butane [21]. Les quantités différentes d'oxygènes mobiles disponibles à la surface de chaque catalyseur peuvent rendre compte des conversions à basse température et des diminutions de celles-ci. En effet ces diminutions de conversion sont sans doute dues à l'épuisement de cet oxygène mobile qui n'est pas régénéré suffisamment rapidement à basse température. Mais il est aussi possible d'envisager que cette désactivation soit due à la fixation de Cl sur des sites actifs.

L'activité basée sur la température T₅₀ ou T₅₀(CO_x) (tableau V-20) diminue en accord avec la séquence LaCoO₃ (600) > LaMnO_{3+δ} (700) > LaFeO₃ (600), les chiffres entre parenthèses étant

les températures de calcination des précurseurs. Il est à noter que du fait que $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ a été obtenu pour une température de calcination supérieure aux deux autres, son activité est sans doute sous évaluée. Le classement des catalyseurs à partir des vitesses intrinsèques et spécifiques, déterminé à 370°C , est le même car les aires spécifiques sont du même ordre de grandeur (17, 22 et $22 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement pour LaCoO_3 , $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ et LaFeO_3). Pour l'oxydation du chlorobenzène [20], il avait été trouvé l'ordre d'activité suivant : $\text{LaCoO}_3(800) \approx \text{LaMnO}_{3+\delta}(700) > \text{LaFeO}_3(700)$. On peut considérer que cet ordre est le même pour les deux COV compte tenu du fait que les températures de calcination sont différentes.

Perovskite	T_{50}	$T_{50}(\text{CO}_x)$	Vitesse spécifique* ($\mu\text{mol TCE}/\text{g}/\text{min}$)	Vitesse intrinsèque* ($\mu\text{mol TCE}/\text{m}^2/\text{min}$)
LaCoO_3	350	420	5,57	0,33
$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	406	440	2,86	0,13
LaFeO_3	433	449	0,57	0,025

Tableau V-20: T_{50} , $T_{50}(\text{CO}_x)$, vitesses spécifique et intrinsèque pour l'oxydation totale de TCE sur LaBO_3 (B = Co, Mn, Fe). *T = 370°C .

V.2.1.2. En présence de H_2O

Comme on l'a mentionné au début de ce chapitre l'ajout d'une source d'hydrogène dans le flux réactionnel est nécessaire pour espérer transformer totalement Cl en HCl. Les figures V-39 présentent les courbes de conversion de TCE et de la formation de CO_2 en fonction de la température.

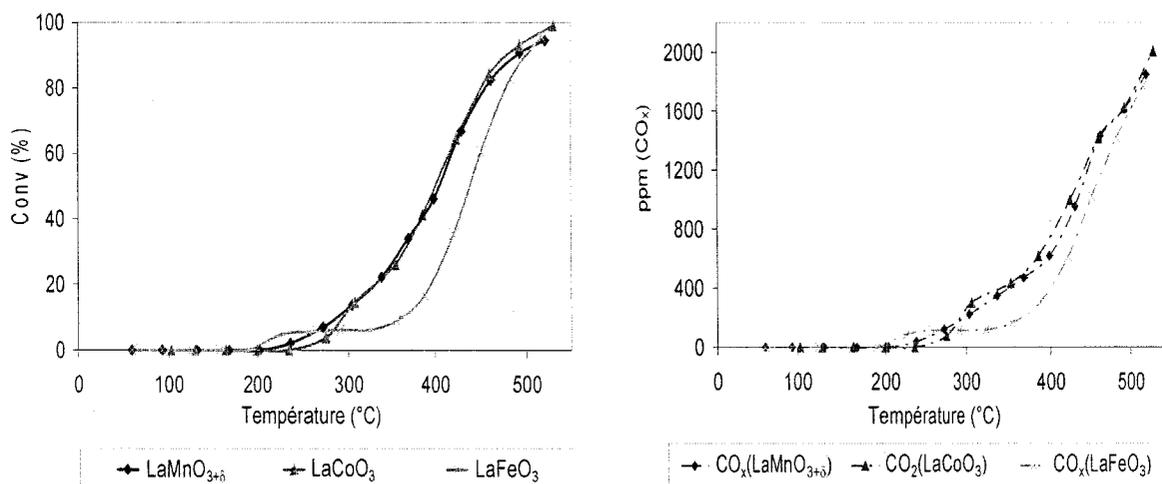


Figure V-39(a): Courbes de conversion de TCE en présence de 1% H_2O en fonction de la température

Figure V-39(b): Formation de CO_x en fonction de la température

En présence de 1% H₂O, on note que la conversion de TCE commence à plus haute température que précédemment, vers 200°C pour tous les catalyseurs. De plus les courbes de light-off ne présentent plus de maximums de conversion à basse température. Une compétition d'adsorption entre TCE et H₂O sur les sites actifs résultant en une disponibilité en oxygène mobile à des températures plus élevées pour lesquelles la vitesse de recharge des lacunes d'oxygène ne serait plus l'étape cinétiquement limitante du mécanisme permet de rendre compte de la disparition de tels maxima de conversion.

En se basant sur la valeur de T₅₀ (tableau V-21), on peut classer les catalyseurs par ordre décroissant d'activité comme suit: LaCoO₃ ≈ LaMnO_{3+δ} > LaFeO₃. On trouve que, l'ajout de 1% H₂O n' influence pratiquement pas sur l'activité de LaMnO_{3+δ}, tandis que les valeurs de T₅₀ sont plus élevées pour LaCoO₃ et LaFeO₃. Ainsi, la présence de 1%H₂O a un effet inhibiteur sur la conversion de TCE sur ces deux derniers. Ce phénomène est bien entendu dû encore à la compétition d'adsorption entre TCE et H₂O sur les sites actifs. Nos résultats sont contradictoires avec ceux de G. Sinquin et al. [22]. Ceci est peut-être à relier au fait que le groupe de Sinquin a réalisé ses tests dans des conditions différentes des nôtres: 1,3% H₂O et 3,3% O₂/ He.

Perovskite	T ₅₀	T ₅₀ (CO _x)	Vitesse spécifique* (μmol/min/g)	Vitesse intrinsèque* (μmol/min/m ²)
LaCoO ₃	400	424	3,68	0,22
LaMnO _{3+δ}	405	434	3,82	0,17
LaFeO ₃	441	448	1,73	0,079

Tableau V-21 : T₅₀, T₅₀(CO_x), vitesses spécifique et intrinsèque pour l'oxydation totale de TCE en présence de 1%H₂O.* T = 370°C

V.2.1.3. Influence de la teneur en eau sur l'activité de LaCoO₃

La figure V-40 présente les courbes de conversion de TCE et de formation de CO₂ en fonction de la température en présence de différents teneurs en H₂O sur LaCoO₃. La courbe de conversion de TCE en présence de 0,5%H₂O présente un profil similaire que celle avec 1%H₂O. En terme de T₅₀ on peut classer les catalyseurs par ordre d'activité décroissante : LaCoO₃ > LaCoO₃ (0,5%H₂O) > LaCoO₃ (1%H₂O). Lorsque le pourcentage en H₂O augmente, l'activité décroît légèrement par suite de la compétition d'adsorption entre H₂O et le TCE. Par ailleurs l'effet de l'eau sur les performances catalytiques de perovskites pour la réaction d'oxydation totale du dichloroéthane (CH₂Cl₂) (630 ppm, 3,6%O₂/He) a été étudié par Sinquin et al. [23]. Ces

auteurs ont observé un effet inhibiteur de H₂O sur l'activité des catalyseurs pour des concentrations supérieures à 1%.

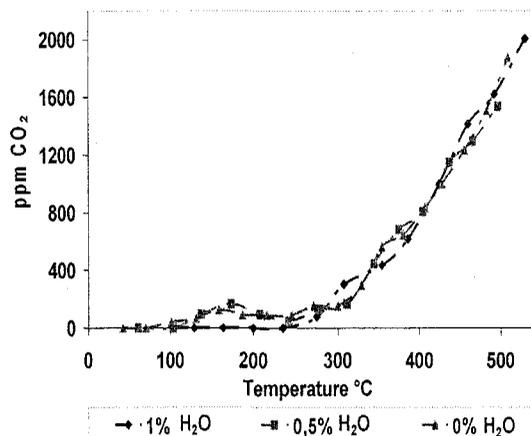
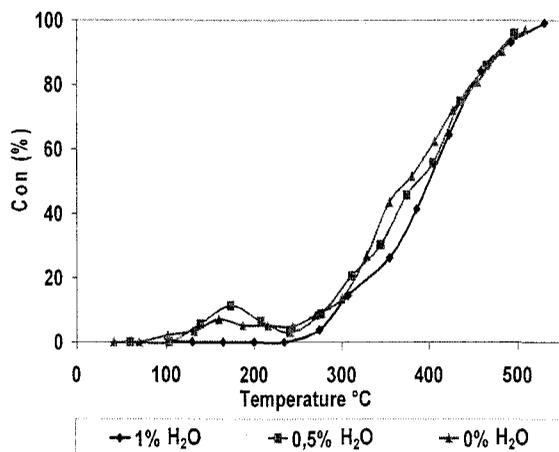


Figure V-40(a): Courbes de conversion de TCE en fonction de la température sur LaCoO₃ en présence de 0%, 0,5% et 1% H₂O.

Figure V-40(b): Production de CO₂ formé en fonction de la température sur LaCoO₃ en présence de 0%, 0,5% et 1% H₂O.

Cependant, il n'y a pratiquement pas de changement de valeurs de T₅₀(CO_x) pour les différents catalyseurs. La différence de température entre T₅₀CO_x et T₅₀ étant d'autant plus faible que la teneur en H₂O augmente est le signe d'une quantité de sous-produits de réaction plus faible. Nous reviendrons sur ce point.

% H ₂ O	T ₅₀	T ₅₀ CO _x
0	350	420
0,5	392	424
1	400	424

Tableau V-21: Valeurs de T₅₀, T₅₀ (CO_x) obtenues sur le catalyseur LaCoO en présence de différentes teneurs en eau pour la réaction d'oxydation de TCE.

V.2.2. Bilans matière

V.2.2.1. Bilan carbone

A) En absence de H₂O

La figure V-41 présente les teneurs du réactif TCE, de CO, CO₂, PCE exprimées en ppm de carbone et du carbone total en fonction de la température sur les différents catalyseurs. Généralement, on observe une légère diminution de la quantité de C total dès le début de réaction et au cours du test, celle-ci revenant à une valeur correcte en fin de test. Ce déficit en carbone pourrait être dû à un dépôt de (chloro)coke à la surface du catalyseur.

