

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le 17 novembre 2008

par

TRAN Ngoc Dung

**CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES OU BIMÉTALLIQUES À
BASE DE Ru ET Au POUR L'OXYDATION DE COMPOSÉS
ORGANIQUES DANS L'EAU**

Directeur de thèse : **DESCORME Claude**

JURY

Monsieur BIANCHI Daniel, Président
Madame LOUIS Catherine, Rapporteur
Madame EPRON Florence, Rapporteur
Madame BESSON Michèle
Madame NEDYALKOVA Radka
Monsieur DESCORME Claude, Directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur J. LIETO

M. le Professeur D. SIMON

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur P. COCHAT

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme. le Professeur S. FLECK

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur G. CLERC

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT

Directeur : M. C. COLLIGNON

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

Ces travaux ont été réalisés à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON). Je remercie Messieurs Thierry DES COURIERES et Michel LACROIX, Directeurs successifs de ce laboratoire de m'y avoir accueillie. Je remercie également Messieurs Lionel COLLET, Président de L'Université Lyon I, Denis SINOUE et Jean-Marc LANCELIN, Directeurs successifs de l'Ecole Doctorale de Chimie de Lyon pour m'avoir permis l'inscription en tant qu'étudiante en thèse.

Je suis sensible à l'honneur que me font Mesdames Catherine LOUIS et Florence EPRON en acceptant de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également Madame Radka NEDYALKOVA et Monsieur Daniel BIANCHI pour leur participation au jury.

Je tiens à exprimer ma plus sincère et profonde reconnaissance à Monsieur Claude DESCORME, qui a supervisé ce travail tout au long de ces trois années avec une grande disponibilité. Je lui adresse toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail et pendant la correction de ce manuscrit.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Michèle BESSON, Directrice de recherches CNRS, co-responsable du groupe EAU à l'IRCELYON, pour la qualité de ses réflexions et de ses contributions au sujet.

Un grand merci à Monsieur Guillaume AUBERT pour son aide technique très efficace, sa grande disponibilité et son amitié.

Je remercie les services scientifiques : le service d'analyse chimique et texturale (Madame Noëlle CRISTIN et Madame Pascale MASCUNAN) et le service central d'analyse (SCA), le service de Microscopie (Monsieur Mimoun AOUINE), le service de diffraction des rayons X (Monsieur Gérard BERGERET, Madame Marie-Thérèse GIMENEZ, Madame Françoise BOSSELET) pour les analyses et les caractérisations indispensables à interpréter mes résultats, pour les discussions et leur gentillesse.

Merci à Anne-Marie GREZAUD qui m'a aidé pour toutes les démarches administratives.

Mes remerciements vont à tous les membres des groupes Eau ou Biovert : Pierre Gallezot, Alain Perrard, Catherine Pinel, Laurent Djakovitch, Marco Bernardi, Julien Mesnager, Marion Carrier, Sébastien Noël, Sébastien Cadel, Fanny Bal, Elena Polyanskaya, Patrizio Raffa, Alessandro Gallo, Giuseppe Cusati, Antonio Frassoldati, Nelly Batail, Marie Genelot, Ali Karout, Walid Al Maksoud...avec eux j'ai partagé une ambiance de travail très agréable. Je voudrais passer un merci à Alexandre Perez Umpierre, Matevz Vospernik, Leonardo Alvarez-Galan avec qui j'ai partagé le bureau pendant une période pour leur amitié et leur gentillesse, et tout particulièrement Nicolas Grosjean et François Di Gregorio pour des moments inoubliables, pour les leçons de français et de géographie qu'ils m'ont données et qui me sont très utiles.

Sans oublier mes amis vietnamiens en France ainsi qu'au Vietnam, grâce à eux, je me sens moins loin de ma famille.

Un grand merci à toute ma famille et mon cher époux, qui me font confiance, qui sont toujours présents.

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations.....	1
Introduction générale.....	2
CHAPITRE I : Etude bibliographique	3
I. Méthodes de traitement des eaux polluées	4
I.1. Traitements physiques.....	4
I.2. Traitements biologiques	5
I.2.1. Traitement aérobie	5
I.2.2. Traitement anaérobie.....	5
I.3. Traitements physico-chimiques.....	5
I.3.1. Evaporation	5
I.3.2. Incinération	6
I.3.3. Coagulation – Flocculation – Flottation	6
I.3.4. Adsorption.....	6
I.3.5. Echange d'ions.....	6
I.4. Traitements chimiques	7
I.4.1. Système Fenton.....	7
I.4.2. Ozonation.....	7
I.4.3. Photocatalyse	8
I.4.4. Sonolyse.....	8
II. Oxydation Voie Humide (OVH)	9
II.1. Généralités	9
II.2. Catalyseurs utilisés en OVHC.....	10
II.3. Molécules modèles et effluents en OVH et OVHC	12
I.4 Applications industrielles.....	18
II.4.1. Les procédés OVH et OVHC sous critique	18
II.4.2. Les procédés OVH supercritiques	19
II.5. Mécanisme de l'oxydation en voie humide (catalytique).....	20
III. Catalyseurs à base d'or supportés	21
III.1. Propriétés physiques et chimiques de l'or	21
III.2. Méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or	22
III.2.1. Imprégnation	23
III.2.2. Dépôt-précipitation.....	23
III.2.3. Coprécipitation	27

III.2.4. Adsorption ionique.....	27
III.2.4.1. Adsorption cationique.....	28
III.2.4.2. Adsorption anionique.....	29
III.2.5. Echange cationique.....	29
III.2.6. Voie colloïdale.....	30
III.2.7. Autres méthodes.....	31
III.2.7.1 Dépôt photochimique.....	32
III.2.7.2. Dépôt chimique en phase vapeur.....	32
III.2.7.3. Dépôt du complexe phosphine d'or.....	32
III.2.8. Discussion.....	33
III.3. Espèces actives.....	35
III.3.1. Or métallique (Au ⁰).....	36
III.3.2. Etats oxydés de l'or (Au ^{δ+} , Au ⁺¹ , Au ⁺³) avec ou sans participation de Au ⁰	37
III.3.3. Espèces anioniques.....	38
III.3.4. Conclusion.....	38
III.4. Stabilité des catalyseurs or supportés.....	38
III.4.1. Catalyseurs or stables.....	39
III.4.2. Catalyseurs or supporté non stables.....	41
III.4.2.1. Formation de dépôts carbonés.....	41
III.4.2.2. Changement de degré d'oxydation du métal actif.....	42
III.4.2.3. Frittage.....	43
III.4.2.4. Lixiviation.....	44
III.4.3. Stabilité des catalyseurs bimétalliques Au-M.....	44
III.5. Régénération.....	45
III.5.1. Traitements thermiques.....	45
III.5.2. Traitements non thermiques.....	45
III.6. Conclusions.....	46

Références bibliographiques du chapitre I..... 47

CHAPITRE II : Partie expérimentale..... 57

I. Catalyseurs..... 58

I.1. Supports.....	58
I.2. Phase active et méthodes de dépôt.....	59
I.2.1. Dépôt-précipitation (DP).....	60
I.2.2. Imprégnation à sec.....	61
I.3. Prétraitement.....	61

II. Oxydation Voie Humide Catalysée.....	63
II.1. Les composés modèles.....	63
II.2. Réacteur	63
II.2.1. Description.....	63
II.2.2. Mode opératoire.....	64
II.3. Analyses.....	65
II.3.1. Carbone Organique Total (COT).....	65
II.3.1.1. Analyseur Shimadzu 5050A :.....	65
II.3.1.2. Analyseur Shimadzu TOC-V _{CSH} :	66
II.3.1.3. Module solide SSM-5000A sur analyseur Shimadzu 5050A.....	67
II.3.2. Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance (CLHP).....	68
III. Caractérisations des catalyseurs	68
III.1. Analyse élémentaire.....	69
III.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	69
III.3. Microscopie électronique à transmission (MET).....	71
III.4. Mesure du pH au point de charge nulle (pH _{PCN}).....	72
III.5. Surface spécifique BET	72
Références bibliographiques du chapitre II.....	74
CHAPITRE III : OVHC de l'acide succinique sur les catalyseurs	
Au/TiO₂.....	75
I. Conditions de réaction.....	77
II. Essai à blanc et en présence du support seul	77
III. Oxydation de l'acide succinique en présence d'un catalyseur Au/TiO₂	78
IV. OVHC de l'acide succinique sur catalyseurs Au/TiO₂ P25 préparés par dépôt-	
précipitation à l'urée (DPU).....	79
IV.1. Influence du temps de maturation	80
IV.2. Influence de la concentration initiale du précurseur d'or HAuCl ₄	82
IV.3. Influence du mode de lavage.....	84
IV.4. Influence du mode de séchage.....	85
IV.5. Conclusions	86
V. OVHC de l'acide succinique sur catalyseurs Au/TiO₂ P25 préparés par dépôt-	
précipitation à l'ammoniaque (DPA)	87

V.1. Influence du pH	87
V.2. Influence de la nature du prétraitement : réduction ou calcination.....	89
V.3. Influence de la température de calcination du catalyseur	91
V.4. Influence de la concentration initiale du précurseur H _{Au} Cl ₄	92
V.5. Influence du pourcentage d'or	94
V.6. Influence du temps de stockage après préparation	96
V.7. Stabilité du catalyseur Au/TiO ₂ P25 dans les conditions de la réaction	98
VI. Conclusions.....	101
Références bibliographiques du chapitre III.....	103
CHAPITRE IV : Catalyseurs Au/CeO₂ dans l'OVHC de l'acide succinique et de l'acide acétique	105
I. Essai sur le support seul.....	106
II. OVHC de l'acide acétique et de l'acide succinique sur les catalyseurs Au/CeO₂ préparés par DPA.....	108
II.1. Influence du prétraitement	108
II.2. Influence du pH de préparation.....	109
II.3. Influence de la concentration initiale du précurseur H _{Au} Cl ₄	111
II.4. Stabilité du catalyseur 3%Au/CeO ₂ dans les conditions de la réaction	112
II.4.1. Stabilité du catalyseur 3%Au/CeO ₂	112
II.4.2. Raisons de la désactivation.....	114
II.4.2.1. Lixiviation	114
II.4.2.2. Frittage	114
II.5. Amélioration de la stabilité du support CeO ₂	115
II.6. Régénération des catalyseurs Au/CeO ₂	117
II.6.1. Lavage à l'éthanol.....	118
II.6.2. Réduction sous hydrogène.....	118
II.6.3. Calcination-Réduction	119
II.7. Catalyseur 3%Au/CeO ₂ préparé par DPA sous ultrasons	120
III. Catalyseurs Au/CeO₂ préparés par DPU	121
IV. Conclusions.....	126
Références bibliographiques du chapitre IV	127

CHAPITRE V : Catalyseurs or supportés sur oxydes à base de zirconium ($Ce_xZr_{(1-x)}O_2$) dans l'OVHC de l'acide succinique et de l'acide acétique .. 128

I. Catalyseurs or supportés sur zircone.....	129
I.1. Essai sur le support seul	129
I.2. Catalyseurs Au/ZrO ₂ : Influence des paramètres de préparation sur leurs performances dans l'OVHC de l'acide succinique.....	129
I.2.1. Influence du pH.....	129
I.2.2. Influence de la concentration initiale en HAuCl ₄ (C _i).....	133
II. Catalyseurs or supportés sur oxydes mixtes cérine-zircone.....	137
II.1. Caractérisations des supports Ce _x Zr _(1-x) O ₂	138
II.1.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	138
II.1.2 Mesure du pH au point de charge nulle (pH _{PCN}).....	139
II.2. Préparation des catalyseurs	140
II.3. OVHC de l'acide succinique.....	141
II.3.1. Supports Ce _x Zr _(1-x) O ₂	141
II.3.2 Catalyseurs Au/Ce _x Zr _(1-x) O ₂	142
II.4. OVHC de l'acide acétique	143
II.4.1 Supports Ce _x Zr _(1-x) O ₂	143
II.4.2. Catalyseurs Au/Ce _x Zr _(1-x) O ₂	144
II.5. Stabilité du catalyseur 3%Au/Ce _{0,13} La _{0,04} Zr _{0,84} O ₂	145
III. Conclusions.....	145
Références bibliographiques du chapitre V	147

CHAPITRE VI : Catalyseurs bimétalliques Au-Ru supportés sur oxyde de titane 148

I. Influence de la méthode de préparation	149
I.1. OVHC de l'acide succinique.....	150
I.2. OVHC du phénol.....	151
II. Stabilité du catalyseur bimétallique dans l'OVHC de l'acide succinique	153
III. Conclusions.....	156
Références bibliographiques du chapitre VI	157
Conclusions générales	158

Liste des abréviations

IRCELYON : Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de LYON

LRS : Laboratoire de Réactivité de Surface

DPU : Dépôt-Précipitation par l'Urée

DP-NaOH : Dépôt-Précipitation par NaOH

DPA : Dépôt-Précipitation par l'Ammoniaque

MET : Microscopie Électronique à Transmission

DRX : Diffraction des Rayons X

XPS : Spectrométrie de Photoélectrons X

OVH : Oxydation par Voie Humide

OVHC : Oxydation par Voie Humide Catalysée

COT : Carbone Organique Total

CT : Carbone Total

CI : Carbone Inorganique

CLHP : Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

DCO : Demande Chimique en Oxygène

PCN : Point de Charge Nulle

rpm : rotation par minute

min : minute

pds : poids

Introduction générale

Pendant très longtemps, l'or a été considéré comme inactif, alors que d'autres métaux nobles comme le platine, le ruthénium, le palladium... sont très largement utilisés dans le domaine de la catalyse. Les premières publications concernant les catalyseurs à base d'or sont apparues dans les années 50 mais le nombre d'études sur les catalyseurs à l'or a vraiment explosé après la découverte de Haruta et coll. en 1987. Ces chercheurs ont montré que les catalyseurs à base d'or, lorsque ce dernier est présent sous forme de particules de quelques nanomètres seulement à la surface d'oxydes métalliques, sont actifs dans l'oxydation de monoxyde de carbone à basse température. Depuis, il a été démontré que les catalyseurs à base d'or sont également actifs dans un grand nombre de réactions telles que l'oxydation préférentielle de monoxyde de carbone en présence d'un excès d'hydrogène (PROX), la réaction du gaz à l'eau (water gas shift) et plus généralement en oxydation sélective, hydrogénation sélective et oxydation totale (notamment pour l'élimination des polluants)... Malgré des performances remarquables, surtout à basse température, ces catalyseurs souffrent souvent de leur faible stabilité, que ce soit au cours de leur préparation, pendant leur stockage ou dans les conditions de la réaction catalytique. Par ailleurs, la connaissance des mécanismes réactionnels et des espèces actives n'est encore que très partielle.

L'équipe EAU à l'IRCELYON étudie depuis près de vingt ans le procédé d'Oxydation Voie Humide Catalysée (OVHC) pour le traitement des polluants en phase liquide. Les formulations développées jusqu'alors sont à base de métaux nobles (Ru, Pt, Pd...) supportés sur oxydes (TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 ...). A la recherche de nouveaux types de catalyseurs plus efficaces, Besson et coll. ont démontré pour la première fois que les catalyseurs à base d'or supportés sur TiO_2 sont actifs dans l'OVHC de l'acide succinique.

Dans ce manuscrit, nous présenterons les résultats de nos études sur l'influence des paramètres de préparation (concentration initiale du précurseur en or, temps de contact, pH, mode de lavage, mode de séchage, nature de gaz et température du prétraitement...) sur la formation de nanoparticules d'or et les performances de ces catalyseurs dans l'OVHC de composés modèles tels que l'acide succinique, l'acide acétique ou le phénol. Des travaux ayant porté sur la stabilité et la régénération des catalyseurs et sur la nature des espèces actives seront également présentés.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

La quantité totale d'eau sur Terre est estimée à environ $1,34 \cdot 10^9 \text{ km}^3$. La plupart de cette eau se trouve sous forme d'eau salée (97,2%). L'eau douce ne représente donc que 2,8%. Toutefois une grande partie de cette eau s'accumule aux pôles sous forme de glaciers (2,2%). Il ne reste ainsi que 0,6% (8,04 millions de km^3) d'eau douce pour couvrir l'ensemble des activités humaines. Cette eau douce est constituée d'eaux superficielles (rivières, fleuves, lacs), d'eaux souterraines (dans le sol et le sous-sol) et d'eau atmosphérique.

Avec le développement de nos sociétés ces derniers siècles, la consommation et les besoins en eau douce augmentent rapidement. Le manque d'eau se fait déjà ressentir dans plusieurs pays : environ 2 milliards de personnes sont touchées par le manque d'eau et 1,1 milliards n'ont pas suffisamment d'eau potable [1]. Les raisons à cela sont : la croissance de la population mondiale ; la quantité limitée en eau douce dans la nature ; la répartition non régulière de l'eau douce sur la Terre et surtout la pollution et la dégradation progressive des ressources en eau douce ces derniers temps.

La capacité d'autoépuration de la nature n'est efficace que pour des rejets faibles, ponctuels et dispersés. De nos jours, les eaux polluées doivent être impérativement traitées avant d'être rejetées dans la nature. Nous allons voir dans la partie suivante les méthodes de traitement des eaux usées actuellement disponibles.

I. Méthodes de traitement des eaux polluées

Différentes méthodes de traitement des eaux polluées sont à ce jour disponibles. Cette partie présente ces méthodes de façon très générale. Selon la nature de chaque méthode, nous pouvons les regrouper en traitements physiques, biologiques, physico-chimiques ou chimiques.

I.1. Traitements physiques

Les traitements physiques sont appliqués pour une simple séparation mécanique solide-liquide, sans introduction de réactif chimique. Il s'agit de la décantation et de la filtration. La décantation se base sur la différence de densité entre les « *objets* » à séparer et l'eau. La filtration repose sur la différence de taille entre les « *objets* » à séparer et le maillage du filtre. Elles sont applicables pour la séparation des matières colloïdales ou en suspension, mais sont inopérantes pour les polluants solubles dans l'eau.

I.2. Traitements biologiques

Les traitements biologiques des effluents aqueux utilisent des micro-organismes (microflore de bactéries, microfaune d'animaux, protozoaires, métazoaires ...) pour éliminer les polluants biodégradables dans l'eau. Selon que le traitement se fait en présence ou en l'absence d'oxygène, nous pouvons distinguer les traitements aérobie ou anaérobie.

I.2.1. Traitement aérobie

Les polluants organiques (biodégradables) sont éliminés par les micro-organismes en présence d'oxygène. Le traitement s'accompagne de la production de biomasse. Les micro-organismes impliqués sont hétérotrophes, ils utilisent le carbone organique à la fois comme source d'énergie et pour la synthèse cellulaire. Le carbone organique est principalement converti en dioxyde de carbone.

Le traitement aérobie est appliqué pour les effluents biodégradables et peu concentrés. La concentration limite en demande chimique en oxygène (DCO) est de 1 g L^{-1} . Pour les composés minéraux toxiques pour les bactéries comme le Cu, le Zn et le Pb les limites sont de 2, 5 et 1 mg L^{-1} , respectivement. Enfin, en ce qui concerne les composés organiques toxiques pour les bactéries les limites en dinitrophénol et pentachlorophénol sont respectivement de 5 et 1 mg L^{-1} ... [2].

I.2.2. Traitement anaérobie

Les polluants organiques (biodégradables) sont dans ce cas éliminés par les micro-organismes en l'absence de l'oxygène. La dégradation peut être divisée en deux étapes : (i) l'hydrolyse des polluants par l'action de bactéries fermentatives et acidogènes en acides gras à chaînes courtes (acide acétique, acide propionique), alcools (éthanol), CO_2 et H_2 et (ii) la gazéification (ou méthanogénèse) des produits intermédiaires en CH_4 et CO_2 par l'action de bactéries méthanogènes [2]. Les produits finaux de ce traitement sont un biogaz et une faible quantité de biomasse. Par rapport au traitement aérobie, le traitement anaérobie présente un certain nombre d'avantages : la possibilité de traiter des charges plus élevées, la minimisation de la production de boues, la possible récupération de l'énergie sous forme de biogaz.

I.3. Traitements physico-chimiques

I.3.1. Evaporation

Cette méthode est utilisée pour éliminer l'eau des effluents aqueux concentrés par action de la chaleur (solaire ou artificielle) avant traitement par d'autres méthodes. Elle est appliquée pour différents effluents industriels telles que les eaux huileuses issues du raffinage, de la pétrochimie, de la production de lubrifiant [3] et les eaux usées issues de l'industrie de l'aluminium [4].

I.3.2. Incinération

L'incinération consiste à brûler les polluants présents dans les effluents à température élevée (850-1350°C). Cette méthode est appliquée pour les effluents très concentrés. L'investissement élevé et les émissions de gaz polluants et de particules sont les inconvénients majeurs de cette technologie.

I.3.3. Coagulation – Floculation – Flottation [5, 6]

La coagulation consiste à neutraliser les charges négatives des colloïdes (particules de tailles entre 2 et 200 nm) en ajoutant des électrolytes chargés positivement (très souvent Fe^{3+} , Al^{3+}). Les colloïdes se rassemblent sous l'effet de forces attractives de type Van der Waals et précipitent sous forme d'un gel d'hydroxyde de fer ou d'aluminium. Ce gel amorphe se présente sous la forme de « flocons ».

La floculation est l'étape d'agglomération des « flocons » pour former des ensembles de tailles plus importantes qui favorisent la séparation par décantation, flottation ou filtration.

La flottation consiste à injecter dans l'eau polluée de fines bulles d'air (40 – 70 μm) qui se fixent sur les « flocons » et conduisent à des produits de masse volumique plus faible que celle de l'eau. Les flocons se dirigent vers la surface de l'eau et sont ainsi séparés. L'inconvénient de ces méthodes est qu'elles sont inefficaces sur les polluants solubles dans l'eau.

I.3.4. Adsorption [7]

Les polluants en phase liquide peuvent être retenus à la surface de certains matériaux dits adsorbants. L'adsorption peut résulter de liaisons physiques faibles, de type Van der Waals ou de liaisons chimiques. Les adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes naturelles, les argiles naturelles et certaines résines synthétiques.

I.3.5. Echange d'ions

Les polluants sous forme d'ions présents dans les effluents aqueux peuvent être éliminés par échange ionique en utilisant des échangeurs d'ions. Ces derniers sont des matériaux non solubles dans l'eau qui comportent des groupements fonctionnels acides ou basiques susceptibles d'échanger leurs ions mobiles avec des ions de même signe présents dans la solution. Les échangeurs d'ions utilisés couramment actuellement sont des résines organiques synthétiques.

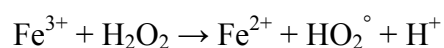
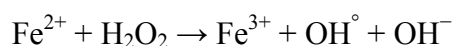
Les deux dernières méthodes sont utilisées pour éliminer des traces.

I.4. Traitements chimiques

Les traitements chimiques des eaux usées consistent à oxyder les polluants organiques par des agents oxydants. En fonction de la nature de l'agent oxydant et des conditions de travail, nous avons différents types de traitements chimiques.

I.4.1. Système Fenton

Cette méthode utilise le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme agent oxydant, en présence du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} . Le peroxyde d'hydrogène se décompose et conduit aux radicaux OH° et HO_2° qui initient la dégradation des composés organiques [8].



Les radicaux formés, notamment les OH° , qui possèdent un potentiel d'oxydoréduction élevé ($E^\circ = +2,8 \text{ V}$ [9, 10]), initient la décomposition des composés organiques suivant un mécanisme radicalaire. Les ions ferreux et ferriques ne sont pas consommés pendant la réaction. Toutefois, ceux-ci sont sensibles au pH. Un pH acide (environ 3-4) permet d'éviter la précipitation de ces ions sous forme hydroxyde. Ils peuvent être classiquement solubilisés dans l'effluent à traiter (Fenton homogène) ou immobilisés sur un support [11, 12, 13, 14]. Le fer a également été récemment utilisé sous forme métallique [15, 16] ou sous forme composite Fe^0/Fe_3O_4 [17].

I.4.2. Ozonation

L'ozone, qui possède un potentiel d'oxydoréduction élevé ($E^\circ O_3/O_2 = 2,08 \text{ V}$) est beaucoup étudié comme agent oxydant pour le traitement des effluents aqueux. La dégradation des polluants organiques peut s'opérer selon trois voies principales [18] :

- L'oxydation simple du fait de l'oxygène naissant, résultant de la dissociation de l'ozone ($O_3 = O_2 + O$) ;
- L'oxydation par l'oxygène dissous ;
- L'oxydation par les radicaux hydroxyles (OH°) et hydroperoxydes (HO_2°).

La présence d'un catalyseur accélère la vitesse de dégradation. Les catalyseurs utilisés en ozonation sont multiples : les charbons actifs [19, 20], les sels solubles [21, 22], les oxydes métalliques comme CuO , CO_3O_4 , Fe_2O_3 , NiO et MnO_2 [23, 24], les catalyseurs supportés comme Ru/CeO_2 [25], Cu/Al_2O_3 [26] et les pérovskites [27, 28, 29].

I.4.3. Photocatalyse

La photocatalyse repose sur l'excitation des électrons d'un semi-conducteur de la bande de valence vers la bande de conduction sous l'effet de photons possédant une énergie égale ou supérieure à celle de la bande interdite du semi-conducteur. A l'état excité, le semi-conducteur possède donc un électron (e^-) et une lacune électronique (h^+). L'électron e^- peut réagir avec un accepteur d'électron alors que la lacune h^+ peut réagir avec un donneur d'électron. En milieu aqueux, l'accepteur d'électron le plus connu est l'oxygène. Il conduit à la formation de radicaux superoxydes O_2° . L'eau est connue comme le piègeur principal de la lacune h^+ et donne naissance aux radicaux hydroxyles OH° . Ces radicaux initient ensuite la dégradation des polluants organiques dans l'eau. L'oxyde de titane est le photocatalyseur le plus utilisé [30, 31]. Les autres matériaux qui peuvent être utilisés sont ZnO [32], ZrO_2 [33], CeO_2 [34] et ZnS [35].

I.4.4. Sonolyse [36, 37]

L'utilisation des ultrasons pour activer les réactions chimiques est de plus en plus étudiée ces dernières années (Sonochimie).

Lorsque les ondes acoustiques se propagent dans le milieu aqueux, elles vont transmettre aux molécules d'eau des mouvements vibratoires. Ces molécules vont osciller de part et d'autre de leur position d'équilibre. La transmission de l'onde dans le milieu se traduit par l'apparition d'une pression acoustique qui vient s'ajouter à celle régnant déjà dans le milieu. Si les forces développées par cette variation de pression deviennent supérieures à celles qui assurent la cohésion du liquide, ce dernier est rompu et des cavités sont créées : les bulles de cavitation apparaissent. La formation de ces bulles est favorisée en présence d'impuretés, de bulles de gaz de tailles microscopiques déjà présentes dans le milieu.

Les bulles de cavitation sont généralement remplies par le gaz dissous dans le milieu ou le liquide, voire les deux (cavitations stables). Elles peuvent aussi être vides, mais très rarement (cavitations transitoires). Dans le cas des bulles de cavitations stables, leurs tailles changent soit lors de la phase d'expansion (le gaz diffuse du liquide à l'intérieur de la bulle) soit lors de la phase de compression (le gaz diffuse de la bulle vers le liquide). A une taille dite critique, les bulles de cavitation implosent sous effet de la pression du liquide. Dans l'eau, des températures et pressions supérieures à 4000°C et 500 bar peuvent être atteintes. Dans ces conditions, les molécules d'eau ou d'oxygène dissoutes dans l'eau peuvent être dissociées pour créer des radicaux ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\circ + \text{HO}^\circ$; $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}^\circ$) qui sont très actifs pour la dégradation des polluants organiques présents. L'activation des réactions chimiques n'est pas réalisée directement par les ondes acoustiques, mais par l'intermédiaire des cavitations acoustiques formées dans le milieu réactionnel. Le phénomène de cavitation est influencé par plusieurs paramètres : la fréquence, l'intensité du champ acoustique, la température du milieu, la présence de gaz dissous, la pression externe ...

Les méthodes de traitement chimique présentées à ce point ont toutes un point commun : la génération de radicaux HO° , responsables de la dégradation des polluants organiques. Elles sont ainsi regroupées sous le terme générique de Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

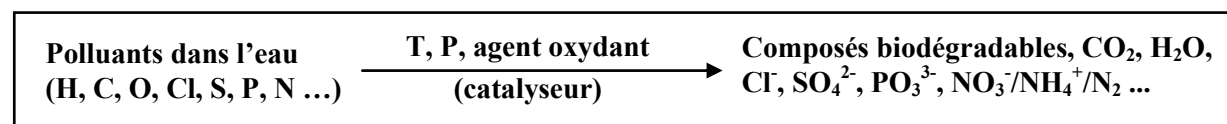
Ces méthodes peuvent être utilisées séparément ou en combinaison (Fenton/ O_3 , Fenton/UV, Fenton/sonolyse, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3 /photocatalyse, O_3 /sonolyse, Fenton/UV/ O_3 ... [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49]). Tamimi et coll. ont étudié la dégradation d'une solution aqueuse d'un pesticide, le méthomyl ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$), par Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) et photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) à 20°C [45]. Par ordre d'efficacité croissante, ils trouvent $\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV} < \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV} + \text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton) $< \text{UV} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ (photo-Fenton). Un effet de synergie peut être obtenu par la combinaison de ces méthodes. Berberidou et coll. ont montré que la vitesse de dégradation du vert de malachite par sonolyse-photocatalyse est plus grande que la somme des vitesses individuelles de sonolyse et de photocatalyse dans les mêmes conditions [50].

Une autre méthode de traitement chimique des effluents aqueux, très étudiée depuis quelques dizaines d'années, est l'oxydation en voie humide.

II. Oxydation Voie Humide (OVH)

II.1. Généralités

A température et pression élevées (jusqu'à 600°C et 250 bar, respectivement), les polluants présents dans les effluents aqueux peuvent être dégradés en présence d'un agent oxydant, c'est l'oxydation en voie humide (OVH). La réaction peut être totale ou partielle selon le but visé. Les produits formés sont des composés organiques de masses moléculaires plus faibles (oxydation partielle) et des composés inorganiques : CO_2 , H_2O , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_3^{3-} , $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ / NH_4^+/N_2 , selon la composition initiale en polluants.



La réaction requiert des températures et pressions élevées s'accompagnant d'un coût d'investissement important. L'utilisation d'un catalyseur, homogène ou hétérogène, permet de rendre les conditions de travail plus modérées. On parle d'oxydation en voie humide catalytique (OVHC).

L'agent oxydant le plus utilisé dans cette méthode est l'oxygène (air ou O_2 pur). La solubilité de l'oxygène dans l'eau dépend de la pression partielle d'oxygène au-dessus de la solution et de la température. La loi de Henry $P=H \times x$ relie la pression partielle d'un gaz au-dessus de la solution P à la fraction molaire de ce gaz dans la solution x , H est appelé coefficient de Henry. Dans le cas de l'oxygène, le coefficient de Henry atteint un maximum vers 100°C, ce qui correspond à la solubilité la plus faible [51].

A une température donnée, une pression de vapeur d'eau en équilibre avec la phase liquide s'établit. Plus la température est élevée, plus la pression partielle de vapeur d'eau est élevée. Cette relation est valable en-dessous du point critique. Le point critique de l'eau se situe à 374,15°C et 221,2 bar. Au-delà du point critique, l'eau est à l'état supercritique et il n'y a plus de séparation de phase liquide – gaz. Il existe donc des procédés OVH ou OVHC sous-critiques ou supercritiques, selon les conditions de température et de pression.

II.2. Catalyseurs utilisés en OVHC

Selon que le catalyseur est soluble ou non dans l'eau, nous distinguons les catalyseurs homogènes des catalyseurs hétérogènes. Pour un catalyseur, en plus des critères activité et sélectivité en produits désirés, la stabilité dans les conditions de température et de pression de l'OVHC est également un critère très important.

Les catalyseurs homogènes les plus étudiés sont les sels solubles des métaux de transition tels que les sels de cuivre, de fer, de manganèse ... Le tableau I.1 présente quelques études d'OVHC utilisant des catalyseurs homogènes de ce type.

Tableau I.1 : Exemples de catalyseurs homogènes utilisés en OVHC

Sel	C _{Sel}	Substrat / Effluent	C _{Substrat/Effluent}	T, °C	Oxydant / P, bar	Remarques	Réf
Ni(NO ₃) ₂ , FeCl ₂ , Cu(NO ₃) ₂ , Co(NO ₃) ₂ , MnCl ₂	0,25 – 1 g L ⁻¹	Industrie pharmaceutique	DCO 26,65 g L ⁻¹	120-160	6,5 (air)	Sans catalyseur, 26% de conversion de DCO. En présence de catalyseur, la conversion de DCO augmente~33% (150°C, 6,5 bar, pH 7, 2 h)	[52]
FeCl ₃ +NaNO ₂	FeCl ₃ : 0-0,11 mM, NaNO ₂ : 0-0,22 mM	Industrie textile (Acid Blue 129)	0,22 mM	110 – 150	1 – 5 (O ₂)	Sans catalyseur, pas de conversion du COT mais 20,4% de diminution de la couleur. En présence du catalyseur 50,9% de conversion du COT et 100% de diminution de la couleur (150°C, 5 bar O ₂ , 2 h, 0,044 mM FeCl ₃ , 0,22 mM NaNO ₂)	[53]
CuSO ₄ , FeCl ₃ , FeSO ₄	1 – 8 g L ⁻¹	Industrie textile	DCO 5,744 g L ⁻¹	60 – 95	1 (air)	66,9% conversion de DCO et 71,4% de réduction de couleur (95°C, CuSO ₄ 5 g L ⁻¹ , pH 8, 4 h)	[54]

L'utilisation de catalyseurs homogènes ne demande pas de préparation spécifique du catalyseur. Toutefois, le pH du milieu réactionnel doit être maintenu à pH acide pour éviter la précipitation des ions métalliques. De plus, des difficultés de récupération du catalyseur après réaction sont rencontrées, limitant leur possible réutilisation. L'utilisation de catalyseurs hétérogènes permet de surmonter ce problème.

Les catalyseurs hétérogènes étudiés en OVHC peuvent être séparés en 3 types : les catalyseurs métalliques supportés, les oxydes métalliques et les charbons actifs.

Les catalyseurs métalliques supportés sont constitués d'une phase active dispersée sur un support. Le support doit non seulement être stable dans le milieu réactionnel, mais doit également avoir une surface spécifique suffisamment grande pour assurer une bonne dispersion de la phase active sous forme de particules de taille nanométrique. Les supports les plus étudiés sont des oxydes métalliques (TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 ...), des charbons actifs et plus récemment des nanotubes de carbone. La phase active est souvent constituée de métaux nobles comme le Ru, le Pt, le Pd, l'Ir... et plus rarement des métaux de transition comme Cu, Co...

Les oxydes métalliques sont souvent des oxydes des métaux de transition : CuO , Fe_2O_3 , MnO_2 , NiO ... Ces oxydes sont beaucoup moins chers que les catalyseurs à base de métaux nobles supportés, toutefois des problèmes de lixiviation en cours de réaction, notamment en milieu acide, sont fréquemment rencontrés.

Les charbons actifs ont aussi été étudiés, mais dans une bien moindre proportion que les catalyseurs métalliques supportés ou les oxydes mixtes. Ils sont souvent peu actifs.

II.3. Molécules modèles et effluents en OVH et OVHC

A l'échelle laboratoire, plusieurs types de composés modèles et d'effluents réels ont été traités par OVH et/ou OVHC. Le choix des composés modèles repose souvent sur le fait qu'ils sont fréquemment présents dans les effluents réels à traiter ou encore produits intermédiairement au cours de la dégradation de composés plus complexes. Le tableau suivant montre certains types de molécules modèles ou d'effluents réels traité par OVH et OVHC.

Tableau I.2 : Exemples de traitements de molécules modèles et effluents réels par OVHC

Substrat	C _{substrat}	Catalyseur	Conditions de test	Remarques	Réf
NH ₄ OH	1-2,6 g L ⁻¹	Charbon actif	130-190°C, 7,5-16 bar O ₂	Les groupements quinoniques sont nécessaires pour une bonne activité catalytique et une bonne sélectivité vers N ₂	[55]
NH ₄ OH	50 mM	Pt, Ru, Pd/CeO ₂	120–230°C, 20 bar O ₂ , 4 g _{cata} L ⁻¹	Vitesse initiale: Pt/CeO ₂ > Pd/CeO ₂ > Ru/CeO ₂ Sélectivité en N ₂ (à 50% de conversion) : Pd/CeO ₂ > Pt/CeO ₂ > Ru/CeO ₂ (200°C)	[56]
Acide formique (HCOOH) Acide acétique (CH ₃ COOH)	2 g L ⁻¹	1,5% Ru/TiO ₂	55-250°C, 10,2-49,7 bar d'air, 3 g de catalyseur	Acide formique 95% conversion (100°C, 10 bar O ₂ , 0,6 mL min ⁻¹) Acide acétique 95% conversion (250°C, 10 bar O ₂ , 0,6 mL min ⁻¹)	[57]
Acide formique (HCOOH)	0,2–10 g L ⁻¹	Pt supporté sur membrane céramique tubulaire	25-45°C, 0,35–3 bar d'air ou O ₂	~80% conversion après 7 h (35°C, 1 bar O ₂ , 1200 mL min ⁻¹ , 450 mL acide formique 2 g L ⁻¹)	[58]
Acide formique (HCOOH)	5 g L ⁻¹	Pt supporté sur membrane céramique tubulaire	20°C, 50 mL min ⁻¹ air, 7 mL min ⁻¹ liquide	Vitesse de réaction trois fois plus grande qu'en réacteur fermé dans les mêmes conditions	[59]
Acide formique (HCOOH) Acide oxalique (HOOC-COOH)	5 g L ⁻¹	Pt/C	20-190°C, 1-15 bar d'air, 0,5-5 g _{cata} L ⁻¹	Acide formique 100% conversion après 75 min (53°C, P atm, 0,5 g _{cata} L ⁻¹) Acide oxalique 100% conversion après 50 min (53°C, P atm, 5 g _{cata} L ⁻¹)	[60]
Acide acétique (CH ₃ COOH)	4,7 g L ⁻¹	Pt/CeO ₂ , Pt/ Zr _{0,1} (Ce _{0,75} Pr _{0,25}) _{0,9} O ₂	200°C, 20 bar O ₂ , 4 g _{cata} L ⁻¹	PtZrCePr est moins actif que PtCe. Désactivation due à la formation de carbonates	[61]

Acide acétique (CH ₃ COOH)	4,7 g L ⁻¹	Ru,Pt/CeO ₂ , Zr _{0,1} Ce _{0,9} O ₂ , Zr _{0,1} (Ce _{0,75} Pr _{0,25}) _{0,9} O ₂	200°C, 20 bar O ₂ , 4 g _{cata} L ⁻¹	Conversion : PtCe > PtZrCe > PtZrCePr RuZrCe > RuCe ~ RuZrCePr Désactivation due à la formation de carbonates	[62]
Acide acétique (CH ₃ COOH) Acide succinique (HOOC(CH ₂) ₂ COOH)	2 g L ⁻¹ 5 g L ⁻¹	Ru, Pt/TiO ₂ , ZrO ₂	190°C, 50 bar d'air, 3,33 g _{cata} L ⁻¹	Les catalyseurs au Ru sont les plus actifs : 19 mol _{acide acétique} h ⁻¹ mol _{Ru} ⁻¹ (3% Ru/ZrO ₂) ; 28 mol _{acide succinique} h ⁻¹ mol _{Ru} ⁻¹ (3% Ru/TiO ₂)	[63]
Acide acétique (CH ₃ COOH)	5-20 g L ⁻¹	Ru/C	175-200°C, 100 bar d'air, 2-12 g _{cata} L ⁻¹	Conversion totale peut être atteinte dans la gamme 175-200°C, aucune lixiviation du Ru	[64]
Acide acrylique (CH ₂ CHCOOH)	3,75 g L ⁻¹	Ru/Ce/C, Ru/CeO ₂ , Ru/C	160°C, 20 bar O ₂ , 4 g _{cata} L ⁻¹	Ru/CeO ₂ (conversion totale après 100 min) > Ru/Ce/C ~ Ru/C (conversion maximale de 40% après 180 min)	[65]
Acide propionique (CH ₃ CH ₂ COOH) Acide butyrique (CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH)	5 g L ⁻¹	Pt/C	200°C, 6,9 bar O ₂ , 14,3 g _{cata} L ⁻¹	Acide propionique : Conversion 75% après 2 h Acide butyrique : Conversion 59% après 2 h	[66]
Acide butyrique (CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH)	5 g L ⁻¹	Ir/C	180-220°C, 6,9-13,9 bar O ₂ , 2,6-11,4 g _{cata} L ⁻¹	Conversion 53% après 2 h (200°C, 6,9 bar O ₂ , 11,4 g _{cata} L ⁻¹)	[67]
Acide butyrique (CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH) Acide isobutyrique (CH ₃) ₂ CHCOOH)	5 g L ⁻¹	Ir/C	180-220°C, 6,9-13,9 bar O ₂ , 5,7-17,4 g _{cata} L ⁻¹	Acide butyrique: Conversion 43% après 2 h Acide isobutyrique : Conversion 52% après 2 h (200°C, 6,9 bar O ₂)-mais problème de transfert de masse externe	[68]
Acide succinique (HOOC(CH ₂) ₂ COOH)	5 g L ⁻¹	Au/TiO ₂	190°C, 50 bar total, 3,3 g _{cata} L ⁻¹	9,7 mol _{acide succinique} h ⁻¹ mol _{Au} ⁻¹ Désactivation au recyclage	[69]
Acide succinique (HOOC(CH ₂) ₂ COOH)	5 g L ⁻¹	Ru/TiO ₂	180-200°C, 3-18 bar O ₂ , 6,7 g _{cata} L ⁻¹	Conversion COT = 98% après 4 h (190°C, 10 bar O ₂), Catalyseurs stables après 3 recyclages	[70]

Acide maléique (HOOC(CH) ₂ COOH)	6,04 g L ⁻¹	5% Ru/CeO ₂	160-200°C, 20 bar O ₂ , 4 g _{cata} L ⁻¹	Conversion COT =100% avec catalyseur et 60% sans catalyseur après 90-100 min à 200°C	[71]
Acide maléique (HOOC(CH) ₂ COOH)	3,5 g L ⁻¹	Pt/ γ -Al ₂ O ₃	142-205°C, 3-4 bar O ₂ , 0,05 g _{Pt} L ⁻¹	Sans catalyseur et sous gaz inerte : pas de conversion de la DCO Sans catalyseur et sous 4 bar O ₂ : 20% de conversion de la DCO Pt/ γ -Al ₂ O ₃ , 4 bar O ₂ : 75% de conversion de la DCO (157°C, 150 min)	[72]
Acide maléique (HOOC(CH) ₂ COOH)	5 g L ⁻¹	Pt/C	132°C, 15 bar air, 2 g _{cata} L ⁻¹	Conversion totale du COT après 33 h	[60]
Acide stéarique (CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH)	5,6 g L ⁻¹	La _{1-x} A' _x BO ₃ (A' = Sr, Ce; B = Co, Mn)	200°C, 20 bar O ₂ , 4 g _{cata} L ⁻¹	Activité initiale plus importante avec LaCoO ₃ = capacité de stockage de l'oxygène élevée, mécanisme : décarboxylation de l'acide stéarique	[73]
Acide stéarique (CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH)	1,7-13,7 g L ⁻¹	Ru, Pd, Pt, Ir/CeO ₂ ,	160-230°C, 1-20 bar O ₂ , 4 g _{cata} L ⁻¹	Pt>Pd>Ir>Ru (200°C, 20 bar O ₂ , 6,8 g L ⁻¹ acide stéarique)	[74]
Phénol (C ₆ H ₅ OH)	2,1 g L ⁻¹	Pt/CeO ₂ Pt/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ (x : 0,5-0,9)	160°C, 20 bar O ₂ , 4 g _{cata} L ⁻¹	Conversion du COT après 3 h: PtCZ(50) > PtCZ(90) > PtCec800 > PtCec650 > PtCec > PtCZ(75) > CZ(50) > Blanc Une faible surface spécifique et une forte teneur en Zr évitent la désactivation	[75]
Phénol (C ₆ H ₅ OH)	2,07 g L ⁻¹	Ru/C et Ru/CeO ₂ /C	160°C, 20 bar O ₂ , 4 g _{cata} L ⁻¹	Ru-Ce/C > Ru/C > Ru/CeO ₂	[65]
Phénol (C ₆ H ₅ OH)	2,07 g L ⁻¹	Pt/CeO ₂	170°C, 20 bar O ₂ , 4 g _{cata} L ⁻¹	~100% conversion DCO après 4 h	[76]
2-chlorophénol	2 g L ⁻¹	Pt, Pd, Ru /Ce _{0,33} Zr _{0,63} Pr _{0,04} O ₂	110-140°C, 20-60 bar air,	Ru > Pt >> Pd ~ support, (120°C, 50 bar total air)	[77]

(C ₆ H ₄ (OH)Cl)			3,3 g _{cata} L ⁻¹		
2-chlorophénol (C ₆ H ₄ (OH)Cl)	2 g L ⁻¹	Ru/ZrO ₂	130-160°C, 20-60 bar air, 3,3 g _{cata} L ⁻¹	Conversion du COT ~ 80% après 9 h (140°C, 50 bar total)	[78]
2-chlorophénol (C ₆ H ₄ (OH)Cl)	2 g L ⁻¹	Ru/Ce _x Zr _{1-x} O ₂	120-140°C, 30-50 bar air, 3,3 g _{cata} L ⁻¹	Ru/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ > Ru/ZrO ₂ > Ru/CeO ₂	[79]
Phénol (C ₆ H ₅ OH) o-crésol (C ₆ H ₄ (OH)CH ₃) 2-chlorophénol (C ₆ H ₄ (OH)Cl)	5 g L ⁻¹	Charbon actif	140-160°C, 2-9 bar O ₂ , 7 g charbon actif, débit liquide 57,4 mL h ⁻¹ , débit air 2,4 mL s ⁻¹	Influence importante de la température et de la pression partielle de l'oxygène sur la conversion et l'abattement de DCO et COT	[80]
Aniline (C ₆ H ₅ NH ₂)	2 g L ⁻¹	MCM 41 dopé Cu, Cr, V	200°C, 6,9 bar O ₂	Sur Cu/MCM 41, après 2 h, la conversion de l'aniline atteint 96% et la sélectivité en CO ₂ est de 76%	[81]
Aniline (C ₆ H ₅ NH ₂)	20 mM	Ru/CeO ₂	160-230°C, 20 bar O ₂ , 4 g _{cata} L ⁻¹	Conversion totale de l'aniline après 30 min à 230°C	[82]
mononitrobenzene (MNB) dinitrophénol (DNP) trinitrophénol (TNP)	COT du mélange 213 mg L ⁻¹	carbone xerogel (CX) CeO ₂ , TiO ₂	150-200°C, 50 bar total (air), 2,67 g _{cata} L ⁻¹	CX et CeO ₂ sont actifs. La présence de DNP est importante pour la conversion du mélange : TNP seul n'est pas oxydé	[83]
Acide salicylique (C ₆ H ₄ (COOH)(OH))	2 g L ⁻¹	LaFeO ₃	100-180°C, 25 bar air, 8 g _{cata} L ⁻¹	Plus de 80% de conversion de DCO à 140°C. Les conversions de DCO restent stables après 12 recyclages bien qu'il y ait lixiviation	[84]
Acide p-coumarique ((OH)C ₆ H ₄ (CH) ₂ COOH)	0,74 g L ⁻¹	Pt, Ru/TiO ₂ , ZrO ₂	120-150°C, 50 bar air, 3,3 g _{cata} L ⁻¹	Le catalyseur Pt est actif pour l'oxydation de l'acide p-coumarique mais inactif dans la conversion des produits intermédiaires. Conversion du TOC : 70% (Pt/ZrO ₂) -100% (Ru/TiO ₂) après 7 h, à 140°C	[85]
Acide p-coumarique ((OH)C ₆ H ₄ (CH) ₂ COOH)	0,74 g L ⁻¹	Zn, Fe/CeO ₂	80-130°C, 20 bar air,	Fe/CeO ₂ est plus actif que Zn/CeO ₂ et CeO ₂	[86]

Eaux usées du raffinage pétrolier	DCO 5,5 g L ⁻¹	Charbon actif (grain)	100-170°C, 0-20 bar O ₂ , 0-10 g charbon/150 mL	Micro-onde couplé OVHC : 90% de conversion de DCO après 30 min (660 W, 150°C, 8 bar O ₂ , 5% pds charbon actif)	[87]
Eaux usées de l'industrie textile	COT 5,9 g L ⁻¹	3% Cu/C nanofibre	120-160°C, 6,3-8,7 bar O ₂ , 6,6-20 g _{cata} L ⁻¹	100% de réduction de la couleur et 79% d'abattement du COT après 3 h (160°C, 8,7 bar O ₂ , 6,6 g _{cata} L ⁻¹). Le Cu est lixivie	[88]
Eaux usées de la production d'huile d'olive	COT : 14-70 g L ⁻¹	Pt, Ru/TiO ₂ , ZrO ₂	140-190°C, 70 bar air total	Conversion presque totale du COT (13,4 g L ⁻¹) si le gaz oxydant est renouvelé (190°C, 3% Ru/ZrO ₂ Mel exNO). Ru est plus actif que Pt. Le catalyseur Ru est stable pendant 700 h	[89]
Eaux usées issues du blanchiment de la pâte à papier	COT 0,665-1,38 g L ⁻¹	3% Ru/TiO ₂	125-190°C, 4,6-10,4 bar O ₂ , 5 g _{cata} L ⁻¹	Conversion du COT ~ 90-100% (190°C, 55 bar air, 8 h)	[90]
Eaux usées issues du blanchiment de la pâte à papier	COT 1,138-1,331 g L ⁻¹	3% Ru/TiO ₂	190°C, 8,1 bar O ₂ , 12,3-12,7 g catalyseur	Conversion du COT > 88%. Le catalyseur est stable pendant 100 h	[91]
Boues de stations d'épuration des eaux usées	DCO environ 7,5 g L ⁻¹	Sans catalyseur	Réacteur semi-continu, 180-240°C, 40-60 bar air, débit air 0,5-3,0 L min ⁻¹	Sur l'abattement de la DCO, effet important de la température, impact moins important de la pression et du débit d'air	[92]

I.4 Applications industrielles [93, 94]

Jusqu'à maintenant, différents procédés industriels d'OVH et d'OVHC ont été développés. Plusieurs unités de traitement des eaux usées ont été mises en service. Ces procédés s'appliquent au traitement d'un grand nombre d'eaux usées : les effluents issus de la synthèse organique, les effluents de papeterie, les effluents de l'industrie pétrolière, les pesticides, les boues de stations d'épuration, ...

II.4.1. Les procédés OVH et OVHC sous critique

-Zimpro :

Ce procédé était initialement non catalytique. Le traitement des eaux usées est effectué à 250-270°C sous 85-120 bar d'air. Plusieurs unités Zimpro ont été installées aux Etats-Unis, en Europe et au Japon pour le traitement de différents effluents des industries chimique, pétrochimique, pharmaceutique... Certaines unités utilisent un catalyseur homogène à base de cuivre pour améliorer l'efficacité du procédé.

-Athos :

C'est un procédé continu, dérivé du procédé Zimpro et adapté au traitement des boues. Il fonctionne à 230 - 250°C sous 45 - 50 bar d'oxygène. Le premier pilote pour le traitement de boues urbaines, d'une capacité de 50000 équivalent-habitants, a commencé à fonctionner à partir de 2001 dans la région de Toulouse. D'autres installations se mettent en place à Milan, Bruxelles, Epernay et prochainement à Aix en Provence.

- Mineralis :

Il s'agit d'un procédé similaire aux précédents, essentiellement adapté au traitement des boues de station d'épuration de DCO initiales comprises entre 20 et 100 g L⁻¹. Il fonctionne à 270 - 300°C sous 70 - 100 bar d'oxygène. Des unités sont implantées dans la station d'Orbe (en Suisse) et en Haute - Savoie pour le traitement des liqueurs noires issues du traitement de la pâte à papier (Les papeteries du Léman, Bolloré Paper Division, Thonon les Bains).

- Vertech :

Ce procédé s'appuie sur un réacteur enterré (puits vertical). Le diamètre du tube, ainsi que sa longueur, sont dimensionnés pour obtenir le temps de séjour et la pression requis. La pression est créée naturellement par la hauteur de la colonne de liquide à traiter (1000 à 1500 m). Une unité industrielle a été réalisée à Apeldoorn (Pays-Bas) et consiste en un forage de 1280 m de profondeur, pour 95 cm de diamètre. Cette installation est particulièrement dédiée au traitement des boues de station d'épuration.

- Osaka Gas :

Les catalyseurs mis en œuvre sont des métaux nobles supportés sur TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Ce procédé est appliqué pour le traitement d'effluents industriels et urbains.

- Kurita :

Ce procédé utilise un catalyseur platine supporté pour oxyder l'ammoniaque par le nitrite (NO_2^-) en N_2 et N_2O à 170°C .

- Ciba Geigy :

Ce procédé utilise un catalyseur soluble (sel de cuivre) et fonctionne à haute température (300°C) sous pression d'air. Le réacteur est construit en titane pour éviter la corrosion. Après la réaction, le catalyseur est séparé sous forme de sulfure de cuivre (Cu_xS_y) et recyclé. Trois unités ont été construites en Allemagne et en Suisse pour le traitement d'effluents des industries pharmaceutiques et chimiques.

II.4.2. Les procédés OVH supercritiques

La température est alors comprise entre 375 et 600°C et la pression est voisine de 250 bar. On parle de procédé d'oxydation monophasique. Les temps de séjour sont inférieurs à la minute et la conversion de la charge organique totale atteint 99% . En conditions supercritiques, la solubilité des sels minéraux décroît fortement et facilite ainsi leur séparation en fin de réaction. Toutefois, ces conditions favorisent également les processus d'encrassement/dépôt au sein des réacteurs. Ces derniers doivent être non seulement résistants à la corrosion mais aussi avoir une bonne tenue mécanique à haute température et haute pression. Il est souvent recommandé d'utiliser des alliages à forte teneur en nickel, tels que l'Hastelloy ou encore l'Inconel.

Les différents procédés disponibles sont les suivants :

- Modar :

Ce procédé fonctionne sous 250 bar à $600\text{-}650^\circ\text{C}$ pour traiter les effluents contenant de 10 à 100 g L^{-1} de COT. La chaleur produite est suffisante pour maintenir la température. Si les effluents sont plus concentrés, ils sont dilués avec de l'eau ou un autre effluent de plus faible concentration. Les effluents contenant moins de $10 - 20\text{ g L}^{-1}$ de COT sont préalablement concentrés soit par mélange avec d'autres effluents plus concentrés soit par évaporation.

Dans chacun des cas, les sels minéraux sont extraits soit en fond de réacteur si les produits gazeux et l'effluent traité quittent le réacteur par le haut, soit dans un décanteur aval.

Ce procédé permet de traiter avec succès (conversion $> 99,9\%$) les composés chlorés aliphatiques, aromatiques ou insaturés, les composés azotés, soufrés, les huiles de transformateurs... Dans les années 1990, plusieurs unités ont été mises en route au Japon

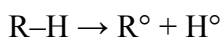
(Ebara, Organo), aux Etats-Unis (General Atomics) et en France (Hydrothermale Oxydation Option)...