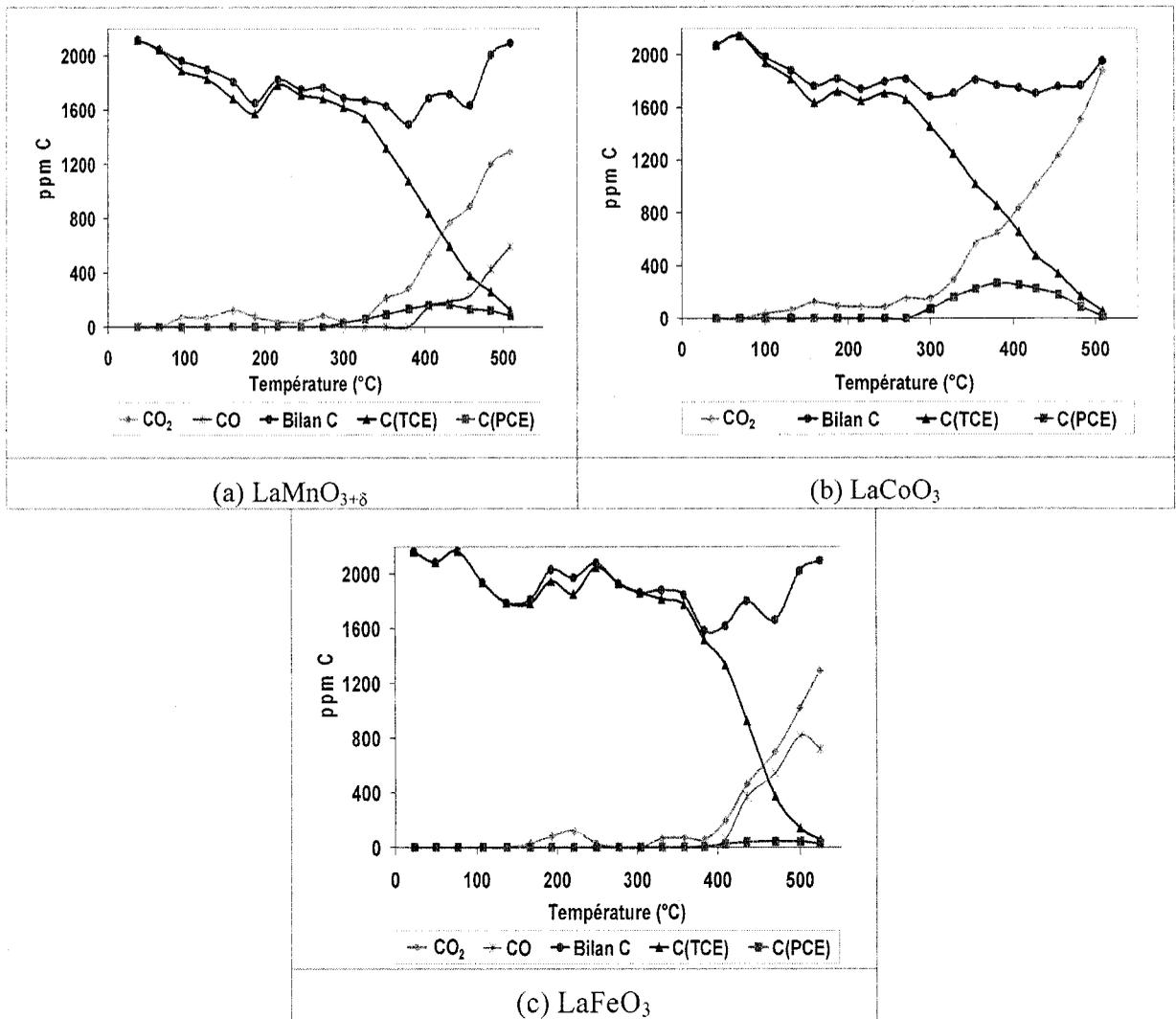


Figure V-41: Bilans carbone sur les catalyseurs (a) : $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, (b) : LaCoO_3 , (c) : LaFeO_3

Outre la formation de CO_2 on observe à des températures de l'ordre de 400°C l'apparition de CO sur les catalyseurs $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ et LaFeO_3 contrairement à LaCoO_3 dont la production maximale exprimée en ppmC est de 590 ($\text{LaMnO}_{3+\delta}$) et de 800 (LaFeO_3). De plus sur les deux catalyseurs les plus actifs on détecte vers 300°C la formation de PCE qui présente un maximum de production vers 400°C pour quasiment disparaître en fin de test, soit pour une température de l'ordre de 510°C .

B) En présence de H_2O

La figure V-42 présente l'évolution des concentrations du réactif TCE, de CO , CO_2 , PCE exprimé en ppm de carbone et du carbone total en fonction de la température sur les différents catalyseurs pour l'oxydation totale de TCE en présence de $1\%\text{H}_2\text{O}$. On observe comme précédemment une légère diminution de la quantité de C total dès le début de réaction et au cours

du test, celle-ci revenant à une valeur correcte en fin de test. Un dépôt de (chloro)coke à la surface du catalyseur pourrait à nouveau rendre compte de ce déficit en carbone. Les profils de production de CO et CO₂ sont similaires à ceux observés précédemment, par contre la formation de PCE est ici considérablement diminuée.

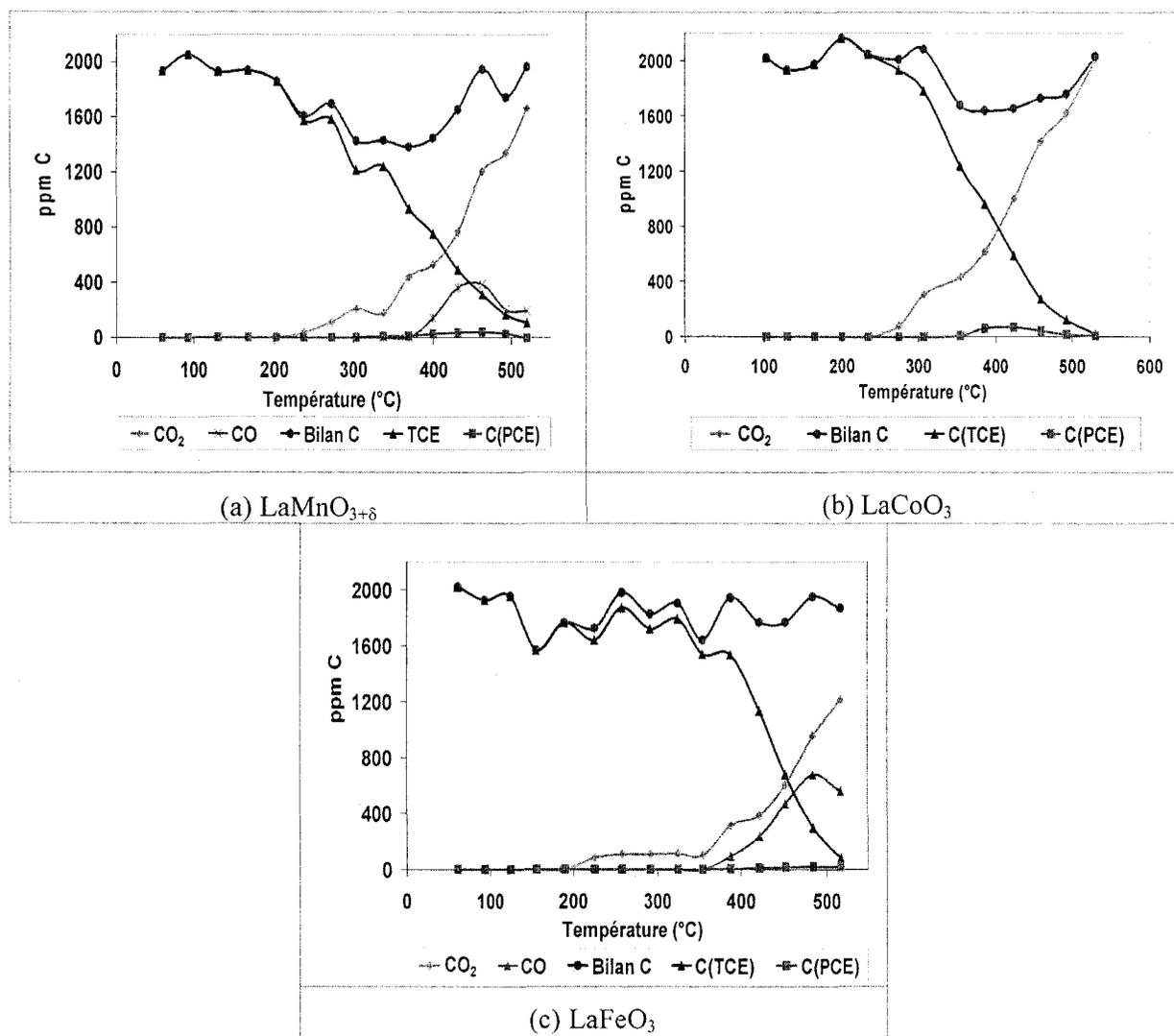


Figure V-42: Bilans carbone en présence de 1% H₂O sur LaBO₃ (B = Mn, Co, Fe).

V.2.2.2. Bilan chlore

Les bilans chlore ont été réalisés en fin de réaction à partir de la quantification de Cl₂ et HCl en fin de réaction. Les figures V-43 et V-44 présentent les graphiques en histogramme des quantités de Cl sortant exprimées en pourcentage de Cl entrant pour les deux séries de tests: en absence et en présence d'eau. La quantité de Cl est exprimée en pourcentage de la quantité théorique de Cl entrant (≈3000 ppm) normalisée à 100%. Il faut souligner que la quantité de Cl sortant ne tient pas compte du Cl restant à la surface du catalyseur.

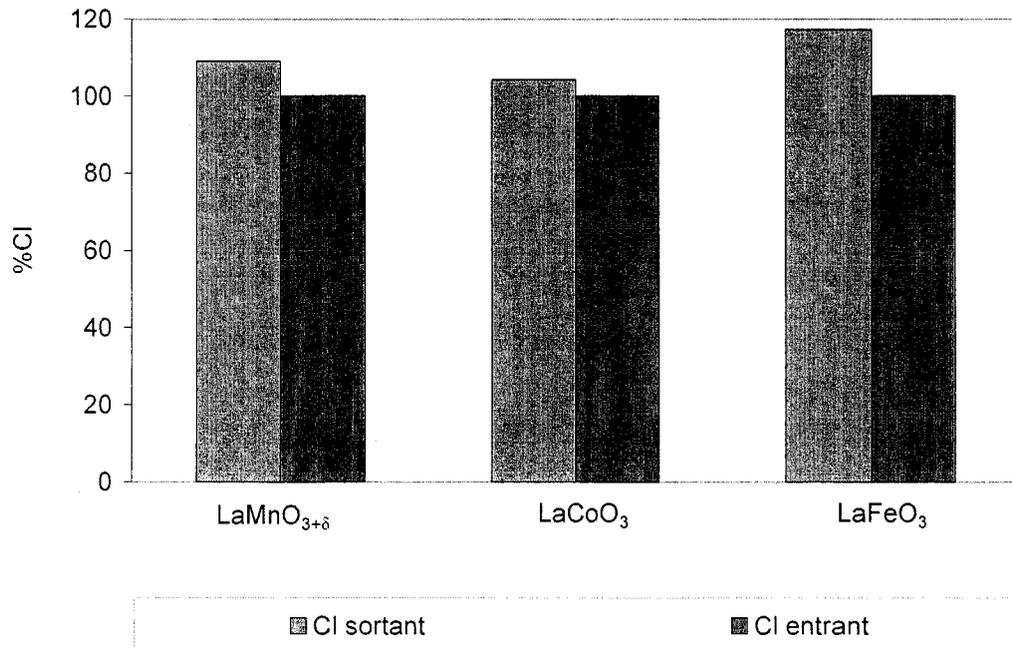


Figure V-43: Bilan chlore en absence de H₂O

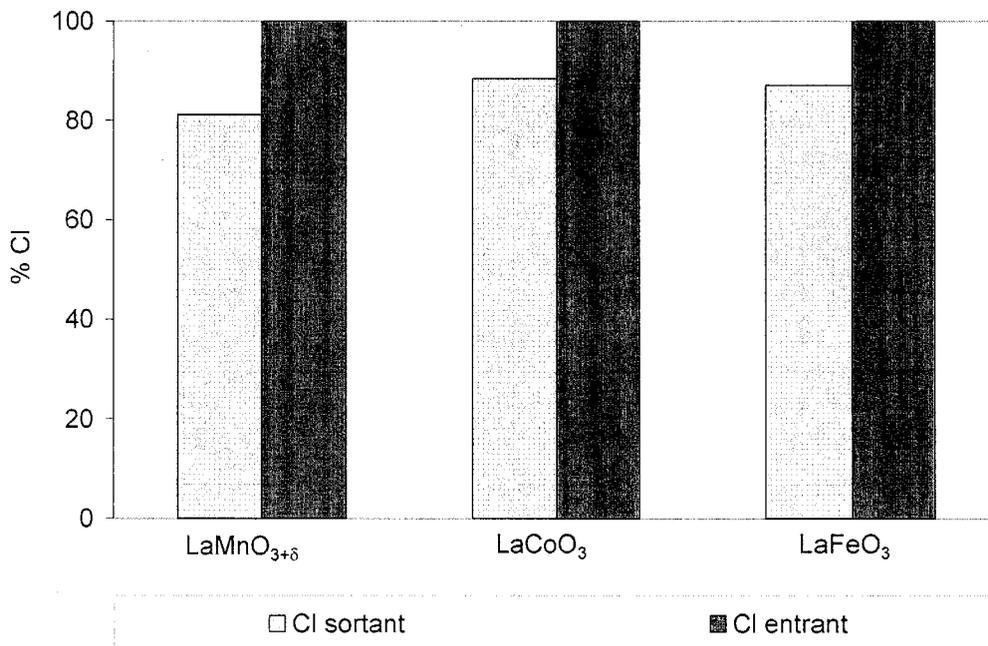


Figure V-44: Bilan chlore en présence de 1% de H₂O

En absence d'eau, les quantités de Cl sortant sont excédentaires à celles de départ. Ces bilans excédentaires en chlore laissent suggérer qu'il existe une grande incertitude sur les mesures et que le dépôt de chlore à la surface des catalyseurs est relativement faible.

Au contraire, en présence d'eau, un déficit en Cl est observé (figure V-44). Concrètement, on obtient 81%, 88% et 87% pour LaMnO_{3+δ}, LaCoO₃ et LaFeO₃. Il est difficile d'expliquer de

tels résultats du fait qu'en présence d'eau on s'attendrait à une diminution de la fixation de chlore à la surface.

V.2.2.3. Sous-produits

La figure V-45 présente la formation de PCE, seul produit organique polychloré détecté, en fonction de la température en absence et en présence de 1% H₂O. La production de PCE est beaucoup plus importante sans ajout de H₂O. On obtient des courbes en cloche avec un maximum de production de PCE compris entre 130ppm (LaCoO₃) et 20ppm (LaFeO₃) qui se déplace vers des températures d'autant plus importantes que le catalyseur est moins actif. Il s'ensuit que le PCE est détruit d'autant plus vite que le catalyseur est actif.

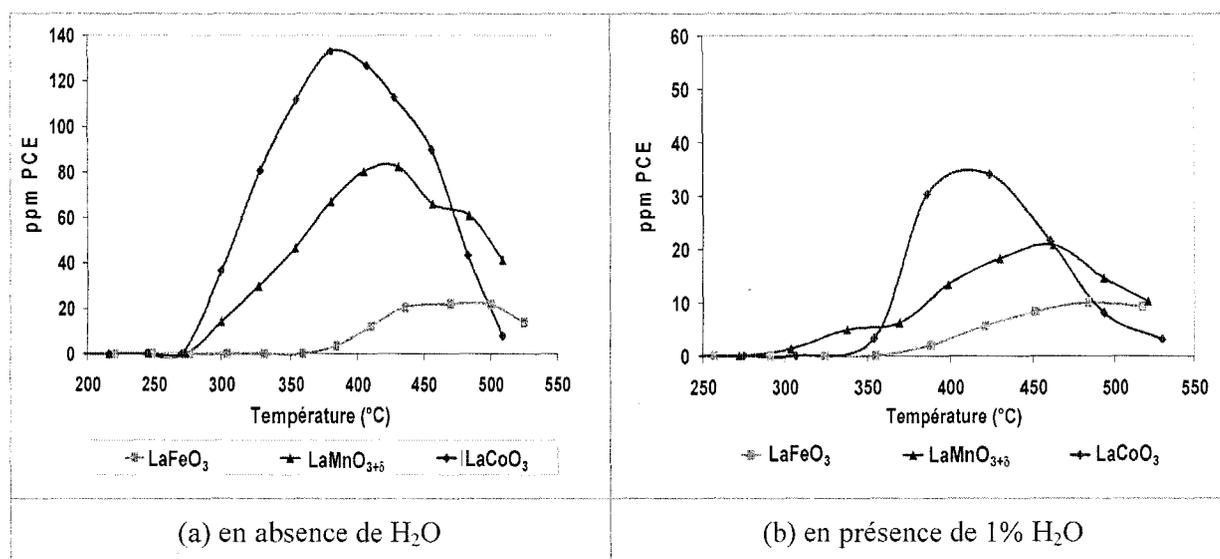


Figure V- 45: Formation de PCE en fonction de la température sur LaBO₃ (B= Co, Mn, Fe) ; (a) sans H₂O ; (b) en présence de 1% H₂O

En présence d'eau, on observe toujours les courbes de production de PCE en cloche à maximum déplacé vers les hautes températures d'autant plus que le catalyseur est peu actif. Par contre les maxima de production de PCE sont fortement diminués. Avec ou sans H₂O la quantité de PCE formée décroît toujours suivant: LaCoO₃ > LaMnO_{3+δ} > LaFeO₃.

Les quantités différentes de PCE produites sur les perovskites pourraient être expliquées par une simple argumentation basée sur des critères thermodynamiques de différence énergétique entre les liaisons B-Cl et B-O (B: Mn, Co, Fe). Dans le cas du cobalt la liaison Co-Cl (389 kJ/mol) est plus forte que celle de Co-O (368 kJ/mol) [22]. Ces deux énergies de liaison sont voisines dans le cas de manganèse: 361 kJ/mol (Mn-Cl) et 360 kJ/mol (Mn-O) [22]. Par contre la liaison Fe-Cl (329,7 ± 6,7 kJ/mol) [24] est nettement plus faible que celle de Fe-O (390,4 ± 17,2 kJ/mol) [25].

Ainsi, il est plus difficile de remplacer un atome Cl lié au Co que sur Mn et que sur Fe. Cependant, si on reprend les résultats obtenus par A. Elhachimi [20] dans l'oxydation du chlorobenzène (fig.V-46), on constate, d'une part que l'ordre des quantités décroissantes de PhCl_x est : $\text{LaMnO}_3 > \text{LaCoO}_{3+\delta} > \text{LaFeO}_3$, donc différent par rapport au TCE et d'autre part que les teneurs en PhCl_x sont assez proches d'une perovskite à une autre, ce qui nous avait conduits à supposer que l'espèce chlore impliquée dans la chloration était principalement associée au lanthane. Cependant tant de paramètres entrent en jeu dans l'importance de la chloration, par exemple, le nombre d'atomes de chlore et le rapport H/Cl dans les COV, la réactivité des COV dans les réactions de substitution électrophile, la réactivité des polychlorés en oxydation, l'activité des catalyseurs, qu'il n'est pas possible de comprendre lequel de ces facteurs l'emporte.