- Oxydation en réacteur tubulaire :

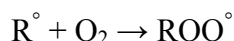
Ce procédé est basé sur la mise en œuvre d'un réacteur d'oxydation monophasique tubulaire pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres de long, fonctionnant à 550°C sous 250 bar avec des temps de séjour de l'ordre de la minute. L'agent oxydant est l'oxygène pur, vaporisé à partir d'un réservoir d'oxygène liquide. Ce procédé est mis en œuvre dans plusieurs installations : à Hunstmann (Austin, USA) pour le traitement d'effluents issus de la chimie fine, à Shinko Pantec/Kobe Steel (Japon) pour le traitement des boues ...

II.5. Mécanisme de l'oxydation en voie humide (catalytique)

Pour les composés organiques ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène ($C_xH_yO_z$), la minéralisation conduit exclusivement à la formation de CO_2 et de H_2O . Les propositions de mécanisme reposent sur des études réalisées sur des molécules modèles relativement simples comme les acides carboxyliques à chaînes courtes ou les composés monophénoliques... Il est généralement admis que l'OVH procède selon un mécanisme radicalaire [94, 95]. La rupture d'une liaison C-H conduit à la formation de radicaux libres :



Les radicaux R° réagissent rapidement avec l'oxygène moléculaire pour former des radicaux peroxydes :



Ces radicaux peuvent ensuite subir une décarboxylation pour libérer CO_2 . Dans le cas des composés phénoliques, la minéralisation passe par l'ouverture du cycle aromatique. Cette ouverture conduit à la formation de diacides linéaires [96, 97].

La présence d'un catalyseur facilite la formation de radicaux R° . Lors de l'oxydation en voie humide catalysée du phénol sur des oxydes CuO , ZnO ou Al_2O_3 , Pintar et Levec ont proposé que la formation des radicaux se fait à la surface du catalyseur. La vitesse de réaction dépend de la concentration initiale en phénol et en catalyseur [98].

Comme nous venons de le voir, les catalyseurs à base de métaux nobles tel le Ru, le Pt, le Pd ou l'Ir) sont souvent utilisés en OVHC. Les catalyseurs à base d'or quant à eux ne font l'objet que d'une seule étude. Or, il a été récemment montré que les catalyseurs à base d'or sont actifs et stables dans l'oxydation sélective d'alcools en phase aqueuse dans des conditions de température et de pression modérées [99, 100]. L'oxydation sélective en phase liquide conduit

parfois à une suroxydation formant le produit indésiré : CO₂ [101, 102]. En 2003, pour la première fois, Besson et coll. ont montré qu'un catalyseur à base d'or supporté sur oxyde de titane est actif dans l'OVHC de l'acide succinique. Pour mieux comprendre le comportement de ce type de catalyseurs, nous nous sommes mis à la recherche d'une méthode de préparation permettant l'obtention de petites particules d'or de quelques nm. Ceux-ci seront testés dans l'OVHC de différentes molécules modèles.

III. Catalyseurs à base d'or supportés

III.1. Propriétés physiques et chimiques de l'or

L'or est assez unique parmi les éléments métalliques du fait de sa résistance à l'oxydation et à la corrosion. Il a longtemps été considéré comme totalement inactif en catalyse.

La configuration atomique de l'or (Z=79) est [Xe] 4f¹⁴5d¹⁰6s¹. Il est placé dans le groupe 11 (IB) après l'argent et entre le platine (groupe 10) et le mercure (groupe 12) dans le tableau périodique (Tableau I.3).

Tableau I.3 : Position de l'or dans le tableau périodique

Groupe	10 (VIII)	11 (IB)	12 (IIB)
		Ag [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	
	Pt [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	Au [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	Hg [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²

Le platine et l'argent ont été largement utilisés comme catalyseurs à l'échelle laboratoire et même pour des applications commerciales (pot catalytique...).

L'or massif est un solide jaune. Il est très ductile, très malléable, conducteur électrique et thermique. Quelques propriétés physiques de l'or sont présentées dans le tableau I.4. L'or est le métal le plus électronégatif. La valeur élevée du potentiel redox du couple Au⁺/Au⁰ (1,691 V) est la conséquence de son affinité électronique plus grande que celle de l'oxygène [103]. Cela explique pourquoi la calcination des précurseurs d'or conduit généralement à la formation d'or métallique Au⁰. La forte électronégativité de l'or permet l'existence de l'anion aurique, c'est aussi pour cette raison que l'or ne réagit pas avec d'autres éléments électronégatifs comme le soufre ou l'oxygène. Il peut se dissoudre dans l'acide chlorhydrique lorsqu'un agent oxydant fort comme l'ion nitrate est présent, pour former de l'acide tétrachloroaurique, HAuCl₄.

Tableau I.4 : Propriétés physiques de l'or

Propriétés physiques	Au
Numéro atomique	79
Masse atomique (u)	196,9665
Configuration électronique	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Structure cristalline	cfc
Paramètre de maille (nm)	0,408
Rayon métallique (nm)	0,14420
Densité (g cm ⁻³)	19,32
Température de Tamman (°C)	420
Température de fusion (°C)	1064
Température d'ébullition (°C)	2808
Enthalpie de sublimation (kJ mol ⁻¹)	343±11
Première énergie d'ionisation (kJ mol ⁻¹)	890

Les propriétés physiques de l'or ne sont pas les mêmes lorsqu'il est à l'état massif ou dispersé sous forme de nanoparticules. La température de Tamman, (température à laquelle les atomes de surface commencent à être mobiles) et la température de fusion diminuent quand la taille des particules d'or diminue [104, 105]. L'or existe principalement sous forme métallique et aux degrés d'oxydation +1 et +3. On observe aussi des états d'oxydation moins communs : -1 dans le cas de CsAu, RbAu, KAu et (CH₃)₄NAu ; +2 dans le cas de [AuXe₄](Sb₂F₁₁)₂ ou encore +5 dans [AuF₆]⁻.

III.2. Méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or

La catalyse par l'or a été étudiée dès les années cinquante [106, 107]. Toutefois, en 1987, Haruta et coll. ont réussi pour la première fois à préparer des nanoparticules (~5 nm) supportées sur oxydes métalliques (Fe₂O₃, Co₃O₄ et NiO). Ces catalyseurs révèlent des propriétés catalytiques extraordinaires dans l'oxydation de CO à basse température (jusqu'à -70°C) [108]. Depuis cette découverte, le nombre de publications sur les catalyseurs à base d'or supportés a considérablement augmenté. Les catalyseurs à base d'or sont actifs dans plusieurs réactions telles que l'oxydation de CO [109], l'oxydation préférentielle de CO en présence d'un excès d'hydrogène (PROX) [110], la réaction de déplacement du gaz à l'eau (water gas shift) [111], l'oxydation sélective des hydrocarbures [112] et des molécules contenant de l'oxygène (aldéhydes, alcools, sucres) [113, 100, 114] l'hydrogénation sélective

(hydrocarbures, aldéhydes et cétones insaturés et des molécules aromatiques...) [115, 116, 117], les réactions d'élimination des polluants (réduction des NOx [118], la combustion des composés organiques volatils [119], le traitement de l'eau [69])...

Le point clé dans la plupart des réactions est l'obtention de nanoparticules d'or finement dispersées sur le support (quelques nanomètres). Pour cela, la méthode de préparation joue un rôle important. Un résumé des méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or supportés proposées dans la littérature est présenté dans ce qui suit.

III.2.1. Imprégnation

Dans cette méthode, le support est mis en contact avec une solution du précurseur d'or. Si le volume de la solution du précurseur est égal au volume mouillable du support – volume de liquide qui permet de remplir l'ensemble de la porosité du support – on parle d'imprégnation à sec. Inversement, si le volume de la solution est plus grand que le volume mouillable, on parle d'imprégnation en phase liquide. Le solvant est ensuite éliminé par filtration et/ou centrifugation et/ou séchage.

Le précurseur d'or le plus utilisé est l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) [120, 121]. Les autres précurseurs d'or utilisés sont le chlorure d'or (AuCl_3) [122], l'acétate d'or ($\text{Au}(\text{OAc})_3$) [123], l'aurocyanure de potassium ($\text{KAu}(\text{CN})_2$) [124, 125], le complexe chlorure d'éthylènediamine d'or ($\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$) [124, 126] et le 2-éthyl hexanoate d'or ($\text{Au}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3$) [127].

Les supports utilisés pour le dépôt des particules d'or sont le plus souvent des oxydes métalliques comme la silice (SiO_2), l'alumine γ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), l'oxyde de magnésium (MgO) [124], l'oxyde de titane (TiO_2) [127], l'alumine α ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [128], l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) [129] ...

Les préparations par imprégnation permettent d'avoir un taux de dépôt presque total mais conduisent à la formation de grosses particules d'or de 10 à 35 nm possédant en général de faibles activités catalytiques.

III.2.2. Dépôt-précipitation

Cette méthode a été largement utilisée. Une solution aqueuse d' HAuCl_4 est préparée. Le pH de cette solution est ensuite ajusté à une valeur de pH comprise entre 6 et 10 par ajout d'une base (NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH ...) avant ou après l'ajout du support à la solution. Le mélange

support/précurseur est maintenu sous agitation avec ou sans chauffage de la solution. Puis, le solide récupéré est lavé à l'eau et séché. Enfin le solide est calciné ou réduit.

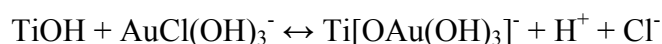
Plusieurs paramètres influencent la formation des nanoparticules: l'ajout du support avant ou après l'ajustement du pH de la solution du précurseur ; la valeur du pH ; la température de la solution pendant le contact entre le support et la solution de précurseur ; le temps de contact... Cette méthode peut être appliquée pour des supports qui ont un pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) supérieur à 5 comme TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO , Al_2O_3 . Elle est inefficace dans le cas de SiO_2 ($pH_{PCN}=2$) ou des charbons actifs [130].

Un exemple de l'influence des paramètres de préparation sur l'activité des catalyseurs d'or supportés est donné dans le travail de Wolf et coll. [131]. Différents catalyseurs supportés sur TiO_2 , Co_3O_4 , Al_2O_3 , ZrO_2 et SiO_2 ont été préparés par la méthode dépôt-précipitation, soit manuellement, soit à l'aide d'un robot de préparation automatique. Les catalyseurs obtenus sont testés dans l'oxydation de CO, soit en réacteurs parallèles à lit fixe (test de 16 catalyseurs simultanément), soit en réacteurs à lit fixe classiques. L'ajustement du pH de la solution de $HAuCl_4$ avant ou après l'ajout du support n'a pas d'influence significative sur l'activité catalytique. L'utilisation d'autres bases (NH_4OH ou $NaOH$) au lieu de Na_2CO_3 pour l'ajustement du pH n'a pas non plus d'influence significative. Le changement du temps de maturation de 2 h à 12 h ne conduit à aucun changement au niveau du taux de dépôt de l'or ou de la taille des particules d'or formées. La variation de la température de synthèse entre la température ambiante et $70^\circ C$ n'améliore que légèrement l'activité catalytique. Par contre l'activité catalytique dépend fortement du pH de la préparation et de la température de calcination. Pour les catalyseurs or supportés sur TiO_2 obtenus à différents pH compris entre 5 et 10, l'activité catalytique dans l'oxydation de CO augmente avec l'augmentation du pH entre 5 et 8 puis atteint un maximum entre 8 et 9. Le taux de dépôt est maximum à pH inférieur à 8 (environ 60%) et baisse aux pH supérieurs à 8. Les particules d'or formées à pH 8 ont des tailles comprises entre 2 et 5 nm alors que le catalyseur préparé à pH 5 est constitué de particules d'or ayant une taille moyenne de 13 nm (observées par MET et/ou DRX). Cette influence du pH de synthèse est également observée sur les catalyseurs supportés sur ZrO_2 et Al_2O_3 . Quant à l'influence de la température de calcination, les catalyseurs calcinés à $200^\circ C$ montrent des activités catalytiques plus importantes que les catalyseurs non calcinés ou calcinés à température plus élevée (300, 400 ou $500^\circ C$). La caractérisation par DRX d'une série de catalyseurs Au/ TiO_2 montre que la taille des particules d'or augmente avec la température de calcination entre $200^\circ C$ et $500^\circ C$.

L'effet important du pH sur le taux de dépôt de l'or et sur la taille des particules d'or formées est aussi décrit par d'autres auteurs. De façon générale, le taux de dépôt diminue lorsque le pH augmente. Toutefois, les résultats divergent à pH acide. Tsubota et coll. et Moreau et coll. font état d'un dépôt optimum à pH voisin de 6 dans le cas de Au/TiO₂ P25 [132, 133]. Le taux de dépôt de l'or ne dépasse généralement pas 60%, sauf dans le cas de faibles teneurs en or (1% dans l'étude de Moreau et coll. [133]). Quant à la taille des particules, lorsque le pH est inférieur à 6, de grosses particules d'or (10-20 nm) sont formées. Entre pH 6 et 10, il est possible d'obtenir de petites particules d'or (3-4 nm). Le pH optimal se trouve entre 7 et 8 et correspond au meilleur compromis entre le taux de dépôt et la taille des particules d'or.

La formation de nanoparticules d'or dépendant fortement des conditions de synthèse, il est apparu important de comprendre le mécanisme de dépôt du précurseur d'or sur le support. L'équipe de Haruta a proposé qu'à pH supérieur à 6, l'or se dépose par adsorption de Au(OH)₃ à la surface du support [132, 134].

Le dépôt d'or pourrait résulter de la réaction d'hydroxychlorures d'or avec des espèces neutres de la surface du support TiO₂ (TiOH), aboutissant à la formation de complexe de surface, tels que Ti[OAu(OH)₃]⁻ [135] :



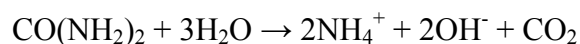
Ce mécanisme est en accord avec les observations de Tsubota et coll. et Moreau et coll. qui ont montré que la teneur en Au déposé sur TiO₂ atteint un maximum à pH 6, c'est-à-dire au pH_{PCN} de TiO₂ auquel la quantité d'espèces neutres à la surface est maximale.

Des caractérisations par EXAFS d'un échantillon Au/TiO₂ fraîchement préparé par la méthode dépôt-précipitation NaOH à pH 8 à partir de HAuCl₄ (sans lavage) ont démontré l'absence de chlore dans la première sphère de coordination de l'or, accréditant l'hypothèse de la formation d'un complexe de surface de type Ti[OAu(OH)₃]⁻ [135, 136]. La formation de HCl explique la baisse du pH au cours de la préparation. De plus, à pH basique, les ligands chlorure du précurseur AuCl₄⁻ sont substitués par des ligands hydroxyles [137]. Ceci peut expliquer la formation de petites particules d'or sachant que les ions chlorure favorisent le frittage des particules d'or pendant le traitement thermique [123].

Une difficulté d'assurer la reproductibilité des préparations par DP Na₂CO₃ a été signalée par Wolf et coll. Une bonne reproductibilité n'est obtenue que pour les préparations réalisées dans les mêmes conditions de synthèse et le même jour. Cette observation est valable pour les deux modes de préparation (manuel ou automatique). Des différences sur la température ambiante, la pression atmosphérique, le taux d'humidité ... peuvent conduire à des changements

importants d'activité catalytique. La température pour laquelle la conversion de CO est de 50% peut varier de 100°C [131].

La méthode dépôt-précipitation utilisant une base retard permet une basification lente et homogène de la préparation. La base retard la plus utilisée est l'urée. Cette dernière s'hydrolyse à température supérieure à 60°C pour donner naissance à de l'ammoniaque:



On parle de la méthode dépôt-précipitation à l'urée (DPU). Les premiers essais pour préparer des catalyseurs à base d'or supportés sur TiO₂, SiO₂ et Al₂O₃ par la méthode DPU ont été réalisés par Dekkers et coll. [138, 139]. Le précurseur H₂AuCl₄ est ajouté à une suspension contenant le support et l'urée pour atteindre en théorie 5% Au en poids. Le mélange est chauffé à 80°C pour initier la décomposition de l'urée. Quand le pH atteint 8,5, le solide est filtré, lavé à l'eau et séché à 80°C pendant une nuit. Après calcination ou réduction à 400°C pendant 2 h, les auteurs observent que le taux de dépôt d'or est certes > 90% mais que les particules d'or sont plutôt grosses : 7,5 nm pour Au/TiO₂, 10-15 nm pour Au/SiO₂ et 5-10 nm pour Au/Al₂O₃.

Une étude plus détaillée a été effectuée par Zanella et coll. [136, 140] pour préparer des catalyseurs supportés sur TiO₂, Al₂O₃ et CeO₂. Tout l'or mis en solution (8% pds) est déposé sur les supports après 1 h, alors que le pH de la solution est encore acide. La taille des particules diminue lorsque le temps de maturation augmente. Par exemple, pour Au/TiO₂, la taille des particules d'or dépend des paramètres de préparation : temps de contact, température, concentration en urée. Une augmentation du temps de contact de 1 à 90 h entraîne une variation du pH de 3 à 7,8 et s'accompagne d'une réduction de la taille des particules de 5,6 à 2,4 nm. Une augmentation de la température de 80 à 90°C ou de la concentration en urée (×2) conduit également à une diminution de la taille des particules (de 2,7 à 1,7 nm). Si tous les paramètres de préparation sont correctement optimisés, la taille des particules d'or après calcination est équivalente que celle obtenue par dépôt-précipitation à la soude. Les auteurs indiquent que le solide après préparation est jaune et que sa composition chimique est : AuN_{2,2}O_{1,2}C_{0,9}H_{4,2}Cl_{0,1}. Le rapport N : O : C : H est celui de l'urée (2 : 1 : 1 : 4). Les auteurs proposent que ce précipité est le produit de la réaction entre les espèces chloro-hydroxylées de l'or et un produit d'hydrolyse de l'urée, sachant qu'il n'y a pas de précipitation tant que la suspension n'est pas chauffée. Le dépôt commence par l'interaction entre la surface chargée positivement à pH acide et les anions d'or chloro-hydroxylés.

Dans le cas du support SiO₂ (pH_{PCN}=2), le taux de dépôt maximum est de l'ordre 50% et la taille des particules de l'or est supérieure à 20 nm.

Plus récemment, plusieurs autres supports ont été utilisés. Sur Fe_2O_3 , Khoudiakov et coll. ont observé la formation de particules d'or de 3 à 7 nm après une calcination en statique sous air à 350°C avec un taux de dépôt presque total [141]. Patil et coll. ont réalisé la préparation de catalyseurs Au supportés sur MgO , CaO , SrO_2 , BaO , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CuO , ZnO , Y_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 , U_3O_8 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 et Tl_2O_3 [142, 143, 144]. Le taux de dépôt de l'or varie en fonction du support utilisé. Pour une teneur théorique de 8% Au en poids, le taux de dépôt le plus faible est observé pour le support Al_2O_3 (26,3%) et le taux de dépôt maximum est obtenu pour le support U_3O_8 (100%). Pour ce qui est de la taille des particules d'or, le support TiO_2 permet la formation des particules d'or les plus petites (taille moyenne 2,8 nm). Sur les autres supports, la taille moyenne des particules d'or est de 3,2 nm sur ZrO_2 ; 4,1 nm sur Al_2O_3 ; 4,7 nm sur CaO ; 5,5 nm sur Co_3O_4 ; 6,1 nm sur MnO_2 ; 6,6 nm sur Ga_2O_3 ; 7,5 nm sur MgO ; 11,5 nm sur U_3O_8 ; 11,7 nm sur CuO ; 15,6 nm sur In_2O_3 ; 23,1 nm sur NiO et 24,4 nm pour Tl_2O_3 .

III.2.3. Coprécipitation

L'utilisation de la méthode de coprécipitation pour préparer des catalyseurs à base d'or a été initiée par Haruta et coll. [134, 145]. Cette méthode consiste à faire coprécipiter le mélange des précurseurs d'or-support par l'action d'un agent de précipitation. Le précipité est récupéré, lavé, séché et prétraité thermique. Le précurseur d'or le plus utilisé est l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4). Les précurseurs du support sont souvent des nitrates. Le carbonate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) ou le bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) sont souvent utilisés comme agents de précipitation. Ces derniers se décomposent facilement en NH_3 et CO_2 lors du prétraitement thermique. Le carbonate de sodium (Na_2CO_3) est aussi couramment utilisé, bien que les ions Na^+ , tout comme les ions Cl^- lors de l'utilisation de précurseurs chlorés, soient connus comme des poisons pour les catalyseurs [134].

Après calcination, la taille des particules d'or obtenues est souvent inférieure à 10 nm. Cette méthode est simple mais une partie de l'or peut ne pas être directement accessible aux réactifs [146]. De plus, cette méthode n'est efficace que pour un certain nombre de supports oxyde. Les vitesses respectives de précipitation du précurseur d'or et du précurseur d'oxyde métallique ainsi que leur affinité réciproques sont des paramètres clés qui déterminent la taille des particules d'or obtenues [147].

III.2.4. Adsorption ionique

III.2.4.1. Adsorption cationique

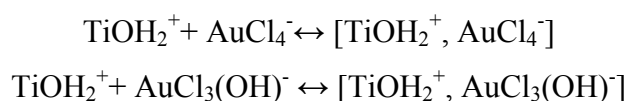
Dans ce cas, le support est mis en contact avec la solution du précurseur d'or. Le précurseur d'or, s'il est sous forme d'un complexe chargé positivement, peut interagir avec les groupements chargés négativement à la surface du support et s'adsorber. Le pH de la solution doit pour cela être supérieur au pH_{PCN} du support. La quantité d'or qui pourra être déposée sur le support dépend alors du nombre des groupements chargés négativement à la surface du support. Le complexe cationique le plus utilisé est l'éthylènediamine d'or ($[\text{Au}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]^{3+}$). Ce dernier se décompose au-delà de 60°C : la préparation doit impérativement être effectuée à température inférieure à 60°C . Le solide est ensuite récupéré par filtration ou centrifugation, lavé et séché. Pour finir, le solide sec est traité thermiquement.

Zanella et coll. ont étudié l'adsorption cationique de $[\text{Au}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_3$ sur TiO_2 P25 [136, 140, 148]. Le précurseur a été synthétisé selon la procédure proposée par Block et Bailar [149]. Une solution aqueuse de $[\text{Au}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_3$ ($4,2 \cdot 10^{-3}$ M) est préparée puis le pH de la solution initialement égal à 2 est ajusté à 9,3 ou 10,4 par ajout d'éthylènediamine (1 M). Le support TiO_2 est ensuite ajouté à la solution de précurseur. Les quantités du précurseur d'or et du support sont calculées pour atteindre 8% Au en poids. Le mélange est ensuite chauffé sous agitation à 25°C ou 80°C pendant 1 à 16 h. Le solide est ensuite séparé de la solution par centrifugation (12000 tours/min pendant 10min), lavé à l'eau plusieurs fois puis séché sous vide à 100°C pendant 2 h. Enfin, le solide est calciné sous air à 300°C pendant 4 h et le catalyseur est stocké dans un flacon fermé à l'abri de la lumière. La caractérisation des catalyseurs par Microscopie Electronique à Transmission (MET) montre qu'à 25°C , la teneur en or déposé reste faible ($\sim 12,5\%$). Toutefois, de petites particules d'or de taille moyenne $\sim 2,5$ nm sont obtenues quel que soit le temps de contact. Le dépôt d'or interviendrait essentiellement par l'interaction électrostatique entre le complexe $[\text{Au}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]^{3+}$ et la surface de TiO_2 chargée négativement à pH basique. Les auteurs expliquent la faible teneur en or par le nombre limité d'espèces O^- présentes à la surface de TiO_2 P25 (6 groupes OH par nm^2). Si la préparation est effectuée à 80°C , les particules ont une taille moyenne de 2 nm à 1 h de contact. La teneur en or ne dépasse pas 2% soit un taux de dépôt de l'ordre de 25%. Pour des temps de contact plus longs (16 h), la teneur en or atteint 6% mais la taille des particules augmente jusqu'à 4 nm. Cette teneur en or est supérieure à la valeur maximale calculée (3%) en supposant que chaque cation $[\text{Au}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]^{3+}$ interagit avec 3O^- de la surface du TiO_2 et que la surface du TiO_2 est complètement déprotonée. La probable décomposition du complexe $[\text{Au}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]^{3+}$ à 80°C en serait responsable.

III.2.4.2. Adsorption anionique

Cette méthode est analogue à l'adsorption cationique. Cette fois ci, le précurseur d'or sous la forme d'un complexe chargé négativement peut interagir avec les groupements chargés positivement à la surface du support. Le pH de la solution doit pour cela être inférieur au pH_{PCN} du support. Au final, le solide est séparé de la solution, lavé et séché avant traitement thermique.

Zanella et coll. ont étudié l'adsorption anionique sur TiO_2 P25 du précurseur $HAuCl_4$ ($4,2 \cdot 10^{-3}$ M) à un pH proche de 2 [140]. La teneur théorique en or est fixée à 8% en poids. La préparation a été réalisée à $25^\circ C$ ou $80^\circ C$ sous forte agitation pendant 15 min, 1 h ou 15 h. Le solide est ensuite séparé de la solution par centrifugation (12000 tours/min pendant 10min), lavé à l'eau plusieurs fois puis séché sous vide à $100^\circ C$ pendant 2 h. Enfin le solide est calciné sous air à $300^\circ C$ pendant 4 h et stocké en flacon fermé à l'abri de la lumière. L'étude MET montre que la taille des particules varie entre 3,7 et 5,7 nm. L'analyse élémentaire montre que le taux de dépôt de l'or est inférieur à 19% quelles que soient les conditions de synthèse. L'équilibre d'adsorption est rapidement atteint (15min) puisque le taux de dépôt ne change guère entre 15 min et 15 h de contact. A pH acide, les espèces dominantes en solution sont $AuCl_4^-$ et $AuCl_3(OH)^-$. Le mode d'adsorption proposé est une interaction électrostatique :



III.2.5. Echange cationique

Cette méthode repose sur le remplacement (échange) d'espèces cationiques (cations, protons) présentes à la surface du solide par des espèces cationiques du précurseur d'or. Le solide est ensuite récupéré puis prétraité.

Guillemot et coll. [150, 151] ont préparé des catalyseurs zéolithe HY contenant 4% d'or par échange cationique en utilisant le précurseur $[Au(en)_2]^{3+}$ (en : $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$). La préparation est réalisée à $60^\circ C$ pendant 24 h. Après filtration, lavage à l'eau et séchage à température ambiante, le solide est traité thermiquement à $150^\circ C$ sous l'hélium ($6 L h^{-1}$) pendant 4 h. Ensuite, le solide est calciné sous l'oxygène à $300^\circ C$ pendant 12 h ($6 L h^{-1}$), puis réduit sous H_2 à $300^\circ C$ pendant 1 h pour éliminer les résidus carbonés et azotés résultant de la décomposition du précurseur d'or. La caractérisation par MET montre que les particules d'or formées ont des tailles comprises entre 0,5 et 10 nm (taille moyenne : 2,6 nm) et que 80% des particules ont une taille comprise entre 1 et 4 nm. Les plus petites particules sont localisées

dans les pores et les particules de taille supérieure à 5 nm, moins nombreuses, se trouvent à la surface externe de la zéolithe. Le taux de dépôt n'est pas précisé dans cette étude.

Le même précurseur a été utilisé pour préparer des catalyseurs or sur charbon actif (fibres), par échange des protons des groupements carboxyliques ou phénoliques de surface [152]. Par désorption en température programmée (DTP), les auteurs montrent qu'il y a deux types principaux de groupements à la surface du support : les groupements carboxyliques qui se décomposent en CO₂ et les groupements phénoliques qui se décomposent en CO. Ces groupements seraient échangés par les cations du précurseur d'or. A pH basique (entre 9 et 10), le dépôt est quasi nul, alors qu'à pH légèrement acide (entre 5 et 6), le taux de dépôt atteint 60 à 80%. Des particules de 2 à 5 nm sont observées. Il est mentionné que l'échange des groupements phénoliques conduirait aux particules les plus petites.

Plus récemment, un autre complexe cationique ($[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$) a été utilisé pour préparer des catalyseurs or sur mordenite (rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ compris entre 15 et 206) [153]. 30 mL d'une solution aqueuse de $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ (0,159 M) sont ajoutés goutte à goutte à 3 g de zéolithe. Après 24 h d'agitation à température ambiante, le solide est lavé à l'ammoniaque à pH 7, séché à l'air à température ambiante puis prétraité sous air ou hydrogène. La caractérisation par MET montre que les catalyseurs réduits sous hydrogène contiennent des particules d'or de 1 à 20 nm. Après réduction à basse température (25 ou 50°C), la plupart des particules ont une taille de 1-2 nm alors qu'après réduction à température plus élevée (entre 100 et 500°C), la plupart des particules ont une taille comprise entre 2 et 8 nm. Dans un autre article, les mêmes auteurs insistent sur l'importance de respecter le protocole de préparation afin d'éviter l'hydrolyse rapide de $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ en milieu alcalin, qui conduirait à la formation d'un précipité de couleur orange-brun explosif [154]. Ce précipité est formé si l'ammoniaque est ajoutée trop rapidement ou en excès.

III.2.6. Voie colloïdale

Cette méthode consiste à déposer sur le support des particules d'or préformées et stabilisées sous forme d'une suspension colloïdale. Généralement, les colloïdes d'or sont préparés par réduction d'un précurseur d'or en solution en présence d'un stabilisant pour protéger les particules d'or formées. Le stabilisant peut être un polymère comme le polyvinylpyrrolidone (PVP) ou un hydrocarbure aminé à longue chaîne comme le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)... Le réducteur peut être l'hydrogène gazeux, le tétrahydroborate de sodium (NaBH₄) ...

Porta et coll. ont utilisé cette méthode pour préparer des catalyseurs d'or supportés sur γ - Al_2O_3 , SiO_2 et charbon actif [155]. Une solution aqueuse de HAuCl_4 est préparée. Sous agitation, un stabilisant, qui est soit le polyvinylalcool (PVA), soit le polyvinylpyrrolidone (PVP), est ajouté. Puis, une solution fraîche de NaBH_4 à 0,1 M est ajoutée goutte à goutte. Ensuite, le support est ajouté à la solution colloïdale et la préparation est laissée sous agitation pendant 1 h. La teneur théorique en or est fixée à 1% Au en poids. La taille des particules d'or en suspension varie entre 2,2 et 6,0 nm et dépend de plusieurs paramètres tels que la concentration en HAuCl_4 et en stabilisant, le rapport molaire stabilisant/Au, la nature du stabilisant. Lors du dépôt, la préservation de la taille des particules d'or observées dans la solution colloïdale dépend à la fois du support et du stabilisant. Par exemple, une légère augmentation en taille a été observée dans le cas de Au/ SiO_2 (stabilisant PVP). Sur charbon actif, la taille des particules d'or n'est préservée lors du dépôt que dans le cas de l'utilisation du stabilisant PVA.

Martra et coll. ont réalisé la réduction d'une solution de $\text{Au}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ à 10^{-3} M dans l'éthanol par une solution de NaBH_4 (0,3 N) dans un mélange eau:éthanol 1:2 en volume [156]. La réduction est rapide (quelques minutes) et la solution prend une couleur brune – noire. Le support SiO_2 est alors ajouté et la préparation est maintenue sous agitation pendant 10 h. Le solide est séparé par filtration et séché sous air à 100°C pendant 4 h. Le taux de dépôt est presque total et le diamètre moyen des particules d'or est de 2,7 nm. Après calcination à 400°C la taille moyenne des particules d'or augmente légèrement (2,9 nm). Si ce catalyseur calciné est réduit à 400°C sous H_2 , la taille moyenne des particules augmente encore (3,4 nm). Grunwaldt et coll. ont effectué des préparations similaires en utilisant TiO_2 , ZrO_2 ou Al_2O_3 comme support [157]. Les particules d'or ont une taille d'environ 2 nm.

Tsubota et coll. ont préparé des catalyseurs Au/ TiO_2 P25 par voie colloïdale [158] en utilisant une suspension colloïdale de particules d'or de taille moyenne de 5,1 nm commercialisée par Vacuum Metallurgical (Japon). Il s'agit d'une suspension 10% Au en poids dans le α -terpineol. Cette suspension colloïdale est diluée 50 fois dans l'éther d'isopropyle puis le support TiO_2 est ajouté afin de préparer un catalyseur 3% pds Au/ TiO_2 . Après 1 h d'agitation, le solvant organique est éliminé par évaporation sous vide à 100°C pendant 4 h. Le solide est calciné sous air à 200, 400 ou 600°C . Après la calcination à 200°C , la taille moyenne des particules ne change pas (5,1 nm). Toutefois, après calcination à 400 ou 600°C les particules d'or grossissent par agglomération.

III.2.7. Autres méthodes

Au delà des méthodes les plus utilisées présentées ci-dessus, il existe d'autres méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or plus rarement décrites dans la bibliographie.

III.2.7.1 Dépôt photochimique

Caballero et coll. ont étudié la photoréduction pour préparer des catalyseurs 4% pds Au/TiO₂. Pour la préparation, 10 mL d'une solution de H₂AuCl₄ 0,447 M sont ajoutés à 300 mL d'une solution colloïdale de TiO₂ 0,9 M. Le mélange est purgé à l'argon avant être irradié par une lampe UV. Les caractérisations par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) ont démontré que la disparition de la distance correspondant à la liaison Au-Cl, n'est pas simultanée à la formation d'or métallique (liaison Au-Au) qui n'est observé qu'après 2,5 h d'irradiation. A ce moment, les auteurs ont confirmé la présence de très petites particules colloïdales d'or (10 Å). Ils ont proposé un mécanisme en deux étapes : pendant la première étape, la réduction-nucléation se produit, quelques ions Au³⁺ sont réduits en agrégats métalliques Au⁰, non détectables. Quand les agrégats atteignent une taille critique, l'étape de croissance commence pour générer des particules d'or dont la taille n'est pas précisée [159]. Bamwenda et coll. ont utilisé cette méthode pour préparer des catalyseurs Au/TiO₂ [160]. Le pH de la suspension contenant le support TiO₂ et le précurseur H₂AuCl₄ dans un mélange eau – méthanol est ajusté à 7. La suspension est ensuite placée sous bullage d'Ar pendant 30 min. Puis, la suspension est irradiée dans l'UV à 40°C pendant 30 à 60 min. Le solide est filtré, lavé à l'eau chaude et séché sous vide pendant 15 h. Par MET, la formation de particules d'or de 1 à 10 nm est observée. La majorité des particules ont une taille de 3 à 6 nm.

III.2.7.2. Dépôt chimique en phase vapeur

Dans ce cas, le support est préalablement traité pour éliminer l'eau et les résidus organiques adsorbés à la surface du support. Le diméthyl acétylacétonate d'or est le seul précurseur qui puisse être utilisé pour cette méthode de préparation. Il est évaporé sous pression réduite (environ 10⁻³ Torr) à température ambiante puis déposé à la surface du support. Au final le solide est calciné pour éliminer les ligands organiques.

Haruta et coll. ont utilisé cette méthode pour un certain nombre de supports tels que TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, MCM-41, carbone [161, 162, 163]. Elle permet de préparer de petites particules d'or de 3,5 à 6,6 nm.

III.2.7.3. Dépôt du complexe phosphine d'or

Le support est ajouté à une solution de $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ ou $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ dans un solvant organique comme l'acétone, le dichlorométhane... Les complexes d'or sont alors greffés à la surface du support par des liaisons ioniques ou covalentes. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation et le solide est finalement calciné.

Plusieurs catalyseurs or supportés sur des oxydes métalliques (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ...) ou des hydroxydes métalliques fraîchement précipités ($\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$...) ont ainsi été préparés [164, 165, 166, 167]. L'utilisation des hydroxydes métalliques fraîchement précipités conduit à la formation de particules d'or plus petites du fait de la présence d'un nombre plus important de groupements hydroxyles et de défauts à la surface, facilitant le greffage des complexes d'or. Pendant le prétraitement, le précurseur d'or et les groupements hydroxyles se décomposent simultanément. Cette décomposition facilite l'interaction or-support, réduit la mobilité des particules d'or et évite le frittage des particules. Le greffage de $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ en solution dans l'acétone sur $\text{Fe}(\text{OH})_3$ conduit à des particules d'or d'une taille moyenne de 2,9 nm, alors que sur Fe_2O_3 la taille moyenne des particules est beaucoup plus grande (30 nm) [164].

III.2.8. Discussion

Comme nous venons de le voir, il existe plusieurs méthodes pour la préparation des catalyseurs supportés à base d'or. La plupart de ces méthodes consiste dans un premier temps à déposer un précurseur d'or sur le support et dans un deuxième temps à le réduire pour obtenir l'or métallique, sauf dans le cas du dépôt des colloïdes d'or sur le support.

Plusieurs précurseurs d'or peuvent être utilisés. Le choix du précurseur d'or dépend de la méthode de préparation. L'imprégnation à sec peut être réalisée avec tous les précurseurs d'or, alors que l'adsorption cationique n'est possible qu'avec des précurseurs donnant lieu en solution à des espèces cationiques tel que l'éthylènediamine d'or ($[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$).

Les solutions contenant Au^{3+} sont sensibles à la lumière, du fait de la possible photo-réduction de cette espèce pour donner une suspension colloïdale de particules d'or métallique [168, 169]. Il est en général recommandé d'effectuer les préparations à l'abri de la lumière [170]. Toutefois, notons que Moreau et Bond, qui ont testé deux catalyseurs, préparés par dépôt-précipitation à l'abri ou non de la lumière, dans l'oxydation de CO, ne trouvent pas de différence du point de vue de leur activité catalytique [171]. Selon eux, la préparation à l'abri de la lumière ne s'impose pas. Ces auteurs n'ont toutefois pas comparé les caractéristiques structurales et morphologiques de ces catalyseurs et leur conclusion ne repose que sur les résultats de réactivité.

Le précurseur le plus utilisé est l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4). La présence des ions chlorures est en général défavorable à l'obtention de petites particules d'or. Lors de la préparation par dépôt-précipitation, un pH basique permet de substituer les ions Cl^- dans le complexe AuCl_4^- par des ions OH^- . Le lavage à l'eau permet alors d'éliminer les ions Cl^- libres. En revanche, les méthodes d'imprégnation et d'adsorption anionique ne permettent pas d'éliminer efficacement les ions Cl^- et conduisent à la formation de particules d'or plus grosses, du fait du frittage des nanoparticules d'or au cours du prétraitement thermique en présence de chlore. L'élimination des ions chlorure est donc nécessaire pour optimiser la dispersion de l'or sur le support. Cela peut se faire par lavage du catalyseur avec une solution d'ammoniaque [172, 173, 174] ou par traitement thermique sous ammoniac [175]. Ivanova et coll. ont comparé des catalyseurs $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par échange anionique à partir de HAuCl_4 , avec ou sans lavage à l'ammoniaque [173]. Le catalyseur non lavé contient des particules d'or de 5 à 30 nm alors que celui lavé à l'ammoniaque contient des particules d'or de taille comprise entre 1 et 5 nm.

Les autres paramètres importants de la préparation sont le pH, la température et la nature du prétraitement (température, nature du gaz, débit de gaz...). Au cours de l'adsorption cationique par exemple, avant l'ajout du support, le pH de la solution de précurseur doit impérativement être ajusté à une valeur supérieure à celle du pH_{PCN} du support pour que la surface du support soit chargée négativement et permette l'adsorption des espèces cationiques du précurseur d'or. La température de prétraitement joue aussi un rôle déterminant. Une température trop élevée conduit à un frittage des petites particules d'or. Le changement du débit de gaz peut également conduire à des changements en terme de taille de particules [170] ...

Après préparation, le catalyseur peut être utilisé directement ou stocké. Les conditions de stockage ont en réalité des effets importants sur l'évolution de la taille des particules d'or et sur les performances catalytiques de ceux-ci [170].

Les catalyseurs $\text{Au}/\text{support}$, quel que soit l'état d'oxydation de l'or, sont sensibles à l'air, à la lumière et à la température. Au cours du temps, la taille des particules d'or peut augmenter par agglomération des petites particules initialement formées en fonction des conditions de conservation.

Daté et coll. ont montré que la réduction du précurseur d'or peut se faire par simple exposition de l'échantillon aux conditions ambiantes pendant quelques jours [176]. Zanella et coll. ont montré également qu'en quelques semaines, les petites particules d'or métalliques sur le catalyseur calciné peuvent s'agglomérer. La taille moyenne passe de 2 à plus de 5 nm.

Par ailleurs les mêmes auteurs ont mis en évidence l'effet nuisible de l'air pendant le stockage des catalyseurs Au/TiO₂. Un échantillon DPU 16 h séché sous vide à 100°C a été stocké dans un dessiccateur sous vide (en présence de silica-gel) et à l'abri de la lumière. Une autre partie de ce même échantillon a été stocké à l'abri de la lumière mais exposé à l'air. Après 45 jours, les caractérisations par MET des échantillons calcinés sous air à 300°C ont montré que l'échantillon conservé dans le dessiccateur sous vide est constitué de particules de taille moyenne 2,3 nm alors que l'échantillon exposé à l'air laisse paraître des particules de 20 à 100 nm. Sans calcination préalable, dans le cas de l'échantillon conservé dans le dessiccateur, seules de très petites particules de 1 à 1,5 nm (qui apparaissent sous le faisceau d'électron) ont été observées, tandis que pour l'échantillon exposé à l'air, une distribution bimodale a été observée : des particules de taille comprise entre 1 et 1,5 co-existent avec de grosses particules d'environ 7-8 nm.

Dans le but de déterminer la stabilité des particules d'or obtenus après calcination, un échantillon Au/TiO₂ DPU 16 h a été calciné à 300°C, une autre partie de ce même échantillon a été conservée après un simple séchage. Les deux échantillons ont ensuite été conservés dans un dessiccateur sous vide (en présence de silica-gel) et à l'abri de la lumière. Après 4 mois de stockage, la taille des particules de l'échantillon séché est la même que celle du catalyseur frais. Pour l'échantillon calciné, la taille obtenue est légèrement supérieure à celle du catalyseur frais (2,4 par rapport à 1,9 nm). Après 18 mois de stockage, l'échantillon séché montre une plus grande stabilité : la taille des particules n'a que légèrement augmenté (de 1,9 à 2,7 nm) alors que dans le cas de l'échantillon calciné celle-ci a évolué fortement (de 1,9 à 5,1 nm) [170]. Des résultats similaires ont été obtenus par Schumacher et coll.. La taille des particules d'un échantillon Au/TiO₂ déjà réduit ($d_i=1,7$ nm) et stocké à 7°C à l'abri de la lumière passe à 2,3 nm après un an de stockage. S'il est stocké dans les conditions ambiantes, la taille moyenne augmente jusqu'à 5 nm [177].

Overbury et coll. ont rapporté que les petites particules d'or d'un catalyseur Au/MCM41 migrent vers la surface externe de cette silice mésoporeuse et grossissent après une période de stockage d'environ 6 mois dans les conditions ambiantes [178].

Pour éviter et/ou limiter l'évolution de la taille des particules d'or, il est généralement recommandé de conserver les catalyseurs au froid, sous vide ou sous gaz inerte (Ar) et à l'abri de la lumière. Par ailleurs, le stockage du catalyseur après séchage (non réduit) permet mieux encore de préserver la dispersion des particules d'or.

III.3. Espèces actives

Initialement étudiés dans l'oxydation de CO, les catalyseurs à base d'or supportés ont été testés dans plusieurs autres types de réactions comme l'hydrogénation sélective des composés insaturés, la réaction de déplacement du gaz à l'eau (water gas shift), le traitement des gaz d'échappement automobile, l'oxydation sélective, le traitement des eaux usées, ...

L'espèce active n'est pas forcément l'or métallique (Au^0), mais peut aussi être de l'or à divers degrés d'oxydation tels que Au^{+1} , Au^{+3} , des agrégats d'or chargés positivement ($\text{Au}_n^{\delta+}$) ou encore des anions d'or chargés négativement AuO^- , AuO_3^- . Il n'y a toutefois pas toujours consensus, même pour une réaction donnée. Dans cette partie, nous parlerons de ces types d'espèces actives potentiellement présentes dans les catalyseurs d'or supportés.

III.3.1. Or métallique (Au^0)

Dans le cas des catalyseurs or supportés, plusieurs études ont montré que le site actif est constitué d'or métallique.

Weiherr et coll. ont effectué une étude sur des catalyseurs supportés sur Al_2O_3 , TiO_2 et SiO_2 dans l'oxydation de CO [179]. Avant le test, les catalyseurs sont réduits sous un mélange 5% H_2 /He. Les caractérisations par XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ont montré que, quels que soient le support et les conditions réactionnelles, le seul état d'oxydation détecté est l'or métallique (Au^0). Par IR-TF, Dekkers et coll. ont aussi montré que l'or métallique est l'espèce active dans l'oxydation de CO sur Au/TiO_2 [138]. Des résultats similaires sont obtenus par d'autres techniques telles que l'XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) ou l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) sur Au/Fe(OH)_3 , Au/TiO_2 et Au/ZrO_2 [157, 180, 181] ...

L'or métallique est également responsable de l'activité catalytique des catalyseurs or dans d'autres types de réaction. Dans la réaction du gaz à l'eau, Tibiletti et coll. ont utilisé l'EXAFS, le XANES ainsi que des calculs théoriques DFT (Density Functional Theory) pour étudier un catalyseur $\text{Au/CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Ils montrent que l'or métallique est l'espèce active [182]. Pour cette même réaction des résultats similaires ont été obtenus par Kim et Thompson [183]. Dans l'hydrogénation sélective en phase liquide du cinnamaldéhyde en cinnamylalcohol sur $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Bus et coll. ont démontré que les sites actifs sont également constitués d'or métallique (Au^0) [184] ...

Toutefois, la réduction du précurseur d'or peut se faire par simple exposition de l'échantillon aux conditions ambiantes [176]. De plus, certaines conditions requises pour les caractérisations par MET, XPS, EXAFS... peuvent induire une réduction d'or [170]. Tout

cela provoque une difficulté et une incertitude dans l'interprétation lors de l'étude de la détermination de l'état d'oxydation des sites actifs dans le cas des catalyseurs à base d'or.

III.3.2. Etats oxydés de l'or ($\text{Au}^{\delta+}$, Au^{+1} , Au^{+3}) avec ou sans participation de Au^0

D'autres espèces actives ont également été mises en évidence tel que l'or sous forme cationique (Au^{+1} , Au^{+3}) ou encore sous forme d'agrégats chargés positivement ($\text{Au}^{\delta+}$).

L'oxydation de CO sur des catalyseurs Au/Fe₂O₃ a été étudiée par Minico et coll. [185]. Par IR-TF ils ont mis en évidence que les espèces Au^{+1} , qui sont formées juste après contact avec le mélange CO/O₂, sont plus actives que les espèces Au^0 . Toutefois, ces espèces Au^{+1} ne sont pas stables et sont réduites en Au^0 pendant la réaction. Concepción et coll. ont testé des catalyseurs Au/CeO₂ simplement séchés ou réduits dans l'oxydation de CO [186]. Plus le rapport ($\text{Au}^{+1} + \text{Au}^{+3}$)/ Au^0 est élevé, plus l'activité catalytique est élevée. Cette relation n'est toutefois pas linéaire. Si le catalyseur est prétraité sous hydrogène à 300°C, l'activité catalytique baisse fortement bien qu'aucun frittage des particules d'or ne soit observé. Cette baisse d'activité est attribuée à la disparition totale des espèces Au^{3+} . Une autre étude similaire réalisée par Park et Lee sur des catalyseurs supportés sur Fe₂O₃, TiO₂, et Al₂O₃ montre que l'activité catalytique dans l'oxydation de CO diminue quand la température de calcination augmente [187]. Des caractérisations par XPS et XAFS (X-ray absorption fine structure) ont mis en évidence la transition de phase $\text{Au}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Au}^0$ lorsque la température de calcination augmente.

Récemment, des travaux sur des catalyseurs Au/zéolithe (mordenite ou Y) ont montré qu'il existe simultanément deux types d'espèces actives dans l'oxydation de CO : des agrégats d'or (<1,5 nm) chargés positivement ($\text{Au}_n^{\delta+}$), qui sont responsables de l'activité à basse température (de T ambiante à 300°C) et des nanoparticules d'or (1,5 – 17 nm) responsables de l'activité à température élevée (> 300°C) [154, 188, 189].

Toujours dans l'oxydation de CO, Costello et coll. ont proposé que l'ensemble des atomes Au^0 et des espèces Au^+OH^- des catalyseurs Au/Al₂O₃ sont actifs pour la réaction [190, 191].

Bond et Thompson ont proposé un mécanisme impliquant à la fois le rôle du support, des cations Au^{3+} et des atomes d'or Au^0 [192].

Pour la réaction du gaz à l'eau, différentes espèces actives sont également proposées. Dans le cas du système Au/Fe₂O₃, Venugopal et Scurrrell suggèrent que l'ensemble particules métalliques, cations d'or et groupements hydroxyles de la surface est nécessaire pour l'activité du catalyseur [193]. Fu et coll. ont comparé des catalyseurs Au/CeO₂ avant et après traitement par NaCN. Ce traitement permet d'éliminer les particules d'or métallique. Les

auteurs en concluent que les cations d'or en forte interaction avec le support, sous forme Au-O-Ce, sont les sites actifs dans cette réaction [194].

Dans l'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène, réalisée sur Au/ZrO₂, Zhang et coll. ont trouvé que les particules métalliques Au⁰ et les cations Au³⁺ sont actifs [195]. Par contre, les cations Au³⁺ sont beaucoup plus sélectifs pour la formation des butènes notamment le 1-butène ; alors que la coexistence d'espèces Au⁰ et Au³⁺ conduit à une diminution de la sélectivité en butènes au profit d'une hydrogénation plus profonde en butane.

III.3.3. Espèces anioniques

Kimble et coll. ont montré, à partir de tests catalytiques et de calculs DFT, que l'anion AuO_n⁻ (n = 1-3) est l'espèce active pour la réaction d'oxydation de CO [196].

L'hydrogénation sélective du benzalacétone et du cinnamaldéhyde sur des catalyseurs or supportés sur oxydes de fer (supports commerciaux : goéthite (FeOOH), maghémite (γ-Fe₂O₃) et hématite (α-Fe₂O₃) a été étudiée par Milone et coll. [116]. L'activité et la sélectivité en alcools insaturés correspondants dépendent légèrement de la morphologie des particules d'or mais fortement de la nature du support utilisé. Ces performances seraient attribuables aux particules d'or chargées négativement du fait d'un transfert d'électrons du support, partiellement réduit dans les conditions réductrices de test, vers le métal actif. Le changement de la charge portée par les particules d'or s'accompagne d'une modification de l'adsorption des doubles liaisons C=O ou C=C des substrats étudiés (benzalacétone ou cinnamaldéhyde) et donc de changements d'activité et de sélectivité.

III.3.4. Conclusion

Cette étude montre que l'or métallique n'est pas la seule espèce active à considérer. Les cations (Au⁺¹, Au⁺³), les agrégats d'or chargés positivement ou négativement peuvent également jouer un rôle important en fonction du type de réaction étudié et des conditions réactionnelles choisies.

III.4. Stabilité des catalyseurs or supportés

La désactivation des catalyseurs pendant la réaction est un aspect très important. Elle se traduit par une perte d'activité et/ou de sélectivité en cours de réaction. Cette partie donne un aperçu des phénomènes de désactivation observés dans le cas des catalyseurs or supportés.

En général, les raisons principales de la désactivation des catalyseurs hétérogènes sont [197] :

- La formation d'espèces carbonées, qui bloquent l'accessibilité des sites actifs. Cette désactivation est généralement réversible. L'élimination de ces espèces peut se faire par lavage ou calcination et permet de retrouver l'activité et la sélectivité initiales du catalyseur.
- Le changement de degré d'oxydation du métal actif. Ce type de désactivation est souvent rencontré en milieu oxydant, conduisant à une oxydation superficielle des particules qui sont alors moins actives et/ou sélectives qu'à l'état métallique. Le catalyseur peut retrouver son état d'oxydation initial après une re-réduction.
- L'agglomération des particules (frittage) et une perte de surface active. Cette désactivation est dans la très grande majorité des cas irréversible.
- La lixiviation du métal actif et/ou support. En phase liquide, le catalyseur peut être lixivié sous l'effet d'une attaque acide (pH acide) ou par complexation du métal actif par les réactifs et/ou produits ... Cette désactivation est totalement irréversible.
- Le dépôt de métaux et/ou d'espèces minérales non actifs. Si le milieu réactionnel contient des métaux solubles et/ou des minéraux (sels), le catalyseur peut être désactivé par dépôt de ceux-ci blocage les sites actifs. Les métaux peuvent provenir de la corrosion du réacteur pendant la réaction. Ce type de désactivation est rarement décrit dans la bibliographie.

Pour étudier la stabilité d'un catalyseur, il faut que la conversion initiale ne soit pas totale. Ma et coll. ont étudié l'oxydation de CO sur Au/ZnO/TiO₂ [198]. Ce catalyseur a été prétraité sous 5%O₂/He à 500°C pendant 2,5 h. Le test a été effectué pendant 120 h avec trois masses différentes de catalyseur (50, 100 et 200 mg) en gardant inchangées les autres conditions. Avec 50 ou 100 mg de catalyseur, la conversion initiale de CO est de 100% et baisse progressivement pour atteindre à l'équilibre environ 30 et 60%, respectivement. Dans ces deux cas, la désactivation est observée. Avec 200 mg de catalyseur, la conversion reste totale, ce qui ne permet pas de visualiser la désactivation du catalyseur. Dans certains autres travaux [108, 199, 200, 201] sur les catalyseurs or supportés, les conditions réactionnelles ont été choisies de telle façon que la conversion reste totale pendant une longue période de test. Aucune conclusion ne peut être faite quant à la stabilité du catalyseur.

Nous allons regarder la stabilité des catalyseurs or supportés dans différentes réactions, ainsi que les solutions proposées pour la régénération de ces catalyseurs.

III.4.1. Catalyseurs or stables

Zhu et coll. ont montré qu'un catalyseur Au/SiO₂, préparé par DP NaOH en partant de Au(en)₂Cl₃ et calciné à 500 ou 700°C dans un mélange O₂/He, conserve son activité pendant 15 h dans l'oxydation de CO à température ambiante [202].

Dans l'oxydation préférentielle de CO en présence d'un excès H₂ (PROX) à 80°C, les catalyseurs Au/CeO₂ préparés par co-précipitation de HAuCl₄ et (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ par Na₂CO₃ et calcinés à 500°C pendant 4 h sous air, sont stables pendant 120 h de réaction [203]. Luengnaruemitchai et coll. en arrivent aux mêmes conclusions après 48 h de test à 110°C sur un catalyseur Au/CeO₂ préparé par co-précipitation [204]. Deng et coll. ont également obtenus de bons résultats sur la stabilité des catalyseurs Au/CeO₂ dans cette réaction, jusqu'à des températures de réaction de 150°C [205].