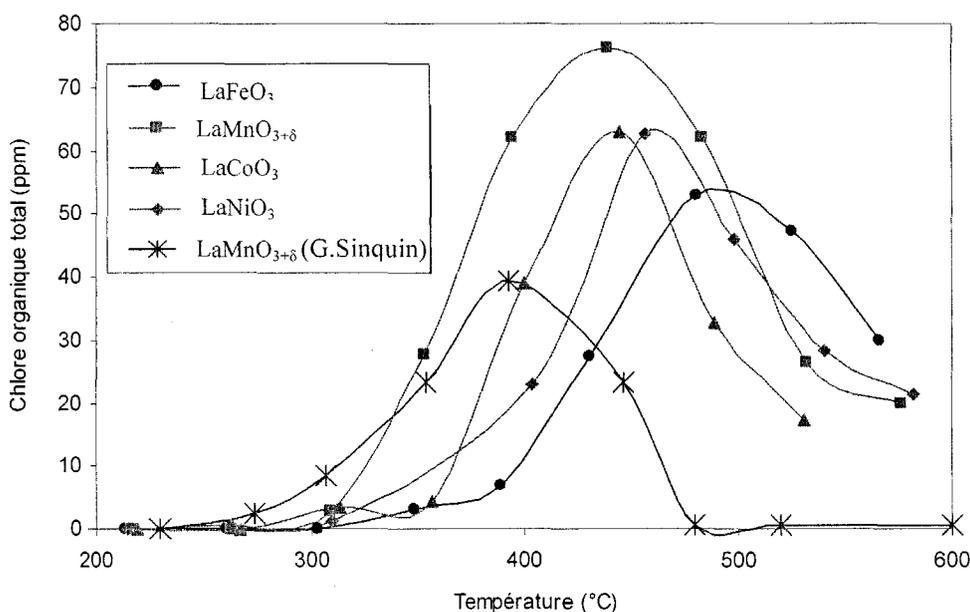


Figure V-46: Chlore organique total ($2\text{PhCl}_2 + \text{PhCl}_3$,...) en fonction de la température pour les catalyseurs LaBO_3 (B = Mn, Co, Fe, Ni), (reproduit de la thèse de A. Elhachimi)

En présence de 1% H_2O , on observe une forte diminution de PCE d'un facteur 2,7; 4 et 2 respectivement pour LaCoO_3 , $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, LaFeO_3 . Le nettoyage du Cl à la surface du catalyseur par H_2O correspond formellement à l'abstraction d'un chlore par un groupement OH et formation d'une mole de HCl (Figure V-47). L'eau, par son rôle de donneur d'hydrogène entre en compétition avec le TCE pour réagir avec les espèces chlore avec lesquelles il réagit beaucoup plus rapidement empêchant l'addition du chlore sur le TCE et donc la formation de PCE.

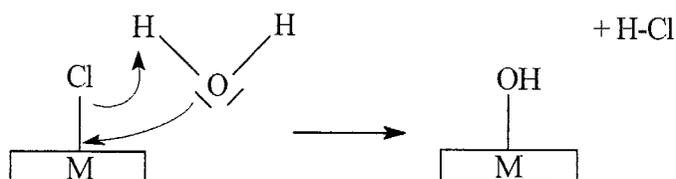


Figure V-47: Schéma de nettoyage du chlore de surface par H₂O

La figure V-48 représente la formation de PCE en présence de différentes teneurs initiales en H₂O pour l'oxydation totale de TCE sur LaCoO₃. Les ajouts de 0,5% et de 1% de H₂O diminuent la formation de PCE respectivement d'un facteur 2 et 3,8.

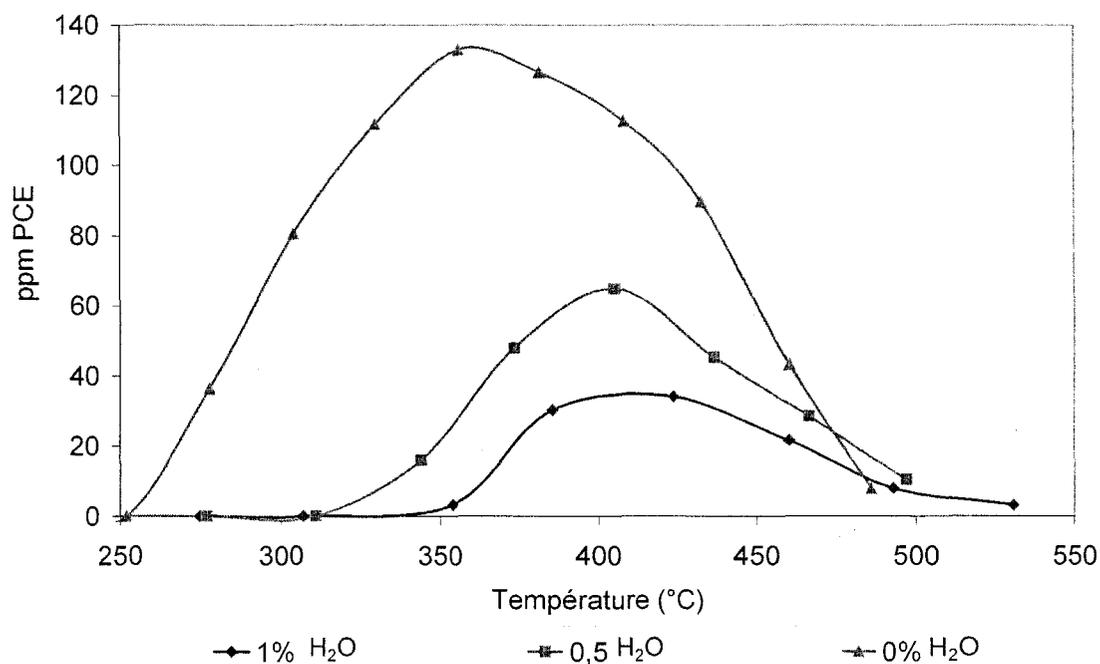


Figure V-48: Formation de PCE en fonction de la température à différentes teneurs initiales en H₂O pour la réaction d'oxydation de TCE sur LaCoO₃

V.2.3. Sélectivité des catalyseurs en HCl et en Cl₂

Les valeurs du rapport HCl/2Cl₂ (exprimé en atome de chlore) sont présentées sous forme de graphique en histogramme dans la figure V-49.

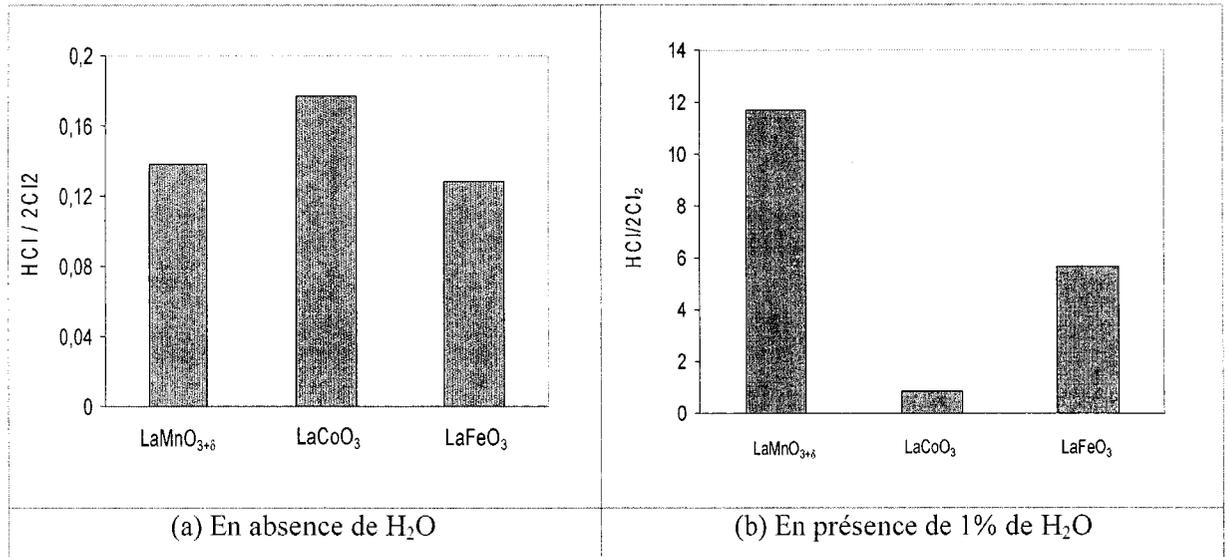


Figure V-49: Rapports atomiques HCl/2Cl₂ pour l'oxydation totale de TCE sur LaBO₃ (B= Co, Mn, Fe)

En absence de H₂O la valeur du rapport (HCl/2Cl₂) est d'environ 0,16, à comparer à celle théorique de 0,5 pour la formation de HCl et Cl₂ en quantités stoechiométriques, montrant la production prépondérante de Cl₂. Par contre l'ajout de 1% H₂O augmente significativement la valeur du rapport d'un facteur 1 (LaCoO₃), 6 (LaFeO₃) et 12 (LaMnO_{3+δ}). Les vitesses de formation de Cl₂ et de HCl semblent donc être ici affectées de manière différente suivant la nature de la perovskite.

V.2.4. Caractérisations physico-chimiques après test

Les catalyseurs ont été caractérisés par diffraction de rayons X après test catalytique en absence de H₂O (figure V-50). Les diffractogrammes RX de LaMnO_{3+δ} et LaFeO₃ sont semblables à ceux initiaux. Par contre, on observe de nouveaux pics (2θ : 31,3° ; 36,8°) sur le diagramme de DRX de LaCoO₃ qui sont caractéristiques de la phase Co₃O₄ et d'autres (2θ: 25,2°, 30,8° et 34°) de la phase LaOCl. Ainsi, LaCoO₃ n'est pas stable. Sa structure évolue au cours du test pour donner Co₃O₄ et LaOCl.

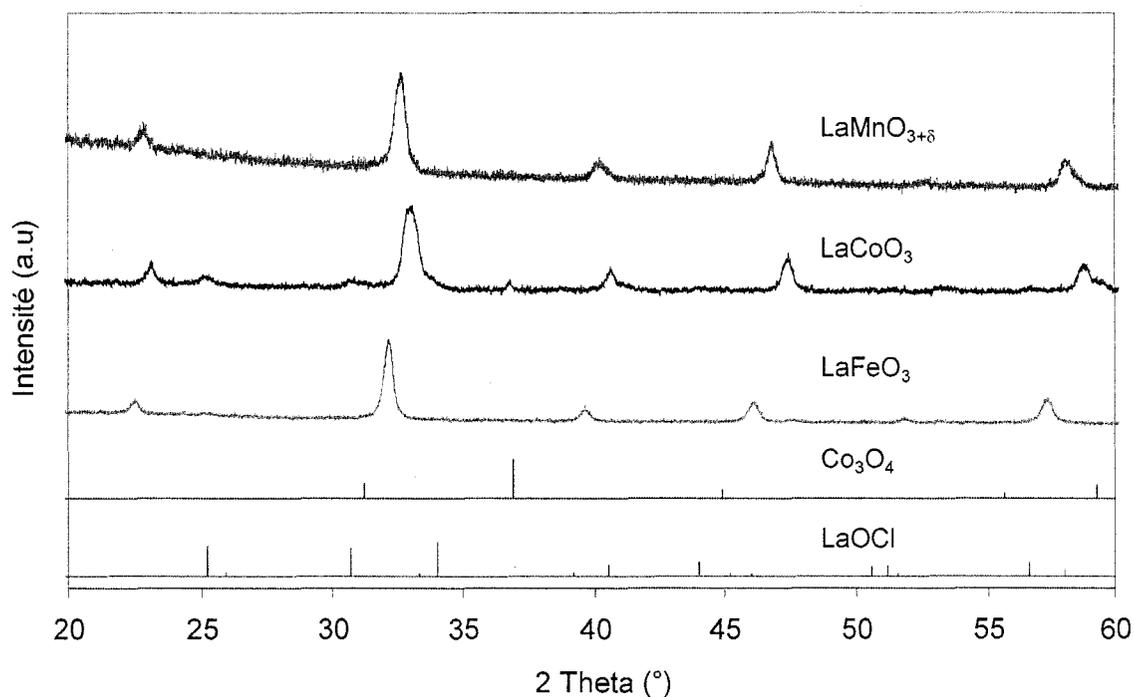


Figure V-50: Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs LaBO_3 (B : Co, Mn, Fe) après test d'oxydation totale de TCE en absence d'eau