Dans la réaction de déplacement du gaz à l'eau (water gas shift), Andreeva et coll. ont montré que le catalyseur 3%Au/CeO₂ est stable pendant trois semaines (T : 140 – 350°C) [206]. Dans une autre publication, Andreeva et coll. ont montré que l'utilisation du support mixte Al₂O₃-CeO₂ (10 – 40% Al₂O₃) au lieu de CeO₂ améliore la stabilité du catalyseur. La présence d'aluminium permettrait simultanément d'éviter l'agglomération des particules d'or et des grains de cérine [207]. La stabilité des catalyseurs Au/CeO₂ a également été confirmée par autres études [194, 208, 209].

Dans l'hydrogénation du nitrobenzène en aniline en phase liquide, Chen et coll. ont utilisé des catalyseurs Au/SiO₂ préparés à partir de HAuCl₄ et d'une silice modifiée, synthétisée par voie sol-gel. Les catalyseurs sont stables pendant trois recyclages à 140°C sous 40 bar [117].

Les catalyseurs à base d'or ont aussi été testés en oxydation sélective. Des catalyseurs Au/C ont été préparés par le dépôt d'une suspension colloïdale de particules d'or sur un charbon actif. Ces catalyseurs ont ensuite été testés dans l'oxydation sélective des diols (éthane-1,2-diol et propane-1,2-diol) en α -hydroxyle carboxylates correspondants en milieu alcalin et dans des conditions modérées (70 – 90°C, 3 bar d'O₂) [100]. Ces catalyseurs démontrent une très bonne stabilité avec des activités et des sélectivités quasi constantes pour 4 tests successifs. Il n'y a pas de lixiviation de l'or. Dans les mêmes conditions, les catalyseurs Pd/C et Pt/C ne sont pas stables. 45 et 2% du Pd et du Pt sont respectivement lixiviés. Le catalyseur Pd/C voit simultanément son activité (-25%) et sa sélectivité (-56%) baisser alors que seule la sélectivité (-31%) du catalyseur Pt/C est affectée. Dans une autre publication, cette même équipe a réalisé l'oxydation sélective de différents aldéhydes, en milieu aqueux (n-propanal, n-butanal et 2-méthyl-propanal), en milieu organique de tétrachlorométhane (p-Me-PhCHO, PhCHO, n-C₆H₁₃CHO) et d'aldéhydes liquides purs (2-méthyl-propanal et n-heptanal) sans solvant à 70 – 90°C et sous 3 bar d'O₂. Les catalyseurs Au/C conservent leur activité alors que les catalyseurs Pt/C perdent rapidement leur activité au recyclage [113].

Thielecke et coll. ont pour leur part étudié la stabilité d'un catalyseur 0,25%Au/Al₂O₃ dans l'oxydation sélective du D-glucose en milieu basique (pH 9) en réacteur continu parfaitement

agit. Le catalyseur est préparé par dépôt-précipitation à l'urée et réduit à 220°C sous 10% H_2/N_2 pendant 2 h. Le test a été réalisé à 40°C dans différentes conditions de temps de séjour (2 – 8 h) et de concentration du substrat (250 – 1500 mM). Le catalyseur est stable pendant les 70 jours de test [99].

III.4.2. Catalyseurs or supporté non stables

Dans la bibliographie, plusieurs études ont mis en évidence une désactivation des catalyseurs or. Cette partie recense les études sur la désactivation des catalyseurs or, les raisons de la désactivation et les solutions proposées pour limiter ce phénomène.

III.4.2.1. Formation de dépôts carbonés

Dans nombre de réaction (oxydation de CO [109, 190, 199, 210, 211, 212, 213] réaction de déplacement du gaz à l'eau [214], hydrogénation sélective [215]) la perte d'activité et/ou de sélectivité est, d'une façon générale, attribuée à la formation de dépôts carbonés venant bloquer l'accès aux sites actifs.

Dans l'oxydation de CO, Knell et coll. montre qu'un catalyseur à base d'or supporté sur une ZrO_2 amorphe se désactive au cours du temps [213]. Cette désactivation dépend fortement du rapport O_2/CO . Pour un mélange stoechiométrique ($O_2/CO=0,5$), aucune désactivation n'est observée sur une période de 20 h. En présence d'un excès d'oxygène ($O_2/CO=40$), l'activité initiale est certes plus importante mais la désactivation est beaucoup plus sévère. Cette observation ainsi que des résultats de désorption en température programmée (avec couplage spectrométrie de masse) révèlent la présence d'espèces carbonées à la surface du catalyseur. Il est proposé que le CO adsorbé réagisse avec les groupements hydroxyles de surface pour former des formiates. Ces derniers sont oxydés en carbonates par l'oxygène adsorbé. Le cycle est complété par la désorption de CO_2 . La reconstitution de l'oxygène de surface et l'oxydation du formiate en carbonate semblent être les étapes limitantes de la réaction. En présence d'un excès d'oxygène, la surface du catalyseur semble être recouverte par une forte quantité de formiate qui bloque les sites actifs.

Schubert et coll. ont étudié le système $Au/\alpha-Fe_2O_3$ dans l'oxydation préférentielle de CO en présence d' H_2 (PROX) à 80°C sous pression atmosphérique [216]. En ajoutant du CO_2 dans le mélange réactionnel, le catalyseur se désactive rapidement du fait de la formation de carbonates. Ce comportement ne dépend pas de la méthode de préparation (co-précipitation ou dépôt-précipitation), ni de la taille des particules ou des impuretés présentes (sodium). En

présence d'eau, les carbonates sont convertis en bicarbonates qui sont moins stables thermiquement, ce qui permet de limiter la désactivation.

Ma et coll. ont étudié l'oxydation de CO sur Au/ZnO/TiO₂ [198]. La conversion de CO baisse de 95 à 30% environ après 40 h de test. En présence d'hydrogène (2 mL min⁻¹), la désactivation est plus limitée, avec une conversion de CO de 70% après 40 h de test. Si le débit d'H₂ est de 5 mL min⁻¹, la conversion de CO est d'environ 85%. L'analyse des produits à la sortie du réacteur montre que l'hydrogène est consommé pendant la réaction. Les auteurs proposent donc que le rôle de l'hydrogène serait de former de l'eau permettant d'éliminer les espèces carbonées de la surface du catalyseur. Ce même phénomène a aussi été observé par d'autres auteurs [217, 218].

Margitfalvi et coll. constatent que l'addition d'acide ascorbique aux catalyseurs Au/Mg(OH)₂ et Au/MgO permet de prévenir la formation d'espèces carbonées dans l'oxydation de CO [219].

Les ions sodium permettent également d'éviter l'accumulation d'espèces carbonées sur le catalyseur Au/ZnO dans l'oxydation de CO. Ceci explique l'effet bénéfique de Na₂CO₃ lorsqu'il est utilisé comme agent de précipitation [200].

Une autre réaction beaucoup étudiée est l'époxydation directe du propène en oxyde de propène. La désactivation des catalyseurs Au/TiO₂ est attribuée à plusieurs réactions consécutives à la surface du catalyseur :

- ✓ oligomérisation de l'oxyde de propène [220, 221]
- ✓ adsorption irréversible de l'oxyde de propène sous forme propoxy bidentate [222]
- ✓ oxydation lente des espèces propoxy bidentate en espèces carbonates/carboxylates [223, 224].

Pour limiter ce phénomène, Nijhuis et coll. ont utilisé un support TS-1, c'est-à-dire une zéolithe modifiée par ajout de titane (1% en poids de Ti), et un support SiO₂ modifié par ajout de 1,6% en poids de TiO₂, soit 0,1 monocouche de TiO₂ sur la surface de la silice [220]. Ces catalyseurs sont plus actifs et se désactivent moins rapidement que les catalyseurs supportés sur TiO₂ seul. Mul et coll. ont rapporté des résultats similaires [222].

III.4.2.2. Changement de degré d'oxydation du métal actif

L'oxydation de CO sur Au/Fe₂O₃ a été étudiée par Minico et coll. [185]. Par IR-TF, ils mettent en évidence que les espèces Au¹⁺ sont plus actives que les espèces Au⁰. Toutefois, ces espèces Au¹⁺ ne sont pas stables et se réduisent en Au⁰ pendant la réaction.

III.4.2.3. Frittage

La température de fusion des nano-particules d'or étant relativement basse [104, 105], les particules d'or peuvent grossir pendant le traitement thermique et/ou en cours de réaction, ce qui limite l'application pratique de ces catalyseurs dans des réactions à température élevée [225, 226, 227]. Le frittage des particules d'or a été observé au cours de différentes réactions :

- ✓ Dans l'oxydation de CO : Au/ZrO₂ [211], Au/TiO₂ [109], Au/zéolite Y [210], Au/ZnO [200]
- ✓ Dans la réaction de déplacement du gaz à l'eau (water gaz shift): Au/CeO₂ ou Au/Fe₂O₃ [228]
- ✓ Dans l'oxydation en voie humide catalytique de l'acide succinique sur Au/TiO₂ [69]

Par exemple, Konova et coll. ont réalisé l'oxydation de CO sur Au/ZrO₂ préparés par DP Na₂CO₃ [211]. La conversion de CO baisse fortement de 80% à 15% après 550 min de réaction à 25°C. Par XPS les auteurs mettent en évidence une perte de 23% en masse de l'or présent en surface. Cette perte est attribuée à l'agglomération des particules d'or. Dans le travail de Luengnaruemitchai et coll. sur la réaction de déplacement du gaz à l'eau, une augmentation de la taille moyenne des particules d'or du catalyseur Au/CeO₂ de 4,0 à 5,5 nm a été observée. La conversion de CO baisse de 60 à 10% après 48 h de réaction [228].

Certains auteurs ont proposés des solutions pour limiter le frittage des particules d'or. Yan et coll. ont comparé deux catalyseurs préparés par DP supportés sur TiO₂ P25 et Al₂O₃/TiO₂ P25 [229]. Ce dernier est préparé par voie sol-gel à partir de Al(sec-OC₄H₉)₃ et du TiO₂ P25. Les particules d'or supportées sur Al₂O₃/TiO₂ P25 sont plus résistantes au frittage que celles supportées sur TiO₂ lors de la calcination (500°C dans 8%O₂/He). Dans une autre publication, cette même équipe montre que l'ajout d'Al₂O₃ sur le support TiO₂ P25 par décomposition de Al(NO₃)₃ conduit à un support dont les caractéristiques sont voisines de celles du support préparé par sol-gel [198]. La modification du support TiO₂ P25 par décomposition a donc été retenue pour préparer une série de support TiO₂ P25 modifié par différents oxydes : CaO, NiO, ZnO, Ga₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂, La₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃ et Yb₂O₃. Les particules d'or déposées sur ces supports par DP KOH sont stables même après un prétraitement à 500°C. Par contre, ces catalyseurs se désactivent dans l'oxydation de CO, sans aucune amélioration par rapport au catalyseur supporté sur TiO₂ P25 seul.

La modification du support silice par ajout d'un oxyde métallique a été étudiée par Zhu et coll. [202]. Une série de support MO_x/SiO₂ (M = Mg, Al, Fe, Ni, Zn, Ba, La, Ce, Ti) a été préparée soit par imprégnation, soit par précipitation à la soude, soit par greffage dans le cas de Ti (Ti₁₆O₁₆(OEt)₃₂). Les catalyseurs préparés par DP NaOH ont ensuite été testés dans

l'oxydation de CO. Les catalyseurs d'or préparés sur les supports SiO₂ modifiés se désactivent plus vite par rapport au catalyseur supporté sur SiO₂ seul, à l'exception du catalyseur Au/Al₂O₃/SiO₂ qui a un comportement catalytique similaire que celui du catalyseur Au/SiO₂. La modification de la surface de la silice n'a pas d'effet positif dans ce cas.

III.4.2.4. Lixiviation

Les catalyseurs métalliques supportés utilisés en phase liquide peuvent se désactiver du fait de la lixiviation du catalyseur dans le milieu réactionnel. Un exemple est présenté dans le travail de Biella et coll. [114]. Un catalyseur 1%Au/C préparé par voie colloïdale, constitué de particules d'or de 2 à 5 nm a été testé dans l'oxydation sélective du D-glucose en acide D-gluconique en réacteur batch à différents pH. A pH acide (2,5), la désactivation est très importante du fait de la lixiviation de l'or. Des pertes de 10 à 70% sont observées après 2 à 6 tests. Quand le pH est ajusté à 7, 8 ou 9,5 (NaOH), le catalyseur se désactive encore mais il n'y a plus dans ce cas de lixiviation. La désactivation est attribuée à l'agglomération des particules d'or (DRX).

III.4.3. Stabilité des catalyseurs bimétalliques Au-M

L'utilisation de catalyseurs bimétalliques a pour but de créer des particules alliant deux métaux actifs. Certains travaux sur des catalyseurs bimétalliques Au-M ont été publiés.

L'oxydation sélective en phase liquide des monoalcools primaires: cinnamyl alcool (C₆H₅CH=CH-CH₂OH) ; benzyl alcool (C₆H₅CH₂OH) ; 1-octanol (CH₃(CH₂)₆CH₂OH) [230] et du D-sorbitol [231] a été réalisée sur catalyseurs monométalliques or, Pt ou Pd et sur des catalyseurs bimétalliques Au-Pt et Au-Pd supportés sur charbon actif. Dans l'oxydation des alcools primaires, un effet de synergie est observé dans le cas du catalyseur Au-Pd. La présence d'or permet d'améliorer la résistance des catalyseurs Pd/C et Pt/C à la désactivation par l'oxygène. Toutefois, la stabilité de ces catalyseurs bimétalliques est influencée par certains produits de réaction. Dans l'oxydation de l'octanol, la formation d'acides carboxyliques entraîne une forte désactivation du catalyseur. Cette désactivation n'est pas due à la lixiviation. L'ajout de NaOH dans ce cas là permet de prévenir la désactivation. Dans l'oxydation du D-sorbitol, les catalyseurs bimétalliques sont plus actifs et sélectifs que les catalyseurs monométalliques. Les catalyseurs bimétalliques notamment montrent une très bonne stabilité, avec seulement 5% de perte par recyclage pendant plusieurs recyclages.

L'hydrogénation de l'acétylène sur des catalyseurs monométallique Au/TiO₂ ou bimétallique Au-Pd/TiO₂ a été réalisée par Choudhary et coll.. Les catalyseurs bimétalliques Au-Pd/TiO₂ sont plus stables que le catalyseur Au/TiO₂ dans les mêmes conditions réactionnelles [215].

L'hydrogénation du naphthalène a été réalisée sur des catalyseurs Au, Pt ou Au-Pt supportés sur SiO₂, à 175°C sous 20 bar en réacteur continu par Pawelec et coll. [232]. Tous les catalyseurs se désactivent au cours de la réaction, toutefois la vitesse de désactivation est plus faible dans le cas du catalyseur bimétallique. Ces résultats s'expliquent par la formation d'un alliage Pt₅₀Au₅₀.

III.5. Régénération

Après utilisation, les catalyseurs désactivés peuvent théoriquement être régénérés afin qu'ils puissent retrouver partiellement ou totalement leurs activités et/ou sélectivités initiales. La régénération n'est possible que dans le cas d'une désactivation réversible (dépôt carboné ou changement de degré d'oxydation).

III.5.1. Traitements thermiques

Les catalyseurs désactivés peuvent être régénérés par des traitements thermiques successifs. Cette procédure a déjà été appliquée aux catalyseurs or testés dans l'oxydation de CO [127, 198, 200, 202, 233] ; la réaction de déplacement du gaz à l'eau [214, 234], l'époxydation du propène [235]... Les catalyseurs peuvent être totalement ou partiellement réactivés.

Par exemple, Bollinger et coll. ont observé des pertes d'activité de l'ordre de 50 – 70% dans l'oxydation de CO en présence de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel sur Au/TiO₂ [127]. La régénération par calcination à 400°C sous 20%O₂/He pendant 1 h, puis réduction à 200°C pendant 2 h permet de retrouver l'activité initiale du catalyseur.

Dans la réaction de déplacement du gaz à l'eau à 200 – 240°C sous pression atmosphérique sur Au/CeO₂, Kim et coll. ont observé des pertes d'activités catalytiques de 41 à 74% [234]. Les catalyseurs usés peuvent retrouver plus de 95% de leur activité initiale par calcination sous air à 400°C pendant 4 h, puis réduction sous 5% H₂/N₂.

Dans l'hydrogénation sélective de l'acétylène, Choudhary et coll. ont montré qu'un catalyseur Au/TiO₂ désactivé peut retrouver son activité initiale après une réduction à 500°C suivie d'une calcination à 400°C [215].

III.5.2. Traitements non thermiques

Kim et coll. ont étudié l'oxydation de CO sur Au/TiO₂ à 20°C [236]. Les catalyseurs perdent totalement leur activité si ils sont pré-exposés à 100 ppm de toluène (C₆H₅-CH₃) ou de propène (CH₂=CH-CH₃) pendant 60 minutes. Ces catalyseurs peuvent être régénérés dans un plasma d'oxygène ou par injection d'ozone. Les composés organiques volatils qui bloquent l'accès aux sites actifs se décomposent préférentiellement en CO₂, quelle que soit la méthode de régénération. L'intérêt de ces méthodes de réactivation par rapport aux traitements thermiques tient au fait qu'elles permettent d'éviter l'agglomération éventuelle des particules d'or.

Un autre travail sur la réactivation à température ambiante a été réalisé par Costello et coll. [190]. L'exposition d'un catalyseur Au/γ-Al₂O₃ désactivé lors de l'oxydation de CO, à un flux d'He contenant 1,5% H₂O ou à un flux d'H₂ à température ambiante permet de récupérer totalement l'activité initiale du catalyseur. Toutefois, ce catalyseur se désactive à nouveau lors des tests suivants.

III.6. Conclusions

Cette étude bibliographique révèle l'importance du choix de la méthode de préparation pour obtenir de petites particules d'or. La méthode dépôt-précipitation semble la méthode la plus appropriée pour préparer des particules d'or de quelques nanomètres en taille et avec un taux de dépôt élevé. Le choix du support est également primordial puisqu'il peut permettre de stabiliser les nanoparticules d'or.

Malgré le grand nombre de travaux publiés, des contradictions subsistent encore quant au mécanisme de réaction, à la stabilité des catalyseurs, or à la nature du site actif et ce même dans le cas de la réaction la plus étudiée, à savoir l'oxydation de CO.

En phase aqueuse, le nombre d'études est pour l'instant beaucoup plus limité.

Dans ce travail, nous avons donc choisi de préparer des catalyseurs à base d'or supportés sur différents supports (TiO₂, ZrO₂, CeO₂, et les supports mixtes) par méthode dépôt-précipitation à l'urée ou à l'ammoniaque. Ces catalyseurs ont été testés dans l'OVHC de molécules modèles (acides carboxyliques aliphatiques, composés aromatiques). Plusieurs tentatives ont été effectuées pour améliorer la stabilité des catalyseurs. Enfin, la nature du site actif dans l'OVHC a été examinée.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] L. Wang, L. Fang, K. W. Hipel, *European Journal of Operational Research* 190 (2008) 798–817
- [2] *Technique Ingénieur*, J3492
- [3] G. Libralato, A. Volpi Ghirardini, F. Avezzi, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 928-936
- [4] E. Poulin, J-F. Blais, G. Mercier, *Hydrometallurgy*, 92 (2008)16-25
- [5] *Technique Ingénieur*, G1170
- [6] *Technique Ingénieur*, C5199
- [7] *Technique Ingénieur*, G1171
- [8] E.M. Siedlecka, W. Mroziak, Z. Kaczynski, P. Stepnowski, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 893–900
- [9] M. Leon, J. Castig Lioni, J. Bussi, M. Sergio, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 600–605
- [10] P. Canizares, R. Paz, C. Saez, M. A. Rodrigo, *Journal of Environmental Management* xx (2007) 1-11 (doi:10.1016/j.jenvman.2007.10.010)
- [11] J. Barrault, C. Bouchoule, J.-M. Tatibouët, M. Abdellaoui, A. Majesté, I. Louloudi, N. Papayannakos, N.H. Gangas, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130 (2000) 749-754
- [12] J. G. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J. M. Tatibouët, S. Moreno, *Applied Clay Science* 22 (2003) 303-308
- [13] J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J.M. Tatibouët, R. Molina, S. Moreno, *Water Research* 39 (2005) 3891-3899
- [14] G. B. Ortiz de la Plata, O. M. Alfano, A. E. Cassano, *Chemical Engineering Journal* 137 (2008) 396–410
- [15] D. H. Bremner, A. E. Burgess, D. Houllemare, K.-C. Namkung, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 15–19
- [16] T. Zhou, Y. Li, J. Ji, F. S. Wong, X. Lu, *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 553–560
- [17] R. C. C. Costa, Flavia C. C. Moura, J. D. Ardisson, J. D. Fabris, R. M. Lago, *Applied Catalysis B: Environmental* 83 (2008) 131–139
- [18] *Technique Ingénieur*, C5200
- [19] P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, *Applied Catalysis B: Environmental* 83 (2008) 150–159
- [20] P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, *Water Research* 39 (2005) 1461–1470
- [21] J. Ma and N. J. D. Graham, *Water Research* 33 (1999) 785-793
- [22] E. Brillas, J. C. Calpe, P. L. Cabot, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 381–391
- [23] T. Zhang, J. Ma, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 279 (2008) 82–89
- [24] R. Andreatti, A. Insola, V. Caprio, R. Marotta, V. Tufano, *Applied Catalysis A: General* 138 (1996) 75-81

- [25] F. Delanoë, B. Acedo, N. Karpel Vel Leitner, B. Legube, *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001) 315–325
- [26] J. Qu, H. Li, H. Liu, H. He, *Catalysis Today* 90 (2004) 291–296
- [27] M. Carbajo, F. J. Beltrán, O. Gimeno, B. Acedo, F. J. Rivas, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 203–210
- [28] M. Carbajo, F. J. Beltrán, F. Medina, O. Gimeno, F. J. Rivas, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 177–186
- [29] F. J. Rivas, M. Carbajo, F. J. Beltrán, B. Acedo, O. Gimeno, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 93–103
- [30] L. Amalric, C. Guillard, P. Pichat, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 85 (1995) 257-262
- [31] J. M. Herrmann, H. Tahiri, C. Guillard, P. Pichat, *Catalysis Today* 54 (1999) 131-141
- [32] S. Daniele, M. N. Ghazzal, L. G. Hubert-Pfalzgraf, C. Duchamp, C. Guillard, G. Ledoux, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 2210-2218
- [33] C. Karunakaran, S. Senthilvelan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 233 (2005) 1-8
- [34] Y. Zhai, S. Zhang, H. Pang, *Materials Letters* 61 (2007) 1863-1866
- [35] C. L. Torres-Martínez, R. Kho, O. I. Mian, R. K. Mehra, *Journal of Colloid and Interface Science* 240 (2001) 525-532
- [36] M. Carrier, *Élimination des phytosanitaires par des procédés d'oxydation avancés : Oxydation par voie humide catalysée, photocatalyse et sonolyse. Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (2007), N° d'ordre 154-2007, pp 19-21*
- [37] L. Venault, *De l'influence des ultrasons sur la réactivité de l'uranium (U(IV)/U(VI)) et du plutonium (Pu(III)/Pu(IV)) en solution aqueuse nitrique. Thèse de l'Université Paris XI (1997), N° national de thèse : 1997PA112406, pp 5-8*
- [38] Y-N. Liu, D. Jin, X-P. Lu, P-F. Han, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 755–760
- [39] Z. He, S. Song, M. Xia, J. Qiu, H. Ying, B. Lu, Y. Jiang, J. Chen, *Chemosphere* 69 (2007) 191–199
- [40] C-H. Wu, C-Y. Kuo, C-L. Chang, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1052–1058
- [41] L. Zou, B. Zhu, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 196 (2008) 24–32
- [42] C-H. Wu, *Dyes and Pigments* 77 (2008) 24-30
- [43] D. H. Bremner, S. D. Carlo, A. G. Chakinala, G. Cravotto, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 416–419
- [44] H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobiko, *Chemosphere* 69 (2007) 1261–1266
- [45] M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, *Separation and Purification Technology* 61 (2008) 103–108
- [46] J-H. Sun, S-P. Sun, M-H. Fan, H-Q. Guo, Y-F. Lee, R-X. Sun, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 187–193

- [47] S. Popiel, Z. Witkiewicz, M Chrzanowski, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 37–43
- [48] T. Agustiono Kurniawan, W-H. Lo, G. Y. S. Chan, *Chemical Engineering Journal* 125 (2006) 35–57
- [49] W. Gernjak, T. Krutzler, A. G. Laser, S. Malato, J. Caceres, R. Bauer, A. R. F. Alba, *Chemosphere* 50 (2003) 71-78
- [50] C. Berberidou, I. Poulios, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 63–72
- [51] D. M. Himmelblau, *Journal of Chemical and Engineering Data* 5 (1960) 10-15
- [52] Y. Kaçar, E. Alpay, V. K. Ceylan, *Water Research* 37 (2003) 1170–1176
- [53] Y. Peng, D. Fu, R. Liu, F. Zhang, X. Xue, Q. Xu, X. Liang, *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2007) 163–170
- [54] P. Kumar, B. Prasad, I. M. Mishra, S. Chand, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 635–645
- [55] C. Aguilar, R. García, G. Soto-Garrido, R. Arriagada, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 229–237
- [56] J. Barbier Jr., L. Oliviero, B. Renard, D. Duprez, *Catalysis Today* 75 (2002) 29–34
- [57] A. Pintar, J. Batista, T. Tišler, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 30–41
- [58] M. Vospernik, A. Pintar, J. Levec, *Chemical Engineering and Processing* 45 (2006) 404–414
- [59] E. E. Iojoiu, J. C. Walmsley, H. Raeder, S. Miachon, J-A. Dalmon, *Catalysis Today* 104 (2005) 329–335
- [60] P. Gallezot, N. Laurain, P. Isnard, *Applied Catalysis B: Environmental* 9 (1996) L11-L17
- [61] J. Mikulová, J. Barbier Jr., S. Rossignol, D. Mesnard, D. Duprez, C. Kappenstein, *Journal of Catalysis* 251 (2007) 172–181
- [62] J. Mikulová, S. Rossignol, J. Barbier Jr., D. Mesnard, C. Kappenstein, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 1–10
- [63] N. Perkas, D. Pham Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 59 (2005) 121–130
- [64] P. Gallezot, S. Chaumet, A. Perrard and P. Isnardy, *Journal of Catalysis* 168 (1997) 104-109
- [65] L. Oliviero, J. Barbier Jr., D. Duprez, A. Guerrero-Ruiz, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, *Applied Catalysis B: Environmental* 25 (2000) 267–275
- [66] H. T. Gomes, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) 217–223
- [67] H. T. Gomes, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Catalysis Today* 75 (2002) 23–28
- [68] H. T. Gomes, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, Ph. Serp, Ph. Kalck, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 182–183 (2002) 47–60
- [69] M. Besson, A. Kallel, P. Gallezot, R. Zanella, C. Louis, *Catalysis Communications* 4 (2003) 471–476

- [70] J-C. Béziat, M. Besson, P. Gallezot and S. Durécu, *Journal of Catalysis* 182 (1999) 129–135
- [71] L. Oliviero, J. Barbier Jr., D. Duprez, H. Wahyu, J. W. Ponton, I. S. Metcalfe, D. Mantzavinos, *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2001) 1–12
- [72] J. Rivas, S. T. Kolaczkowski, F. J. Beltran, D. B. McLurgh, *Applied Catalysis B: Environmental* 22 (1999) 279–291
- [73] S. Royer, B. Levasseur, H. Alamdari, J. Barbier Jr., D. Duprez, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis B: Environmental* 80 (2008) 51–61
- [74] B. Renard, J. Barbier Jr., D. Duprez, S. Durécu, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 1–10
- [75] S. Nousir, S. Keav, J. Barbier Jr., M. Bensitel, R. Brahmi, D. Duprez, Deactivation phenomena during Catalytic Wet Air Oxidation (CWAO) of phenol over platinum catalysts supported on ceria and ceria-zirconia mixed oxides, *Appl Catal B: Environ* (2008), doi:10.1016/j.apcatb.2008.06.010
- [76] D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier Jr., P. Isnard, G. Blanchard, *Catalysis Today* 29 (1996) 317–322
- [77] N. Li, C. Descorme, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 80 (2008) 237–247
- [78] N. Li, C. Descorme, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 262–270
- [79] N. Li, C. Descorme, M. Besson, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1815–1819
- [80] M. E. Suárez-Ojeda, A. Fabregat, F. Stüber, A. Fortuny, J. Carrera, J. Font, *Chemical Engineering Journal* 132 (2007) 105–115
- [81] H. T. Gomes, P. Selvam, S. E. Dapurkar, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Microporous and Mesoporous Materials* 86 (2005) 287–294
- [82] L. Oliviero, H. Wahyu, J. Barbier Jr., D. Duprez, J. W. Ponton, I. S. Metcalfe and D. Mantzavinos, *Trans IChemE A*, 81 (2003) 384–392
- [83] Â. C. Apolinário, A. M. T. Silva, B. F. Machado, H. T. Gomes, P. P. Araújo, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 283–294
- [84] M. Yang, A. Xu, H. Du, C. Sun, C. Li, *Journal of Hazardous Materials* 139 (2007) 86–92
- [85] D. Pham Minh, P. Gallezot, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 68–75
- [86] G. Neri, A. Pistone, C. Milone, S. Galvagno, *Applied Catalysis B: Environmental* 38 (2002) 321–329
- [87] Yong Sun, Yaobin Zhang, Xie Quan, *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 567–572
- [88] A. Rodríguez, G. Ovejero, M.D. Romero, C. Díaz, M. Barreiro, J. García, Catalytic wet air oxidation of textile industrial wastewater using metal supported on carbon nanofibers, *J. Supercrit. Fluids* (2008), doi:10.1016/j.supflu.2008.04.007
- [89] D. Pham Minh, P. Gallezot, S. Azabou, S. Sayadi, M. Besson, Catalytic wet air oxidation of olive oil mill effluents. 4- Treatment and detoxification of real effluents, *Appl Catal B: Environ* (2008), doi:10.1016/j.apcatb.2008.06.013
- [90] A. Pintar, G. Berčić, M. Besson, P. Gallezot, *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004) 143–152

- [91] A. Pintar, M. Besson, P. Gallezot, J. Gibert, D. Martin, *Water Research* 38 (2004) 289–300
- [92] J. Chung, M. Lee, J. Ahn, W. Bae, Y-W. Lee, H. Shim, *Journal of Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.038 (accepted)
- [93] *Techniques de l'Ingénieur*, G2051
- [94] F. Luck, *Catalysis Today* 53 (1999) 81-91
- [95] E. Sève, G. Antonini, *Chemical Engineering Journal* 76 (2000) 179–187
- [96] D. Pham Minh, G. Aubert, P. Gallezot, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 236–246
- [97] A. Quintanilla, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodriguez, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 206–216
- [98] A. Pintar, J. Levec, *Journal of Catalysis* 135 (1992) 345-357
- [99] N. Thielecke, M. Aytemir, U. Prüsse, *Catalysis Today* 121 (2007) 115–120
- [100] L. Prati and M. Rossi, *Journal of Catalysis* 176 (1998)552–560
- [101] W. C. Ketchie, M. Murayama and R. J. Davis, *Topics in Catalysis* 44 (2007) 307-317
- [101] W. C. Ketchie, Y-L Fang, M. S. Wong, M. Murayama, R. J. Davis, *Journal of Catalysis* 250 (2007) 94–101
- [103] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catalysis by Gold*, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (3&4) (1999) 319-388
- [104] Ph. Buffat and J-P. Borel, *Physical review A*, 13 (1976) 2287-2298
- [105] J. Ross and R. P. Andres, *Surface Science* 106 (1981) 11-17
- [106] C. T. H. Stoddart and C. Kemball, *Journal of Colloid Science* 11 (1956) 532-542
- [107] E. W. Krahe, E. G. Rochow, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* 1 (1965) 117-119
- [108] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chemistry Letters* 2 (1987) 405-408
- [109] P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 213 (2004) 235–240
- [110] M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger and R. J. Behm, *Journal of Catalysis* 182 (1999) 430–440
- [111] T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov, *Applied Catalysis A: General* 202 (2000) 91–97
- [112] T. A. Nijhuis, T. Q. Gardner, B. M. Weckhuysen, *Journal of Catalysis* 236 (2005) 153–163
- [113] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 197 (2003) 207–212
- [114] S. Biella, L. Prati and M. Rossi, *Journal of Catalysis* 206 (2002) 242–247
- [115] Y. Azizi, C. Petit, V. Pitchon, *Journal of Catalysis* 256 (2008) 338-344
- [116] C. Milone, C. Crisafulli, R. Ingoglia, L. Schipilliti, S. Galvagno, *Catalysis Today* 122 (2007) 341-351
- [117] Y. Chen, J. Qiu, X. Wang, J. Xiu, *Journal of Catalysis* 242 (2006) 227-230
- [118] A. Ueda, T. Oshima, M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental* 12 (1997) 81-93
- [119] M. A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J. A. Odriozola, *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 177–183

- [120] P. A. Sermon, G. C. Bond and P. B. Wells, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 75 (1979) 385-394
- [121] N. J. Ossipoff and N. W. Cant, *Topics in Catalysis* 8 (1999) 161–169
- [122] S. D. Lin, M. Bollinger and M. A. Vannice, *Catalysis Letters* 17 (1993) 245-262
- [123] H.-S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung and M. C. Kung, *Journal of Catalysis* 210 (2002) 375–386
- [124] S. Galvagno and G. Parravano, *Journal of Catalysis* 55 (1978) 178-190
- [125] W. N. Delgass, M. Boudart and G. Parravano, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 3563-3567
- [126] J. Y. Lee and J. Schwank, *Journal of Catalysis* 102 (1986) 207-215
- [127] M. A. Bollinger, M. A. Vannice, *Applied Catalysis B: Environmental* 8 (1996) 417-443
- [128] N. W. Cant and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 2914-2921
- [129] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon, *Journal of Catalysis* 144 (1993) 175-192
- [130] G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, *Catalytic science series – Vol. 6 : Catalysis by Gold* (2006) p 80
- [131] A. Wolf, F. Schüth, *Applied Catalysis A: General* 226 (2002) 1–13
- [132] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 227
- [133] F. Moreau, G.C. Bond and A.O. Taylor, *Journal of Catalysis* 231 (2005) 105-114
- [134] M. Haruta, *Catalysis Today* 36 (1997) 153-166
- [135] Geoffrey C. Bond, Catherine Louis, David T. Thompson, *Catalytic science series – Vol. 6 : Catalysis by Gold* (2006) p 83
- [136] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 62–72
- [137] Y. A. Nechayev, G. V. Zvonareva, *Geokhimiya* 6 (1983) 919
- [138] M.A.P. Dekkers, M.J. Lippits and B.E. Nieuwenhuys, *Catalysis Letters* 56 (1998) 195–197
- [139] M.A.P. Dekkers, M.J. Lippits, B.E. Nieuwenhuys, *Catalysis Today* 54 (1999) 381–390
- [140] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634-7642
- [141] Mikhail Khoudiakov, Mool C. Gupta, Sarojini Deevi, *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 151–161
- [142] N.S. Patil, B.S. Uphade, P. Jana, S.K. Bhargava and V.R. Choudhary, *Journal of Catalysis* 223 (2004) 236–239
- [143] N.S. Patil, B.S. Uphade, D.G. McCulloh, S.K. Bhargava, V.R. Choudhary, *Catalysis Communications* 5 (2004) 681–685
- [144] N.S. Patil, R. Jha, B.S. Uphade, S.K. Bhargava, V.R. Choudhary, *Applied Catalysis A: General* 275 (2004) 87–93
- [145] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima, *Journal of Catalysis* 115 (1989) 301-309
- [146] A.M. Venezia, G. Pantaleo, A Longo, G.D. Carlo, M.P. Casaletto, F.L. Liotta and G. Deganello, *J. Phy. Chem. B* 109 (2005) 2821-2827

- [147] Geoffrey C. Bond, Catherine Louis, David T. Thompson, *Catalytic science series – Vol. 6 : Catalysis by Gold* (2006) p 79
- [148] R. Zanella Specia, Nouvelle méthode de préparation de nanoparticules d'or supportées sur TiO₂, caractérisation et propriétés catalytiques pour des réactions d'oxydation et d'hydrogénation, Thèse à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (2003) p II-5
- [149] B. P. Block, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4722-4725
- [150] D. Guillemot, V. Y. Borovkov, V. B. Kazansky, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 3587- 3591
- [151] D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard, *Catalysis Letters*, 41 (1996) 143-148
- [152] D. A. Bulushev, I. Yuranov, E. I. Suvorova, P. A. Buffat, L. Kiwi-Minsker, *Journal of Catalysis* 224 (2004) 8–17
- [153] I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Simakov, V. Gurin, A. Pestryakov, M. Avalos, M. H. Fariás, *Chemical Physics* 338 (2007) 23–32
- [154] A. Simakov, I. Tuzovskaya, A. Pestryakov, N. Bogdanchikova, V. Gurin, M. Avalos, M. H. Fariás, *Applied Catalysis A: General* 331 (2007) 121–128
- [155] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, *Catalysis Today* 61 (2000) 165–172
- [156] G. Martra, L. Prati, C. Manfredotti, S. Biella, M. Rossi, S. Coluccia, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5453-5459
- [157] J-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O. S. Becker, P. Fabrizioli and A. Baiker, *Journal of Catalysis* 186 (1999) 458–469
- [158] S. Tsubota, T. Nakamura, K. Tanaka, M. Haruta, *Catalysis Letters* 56 (1998) 131–135
- [159] A. Caballero, A. R. González-Elipe and A. Fernández, J-M. Herrmann, H. Dexpert and F. Villain, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 78 (1994) 169-172
- [160] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Catalysis Letters*, 44 (1997) 83-87
- [161] M. Okumura, K. Tanaka, A. Ueda, M. Haruta, *Solid State Ionics* 95 (1997) 143-149
- [162] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma and M. Haruta, *Catalysis Letters* 51 (1998) 53–58
- [163] M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 199 (2003) 73–84
- [164] Y. Yuan, A. P. Kozlova, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai and Y. Iwasawa, *Journal of Catalysis* 170 (1997) 191–199
- [165] A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, H. Liu, Y. Iwasawa, *Applied Catalysis A: General* 182 (1999) 9-28
- [166] Y. Yuan, K. Asakura, A. P. Kozlova, H. Wan, K. Tsai, Y. Iwasawa, *Catalysis Today* 44 (1998) 333-342
- [167] H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura and Y. Iwasawa, *Journal of Catalysis* 185 (1999) 252–264
- [168] J. A. Peck, G. E. Brown, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 671-676

- [169] F. Farges, J. A. Sharps, G. E. Brown, *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (1993) 1243-1252
- [170] R. Zanella, C. Louis, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 768–777
- [171] F. Moreau, G. C. Bond, *Applied Catalysis A: General* 302 (2006) 110–117
- [172] Q. Xu, K. C. C. Kharas and A. K. Datye, *Catalysis Letters* 85 (2003) 229-235
- [173] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Applied Catalysis A, General* 267 (2004) 191–201
- [174] L. Delannoy, N. El Hassan, A. Musi, N. Nguyen Le To, J-M. Krafft and C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22471-22478
- [175] W-C. Li, M. Comotti, F. Schüth, *Journal of Catalysis* 237 (2006) 190–196
- [176] M. Daté, Y. Ichihashi, T. Yamashita, A. Chiorino, F. Boccuzzi, M. Haruta, *Catalysis Today* 72 (2002) 89–94
- [177] B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne and R. J. Behm, *Catalysis Letters* 89 (2003) 109–114
- [178] S. H. Overbury, L. Ortiz-Soto, H. Zhu, B. Lee, M. D. Amiridis, S. Dai, *Catalysis Letters* 95 (2004) 99-106
- [179] N. Weiher, E. Bus, L. Delannoy, C. Louis, D. E. Ramaker, J. T. Miller, J. A. van Bokhoven, *Journal of Catalysis* 240 (2006) 100–107
- [180] A. P. Kozlova, A. I. Kozlov, S. Sugiyama, Y. Matsui, K. Asakura and Y. Iwasawa, *Journal of Catalysis* 181 (1999) 37–48
- [181] T.V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. K. Datye, J. P. Fackler, Jr. and D. W. Goodman, *Journal of Catalysis* 207 (2002) 247–255
- [182] D. Tibiletti, A. Amieiro-Fonseca, R. Burch, Y. Chen, J. M. Fisher, A. Goguet, C. Hardacre, P. Hu and D. Thompsett, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22553-22559
- [183] C. H. Kim, L. T. Thompson, *Journal of Catalysis* 244 (2006) 248–250
- [184] E. Bus, R. Prins, J. A. van Bokhoven, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1397–1402
- [185] S. Minico, S. Scire, C. Crisafulli, A. M. Visco and S. Galvagno, *Catalysis Letters* 47 (1997) 273-276
- [186] P. Concepción, S. Carrettin, A. Corma, *Applied Catalysis A: General* 307 (2006) 42–45
- [187] E. D. Park, J. S. Lee, *Journal of Catalysis* 186 (1999) 1–11
- [188] I. V. Tuzovskaya, A. V. Simakov, A. N. Pestryakov, N. E. Bogdanchikova, V. V. Gurin, M. H. Farías, H. J. Tiznado, M. Avalos, *Catalysis Communications* 8 (2007) 977–980
- [189] A. Simakov, I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, M. Avalos, M. H. Farías, E. Smolentseva, *Catalysis Communications* 9 (2008) 1277–1281
- [190] C. K. Costello, M. C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang, H. H. Kung, *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 159–168
- [191] H. H. Kung, M. C. Kung and C. K. Costello, *Journal of Catalysis* 216 (2003) 425–432
- [192] G. C. Bond, D. T Thompson, *Gold Bulletin* 33 (2000) 41-51
- [193] A. Venugopal, M. S. Scurrrell, *Applied Catalysis A: General* 258 (2004) 241–249

- [194] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 57–68
- [195] X. Zhang, H. Shi, B-Q. Xu, *Catalysis Today* 122 (2007) 330–337
- [196] M. L. Kimble, A. W. Castleman Jr., C. Bürgel, R. Mitrié, V. Bonačić-Koutecky, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2526 – 2535
- [197] M. Besson, P. Gallezot, *Catalysis Today* 81 (2003) 547–559
- [198] Z. Ma, S. H. Overbury, S. Dai, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 273 (2007) 186–197
- [199] G. Wang, W. Zhang, H. Lian, Q. Liu, D. Jiang and T. Wu, *React.Kinet.Catal.Lett.* 75 (2002) 343-351
- [200] G. Y. Wang, W. X. Zhang, H. L. Lian, D. Z. Jiang, T. H. Wu, *Applied Catalysis A: General* 239 (2003) 1–10
- [201] B. Qiao, Y. Deng, *Applied Catalysis B: Environmental* 66 (2006) 241–248
- [202] H. Zhu, Z. Ma, J. C. Clark, Z. Pan, S. H. Overbury, S. Dai, *Applied Catalysis A: General* 326 (2007) 89–99
- [203] G. Panzera, V. Modafferi, S. Candamano, A. Donato, F. Frusteri, P. L. Antonucci, *Journal of Power Sources* 135 (2004) 177–183
- [204] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 429 – 435
- [205] W. Deng, J. De Jesus, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 126–135
- [206] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catalysis Today* 72 (2002) 51–57
- [207] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, J. W. Sobczak, G. Avdeev, T. Tabakova, *Applied Catalysis A: General* 333 (2007) 153–160
- [208] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, *Applied Catalysis A: General* 252 (2003) 385–397
- [209] Q. Fu, A. Weber and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catalysis Letters* 77 (2001) 87–95
- [210] J-N. Lin, J-H. Chen, C-Y. Hsiao, Y-M. Kang, B-Z. Wan, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 19–29
- [211] P. Konova, A. Naydenov, T. Tabakova, D. Mehandjiev, *Catalysis Communications* 5 (2004) 537–542
- [212] X-H. Zou, S-X. Qi, Z-H. Suo, L-D. An, F. Li, *Catalysis Communications* 8 (2007) 784–788
- [213] A. Knell, P. Barnickel, A. Baiker and A. Wokaun, *Journal of Catalysis* 137 (1992) 306-321
- [214] V. Idakiev, T. Tabakova, A. Naydenov, Z-Y. Yuan, B-L. Su, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 178–186
- [215] T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, A. K. Datye, D. Kumar and D. W. Goodman, *Catalysis Letters* 86 (2003) 1-8

- [216] M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plzak and R. Jürgen Behm, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 32–40
- [217] M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi, *Applied Catalysis B: Environmental* 52 (2004) 259–266
- [218] M. Azar, V. Caps, F. Morfin, J-L. Rousset, A. Piednoir, J-C. Bertolini, L. Piccolo, *Journal of Catalysis* 239 (2006) 307–312
- [219] J. L. Margitfalvi, A. Fási, M. Hegedüs, F. Lónyi, S. Góbbölös, N. Bogdanchikova, *Catalysis Today* 72 (2002) 157–169
- [220] T. A. Nijhuis, B. J. Huizinga, M. Makkee and J. A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 884-891
- [221] E. E. Stang Land, K. B. Stavens, R. P. Andres and W. N. Delgass, *Journal of Catalysis* 191 (2000) 332–347
- [222] G. Mul, A. Zwijnenburg, B. van der Linden, M. Makkee and J. A. Moulijn, *Journal of Catalysis* 201 (2001) 128–137
- [223] T. A. Nijhuis, T. Visser and B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 1115–1118
- [224] T. A. Nijhuis, T. Visser and B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 19309-19319
- [225] M. Haruta, M. Daté, *Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 427–437
- [226] G. Patrick, E. van der Lingen, C. W. Corti, R. J. Holliday and D. T. Thompson, *Topics in Catalysis* 30/31 (2004) 273-279
- [227] W. Yan, S. M. Mahurin, S. H. Overbury and S. Dai, *Topics in Catalysis* 39 (2006) 199-212
- [228] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catalysis Communications* 4 (2003) 215–221
- [229] W. Yan, S. M. Mahurin, Z. Pan, S. H. Overbury, Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 10480-10481
- [230] N. Dimitratos, A. Villa, D. Wang, F. Porta, D. Su, L. Prati, *Journal of Catalysis* 244 (2006) 113–121
- [231] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati and A. Villa, *Catalysis Letters* 99 (2005) 181-185
- [232] B. Pawelec, A. M. Venez, V. La Parola, S. Thomas, J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 283 (2005) 165–175
- [233] F. Moreau, G. C. Bond, *Catalysis Today* 114 (2006) 362–368
- [234] C. H. Kim, L. T. Thompson, *Journal of Catalysis* 230 (2005) 66–74
- [235] T. A. Nijhuis and B. M. Weckhuysen, *Chem. Commun.* (2005) 6002–6004
- [236] H. H. Kim, S. Tsubota, M. Daté, A. Ogata, S. Futamura, *Applied Catalysis A: General* 329 (2007) 93–98

CHAPITRE II : Partie expérimentale

I. Catalyseurs

Les catalyseurs utilisés sont des catalyseurs monométalliques à base d'or ou des catalyseurs bimétalliques Au-Ru, supportés sur des oxydes métalliques. Pour être utilisés en OVHC, les supports doivent être stables en conditions hydrothermales et en milieu acide. Par ailleurs, il est aussi important que leur surface spécifique soit suffisamment grande pour optimiser le dépôt et la dispersion de la phase active.

I.1. Supports

Différents supports commerciaux en poudre ont été choisis. Le tableau II.1 résume les caractéristiques structurales de ces supports.

Tableau II.1 : Caractéristiques des supports commerciaux utilisés

Support	Fournisseur	Structure cristalline	Surface spécifique m^2g^{-1}	pH _{pcn}
TiO ₂ P25	Degussa	Quadratique	50*	5,5
ZrO ₂ Mel	Melcat Chemical	Monoclinique	110	7,7
CeO ₂ HSA5	Rhodia	Cubique	280	3,8
17,5%CeO ₂ /ZrO ₂	Melcat Chemical	Quadratique	151	5,2
26%CeO ₂ /ZrO ₂	Melcat Chemical	Quadratique	170	5,3
17%CeO ₂ +5%La ₂ O ₃ /ZrO ₂	Melcat Chemical	Quadratique	212	6,9

* valeur donnée par le fournisseur

Les dioxydes de titane et de zirconium sont couramment utilisés au laboratoire comme supports de catalyseurs pour l'oxydation en voie humide catalysée. Leur stabilité dans les conditions de la réaction a été démontrée [1, 2]. L'oxyde de cérium est quant à lui sélectionné pour sa capacité à améliorer le transfert de l'oxygène vers la phase active et à induire de fortes interactions métal/support permettant de stabiliser la phase active. Ces propriétés sont bien connues dans le cas des réactions d'oxydation en phase gaz et sont déjà mises à profit industriellement dans les pots catalytiques pour le traitement des gaz d'échappement automobile. L'utilisation de supports mixtes CeO₂-ZrO₂, dont la capacité à promouvoir la diffusion de l'oxygène vers le site actif est largement supérieure à celle de la cérine et de la

zircones seules [3], a été étudiée. Enfin, en vue de disposer d'un support encore plus stable thermiquement, un oxyde mixte dopé avec 5% de La_2O_3 a également été sélectionné.

I.2. Phase active et méthodes de dépôt

Le tableau II.2 dresse la liste des sels précurseurs utilisés pour le dépôt des métaux sur les supports oxydes.

Tableau II.2 : Sels précurseurs des métaux utilisés

Sel	HAuCl_4	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	RuCl_3
Fournisseur	Sigma-Aldrich	Alfa Aesar	Aldrich

HAuCl_4 est utilisé pour préparer l'ensemble des catalyseurs monométalliques et bimétalliques. Dans le cas des catalyseurs bimétalliques Au-Ru, le choix du précurseur de ruthénium ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ou RuCl_3) dépend de la méthode de préparation mise en œuvre.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour le dépôt du métal actif sur les supports oxydes. Dans un premier temps, c'est la méthode de dépôt-précipitation par l'urée (DPU) qui a été retenue pour la préparation des catalyseurs Au/ TiO_2 . C'est en effet une méthode très utilisée et largement décrite dans la bibliographie, permettant d'obtenir des particules d'or de taille inférieure à 5 nm. Par la suite, le dépôt-précipitation à l'ammoniaque (DPA) a été utilisée pour la simplicité de sa mise en oeuvre. D'autres méthodes ont également été employées pour la préparation des catalyseurs bimétalliques (imprégnation à sec, imprégnation en phase liquide) ou encore pour tenter d'améliorer la méthode de préparation initiale (dépôt-précipitation par l'ammoniaque sous ultrasons).

Les préparations des catalyseurs sont effectuées dans un réacteur en verre (Image II.1), muni d'un agitateur mécanique en téflon dont la vitesse d'agitation peut être réglée. Au cours de la préparation, le pH est contrôlé par un pH mètre type PHIT-SI-N2 de Tacussel. Le chauffage du réacteur, si nécessaire, se fait par l'intermédiaire d'une plaque chauffante et d'un bain d'huile.



Image II.1 : Réacteur de préparation des catalyseurs

I.2.1. Dépôt-précipitation (DP)

Plusieurs agents de précipitation ont été étudiés : l'urée ((NH₂)₂CO), la soude (NaOH) et l'ammoniaque (NH₄OH).

DP urée(DPU) : Le support TiO₂ en poudre est mis en suspension dans une solution aqueuse de H₂AuCl₄ à laquelle est ajouté un large excès d'urée : la concentration en urée est 100 fois supérieure à celle en sel d'or. Le mélange, placé sous agitation, est ensuite chauffé à 80°C. A 80°C, l'hydrolyse de l'urée provoque une augmentation progressive et homogène du pH.

Après refroidissement, le solide est séparé du surnageant par décantation et filtration puis il est lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée.

Un autre mode de lavage a également été utilisé : le solide est d'abord mis dans une solution d'ammoniaque 12,5% en poids, sous agitation. Après décantation et filtration, il est aussi lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée. Enfin, le solide est séché à 60°C à l'étuve sous air ou sous pression réduite (50 mbar).

DP NaOH : Cette méthode consiste à disperser le support oxyde dans une solution de H₂AuCl₄ chauffée à 80°C après avoir ajusté le pH à 7 ou 8 avec une solution de NaOH (1M).

DP ammoniacale (DPA) : Le support oxyde est tout d'abord dispersé sous agitation vigoureuse dans la solution aqueuse de H₂AuCl₄. Ensuite, l'ammoniaque (25% en poids) est ajouté goutte à goutte jusqu'à atteindre le pH désiré. Le solide est séparé du surnageant par décantation, filtration puis il est lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée avant d'être séché à l'étuve.

Le même type de préparation peut également être effectué sous ultrasons (37 kHz). La mise en suspension du support oxyde sous ultrasons permet notamment d'éviter l'agglomération des grains d'oxyde, de favoriser ainsi le contact entre le précurseur et le support et d'optimiser ainsi la dispersion de la phase active.

I.2.2. Imprégnation à sec

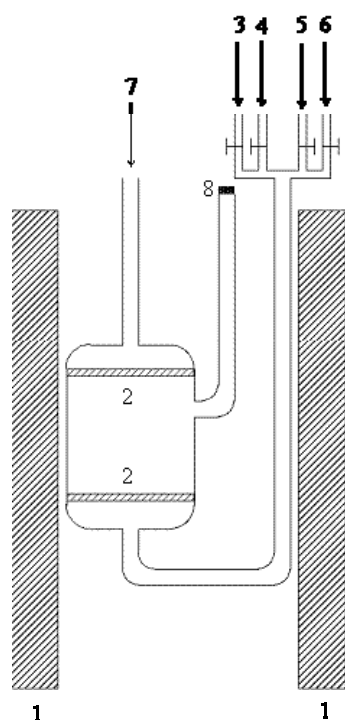
Dans ce cas, le support est imprégné par un volume de solution aqueuse contenant le sel précurseur du métal égal au volume mouillable du support. Le volume mouillable ($V_{\text{mouillable}}$), exprimé en mL g^{-1} est le volume d'eau nécessaire pour remplir l'ensemble de la porosité du support. Pratiquement, pour déterminer $V_{\text{mouillable}}$, une masse donnée de solide, préalablement séché dans un ballon, est mise en contact avec des quantités croissantes d'eau jusqu'au moment où les grains commencent à s'agglomérer et à adhérer à la paroi du ballon. Après imprégnation, le mélange est laissé à température ambiante pendant 48 h pour éliminer l'eau résiduelle.

Pour finir, notons que l'ensemble des solides préparés est stocké après séchage, sous argon, à l'abri de la lumière (flacons opaques) et au réfrigérateur (4°C). Après chaque ouverture du flacon, l'atmosphère est systématiquement purgée à l'argon.

I.3. Prétraitement

A l'issue de la préparation, le solide doit être activé. Le prétraitement permet de réduire le sel précurseur en métal. Toutefois, dans le cas des catalyseurs à base d'or, il est préférable d'effectuer ce prétraitement juste avant l'expérience et non immédiatement après séchage, comme habituellement. En effet, un vieillissement prématuré du catalyseur est observé si le solide est prétraité avant stockage. Ce vieillissement se traduit par un grossissement de la taille des particules d'or.

Le système de prétraitement ainsi que la cellule utilisée sont illustrés sur la figure II.1.



- 1 : Four et programmeur/régulateur de température.
- 2 : Frittés.
- 3 : Argon.
- 4 : Hydrogène.
- 5 : Air.
- 6 : 1% O₂/N₂.
- 7 : Event
- 8 : Bouchon (chargement/déchargement du catalyseur).

Figure II.1 : Système de prétraitement utilisé

Pour la calcination, le solide est traité sous flux d'air (6 ou 12 L h⁻¹) à 300°C pendant 4 h (1°C min⁻¹). Le refroidissement se fait toujours sous flux d'air jusqu'à température ambiante. La programmation de température est schématisée sur la figure II.2.

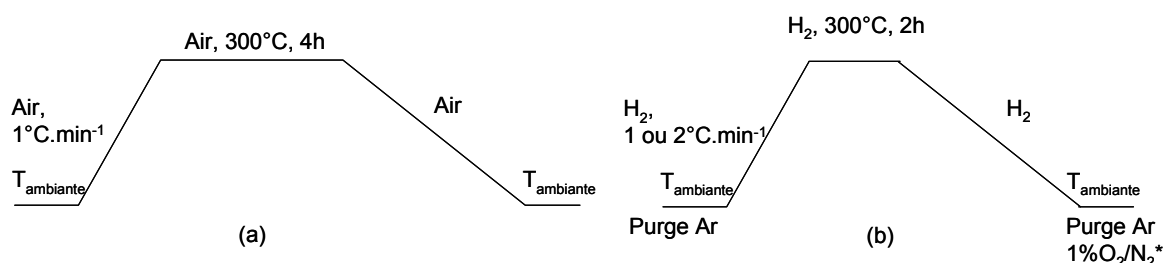


Figure II.2 : Programmation de température utilisée pour le prétraitement sous air (a) ou sous hydrogène (b) ; * passivation des catalyseurs bimétalliques Au-Ru uniquement

Pour le prétraitement sous hydrogène, après une purge sous argon à température ambiante, le solide est chauffé à 300°C sous flux d'hydrogène (6 ou 12 L h⁻¹) pendant 2 h (1 ou 2°C min⁻¹). Il est ensuite refroidi sous hydrogène jusqu'à température ambiante. Enfin, après purge sous argon, les catalyseurs monométalliques à base d'or sont récupérés alors que les catalyseurs bimétalliques Au-Ru sont préalablement passivés sous un flux d'oxygène dilué dans l'azote (1% O₂/N₂ en volume) avant remise à l'air.

II. Oxydation Voie Humide Catalysée

II.1. Les composés modèles

Les composés modèles choisis pour les tests de réactivité sont des acides carboxyliques (l'acide acétique, un monoacide et l'acide succinique, un diacide) et un composé aromatique (le phénol). Les formules chimiques et les propriétés physico-chimiques de ces composés sont regroupées sur dans la figure II.3 et dans le tableau II.3.

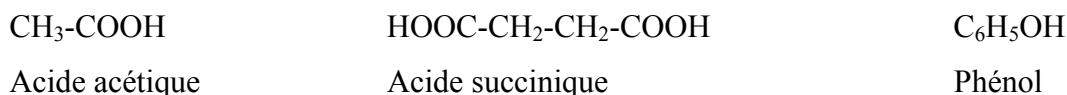


Figure II.3 : Formules chimiques des composés modèles

Tableau II.3 : Composés modèles

Produit	Fournisseur	Pureté	Masse moléculaire, g mole ⁻¹
Acide acétique	Aldrich	99,99%	60,05
Acide succinique	Acros Organics	99%	118,09
Phénol	Aldrich	99%	94,11

Ces composés sont classiquement utilisés en OVHC comme composés modèles pour évaluer les performances des catalyseurs. Ce sont des composés relativement simples pour lesquels le suivi analytique est assez aisé.

II.2. Réacteur

II.2.1. Description

Le réacteur utilisé est un réacteur fermé de 280 mL (diamètre interne 6 cm, hauteur 10 cm). Il permet de comparer rapidement l'activité des catalyseurs en Oxydation Voie Humide Catalysée (OVHC). Afin de minimiser les problèmes de corrosion, l'autoclave est fabriqué en Hastelloy C22 (22% Cr, 56% Ni, 13% Mo). Les conditions limites d'utilisation de cet autoclave sont : 250°C et 200 bar de pression totale. Le schéma de l'autoclave est présenté figure II.4.

L'étanchéité entre la cuve (1) et le couvercle (16) est assurée par un joint en téflon graphité. La température du four (2) est régulée à l'aide d'un régulateur-programmateur de température

(11) et la température du mélange réactionnel est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K (6). L'autoclave peut être pressurisé sous argon (12), directement à partir de la bouteille, ou sous air (13) par l'intermédiaire d'un ballast d'un volume de 1 L (14). Ce ballast permet également de maintenir la pression totale dans le réacteur inchangée au cours de la réaction. Un agitateur mécanique (3, 4) permet d'assurer un mélange optimal du milieu réactionnel. La vitesse d'agitation est fixée à 1200 tours min^{-1} . Les manomètres (5) et (15) mesurent la pression dans le réacteur et le ballast, respectivement. Par ailleurs, le réacteur est équipé d'un disque de rupture (9), taré à 200 bar, afin d'éviter toute surpression. Enfin, au cours de la réaction, des échantillons liquides peuvent être prélevés par l'intermédiaire d'un tube de prélèvement en inox (7) pour des analyses à intervalles de temps réguliers.

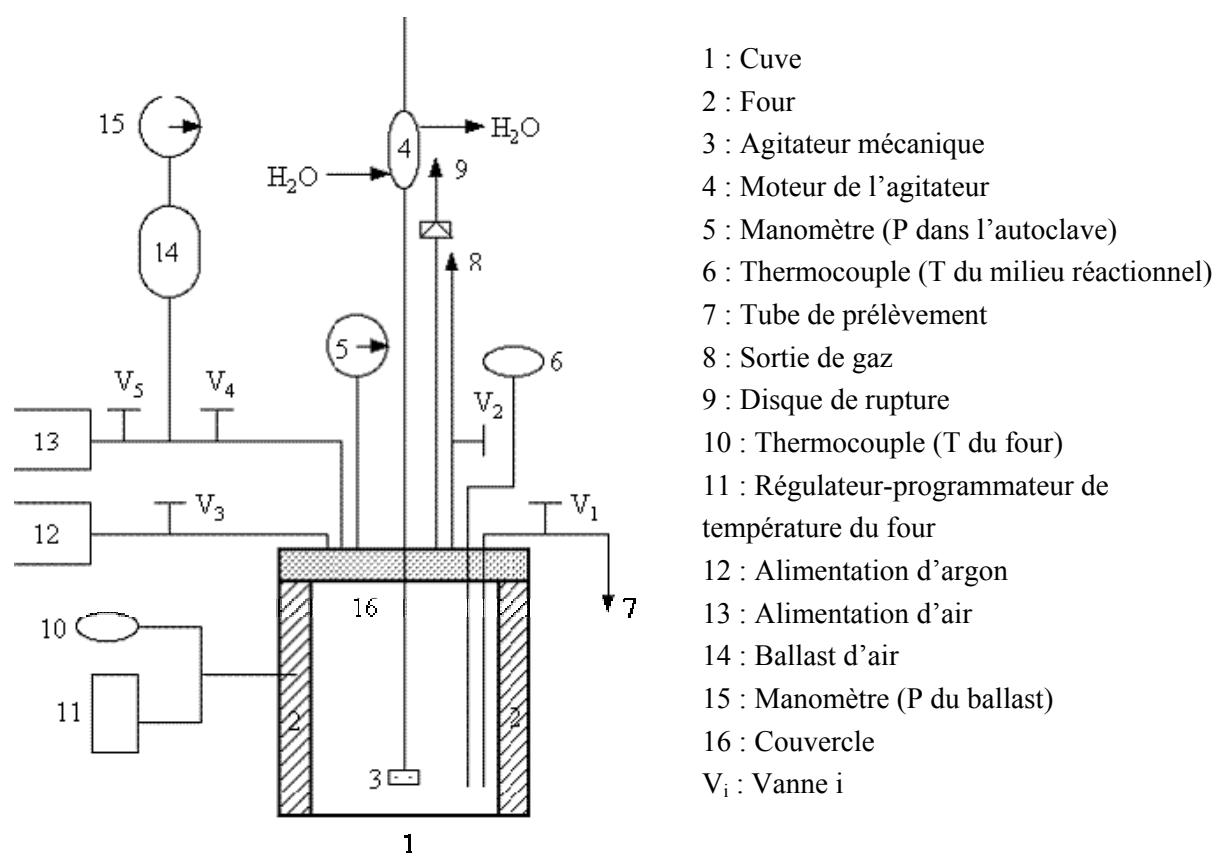


Figure II.4 : Schéma du réacteur fermé utilisé

II.2.2. Mode opératoire

150 mL de la solution aqueuse du polluant et une masse connue de catalyseur sont introduits dans l'autoclave. L'autoclave est fermé et l'étanchéité est vérifiée en pressurant le réacteur et en s'assurant que la pression n'évolue pas. Le milieu réactionnel est purgé à l'argon pour éliminer toute trace d'air. Le réacteur est ensuite chauffé sous atmosphère inerte (1 bar d'argon) et sous agitation (1200 tours min^{-1}) jusqu'à atteindre une température inférieure de

10°C à la température de réaction. Ce point est considéré comme le temps zéro de la réaction et un premier échantillon est prélevé. Le réacteur est ensuite pressurisé sous air jusqu'à atteindre la pression totale fixée (50 bar).

Au cours de la réaction, des échantillons liquides (2 mL) sont régulièrement prélevés. A la fin de la réaction, la coquille chauffante entourant le réacteur est retirée et remplacé par un cristalliseur rempli d'eau afin de baisser la température du milieu réactionnel le plus rapidement possible. Le catalyseur est récupéré par filtration, lavé à l'eau déminéralisée plusieurs fois puis séché avant d'être analysé et/ou réutilisé. Par ailleurs, une fraction du mélange réactionnel est conservée pour d'éventuelles analyses élémentaires, dans le but notamment de vérifier si l'un des constituants du catalyseur n'a pas été lixivié en cours de la réaction.

II.3. Analyses

II.3.1. Carbone Organique Total (COT)

Le Carbone Organique Total (COT) est un paramètre global permettant de juger de l'élimination des polluants dans les effluents traités. La mesure des échantillons liquides est réalisée au laboratoire sur deux analyseurs de COT distincts. Par ailleurs, l'un de ces analyseurs dispose d'un module solide permettant de quantifier le carbone retenu à la surface du solide, notamment en fin de réaction.

II.3.1.1. Analyseur Shimadzu 5050A :

Le schéma de principe de cet analyseur est décrit sur la figure II.5.

Le carbone présent dans l'eau peut se trouver sous forme minérale ou organique. La mesure du COT sur cet analyseur Shimadzu 5050A s'effectue donc en deux étapes :

- Carbone total (CT): une fraction de l'échantillon à analyser est injectée dans une colonne en quartz, remplie d'un catalyseur Pt/Al₂O₃ en bille, placée dans un four à 680°C. Un balayage d'oxygène pur (150 mL min⁻¹) permet une combustion totale du carbone. Le CO₂ formé est entraîné vers un détecteur infrarouge (IR). La valeur du Carbone Totale (CT) est exprimée en mg_C L⁻¹.

- Carbone inorganique (CI): l'autre fraction de l'échantillon est injectée dans une solution d'acide phosphorique H₃PO₄ à 25% permettant de convertir en CO₂ les hydrogénocarbonates et les carbonates présents dans la solution. Le même détecteur IR est utilisé pour la quantification. La valeur du carbone inorganique (CI) est également exprimée en mg_C L⁻¹.

La différence entre le CT et le CI donne la valeur du COT, en mgC L^{-1} .

L'étalonnage de l'appareillage se fait à l'aide d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) pour le carbone total et à partir d'un mélange d'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3) et de carbonate de sodium (Na_2CO_3) pour le carbone inorganique.

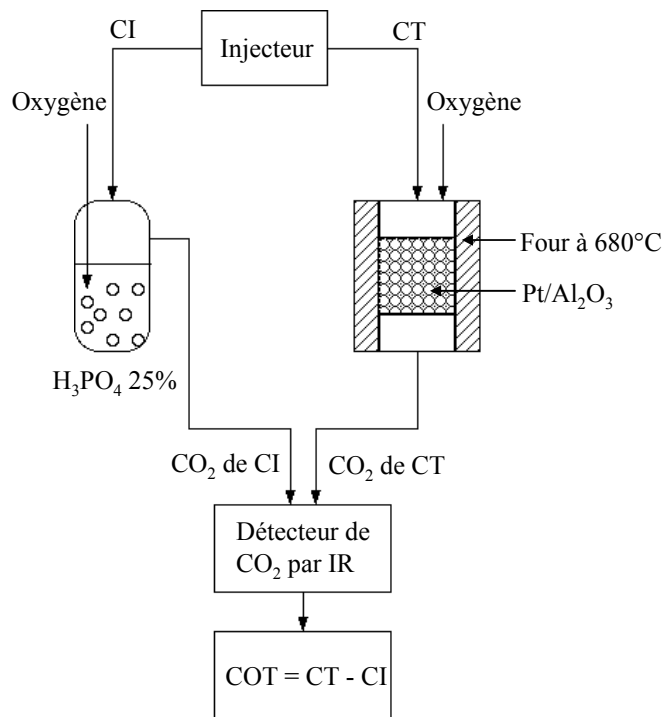


Figure II.5 : Schéma de l'analyseur de COT Shimadzu 5050A

II.3.1.2. Analyseur Shimadzu TOC- V_{CSH} :

Un deuxième analyseur de COT, récemment installé au laboratoire, est également utilisé (Shimadzu TOC- V_{CSH}). Cet analyseur permet de mesurer le carbone organique non purgeable (NPOC – non purgeable organic carbon). Les composés organiques du type NPOC sont des composés qui ne sont pas éliminés de la solution lors du barbotage sous air pur.

Le nouvel analyseur est équipé d'un passeur automatique à 93 positions (Shimadzu ASI-V), d'une cellule de mesure NPOC (TOC- V_{CSH}) et également d'une cellule de mesure de l'azote total (Shimadzu TNM-1) qui permet de mesurer globalement l'azote organique, les nitrates, les nitrites et les ammoniums.

La mesure du COT sur cet analyseur est réalisée en deux étapes. L'échantillon est d'abord acidifié avec de l'acide chlorhydrique (2 N) pour atteindre un pH entre 2 et 3. Le carbone inorganique est transformé en CO_2 qui est purgé sous flux d'air. Pendant cette étape, le carbone organique purgeable (POC) potentiellement présent dans l'échantillon est également éliminé. A ce point, l'échantillon contient seulement du carbone organique non purgeable

(NPOC). Dans la deuxième étape, l'échantillon acidifié est injecté dans le four catalytique qui oxyde totalement les composés organiques (NPOC) en CO_2 . L'oxydation s'effectue à 720°C sur un catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sous air. Le gaz produit (CO_2) est ensuite dirigé sur un piège pour éliminer l'eau formée. Il est enfin envoyé sur le détecteur infrarouge qui mesure la concentration en CO_2 . La concentration de COT de l'échantillon est calculée à partir des courbes d'étalonnage établies auparavant. Le circuit d'analyse du NPOC est schématisé sur la figure II.6.

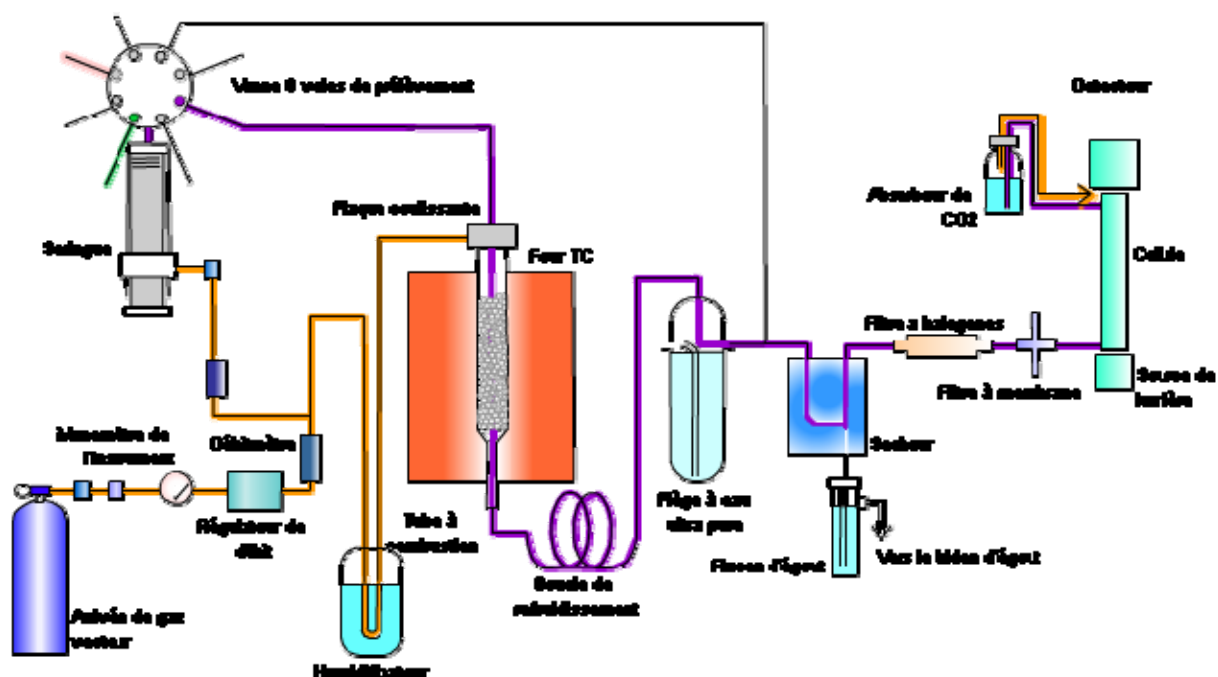


Figure II.6 : Schéma du circuit d'analyse NPOC sur l'analyseur Shimadzu TOC-V_{CSH}

II.3.1.3. Module solide SSM-5000A sur analyseur Shimadzu 5050A

Le COT des échantillons solides est mesuré sur un module selon le même principe que pour les échantillons liquides.

- Carbone total (CT) :

L'échantillon est pesé et placé dans une nacelle en céramique qui est introduite dans un four à 900°C . Sous balayage d'oxygène pur, les composés carbonés sont transformés en CO_2 qui est acheminé vers le détecteur infrarouge. La teneur en CT, exprimée en pourcentage massique, est déterminée à partir des courbes d'étalonnage préalablement établies. Le produit utilisé pour l'étalonnage est le glucose.

- Carbone inorganique (CI) :

L'échantillon est pesé et placé dans une nacelle en céramique. Puis il est mis en contact avec une solution d'acide phosphorique 25%. L'ensemble est introduit dans un four à 200°C permettant de transformer les carbonates et hydrogencarbonates en CO₂. Ce dernier est acheminé vers le détecteur infrarouge. La quantité en CI, en pourcentage massique, est déterminée à partir des courbes d'étalonnage établies sur l'hydrogencarbonate de sodium.

La différence entre CT et CI donne la valeur du COT de l'échantillon solide.

II.3.2. Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance (CLHP)

L'évolution des concentrations en réactifs et intermédiaires au cours de la réaction est suivie par Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance (CLHP). Les caractéristiques de l'appareillage et les conditions d'analyse sont les suivantes :

CLHP	: LC-10AT VP
Colonne	: ICsep Coregel 87H ou ICsep Coregel 107H
Phase stationnaire	: Polystyrène-divinylbenzène greffé avec des groupements sulfoniques
Température de colonne:	40°C
Four	: CTO-10AS VP (Shimadzu)
Détecteur	: UV-VIS SPD-20A à 210 nm (Shimadzu)
Lampe	: Deutérium L ₂ D ₂ (HAMAMATSU).
Eluant	: H ₂ SO ₄ 0,01 N pour la colonne ICsep Coregel 87H ou H ₂ SO ₄ 0,005 N pour la colonne ICsep Coregel 107H
Débit éluant	: 0,5 mL min ⁻¹
Passeur	: SIL-20A (Shimadzu)
Volume injecté	: 20 µL

Ce système d'analyse permet d'identifier et de quantifier les produits formés dans les réactions OVHC étudiées. L'identification des produits est basée sur les différences de temps de rétention. La quantification des produits se fait à l'aide de courbes d'étalonnage pré-établies.

L'éluant est préparé à partir d'eau ultrapure (résistivité = 18,2 MΩ cm) et d'acide sulfurique 95-97% (Merck). L'eau ultrapure est préalablement filtrée sur papier filtre (0,45 µm) puis dégazée successivement à la trompe à eau puis sous ultrasons pour éliminer les gaz dissous.

III. Caractérisations des catalyseurs

III.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet (i) d'une part de déterminer la teneur réelle en phase active (Au) ainsi que la concentration résiduelle en chlore, (ii) d'autre part de connaître avec précision la concentration en ruthénium dans les solutions préalablement à l'imprégnation à sec et enfin (iii) de vérifier la stabilité des catalyseurs dans les conditions de l'OVHC (lixiviation) par analyse de la phase liquide à l'issue de la réaction.

Les échantillons solides sont, pour la plupart, analysés au service d'analyse de l'IRCELYON par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) après minéralisation par attaque acide. Ces analyses sont réalisées sur un appareil ACTIVA de la marque Horiba JOBIN YVON. Toutefois, la teneur en chlore résiduel est déterminée au Service Central d'Analyse (SCA) du CNRS à Solaize par chromatographie ionique.

Remarque : la teneur en ruthénium des catalyseurs ne peut pas être correctement déterminée à l'IRCELYON du fait de la formation d'un oxyde de ruthénium insoluble (RuO_2) lors de l'étape de minéralisation par attaque acide. C'est la raison pour laquelle le ruthénium est exclusivement introduit sur le support par imprégnation à sec.

La teneur des métaux en solution (Au, Ru, Ti, Zr, Ce) à l'issue de la réaction est également mesurée par ICP-OES à l'IRCELYON. Pratiquement, l'échantillon liquide est nébulisé pour former un vapeur atomique dans la torche à plasma d'argon à très haute température (6000 à 10000°C) avant d'être analysé par spectroscopie d'émission.

III.2. Diffraction des rayons X (DRX)

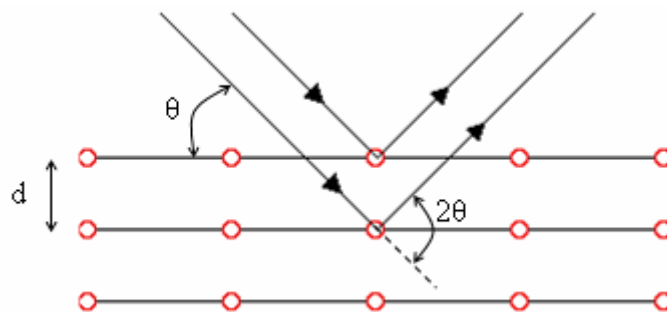
La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. Cette technique repose sur l'équation de Bragg :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

λ : longueur d'onde de la lumière incidente (Å)

d : distance interréticulaire (Å)

θ : angle de diffraction (degré)



La mesure consiste à envoyer sur l'échantillon à caractériser un faisceau de rayons X de longueur d'onde connue sous un angle θ . Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires à un angle 2θ si la loi de Bragg est satisfaite. Le tracé de l'évolution de l'intensité détectée en fonction de 2θ forme le diffractogramme, qui est caractéristique de chaque structure cristalline.

L'IRCELYON dispose d'un diffractomètre de poudre Bruker D5005 équipé d'un passeur d'échantillons à 40 positions. Le monochromateur arrière en graphite laisse passer en même temps les deux raies $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ et $\text{Cu}_{K\alpha 2}$. La contribution de la raie $\text{Cu}_{K\alpha 2}$ est éliminée pendant le traitement des résultats sur le logiciel EVA.

L'utilisation de la diffraction des rayons X permet aussi d'estimer la taille des cristallites. La détermination de la taille des cristallites repose sur l'élargissement des raies de diffraction. Plus les raies sont larges, plus les cristallites sont petites. Mais l'élargissement des raies de diffraction dépend aussi des imperfections du réseau cristallographiques (défauts, contraintes...) et de l'appareillage utilisé.

La formule de Scherrer est très souvent utilisée pour déterminer la taille des cristallites:

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cdot \cos \theta}$$

t : taille du cristallite dans la direction [hkl] (m)

λ : longueur d'onde de l'onde incidente (m)

ε : largeur intégrale du pic de diffraction [hkl] corrigé de l'élargissement instrumental (radian)

θ : angle de diffraction (degré)

En pratique, on utilise souvent la largeur à mi-hauteur H du pic. On utilise donc la formule :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{H \cdot \cos \theta}$$

H : largeur à mi-hauteur du pic corrigé de l'élargissement instrumental

k : rapport entre largeur à mi-hauteur et largeur intégrale pour un profil de pic « typique ». On utilise souvent la valeur arrondie $k=0,9$.

Dans le cas où l'intensité du pic est faible (faible concentration, cristallite de trop petite taille...) ou lorsque les pics de diffraction de plusieurs phases cristallines se superposent, la détermination de taille cristalline peut être réalisée par la méthode Rietveld. A partir de la structure des phases cristallines de l'échantillon, on simule le diffractogramme en utilisant la théorie de la diffraction. Puis, on ajuste les concentrations, la forme et la largeur des pics afin de simuler au mieux le diffractogramme obtenu expérimentalement (méthode des moindres

carrés). La méthode de Rietveld est une méthode sans étalon, mais elle nécessite d'acquérir un diffractogramme sur une large plage angulaire avec une bonne précision.

III.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique particulièrement puissante pour la caractérisation des matériaux. Elle permet une observation directe de la morphologie de l'échantillon à l'échelle nanométrique. Des informations structurales peuvent également être obtenues en mode diffraction. L'identification et le dosage des éléments présents dans l'échantillon sont possibles grâce à une sonde EDX.

Avant observation, les échantillons doivent être conditionnés. La poudre est broyée et mise en suspension dans l'éthanol sous ultrasons afin de bien disperser le solide. Une goutte de la suspension est déposée sur la grille porte-objet en cuivre préalablement recouverte d'un film de carbone. La grille est ensuite placée sous une lampe infrarouge pour évaporer l'éthanol.

Le diamètre moyen en nombre est calculé à l'aide un comptage de quelques centaines de particules selon la formule :

$$d = \sum n_i d_i / \sum n_i$$

(d : diamètre moyen ; n_i : nombre des particules de diamètres d_i).

A l'IRCELYON, le microscope utilisé est un JEOL 2010 (tension 200 kV, résolution 0,19 nm). Le schéma de principe du microscope est présenté sur la figure II.7.

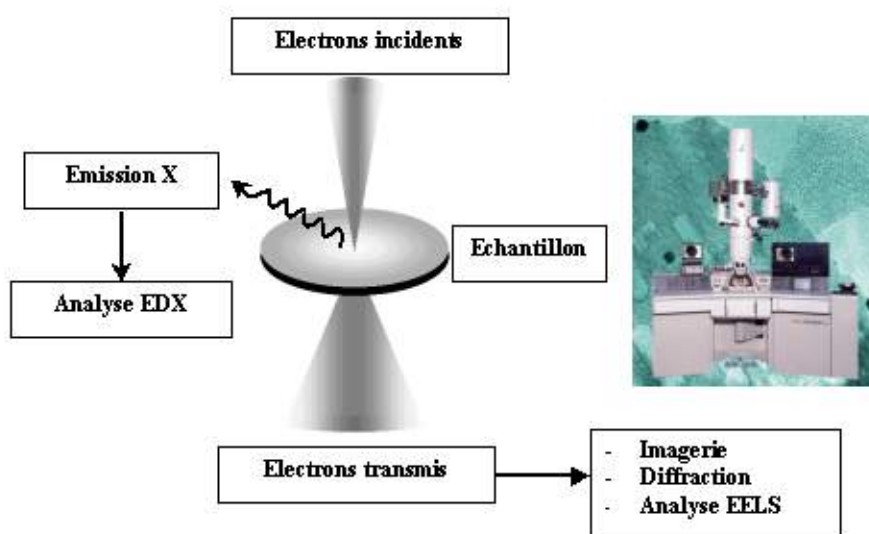


Figure II.7 : Schéma du principe de la Microscopie Electronique à Transmission

III.4. Mesure du pH au point de charge nulle (pH_{PCN})

Le pH_{PCN} est le pH pour lequel la charge à la surface du solide est globalement nulle. Deux méthodes ont été utilisées pour le déterminer.

Méthode 1 : Dans un bécher contenant 10 mL d'une solution aqueuse de NaCl (0,005 M), sont ajoutées des quantités croissantes de solide, par pas de 0,2 gramme. Après chaque ajout, la suspension est vigoureusement agitée jusqu'à atteindre l'équilibre des charges avant de mesurer le pH. La procédure se répète jusqu'à ce que le pH soit constant. C'est le pH_{PCN} .

Méthode 2 : 80 mL d'une solution de NaOH (0,01 M) et de NaCl (0,1 M) sont titrés par une solution de HCl (0,1 M), tout d'abord en l'absence puis en présence du solide à étudier. Les mesures se font sous flux d'azote [4]. L'évolution du pH est suivie à l'aide d'un pH-mètre 240 (Radiometer Analytical). Le pH_{PCN} est matérialisé par l'intersection des deux courbes de titrage. La figure II.8 présente un exemple de la détermination du pH_{PCN} du support ZrO_2 Melcat par cette méthode.

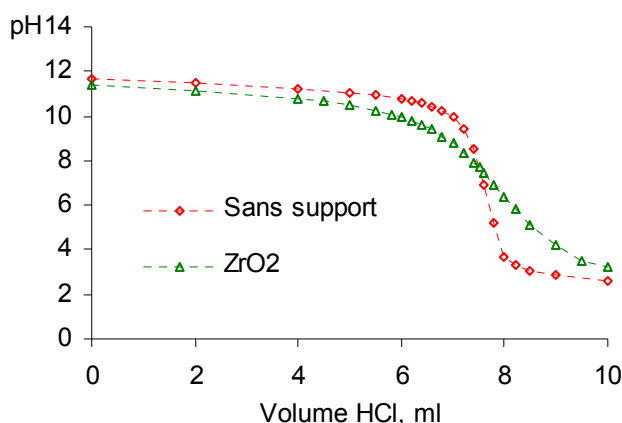


Figure II.8 : Détermination du pH_{PCN} du support ZrO_2 Melcat par titrage acido-basique. Lorsqu'on modifie la masse du solide, la forme de la courbe de titrage est changée, mais le point d'intersection entre les deux courbes reste le même.

III.5. Surface spécifique BET

La surface spécifique d'un matériau est déterminée à partir de mesures d'adsorption-désorption d'azote à basse température (77 K) en utilisant la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) (équation II.1). L'appareillage commercial utilisé est l'ASAP 2020 de Micromeritics.

$$\frac{P}{V(P^\circ - P)} = \frac{1}{cV_M} + \frac{c - 1}{cV_M} \times \frac{P}{P^\circ}$$

Equation II.1 : Equation BET

P : pression d'adsorption (mmHg)

P° : pression à saturation (mmHg)

V : volume de gaz adsorbé (cm³, CNTP)

V_M : volume adsorbé à la monocouche (cm³, CNTP)

c : constante

A partir de la représentation graphique de $P/[V(P^\circ - P)]$ en fonction de P/P° , une régression linéaire pour des valeurs de pression relative comprises entre 0,05 et 0,3 permet d'accéder à V_M et à c. La surface spécifique peut alors être calculée en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la surface occupée par une molécule d'adsorbat (0,162 nm² pour le diazote). On obtient globalement :

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = 4,35 \times V_M (\text{CNTP}, \text{cm}^3)$$

Avant la mesure, le solide est préalablement désorbé sous vide à 250°C (montée en température à 4°C min⁻¹) pendant 3 h.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] D. Pham Minh, P. Gallezot, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 75 (2007) 71–77
- [2] A. Pintar, M. Besson, P. Gallezot, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 123–139
- [3] F. Dong, A. Suda, T. Tanabe, Y. Nagai, H. Sobukawa, H. Shinjoh, M. Sugiura, C. Descorme, D. Duprez, *Catalysis Today* 93–95 (2004) 827–832
- [4] H. Moriwaki, Y. Yoshikawa, T. Morimoto, *Langmuir* 6 (1990)847-850

CHAPITRE III : OVHC de l'acide succinique sur les catalyseurs Au/TiO₂

Comme indiqué au chapitre II, l'acide succinique (HOOC-CH₂-CH₂-COOH) a été choisi comme molécule modèle. C'est un di-acide en C₄, réfractaire à l'oxydation, qui apparaît très fréquemment au cours de l'oxydation en voie humide des effluents réels [1], des acides aliphatiques à chaîne longue [2] ou encore après ouverture des composés cycliques (composés phénoliques [3], cellulose [4]).

Dans la bibliographie, plusieurs études ont été réalisées sur l'OVHC de l'acide succinique [5, 6, 7]. D'une façon générale, l'oxydation de l'acide succinique conduit à la formation d'intermédiaires (l'acide acétique et l'acide acrylique) avant de conduire à CO₂ et H₂O ou directement à la formation de CO₂ et H₂O. D'autres produits sont susceptibles de se former, toutefois, compte tenu de leur faible stabilité dans les conditions de la réaction, ils sont difficilement détectables.

Parmi les deux intermédiaires principaux, l'acide acrylique apparaît en concentration bien plus faible que l'acide acétique. En effet, l'acide acrylique (CH₂=CH-COOH), qui possède une double liaison C=C, est facilement transformé en acides hydroxy- et oxo-propanoïque (CH₃CH(OH)COOH et CH₃COCO₂H) puis en acide acétique et en acide formique dans les conditions de l'OVHC [8]. L'acide acétique quant à lui est connu comme l'une des molécules les plus difficiles à oxyder [9, 10]. Dans une étude sur l'OVHC de l'acide succinique sur Ru/TiO₂, Béziat et coll. proposent que la faible réactivité de l'acide acétique serait due à deux effets [5]:

- Le faible coefficient d'adsorption de l'acide acétique sur les surfaces métalliques
- La réactivité limitée de la molécule sous sa forme adsorbée

Le premier effet est supporté par deux observations expérimentales : (i) l'acide acétique n'est oxydé que lorsque l'acide succinique disparaît totalement du milieu réactionnel (compétition d'adsorption) et (ii) l'addition d'acide acétique à la solution initiale ne modifie pas la cinétique d'oxydation de l'acide succinique. Les auteurs en concluent que le coefficient d'adsorption de l'acide acétique est plus faible que celui de l'acide succinique.

Le second effet serait lié au caractère réfractaire de l'acide acétique, souvent relié à la difficulté à activer la liaison C-H du groupe méthyle en position α du groupe carboxylique. La substitution d'un atome d'hydrogène par le chlore, un groupement NH₂ ou OH conduit en effet à une oxydation plus rapide de la molécule.

La combinaison de ces deux effets permettrait d'expliquer la résistance de l'acide acétique à l'oxydation.

Dans cette partie, nous présenterons les résultats obtenus dans l'oxydation de l'acide succinique sur des catalyseurs à base d'or supportés sur TiO₂. L'objectif est à la fois de mieux

connaître le comportement catalytique des catalyseurs à base d'or dans l'OVHC et d'étudier l'influence des paramètres de préparation sur la morphologie et sur la réactivité des catalyseurs.

I. Conditions de réaction

Toutes les études sont effectuées dans l'autoclave décrit dans la partie II.2.1, selon le mode opératoire décrit dans la partie II.2.2. Les conditions réactionnelles standard sont les suivantes :

Concentration en acide succinique	: 5 g L ⁻¹ (~42 mM)
COT initial	: 2032 mg L ⁻¹
Volume de solution	: 150 mL
Température	: 190°C
Pression totale	: 50 bar
Masse de catalyseur	: 0,5 g
Vitesse d'agitation	: 1200 tours min ⁻¹

La durée de la réaction est d'environ 30 h. Pendant la nuit (entre 7,5 et 22,5 h de réaction), aucun prélèvement n'est effectué.

II. Essai à blanc et en présence du support seul

Un essai à blanc et un essai avec le support TiO₂ P25 seul ont été effectués pour examiner la stabilité thermique de l'acide succinique.

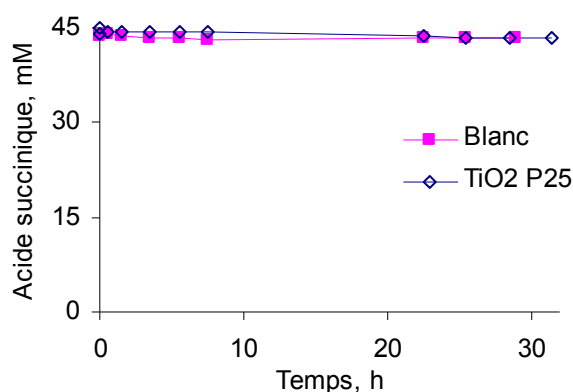


Figure III.1 : Evolution de la concentration en acide succinique en fonction du temps de réaction (acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale) en l'absence de catalyseur ou en présence du support seul (0,5 g)

La figure III.1 présente l'évolution de la concentration en acide succinique en fonction du temps de réaction (190°C, 50 bar de pression totale) en l'absence de catalyseur ou en présence du support TiO₂ P25 seul (0,5 g). Après 30 h de réaction, la conversion est inférieure à 1% en l'absence de catalyseur et inférieure à 2% en présence du support. Ces résultats montrent que l'acide succinique est thermiquement stable. Par ailleurs, le support TiO₂ n'a pas d'activité dans l'OVHC de l'acide succinique dans nos conditions de réaction.

III. Oxydation de l'acide succinique en présence d'un catalyseur Au/TiO₂

Pour comparaison, l'oxydation de l'acide succinique a été réalisée en présence d'un catalyseur 3%Au/TiO₂ P25, préparé par dépôt-précipitation. La figure III.2 présente l'évolution de la concentration en acide succinique en fonction du temps de réaction.

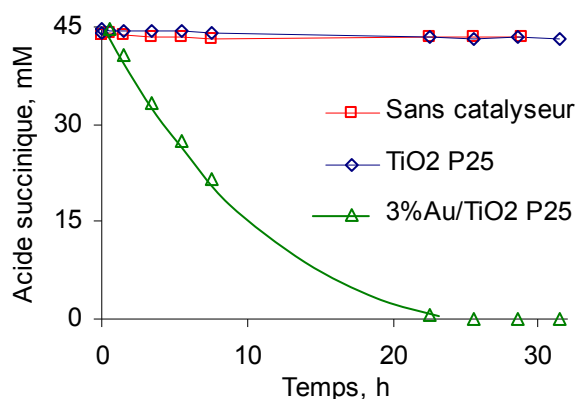


Figure III.2 : Evolution de la concentration en acide succinique en fonction du temps de réaction : influence du catalyseur Au/TiO₂ (acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

En présence d'un catalyseur, l'acide succinique peut être oxydé et disparaît totalement après 25,5 h de réaction.

La figure III.3 présente l'évolution de la concentration en produits intermédiaires et du COT. Les intermédiaires identifiés sont l'acide acétique et l'acide acrylique. Toutefois, ce dernier n'apparaît qu'à l'état de trace (moins de 0,06 mM) alors que l'acide acétique se forme en quantité plus élevée (~10 mM).

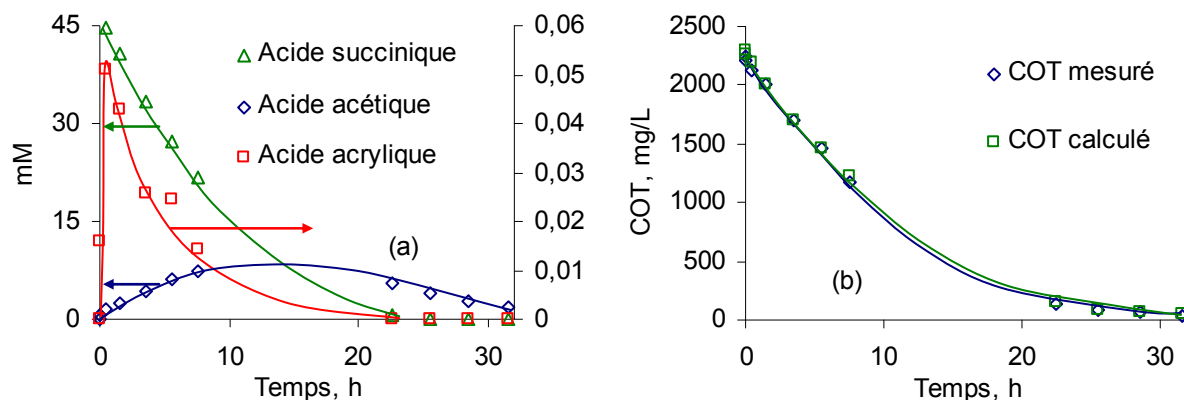


Figure III.3 : Evolution des concentrations en intermédiaires et du COT en fonction du temps de réaction dans l'oxydation de l'acide succinique en présence de 3%Au/TiO₂ P25 (acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

Par ailleurs, afin de vérifier que des produits de la réaction ont bien été détectés et quantifiés, il nous est possible de re-calculer, pour chaque prélèvement, à partir des concentrations en acide succinique non converti et en intermédiaires, une valeur du COT (COT calculé). Sur la figure III.3 (b), les deux courbes d'évolution du COT mesuré et du COT calculé se superposent. Ceci démontre que l'ensemble des intermédiaires de la réaction a été correctement identifié et quantifié. Après 31,5 h de réaction, la conversion du COT atteint 98%.

Les catalyseurs Au/TiO₂ ont été préparés par dépôt-précipitation (DP) en utilisant différents agents de précipitation tels que l'hydroxyde de sodium (DP NaOH), l'urée (DPU) ou l'ammoniaque (DPA). La méthode DP NaOH a été très rapidement abandonnée du fait de son efficacité médiocre, notamment en terme de taux de dépôt qui sont notablement plus faibles par rapport à ceux constatés par DPU ou DPA.

IV. OVHC de l'acide succinique sur catalyseurs Au/TiO₂ P25 préparés par dépôt-précipitation à l'urée (DPU)

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, la méthode de dépôt-précipitation à l'urée (DPU) est l'une des méthodes les plus utilisées pour la préparation de nanoparticules d'or supportées. Le protocole de préparation, conforme à celui développé Zanella et coll. [11] a été détaillé dans la partie I.2.1 (chapitre II). La teneur théorique en or est fixée à 3% en

poids pour l'ensemble des préparations, à l'exception bien évidemment des études sur l'influence de la teneur en or.

Comme cela a été souligné dans la partie bibliographique, le contrôle des paramètres de préparation joue un rôle très important sur la taille des particules d'or et leur activité catalytique. Nous présenterons dans cette partie les résultats concernant l'influence des paramètres de préparation de la méthode DPU sur les performances des catalyseurs dans l'oxydation de l'acide succinique.

IV.1. Influence du temps de maturation

Trois catalyseurs Au/TiO₂ ont été préparés par DPU dans des conditions similaires. Le support TiO₂ est mis en suspension dans une solution aqueuse de H₂AuCl₄ (10⁻³ M) à laquelle est ajouté un large excès d'urée (concentration en urée 100 fois supérieure à celle du sel d'or). Le mélange, placé sous agitation, est ensuite chauffé à 80°C. A 80°C, l'hydrolyse de l'urée provoque une augmentation progressive et homogène du pH. Le mélange est alors maintenu à 80°C pendant 2, 4 ou 16 h (temps de maturation). Après refroidissement, le solide est séparé du surnageant par décantation puis filtration. Le solide est finalement lavé plusieurs fois à l'eau chaude (50°C) puis séché à 60°C sous pression réduite (50 mbar) pendant une nuit. Après prétraitement (calcination sous air à 200°C pendant 4 h), les catalyseurs ont été testés dans l'oxydation de l'acide succinique. Il avait été montré précédemment qu'un prétraitement à 200°C est suffisant pour réduire totalement le précurseur d'or (H₂AuCl₄) en or métallique sur le support TiO₂ [12]. Les résultats sont présentés sur la figure III.4 et dans le tableau III.1.

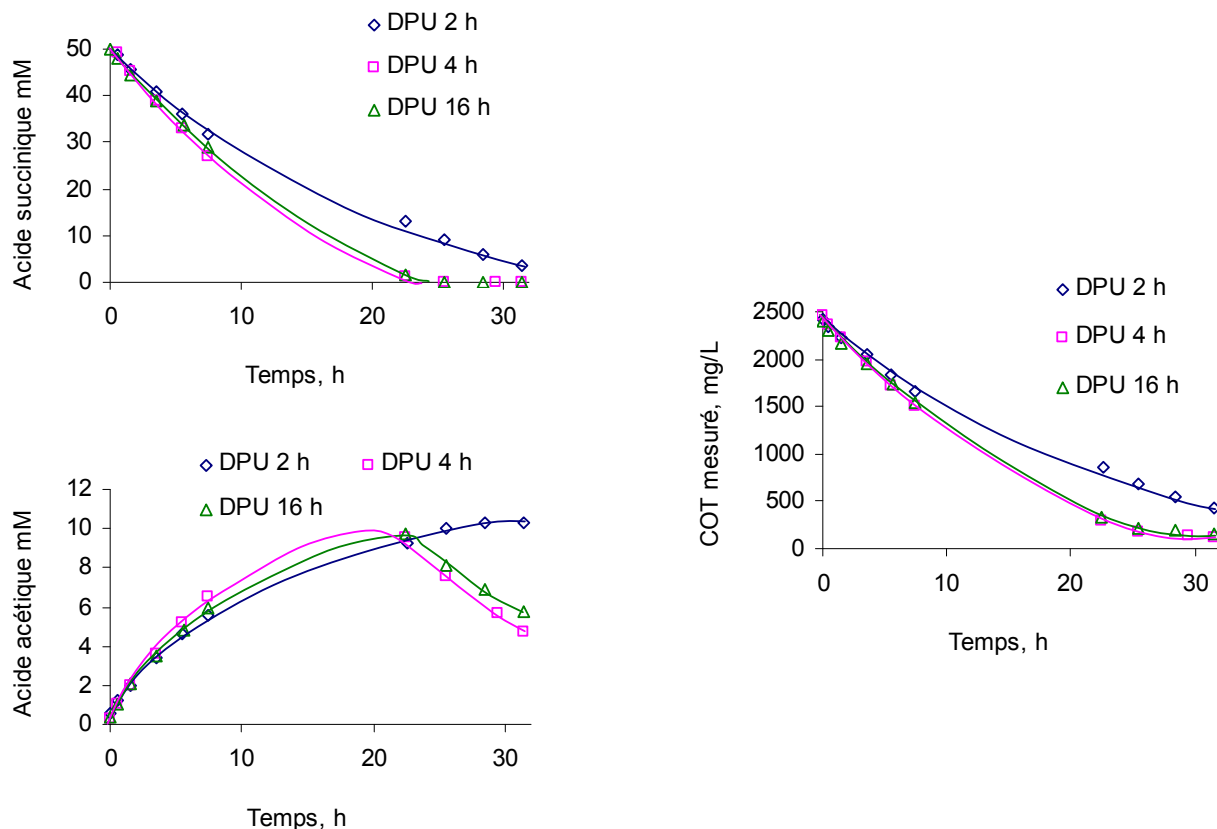


Figure III.4 : Influence du temps de maturation, dans la préparation de catalyseurs Au/TiO₂ par DPU, sur l'évolution de la concentration en acide succinique, en acide acétique et du COT lors de l'oxydation de l'acide succinique (substrat 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

Tableau III.1 : Influence du temps de maturation

Temps de maturation	2 h	4 h	16 h
Teneur en or (%)	2,76	2,78	2,78
Taux de dépôt (%)	95	95	94
V _{i-substrat}	6,6	8,7	7,9
V _{i-COT}	21,4	28,9	25,9
Abattement de COT à 22,5 h (%)	64,5	88,0	86,2

V_{i-substrat} : vitesse initiale de disparition du substrat (mol_{acide succinique} mol_{Au}⁻¹ h⁻¹)

V_{i-COT} : vitesse initiale de disparition du COT (mol_C mol_{Au}⁻¹ h⁻¹)

Notons tout d'abord que le taux de dépôt de l'or ne varie pas en fonction du temps de maturation et qu'il atteint environ 95%. Par contre, les propriétés catalytiques de ces catalyseurs sont différentes. Les conversions de l'acide succinique et du COT sont plus importantes sur les catalyseurs après 4 et 16 h de maturation qu'après 2 h. Sur ce dernier,

l'acide succinique n'est pas encore totalement converti même après 31,5 h de réaction. La concentration en acide acétique continue dans ce cas à augmenter. Sur les catalyseurs maturés 4 et 16 h, la concentration en acide acétique passe par un maximum et commence à diminuer dès que l'acide succinique est totalement converti, c'est-à-dire après environ 22 h de réaction. A partir des courbes de conversion de l'acide succinique et du COT, nous pouvons calculer les vitesses initiales de conversion du substrat ($v_{i\text{-substrat}}$) et du COT ($v_{i\text{-COT}}$). Ces vitesses sont bien plus faibles aux temps de maturation courts (2 h) (tableau III.1).

Après 2 h de maturation, la quantité d'urée décomposée est encore faible et le pH de la préparation est de 7,2, alors qu'il atteint 8,7 après 16 h de maturation. Un temps de maturation court (2 h) et un pH plutôt neutre (7,2) pourraient conduire à un taux de substitution plus faible des ions Cl⁻ par les OH⁻ dans la sphère de coordination de l'or. Or, il a été démontré que la présence des ions chlorures est responsable du frittage des particules d'or pendant le traitement thermique [13]. Zanella et coll. ont ainsi montré par microscopie que la taille moyenne des particules d'or supportées sur le même support TiO₂ P25 est de 5,2 nm après 2 h de maturation et de 2,7 nm après 4 h de maturation (DPU) [11]. La faible activité du catalyseur à 2 h de maturation serait donc due à la formation de particules d'or de taille plus importante.

La différence entre les catalyseurs maturés 4 et 16 h est minime. Bien que la vitesse initiale du catalyseur mûri 16 h soit légèrement plus faible, l'évolution de la disparition de l'acide succinique et du COT est très proche.

IV.2. Influence de la concentration initiale du précurseur d'or HAuCl₄

Pour cette étude, deux catalyseurs Au/TiO₂ P25 ont été préparés par DPU (16 h de maturation) selon le même protocole que précédemment. Les concentrations en HAuCl₄ sont de $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} M. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Catalyseurs obtenus dans l'étude de l'influence de la concentration initiale du précurseur d'or

Concentration initiale en or	$5 \cdot 10^{-4}$ M	10^{-3} M
Teneur théorique en or (%)	3,07	3,10
Teneur réelle en or (%)	2,82	2,86
Taux de dépôt (%)	92	92
Nom du catalyseur	Cat-1	Cat-2

Pour les deux catalyseurs, le taux de dépôt de l'or est voisin de 92%. Ces catalyseurs ont été testés dans l'oxydation de l'acide succinique. Les résultats sont présentés sur la figure III.5.

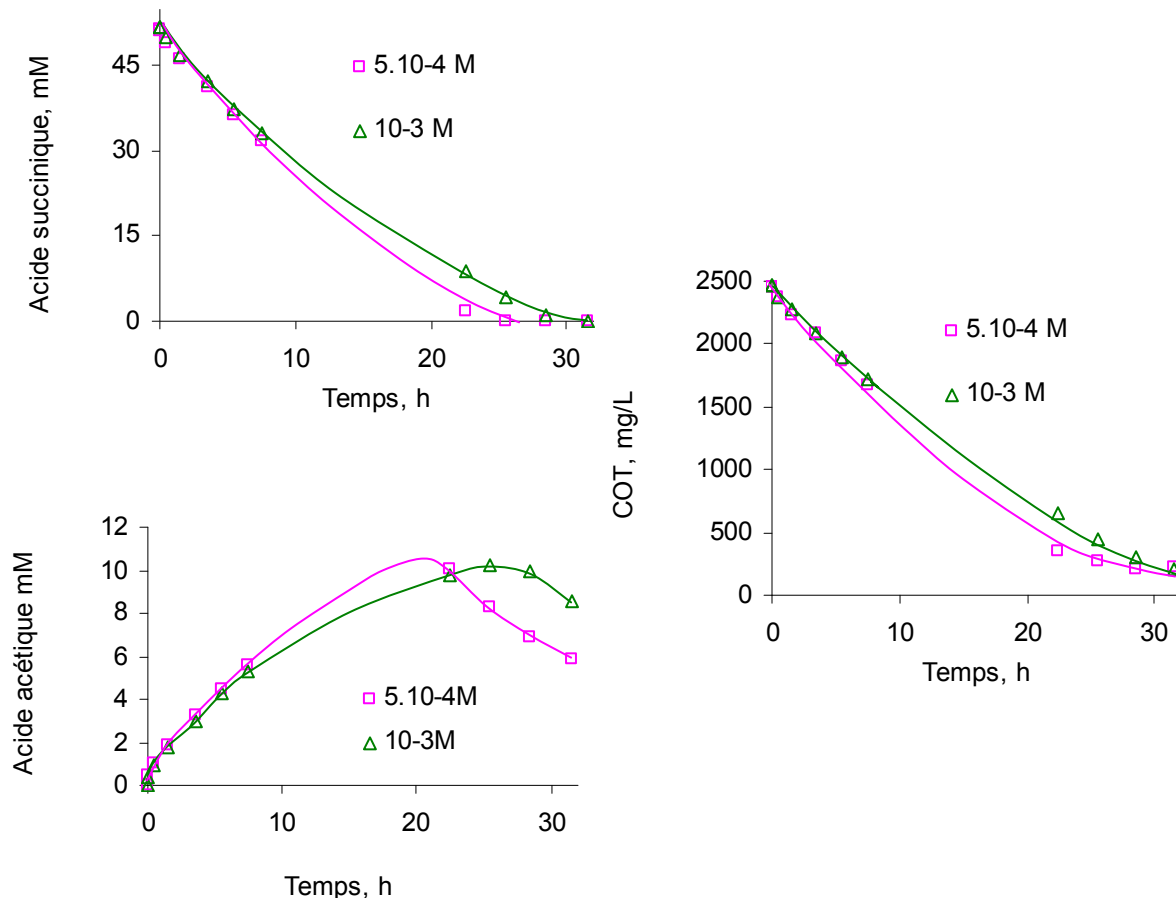
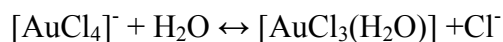


Figure III.5 : Influence de la concentration initiale du précurseur HAuCl₄, lors de la préparation de catalyseurs Au/TiO₂ P25 par DPU (16 h), sur l'oxydation de l'acide succinique (substrat 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

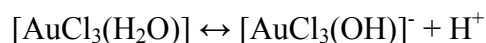
Nous constatons que l'activité catalytique du catalyseur Cat-1 (5.10⁻⁴ M) est plus élevée que celle du catalyseur Cat-2 (10⁻³ M).

Zanella et coll. ont également préparé des catalyseurs Au/TiO₂ P25 par cette même méthode [11]. Ils ont observé par MET que la taille moyenne des particules d'or augmente légèrement de 2 à 2,7 nm quand la concentration du précurseur d'or passe de 1,1.10⁻³ M à 4,2.10⁻³ M.