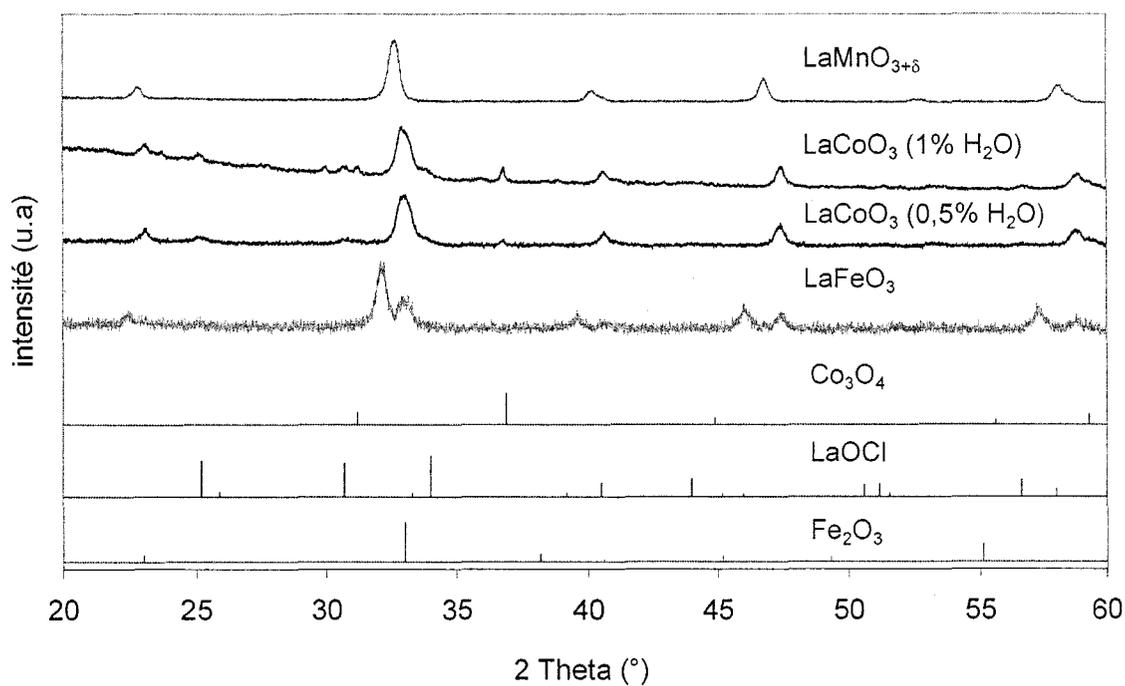


Figure V-51: Diffractogrammes RX des catalyseurs après test d'oxydation totale de TCE avec H_2O

La figure V-51 présente les diffractogrammes RX des catalyseurs après test en présence de H_2O . Le diagramme de DRX relatif à LaCoO_3 avec ajout de H_2O à 0,5% ne montre pas de raies

supplémentaires, par contre on distingue clairement les raies de diffraction des deux phases Co_3O_4 ($2\theta : 31,3^\circ ; 36,8^\circ$) et LaOCl ($2\theta : 25,2^\circ, 30,8^\circ$ et 34°) attestant de la dégradation de la perovskite comme observé précédemment sur l'échantillon testé sans H_2O . Il est remarquable que ces mêmes raies ne soient pas détectées sur l'échantillon avec $0,5\%\text{H}_2\text{O}$, ceci pourrait provenir d'un état amorphe de ses phases qui ne seraient donc pas détectées par DRX. Concernant LaFeO_3 , outre les raies de la perovskite on observe une raie de diffraction à $2\theta = 33,0^\circ$ attribuable à la phase Fe_2O_3 sans observation de la phase LaOCl habituellement présente lors de la destruction de la perovskite. Il est possible que la phase LaOCl soit amorphe ou constituée de particules très bien dispersées sur la surface de la perovskite la rendant ce faisant inobservable par DRX. L'autre hypothèse se fondant sur l'existence d'une phase amorphe de Fe_2O_3 présente initialement sur la perovskite semble a priori à rejeter car aucune phase de ce type n'a été détectée sur cet échantillon après synthèse en spectroscopie Raman.

Les mesures d'aires BET réalisées sur tous les catalyseurs usagés sont reportées dans le tableau V-23. On observe une légère diminution de l'aire spécifique sur les catalyseurs testés $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ et LaFeO_3 en présence d'eau due vraisemblablement au frittage des particules de ces solides.

Perovskite	S_{BET} (m^2/g) (avant test)	S_{BET} (m^2/g) (après test sans H_2O)	S_{BET} (m^2/g) (après test 1% H_2O)
LaCoO_3	17	17	15
$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	22	20	18
LaFeO_3	22	20	16

Tableau V-23: Surfaces spécifiques des catalyseurs LaBO_3 (B = Co, Mn, Fe) avant et après tests catalytiques

V.2.5. Comparatif des performances catalytiques des perovskites en oxydation totale du TCE, du chlorobenzène et du toluène

Nous reproduisons pour mémoire les courbes de conversion obtenues par Amal Elhachimi pour l'oxydation du chlorobenzène et du toluène.

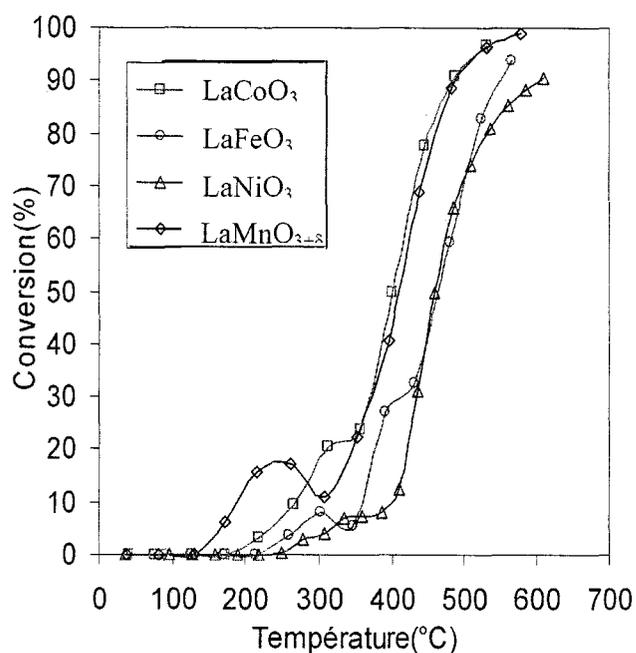


Figure V-52 * : Conversion de PhCl sur LaBO₃
 (*) : Reproduit de la thèse de A. Elhachimi

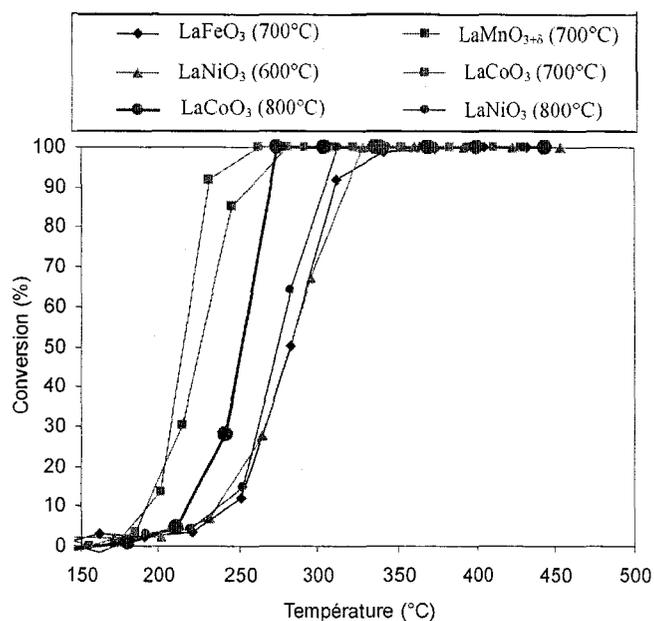


Figure V-53 * : Conversion du toluène sur LaBO₃



Les principales caractéristiques des perovskites utilisées pour les différents tests et les performances de celles-ci en oxydation du chlorobenzène, TCE, et du toluène sont résumées dans les tableaux V-24 et V-25.