Belevantsev et coll. [14] ont montré que l'acide tétrachloraurique peut, en fonction de la température et du pH, s'hydrolyser en milieu aqueux pour former différents complexes d'or. Ils ont proposé qu'à température ambiante, la réaction principale est :



Cette réaction serait ensuite suivie d'une déprotonation du complexe [AuCl₃(H₂O)] :



En utilisant la spectroscopie UV-Visible, la spectrométrie de masse, la spectrométrie d'Absorption Atomique, l'extraction liquide-liquide et l'analyse élémentaire, Ivanova et coll. ont étudié la spéciation des espèces or en solution en fonction de la concentration en H₂AuCl₄. Ils ont montrés qu'en diluant une solution aqueuse de H₂AuCl₄, de 10⁻² à 10⁻⁵ M, les espèces chlorées sont progressivement transformées en espèces plus ou moins hydroxylées. La solution à 10⁻² M contient 71% de [AuCl₄]⁻ + [AuCl₃OH]⁻ et 29% de [AuCl₂(OH)₂]⁻ alors que la solution à 10⁻⁵ M contient 66% [AuCl₂(OH)₂]⁻ + [AuCl(OH)₃]⁻ et 34% [Au(OH)₄]⁻ [15]. Ainsi, une solution plus diluée contiendra plus d'espèces contenant moins de chlore. L'activité plus importante du catalyseur Cat-1 dans l'oxydation de l'acide succinique pourrait donc être due à la formation de particules d'or de plus petite taille du fait de la faible teneur en chlore des catalyseurs.

Notons toutefois la difficulté des préparations aux faibles concentrations compte tenu de la grande quantité de solution mise en œuvre : pour une même quantité de catalyseur préparée, plus la concentration en précurseur d'or est faible, plus le volume de solution est élevé.

IV.3. Influence du mode de lavage

Dans la partie bibliographie, il est décrit que les méthodes de préparation comme l'imprégnation à sec, l'imprégnation en phase liquide ou encore l'échange anionique utilisant des précurseurs chlorés et de simples lavages à l'eau ne permettent pas d'obtenir de petites particules d'or [16, 17]. Ceci est expliqué par la présence d'ions Cl⁻ qui favoriseraient le frittage des particules pendant le traitement thermique. Toutefois, un lavage du catalyseur à l'ammoniaque avant le prétraitement permet d'éliminer ces ions chlorures et d'obtenir de petites particules d'or [17, 18, 19].

Nous avons donc préparé des catalyseurs Au/TiO₂ P25 par la méthode DPU avec un temps de maturation de 2 ou 4 h. Chaque préparation est divisée en deux lots. Le premier est lavé avec de l'eau chaude (50°C) et le second est lavé à l'ammoniaque (12,5% en poids). Cela permet de disposer de solides préparés dans les mêmes conditions qui ne diffèrent que par leur mode de lavage. Après un prétraitement (calcination à 200°C pendant 4 h sous 12 L h⁻¹ d'air), les catalyseurs sont testés dans l'OVHC de l'acide succinique. Les vitesses initiales de disparition de l'acide succinique sont présentées sur la figure III.6.

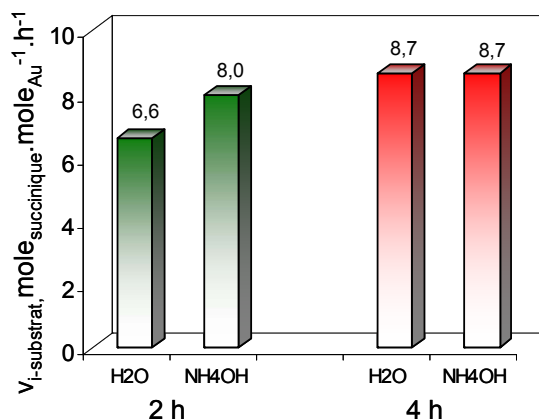


Figure III.6 : Influence du mode de lavage sur l'activité des catalyseurs Au/TiO₂ dans l'oxydation de l'acide succinique (acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

L'effet du mode de lavage n'est observé que sur le catalyseur mûri 2 h. La vitesse initiale de conversion de l'acide succinique ($\text{mol}_{\text{acide succinique}} \cdot \text{mol}_{\text{Au}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) est de 6,6 après un lavage à l'eau chaude et de 8,0 après un lavage à l'ammoniacale. Par contre, dans le cas du catalyseur mûri 4 h, le mode de lavage n'a aucun effet. Le catalyseur mûri 2 h pourrait encore contenir des ions Cl⁻ (pH~7) qui seraient mieux éliminés par un lavage en milieu basique que par l'eau chaude. Dans le cas du catalyseur mûri 4 h, le pH en fin de préparation est déjà basique (8,7) et très proche du pH de la solution ammoniacale. Le mode de lavage n'a plus d'effet sur l'élimination des ions chlorures et donc sur l'activité de ces catalyseurs.

IV.4. Influence du mode de séchage

L'étape de séchage est très souvent réalisée à température modérée sous vide [20, 21]. Pour vérifier la nécessité d'un séchage sous vide, nous avons préparé un catalyseur Au/TiO₂ P25 par DPU (4 h) et après lavage à l'eau chaude, le solide est divisé en deux lots dont l'un est séché sous air et l'autre est séché sous pression réduite (50 mbar) à 60°C pendant 1 nuit. Après prétraitement sous air à 200°C pendant 4 h, ces catalyseurs ont été testés dans l'OVHC de l'acide succinique. L'évolution de la concentration en acide succinique, en acide acétique et en COT en fonction du temps de réaction est présentée sur la figure III.7.

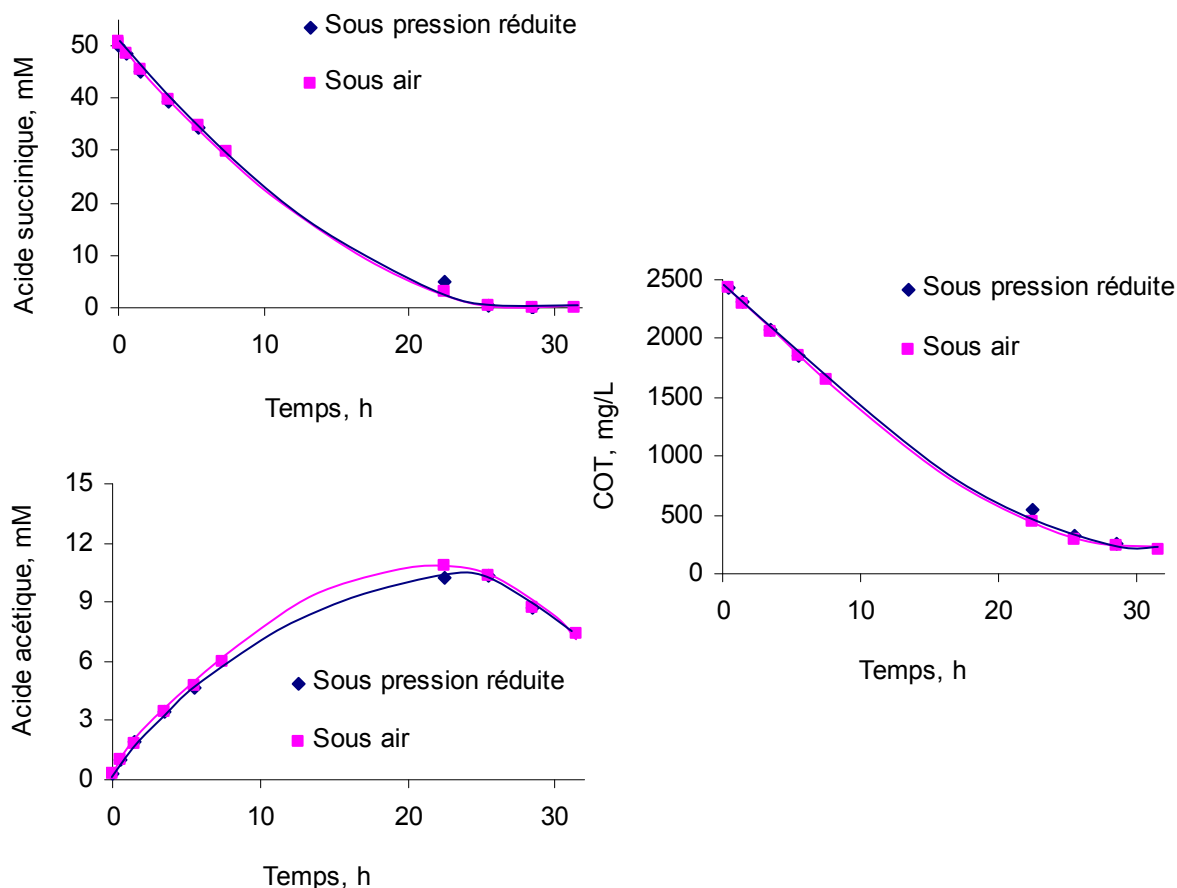


Figure III.7 : Influence du mode de séchage des catalyseurs sur leurs performances dans l'OVHC de l'acide succinique (acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

Il est évident que le mode de séchage n'a guère d'effet sur l'activité des catalyseurs or dans l'OVHC de l'acide succinique dans les conditions réactionnelles choisies. Par la suite, seul le mode de séchage sous air sera retenu du fait de sa simplicité de mise en oeuvre.

IV.5. Conclusions

Les catalyseurs Au/TiO₂ préparés par DPU sont actifs dans l'OVHC de l'acide succinique. Dans la méthode DPU, le temps de maturation est un paramètre important, il régit le pH de la préparation. Un temps de maturation plus long que 2 h est nécessaire pour créer un pH basique, éliminer de façon optimale le chlore résiduel et former de petites particules d'or. Un temps de maturation très long (> 16 h) n'a aucun intérêt. Le taux de dépôt ne dépend pas du temps de maturation. Un lavage à l'ammoniaque permet d'améliorer l'activité du catalyseur quand le temps de maturation n'est pas suffisamment long (2 h). Le séchage sous vide (très

souvent recommandé dans la bibliographie) ne se révèle pas nécessaire pour ce type de préparation.

V. OVHC de l'acide succinique sur catalyseurs Au/TiO₂ P25 préparés par dépôt-précipitation à l'ammoniaque (DPA)

Un lavage par une solution ammoniacale au cours de la préparation des catalyseurs Au/Al₂O₃ par échange anionique permet d'éliminer plus efficacement les ions Cl⁻ qu'un simple lavage à l'eau chaude et conduit donc à la formation de particules d'or de plus petite taille [17]. La simplicité est l'un des atouts majeurs de cette méthode. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographie, il existe plusieurs dénominations pour cette même méthode. Xu et coll. parlent d'imprégnation en phase liquide, suivie d'un traitement du solide dans l'ammoniaque [18], alors qu'Ivanova et coll. utilisent le terme d'échange anionique - lavage ammoniacal [17]. Nous parlerons pour notre part de dépôt-précipitation à l'ammoniaque (DPA). Toutefois, malgré l'utilisation courante de la terminologie dépôt-précipitation, notons que le terme dépôt-précipitation ne semble pas correctement décrire les mécanismes de dépôt de la phase active sur le support [22].

Nous étudierons dans cette partie le comportement catalytique de catalyseurs Au/TiO₂ P25 préparés par DPA dans l'oxydation de l'acide succinique. L'influence des paramètres de préparation (pH, concentration initiale du précurseur d'or ...) sera examinée en détail.

V.1. Influence du pH

Le pH est l'un des paramètres clés de la préparation des catalyseurs à base d'or. Les préparations sont réalisées en mettant en contact le support TiO₂ P25 avec une solution aqueuse de H₂AuCl₄ (1,6.10⁻³ M). L'ensemble est placé sous agitation vigoureuse à température ambiante. Le pH initial de la suspension est d'environ 2 – 3. Une solution d'ammoniaque à 25% en poids est ajoutée progressivement jusqu'à atteindre un pH de 9. La suspension est maintenue dans ces conditions pendant 30 min puis un tiers de cette suspension est prélevé : nous obtenons le catalyseur préparé à pH 9. Les catalyseurs à pH 10 et 11 sont obtenus successivement de la même façon. Pour chaque catalyseur, les étapes ultérieures sont identiques, après un lavage à l'eau à température ambiante, séchage sous air à 60°C, le catalyseur est calciné à 200°C pendant 4 h sous air (12 L h⁻¹).

Les teneurs en or et en chlore résiduel sont rassemblées avec le taux de dépôt dans le tableau III.3. Le taux de dépôt de l'or est similaire dans tous les cas, entre 89 et 92%. Ivanova et coll.

ont utilisé cette même méthode pour préparer des catalyseurs 2%Au/TiO₂ P25 avec une concentration initiale en H₂AuCl₄ de 10⁻⁴ M. L'échange anionique est effectué à 70°C puis le solide est (i) soit longuement lavé avec une solution d'ammoniaque 4 M pendant 1 h (ii) soit lavé rapidement avec une solution d'ammoniaque 25 M pendant 20 min. La teneur en or atteint respectivement 1,19 et 1,5% ce qui correspond à un taux de dépôt 60 et 75% [23].

Le catalyseur préparé à pH 9 contient plus de chlore que les catalyseurs pH 10 et 11. Ce résultat s'explique par le fait que les pH basiques favorisent la substitution des ions chlorures par des hydroxyles dans le complexe précurseur d'or. De plus, les catalyseurs préparés à pH 10 et 11 mûrent plus longtemps dans la solution que le catalyseur préparé à pH 9, ce qui pourrait également favoriser l'élimination des ions chlorures.

Tableau III.3 : Catalyseurs Au/TiO₂ P25 préparés par DPA à différents pH

Valeur de pH	9	10	11
Teneur en or (%)	2,72	2,79	2,70
Taux de dépôt (%)	90	92	89
Teneur en chlore (ppm)	60	< 10	< 10

Ces trois catalyseurs ont également été testés dans l'oxydation de l'acide succinique. Les résultats sont présentés sur la figure III.8. Les vitesses initiales de disparition de l'acide succinique sont assez similaires, quel que soit le pH. Les mêmes résultats sont obtenus quant à l'abattement du COT. En revanche, l'évolution de la concentration en acide acétique diffère d'un catalyseur à l'autre. Plus le pH est basique, plus l'oxydation de l'acide acétique, après son accumulation en phase liquide, est rapide. Cet effet des pH les plus basiques serait également lié à une élimination plus efficace des ions chlorure conduisant à la formation de particules d'or mieux dispersées.

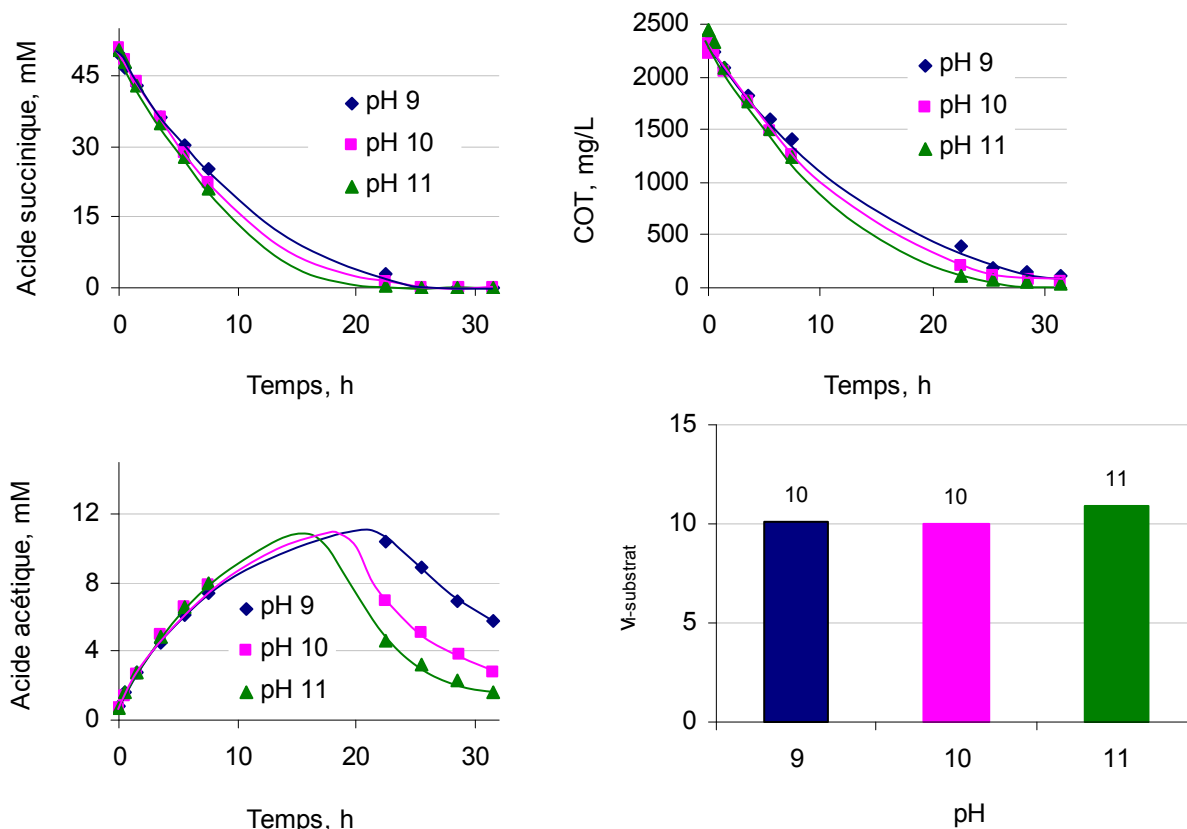


Figure III.8 : Influence du pH de préparation sur la réactivité des catalyseurs Au/TiO₂ P25 dans l'oxydation de l'acide succinique (acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur) $v_{i\text{-substrat}}$: vitesse initiale de la disparition de l'acide succinique ($\text{mol}_{\text{acide succinique}} \text{mol}_{\text{Au}}^{-1} \text{h}^{-1}$)

V.2. Influence de la nature du prétraitement : réduction ou calcination

La nature du prétraitement des catalyseurs à base d'or (sous hydrogène ou sous oxygène/air) peut influencer la taille moyenne des particules d'or. Dans le cas de travaux de Zanella et coll., le prétraitement des catalyseurs préparés par DPU ou DP NaOH sous hydrogène conduit à la formation de particules d'or de taille moyenne inférieure à celle observée pour les catalyseurs prétraités sous air dans la gamme de température 200 - 400°C [24].

Un catalyseur Au/TiO₂ P25 a été préparé par DPA. Le support TiO₂ P25 est mis en contact avec une solution aqueuse de HAuCl₄ ($6 \cdot 10^{-4}$ M) sous agitation à température ambiante pendant 30 min. Le pH de la suspension est ajusté à 11 par ajout d'ammoniaque 25%. La suspension est maintenue sous agitation pendant 1 h. Après lavage à l'eau à température ambiante et séchage sous air à 60°C, le catalyseur est divisé en deux lots qui sont ensuite prétraités sous air ou sous hydrogène dans des conditions similaires (tableau III.4).

Tableau III.4 : Conditions de prétraitement du catalyseur sous air ou sous hydrogène

Gaz de prétraitement	Air	Hydrogène
Débit du gaz (L h ⁻¹)	12	12
Masse du précurseur (g)	0,65	0,65
Programmation de la température	montée 2°C/min, palier à 200°C pendant 4 h	montée 2°C/min, palier à 200°C pendant 2 h

Les résultats des tests dans l'OVHC de l'acide succinique sont présentés sur la figure III.9. Le catalyseur prétraité sous air se révèle être plus efficace que le catalyseur prétraité sous hydrogène. Nos résultats tendent à montrer que les catalyseurs calcinés sont légèrement plus actifs, il semblerait que les propriétés catalytiques de nos matériaux ne soient pas seulement fonction de la dispersion des particules d'or mais aussi d'autres paramètres comme : la nature des espèces actives à la surface des catalyseurs, l'interaction du métal actif avec le support ... Haruta et coll. ont montré notamment qu'un prétraitement sous atmosphère oxydante permet d'obtenir des particules d'or en forte interaction avec le support ayant une surface enrichie en oxygène [25]. Des caractérisations détaillées pour déterminer la taille des particules (MET), la composition et/ou la nature des espèces à la surface des particules (XPS, XANES ...) seraient nécessaires pour mieux expliquer la différence entre l'activité catalytique des catalyseurs prétraités sous air ou sous hydrogène.

Nous retiendrons donc le prétraitement sous air pour les catalyseurs à venir.

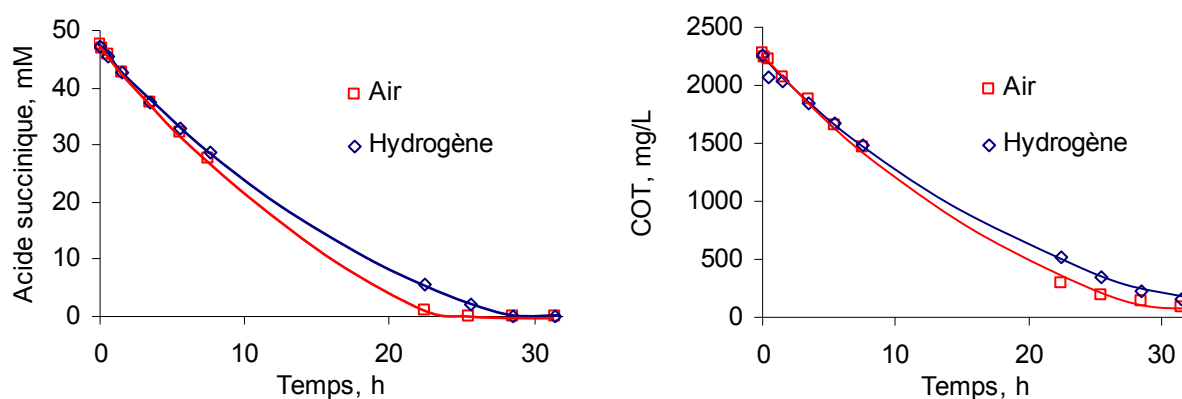


Figure III.9 : Influence de la nature du prétraitement des catalyseurs Au/TiO₂ P25 sur leurs performances dans l'oxydation de l'acide succinique (acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

V.3. Influence de la température de calcination du catalyseur

Plusieurs auteurs ont montré qu'en augmentant la température de calcination, les particules d'or s'agglomèrent. Akita et coll. ont montré que la taille des particules d'or augmente de 2,4 à 9,7 nm lorsque la température de calcination passe de 150 à 600°C [26]. Zanella et coll. ont aussi observé une augmentation de 1,3 à 2,9 nm (Au/TiO₂ DPU 16 h) et de 1,5 à 3,0 nm (Au/TiO₂ DP NaOH 2 h) quand la température de calcination varie de 150 à 400°C [24].

Moreau et coll. ont trouvé que, dans le cas de Au/TiO₂ préparé par DP NaOH, l'influence de la température de calcination dépend du pH final de la préparation [27]. Sur des catalyseurs Au/TiO₂ P25 préparés à pH 9, ces auteurs montrent par DRX que l'augmentation de la température de calcination de 100 à 400°C ne modifie pas de façon significative la taille des cristallites d'or. Toutefois, une perte de l'activité dans l'oxydation de CO est observée si la calcination est réalisée à 400°C. Lorsque le catalyseur est préparé à pH 6,4, l'activité catalytique baisse avec l'augmentation de la température de calcination de 100 à 400°C. Cela montre que les catalyseurs à base d'or sont très sensibles aux conditions de préparation. Le changement d'un paramètre semble pouvoir modifier l'influence d'un autre paramètre.

Pour étudier l'influence de la température de calcination dans l'OVHC de l'acide succinique, un catalyseur préparé par DPA puis séché sous air à 60°C, a été divisé en trois lots. Ces trois lots ont été respectivement prétraités sous air à 200, 300 et 400°C dans les mêmes conditions : 0,7 g de catalyseur, montée 1°C min⁻¹, palier à 300°C pendant 4 h, 12 L h⁻¹ d'air.

Les résultats de l'OVHC de l'acide succinique sur ces catalyseurs sont présentés sur la figure III.10.

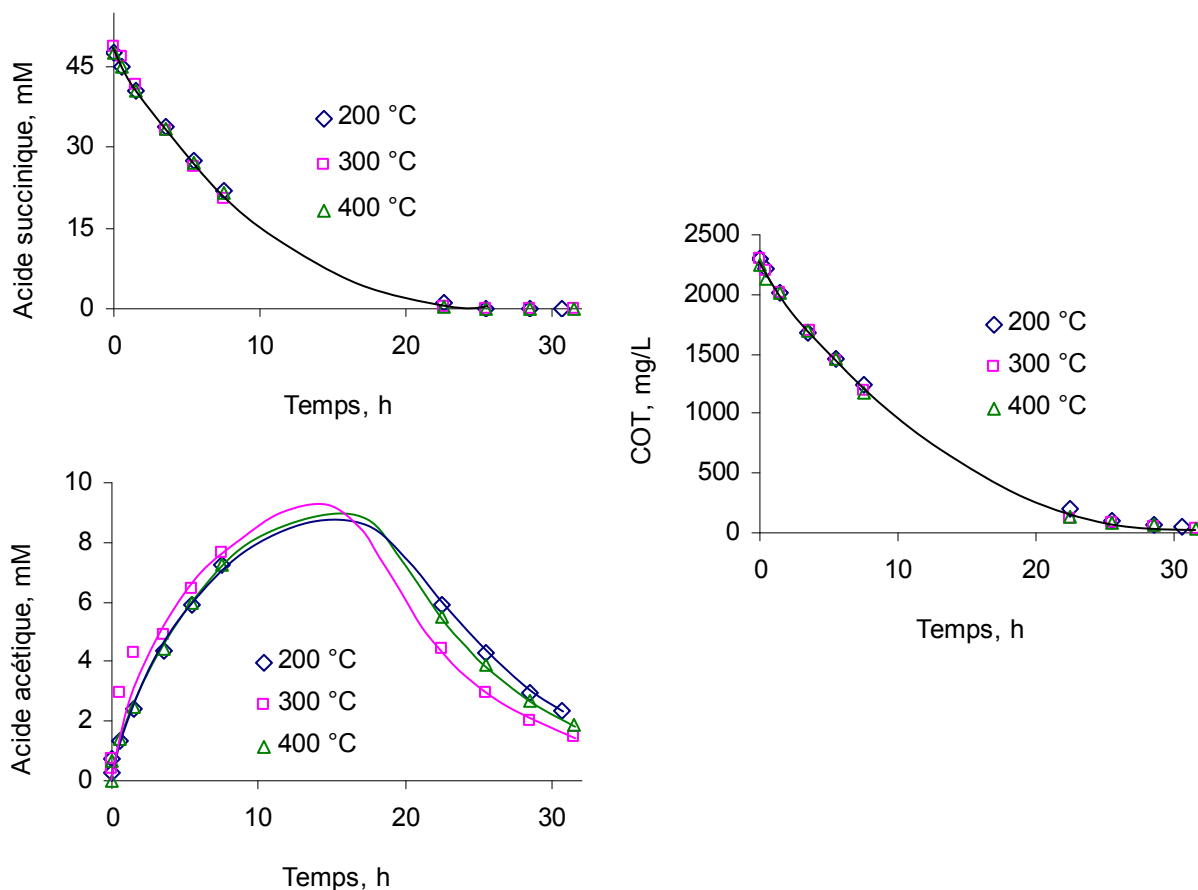


Figure III.10 : Influence de la température de calcination sur les performances des catalyseurs Au/TiO₂ dans l'OVHC de l'acide succinique (acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

Nous constatons qu'il n'y a presque pas de différence au regard de la disparition de l'acide succinique et du COT. Par contre, une légère différence au niveau de la formation et de la disparition de l'acide acétique est observée. Le catalyseur prétraité à 300°C est le plus actif dans l'oxydation de l'acide acétique. Cette température est donc retenue pour les études qui suivent.

Nous n'avons pas effectué de mesure de distribution en taille de particules dans cette étude. Les résultats des tests dans l'OVHC de l'acide succinique montrent que l'effet de la température de calcination sur la taille des particules est faible dans la gamme de température explorée.

V.4. Influence de la concentration initiale du précurseur HAuCl₄

Pour cette étude, trois catalyseurs 3%Au/TiO₂ P25 ont été préparés à partir de trois solutions d'acide tétrachloroaurique à 3.10⁻⁴, 6.10⁻⁴ et 3.10⁻³ M. Pour chaque préparation, le support est mis en contact avec la solution de H₂AuCl₄ sous agitation pendant 30 min puis le pH de la suspension est ajusté à 11 par ajout d'ammoniaque 25% en poids. La suspension est ensuite maintenue sous agitation à température ambiante pendant 1 h. Le solide est récupéré, lavé à l'eau, séché sous air à 60°C et prétraité à 300°C pendant 4 h sous air (12 L h⁻¹). La teneur en or et en chlore résiduel, le taux de dépôt et les résultats des tests dans l'OVHC de l'acide succinique sur ces catalyseurs sont rassemblés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Influence de la concentration initiale du précurseur d'or

Concentration du précurseur	3.10 ⁻⁴ M	6.10 ⁻⁴ M	3.10 ⁻³ M
Teneur en or théorique (%)	2,97	3,02	3,18
Teneur en or réelle (%)	2,29	2,81	3,25
Taux de dépôt (%)	77	93	102
Teneur en chlore (ppm)	55	60	107
V _{i-substrat}	11,0	11,4	7,4
V _{i-COT}	30,9	35,2	26,9

V_{i-substrat} : vitesse initiale de disparition de l'acide succinique (mol_{acide succinique} mol_{Au}⁻¹ h⁻¹)

V_{i-COT} : vitesse initiale de disparition du COT (mol_C mol_{Au}⁻¹ h⁻¹)

Nous observons que le taux de dépôt baisse lorsque la concentration du précurseur d'or diminue. Cela a été précédemment constaté par Ivanova et coll. lors de la préparation de catalyseurs 2%Au/TiO₂ par échange anionique à 70°C ([H₂AuCl₄] = 10⁻⁴ M) suivi d'un lavage à l'ammoniaque. Les auteurs font état d'un taux de dépôt de 60% pour le mode de lavage long (1 h avec l'ammoniaque 4 M) et de 75% pour le mode de lavage court (20 min à l'ammoniaque 25 M) [23]. Ces résultats sont comparables aux nôtres.

Ces mêmes auteurs ont par ailleurs démontré que la combinaison faible concentration en or et pH basique favorise la formation de l'espèce [Au(OH)₄]⁻ [15, 17]. Cette dernière possède une cinétique d'adsorption plus lente sur le support γ-Al₂O₃ par rapport aux espèces contenant du chlore [28]. Dans notre cas, le support utilisé est différent (TiO₂ P25) mais des tendances voisines sont observées. Ainsi, à faible concentration (3.10⁻⁴ M), la formation de l'espèce [Au(OH)₄]⁻ serait favorisée et le taux de dépôt serait plus faible. Cette hypothèse semble être en accord avec les teneurs en chlore résiduel sur les catalyseurs préparés.

Au regard du comportement catalytique, les concentrations élevées en précurseur ne semblent pas favoriser l'activité du catalyseur. Les valeurs des vitesses initiales indiquent que les catalyseurs préparés à partir des solutions les moins concentrées sont les plus actifs. Ces résultats s'expliquent par une teneur en chlore résiduel plus élevée pour le catalyseur préparé à partir de la solution de H₂AuCl₄ à 3.10⁻³ M, ce qui pourrait conduire à la formation de particules d'or plus grosses.

Le rapport $v_{i-COT}/v_{i-substrat}$ varie de 2,8 à 3,6, ce qui signifie qu'environ 75% de l'acide succinique est oxydé directement en CO₂, sachant qu'une molécule d'acide succinique contient 4 atomes de carbone.

V.5. Influence du pourcentage d'or

Trois catalyseurs à 1, 2 et 3% en poids d'or supportés sur TiO₂ P25 ont été préparés par DPA. Pour chaque préparation, 2 g de support TiO₂ P25 sont mis en contact avec une solution H₂AuCl₄ (3.10⁻⁴ M) sous agitation pendant 30 min. Le volume de la solution de précurseur varie en fonction de la teneur théorique en or (1, 2 ou 3%). Le pH de la suspension est ajusté à 11 par ajout d'ammoniaque 25% et la suspension est maintenue sous agitation pendant 1 h. Le solide est ensuite lavé à l'eau plusieurs fois, filtré et séché sous air à 60°C. Les catalyseurs sont enfin prétraités à 300°C pendant 4 h sous air (12 L h⁻¹). Les résultats des analyses élémentaires de l'or, du chlore et des tests catalytiques dans l'OVHC de l'acide succinique sont présentés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : L'influence du pourcentage de l'or

Teneur théorique (%)	1,04	2,00	3,11
Teneur réelle (%)	1,03	1,78	2,58
Taux de dépôt (%)	99	89	83
Teneur en chlore (ppm)	57	53	53
v_{i-substrat}	11,1	10,8	11,9

v_{i-substrat} : vitesse initiale de disparition de l'acide succinique (mol_{acide succinique} mol_{Au}⁻¹ h⁻¹)

Dans les conditions de préparation choisies, plus la teneur en or visée est élevée, plus le taux de dépôt est faible. Cela pourrait s'expliquer par le nombre limité de groupements à la surface du support TiO₂ P25 susceptibles d'interagir avec le précurseur d'or. Pendant 30 min, le support est mis en contact avec la solution aqueuse d'H₂AuCl₄ à pH acide. Le dépôt s'effectue alors du fait d'interactions électrostatiques entre la surface du support chargée positivement et

l'anion AuCl₄⁻. Plus la teneur en or est importante, plus le nombre relatif de groupements à la surface du support disponibles pour le dépôt est faible, ce qui conduit à une baisse du taux de dépôt.

Le taux de dépôt de 83% obtenu dans le cas du catalyseur à 3%Au est très proche de celui (77%) observé pour le catalyseur préparé dans les mêmes conditions dans l'étude de l'influence de la concentration initiale du précurseur d'or (tableau III.5). La vitesse initiale de disparition de l'acide succinique est aussi du même ordre de grandeur. Cela confirme la reproductibilité des préparations.

Malgré des teneurs en or différentes, la vitesse initiale de disparition de l'acide succinique est très similaire quel que soit le catalyseur. La caractérisation par MET montre d'ailleurs qu'il y a très peu de différence entre ces catalyseurs (Figure III.11). Les particules d'or ont une taille moyenne comprise entre 3,4 et 3,7 nm et sont réparties très régulièrement à la surface du support TiO₂. Seule la densité des particules augmente avec l'augmentation du pourcentage d'or. Les tailles moyennes des particules et les teneurs en chlore résiduel sont semblables, ce qui explique que le comportement catalytique de ces matériaux soit très proche.

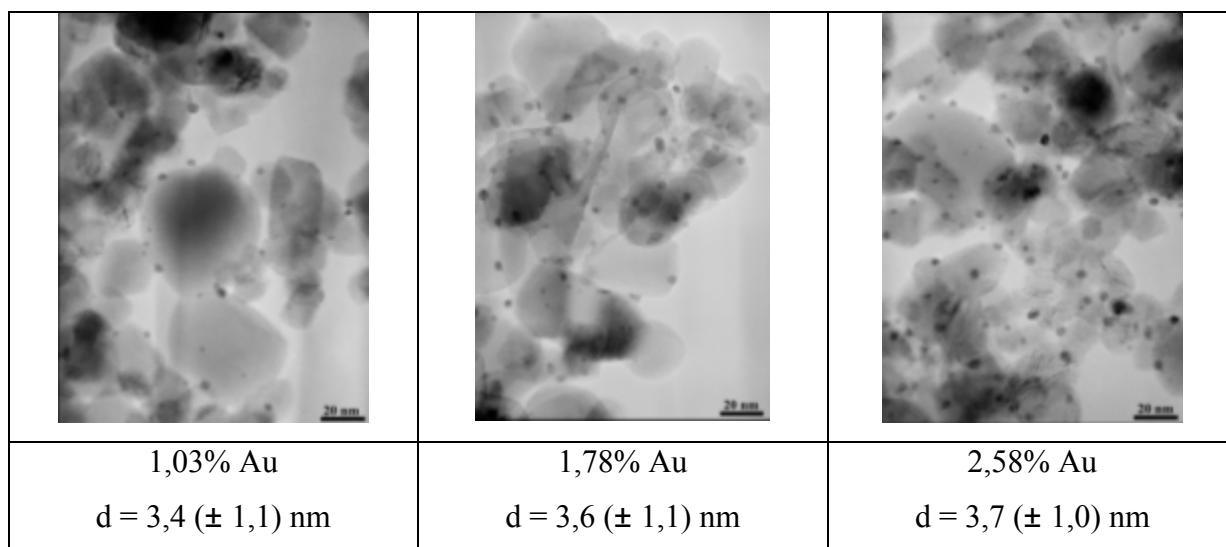


Figure III.11 : Clichés MET des catalyseurs Au/TiO₂ P25 : influence du pourcentage d'or

Par ailleurs, remarquons que l'intermédiaire principal de cette réaction reste l'acide acétique. La figure III.12 présente la disparition de l'acide succinique en fonction du temps de réaction et l'évolution de la concentration en acide acétique en fonction de la conversion de l'acide succinique.

Sur le catalyseur 1,03% Au, la concentration en acide acétique n'atteint pas un maximum puisque tout l'acide succinique n'est pas encore totalement converti même après 31,5 h de

réaction. Sur les catalyseurs 1,78 et 2,58% Au, l'acide succinique disparaît totalement avant 28,5 h et 25,5 h, respectivement. Ces résultats s'expliquent simplement par le nombre plus élevé de particules d'or lorsque le pourcentage en or augmente. Encore une fois, les résultats expérimentaux mettent en évidence que l'oxydation de l'acide acétique se fait de façon compétitive et ne commence que lorsqu'il n'y a plus d'acide succinique dans le milieu réactionnel.

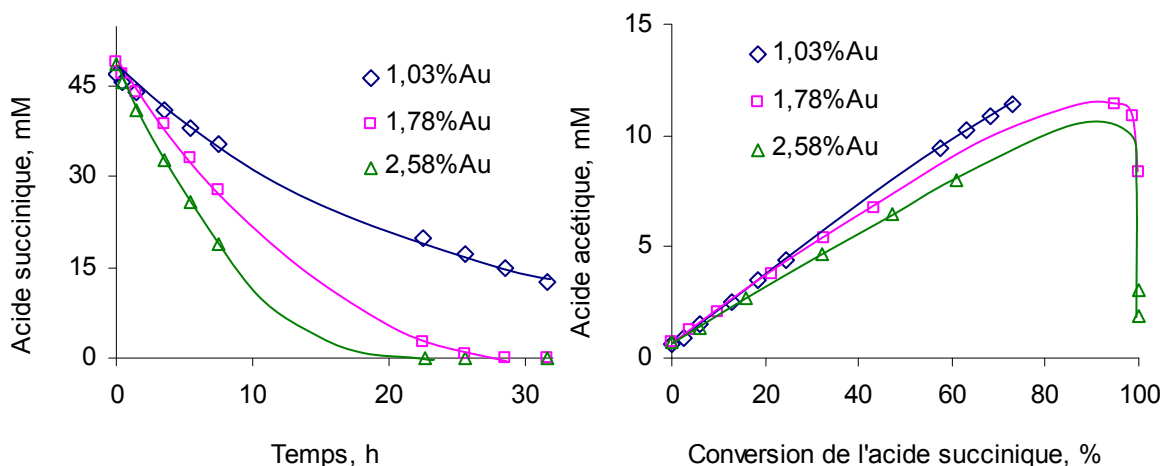


Figure III.12 : Influence du pourcentage d'or dans l'OVHC de l'acide succinique (acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

Enfin, la très grande similarité des courbes d'évolution de la concentration en acide acétique en fonction de la conversion de l'acide succinique laisse à penser que le mécanisme de réaction est commun à ces trois catalyseurs.

V.6. Influence du temps de stockage après préparation

L'étude bibliographique nous a montré que les catalyseurs supportés à base d'or sont extrêmement sensibles à leurs conditions de stockage. Pour étudier l'influence du temps de stockage sur l'activité des catalyseurs Au/TiO₂ P25 dans la réaction d'OVHC, nous avons stocké un catalyseur préparé par DPA après un simple séchage (non prétraité) au réfrigérateur (4°C) sous argon et en flacon opaque. Ces conditions de stockage sont décrites comme étant les plus propices à la conservation du catalyseur. Après un temps de stockage donné, le catalyseur est prétraité, caractérisé et testé.

L'évolution de la taille des particules d'or a été suivie par microscopie électronique à transmission. Les clichés les plus représentatifs sont présentés sur la figure III.13.

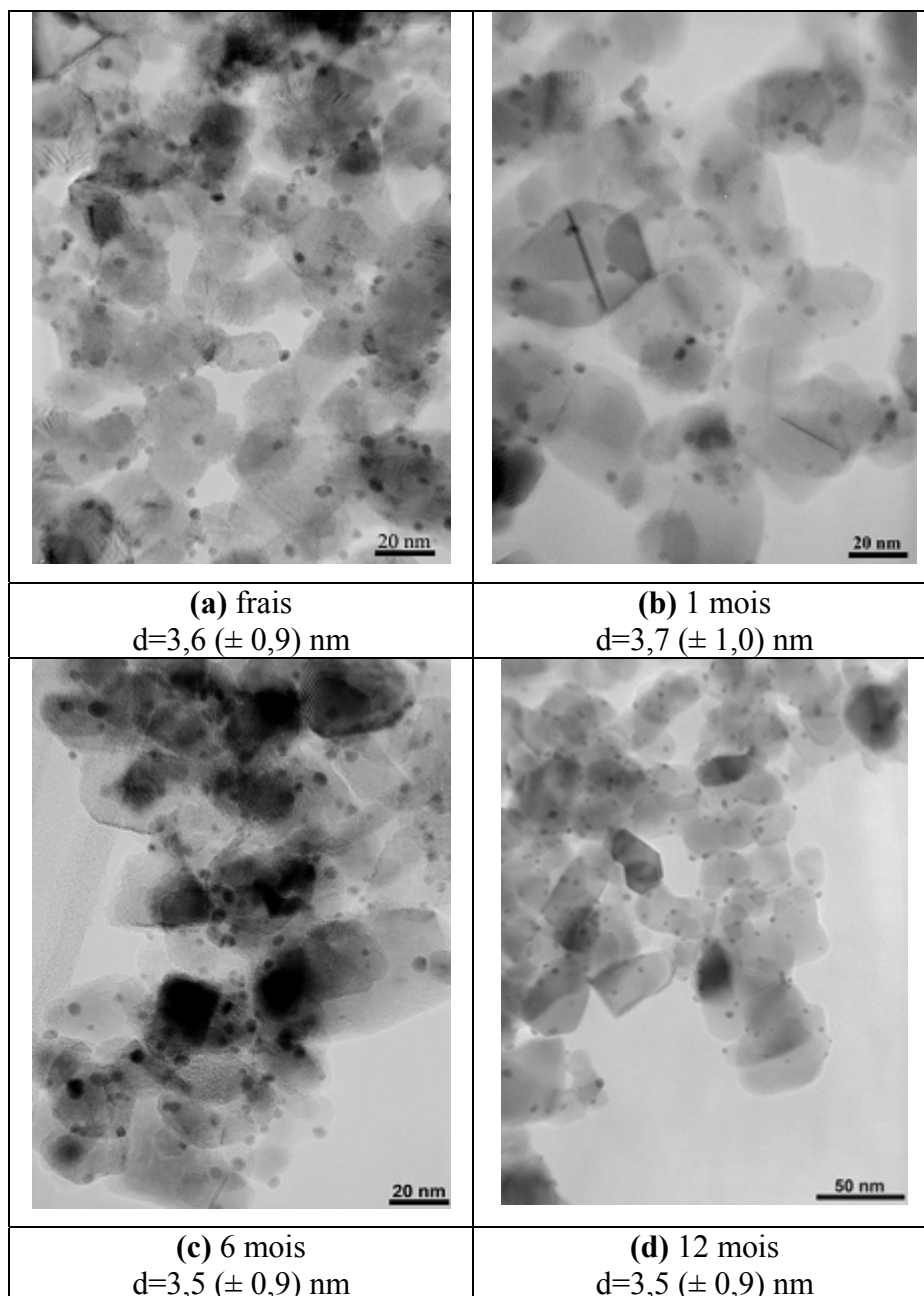


Figure III.13 : Evolution de la taille des particules au cours du temps de stockage ; d : diamètre moyen (±écart-type)

Nous n'observons pas de changement significatif du diamètre moyen des particules d'or, même après 12 mois de stockage dans les conditions choisies. Les particules d'or sont réparties de façon régulière à la surface du support TiO₂. Les conditions de stockage retenues permettent donc bien de conserver le catalyseur Au/TiO₂.

Ces catalyseurs ont également été testés dans l'OVHC de l'acide succinique. La figure III.14 présente l'évolution de la concentration en acide succinique en fonction du temps de réaction. Bien que la taille des particules d'or n'évolue pas, l'activité catalytique semble

significativement diminuer avec le temps de stockage. La vitesse initiale de disparition de l'acide succinique ($\text{mol}_{\text{acide succinique}} \text{mol}_{\text{Au}}^{-1} \text{h}^{-1}$) diminue très légèrement avec le temps de stockage, passant de 10,7 ; 10,8 ; 8,9 à 8,2 pour les catalyseurs frais et après 1, 6 et 12 mois de stockage, respectivement.

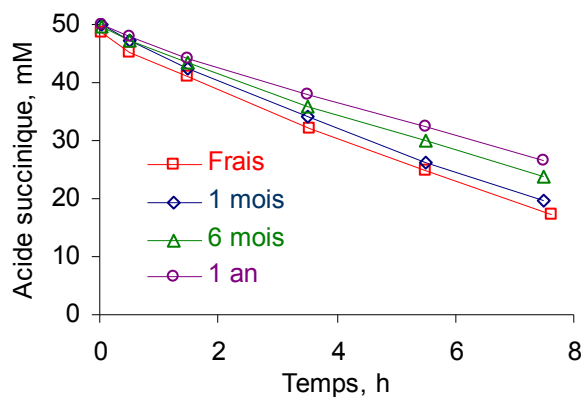


Figure III.14 : Influence du temps de stockage du catalyseur Au/TiO₂ P25 sur ses performances dans l'OVHC de l'acide succinique ; (acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

Les raisons de la désactivation au cours du stockage sont à ce jour inexplicées.

V.7. Stabilité du catalyseur Au/TiO₂ P25 dans les conditions de la réaction

L'étude de la stabilité du catalyseur en réacteur fermé a été effectuée sur un catalyseur 2,52% Au/TiO₂ P25 préparé par DPA. Le premier test sur le catalyseur frais est répété deux fois pour (i) disposer d'une quantité suffisante de catalyseur pour faire le recyclage (on ne récupère en effet pas la totalité du catalyseur en fin de réaction) et (ii) pour s'assurer de la reproductibilité de l'expérience. Après le premier test, le catalyseur est récupéré, lavé à l'eau, séché à 60°C et testé de nouveau sur une nouvelle solution d'acide succinique dans les mêmes conditions. Les résultats sont présentés sur la figure III.15

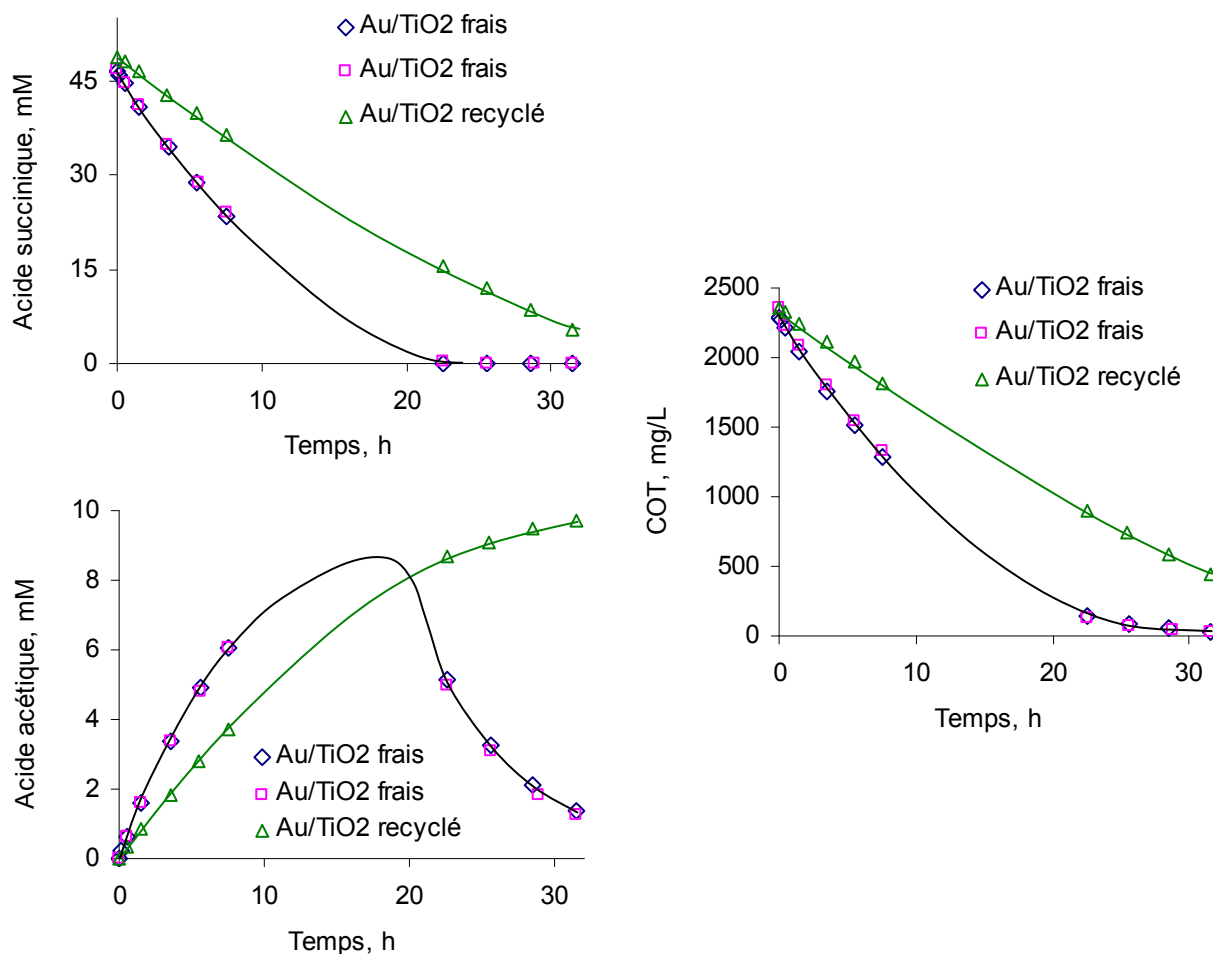


Figure III.15 : Stabilité du catalyseur Au/TiO₂ au recyclage dans l'oxydation de l'acide succinique (acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

Notons tout d'abord que la reproductibilité des expériences est excellente. Par ailleurs, nous observons que l'activité catalytique baisse fortement au cours du temps d'utilisation. Sur le catalyseur recyclé, l'acide succinique n'est encore pas totalement oxydé après 31,5 h de réaction et la concentration en acide acétique continue de ce fait à augmenter. La vitesse initiale de disparition de l'acide succinique ($\text{mol}_{\text{acide succinique}} \text{mol}_{\text{Au}}^{-1} \text{h}^{-1}$) diminue de 8,9 à 3,3, ce qui correspond à une perte de 63% de l'activité initiale. Ces résultats sont similaires aux résultats obtenus par Besson et coll. sur un catalyseur 2,2% Au/TiO₂ P25 préparé par DP NaOH, avec un abaissement de la vitesse initiale de 9,7 à 2,3 dans les mêmes conditions de test [6]. L'abattement du COT après 7,5 h de réaction est deux fois plus important sur le catalyseur frais (50%) que sur le catalyseur recyclé (25%).

Des observations par MET et des mesures de surface spécifique (BET) ont été réalisées sur le catalyseur frais et sur les catalyseurs récupérés après le premier et le second test. La mesure

du diamètre moyen est basée sur le comptage de 150-200 particules. Les résultats sont présentés dans le tableau III.7 et sur la figure III.16.

Tableau III.7 : Caractérisations du catalyseur 2,52%Au/TiO₂ P25 frais et après le premier et le second test

Catalyseur	S _{BET} , m ² g ⁻¹	d (nm) MET
Frais	58	2,9 (± 0,8)
Après le premier test	53	4,3 (± 1,0)
Après le second test	51	5,0 (± 1,3)

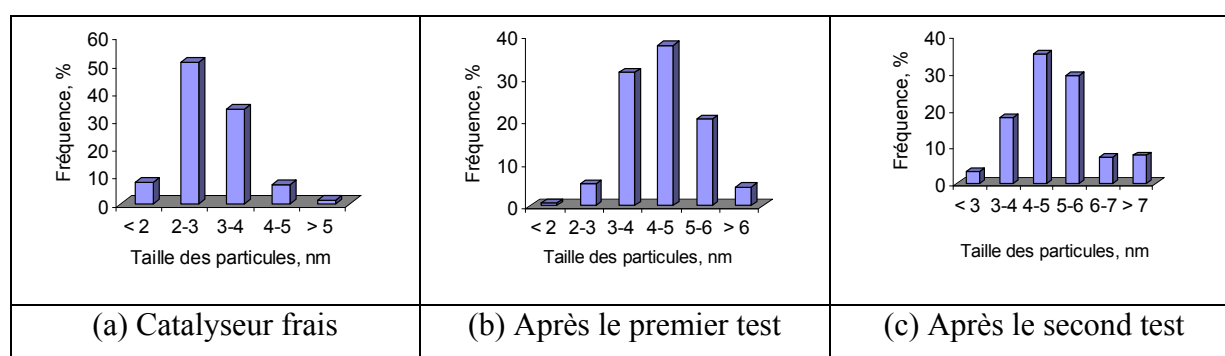


Figure III.16 : Distribution en taille des particules d'or sur les catalyseurs frais (a), après le premier (b) et le second test (c) dans l'OVHC de l'acide succinique (acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

Nous constatons que la surface spécifique du catalyseur est peu modifiée, quel que soit le temps d'utilisation. Par contre, la taille des particules d'or augmente fortement après chaque test. Le catalyseur frais est essentiellement constitué de particules de taille comprise entre 2 et 4 nm (85% des particules comptées) dont le diamètre moyen est de 2,9 nm. Après le premier test, la plupart des particules d'or a une taille de 3 à 6 nm (90% des particules comptées) avec un diamètre moyen de 4,3 nm. Après le second test, la taille des particules d'or continue à augmenter. Cette augmentation de la taille des particules d'or pendant la réaction peut être reliée à la température de fusion des nanoparticules d'or qui est relativement basse [29, 30]. Par ailleurs, l'analyse élémentaire des solutions aqueuses récupérées après le premier et le second test montre que la concentration en titane et en or est inférieure à la limite de quantification de la méthode d'analyse utilisée (< 0,1 ppm). La désactivation du catalyseur ne saurait donc être reliée à une perte de phase active par lixiviation. Ainsi, la perte d'activité catalytique pourrait être exclusivement due au grossissement des particules d'or en cours de réaction. Tenant compte du changement de taille des particules, lorsque la taille des particules

d'or augmente, la surface métallique active diminue. Si on exprime la vitesse initiale en mole d'acide succinique converti par m² de surface active et par heure, une perte d'activité de l'ordre de 55% est encore détectable. Ceci semble indiquer que le frittage des particules d'or n'est pas la seule raison de la désactivation. Un blocage de l'accès aux sites actifs par des dépôts carbonés n'est pas à exclure.

Sachant que la désactivation résultant du grossissement des particules du métal actif est du type irréversible dans la très grande majorité des cas, nous n'avons pas jugé utile d'étudier la régénération du catalyseur.

VI. Conclusions

Nous avons préparé des catalyseurs à base d'or supporté sur le support TiO₂ P25 par DPU et DPA. Ces deux méthodes permettent d'obtenir des catalyseurs contenant des particules d'or de tailles inférieures à 5 nm, avec une distribution régulière à la surface du support. Ces catalyseurs sont actifs dans l'OVHC de l'acide succinique.

Nous avons examiné selon la méthode plusieurs paramètres importants pour le dépôt du précurseur d'or sur le support : temps de maturation, concentration initiale du précurseur, mode de lavage ; pH, mode de séchage, nature et température du prétraitement et pourcentage d'or.

Pour la méthode DPU, le temps de maturation devra de préférence être supérieur à 2 h. Sinon, pour des temps de maturation plus courts, un lavage par une solution d'ammoniaque permet de mieux éliminer le chlore et d'atteindre des activités catalytiques comparables. Par ailleurs, plus la concentration initiale en précurseur d'or est faible, meilleure est l'activité. Toutefois, des concentrations trop faibles rendent la préparation difficile puisqu'à masse constante de catalyseur préparée, le volume de la solution augmente fortement.

Pour la méthode DPA, le pH de la préparation joue un rôle important sur l'activité des catalyseurs. Plus le pH est basique, plus l'activité est élevée. La concentration du précurseur influence également l'activité catalytique, notamment aux faibles concentrations, comme nous l'avons déjà vu dans le cas de la méthode DPU. Toutefois, aux faibles concentrations le taux de dépôt de l'or est plus faible. Il faut donc trouver un compromis entre l'activité et le taux de dépôt lors de l'optimisation des paramètres de la préparation. Parmi les deux modes de prétraitement testés, la calcination conduit à des activités catalytiques plus élevées que la réduction. Le mode de séchage (sous air ou sous pression réduite) et la température de prétraitement (200-400°C) n'ont que peu d'influence sur l'activité des catalyseurs.

La vitesse initiale optimale du catalyseur 3%Au/TiO₂ dans l'OVHC de l'acide succinique atteint 10 mol_{acide succinique} mol_{Au}⁻¹ h⁻¹. Pour comparaison, des études effectuées dans notre équipe dans les mêmes conditions de réaction ont montré que, la vitesse initiale (mol_{acide succinique} mol_{métal}⁻¹ h⁻¹) est égale à 6,5 dans le cas du catalyseur 1,4%Pt/TiO₂ P25 et de 28 dans le cas du catalyseur 3%Ru/TiO₂ P25 [7].

Les catalyseurs préparés ne sont toutefois pas stables dans les conditions de l'OVHC. Aussi, pour la suite des études et dans le but d'améliorer la stabilité des catalyseurs or supportés, nous avons choisi la cérine (CeO₂) comme support. Le choix de ce support se base sur la possibilité de créer de fortes interactions métal-support qui permettraient de mieux stabiliser les particules d'or. Par ailleurs, la capacité de la cérine à activer l'oxygène devrait conduire à une amélioration notable de l'activité.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] A. Pintar, G. Berčič, M. Besson, P. Gallezot, *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004) 143–152
- [2] B. Renard, J. Barbier Jr., D. Duprez, S. Durécu, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 1–10
- [3] M. Eugenia Suárez-Ojeda, Julián Carrera, Ian S. Metcalfe, Josep Font, Wet air oxidation (WAO) as a precursor to biological treatment of substituted phenols: Refractory nature of the WAO intermediates, *Chemical Engineering Journal* (2008), doi:10.1016/j.cej.2008.01.022
- [4] B. D. Schutt, M. A. Abraham, *Chemical Engineering Journal* 103 (2004) 77–88
- [5] J. C. Béziat, M. Besson, P. Gallezot, S. Durécu, *Journal of Catalysis* 182 (1999) 129-135
- [6] M. Besson, A. Kallel, P. Gallezot, R. Zanella, C. Louis, *Catalysis Communications* 4 (2003) 471-476
- [7] N. Perkas, D. Pham Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 59 (2005) 121-130
- [8] L. Oliviero, J. Barbier Jr., D. Duprez, A. Guerrero-Ruiz, B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, *Applied Catalysis B: Environmental* 25 (2000) 267–275
- [9] J. Mikulová, J. Barbier Jr., S. Rossignol, D. Mesnard, D. Duprez, C. Kappenstein, *Journal of Catalysis* 251 (2007) 172–181
- [10] P. Gallezot, S. Chaumet, A. Perrard, and P. Isnard, *Journal of Catalysis*, 168 (1997) 104-109
- [11] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry and C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634-7642
- [12] R. Zanella, S. Giorgio, C-H. Shin, C. R. Henry, C. Louis, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 357–367
- [13] H.-S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung, and M. C. Kung, *Journal of Catalysis* 210 (2002) 375–386
- [14] V. I. Belevantsev, G. R. Kolonin, S. K. Ryakovskaya, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 17 (1972) 2492-2497
- [15] S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, H. Herschbach, A. Van Dorsselaer, E. Leize, *Applied Catalysis A: General* 298 (2006) 203–210
- [16] P.A. Sermon, G.C. Bond and P.B. Wells, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 75 (1979) 385-394
- [17] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Applied Catalysis A General* 267 (2004) 191–201
- [18] Q. Xu, K. C. C. Kharas and A.K. Datye, *Catalysis Letters* 85 (2003) 229-235
- [19] L. Delannoy, N. El Hassan, A. Musi, N. Nguyen Le To, J. M. Krafft and C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22471-22478
- [20] F. Moreau, G. C. Bond, *Catalysis Today* 122 (2007) 260–265
- [21] A. Mirescu, H. Berndt, A. Martin, U. Prüße, *Applied Catalysis A: General* 317 (2007) 204–209

- [22] G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, Catalytic science series – Vol. 6 : Catalysis by Gold (2006) p 84
- [23] S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 256 (2006) 278-283
- [24] R. Zanella, C. Louis, Catalysis Today 107–108 (2005) 768–777
- [25] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, Journal of Catalysis 144 (1993) 175 – 192
- [26] T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka and M. Haruta, Surface and Interface Analysis 31 (2001) 73-78
- [27] F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, Journal of Catalysis 231 (2005) 105–114
- [28] E. A. Nechaev, N. V. Nikolenko, Geokhimiya 11 (1985) 1656-1661
- [29] Ph. Buffat and J-P. Borel, Physical review A, 13 (1976) 2287-2298
- [30] J. Ross and R. P. Andres, Surface Science 106 (1981) 11-17

**CHAPITRE IV : Catalyseurs Au/CeO₂ dans l'OVHC de
l'acide succinique et de l'acide acétique**

Comme nous l'avons montré dans le chapitre III, les catalyseurs Au/TiO₂ sont actifs dans l'oxydation de l'acide succinique. Toutefois, ils se désactivent en cours de réaction, du fait principalement du frittage des nanoparticules d'or. Pour tenter d'éviter cela, l'oxyde de titane a été remplacé par la cérine. Le choix de ce support se base sur la possibilité de créer de fortes interactions métal-support qui permettraient de mieux stabiliser les particules d'or. Par ailleurs, la capacité de la cérine à activer l'oxygène devrait conduire à une amélioration notable de l'activité.

Les catalyseurs Au/CeO₂ utilisés dans cette étude ont été préparés (i) soit à l'IRCELYON par dépôt-précipitation à l'ammoniaque (DPA), (ii) soit au Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) à Paris par dépôt-précipitation à l'urée (DPU). Le support utilisé, CeO₂ HSA, est un support commercial (Rhodia Electronics & Catalysis, France) dont les caractéristiques principales ont été rassemblées dans le tableau II.1.

I. Essai sur le support seul

Le comportement catalytique de la cérine seule dans l'OVHC de l'acide succinique a été étudié (Figure IV.1). Les résultats montrent que la cérine est active dans l'oxydation de l'acide succinique dans les conditions de réaction choisies. Une conversion totale de l'acide succinique est atteinte après seulement 2 h de réaction.

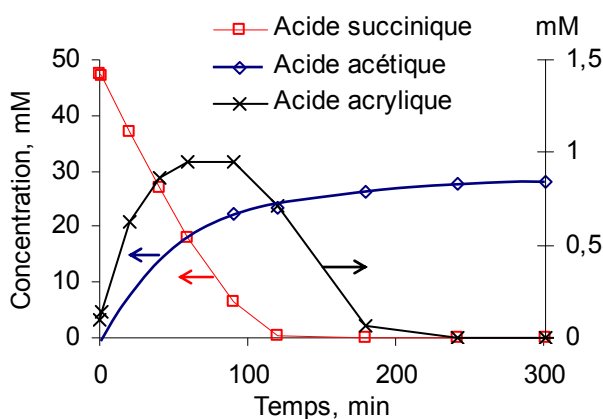


Figure IV.1 : OVHC de l'acide succinique en présence de cérine (150 mL de l'acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,3 g cérine)

Les produits de réaction sont l'acide acétique (intermédiaire principal) et l'acide acrylique (<1 mM). D'autres intermédiaires, non identifiés, malgré le grand nombre de composés purs qui ont été testés (l'acide crotonique (CH₃(CH)₂COOH), l'acide butyrique (CH₃(CH₂)₂COOH), l'acide isobutyrique ((CH₃)₂CHCOOH), l'acide propionique (CH₃CH₂COOH), l'acide 3-

butenoïque ($\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$), l'acide méthylmalonique ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})_2$), sont également détectés par CLHP (figure IV.2). L'acide acétique formé s'accumule au cours de la réaction et ne peut être oxydé par la cérine seule dans les conditions de réaction choisies. Sa concentration continue à augmenter, même après la disparition totale de l'acide succinique indiquant que l'oxydation d'autres intermédiaires (acide acrylique) conduit à la production d'acide acétique. Cette stabilité de l'acide acétique dans ces conditions ne permet pas une minéralisation complète et la conversion du COT n'atteint que 68% après 5 h de réaction.

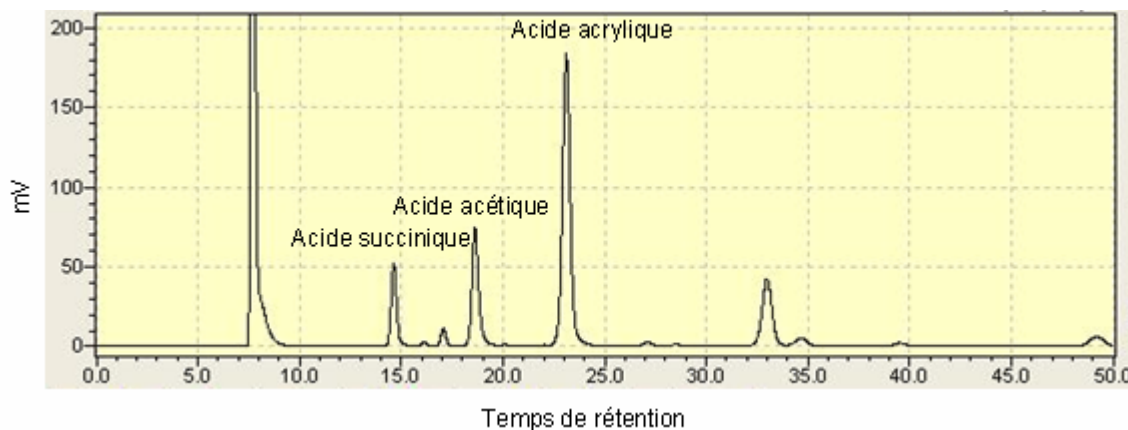


Figure IV.2 : Chromatogramme correspondant à l'analyse de l'échantillon prélevé à 90 min de réaction lors de l'OVHC de l'acide succinique sur la cérine seule

A la fin de la réaction (5 h), la concentration en intermédiaires non identifiés est faible, équivalente à 5% de la quantité initiale du COT et à 15% de ce qui reste en solution.

Afin de confirmer cela, nous avons directement réalisé l'oxydation de l'acide acétique (20 mM) dans les mêmes conditions de température et de pression. En absence de catalyseur, l'acide acétique est stable. En présence de cérine, la conversion de l'acide acétique et la conversion du COT atteignent 8% après 5 h de réaction (figure IV.3).

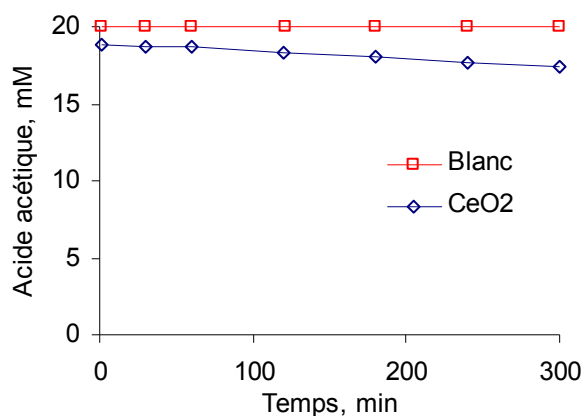


Figure IV.3 : OVHC de l'acide acétique en absence de catalyseur ou en présence de cérine (0,3 g) (150 mL de l'acide acétique 1,2 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale)

Il a également été montré que la cérine seule est active dans l'OVHC de composés modèles comme le phénol, l'acide p-coumarique et l'acide stéarique. La conversion du phénol (400 mg L⁻¹) est supérieure à 90% après 3 h de réaction (CeO₂ 2 g L⁻¹, 160°C, 5 bar O₂) [1]. L'acide p-coumarique (C₆H₅CH=CH-COOH, 4,5 mM) est très rapidement converti en présence de 1 g CeO₂ (100°C, 20 bar de pression totale) [2]. L'oxydation de l'acide stéarique (CH₃(CH₂)₁₆COOH) et de l'acide acétique a été étudiée par Renard et coll. [3]. Dans l'oxydation de l'acide stéarique 20 mM, la minéralisation dépasse 60% après 3 h de réaction (CeO₂ 4 g L⁻¹, 200°C, 20 bar O₂). En revanche, la conversion de l'acide acétique 83 mM est inférieure à 10% après 3 h de réaction (CeO₂ 4 g L⁻¹, 200°C, 20 bar O₂). Ces auteurs concluent également que l'acide acétique est un intermédiaire réfractaire à l'oxydation, même à 200°C.

II. OVHC de l'acide acétique et de l'acide succinique sur les catalyseurs Au/CeO₂ préparés par DPA

Notons tout d'abord que le pH_{PCN} du support cérine utilisé est de 3,8 (figure IV.4). Le pH des solutions aqueuses de HAuCl₄ dans la gamme 10⁻² – 2,23.10⁻⁴ M a été mesuré par Ivanova et coll.. Celui-ci varie entre 1,5 et 3,4 [4]. L'usage de la méthode DPA est donc particulièrement approprié. Au début de la préparation, à pH initial de solution HAuCl₄, le support est chargé positivement qui permet une interaction électrostatique avec les espèces d'or chargées négativement.

II.1. Influence du prétraitement

Nous avons vu dans le chapitre III que la nature du prétraitement des catalyseurs Au/TiO₂ n'a guère d'influence sur leurs performances dans l'oxydation de l'acide succinique (cf V.2). La cérine ayant toutefois des propriétés redox particulières, l'influence de la nature du prétraitement sur la réactivité des catalyseurs 3%Au/CeO₂ préparés par DPA à l'IRCELYON a été étudiée. Le prétraitement est réalisé (i) soit sous air (6 L h⁻¹) à 300°C (2°C min⁻¹) pendant 4 h, (ii) soit sous hydrogène (6 L h⁻¹) à 300°C (2°C min⁻¹) pendant 2 h.

Notons la différence de couleur des catalyseurs à l'issue du prétraitement. Le catalyseur prétraité sous air est de couleur jaune alors que le catalyseur prétraité sous hydrogène est noir. Ces deux catalyseurs ont été testés dans l'OVHC de l'acide succinique et les résultats sont présentés sur la figure IV.4.

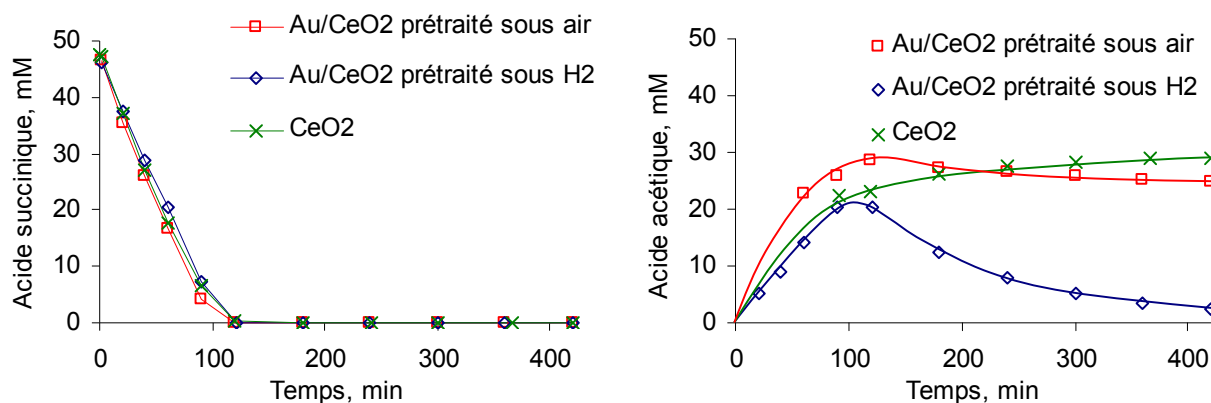


Figure IV.4 : Influence du prétraitement des catalyseurs 3%Au/CeO₂ sur leurs performances dans l'OVHC de l'acide succinique (150 mL de l'acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,3 g catalyseur ou support)

Le dépôt d'or à la surface de la cérine, quel que soit le prétraitement, n'a aucun effet sur la conversion de l'acide succinique. La différence par rapport au support seul réside dans l'évolution de la concentration en acide acétique produit intermédiairement. En présence de cérine, l'acide acétique est stable. En revanche, en présence de 3%Au/CeO₂, la concentration en acide acétique atteint un maximum à 100% de conversion de l'acide succinique (~120 min) puis diminue. Toutefois, il est oxydé beaucoup plus rapidement sur le catalyseur prétraité sous hydrogène que sur celui prétraité sous air. La faible activité du catalyseur prétraité sous air pourrait être liée à une réduction incomplète du précurseur (couleur jaune). A l'inverse, le catalyseur prétraité sous hydrogène serait effectivement réduit (couleur noire)

Par la suite, les catalyseurs Au/CeO₂ préparé par DPA ont été directement prétraités sous hydrogène. De plus, les performances des catalyseurs à base d'or supportés sur cérine seront étudiées en utilisant l'acide acétique comme molécule modèle au lieu de l'acide succinique afin de s'affranchir du rôle du support.

II.2. Influence du pH de préparation

La gamme de pH étudiée s'étend de 8 à 12. La teneur théorique en or est fixée à 3% en poids. Pour la préparation, 5 g de CeO₂ sont mis en contact avec 1 L d'une solution aqueuse de HAuCl₄ à 7,8.10⁻⁴ M. Le mélange est mis sous agitation (150 rpm) pendant 30 min. Le pH est ensuite ajusté à 8 par ajout d'ammoniaque à 25% en poids. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 30 min. 200 mL de la suspension sont alors prélevés avant que la procédure ne soit répétée pour les pH 9, 10, 11 et 12. Les suspensions correspondantes sont lavées à

l'eau déminéralisée 3 fois, filtrées puis séchées sous air à 60°C pendant 1 nuit. Après séchage, les solides recueillis sont stockés à l'abri de la lumière (flacon opaque) sous atmosphère inerte (Ar) et à 4°C.

Le catalyseur n'est réduit sous hydrogène que juste avant la réaction. L'OVHC de l'acide acétique sur ces catalyseurs est réalisée à 190°C sous 50 bar de pression totale. La figure IV.5 montre l'évolution de la concentration en acide acétique en fonction du temps de réaction.

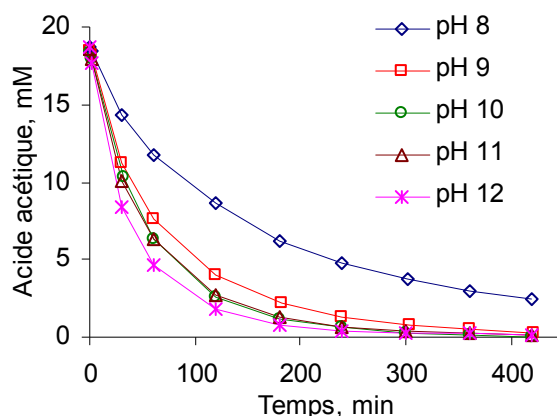


Figure IV.5 : Influence du pH de préparation des catalyseurs Au/CeO₂ sur leurs performances dans l'OVHC de l'acide acétique (150 mL d'acide acétique 1,2 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,3 g de catalyseur)

Nous observons que le pH de préparation a un net effet sur l'oxydation de l'acide acétique. D'une façon générale, plus le pH de préparation est basique, plus la disparition de l'acide acétique est rapide. Les vitesses initiales de disparition de l'acide acétique ($v_{i\text{-substrat}}$) calculées à partir des courbes expérimentales sont rassemblées dans le tableau IV.1. La vitesse initiale de la réaction sur le catalyseur préparé à pH=12 est près de 5 fois plus grande que celle du catalyseur préparé à pH=8. Par ailleurs, nous ne détectons aucun autre produit intermédiaire par CLHP. Ceci est confirmé par le bon accord entre les valeurs du COT calculées à partir de la concentration en acide acétique, déterminée par CLHP, et les valeurs du COT mesurées.

Les teneurs en or et en chlore résiduel sont rassemblées dans le tableau IV.1. Dans tous les cas, le taux de dépôt de l'or est de 100%. Notons toutefois que la teneur en chlore résiduel baisse au fur et à mesure de l'augmentation du pH de préparation, comme cela a déjà été observé dans le cas des catalyseurs Au/TiO₂.

Tableau IV.1 : Influence du pH de préparation des catalyseurs Au/CeO₂ sur leurs performances dans l'OVHC de l'acide acétique (150 mL d'acide acétique 1,2 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,3 g catalyseur)

pH de la préparation	8	9	10	11	12
Teneur en Au (% poids)	3,02	3,15	3,07	3,18	2,98
Teneur en chlore résiduel (ppm)	678	203	83	<10	23
V _{i-substrat}	27	45	48	81	130

V_{i-substrat} : mole_{acide acétique} · mole_{Au}⁻¹ · h⁻¹

L'effet du pH s'expliquerait donc par une substitution de plus en plus forte des ligands chlore du complexe AuCl₄⁻ par des hydroxyles au fur et à mesure de la basification du milieu [4]. Il est en effet connu qu'un abaissement de la teneur en chlore est favorable à la formation de petites particules d'or et donc bénéfique pour l'activité du catalyseur.

II.3. Influence de la concentration initiale du précurseur HAuCl₄

La spéciation du complexe AuCl₄⁻ en solution aqueuse dépend fortement de la concentration initiale du précurseur d'or, comme l'a montré le travail d'Ivanova et coll. [5]. La dilution d'une solution aqueuse de HAuCl₄ de 10⁻² à 10⁻⁵ M, qui s'accompagne d'une augmentation du pH, permet de convertir les espèces chlorées en espèces hydroxylées, pauvres en chlore. L'élimination du chlore est en effet souhaitable, puisque sa présence favorise le frittage des particules d'or au cours du prétraitement thermique [6, 7]. Toutefois, il est techniquement difficile de travailler à très faible concentration compte tenu de l'important volume de solution mis en œuvre. Les préparations ont donc été limitées à la gamme 10⁻³-10⁻⁴ M [8, 9, 10].

Dans cette étude, le pH de préparation est fixé à 12 et la concentration initiale en HAuCl₄ varie de 3,2 · 10⁻⁴ à 3,2 · 10⁻³ M. La masse de support et le volume de la solution de précurseur sont calculés pour obtenir une teneur théorique en or de 3% en poids. Typiquement, 2 g du support CeO₂ sont mis en contact avec une solution aqueuse de HAuCl₄ pendant 30 min sous agitation (150 rpm). Ensuite, le pH est ajusté à 12 par l'ajout d'ammoniaque (25% en poids). Le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant 1 h. Le solide est séparé du surnageant par décantation puis il est lavé 3 fois à l'eau déminéralisée (100 mL/g solide). Il est séché sous air à 60°C pendant une nuit et stocké après séchage dans un flacon opaque, sous atmosphère d'Ar, à 4°C. Le catalyseur n'est réduit qu'avant utilisation. Les résultats des analyses élémentaires sont présentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Influence de la concentration initiale du précurseur d'or sur l'activité des catalyseurs Au/CeO₂ dans l'OVHC de l'acide acétique (150 mL d'acide acétique 1,2 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,3 g de catalyseur)

Concentration initiale de H ₂ AuCl ₄	3.10 ⁻⁴ M	6.10 ⁻⁴ M	3.10 ⁻³ M
Teneur réelle en or (% poids)	3,02	2,94	3,01
Taux de dépôt (%)	99	98	99
Teneur en chlore (ppm)	27	14	17

Quel que soit le catalyseur, le taux de dépôt est proche de 100% et la teneur en chlore résiduel est du même ordre de grandeur. En effet la cérine possède une surface spécifique beaucoup plus importante (280 m² g⁻¹) que l'oxyde de titane (50 m² g⁻¹). Le nombre de groupements fonctionnels de surface serait plus grand et le dépôt est donc plus efficace.

La figure IV.6 présente les résultats des tests dans l'OVHC de l'acide acétique. Il n'y a que peu de différence entre les catalyseurs. Les catalyseurs préparés à partir des solutions de précurseur à 6.10⁻⁴ M et 3.10⁻³ M sont toutefois légèrement meilleurs. Le paramètre concentration initiale du précurseur ne semble donc pas avoir d'impact majeur dans le cas des catalyseurs Au/CeO₂, contrairement à ce qui avait pu être observé précédemment pour les catalyseurs Au/TiO₂.

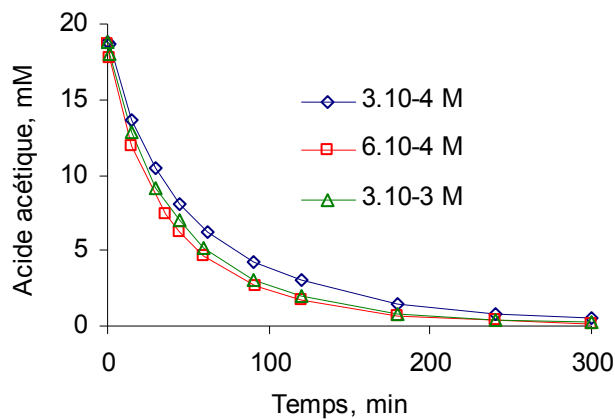


Figure IV.6 : Influence de la concentration initiale du précurseur d'or sur les performances des catalyseurs Au/CeO₂ dans l'OVHC de l'acide acétique (50 bar de pression totale, 150 mL d'acide acétique 1,2 g L⁻¹, 190°C, 0,3 g de catalyseur)

II.4. Stabilité du catalyseur 3%Au/CeO₂ dans les conditions de la réaction

II.4.1. Stabilité du catalyseur 3%Au/CeO₂

Un catalyseur 3%Au/CeO₂ a été préparé par DPA dans les conditions optimales de pH (12) et de concentration initiale en HAuCl₄ (6.10⁻⁴ M) déterminées ci-dessus. Après réduction sous hydrogène, ce catalyseur est testé dans l'OVHC de l'acide acétique (20 mM) à 190°C sous 50 bar de pression totale. Après un premier test, le catalyseur est récupéré par filtration. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée puis séché à 60°C. Le catalyseur est alors recyclé dans une nouvelle solution d'acide acétique afin d'étudier sa stabilité. Après le premier recyclage, les étapes de récupération, lavage et séchage sont répétées avant d'effectuer un second recyclage.

Afin de disposer d'une masse de catalyseur constante (0,3 g) pour chaque test, le test sur le catalyseur frais est répété 3 fois et le premier recyclage est effectué 2 fois. La figure IV.7 montre l'évolution de la concentration en acide acétique en fonction du temps de réaction.

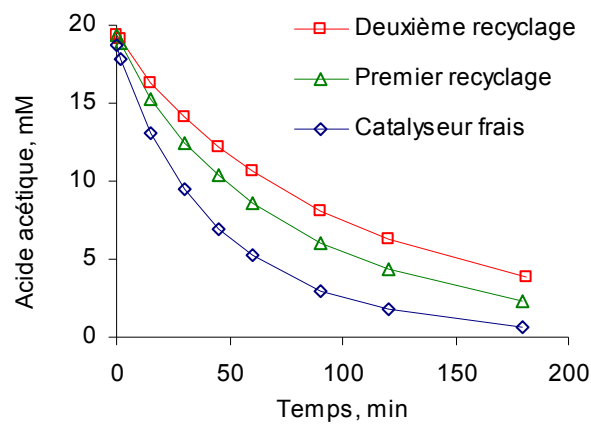


Figure IV.7 : Evolution de la concentration de l'acide acétique aux cours des tests successifs (150 mL d'acide acétique 1,2 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,3 g de catalyseur)

Le tableau IV.3 regroupe les vitesses initiales de disparition de l'acide acétique, les conversions du COT à 3 h de réaction et les surfaces spécifiques des catalyseurs avant et après test.

Tableau IV.3 : Vitesse initiale de disparition de l'acide acétique ($v_{i\text{-substrat}}$: mole_{acide acétique} mole_{Au}⁻¹ h⁻¹), conversion du COT à 3 h de réaction et surface spécifique (BET) avant/après test dans l'étude de la stabilité du catalyseur 3%Au/CeO₂ dans l'OVHC de l'acide acétique

Catalyseur	$v_{i\text{-substrat}}$	Conversion du COT (%) après 3 h	Surface BET, m ² g ⁻¹ (avant/après test)
Catalyseur frais	116,8	97	269/166
Premier recyclage	55,8	88	166/148
Deuxième recyclage	35,8	80	148/140

Une forte diminution de l'activité du catalyseur Au/CeO₂ est observée au fur et à mesure des recyclages, comme le montrent la figure IV.7 et le tableau IV.3. Rappelons que ce phénomène a déjà été observé dans l'OVHC de l'acide succinique sur Au/TiO₂ (chapitre III).

Ce phénomène de désactivation des catalyseurs en phase liquide a également été décrit dans la bibliographie par plusieurs auteurs [11, 12, 13]. Besson et coll. ont observé une baisse de l'activité catalytique initiale du catalyseur Au/TiO₂ préparé par DP NaOH dans l'OVHC de l'acide succinique à 190°C sous 50 bar de pression totale. La vitesse (exprimée en mol_{acide succinique} mol_{Au}⁻¹ h⁻¹) passe ainsi de 9,7 au premier test à 2,3 au recyclage du catalyseur [11]. Cette désactivation est expliquée par le frittage des particules d'or. Dans les mêmes conditions de test, Béziat et coll. ont également observé une désactivation du catalyseur 2,8%Ru/TiO₂ lors du premier recyclage. Toutefois, l'activité est ensuite stable lors des recyclages ultérieurs [13].

La stabilité des catalyseurs Ru/ZrO₂ et Ru/TiO₂ dans l'OVHC de l'acide p-hydroxybenzoïque à 140°C sous 50 bar de pression totale a été étudiée par Pham Minh et coll. [12]. Sur Ru/ZrO₂, la conversion de l'acide p-hydroxy-benzoïque atteint respectivement 93, 70, et 52% pour le catalyseur frais et les catalyseurs recyclés une et deux fois. L'activité initiale des catalyseurs est totalement récupérée après une réduction sous hydrogène. La raison de la désactivation de ces catalyseurs au Ru est donc une réoxydation partielle de la surface des particules Ru.

II.4.2. Raisons de la désactivation

II.4.2.1. Lixiviation

L'analyse élémentaire par ICP-OES des solutions récupérées après test confirme l'absence de lixiviation de l'or et de la cérine (Au < 0,1 ppm et Ce < 0,05 ppm). Ce n'est donc pas la raison de la désactivation des catalyseurs Au/CeO₂.

II.4.2.2. Frittage

La réaction se faisant à température relativement élevée, la désactivation pourrait être liée au frittage des particules d'or et/ou du support. L'observation directe par MET des catalyseurs Au/CeO₂ pose quelques problèmes, notamment du fait de l'insuffisance du contraste. Par ailleurs, aucune réplique n'a pu être correctement préparée du fait de l'attaque simultanée des particules d'or lors de la dissolution du support cérine. Nous avons donc utilisé la diffraction des rayons X et la méthode Rietveld afin d'accéder à la taille des cristallites d'or et de cérine. Les diffractogrammes des catalyseurs 3%Au/CeO₂ frais, après test et après un premier puis un second recyclage sont regroupés sur la figure IV.8.

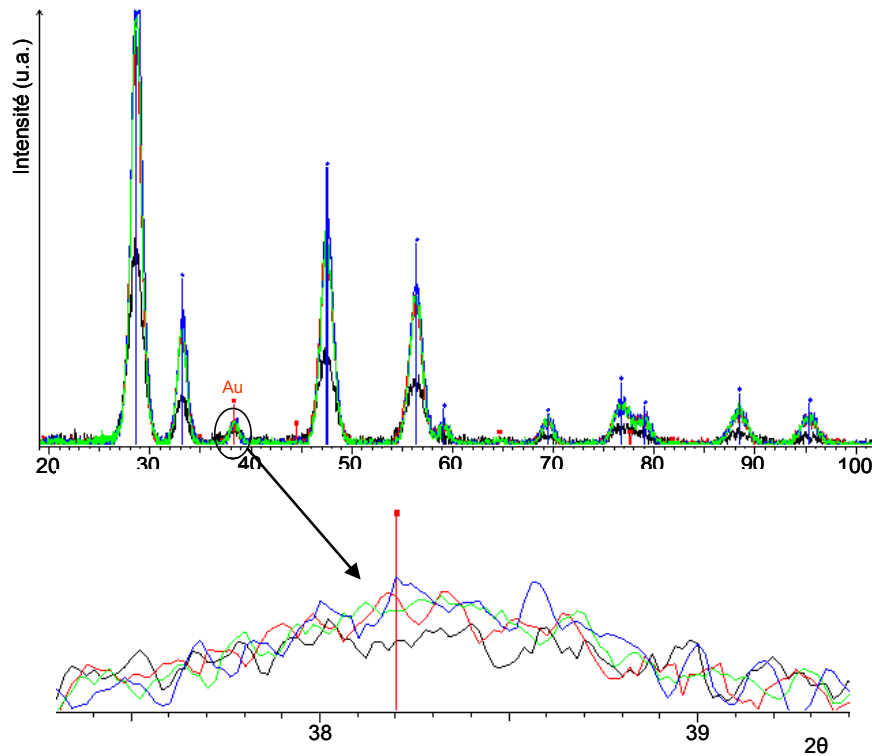


Figure IV.8 : Diffractogramme du catalyseur 3%Au/CeO₂ frais (noir), après test (rouge), après premier recyclage (bleu) et après deuxième recyclage (vert)

La taille moyenne des cristallites de CeO₂ est estimée à 4 nm pour le catalyseur frais et à 6 nm pour l'ensemble des catalyseurs après test. Cette observation est en accord avec l'évolution de la surface spécifique de ces mêmes catalyseurs (tableau IV.3). Le frittage des cristallites de cérine explique en grande partie la diminution importante de la surface spécifique du catalyseur de 269 m² g⁻¹ pour le catalyseur frais à 166 m² g⁻¹ pour le catalyseur après un premier test. L'évolution de la surface spécifique est moins importante lors des recyclages ultérieurs.

Par ailleurs, la taille des cristallites d'or semble inchangée. La taille moyenne est estimée à environ 5,5 nm. Toutefois, une agglomération des particules d'or, fort probable, ne peut aucunement être mise en évidence par DRX. Un frittage des particules d'or et une diminution de l'accessibilité de la phase métallique ne peuvent donc être exclus.

II.5. Amélioration de la stabilité du support CeO₂

L'abaissement de la surface spécifique pouvant être l'une des raisons de la désactivation du catalyseur Au/CeO₂, nous avons tenté de stabiliser le support cérine avant le dépôt de la phase métallique.

Nous avons donc prétraité le support dans les conditions de la réaction. Pour cela, 6 g de CeO₂ sont mis en contact avec 150 mL d'acide succinique (5 g L⁻¹) à 190°C, sous 50 bar de pression totale pendant 6 h. Le support est ensuite filtré, lavé à l'eau déminéralisée puis séché sous air à 60°C. Ce support est noté CeO₂-T. La surface spécifique (BET) de ce support est de 138 m² g⁻¹. Il est utilisé pour préparer un catalyseur à 3%Au par DPA, dans les conditions optimales de préparation établies ci-avant. L'analyse élémentaire du catalyseur, après réduction sous hydrogène, montre que le taux de dépôt n'atteint que 83%. Cette limitation pourrait s'expliquer par la présence de molécules d'acide succinique adsorbées à la surface du support à l'issue du prétraitement bloquant une partie de la surface accessible. Le lavage à l'eau pourrait ne pas avoir été suffisant. L'analyse du COT sur le support prétraité montre en effet qu'il contient encore 0,6% carbone organique. Cela correspond à 5.10⁻⁴ mole de carbone organique retenu sur un gramme de support. A partir de la densité de la cérine de 7,65 g/cm³ [14], nous pouvons calculer un rayon atomique équivalent pour la molécule de CeO₂ qui est de 2,07 Å. Le nombre de mole de CeO₂ présent à la surface d'un gramme du support frais (surface spécifique BET de 280 m² g⁻¹) est de 34.10⁻⁴. Ainsi, un maximum de 15% de la surface de la cérine pourrait être occupée par du C.

Le catalyseur réduit sous hydrogène est testé dans l'OVHC de l'acide acétique. Les recyclages sont réalisés de la même façon que précédemment pour le catalyseur 3%Au/CeO₂ non prétraité. Les résultats des tests et les valeurs de surface spécifique des catalyseurs avant et après test sont présentés sur la figure IV.9 et dans le tableau IV.4.

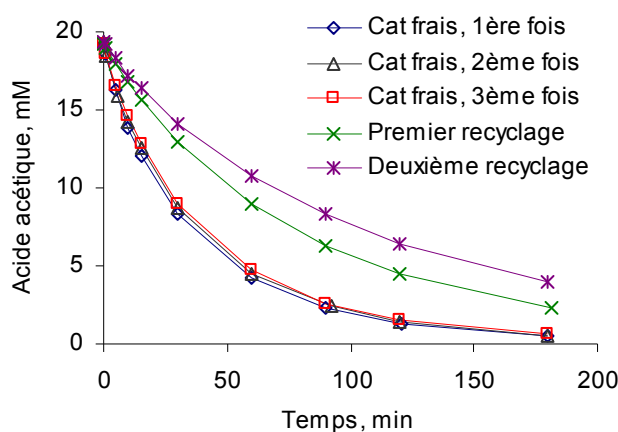


Figure IV.9 : Evolution de la concentration en acide acétique lors de l'OVHC de l'acide acétique sur Au/CeO₂-T (150 mL d'acide acétique 1,2 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,3 g de catalyseur)

Tableau IV.4 : Vitesses initiales de disparition de l'acide acétique, conversions du COT à 3 h de réaction et surfaces spécifiques (BET) des catalyseurs avant et après test dans l'OVHC de l'acide acétique sur 3%Au/CeO₂-T

Test	$v_{i\text{-substrat}}$	Conversion du COT après 3 h, %	Surface BET, m ² g ⁻¹ , avant/après réaction
Premier test	142	98	136/119
Premier recyclage	62	88	119/114
Deuxième recyclage	53	79	114/107

$v_{i\text{-substrat}}$: mole_{acide acétique} mole_{Au}⁻¹ h⁻¹

La réaction avec le catalyseur frais est répétée trois fois, pour disposer d'une quantité suffisante de catalyseur pour les recyclages. Les résultats montrent une excellente reproductibilité (Fig IV.9).

Bien que la baisse de surface spécifique soit dans ce cas très limitée, une désactivation certaine est encore observée (Tableau IV.4). La conversion du COT après 3 h de réaction sur le catalyseur frais ou recyclé est du même ordre de grandeur que dans le cas du catalyseur Au/CeO₂ (tableau IV.3). La vitesse initiale de la réaction sur le catalyseur frais, préparé à partir du support prétraité CeO₂-T est légèrement plus importante que celle du catalyseur préparé à partir du support brut. Ceci s'expliquerait (i) soit par une modification du support qui crée de défauts (métastables), (ii) soit par une meilleure dispersion de l'or et (iii) soit par une existence de sites métal-support particuliers. Sachant qu'avec l'abaissement de la surface spécifique du support CeO₂-T, une meilleure dispersion de l'or est toutefois peu probable. Cette supériorité n'est pas préservée lors des recyclages.

Le prétraitement du support ne permet donc pas d'améliorer la stabilité du catalyseur Au/CeO₂ HSA5 préparé par DPA.

L'utilisation d'autres supports peut être envisagée et les résultats obtenus avec des catalyseurs supportés sur des oxydes à base de zircone seront présentés dans le chapitre V.

II.6. Régénération des catalyseurs Au/CeO₂

En oxydation en voie humide catalysée, une désactivation des catalyseurs métalliques supportés est très souvent observée, du fait notamment de la modification progressive de leur état de surface en cours de réaction (milieu oxydant). Diverses tentatives de régénération ont donc été faites.

II.6.1. Lavage à l'éthanol

Le lavage à l'éthanol pourrait permettre d'éliminer les espèces carbonées faiblement adsorbées à la surface du catalyseur et d'améliorer ainsi l'accessibilité aux sites actifs.

Un catalyseur 3%Au/CeO₂, préparé par DPA, a été testé une première fois en OVHC de l'acide acétique après réduction sous hydrogène. Après réaction, le catalyseur est récupéré, lavé à l'eau déminéralisée et séché sous air à 60°C. Il est ensuite lavé à l'éthanol trois fois sous ultrasons. Puis il est séché avant d'être réutilisé. Les résultats du premier test (catalyseur frais), du premier recyclage (catalyseur après simple lavage à l'eau) et du test après régénération (catalyseur après lavage à l'éthanol) sont présentés sur la figure IV.10.

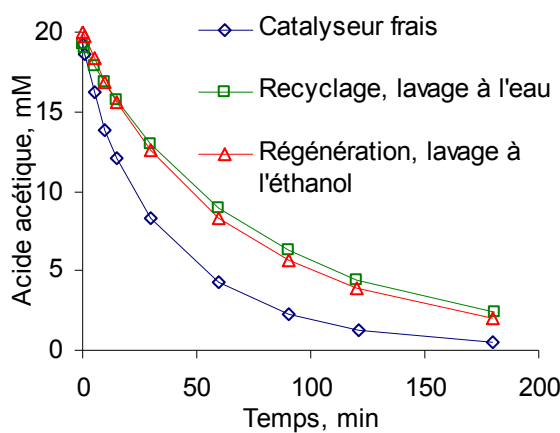


Figure IV.10 : Essais de régénération du catalyseur 3%Au/CeO₂ par lavage à l'éthanol (150 mL d'acide acétique 1,2 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,3 g de catalyseur)

Les résultats montrent que le lavage à l'éthanol n'a pas d'effet bénéfique significatif par rapport à un simple lavage à l'eau déminéralisée. Le COT resté sur le catalyseur après la réaction se retrouverait donc plutôt sous forme d'espèces carbonées fortement adsorbées.

II.6.2. Réduction sous hydrogène

Une réoxydation plus ou moins partielle de la phase active pourrait également être une raison de la désactivation des catalyseurs métalliques supportés en milieu oxydant. Une régénération par re-réduction sous H₂ pourrait donc dans ce cas être envisagée.

Après un premier test, le catalyseur 3%Au/CeO₂ préparé par DPA est récupéré, lavé à l'eau déminéralisée et séché à 60°C sous air. Ensuite, le catalyseur est re-réduit sous H₂ à 300°C suivant le même protocole que pour le catalyseur frais. La figure IV.11 présente les résultats des tests réalisés sur le catalyseur frais, le catalyseur simplement lavé à l'eau et le catalyseur

re-réduit sous hydrogène. Nous observons dans ce cas que la réduction sous hydrogène permet de récupérer très partiellement l'activité catalytique du catalyseur frais.

La réoxydation de la phase active contribue donc pour partie à la désactivation du catalyseur Au/CeO₂.

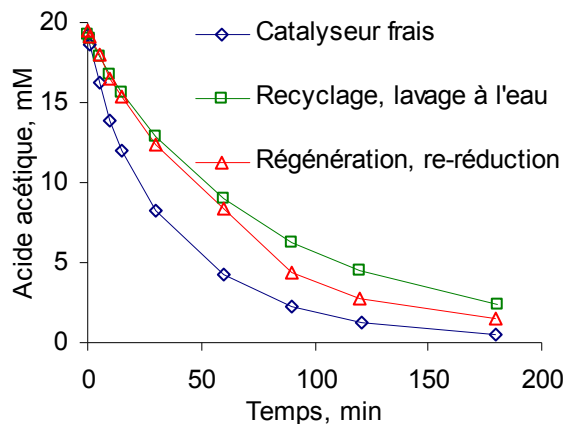


Figure IV.11 : Régénération du catalyseur 3%Au/CeO₂ par re-réduction sous hydrogène à 300°C (150 mL d'acide acétique 1,2 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,3 g de catalyseur)

II.6.3. Calcination-Réduction

Un dernier essai de régénération a été tenté en combinant élimination des espèces adsorbées à la surface du catalyseur (calcination) et la régénération de la phase active (réduction). Le catalyseur récupéré après test est lavé à l'eau, séché puis calciné à 300°C pendant 2 h (montée 2°C/min) sous flux d'air (12 L h⁻¹). Il est ensuite réduit à 300°C pendant 2 h (montée 2°C/min) sous hydrogène (6 L h⁻¹). La figure IV.12 présente les résultats obtenus sur le catalyseur frais, le catalyseur utilisé simplement lavé à l'eau et le catalyseur utilisé calciné-réduit. Nous constatons que ce traitement n'a malheureusement pas d'effet significatif sur la régénération du catalyseur utilisé par rapport au catalyseur simplement lavé à l'eau.

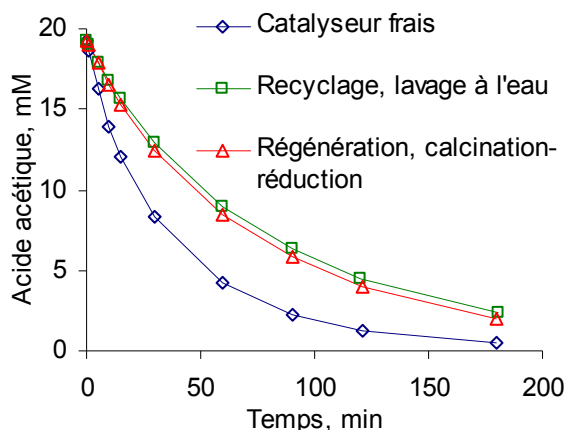


Figure IV.12 : Régénération du catalyseur 3%Au/CeO₂ utilisé par calcination-réduction (150 mL d'acide acétique 1,2 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,3 g de catalyseur)

Ce mode de régénération est inefficace. La calcination pourrait avoir entraîné un frittage des particules qui annulerait l'effet positif de la réduction et/ou créé une oxydation à cœur des particules qui les rendrait plus difficilement réductibles.

Le catalyseur 3%Au/CeO₂ préparé par DPA n'a donc pu être que très partiellement régénéré. D'après nos résultats, la désactivation pourrait être expliquée par un changement de degré d'oxydation des particules d'or (oxydation). Vraisemblablement, une agglomération des particules d'or est également en partie responsable de la désactivation du catalyseur, comme cela a été précédemment observé sur le support TiO₂. Toutefois, notons que nous n'avons malheureusement pas encore identifié de méthode de caractérisation nous permettant d'évaluer précisément la taille des particules d'or supportées sur cériine.

II.7. Catalyseur 3%Au/CeO₂ préparé par DPA sous ultrasons

Parallèlement, afin d'améliorer encore les performances des catalyseurs Au/CeO₂, une modification de la méthode DPA sous ultrasons a été testée. Dans la bibliographie, il est en effet montré que l'utilisation des ultrasons permet (i) de disperser efficacement les grains du support et (ii) de favoriser ainsi le contact entre le précurseur et le support [15].

Pour cette préparation, 10 mL d'une solution de H₂AuCl₄ (3.10⁻² M) sont mis en contact avec 2 g de CeO₂ et placés sous ultrasons (37 kHz) pendant 3 h, sans agitation supplémentaire. La teneur théorique en or est de 3% en poids. Le pH est ensuite ajusté à 11 et maintenu pendant 15 min. Après décantation, le surnageant est éliminé et le solide est lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée sous ultrasons. Le solide est finalement séché sous air à 60°C pendant une nuit avant d'être réduit sous H₂ à 300°C pendant 2 h. L'analyse élémentaire montre que le taux de

dépôt de l'or est de 100% et que la teneur en chlore est de 12 ppm. La figure IV.13 présente les résultats des tests dans l'OVHC de l'acide acétique à 190°C sous 50 bar de pression totale.

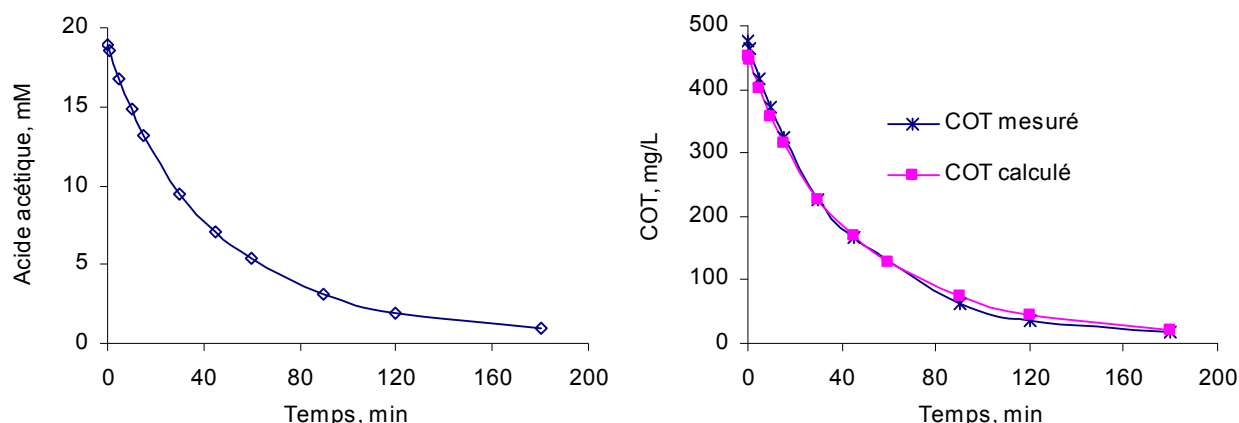


Figure IV.13 : OVHC de l'acide acétique sur 3%Au/CeO₂ préparé par DPA sous ultrasons, (150 mL d'acide acétique 1,2 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,3 g de catalyseur)

La vitesse initiale de disparition de l'acide acétique est de 86 mole_{acide acétique}.mole_{Au}⁻¹.h⁻¹ et la conversion de l'acide acétique est de 95% après 3 h de réaction. Ces résultats sont comparables avec ceux obtenus sur le catalyseur 3%Au/CeO₂ préparé par DPA sous simple agitation mécanique au même pH (tableau IV.1). L'effet bénéfique des ultrasons escompté n'est donc pas observé.

III. Catalyseurs Au/CeO₂ préparés par DPU

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) à Paris. Des catalyseurs Au/CeO₂ avec différentes teneurs en or (1, 3 ou 4% en poids), ont été préparés par dépôt-précipitation à l'urée au LRS. Ils sont prétraités et testés dans l'OVHC de l'acide acétique à l'IRCELYON. Le prétraitement est réalisé soit sous air (6 L h⁻¹) à 300°C pendant 4 h (montée 2°C min⁻¹), soit sous hydrogène (6 L h⁻¹) à 300°C pendant 2 h (montée 2°C min⁻¹). Les catalyseurs sont notés Au/CeO₂-C ou Au/CeO₂-R, respectivement. La figure IV.14 rassemble l'ensemble des résultats obtenus.

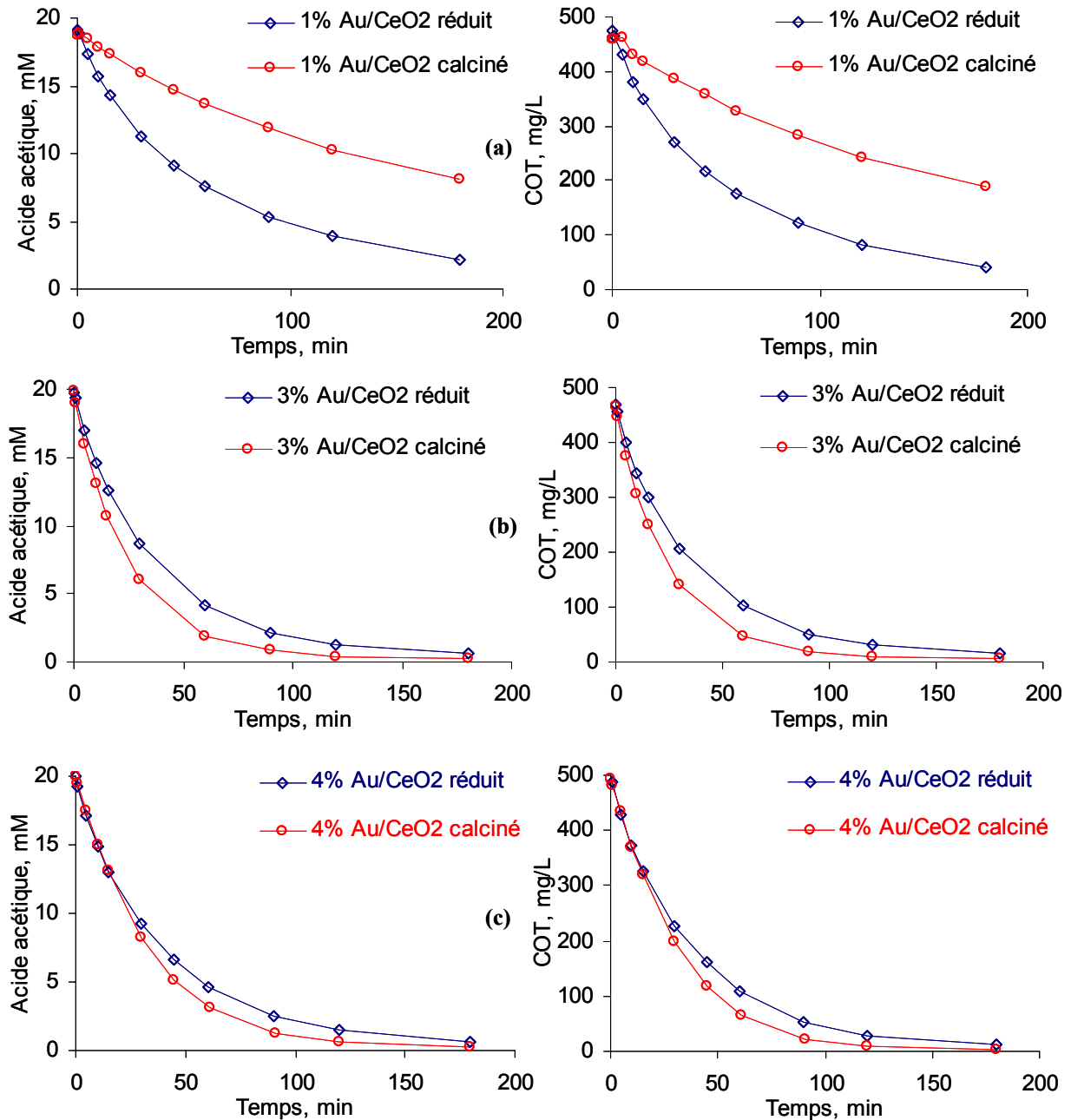


Figure IV.14 : Influence du prétraitement des catalyseurs Au/CeO₂ préparés par DPU sur leurs performances dans l'OVHC de l'acide acétique (150 mL d'acide acétique 1,2 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale) masse de catalyseur 0,4 g (a) ; 0,3 g (b) ; 0,2 g (c) ;

Les catalyseurs frais et usés sont enfin caractérisés au LRS (i) par DRX pour déterminer la taille des particules d'or et (ii) par XPS pour déterminer l'état d'oxydation de l'or. La nature du prétraitement influence différemment les performances de ces catalyseurs selon la teneur en or. Le catalyseur à 1% prétraité sous air est de couleur jaune-verte. Il est beaucoup moins actif que le catalyseur prétraité sous hydrogène qui est de couleur noire. Les catalyseurs à 3%

et 4% sont de couleur noire quel que soit le prétraitement effectué. La cinétique de disparition de l'acide acétique et du COT en fonction du temps de réaction est quasi identique pour les catalyseurs à 3 et 4% d'or, même si un prétraitement sous air semble très légèrement bénéfique.