COV	PhCl		TCE		Toluène	
F _{COV} (μmol/min)	4,918		5,567		4,464	
ppmv COV	1000		1000		1000	
masse cat./g	0,5		0,5		0,2	
Catalyseurs	S _{BET} (m ² /g)	T _{calc} (°C)-Durée (h)	S _{BET} (m ² /g)	T _{calc} (°C)-Durée (h)	S _{BET} (m ² /g)	T _{calc} (°C)-Durée (h)
LaCoO ₃	5	800-5	17	600-8	5	700-800
LaMnO _{3+δ}	16	700-5	22	700-8	16	700
LaFeO ₃	7	700-5	22	600-8	7	800

Tableau V-24: Récapitulatif des caractéristiques des perovskites testées pour les différents COVs

Catalyseurs	<i>LaMnO_{3+δ}</i>			<i>LaCoO₃</i>			<i>LaFeO₃</i>		
	<i>TCE</i>	<i>PhCl</i>	<i>Tol</i>	<i>TCE</i>	<i>PhCl</i>	<i>Tol</i>	<i>TCE</i>	<i>PhCl</i>	<i>Tol</i>
T ₅₀ (°C)	406	401	226	350	396	248	433	464	282
T ₅₀ (COx) (°C)	440	441	226	420	422	248	449	478	282
V _s (μmol/min/g) *	2,86*	4,33**	--	5,57*	4,91**	--	0,57*	2,85**	--
V _i (μmol/min/m ²) *	0,13*	0,27**	--	0,33*	0,98**	--	0,025*	0,41**	--
O ₂ (μmol/g)	46,2 ^a	152 ^b	--	85,1 ^a	61 ^b	--	21,7 ^a	41 ^b	--
O ₂ (μmol/m ²)	2 ^a	38 ^b	38	5 ^a	33 ^b	33	1 ^a	13 ^b	13
S _{BET} (m ² /g)	22	16	16	17	5	5	21	7	7
Production maximale de sous- produit(s) PhCl _x et PCE en ppm Cl	82	76	--	133	62	--	22	53	--

Tableau V-25: Récapitulatif des tests sur perovskite (*: T = 400°C (PhCl) ; **: T = 370°C (TCE) ;

^a: T = 25°C-550°C (thèse de A Elhachimi, tableau III-17);

^b: T = 25°C-600°C (thèse de A. Elhachimi, tableau III-11))

L'activité des catalyseurs estimée à partir de la valeur de T₅₀ pour les différentes réactions d'oxydation totale de COV décroît selon les séquences suivantes (entre parenthèses est donnée la température de calcination du précurseur de la pérovskite exprimée en °C):

TCE : LaCoO₃ (600) >> LaMnO₃ (700) > LaFeO₃ (600)

PhCl : LaCoO₃ (800) ≈ LaMnO₃ (700) > LaFeO₃ (700)

Toluène : LaCoO₃ (700) ≈ LaMnO₃ (700) > LaCoO₃ (800) > LaFeO₃ (700)

Nous excluons dans ce comparatif LaNiO₃ qui est trop instable dans les conditions de réaction. Si l'on ne considère dans un premier temps que la nature des COV testés, par réactivité décroissante (basée sur la valeur de T₅₀) sur les catalyseurs perovskites, le toluène est beaucoup plus réactif que les COV chloré. Concernant la réactivité du chlorobenzène et du trichloroéthylène celle-ci est différente selon la nature du cation B.

Le toluène est donc beaucoup plus réactif que les dérivés chlorés attestant que la présence de chlore(s) dans le COV ralentit significativement les processus d'oxydation.

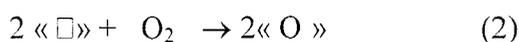
Bien que les températures de calcination différentes du précurseur de LaCoO_3 rendent les comparaisons d'activité plus difficiles, on peut néanmoins classer raisonnablement les perovskites vis-à-vis des deux molécules chlorées étudiées par activité décroissante: $\text{LaCoO}_3 > \text{LaMnO}_{3+\delta} > \text{LaFeO}_3$.

Un deuxième point à soulever passe par l'explication des profils de conversion-température des catalyseurs à basses températures dans le cas des dérivés chlorés. Ainsi si les courbes de conversion en fonction de la température présentent une allure sigmoïde pour l'oxydation totale du toluène, on détecte une conversion des COV chlorés à relativement basses températures qui évolue en passant par un maximum de conversion ou en présentant un palier en montée de température avant d'augmenter ensuite beaucoup plus rapidement en fonction de la température. En se basant sur la température de début de conversion par valeur croissante, les catalyseurs se classent comme suit :

TCE : $\text{LaCoO}_3 (600) \approx \text{LaMnO}_3 (700) > \text{LaFeO}_3 (600)$

PhCl : $\text{LaMnO}_3 (700) > \text{LaCoO}_3 (800) > \text{LaFeO}_3 (700)$

Si l'on considère que la conversion de LaCoO_3 est maximisée vis-à-vis de celle de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ du fait d'une température de calcination du précurseur plus basse pour la réaction d'oxydation de TCE, on en conclue que $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ apparaît plus actif que LaCoO_3 à basse température. Il est à remarquer que cette conversion à basse température corrèle avec le début de production d'oxygène et la quantification de la quantité de O_2 désorbée sur les catalyseurs. Les résultats obtenus au cours de ce travail confirment ceux obtenus précédemment qui nous avaient permis de proposer le schéma réactionnel d'oxydation des COV sur les perovskites constitué de deux étapes [20] :



- dans la première étape les entités B^{3+}O_x (ou B^{4+}O_x) fournissent un oxygène actif de réseau pour oxyder le chlorobenzène et le trichloroethylene pour se transformer en entités B^{2+}O_x (ou B^{3+}O_x).

- dans la deuxième étape les entités B^{2+}O_x sont réoxydées par l'oxygène provenant de l'effluent gazeux

Ce schéma réactionnel implique donc l'existence d'un couple redox du cation B que la structure perovskite peut accommoder, celui-ci pouvant être $\text{B}^{3+}/\text{B}^{2+}$ ($\text{B} = \text{Co}$) voire $\text{B}^{4+}/\text{B}^{3+}$ ($\text{B} =$

Mn). Il souligne aussi le fait que la vitesse de réoxydation de la perovskite partiellement réduite puisse jouer un rôle dans l'activité des catalyseurs.

Ce simple schéma réactionnel couplé aux différents résultats de caractérisations physico-chimiques permet de rendre compte de la réactivité des trois perovskites vis-à-vis de l'oxydation totale des différents COV.

(i) *A basse température l'activité est d'autant plus importante que la quantité d'oxygènes mobiles disponible dans cette gamme de température est grande.*

Par voie de conséquence, la quantité d'oxygène disponible est le paramètre clef, l'étape de réduction du cation B (1) étant l'étape cinétiquement déterminante.

(ii) *Après le minimum d'activité, LaCoO_3 devient plus actif que $\text{LaMnO}_{3+\delta}$*

On considère maintenant que la deuxième étape du processus devient cinétiquement déterminante ce qui implique que la vitesse de réoxydation des lacunes d'oxygène soit plus rapide sur LaCoO_3 que sur $\text{LaMnO}_{3+\delta}$.

Nous avons discuté plus haut sur les sélectivités en polychlorés. Nous nous bornerons ici à signaler, que, la quantité de PCE formé en absence d'eau est du même ordre de grandeur que celle des polychlorobenzènes sur LaCoO_3 et LaMnO_3 or avec le TCE il y a trois fois plus de chlore et cinq fois moins d'hydrogène dans le mélange réactionnel qu'avec le chlorobenzène, par conséquent la formation de PCE doit être bien plus lente que celle des PhCl_x , ce qui serait en accord avec une chloration électrophile, comme on en discuté plus haut.

V.3. Comparatif des performances des catalyseurs au palladium déposé sur oxydes nanostructurés et des perovskites en oxydation des COV

Nous avons résumé les résultats obtenus en oxydation totale de TCE, du chlorobenzène et du toluène dans ce travail et dans la thèse d'Amal Elhachimi sur les catalyseurs Pd sur oxydes nanostructurés et sur les perovskites dans les tableaux V-25, V-26.

Catalyseurs	<i>Pd/Ti-Ref</i>			<i>Pd/Ti4</i>			<i>Pd/Ti6</i>		
	<i>TCE</i>	<i>PhCl</i>	<i>Tol.</i>	<i>TCE</i>	<i>PhCl</i>	<i>Tol.</i>	<i>TCE</i>	<i>PhCl</i>	<i>Tol.</i>
T ₅₀ (°C)	309	296	178	305	276	166	--	306	174
T ₅₀ (COx) (°C)	314	286	--	306	296	--	--	324	--
D _{Pd} (%)	14	14	14	50	50	50	--	38	38
D _{Pd} (nm)	8,4	8,4	8,4	2,2	2,2	2,2	--	2,9	2,9
S _{BET} (m ² /g)	177	177	134	228	188	173	--	65	49
d _{pore} (nm)	--	--	--	2,9	2,9	2,9	--	3,6	3,6
NH ₃ (μmol/g)	--	--	--	658	658	658	--	--	--
Maximum (PhClx), PCE en ppm Cl	12	1000	--	6	580	--	--	660	--
T _f (°C)	471	562	278	455	549	278	--	564	278

 Tableau V-25: Récapitulatif des paramètres concernant les tests sur catalyseurs Pd/TiO₂

Catalyseur	Pd/Zr-Ref			Pd/Zr4			Pd/Zr6			Pd/TiZr4			Pd/TiZr6		
	<i>TCE</i>	<i>PhCl</i>	<i>Tol.</i>												
T ₅₀ (°C)	385		193	349	314	240	323	346	168	249	284	231	242	304	173
T ₅₀ (COx) (°C)	401		---	358	324	---	342	351	---	240	287	---	215	292	---
D _{Pd} (%)	30		38	64	64	64	40	40	40	42	42	42	36	36	36
d _{Pd} (nm)	3,7		3,7	1,7	1,7	1,7	2,8	2,8	2,8	2,7	2,7	2,7	3,0	3,0	3,0
S _{BET} (m ² /g)	44		90	142	156	150	96	96	100	448	448	386	364	364	377
d _{pore} (nm)	---		---	<2	<2	1,2	<2	<2	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
NH ₃ (μmol/g)	---		---	577	577		---	---	---	756	756		---	---	
Maximum (PhClx), PCE (ppm Cl)	19			19	369		13	391		4	235		3	436	
T _f (°C)	533		269	538	393	340	557	584	285	456	541	277	442	527	277

 Tableau V-26: Récapitulatif des paramètres concernant les tests sur catalyseurs Pd/ZrO₂ et Pd/TiO₂-ZrO₂.

D'après ces tableaux on peut proposer le classement général suivant pour les activités en oxydation des trois COV :

TCE (+ 1% H₂O)

Pd/TiZr6>Pd/TiZr4>Pd/Ti4>Pd/Ti-Ref>Pd/Zr6>Pd/Zr4> Pd/Zr-Ref >LaCoO₃>LaMnO₃>LaFeO₃
 242°C 249°C 305°C 309°C 323°C 349°C 385°C 400°C 405°C 441°C

PhCl

Pd/Ti>Pd/Ti4>Pd/TiZr4>Pd/Ti-Ref>Pd/TiZr6≈Pd/Ti6>Pd/Zr4≈Pd/Zr6 >LaCoO₃>
 271°C 276°C 284°C 296°C 304°C 306°C 314°C 346°C 396°C
 LaMnO₃>LaFeO₃
 401°C 464°C

Toluène

Pd/Ti4>Pd/Zr6>Pd/TiZr6≈Pd/Ti6>Pd/Ti-Ref>Pd/Zr-Ref>LaMnO₃>Pd/Zr4>LaCoO₃>LaFeO₃
 165°C 168°C 173°C 175°C 181°C 193°C 226°C 240°C 248°C 282°C

On constate que, d'une façon générale les catalyseurs à base de palladium sont plus actifs que les perovskites ce qui est normal puisqu'en général les métaux précieux sont plus actifs que les oxydes. Cependant les perovskites ne sont pas beaucoup moins actives que les catalyseurs au palladium les moins actifs. LaCoO₃ pour l'oxydation de TCE et LaMnO_{3+δ} pour celle du toluène sont même plus actifs que certains Pd/Zr. Le dépôt de palladium sur les perovskites améliore considérablement l'activité comme le montre le tableau suivant qui reprend des résultats de la thèse de A.Elhachimi [20].