Les valeurs des vitesses initiales de disparition de l'acide acétique rapportées à la teneur en or et à la masse de catalyseur utilisée peuvent être extraites des courbes ci-dessus. Celles-ci sont données sur la figure IV.15. Selon la nature du prétraitement, la différence de l'activité catalytique est très importante sur les catalyseurs à 1% et moins importante sur les catalyseurs à 3 ou 4%.

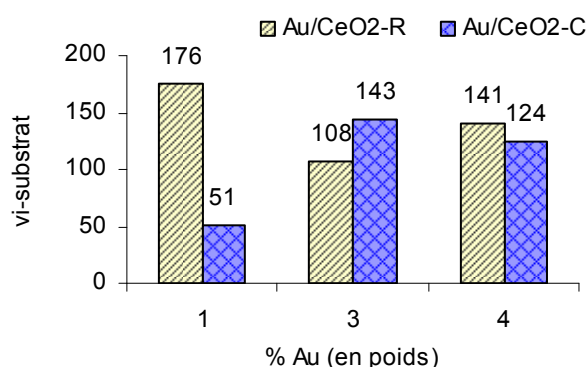


Figure IV.15 : Vitesses initiales de conversion de l'acide acétique ($v_{i\text{-substrat}}$: $\text{mole}_{\text{acide acétique}} \text{ mole}_{\text{Au}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) en fonction du pourcentage d'or et de la nature du prétraitement (R : réduction ; C : calcination)

La comparaison des catalyseurs à 3% préparés par DPA ou DPU et prétraités sous hydrogène montre que ces catalyseurs possèdent des activités similaires : 117 vs. 108 $\text{mole}_{\text{acide acétique}} \text{ mole}_{\text{Au}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, respectivement. La comparaison de ces résultats avec les résultats obtenus précédemment dans notre laboratoire dans les conditions réactionnelles similaires (190°C, 50 bar, acide acétique 33 mM) [16] montre que les catalyseurs d'or supporté sur la cérine sont plus actifs que les catalyseurs à base de Pt et de Ru supportés sur TiO₂ ou ZrO₂. Ces catalyseurs, contenant de 2,1 à 3,9% Pt ou Ru, ont des activités initiales entre 0,13 et 19,0 $\text{mole}_{\text{acide acétique}} \text{ mole}_{\text{métal actif}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Cette remarquable activité du catalyseur Au/CeO₂ dans l'OVHC de l'acide acétique pourrait être due à un effet de synergie entre l'or et la cérine avec la création de sites spécifiques à l'interface métal-support.

Afin de mieux comprendre l'influence de la nature du prétraitement, des caractérisations par DRX et XPS ont été réalisées au LRS sur les catalyseurs à 1 et 4%, frais ou usés. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux IV.5 et IV.6.

Tableau IV.5 : Caractérisations par XPS des catalyseurs 1 et 4%Au/CeO₂ préparés par DPU au LRS

Catalyseur	%Au ⁰ (position eV)	%Au ^{δ+} (position eV)	%Au ³⁺ (position eV)
1% Au/CeO ₂ séché (*)	17 (83,9)	46 (84,9)	37 (86,7)
1% Au/CeO ₂ prétraité sous air, 500°C (*)	19 (83,5)	50 (84,7)	31 (86,6)
1% Au/CeO ₂ prétraité sous H ₂ , 300°C (**)	100 (83,4)		
4% Au/CeO ₂ séché (*)	6 (83,9)	47 (84,9)	47 (86,9)
4% Au/CeO ₂ prétraité sous air, 500°C (*)	43 (83,9)	42 (85,0)	15 (86,3)
4% Au/CeO ₂ prétraité sous H ₂ , 300°C (**)	100 (83,6)		

(*) : XPS à -173°C ; (**) : XPS à la température ambiante

Pour les catalyseurs simplement séchés ou prétraités sous air, les analyses XPS sont effectuées à basse température (-173°C) pour éviter la réduction de l'or sous le faisceau de rayons X dans l'ultra haut vide. La distribution entre les différents états d'oxydation de l'or pour le catalyseur 1%Au/CeO₂ après séchage ou après prétraitement sous air à 500°C est très semblable. Seuls 20% des atomes d'or à la surface des particules sont à l'état métallique ; 50% sont sous forme d'agrégats chargés positivement (Au^{δ+}) et 30% sont à l'état Au³⁺. Le prétraitement sous air à 500°C n'a donc aucun effet dans le cas du catalyseur à 1%. Ceci explique le fait que le catalyseur reste de couleur jaune-verte même après prétraitement sous air. En revanche, pour le catalyseur à 4%, le prétraitement sous air à 500°C a un impact majeur sur cette distribution. Si la proportion des agrégats d'or chargés positivement est presque inchangée (42 vs. 47%), deux tiers des espèces Au³⁺ sont réduites en Au⁰ sous l'effet de la calcination. Comme attendu, la réduction sous hydrogène permet de réduire l'ensemble des atomes d'or à la surface des particules, quel que soit le pourcentage d'or.

Dans l'oxydation de l'acide acétique, le catalyseur 1%Au/CeO₂-R (prétraité sous hydrogène), qui contient 100% de Au⁰ est beaucoup plus actif que le catalyseur 1%Au/CeO₂-C (prétraité sous air) qui ne contient que 19% de Au⁰. Si nous faisons l'hypothèse que la taille moyenne des particules d'or est similaire pour ces deux catalyseurs, nous pouvons conclure que les espèces Au³⁺ et Au^{δ+} sont moins actives que l'espèce Au⁰. Toutefois, notons que la vitesse initiale de disparition de l'acide acétique sur le catalyseur 4%Au/CeO₂-R qui contient 100% de Au⁰ n'est que légèrement plus élevée que celle du catalyseur 4%Au/CeO₂-C qui ne contient que 43% de Au⁰. Dans ce dernier cas, la taille moyenne des particules d'or des catalyseurs fraîchement prétraités pourrait être différente selon le prétraitement utilisé...

Malheureusement, nous ne pourrions définitivement conclure puisque la détermination précise de la taille moyenne des particules d'or supportées sur la cérine reste pour le moment infaisable.

Les caractérisations par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les catalyseurs fraîchement prétraités et après réaction. Les réactions sont réalisées soit sur l'acide acétique (20 mM) pendant 3 h, soit sur l'acide succinique (42,3 mM) pendant 7 h à 190°C sous 50 bar de pression totale.

Tableau IV.6 : Caractérisations par DRX des catalyseurs 1 et 4%Au/CeO₂ préparés par DPU au LRS après prétraitement et après réaction

Catalyseur	Prétraitement / test	d _{pAu} , nm
1% Au/CeO ₂	Air (500°C)	n.o*
	Air (300°C)/OVHC (acide succinique)	6 – 8
	H ₂ (300°C)	n.o*
	H ₂ (300°C)/OVHC (acide succinique)	6 – 8
4% Au/CeO ₂	Air (500°C)	4 – 6
	Air (300°C)/OVHC (acide succinique ou acide acétique)	4 – 6
	H ₂ (300°C)	4 – 6
	H ₂ (300°C)/OVHC (acide succinique ou acide acétique)	4 – 6

*n.o : non observé

Dans le cas des catalyseurs 1%Au/CeO₂ fraîchement prétraités, aucune raie de diffraction de l'or n'est détectée du fait de la faible teneur en or et/ou de la petite taille des cristallites d'or. Après 7 h de réaction dans l'OVHC de l'acide succinique (42,3 mM) à 190°C sous 50 bar de pression totale, la taille moyenne des cristallites d'or atteint 6-8 nm.

En revanche, sur les catalyseurs 4%Au/CeO₂, aucun changement de la taille moyenne des cristallites n'est observé par DRX. Elle est estimée à 4-6 nm.

La sensibilité du catalyseur Au/CeO₂ préparé par DPU à la nature du prétraitement dépend donc du pourcentage d'or. Dans le cas du catalyseur 1%Au, seule la réduction sous H₂ conduit à un catalyseur actif dans l'OVHC de l'acide acétique. Le catalyseur calciné, dont la composition est très proche de celle du catalyseur simplement séché, est beaucoup moins actif. Après réaction, un frittage des particules d'or est détecté par DRX.

La situation est totalement différente dans le cas du catalyseur 4%Au. Les catalyseurs calciné ou réduit ont une activité comparable dans l'OVHC de l'acide acétique. Le catalyseur calciné

contient majoritairement Au⁰ et Au^{δ+} alors que le catalyseur réduit ne contient que Au⁰. Après réaction, aucun changement de taille de particules n'est détecté par DRX.

IV. Conclusions

Les catalyseurs Au/CeO₂ ont été préparés à la fois par DPA et DPU.

Dans le cas des catalyseurs 3%Au/CeO₂ préparés par DPA :

- une calcination sous air à 300°C ne permet pas de réduire l'ensemble de l'or et donc d'activer correctement le catalyseur.
- la concentration initiale de HAuCl₄ n'a que peu d'influence sur l'activité des catalyseurs.
- le pH reste un paramètre majeur : plus le pH de la préparation est basique, plus l'activité du catalyseur est élevée.
- ces catalyseurs se désactivent au cours des tests successifs : la désactivation est toutefois plus importante au premier recyclage qu'ultérieurement. La réoxydation de la phase active contribue pour partie à la désactivation du catalyseur Au/CeO₂.
- la régénération des catalyseurs par lavage à l'éthanol, re-réduction ou calcination-réduction n'a pas permis de récupérer la totalité de l'activité du catalyseur frais. L'utilisation de la cérine ne permet donc pas d'améliorer la stabilité des catalyseurs par rapport au support TiO₂.

Pour les catalyseurs Au/CeO₂ préparés par DPU, nous avons pu mettre en évidence que l'effet du prétraitement dépend du pourcentage d'or. La calcination n'a aucun effet sur la distribution des états d'oxydation de l'or dans le cas du catalyseur à 1% alors qu'elle permet de réduire environ deux tiers des espèces oxydées en Au⁰ dans le cas du catalyseur à 4%. Naturellement un prétraitement sous hydrogène permet, dans tous les cas, de réduire totalement l'or en Au⁰. Il apparaît que l'espèce la plus active en l'OVHC est l'or métallique (Au⁰). Les catalyseurs à 3% préparés par DPU et DPA ont une activité similaire.

Quelle que soit la méthode de préparation, les catalyseurs Au/CeO₂ montrent une activité supérieure aux catalyseurs à base de Pt ou Ru supportés.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] S. S. Lin, C. L. Chen, D. J. Chang, C. C. Chen, *Water Research* 36 (2002) 3009–3014
- [2] G. Neri, A. Pistone, C. Milone, S. Galvagno, *Applied Catalysis B: Environmental* 38 (2002) 321–329
- [3] B. Renard, J. Barbier Jr., D. Duprez, S. Durécu, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 1–10
- [4] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Applied Catalysis A: General* 267 (2004) 191–201
- [5] S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, H. Herschbach, A. V. Dorsselaer, E. Leize, *Applied Catalysis A: General* 298 (2006) 203–210
- [6] H.-S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung, and M. C. Kung, *Journal of Catalysis* 210 (2002) 375–386
- [7] S.M. Oxford, J.D. Heno, J.H. Yang, M.C. Kung, H.H. Kung, *Applied Catalysis A: General* 339 (2008) 180–186
- [8] S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 256 (2006) 278–283
- [9] R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, C. Louis, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 357–367
- [10] F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *Journal of Catalysis* 231 (2005) 105–114
- [11] M. Besson, A. Kallel, P. Gallezot, R. Zanella, C. Louis, *Catalysis Communications* 4 (2003) 471–476
- [12] D. Pham Minh, P. Gallezot, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 75 (2007) 71–77
- [13] J. C. Béziat, M. Besson, P. Gallezot and S. Durécu, *Journal of Catalysis* 182 (1999) 129–135
- [14] *Hand book of chemistry and physics*, 84th edition (2003-2004), p. 4-51
- [15] S. Bedrane, C. Descorme and D. Duprez, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1563–1567
- [16] N. Perkas, D. Pham Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 59 (2005) 121–130

CHAPITRE V : Catalyseurs or supportés sur oxydes à base de zirconium ($\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$) dans l'OVHC de l'acide succinique et de l'acide acétique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, les catalyseurs or supportés sur cérine sont actifs dans l'OVHC de l'acide acétique, toutefois, ils se désactivent dans les conditions de la réaction. Afin de trouver des solutions pour améliorer la stabilité de ces catalyseurs, nous avons choisi d'étudier les apports des supports zircone et oxydes mixtes zircone-cérine. L'objectif a notamment été de renforcer les interactions métal-support, afin de stabiliser les nanoparticules d'or, d'évoluer vers des solides plus stables thermiquement et d'utiliser des supports permettant que promouvoir le transfert de l'oxygène vers la phase active.

I. Catalyseurs or supportés sur zircone

I.1. Essai sur le support seul

C'est un oxyde de zirconium sous forme de poudre (XZO 632/18), commercialisé par Melcat Chemical, qui a été choisi. Les caractéristiques de ce support ont été rassemblées dans le tableau II.1. Ce support n'est que très faiblement actif dans l'OVHC de l'acide succinique à 190°C sous 50 bar de pression totale. La conversion de l'acide succinique atteint seulement 3% après 7,5 h de réaction (figure V.1).

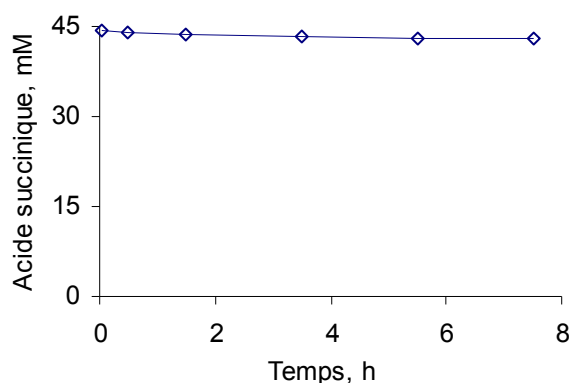


Figure V.1 : OVHC de l'acide succinique en présence du support ZrO_2 Mel (150 mL d'acide succinique 5 g L^{-1} , 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de ZrO_2 Mel)

I.2. Catalyseurs Au/ ZrO_2 : Influence des paramètres de préparation sur leurs performances dans l'OVHC de l'acide succinique

I.2.1. Influence du pH

Une série de catalyseurs Au/ ZrO_2 a été préparée dans une gamme de pH allant de 7 à 12. La teneur théorique en or reste fixée à 3% en poids. Pour la préparation, 6 g du support ZrO_2 Melcat sont mis en contact avec 1 L d'une solution aqueuse de $HAuCl_4\ 10^{-3}\text{ M}$. Le mélange est placé sous agitation (200 rpm) pendant 30 min. Ensuite, le pH est ajusté à 7 par ajout

d'ammoniaque (25% en poids). Ce pH est maintenu pendant 30 min sous agitation. 1/6 de la suspension est alors prélevé : on obtient le catalyseur noté pH 7. La procédure se répète alors avec le restant de suspension pour les pH 9, 10, 11 et 12. Les solides correspondants, au nombre de 5, sont lavés 2 fois à l'eau déminéralisée, filtrés et séchés sous air à 60°C pendant 1 nuit. Après séchage, ils sont stockés à 4°C sous atmosphère d'argon en flacon opaque. La calcination (300°C, 4 h, montée 1°C min⁻¹, débit d'air 12 L h⁻¹) est effectuée juste avant le test d'OVHC de l'acide succinique. Les évolutions de la concentration en acide succinique, en acide acétique (produit principal de la réaction) et en COT en fonction du temps de réaction sont présentées sur la figure V.2. Comme observé précédemment dans le cas des catalyseurs Au/TiO₂ et Au/CeO₂, plus le pH de préparation est basique, plus le catalyseur est actif. Le pH optimal dans les conditions de préparation choisies est de 11. Le catalyseur pH 7 est nettement moins actif que les autres catalyseurs. Les catalyseurs préparés à pH 10 et 12 ont des activités catalytiques similaires, légèrement supérieures à celles du catalyseur pH 9, mais sensiblement plus faibles que celles du catalyseur pH 11.

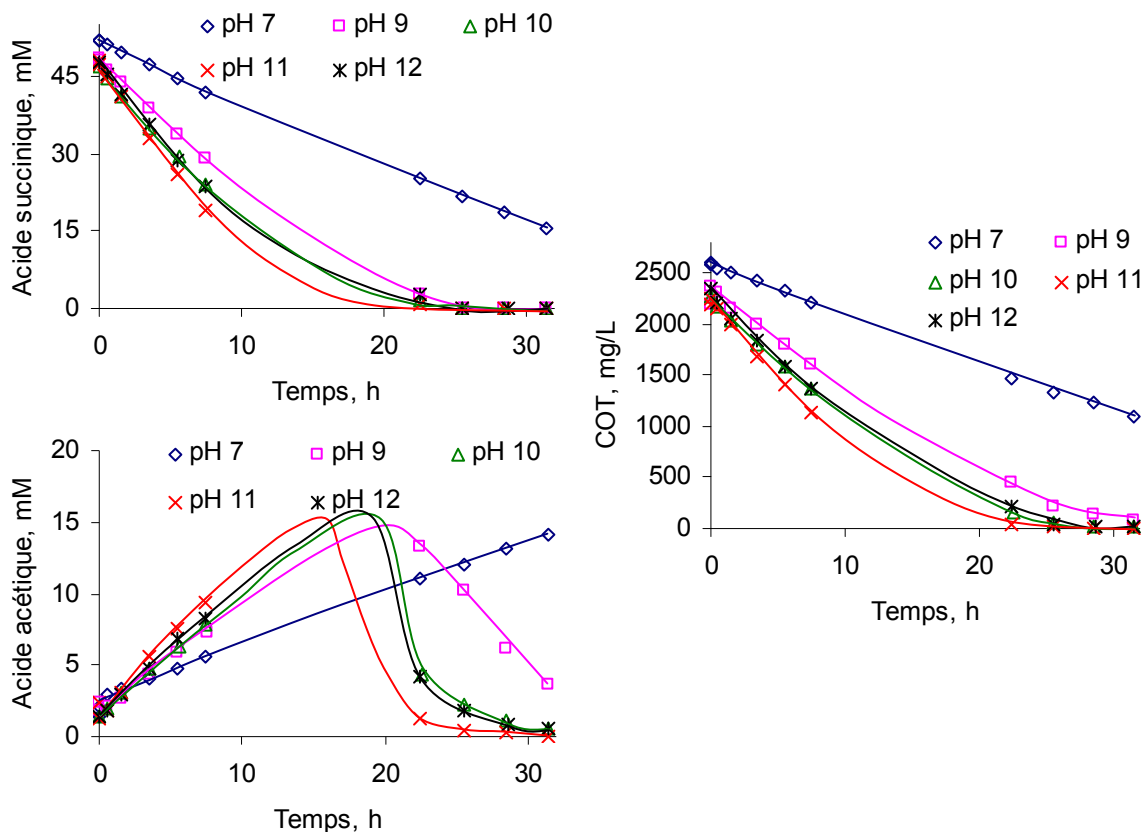


Figure V.2 : Influence du pH de préparation des catalyseurs Au/ZrO₂ Mel sur leurs performances dans l'OVHC de l'acide succinique (150 mL d'acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

Les teneurs en or et en chlore résiduel de ces catalyseurs sont rassemblées dans le tableau V.1. Dans tous les cas, le taux de dépôt reste proche de 85%. Toutefois, la teneur en chlore résiduel baisse au fur et à mesure de l'augmentation du pH de préparation, comme nous l'avons déjà vu dans le cas des catalyseurs Au/TiO₂ P25 et Au/CeO₂ HSA 5.

Tableau V.1 : Catalyseurs Au/ZrO₂ préparés par DPA à différents pH et leurs performances dans l'OVHC de l'acide succinique

pH de la préparation	7	9	10	11	12
Teneur théorique en Au (% poids)	3,04				
Teneur réelle en Au (% poids)	2,55	2,60	2,56	2,65	2,60
Taux de dépôt (%)	84	86	84	87	86
Teneur en chlore résiduel (ppm)	760	650	55	<10	13
$v_{i\text{-substrat}}$ (mole _{acide succinique} mole _{Au} ⁻¹ h ⁻¹)	3,3	6,6	8,8	9,7	9,4
Conversion du COT (%) après 22,5 h de réaction	44	81	93	98	91

Trois de ces catalyseurs, préparés à pH 7, 9 et 11, ont également été caractérisés par MET. Par rapport aux catalyseurs Au/TiO₂, l'observation des catalyseurs Au/ZrO₂ est plus délicate, comme l'ont déjà rapporté Li et coll. [1].

Le catalyseur pH 7 est principalement constitué de grosses particules d'or : 92% des particules ont un diamètre supérieur à 5 nm. La distribution de taille est très large et nous observons occasionnellement de très grosses particules atteignant 30 à 100 nm. La taille moyenne des particules est estimée à 13,4 (±10,7)¹ nm (Figure V.3). La formation de grosses particules d'or à pH 7 est à mettre en parallèle avec la valeur élevée en chlore résiduel (760 ppm). Ce dernier est donc bien responsable du frittage des nanoparticules d'or lors du traitement thermique et par conséquent de la faible activité de ce catalyseur.

¹ Entre parenthèses : écart-type

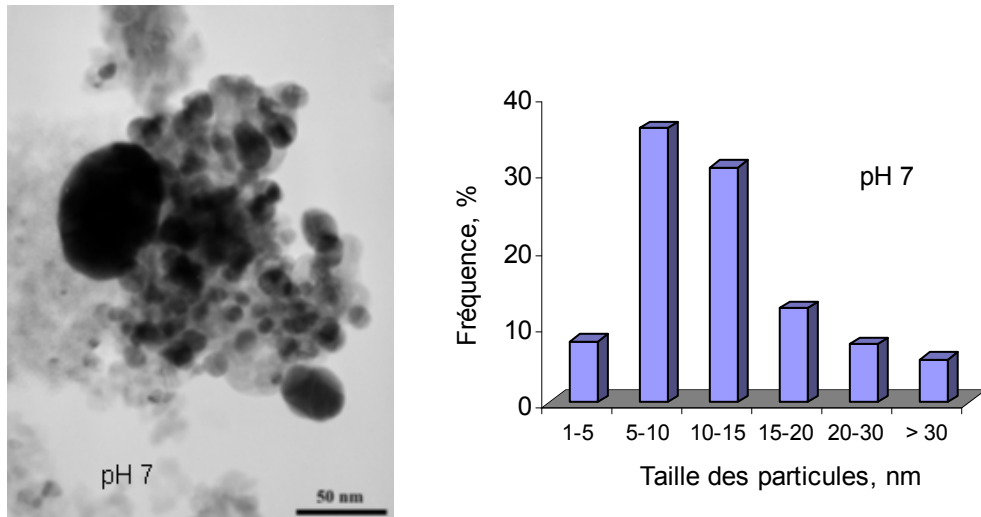


Figure V.3 : Cliché de microscopie et histogramme de distribution en taille, catalyseur préparé à pH 7

Pour le catalyseur pH 9, 70% des particules ont un diamètre de 1 à 5 nm, avec une distribution en taille plus étroite (figure V.4). La taille moyenne est estimée à 5,5 ($\pm 5,1$) nm. De grosses particules (15-50 nm) existent également, mais en nombre bien plus limité que dans le cas du catalyseur pH 7. La teneur plus faible en chlore résiduel (650 ppm) pourrait être la raison de cette distribution plus étroite par rapport au catalyseur pH 7.

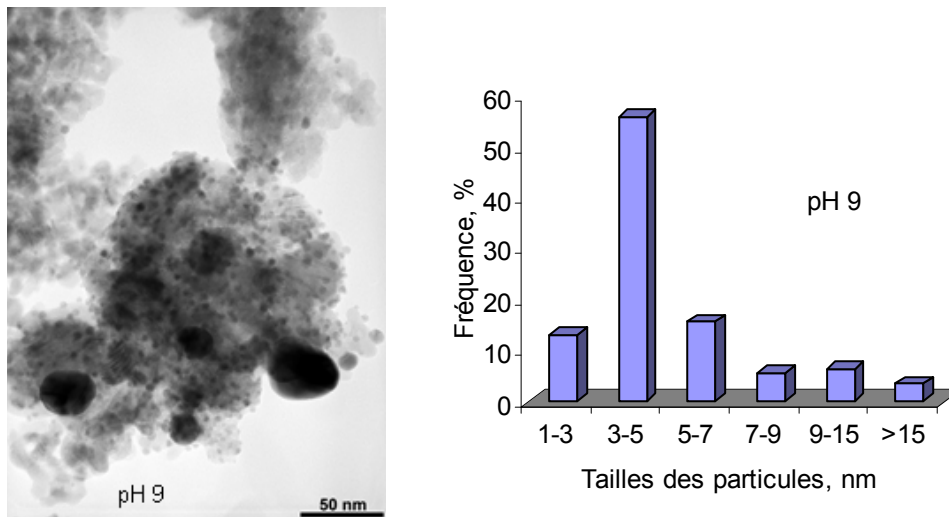


Figure V.4 : Cliché de microscopie et histogramme de distribution en taille, catalyseur préparé à pH 9

Enfin, dans le cas du catalyseur pH 11 (pH optimal), 83% des particules d'or ont un diamètre compris entre 1 et 5 nm (figure V.5). Les grosses particules, d'une taille de 20 à 50 nm, sont

encore plus rarement observées. La taille moyenne est estimée à 4,2 ($\pm 3,4$) nm. Ces résultats sont en accord avec la très faible teneur en chlore résiduel.

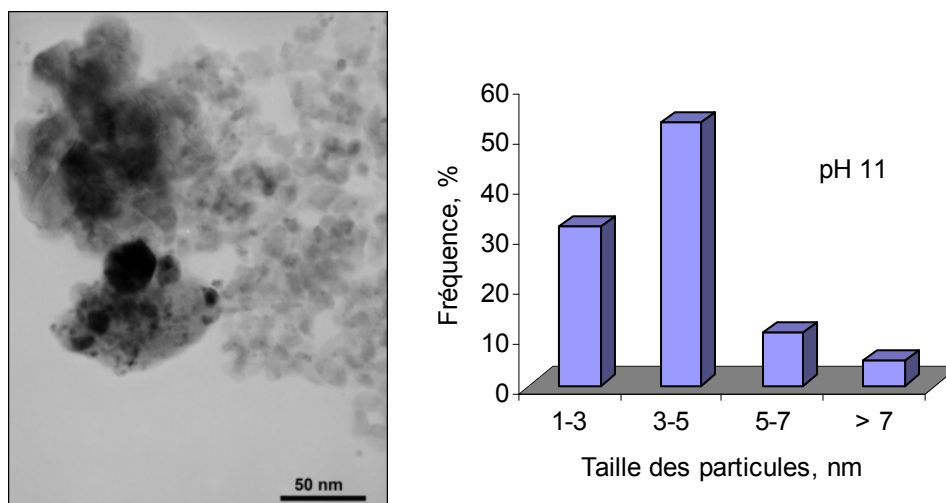


Figure V.5 : Cliché de microscopie et histogramme de distribution en taille, catalyseur préparé à pH 11

Si l'on met en parallèle ces observations et les résultats de réactivité, il apparaît que les particules les plus petites sont les plus actives.

I.2.2. Influence de la concentration initiale en HAuCl_4 (C_i)

Pour cette étude, le pH de préparation est fixé à 11 et la concentration initiale de la solution du précurseur d'or HAuCl_4 varie de $3 \cdot 10^{-4}$ à $3 \cdot 10^{-3}$ M. Le volume de la solution du précurseur est systématiquement recalculé pour obtenir des catalyseurs à 3% en poids d'or.

2 g du support ZrO_2 sont mis en contact avec une solution aqueuse de HAuCl_4 pendant 30 min sous agitation (150 rpm). Ensuite, le pH est ajusté à 11 par ajout d'ammoniaque 25% en poids. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 1 h. Le solide est alors séparé du surnageant par décantation puis lavé 3 fois à l'eau déminéralisée ($250 \text{ mL g}^{-1}_{\text{solide}}$). Après filtration, le solide est séché sous air à 60°C pendant une nuit et stocké à 4°C sous Ar en flacon opaque. Avant la réaction, le catalyseur est calciné (300°C , 4 h, montée 1°C min^{-1} , débit d'air 12 L h^{-1}).

Le tableau V.2 rassemble les principales caractéristiques concernant ces trois catalyseurs : la teneur en or et en chlore résiduel, le taux de dépôt de l'or et la vitesse initiale de disparition de l'acide succinique.

Tableau V.2 : Influence de la concentration initiale du précurseur HAuCl_4 sur les performances des catalyseurs dans l'OVHC de l'acide succinique (150 mL d'acide succinique 5 g L^{-1} , 190°C , 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

Concentration initiale de HAuCl_4	3.10^{-4} M	$6,5.10^{-4} \text{ M}$	3.10^{-3} M
Teneur théorique en or (% poids)	2,93	3,10	2,96
Teneur réelle en or (% poids)	2,02	2,22	2,48
Taux de dépôt (%)	69	72	84
Teneur en chlore (ppm)	28	47	83
$V_{i\text{-substrat}}$ ($\text{mole}_{\text{acide succinique}} \text{ mole}_{\text{Au}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	10,1	8,9	6,1

Le taux de dépôt de l'or augmente lorsque la concentration initiale du précurseur d'or passe de 3.10^{-4} M à 3.10^{-3} M . Ce phénomène a également été observé dans le cas des catalyseurs Au/TiO_2 (chapitre III, tableau III.5), mais ce n'est pas le cas des catalyseurs Au/CeO_2 (chapitre IV, tableau IV.2). Si nous comparons les caractéristiques de ces trois supports, nous pouvons remarquer que la cérine possède la surface spécifique la plus importante ($280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), offrant une plus grande interface de contact support-précurseur qui favoriserait le dépôt de l'or. Le faible taux de dépôt observé sur le support ZrO_2 Mel pour les solutions les plus diluées serait dû, comme nous l'avons vu précédemment dans le cas de Au/TiO_2 , à la formation prédominante de l'espèce $[\text{Au}(\text{OH})_4^-]$ qui interagit plus difficilement avec le support [2, 3]. Cela semble cohérent avec les teneurs en chlore résiduel qui sont d'autant plus faibles que la concentration initiale en précurseur d'or est faible.

Les évolutions de la concentration en acide succinique, en acide acétique et en COT en fonction du temps de réaction dans l'OVHC de l'acide succinique sont présentées sur la figure V.6.

L'influence de la concentration initiale du précurseur sur l'activité des catalyseurs dans l'OVHC de l'acide succinique est moins marquée que celle du pH. Sur la figure V.6, les différences observées entre les évolutions de la concentration en acide succinique ou en COT sont minimales. Toutefois, une nette différence est observée au niveau de la disparition de l'acide acétique. En tenant compte de la teneur en or effective, nous avons pu calculer les vitesses initiales de disparition de l'acide succinique. Le classement des catalyseurs en fonction de leur activité catalytique est le suivant : $3.10^{-3} \text{ M} < 6,5.10^{-4} \text{ M} < 3.10^{-4} \text{ M}$.

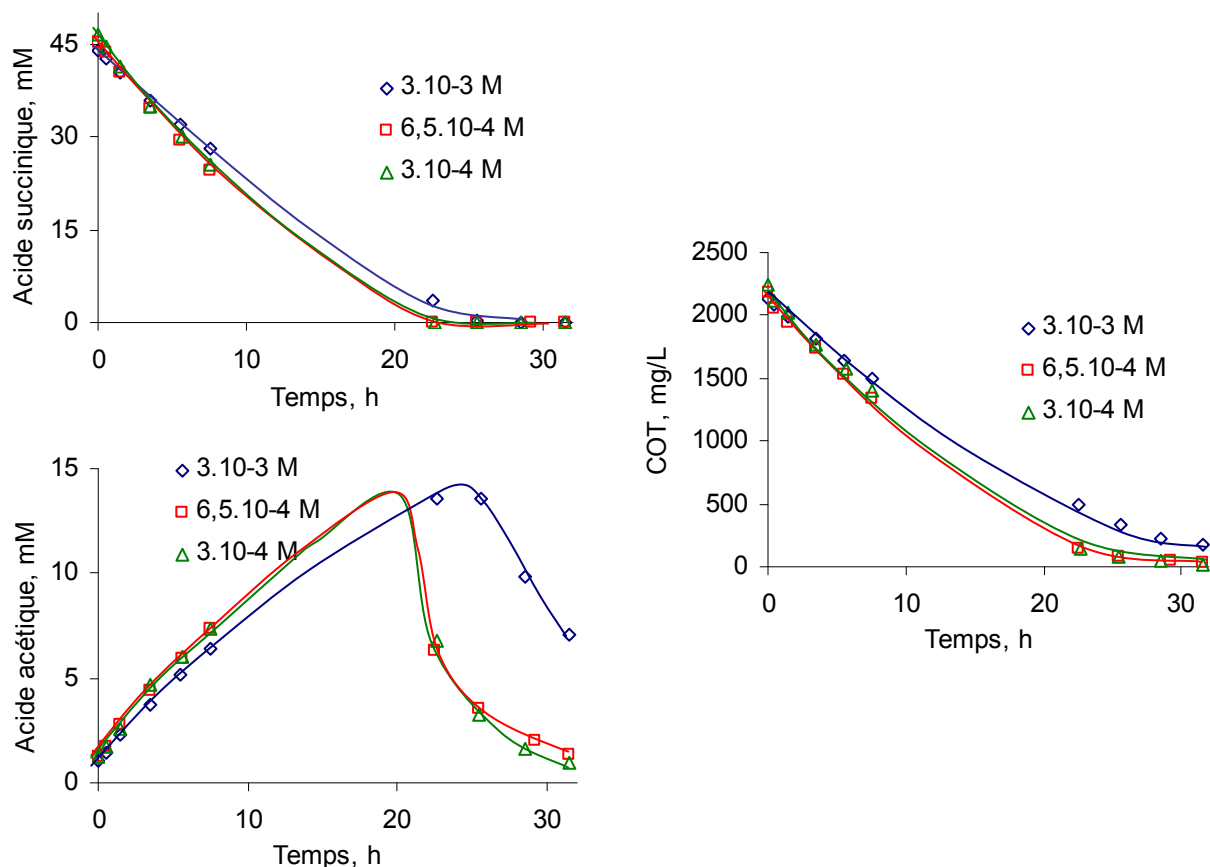


Figure V.6 : Influence de la concentration initiale du précurseur HAuCl_4 dans l'OVHC de l'acide succinique (150 mL d'acide succinique 5 g L^{-1} , 190°C , 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

Ces trois catalyseurs ont également été caractérisés par MET. La figure V.7 montre certains des clichés obtenus ainsi que la distribution en taille des particules d'or pour chaque catalyseur. La qualité des images est moins bonne par rapport aux catalyseurs Au/TiO_2 , du fait notamment de la surface spécifique du support ZrO_2 qui est plus importante ($110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) par rapport à celle du $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Pour chaque catalyseur, il existe deux types de particules : des petites particules de quelques nm et des grosses particules de quelques dizaines de nm. Notons que plus la concentration initiale du précurseur est faible, moins les grosses particules d'or sont nombreuses. La plupart des particules d'or obtenues pour $C_i = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ont une taille comprise entre 1 et 4 nm alors que pour $C_i = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, la plupart des particules d'or ont un diamètre de 1 à 7 nm. Les diamètres moyens estimés sont de $2,7 (\pm 0,9)$; $3,9 (\pm 2,1)$ et $4,6 (\pm 4,7)^2$ pour les catalyseurs préparés à $C_i = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ et $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, respectivement. Les différences d'activité

² Entre parenthèses : écart-type

catalytique s'expliquent donc par les différences de taille moyenne des particules d'or. Plus la taille moyenne est petite et la distribution est étroite, plus le catalyseur est actif.

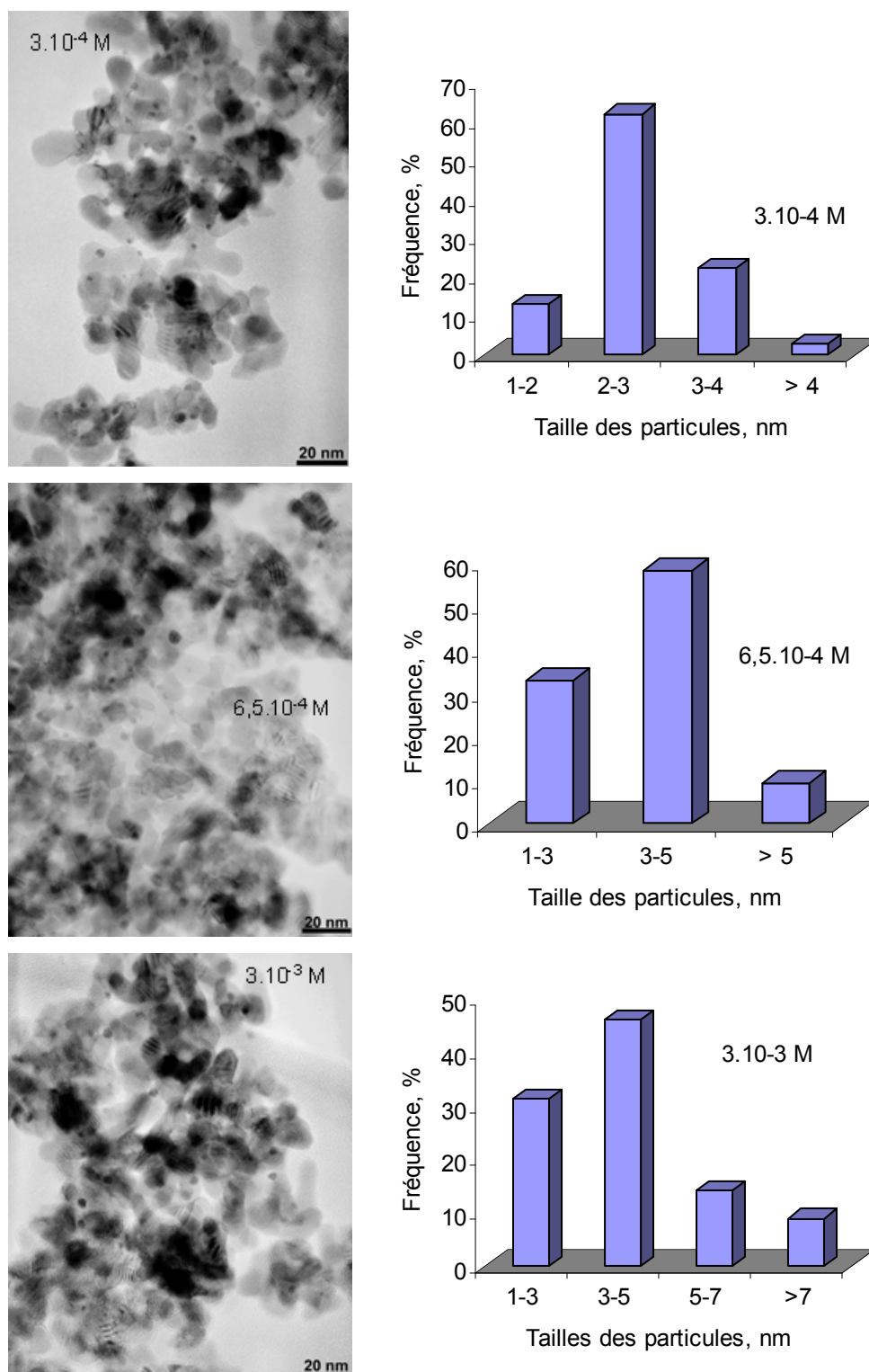


Figure V.7 : Exemples de clichés MET et distribution en taille des particules d'or des catalyseurs Au/ZrO₂ Mel : influence de la concentration initiale du précurseur HAuCl₄

II. Catalyseurs or supportés sur oxydes mixtes cérine-zircone

Les oxydes mixtes cérine-zircone sont couramment utilisés dans la formulation des catalyseurs dits trois-voies pour la dépollution automobile. Ils confèrent une grande stabilité thermique aux catalyseurs ainsi formulés qui possèdent d'excellentes performances, notamment du fait de leur capacité à activer l'oxygène.

Ainsi, à l'issue d'un traitement thermique à haute température les supports mixtes apparaissent plus stables (la baisse de surface spécifique observée étant limitée). L'optimum situe à des concentrations atomiques en cérium voisines de 60% [4].

Dong et coll. ont étudié le stockage et la mobilité de l'oxygène sur des oxydes mixtes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ en utilisant la technique d'échange isotopique ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) combinée avec des mesures de la capacité de stockage de l'oxygène (OSC) [5]. Ces auteurs montrent que la diffusion de l'oxygène à la surface et dans la masse du solide est plus importante sur les supports mixtes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ que sur les supports CeO_2 ou ZrO_2 seuls. La substitution d'atomes de cérium par des atomes de zirconium induit une distorsion de la maille cristalline qui facilite la mobilité des atomes d'oxygène du réseau.

Bedrane et coll. ont étudié la capacité de stockage de l'oxygène (OSC) de catalyseurs monométalliques (Rh, Pd, Pt, Ru, Ir) supportés sur CeO_2 et $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ [6]. Les catalyseurs supportés sur oxydes mixtes présentent des OSC nettement plus élevées que celles des catalyseurs supportés sur cérine correspondants.

Madier et coll. ont étudié la capacité de stockage de l'oxygène des oxydes mixtes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ ($x=0,15-1$) [7]. La capacité maximale de stockage de l'oxygène est obtenue pour une valeur de x comprise entre 0,63 et 0,68. La présence de zirconium dans le réseau de la cérine est associée à la présence des défauts structuraux qui sont responsables de la mobilité élevée de l'oxygène.

Li et coll. [8] ont étudié l'OVHC de 2-chlorophénol sur différents catalyseurs ruthénium supportés sur oxydes mixtes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$, préparés par l'imprégnation à sec ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$). Le support le plus actif est $\text{Ce}_{0,62}\text{Zr}_{0,38}\text{O}_2$, qui a démontré par ailleurs la meilleure capacité à activer l'oxygène. En présence de ruthénium l'ordre de réactivité est modifié : $\text{Ru}/\text{Ce}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2 > \text{Ru}/\text{Ce}_{0,62}\text{Zr}_{0,38}\text{O}_2 > \text{Ru}/\text{Ce}_{0,49}\text{Zr}_{0,51}\text{O}_2 > \text{Ru}/\text{ZrO}_2 > \text{Ru}/\text{CeO}_2$. Selon ces auteurs, la formation d'une solution solide Ce-Zr est nécessaire pour assurer de bonnes performances à ces catalyseurs.

Dans cette étude, nous avons retenu deux supports mixtes, commercialisés par Melcat Chemical : $\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ et $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$. Un troisième support dopé au La a également été

choisi $\text{Ce}_{0,13}\text{La}_{0,04}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$. Dans la bibliographie, Kundakovic et Flytzani-Stephanopoulos ont montré qu'un dopage au La permet d'éviter le frittage des cristallites de cérine à haute température [9]. Certaines caractéristiques de ces supports ont été rassemblées dans le tableau II.1.

II.1. Caractérisations des supports $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$

II.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Ces supports ont été caractérisés par DRX afin d'étudier leur structure cristalline. La figure V.8 présente les diffractogrammes des supports ZrO_2 Mel, $\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$; $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ et $\text{Ce}_{0,13}\text{La}_{0,04}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$. Le support ZrO_2 est de structure monoclinique alors que les supports mixtes possèdent une structure quadratique.

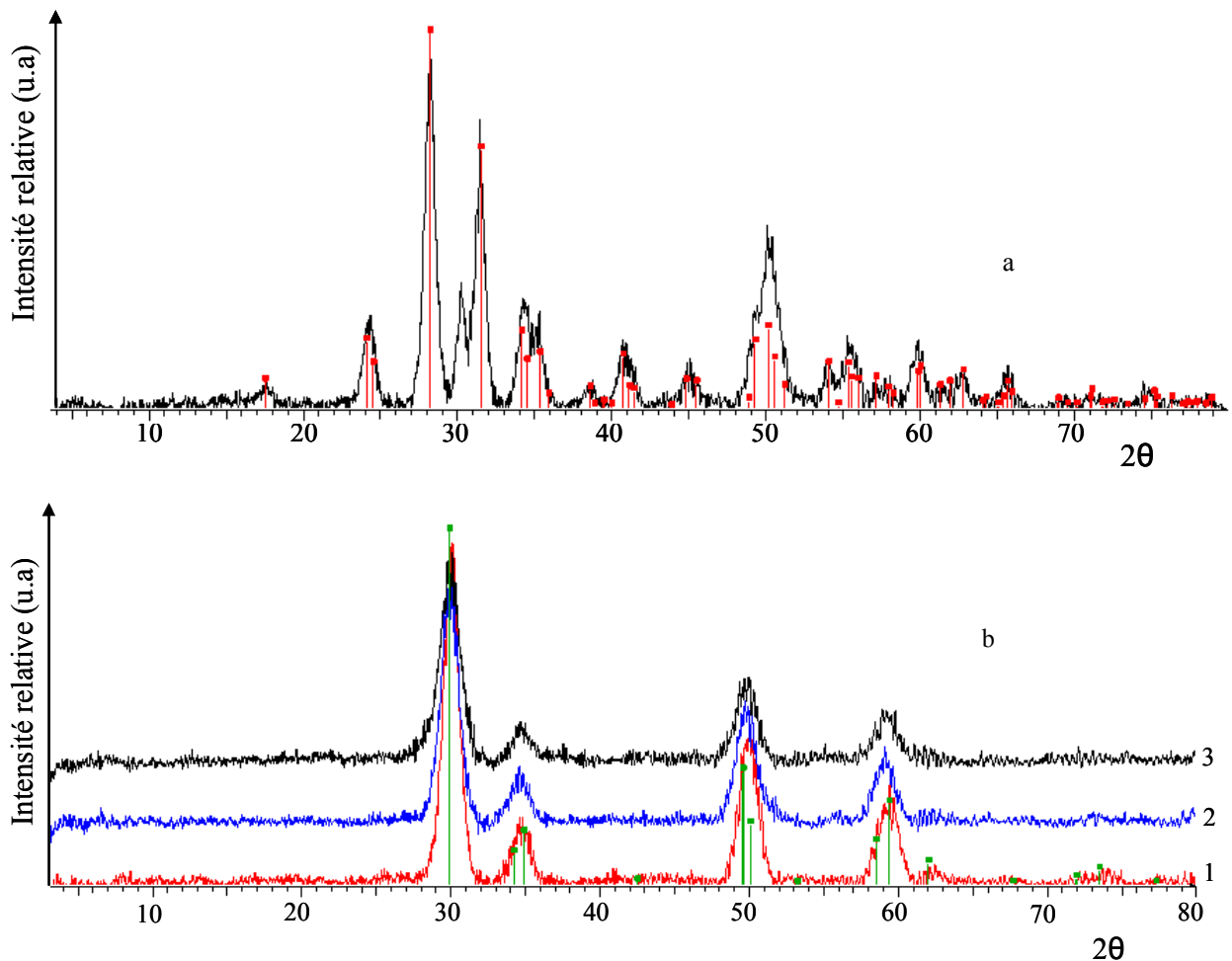


Figure V.8 : Diffractogrammes des supports commerciaux ; (a) : ZrO_2 ; (b) : $\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ (1); $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ (2); $\text{Ce}_{0,13}\text{La}_{0,04}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$ (3)

La méthode Rietveld a été utilisée pour affiner la structure la maille des échantillons $Ce_{0,13}Zr_{0,87}O_2$ et $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$. Le volume de maille ($a \times b \times c$) est déterminé à 68,757 et 69,925 (\AA^3) pour $Ce_{0,13}Zr_{0,87}O_2$ et $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$, respectivement.

La figure V.9 représente l'évolution du volume de maille en fonction du pourcentage atomique en Ce pour les oxydes mixtes riches en zirconium de structure quadratique ($Ce_{0,13}Zr_{0,87}O_2$ et $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$), en comparaison avec des données bibliographiques [10].

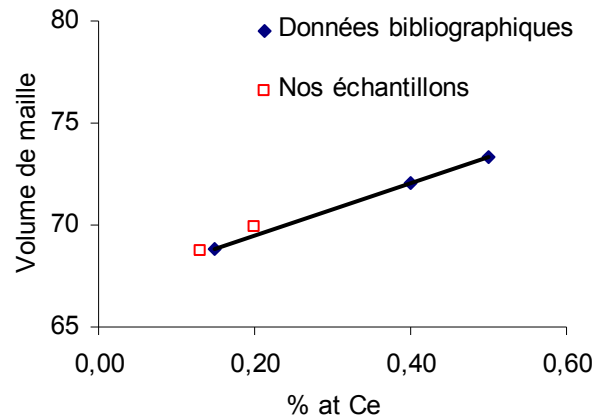


Figure V.9 : Evolution du volume de maille en fonction du pourcentage atomique en cérium

Nos résultats sont en ligne avec les données bibliographiques. Conformément à la loi de Végard, le volume de maille augmente linéairement avec la teneur en Ce et la formation de solutions solides est confirmée pour ces deux supports. La composition de la phase cristalline correspond par ailleurs à la composition nominale de ces oxydes.

II.1.2 Mesure du pH au point de charge nulle (pH_{PCN})

Le pH_{PCN} correspond au pH auquel la charge de surface du solide est globalement nulle. La méthode classique de détermination du pH_{PCN} initialement décrite par Brunelle [11] ayant montré certaines limites dans le cas de ces oxydes mixtes, c'est une méthode basée sur des titrations successives, en absence puis en présence du solide, décrite par Moriwaki et coll. [12], qui a été mise en œuvre. Le pH_{PCN} est alors matérialisé par l'intersection des deux courbes de titrage de la solution de NaOH (0,01 M) et de NaCl (0,1 M) par la solution de HCl (0,1 M) en l'absence puis en présence de 1 g du support étudié (cf chapitre II). Le pH_{PCN} est de 7,7 ; 5,2 ; 5,3 ; 6,9 pour ZrO_2 , $Ce_{0,13}Zr_{0,87}O_2$, $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$, $Ce_{0,13}La_{0,04}Zr_{0,84}O_2$ respectivement (figure V.10).

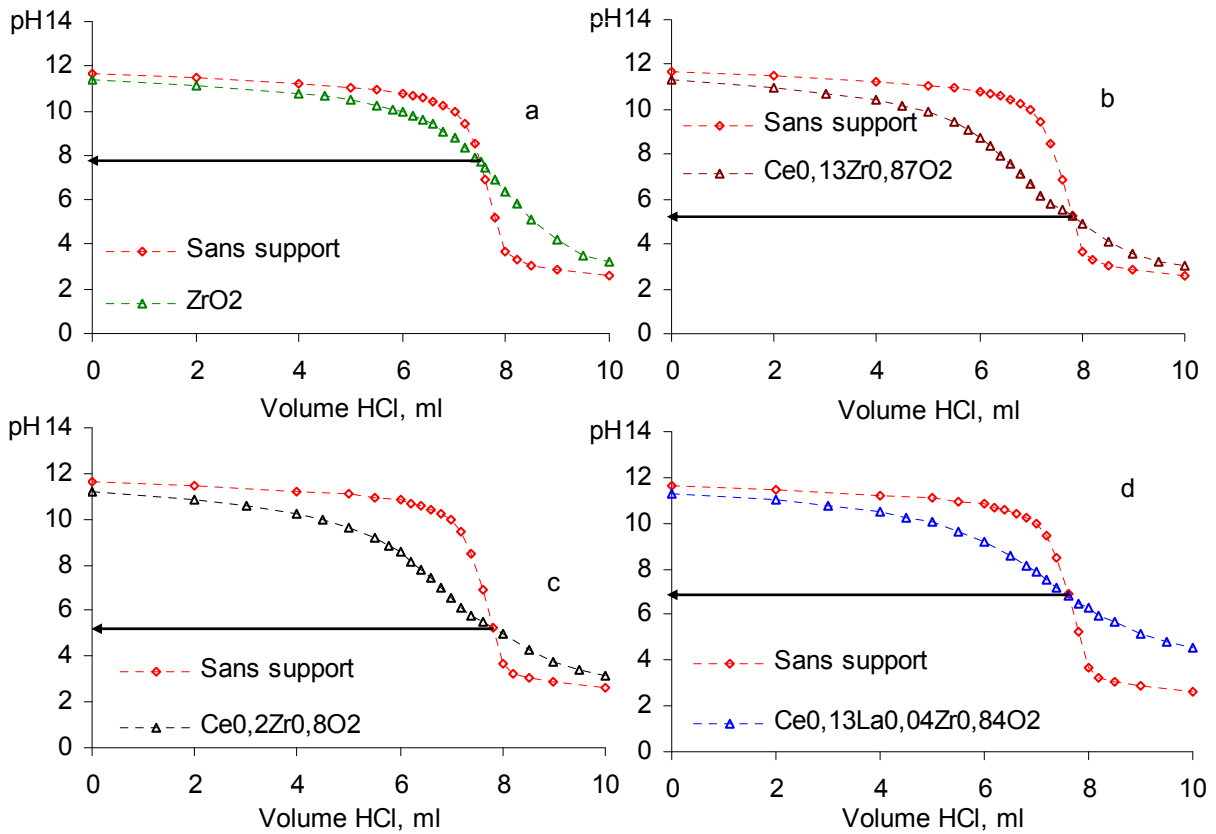


Figure V.10 : Détermination du pH_{PCN} des supports $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$

II.2. Préparation des catalyseurs

Le protocole de préparation est le même pour les quatre supports : 4 g du support sont mis en contact avec une solution aqueuse de $H AuCl_4$ ($6,3 \cdot 10^{-4}$ M) pendant 30 min sous agitation (150 rpm). Ensuite, le pH est ajusté à 12 par ajout d'ammoniaque (25% en poids). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 1 h. Le solide est séparé du surnageant par décantation puis il est lavé 3 fois à l'eau déminéralisée (100 mL g^{-1} solide). Après filtration, le solide est séché sous air à 60°C pendant une nuit puis stocké à 4°C sous Ar en flacon opaque. Il est réduit (300°C , 2 h, montée 2°C min^{-1} , débit d'hydrogène 6 L h^{-1}) juste avant la réaction. La teneur théorique en or est de 3% en poids.

La teneur réelle en or et en chlore résiduel ainsi que le taux de dépôt de l'or sur le support sont donnés dans le tableau V.3. Les surfaces spécifiques des supports sont aussi rappelées dans le même tableau. Le taux de dépôt n'atteint que 77% sur la zircone seule alors qu'il est supérieur à 90% sur les supports mixtes. Il paraît probable que le taux de dépôt soit plus ou moins lié à la surface spécifique des supports. Plus la surface spécifique est grande, plus le

taux de dépôt est élevé. Dans tous les cas, la teneur en chlore résiduel est inférieure à 10 ppm (limite de quantification).

Tableau V.3 : Teneur théorique et réelle en or, taux de dépôt de l'or, teneur en chlore résiduel et surface spécifique des supports pour les catalyseurs Au/Ce_xZr_(1-x)O₂, préparés par DPA

Supports	% Au (théorique)	% Au (réel)	Taux de dépôt (%)	Teneur en Cl (ppm)	Surface spécifique (BET), m ² g ⁻¹
ZrO ₂	3,01	2,32	77	<10	110
Ce _{0,13} Zr _{0,87} O ₂	3,00	2,70	90	<10	151
Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂	3,01	2,87	95	<10	170
Ce _{0,13} La _{0,04} Zr _{0,84} O ₂	3,00	2,98	99	<10	212

II.3. OVHC de l'acide succinique

II.3.1. Supports Ce_xZr_(1-x)O₂

Les quatre supports sont testés dans l'OVHC de l'acide succinique. Les résultats sont présentés sur la figure V.11.

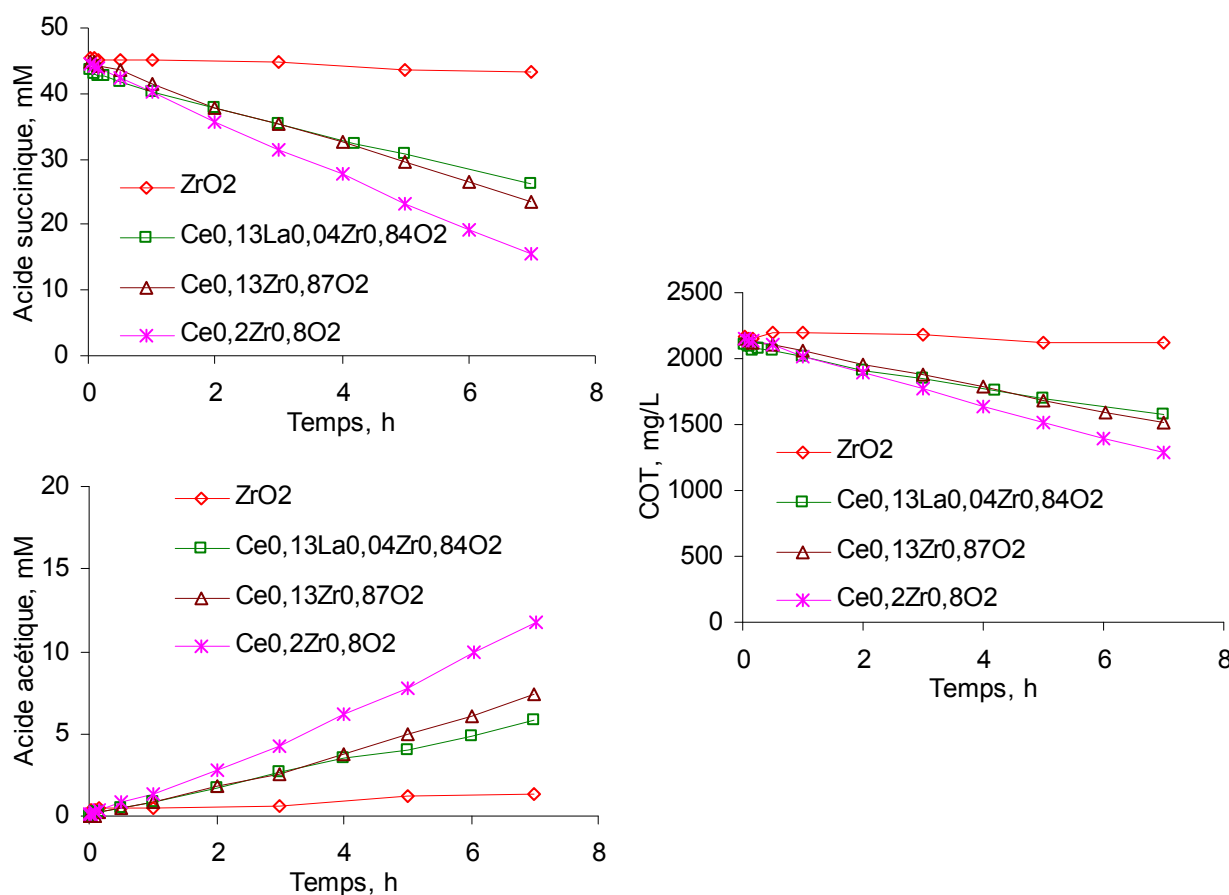


Figure V.11 : OVHC de l'acide succinique sur le support seul (150 mL acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de support)

Nous avons précédemment montré que le support zircone est presque inactif dans les conditions réactionnelles choisies. En revanche, les oxydes mixtes présentent une certaine activité. Après 7 h de réaction, la conversion de l'acide succinique est de 40, 48 et 65% et celle du COT de 25, 29 et 40% sur les supports $\text{Ce}_{0,13}\text{La}_{0,04}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ et $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$, respectivement. Nous avons également vu au chapitre IV que le support CeO_2 HSA5 seul est actif dans l'OVHC de l'acide succinique. La conversion de l'acide succinique atteint 100% dans les mêmes conditions de réaction après 120 min de réaction seulement et en présence de 0,3 g de CeO_2 uniquement. Nous pouvons en conclure que plus la teneur en cérine est élevée, meilleure est l'activité (corrélation linéaire). Par ailleurs, à teneur en cérine comparable, l'ajout de La a un effet négatif sur l'activité.

Enfin, remarquons que la production d'acide acétique est proportionnelle à l'activité du support dans l'OVHC de l'acide succinique.

II.3.2 Catalyseurs Au/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$

Les catalyseurs supportés sur oxydes mixtes ont été testés dans l'oxydation de l'acide succinique. Les résultats sont rassemblés sur la figure V.12.

En présence d'or, la conversion de l'acide succinique est totale après 1,5 h de réaction pour les catalyseurs 3%Au/ $\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ et 3%Au/ $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ et après environ 3 h dans le cas de 3%Au/ $\text{Ce}_{0,13}\text{La}_{0,04}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$. Ces catalyseurs sont très nettement plus actifs que le catalyseur 3%Au/ ZrO_2 qui ne permet pas d'atteindre une conversion totale du substrat même après 7,5 h de réaction (60% seulement). L'acide acétique formé intermédiairement est à son tour oxydé dès la disparition totale de l'acide succinique du mélange réactionnel. La conversion du COT est presque totale après 7 h de réaction sur les catalyseurs 3%Au/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ alors qu'elle n'atteint que 51% sur le catalyseur 3%Au/ ZrO_2 après 7,5 h de réaction.

L'utilisation des supports mixtes conduit donc à des gains importants de performances par rapport au support ZrO_2 .

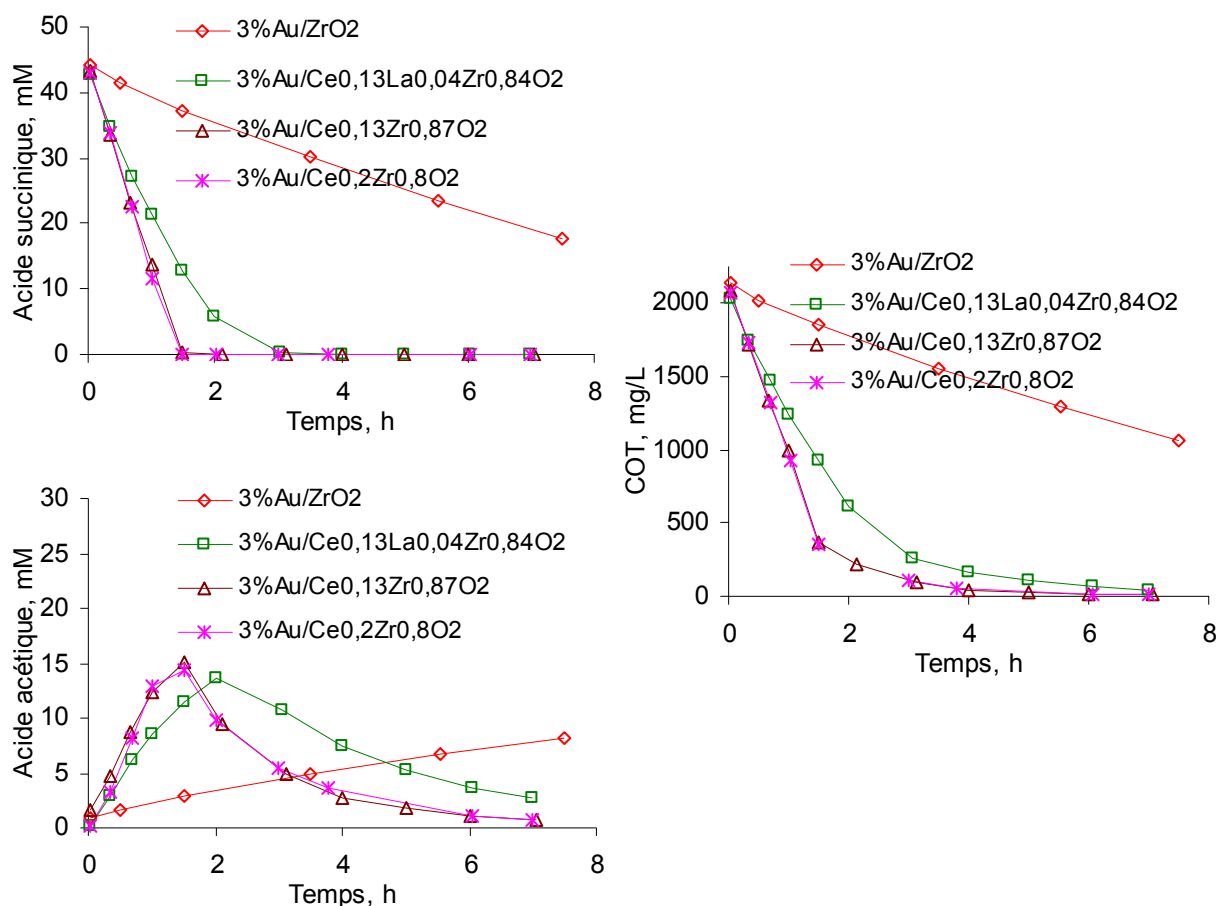


Figure V.12 : OVHC de l'acide succinique en présence des catalyseurs Au/Ce_xZr_(1-x)O₂ (150 mL acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

II.4. OVHC de l'acide acétique

II.4.1 Supports Ce_xZr_(1-x)O₂

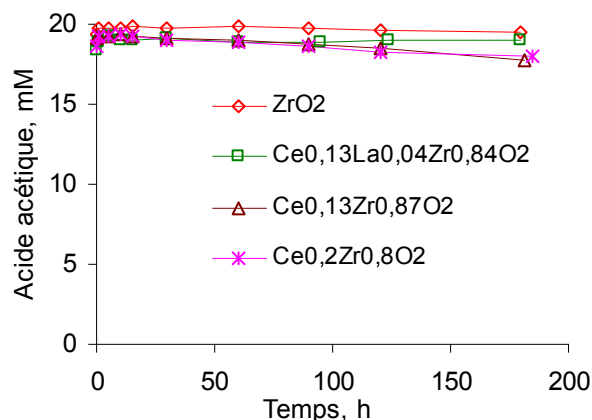


Figure V.13 : OVHC de l'acide acétique en présence des supports Ce_xZr_(1-x)O₂ seuls (150 mL acide acétique 1,2 g L⁻¹ 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de support)

Les résultats présentés sur la figure V.13 montrent que les supports $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ sont presque inactifs dans l'OVHC de l'acide acétique (20 mM) dans les conditions réactionnelles choisies. La conversion maximale observée est de 8% dans le cas de $Ce_{0,13}Zr_{0,87}O_2$.

II.4.2. Catalyseurs Au/ $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$

Le comportement des catalyseurs or supportés sur oxydes mixtes dans l'OVHC de l'acide acétique est différent de celui observé dans l'oxydation de l'acide succinique. Les quatre catalyseurs montrent en effet des activités catalytiques assez similaires. Les conversions de l'acide acétique sont de 97, 95, 96 et 92% sur les catalyseurs 3%Au/ ZrO_2 , 3%Au/ $Ce_{0,13}Zr_{0,87}O_2$, 3%Au/ $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$ et 3%Au/ $Ce_{0,13}La_{0,04}Zr_{0,84}O_2$, respectivement. En tenant compte de la teneur réelle en or, les vitesses initiales de conversion de l'acide acétique ($\text{mole}_{\text{acide acétique}} \text{mole}_{\text{Au}}^{-1} \text{h}^{-1}$) sont de 59, 64, 58 et 55 sur les catalyseurs 3%Au/ ZrO_2 , 3%Au/ $Ce_{0,13}Zr_{0,87}O_2$, 3%Au/ $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$ et 3%Au/ $Ce_{0,13}La_{0,04}Zr_{0,84}O_2$, respectivement. Le catalyseur Au/ ZrO_2 est cette fois aussi actif que les catalyseurs Au/ $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$. Le dopage par le La conduit à une très légère baisse de l'activité du catalyseur.

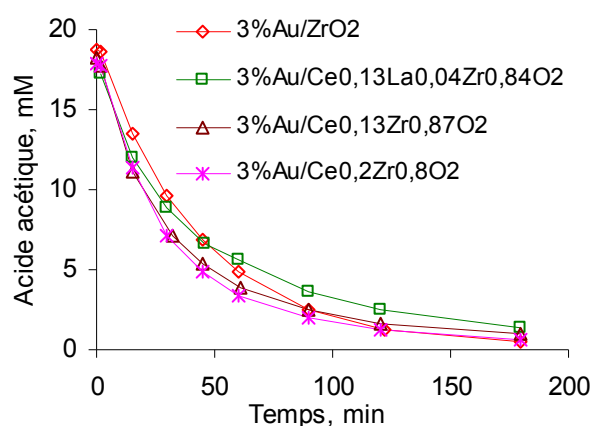


Figure V.14 : OVHC de l'acide acétique en présence des catalyseurs Au/ $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ (150 mL acide acétique $1,2 \text{ g L}^{-1}$, 190°C , 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

La vitesse initiale de disparition de l'acide acétique sur le catalyseur 3%Au/ CeO_2 HSA5, préparé par la méthode DPA dans les conditions optimales, est de l'ordre de $120 \text{ mole}_{\text{acide acétique}} \text{mole}_{\text{Au}}^{-1} \text{h}^{-1}$ (chapitre IV, tableau IV.3), c'est-à-dire nettement supérieure à celles obtenues avec les catalyseurs Au/ $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ dans les mêmes conditions réactionnelles ($45\text{--}60 \text{ mole}_{\text{acide acétique}} \text{mole}_{\text{Au}}^{-1} \text{h}^{-1}$). Notons toutefois que les conditions de préparation des catalyseurs Au/ $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ n'ont pas été optimisées. Il est notamment possible que la

distribution en taille des nanoparticules d'or sur ces différents supports ne soit pas comparable. L'utilisation des oxydes mixtes n'a donc pas permis de gain d'activité catalytique par rapport aux simples supports ZrO_2 et CeO_2 .

II.5. Stabilité du catalyseur 3%Au/Ce_{0,13}La_{0,04}Zr_{0,84}O₂

La stabilité de ce catalyseur dans les conditions de l'OVHC de l'acide acétique a été étudiée. Le catalyseur issu du premier test est récupéré, lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée puis séché avant chaque recyclage. Le tableau V.4 rassemble les valeurs de la vitesse initiale de disparition de l'acide acétique ($\text{mole}_{\text{acide acétique}} \text{ mole}_{\text{Au}}^{-1} \text{ h}^{-1}$), de la conversion du COT après 3 h de réaction et de la surface spécifique avant/après chaque test sur le catalyseur frais et les catalyseurs recyclés une et deux fois.

Nous confirmons que le dopage de l'oxyde mixte par le La permet de stabiliser le support, même en conditions hydrothermales. La surface spécifique baisse de 210 à 186 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ après le premier test mais n'évolue plus au cours des recyclages successifs. Toutefois, bien que le support soit stable, la vitesse initiale et la conversion baissent au fur et à mesure des essais. La baisse au deuxième recyclage est moins importante par rapport au premier recyclage.

Tableau V.4 : Etude de la stabilité du catalyseur 3%Au/Ce_{0,13}La_{0,04}Zr_{0,84}O₂ dans l'OVHC de l'acide acétique (150 mL acide acétique 1,2 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,3 g de catalyseur)

Réaction	$v_{i\text{-substrat}}$ ($\text{mole}_{\text{acide acétique}} \text{ mole}_{\text{Au}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	Conversion du COT après 3 h (%)	Surface BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) (avant/après test)
Premier test	58	86	210/186
Premier recyclage	30	67	186/187
Deuxième recyclage	24	63	187/187

III. Conclusions

Les catalyseurs Au/Ce_xZr_(1-x)O₂ ont été préparés par DPA.

Dans le cas des catalyseurs Au/ZrO₂ Mel, le pH optimal de préparation est de 11. On observe que plus le pH est basique, plus la teneur en chlore résiduel est faible, plus les particules d'or sont petites et plus les activités catalytiques sont élevées. Le taux de dépôt de l'or ne dépend pas dans ce cas du pH de préparation (~85%). Par ailleurs, plus la concentration initiale en HAuCl₄ est faible, plus le taux de dépôt et la teneur en chlore résiduel sont faibles. Les faibles concentrations en précurseur favorisent la dispersion des particules d'or et conduisent à des

catalyseurs plus actifs en OVHC. L'activité des catalyseurs Au/ZrO₂ Mel dans l'oxydation de l'acide succinique est voisine de celle des catalyseurs Au/TiO₂ P25.

Dans le cas des supports mixtes, le taux de dépôt de l'or est supérieur à 90%. Par ailleurs, il semble qu'il existe une relation entre le taux de dépôt et la surface spécifique du support. Plus la surface spécifique est importante, plus le taux de dépôt est élevé.

L'activité de ces supports seuls dans l'OVHC de l'acide succinique augmente avec la teneur en cérium. L'ajout d'or améliore considérablement l'activité : 3%Au/ZrO₂ < 3%Au/Ce_{0,13}La_{0,04}Zr_{0,84}O₂ < Au/Ce_{0,13}Zr_{0,87}O₂ ~ Au/Ce_{0,2}Zr_{0,8}O₂.

Dans l'OVHC de l'acide acétique, ces supports sont quasi inactifs. L'activité des catalyseurs Au/Ce_xZr_(1-x)O₂ est comparable, quelle que soit la composition de l'oxyde et plus faible que celle du catalyseur Au/CeO₂ HSA5 dans les mêmes conditions de réaction.

Bien que la stabilité des supports mixtes puisse être efficacement améliorée par l'introduction de lanthane, la désactivation du catalyseur dans les conditions de la réaction ne peut être empêchée.

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] J. Li, J. Chen, W. Song, J. Liu, W. Shen, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 321–329
- [2] S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, H. Herschbach, A. Van Dorselaer, E. Leize, *Applied Catalysis A: General* 298 (2006) 203–210
- [3] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Applied Catalysis A General* 267 (2004) 191–201
- [4] G. Colón, F. Valdivieso, M. Pijolat, R. T. Baker, J. J. Calvino, S. Bernal, *Catalysis Today* 50 (1999) 271–284
- [5] F. Dong, A. Suda, T. Tanabe, Y. Nagai, H. Sobukawa, H. Shinjoh, M. Sugiura, C. Descorme, D. Duprez, *Catalysis Today* 93–95 (2004) 827–832
- [6] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, *Catalysis Today* 73 (2002) 233–238
- [7] Y. Madier, C. Descorme, A. M. Le Govic, D. Duprez, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 10999–11006
- [8] N. Li, C. Descorme, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007) 92–100
- [9] L. Kundakovic et M. Flytzani-Stephanopoulos, *Journal of Catalysis* 179 (1998) 203–221
- [10] D. G. Lamas, R. O. Fuentes, I. O. Fábregas, M. E. Fernández de Rapp, G. E. Lascalea, J. R. Casanova, N. E. Walsøe de Recaa and A. F. Craievich, *J. Applied Cryst.* 38 (2005) 867-873
- [11] J. P. Brunelle, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 1211-1229
- [12] H. Moriwaki, Y. Yoshikawa and T. Morimoto, *Langmuir* 6 (1990) 847-850

**CHAPITRE VI : Catalyseurs bimétalliques Au-Ru
supportés sur oxyde de titane**

La préparation de catalyseurs bimétalliques est l'autre solution envisagée afin de stabiliser les nanoparticules d'or par un effet d'alliage entre l'or et un second métal. C'est le ruthénium que nous avons choisi comme deuxième métal. Il est en effet rapporté dans la bibliographie que les catalyseurs ruthénium sont actifs dans l'OVHC des composés aromatiques, aliphatiques et même des effluents réels [1, 2, 3, 4]. Ces catalyseurs sont parfaitement stables dans les conditions de réaction. Lorsque désactivation il y a, celle-ci est limitée et attribuable à une réoxydation partielle de la surface des particules de Ru et non pas à un frittage des nanoparticules. Ainsi, ces catalyseurs recouvrent leur activité initiale après une simple réduction sous H₂ [5]. Notre but a donc été de former des nanoparticules bimétalliques Au-Ru dans lesquelles l'or serait mieux stabilisé. Un effet de synergie entre les deux métaux a également été recherché dans l'espoir d'améliorer simultanément les performances des catalyseurs à l'or.

I. Influence de la méthode de préparation

La teneur en or est toujours fixée à 3% et la teneur en ruthénium est de 0,1% (en poids). Le support utilisé est l'oxyde de titane TiO₂ P25. La préparation des catalyseurs bimétalliques Au-Ru/TiO₂ peut être réalisée de différentes façons :

- Méthode 1 : Le catalyseur parent Au/TiO₂ (précurseur : HAuCl₄) est préparé par DPA. Le solide obtenu, après séchage, est utilisé directement pour le dépôt de 0,1%Ru (RuNO(NO₃)₃) par imprégnation à sec.
- Méthode 2 : Le catalyseur parent Au/TiO₂ préparé par DPA est séché puis calciné à 300°C avant le dépôt du Ru (RuNO(NO₃)₃) par imprégnation à sec.
- Méthode 3 : Une solution aqueuse contenant les deux précurseurs HAuCl₄ et RuCl₃ est préparée. Le catalyseur Au-Ru/TiO₂ P25 est alors préparé en une seule étape suivant la méthode DPA.
- Méthode 4 : Le catalyseur parent 0,1%Ru/TiO₂ P25 est préparé par imprégnation à sec (RuNO(NO₃)₃) puis réduit à 300°C. Ce catalyseur parent est ensuite utilisé pour le dépôt de l'or par DPA (HAuCl₄).

Le dépôt du ruthénium sur le support TiO₂ P25 a déjà été largement optimisé au laboratoire. L'imprégnation à sec permet d'obtenir des particules de Ru bien dispersées et également réparties à la surface du support [6]. De plus, cette méthode permet de s'assurer du pourcentage de Ru déposé qui ne peut pas être déterminé à posteriori par analyse élémentaire

du fait de la formation d'un oxyde de ruthénium non soluble au cours de l'attaque acide nécessaire à la mise en solution du catalyseur.

Les solides issus de ces préparations sont réduits sous H₂ à 300°C pendant 2 h (montée 1°C min⁻¹) puis passivés sous 1%O₂/N₂ à température ambiante pendant 30 min avant test. Les performances de ces catalyseurs ont été évaluées dans l'OVHC de l'acide succinique et du phénol. Des études précédemment réalisées dans notre équipe ont effectivement montré que les catalyseurs or sont en général peu actifs dans l'OVHC des composés phénoliques (résultats non publiés). Nous avons donc souhaité voir si l'activité du catalyseur bimétallique Au-Ru/TiO₂ est améliorée vis-à-vis de cette molécule.

Les conditions réactionnelles sont les suivantes :

Volume de solution	: 150 mL
Substrats	: Acide succinique, 42,3 mM (5 g L ⁻¹) : Phénol, 22 mM (2,07 g L ⁻¹)
Température	: 190°C (acide succinique) ou 140°C (phénol)
Pression totale	: 50 bar
Masse de catalyseur	: 0,5 g
Vitesse d'agitation	: 1200 tours min ⁻¹

I.1. OVHC de l'acide succinique

La figure VI.1 présente l'évolution de la concentration en acide succinique en fonction du temps en présence des catalyseurs mono- et bimétalliques Au-Ru supportés sur TiO₂ P25.

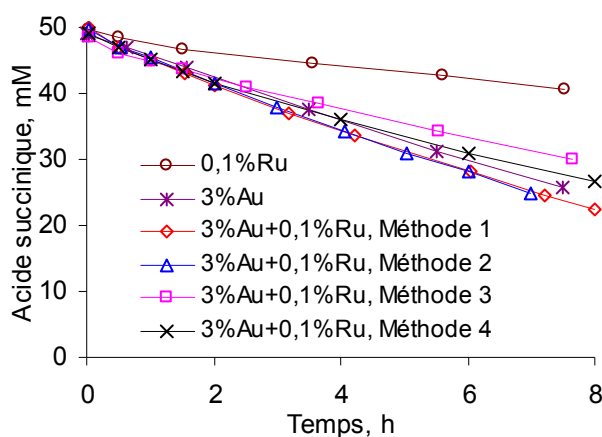


Figure VI.1 : Catalyseurs mono- et bimétalliques à base d'or et de ruthénium supportés sur TiO₂ P25 dans l'OVHC de l'acide succinique (150 mL acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

Le catalyseur 0,1%Ru/TiO₂ P25, très faiblement chargé en métal, présente l'activité la plus faible.

Les catalyseurs bimétalliques Au-Ru préparés suivant les méthodes 1 et 2 ont une activité similaire, légèrement supérieure à celle du catalyseur monométallique 3%Au/TiO₂ P25. Ces trois catalyseurs ont une même teneur en or (2,63%) mais les catalyseurs bimétalliques contiennent en plus 0,1% de Ru qui leur confèrent une activité légèrement supérieure. A l'inverse, les catalyseurs bimétalliques préparés suivant les méthodes 3 et 4 sont légèrement moins actifs que le catalyseur monométallique 3%Au/TiO₂ P25. Ces moindres performances s'expliquent notamment par le fait que le catalyseur préparé suivant la méthode 3 ne contient que 2,13%Au et que le catalyseur préparé suivant la méthode 4 ne contient que 2,31%Au contre 2,63% pour les deux catalyseurs préparés suivant les méthodes 1 et 2.

Après réaction, les catalyseurs sont récupérés, lavés à l'eau et séchés. L'analyse de la teneur en COT sur le solide montre qu'il n'y a que très peu de carbone organique restant adsorbé sur ces catalyseurs à l'issue de la réaction : moins de 0,2% en poids.

Si l'on considère pour un calcul rapide que les catalyseurs contiennent 3% d'or et 0,1% de ruthénium, le nombre de mole de métal (Au+Ru) dans 0,5 g de catalyseur est égal à $8,1 \times 10^{-5}$ M. Or le nombre de mole de carbone organique adsorbé sur le catalyseur à l'issue de l'OVHC est au maximum de $8,3 \times 10^{-5}$ M (0,2% pds). L'ensemble des sites métalliques pourrait être totalement pollué par des espèces carbonées ce qui pourrait expliquer leur désactivation en cours de réaction.

I.2. OVHC du phénol

L'OVHC du phénol a été réalisée à température plus basse, à savoir 140°C. En l'absence de catalyseur, la conversion du phénol est inférieure à 4% après 7 h de réaction. Les résultats obtenus (figure VI.2) font apparaître les mêmes tendances que précédemment. Les catalyseurs bimétalliques préparés suivant les méthodes 1 et 2 sont les plus actifs. Le catalyseur bimétallique préparé suivant la méthode 3 est moins actif que le catalyseur monométallique 3%Au/TiO₂ P25. Le catalyseur 0,1%Ru/TiO₂ P25 est le moins actif.

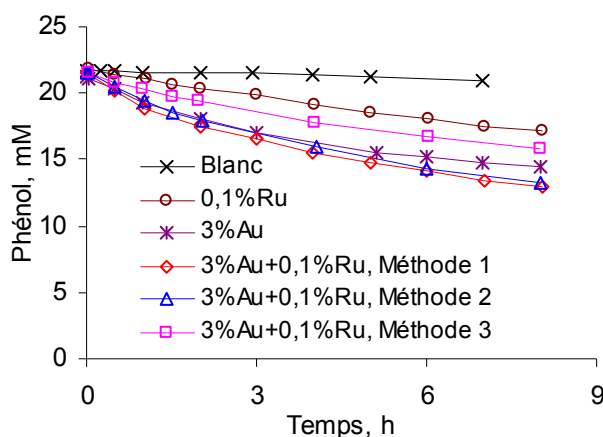


Figure VI.2 : OVHC du phénol sur catalyseurs mono- et bimétalliques à base d'or et de ruthénium supportés sur TiO₂ P25 (150 mL de phénol 2,07 g L⁻¹, 140°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

Les catalyseurs récupérés après test sont lavés à l'eau et séchés avant de mesurer la teneur en carbone organique sur le solide. Contrairement à ce que nous avons vu dans l'OVHC de l'acide succinique, les catalyseurs usés, après l'OVHC du phénol contiennent des quantités importantes de carbone organique. Le pourcentage du carbone organique sur le solide varie de 3,8% (en poids) sur 0,1%Ru/TiO₂ à environ 10% sur les autres catalyseurs. Ainsi, plus de 50% du carbone organique disparu de la solution reste simplement adsorbé à la surface du catalyseur usé (tableau VI.1). Cette fraction du carbone organique adsorbé n'a donc pas été effectivement minéralisée.

Tableau VI.1 : Analyse COT sur les catalyseurs monométalliques ou bimétalliques à base d'or et de ruthénium supportés sur le TiO₂ P25 après l'OVHC du phénol

Catalyseur	0,1%Ru	3%Au	3%Au+0,1%Ru Méthode 1	3%Au+0,1%Ru Méthode 2	3%Au+0,1%Ru Méthode 3
Conversion					
apparente à 8 h	23	35	42	40	29
(%)					
C disparu de la					
solution, (mg)	56	85	100	96	70
C resté sur le					
catalyseur,	19	42	48	58	44
(mg)					

Le catalyseur Au/TiO₂ est actif dans l'oxydation du phénol. L'ajout d'une faible quantité de Ru n'améliore que légèrement la conversion du COT dans la phase liquide après 8h de réaction : 42% vs 35% sur Au/TiO₂. Toutefois, plus de la moitié du carbone organique « converti » est tout simplement adsorbé sur le catalyseur. Ainsi, la conversion réelle du phénol reste très faible. Cela confirme les résultats obtenus précédemment dans notre groupe. Sur la base de ces résultats, nous avons retenu la méthode 1 pour la préparation des catalyseurs bimétalliques Au-Ru pour l'étude de stabilité qui suit.

II. Stabilité du catalyseur bimétallique dans l'OVHC de l'acide succinique

Deux catalyseurs bimétalliques Au-Ru/TiO₂ P25 ont été préparés selon la méthode 1 décrite précédemment. Le catalyseur parent 3%Au/TiO₂ P25 est tout d'abord préparé par DPA dans les conditions optimales de préparation décrites au chapitre III (pH 11, [HAuCl₄]₀=6.10⁻⁴ M). Les teneurs en or et en chlore résiduel sont de 2,52% et 31 ppm, respectivement. Le solide après un simple séchage est utilisé pour le dépôt de 0,1% de ruthénium par imprégnation à sec (Ru(NO)(NO₃)₃).

Une deuxième préparation du catalyseur parent 3%Au/TiO₂ P25 a été effectuée, pour juger notamment de la reproductibilité de la préparation. On obtient un catalyseur contenant 2,46% d'or et 49 ppm du chlore : la préparation est donc bien reproductible. Ce catalyseur parent est ensuite utilisé pour le dépôt de 1% de ruthénium par imprégnation à sec (Ru(NO)(NO₃)₃). Avant test, ces catalyseurs sont réduits sous H₂ à 300°C et passivés sous 1%O₂/N₂ à température ambiante.

La figure VI.3 présente les résultats obtenus sur les catalyseurs 3%Au/TiO₂ P25 et 3%Au-0,1%Ru/TiO₂ P25, frais et recyclés.

Sur un temps de réaction long (environ 30 h), l'ajout d'une faible quantité de ruthénium (0,1%) n'a donc aucun effet tant au niveau de l'activité que de la stabilité. Le catalyseur bimétallique Au-Ru se désactive au moins autant que le catalyseur monométallique Au.

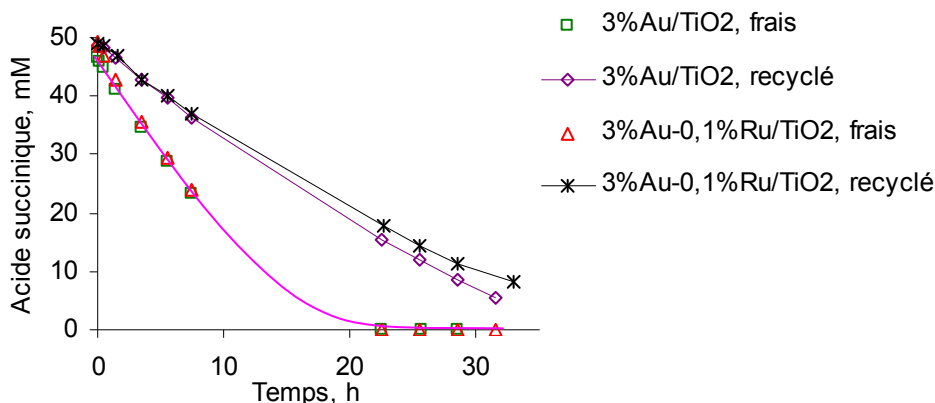


Figure VI.3 : Stabilité des catalyseurs monométallique 3%Au/TiO₂ P25 et bimétallique 3%Au-0,1%Ru/TiO₂ P25 dans l'OVHC de l'acide succinique (150 mL d'acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur)

La figure VI.4 présente les résultats obtenus avec 3%Ru/TiO₂ P25 ou 3%Au-1%Ru/TiO₂ P25.

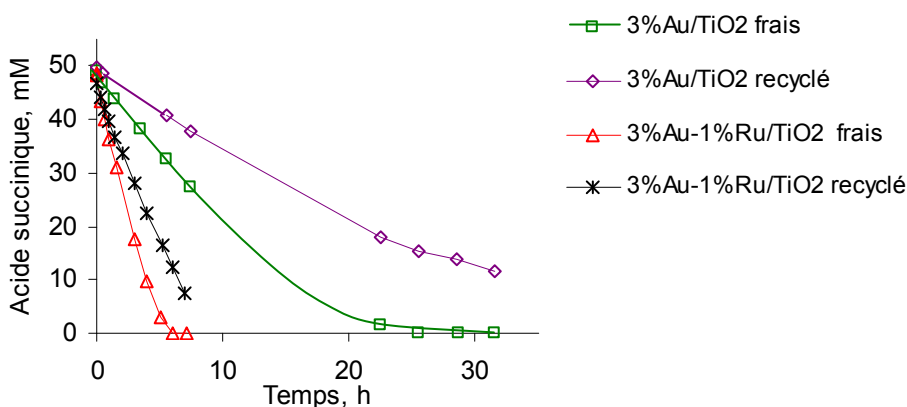


Figure VI.4 : Stabilité des catalyseurs monométallique 3%Au/TiO₂ P25 et bimétallique 3%Au-1%Ru/TiO₂ P25 dans l'OVHC de l'acide succinique (150 mL d'acide succinique 5 g L⁻¹, 190°C, 50 bar de pression totale, 0,5 g de catalyseur frais et 0,47 g de catalyseur recyclé)

L'activité du catalyseur bimétallique 3%Au-1%Ru/TiO₂ P25 est cette fois nettement plus élevée que celle du catalyseur monométallique 3%Au/TiO₂ P25 du fait de la teneur plus importante en ruthénium (1% en poids).

Dans le cas du catalyseur Au/TiO₂, la désactivation au recyclage est importante. La vitesse initiale de disparition de l'acide succinique ($\text{mole}_{\text{acide succinique}} \text{ mole}_{\text{Au}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) passe ainsi de 8,9 à 3,3 et la conversion de l'acide succinique après 7,5 h de réaction passe de 50 à 25% sur le catalyseur frais et recyclé, respectivement.

Sur le catalyseur bimétallique 3%Au-1%Ru/TiO₂, la désactivation au recyclage est moins importante. La vitesse initiale de disparition de l'acide succinique ($\text{mM}_{\text{acide succinique}} \text{g}_{\text{cata}}^{-1} \text{h}^{-1}$) baisse de 3,9 à 2,3 au recyclage. Notons toutefois que le temps de réaction dans ce cas est trois fois plus court.

Dans une étude précédemment réalisée au laboratoire dans l'OVHC de l'acide succinique sur un catalyseur 3%Ru/TiO₂ P25, il a été déterminé que la vitesse initiale de disparition de l'acide succinique est de $28 \text{ mole}_{\text{acide succinique}} \text{ mole}_{\text{Ru}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ [7]. Ainsi en tenant compte (i) des vitesses initiales ($\text{mole}_{\text{acide succinique}} \text{ mole}_{\text{m\u00e9tal}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) mesurées sur chacun des catalyseurs monom\u00e9talliques : 8,9 pour Au/TiO₂ et 28 pour Ru/TiO₂, et (ii) de la teneur r\u00e9elle des deux m\u00e9taux, la vitesse initiale mesur\u00e9e sur le catalyseur bim\u00e9tallique 3%Au-1%Ru/TiO₂ P25 appara\u00eet comme la simple somme des activit\u00e9s des catalyseurs monom\u00e9talliques parents. Aucun effet de synergie n'est donc observ\u00e9. Cela tenterait \u00e0 indiquer que nous n'avons pas effectivement pr\u00e9par\u00e9 de catalyseurs bim\u00e9talliques.

Dans la bibliographie, plusieurs \u00e9tudes portent sur les catalyseurs bim\u00e9talliques Au-Ru. Conte et coll. ont montr\u00e9 qu'un catalyseur bim\u00e9tallique Ru-Au/C a les m\u00eames performances (activit\u00e9 et s\u00e9lectivit\u00e9) que le catalyseur monom\u00e9tallique 1%Au/C dans l'hydrochlorination de l'ac\u00e9tyl\u00e8ne [8]. Cela s'expliquerait selon ces auteurs par l'insolubilit\u00e9 du ruth\u00e9nium dans l'or et vice-versa [9].

Maris et coll. ont ajout\u00e9 de l'or (0,85% poids) \u00e0 un catalyseur 5%Ru/C. Par diff\u00e9rentes m\u00e9thodes de caract\u00e9risation (MET, EDX, EXAFS, chimisorption d'hydrog\u00e8ne ...), ils ont pu prouver que l'or a \u00e9t\u00e9 d\u00e9pos\u00e9 sur les particules de Ru et que la surface du Ru a \u00e9t\u00e9 modifi\u00e9e. Les catalyseurs ont ensuite \u00e9t\u00e9 test\u00e9s dans l'hydrog\u00e9nolyse du glyc\u00e9rol en phase liquide \u00e0 200\u00b0C et sous 40 bar de pression totale [10]. Le catalyseur bim\u00e9tallique est moins actif que le catalyseur monom\u00e9tallique Ru/C. Ceci s'explique par le fait que l'or est totalement inactif dans cette r\u00e9action dans les conditions choisies. Par ailleurs, les auteurs notent que les catalyseurs bim\u00e9talliques ne sont pas stables. Au cours de la r\u00e9action, l'or migre loin de la surface du Ru et s'agglom\u00e8re sur le support.

Venugopal et coll. ont compar\u00e9 la conversion de CO dans la r\u00e9action de d\u00e9placement du gaz \u00e0 l'eau (water gas shift) sur 3 catalyseurs : 3%Au/Fe₂O₃, 3%Ru/Fe₂O₃ et 3%Au-3%Ru/Fe₂O₃. La conversion sur le catalyseur bim\u00e9tallique n'est que tr\u00e8s l\u00e9g\u00e8rement sup\u00e9rieure \u00e0 la somme des conversions sur les deux catalyseurs monom\u00e9talliques pris s\u00e9par\u00e9ment. La baisse de surface sp\u00e9cifique est moins importante sur le catalyseur bim\u00e9tallique que sur les catalyseurs monom\u00e9talliques. Les caract\u00e9risations par MET mettent en \u00e9vidence un frittage des particules sur les catalyseurs us\u00e9s [11].

A l'inverse, Chang et coll. font état d'un effet de synergie dans le cas du catalyseur Au-Ru/Fe₂O₃ pour la production d'hydrogène par oxydation partielle du méthanol. Pour expliquer cet effet les auteurs proposent qu'il existe de fortes interactions métal-métal et métal-support [12].

Nos résultats sont en d'accord avec la plupart des données bibliographiques, qui ont montré qu'il est impossible de préparer de vrais catalyseurs bimétalliques Au-Ru. Il n'est pas possible de former une solution solide Au-Ru à une température inférieure à 400°C [9].

III. Conclusions

Le dépôt de Ru par imprégnation à sec d'un précurseur non chloré (RuNO(NO₃)₃) sur un catalyseur parent Au/TiO₂ préparé par DPA est la méthode la plus appropriée pour préparer le catalyseur Ru-Au/TiO₂.

Lorsque la teneur en Ru est faible (0,1% en poids), le catalyseur bimétallique ne montre aucune supériorité tant en terme d'activité que de stabilité par rapport au catalyseur monométallique Au/TiO₂.

Le catalyseur 3%Au-1%Ru/TiO₂ est nettement plus actif que le catalyseur 3%Au/TiO₂. Toutefois, l'activité du catalyseur bimétallique n'est qu'une combinaison linéaire de l'activité de l'or et du ruthénium pris séparément. Aucun effet de synergie n'a pu être mis en évidence.

Références bibliographiques du chapitre VI

- [1] L. Oliviero, J. Barbier Jr., D. Duprez, H. Wahyu, J. W. Ponton, I. S. Metcalfe, D. Mantzavinos, *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2001) 1–12
- [2] J-C. Béziat, M. Besson, P. Gallezot, S. Durécu, *Journal of Catalysis* 182 (1999) 129–135
- [3] N. Li, C. Descorme, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007) 92–100
- [4] A. Pintar, M. Besson, P. Gallezot, *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) 275–290
- [5] D. Pham Minh, P. Gallezot, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 75 (2007) 71–77
- [6] D. Pham Minh, G. Aubert, P. Gallezot, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 236–246
- [7] N. Perkas, D. Pham Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 59 (2005) 121–130
- [8] M. Conte, A. F. Carley, G. Attard, A. A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Journal of Catalysis* 257 (2008) 190–198
- [9] H. Okamoto and T. B. Massaiski, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5 (1984) 388-390
- [10] E. P. Maris, W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis, *Journal of Catalysis* 251 (2007) 281–294
- [11] A. Venugopal, J. Aluha, D. Mogano, M. S. Scurrrell, *Applied Catalysis A: General* 245 (2003) 149–158
- [12] F-W. Chang, L. S. Roselin, T-C. Ou, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 147–155

Conclusions générales

Dans cette étude, nous nous sommes particulièrement concentrés sur la synthèse de catalyseurs à base d'or supportés sur oxydes métalliques par dépôt-précipitation, en utilisant différents agents de précipitation: l'hydroxyde de sodium (DP NaOH), l'urée (DPU) ou l'ammoniaque (DPA). Les préparations ont été réalisées à partir du précurseur d'or HAuCl₄. Les supports utilisés sont des oxydes commerciaux tels que : TiO₂ P25, CeO₂ HSA 5, ZrO₂ Mel, Ce_xZr_(1-x)O₂ Mel.

Notons en préambule que la voie DP NaOH a été très rapidement abandonnée du fait de son efficacité médiocre, notamment en terme de taux de dépôt qui sont notablement plus faibles que ceux constatés par DPU ou DPA.

Pour ce qui est de la méthode DPU (Au/TiO₂ P25), le temps de maturation est un paramètre important puisqu'il conditionne le pH de la préparation au fur et à mesure de la décomposition de l'urée. Un temps de maturation supérieur à 2 h est nécessaire afin d'atteindre un pH suffisamment basique, de s'assurer de l'élimination efficace du chlore résiduel et d'obtenir de petites particules d'or (<5 nm), également réparties à la surface du support. Le taux de dépôt de l'or est élevé (>90%) et ne dépend pas du temps de maturation.

La méthode DPA est tout aussi efficace pour l'obtention de particules d'or bien dispersées à l'échelle nanométrique et réparties de façon homogène à la surface du support (Au/TiO₂ et Au/ZrO₂). Le pH est le paramètre de préparation le plus influant, surtout dans le cas des supports ZrO₂ et CeO₂ (figure I).

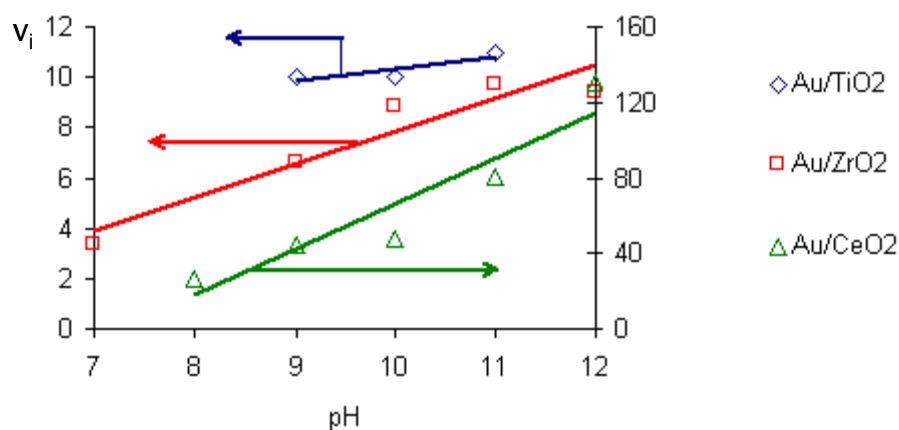


Figure I : Influence du pH sur les performances des catalyseurs Au/TiO₂, Au/ZrO₂ (dans l'OVHC de l'acide succinique) et Au/CeO₂ (dans l'OVHC de l'acide acétique) préparés par DPA, v_i : $\text{mole}_{\text{acide succinique}} \text{ h}^{-1} \text{ mole}_{\text{Au}}^{-1}$ ou $\text{mole}_{\text{acide acétique}} \text{ h}^{-1} \text{ mole}_{\text{Au}}^{-1}$

L'influence du pH sur Au/ZrO₂ et Au/CeO₂ est plus importante que sur Au/TiO₂.

La combinaison d'un pH basique et d'une concentration en précurseur d'or faible favorise la formation de petites particules d'or, au détriment toutefois du taux de dépôt.

Les catalyseurs ont été testés dans l'Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC) des molécules modèles tels que l'acide succinique, l'acide acétique ou le phénol.

Les catalyseurs Au/TiO₂ P25 faisant apparaître des particules d'or ayant un diamètre de l'ordre de 3-4 nm sont actifs dans l'OVHC de l'acide succinique. Le produit intermédiaire très largement majoritaire est l'acide acétique. La vitesse initiale de disparition de l'acide succinique est de l'ordre de 10 mole_{acide succinique} mole_{Au}⁻¹ h⁻¹, ce qui est du même ordre de grandeur que les vitesses initiales mesurées sur les catalyseurs Pt/TiO₂ (6-16 mole_{acide succinique} mole_{Pt}⁻¹ h⁻¹) mais toutefois plus faible par rapport aux catalyseurs Ru/TiO₂ (28 mole_{acide succinique} mole_{Ru}⁻¹ h⁻¹) [1]

Les catalyseurs Au/CeO₂ ont été préparés à la fois par DPA à l'IRCELYON et par DPU au Laboratoire de Réactivité de Surface à Paris à partir du même support commercial CeO₂ HSA 5. Ce support étant actif dans l'OVHC de l'acide succinique, mais presque inactif dans l'OVHC de l'acide acétique, les catalyseurs Au/CeO₂ ont été directement testés dans l'OVHC de l'acide acétique afin de s'affranchir de la contribution du support.

Une étude XPS des catalyseurs Au/CeO₂ préparés par DPU a permis de révéler l'influence de la nature du prétraitement sur l'état d'oxydation de l'or et ce en fonction de la teneur en or. Pour les catalyseurs 1%Au/CeO₂, la calcination sous air n'a aucun effet sur la distribution des états d'oxydation des espèces or par rapport à l'échantillon fraîchement préparé et simplement séché. A l'inverse, dans le cas des catalyseurs 4%Au/CeO₂, la calcination permet de réduire environ deux tiers des espèces or oxydées (Au³⁺) en or métallique (Au⁰). Dans le cas du prétraitement sous hydrogène, on obtient systématiquement l'or sous sa forme réduite, quelle que soit la teneur en or. En combinant ces informations et les résultats de réactivité, il apparaît que l'espèce la plus active dans l'oxydation en voie humide de l'acide acétique est l'or métallique (Au⁰).

Les catalyseurs 3%Au/CeO₂ préparés par DPA ont été directement réduits. Ces catalyseurs sont très actifs dans l'OVHC de l'acide acétique. La vitesse initiale de disparition de l'acide acétique est de l'ordre de 120 mole_{acide acétique} mole_{Au}⁻¹ h⁻¹. Cette remarquable activité du catalyseur Au/CeO₂, vis-à-vis d'une molécule réputée réfractaire, pourrait s'expliquer par un effet de synergie entre le support et l'or.

Les catalyseurs 3%Au/CeO₂ préparés par DPU et DPA ont des performances similaires.

Le support ZrO_2 Mel n'est pas actif dans l'OVHC de l'acide succinique. Ainsi, les catalyseurs Au/ZrO_2 , préparés par la méthode DPA, ont été testés dans l'OVHC de l'acide succinique. Leur activité est comparable avec celle des catalyseurs Au/TiO_2 P25.

En compilant l'ensemble des résultats de réactivité pour les catalyseurs pour lesquels nous disposons de caractérisations par MET fiables, nous obtenons une dépendance activité-dispersion très proche de la tendance classique observée dans l'oxydation de CO sur catalyseurs or [2].

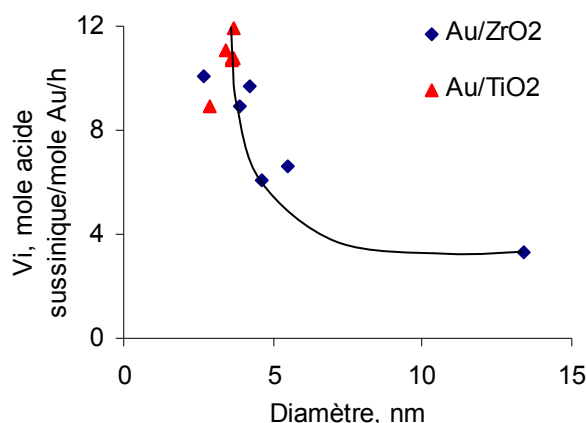


Figure II : Evolution de l'activité des catalyseurs Au/TiO_2 et Au/ZrO_2 dans l'OVHC de l'acide succinique en fonction du diamètre moyen des particules d'or

Par ailleurs, il est à déplorer qu'aucun de ces catalyseurs monométalliques n'est stable dans les conditions de l'OVHC. En l'absence de lixiviation de l'or, plusieurs raisons à cette désactivation ont été évoquées, tels la réoxydation de la phase active et/ou l'adsorption d'espèces carbonées limitant l'accès des réactifs au site actif et/ou le frittage des nanoparticules d'or.

Dans le but d'améliorer la stabilité des particules d'or, une première approche a été l'utilisation d'oxydes mixtes à base de terres rares afin de renforcer notamment les interactions métal-support. Ces supports sont actifs dans l'OVHC de l'acide succinique, mais quasiment inactifs dans l'OVHC de l'acide acétique. Le classement de réactivité des catalyseurs or est, dans l'ordre décroissant : $Au/CeO_2 > Au/Ce_xZr_{1-x}O_2 > Au/ZrO_2$ (OVHC de l'acide succinique) et $Au/CeO_2 > Au/Ce_xZr_{1-x}O_2 \sim Au/ZrO_2$ (OVHC de l'acide acétique). Malheureusement, les catalyseurs $Au/Ce_xZr_{1-x}O_2$ ne sont pas plus stables que les précédents. L'utilisation d'un support cérine-zircone dopé La permet de stabiliser le support dans les conditions de la réaction mais n'améliore pas la stabilité des catalyseurs.

Une deuxième approche fut de tenter de tirer profit d'un effet d'alliage afin de stabiliser l'or au sein de particules bimétalliques. L'ajout de 0,1% pds de ruthénium sur un catalyseur 3%Au/TiO₂ P25 ne permet aucun gain de stabilité. L'ajout de 1% pds de ruthénium semble induire une légère amélioration de stabilité. Toutefois, notons que le catalyseur 3%Au-1%Ru/TiO₂ est plus actif que le catalyseur 3%Au/TiO₂ et le temps de réaction est par conséquent plus court.

Enfin, nos approches préventives de la désactivation n'ayant pas abouti, des essais de régénération ont été entrepris, dans le but essentiellement (i) d'éliminer les espèces carbonées potentiellement adsorbées à la surface du catalyseur ou (ii) de re-réduire la phase métallique. Les méthodes appliquées : lavage à l'éthanol, calcination-réduction et re-réduction ne permettent pas de recouvrer la totalité de l'activité catalytique initiale du catalyseur. Il apparaît ainsi que la désactivation n'est pas le fait d'un phénomène unique mais plutôt de la combinaison des effets de la réoxydation de la surface métallique, de l'adsorption d'espèces carbonées et du frittage des particules d'or.

.....
[1] N. Perkas, D. Pham Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 59 (2005) 121–130

[2] Geoffrey C. Bond, Catherine Louis, David T. Thompson, *Catalytic science series – Vol. 6 : Catalysis by Gold* (2006) p 187