Catalyseurs	Pd/LaMnO _{3+δ}		Pd/LaCoO ₃		Pd/LaFeO ₃	
	Tol.	PhCl	Tol.	PhCl	Tol.	PhCl
T ₅₀ (°C)	217	243	223	360	185	270
T ₅₀ (COx) (°C)		366		400		318
D _{Pd} (%)		7		14		19
D _{Pd} (nm)		16		8		1,2
S _{BET} (m ² /g)		16		5		6

Comme on l'a déjà signalé le toluène est beaucoup plus réactif que les deux COV chlorés, la présence de chlore réduit donc considérablement la réactivité des molécules. Les catalyseurs Pd/perovskites sont parmi les plus actifs. Pour l'oxydation du chlorobenzène les catalyseurs

déposés sur $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ et LaFeO_3 sont les plus actifs de tous les catalyseurs au palladium, bien que la dispersion du palladium soit bien plus faible que sur les autres catalyseurs étant donné les faibles aires spécifiques des perovskites. Ceci est en bon accord avec l'oxydation via les espèces oxygènes actifs, celles-ci étant plus nombreuses sur les perovskites. Curieusement, Pd/LaCoO_3 a une très faible activité, ceci est peut-être dû à un problème dans la préparation du catalyseur ou à une recharge des lacunes d'oxygène plus lente à basse température. Dans l'oxydation du toluène, Pd sur les perovskites sont de bons catalyseurs, cependant, ce ne sont pas les meilleurs, ceci provient sans doute de la faible dispersion du métal.

Tous les catalyseurs présentent une bonne sélectivité en oxydation du TCE avec formation de très faibles teneurs en PCE, celles-ci sont un peu plus élevées sur les perovskites, mais restent toujours assez faibles. La formation de polychlorés est beaucoup plus importante dans l'oxydation du chlorobenzène, néanmoins ceci n'est pas vraiment un handicap à l'utilisation de ces catalyseurs, car les polychlorés sont à leur tour oxydés lorsque la conversion est suffisamment élevée et disparaissent presque totalement.

Globalement le catalyseur Pd/TiZr4 semble le meilleur catalyseur aussi bien sur le plan de l'activité en oxydation totale du TCE, du chlorobenzène et, sans doute du toluène (il n'a pas été testé en oxydation du toluène, mais Pd/TiZr6 ayant une bonne activité, Pd/TiZr4 est probablement très actif), que la sélectivité, les teneurs en polychlorés étant les plus faibles sur ce catalyseur. Les Pd sur perovskites qui n'ont jusqu'à présent été testés qu'avec le toluène et PhCl sont également de très bons catalyseurs, et même meilleurs que Pd/TiZr4 dans certains cas, Ils ont aussi l'avantage de produire nettement moins de PhCl_x . Il reste néanmoins à confirmer leurs bonnes performances en oxydation du TCE.

Conclusion

Les tests catalytiques portant sur l'oxydation totale de TCE ont été réalisés sur les catalyseurs à base de palladium sur supports oxydes hiérarchisés et oxydes classiques et sur perovskites de type LaBO_3 ($B = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$).

Comme précédemment les catalyseurs de Pd à supports hiérarchisés apparaissent plus actifs que ceux au Pd supporté sur supports à porosité non contrôlée. Par ordre d'activité décroissante en se basant sur la valeur de T_{50} , on obtient: $\text{Pd/TiO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{Pd/TiO}_2 > \text{Pd/ZrO}_2$. A nouveau les catalyseurs à base de ZrO_2 sont les catalyseurs les moins actifs. Par contre, concernant les deux autres familles de catalyseurs, on note une permutation en terme d'activité pour l'oxydation totale de TCE et de PhCl, en effet les catalyseurs Pd/TiO_2 sont plus actifs pour la destruction de PhCl et les catalyseurs $\text{Pd/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sont plus actifs pour l'oxydation totale de TCE. Un mode d'adsorption différent de ces deux molécules à la surface du catalyseurs faisant appel à des interactions Cl de la molécule - acide de Lewis de surface différentes pourrait rendre compte d'une telle différence. En terme de sélectivité, à 100% de conversion, tous les catalyseurs sont très sélectifs en HCl (90-98%) et CO_2 est le seul produit oxygéné observé. On observe ici uniquement le perchloroéthylène comme sous-produit organique issu de la chloration de TCE. Il est remarquable que la quantité de sous-produit polychloré est très faible vis-vis de celle obtenue sur ces mêmes catalyseurs pour l'oxydation du chlorobenzène. Un mécanisme de chloration par un mécanisme de substitution électrophile permet de rendre compte de cette disparité. En effet par son caractère inductif électroattracteur, le chlore joue un rôle désactivant pour la réaction électrophile et la vitesse de réaction sera d'autant plus lente que le nombre d'atomes de chlore initialement sur la molécule à traiter sera important. Il est à noter que l'échantillon Pd/TiZr6 se caractérise par une très bonne sélectivité en HCl. Des essais de stabilité sous flux réactif à de fortes conversions ($\approx 98\%$) pendant 120heures suivi d'une régénération du catalyseur montrent des performances identiques pour les catalyseurs Pd/TiZr4 et Pd/TiZr6 montrant ce faisant que les deux catalyseurs après régénération semblent avoir un même état de surface. Les caractérisations de surface après test montre un accroissement de la cristallinité des échantillons pour les catalyseurs Pd/TiO_2 et Pd/ZrO_2 alors que la structure amorphe est préservée sur les échantillons à oxydes binaires.

Les perovskites ont été aussi étudiées pour la réaction en absence et présence de H_2O . En terme de T_{50} on peut classer les catalyseurs par ordre décroissant : $\text{LaCoO}_3 > \text{LaMnO}_3 > \text{LaFeO}_3$. CO_2 est le seul produit carboné oxygéné dans le cas de LaCoO_3 tandis que CO est détecté sur les deux autres perovskites. On observe la formation de PCE et de Cl_2 . Lorsque l'on ajoute H_2O dans le milieu réactionnel le rapport HCl/Cl_2 diminue fortement ainsi que la formation de

PCE et ceci tout particulièrement sur $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Il a été montré ici une bonne relation entre la mobilité de l'oxygène et l'activité. $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ est le seul catalyseur dont la structure reste stable sans ou en présence de H_2O dans le mélange réactionnel.

Références bibliographiques

- [1] H. Windawi and Z. C. Zhang, *Catal. Today* 30 (1996) 99
- [2] A. I. Dalton, S. Sircar, *U. S. Patent 4,346,019*, August 24 (1982)
- [3] B. Mendyka, J. D. Rutkowski, *Environ. Prot. Eng.*, 10 (1984) 5
- [4] B. Mendyka, A. Musialik-Piotrowska, K. Syczewska, *Catal. Today* 11 (1992) 597
- [5] L. P. Haack, K. Otto, *Catal. Letters*, 34 (1995) 31
- [6] R. F. Hicks, H. Qi, M. L. Young, R. G. Lee, *J. Catal.* 122 (1990) 280
- [7] W. M. Mullins, B. L. Averbrach, *Surf. Sci.* 206 (1988) 29.
- [8] D.A. Stephenson, N. J. Binkowski, *J. Non Cryst. Solids* 22 (1976) 399
- [9] D. Briggs, M. P. Seah (Eds), *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron*
- [10] B. M. Reddy, I. Ganesh, E. P. Reddy, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1769.
- [11] K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka and M. Niwa, *Appl. Catal. B* 44 (2003) 325
- [12] J. Völter, G. Lietz, H. Spindler and H. Lieske, *J. Catal.* 104 (87) 375
- [13] R. López-Fonseca, J. I. Gutiérrez-Ortiz, M. A. Gutiérrez-Ortiz and J. R. González-Velasco, *Catal. Today* 107 (2005) 200
- [14] J. R. González-Velasco, A. Aranzabal, R. López-Fonseca, R. Ferret and J. A. González-Marcos, *Appl. Catal. B* 24 (2003) 33
- [15] R. López-Fonseca, J. I. Gutiérrez-Ortiz and J. R. González-Velasco, *Appl. Catal. A* 271 (2004) 39
- [16] A. Aranzabal, J. L. Ayastuy-Arizti, J. A. Gonzalez-Macros, J. R. Gonzalez-Velasco, *J. Catal.* 214 (2003) 130
- [17] Manon M. R. Feijen-Jeurissen, Jelle J. Jorna, B. E. Nieuwenhuys, G. Siquin, C. Petit, J.-P. Hindermann, *Catal. Today* 54 (1999) 65.
- [18] K. Foger, H. Jaeger, *J. Catal.* 92 (1985) 64
- [19] G. Lietz, H. Lieske, H. Spindler, W. Hanke and J. Völter, *J. Catal.* 81 (1983) 17
- [20] *Thèse d'Amal Elhachimi*, Université des Sciences et Technologies de Lille (12/2005)
- [21] H. M. Zhang, Y. Shimizu, Y. Teraoka, N. Miura and N. Yamazoe, *J. Catal.* 121 (1990) 432
- [22] G. Siquin, J. P. Hindermann, C. Petit and A. Kiennemann, *Catal. Today* 54 (1999) 107
- [23] G. Siquin, C. Petit, S. Libs, J. P. Hindermann and A. Kiennemann, *Appl. Catal.* 27 (2000) 105
- [24] *Hand book of chemistry and physics*, D. R. LIDE, Editor in Chief, 84th EDITION (2003-2004)
- [25] G. Siquin, C. Petit, J. P. Hindermann and A. Kiennemann, *Catal. Today* 70 (2001) 183
- [26] A. Vantomme, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *New J. Chem.*, 28 (2004) 10

Conclusion générale

Conclusion générale

Les nouveaux supports à porosités hiérarchisées ZrO_2 , TiO_2 , TiO_2-ZrO_2 , ont été synthétisés et parfaitement caractérisés au laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de Namur par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET) ainsi que par DRX et isothermes d'adsorption et de désorption.

Ces trois supports développent respectivement des aires spécifiques de $463\text{m}^2/\text{g}$, $222\text{m}^2/\text{g}$ et $542\text{m}^2/\text{g}$ respectivement pour ZrO_2 , TiO_2 , TiO_2-ZrO_2 . Il a été montré que les particules de ZrO_2 présentent des rangées régulières de canaux macroporeux de diamètre allant de 400 à 600nm. Les parois des macropores sont constituées de particules dont l'assemblage résulte dans le développement d'une mésoporosité à forme « wormlike ». De plus ces particules présentent une microporosité. De même le composé binaire TiO_2-ZrO_2 développe une structuration poreuse similaire. L'oxyde de titane présente quand à lui des particules de 1 et 10 μ à morphologie multiples. La macroporosité est ici développée par l'espace laissé entre les différentes particules ; on observe aussi par microscopie à transmission la présence d'un assemblage « wormlike » de mésopores sur chaque particule d'oxyde de titane ainsi que des micropores relativement bien distribués dans le matériau. Les distributions de la taille de pores montrent des distributions étroites avec aux maximums de distribution des diamètres 1,2nm, 2,2nm et 1,8nm pour ZrO_2 , TiO_2 , TiO_2-ZrO_2 . Les matériaux présentent tous un caractère faiblement cristallisé par DRX voir amorphe pour TiO_2-ZrO_2 . On note la présence de la phase tétragonale pour ZrO_2 et de la phase anatase pour TiO_2 .

La stabilisation thermique des supports respectivement à 400 et 600°C entraîne une diminution progressive des surfaces spécifiques des matériaux dont l'ampleur est plus importante pour les supports ZrO_2 et TiO_2 sans entraîner de modifications significative au niveau des maximums de la distribution poreuse des particules quel que soit le support. Par DRX on note une amélioration de la cristallinité des phases ZrO_2 -Tétragonale et TiO_2 -anatase. Par contre TiO_2-ZrO_2 reste pratiquement amorphe quelle que soit la température de calcination considérée en accord avec la littérature qui montre que l'ajout de Ti à Zr entraîne un retard à la cristallisation.

La dispersion du palladium à 0,5% de palladium en masse a été réalisée par la méthode d'imprégnation en excès à partir d'une solution aqueuse de nitrate de palladium. On observe des diminutions de l'aire spécifique significatives après imprégnation de palladium excepté pour l'échantillon Pd/Zr6 avec rétention des maximums de tailles de particules pour les catalyseurs. La dispersion de palladium obtenue par chimisorption de H_2 montre que le

palladium est relativement bien dispersé avec des dispersions comprises entre 36% et 64%. La réductibilité des particules d'oxydes de palladium a été effectuée et montre que celles-ci se réduisent à relativement basses températures. L'acidité des supports stabilisé à 400°C a été estimée à partir de la quantité d'ammoniac désorbée entre la température ambiante et 400°C. On obtient la séquence suivant par acidité décroissante : $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2$, séquence conservée sur les catalyseurs au palladium.

Les perovskites LaBO_3 (B=Mn, Co, Fe) ont été synthétisées par deux méthodes : citrate et Pechini. La première a été retenue, la température de calcination des précurseurs a été optimisée à partir des mesures ATG. On obtient des matériaux avec des raies spécifiques proches de 20 m²/g. Les études de TPD-O₂ ont montré la présence d'une quantité importante d'oxygène mobile (à T < 500°C) qui décroît suivant la séquence : $\text{LaCoO}_3 > \text{LaMnO}_{3+\delta} > \text{LaFeO}_3$.

Les catalyseurs à base de palladium supporté sur les supports ZrO_2 , TiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ à porosité contrôlée, calcinés à 400°C et 600°C, ont été testés pour la réaction d'oxydation totale de PhCl. Leurs performances catalytiques ont été comparées à celles d'un catalyseur Pd/TiO₂ dont le support d'origine commerciale a été stabilisé à 500°C. En terme d'activité basée sur la mesure de la valeur de T₅₀ il s'avère que globalement les catalyseurs au Pd dispersé sur supports à porosité hiérarchisée sont plus actifs que le catalyseur au palladium supporté sur support commercial. Des tentatives pour corrélérer l'activité des catalyseurs avec les paramètres tels que l'aire spécifique, la dispersion du palladium et l'acidité du support ont été menées. On observe tout d'abord que les catalyseurs présentant les plus grandes aires spécifiques, soient Pd/TiZr4 et Pd/TiZr6, ne sont pas les catalyseurs les plus actifs. Une étude plus fine de l'influence de l'aire spécifique sur la valeur de T₅₀ a montrée que pour une famille de supports donnée l'activité augmente avec l'aire spécifique. Ceci n'est par contre pas vérifié lorsque l'on considère tous les catalyseurs. L'activité est par contre dépendante de la nature du support en accord avec la séquence d'activité décroissante: $\text{Pd/TiX} > \text{Pd/TiZrX} > \text{Pd/ZrX}$. Il est possible que l'acidité du support ait une influence importante sur l'activité du Pd en oxydation totale de COV. Il faut remarquer que le support peut intervenir également dans la réaction catalytique par l'intervention d'espèces oxygène actives dans l'(les) étape(s) d'oxydation comme nous l'avons déjà mentionné auparavant. Or, il est bien connu que TiO₂ peut être partiellement réduit ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) à des températures inférieures à 500°C (SMSI) - ce qui montre la présence d'espèces oxygène mobiles- alors que ZrO₂ ne se réduit pas

facilement. La meilleure activité des Pd/Ti pourrait donc être due à une synergie entre le Pd et TiO₂.

À côté des produits attendus de la réaction tels CO₂, HCl et H₂O on observe la production de polychlorobenzènes PhCl_x (x=2-6) et de Cl₂ sur tous les catalyseurs. La quantité de PhCl_x de l'ordre de 400-600 ppm présente un maximum de production vers 350-400°C. La formation de ces polychlorés suivant un mécanisme de réactions successives par substitution électrophile aromatique permet de rendre compte de la distribution des isomères pour les congénères PhCl_x (x=2-4). Il a été suggéré, de plus, que l'oxychloration de particules de palladium conduise à une phase PdO_xCl_y responsable des réactions de chloration successives du chlorobenzène. Néanmoins à 500°C les catalyseurs présentent des sélectivités de l'ordre de 80-90% en HCl.

Les catalyseurs à base de palladium déposé sur zéolithe (M = Cs, Na, H) sont moins actifs que les oxydes mésoporeux pour cette même réaction. On montre que ces matériaux sont capables d'adsorber à température ambiante des quantités importantes de chlorobenzène. La comparaison directe des valeurs de T₅₀ en fonction de la dispersion du palladium montre une bonne corrélation entre l'activité du catalyseur et l'aire active du palladium. À nouveau on observe une quantité importante de sous-produits polychlorés PhCl_x (x=2-6). La production de PhCl₅ et PhCl₆ semble exclure ici un effet mémoire de forme de la zéolithe. CO₂, HCl et Cl₂ sont les seuls produits inorganiques observés. À 500°C, la sélectivité en HCl varie de 60% à 80%. Les résultats de DRX après test montrent une destruction de la structure zéolithique dans le cas de Pd/HY attribuable à l'attaque de HCl sur celle-ci.

Les tests catalytiques portant sur l'oxydation totale de TCE ont été réalisés sur les catalyseurs à base de palladium sur supports oxydes hiérarchisés et oxydes classiques et sur perovskites de type LaBO₃ (B = Co, Mn, Fe).

Comme précédemment les catalyseurs de Pd à supports hiérarchisés apparaissent plus actifs que ceux au Pd supporté sur supports à porosité non contrôlée. Par ordre d'activité décroissante en se basant sur la valeur de T₅₀, on obtient: Pd/TiO₂-ZrO₂ > Pd/TiO₂ > Pd/ZrO₂. À nouveau les catalyseurs à base de ZrO₂ sont les catalyseurs les moins actifs. Par contre, concernant les deux autres familles de catalyseurs, on note une permutation en terme d'activité pour l'oxydation totale de TCE et de PhCl, en effet les catalyseurs Pd/TiO₂ sont plus actifs pour la destruction de PhCl et les catalyseurs Pd/TiO₂-ZrO₂ sont plus actifs pour l'oxydation totale de TCE. Un mode d'adsorption différent de ces deux molécules à la surface du catalyseurs faisant appel à des interactions Cl de la molécule - acide de Lewis de surface

différentes pourrait rendre compte d'une telle différence. En terme de sélectivité, à 100% de conversion, tous les catalyseurs sont très sélectifs en HCl (90-98%) et CO₂ est le seul produit oxygéné observé. On observe ici uniquement le perchloroéthylène comme sous-produit organique issu de la chloration de TCE. Il est remarquable que la quantité de sous-produit polychloré est très faible vis-vis de celle obtenue sur ces mêmes catalyseurs pour l'oxydation du chlorobenzène. Un mécanisme de chloration par un mécanisme de substitution électrophile permet de rendre compte de cette disparité. En effet par son caractère inductif électroattracteur, le chlore joue un rôle désactivant pour la réaction électrophile et la vitesse de réaction sera d'autant plus lente que le nombre d'atomes de chlore initialement sur la molécule à traiter sera important. Il est à noter que l'échantillon Pd/TiZr6 se caractérise par une très bonne sélectivité en HCl. Des essais de stabilité sous flux réactif à de fortes conversions ($\approx 98\%$) pendant 120heures suivi d'une régénération du catalyseur montrent des performances identiques pour les catalyseurs Pd/TiZr4 et Pd/TiZr6 montrant ce faisant que les deux catalyseurs après régénération semblent avoir un même état de surface. Les caractérisations de surface après test montre un accroissement de la cristallinité des échantillons pour les catalyseurs Pd/TiO₂ et Pd/ZrO₂ alors que la structure amorphe est préservée sur les échantillons à oxydes binaires.

Les perovskites ont été aussi étudiées pour la réaction en absence et présence de H₂O. En terme de T₅₀ on peut classer les catalyseurs par ordre décroissant : LaCoO₃ > LaMnO_{3+ δ} > LaFeO₃. CO₂ est le seul produit carboné oxygéné dans le cas de LaCoO₃ tandis que CO est détecté sur les deux autres perovskites. On observe la formation de PCE et de Cl₂. Lorsque l'on ajoute H₂O dans le milieu réactionnel le rapport HCl/Cl₂ diminue fortement ainsi que la formation de PCE et ceci tout particulièrement sur LaMnO_{3+ δ} . Il a été montré ici une bonne relation entre la mobilité de l'oxygène et l'activité. LaMnO_{3+ δ} est le seul catalyseur dont la structure reste stable sans ou en présence de H₂O dans le mélange réactionnel.

Annexe

Les positions des raies parasites dues à l'appareil (provenant de la feuille de mylar)

