



HAL
open science

Dénitratation de l'eau potable en réacteur catalytique membranaire et photocatalytique

Najah Wehbe

► **To cite this version:**

Najah Wehbe. Dénitratation de l'eau potable en réacteur catalytique membranaire et photocatalytique. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2008. Français. NNT : . tel-00379384

HAL Id: tel-00379384

<https://theses.hal.science/tel-00379384>

Submitted on 28 Apr 2009

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

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

N° d'ordre 200-2008

Année 2008

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

ÉCOLE DOCTORALE : CHIMIE, secteur CATALYSE ET CHIMIE PHYSIQUE

Soutenue publiquement par

Najah WEHBE



DENITRIFICATION DE L'EAU POTABLE EN REACTEUR CATALYTIQUE MEMBRANAIRE ET PHOTOCATALYTIQUE

Le 23 octobre 2008, devant le jury:

Y. MONTEIL (président)

R. DITTMAYER (rapporteur)

F. EPRON-COGNET (rapporteur)

P. CHANAUD (examineur)

J.-C. SCHROTTER (examineur)

S. MIACHON (co-directeur de thèse)

N. GUILHAUME (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

RESUME

Ce travail est consacré à l'étude de la réduction des nitrates dans différents types de réacteurs (agité, photocatalytique et membranaire).

Le catalyseur efficace pour cette réduction est un catalyseur bimétallique comportant un métal noble comme le Pd qui est associé à un métal promoteur tel que le Cu. Ce type de catalyseur déposé sur TiO₂ pulvérulent a été étudié en réacteur conventionnel agité et a montré une activité catalytique comparable à la bibliographie.

Le même réacteur soumis à un rayonnement UV a permis d'obtenir des performances plus élevées. En présence d'acide formique, qui joue le rôle d'agent sacrificiel, une sélectivité nulle en nitrites a été obtenue.

Pour l'étude en réacteur contacteur membranaire, plusieurs membranes ont été préparées. Différents supports ont été étudiés : alumine et oxyde de titane, ainsi que trois diamètres de pores : 5, 10 et 25 nm. Deux configurations ont été mises en oeuvre : le mode interfacial qui a montré une activité limitée, et le mode traversé. Les performances de ce dernier indiquent un comportement inattendu. Sur les membranes de faible diamètre de pores, un effet de polarisation de concentration a été mis en évidence. Ce phénomène se traduit par une accumulation des ions dans les mésopores catalytiques, qui entraîne une augmentation de l'activité quand le débit transmembranaire augmente, c'est-à-dire quand le temps de contact diminue.

Mots Clés : Nitrates, photocatalyse, réacteur membranaire contacteur, palladium, cuivre, évaporation-cristallisation, polarisation de concentration, configuration interfaciale, configuration traversée, diffusivité, membrane mésoporeuse.

Remerciements

Ce mémoire est le fruit de quatre années de recherche (Master 2 et thèse) passées à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon au sein d'une équipe que je voudrais remercier.

Je remercie M. Claude Mirodatos, le responsable du groupe « Ingénierie », pour son accueil et les moyens techniques dont j'ai pu disposer.

Je voudrais tout d'abord remercier Mme Nolven Guilhaume, ma directrice de thèse, pour tout le chemin que j'ai parcouru à ses côtés. Je la remercie pour ses conseils. J'ai apprécié son soutien pour mener à bien ce travail. Elle a aussi constamment apporté de l'aide sur le plan personnel. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma reconnaissance.

Je tiens à remercier ensuite M. Sylvain Miachon, mon co-encadrant de thèse, pour tout ce qu'il m'a apporté, que ce soit sur le plan scientifique, culturel ou personnel. Il était toujours présent pour donner de l'espoir pour la continuité de ce projet plein de difficultés techniques et de résultats surprenants. Il m'a appris la rigueur et l'analyse. Qu'il accepte tous mes sentiments de gratitude et mes souhaits de rétablissement.

Monsieur Jean-Alain Dalmon a largement contribué à l'avancement de ce travail. Il nous a fait profiter de sa riche expérience et de ses compétences dans le monde de membranes.

L'explication, qu'il nous a proposée, a permis de remonter le moral des participants à ce projet. Si un jour, la polarisation de concentration montrerait son efficacité pour l'élimination des traces des polluants, ça sera grâce à lui. Je le remercie pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Madame Chantal Gaillard et Monsieur Eric Puzenat sont fortement remerciés pour leur participation à ce projet dans le cadre de la dénitrification photocatalytique. Monsieur Koffi

Fiaty a été toujours présent pour des discussions et pour des essais de modélisation. Leur gentillesse et disponibilité pour les discussions sont beaucoup appréciées. Qu'ils trouvent ici ma reconnaissance et mes souhaits d'une bonne continuation.

Mes remerciements et mes sentiments d'amitié sont adressés particulièrement à certaines personnes dans le groupe « ingénierie ». Je tiens à remercier Gabriella, Paul, Badr, Karim, Sylvain, Sébastien, Franc, Eduard, Danielle et Ugo pour leur gentillesse et leur sympathie. Leur présence à mon côté, m'a soutenu dans les moments les plus difficiles de la thèse. Tous les autres membres de ce groupe sont aussi remerciés. À vous tous, un grand Merci.

Je n'oublierai pas de remercier les services d'analyse de l'IRCELYON pour les discussions qui nous ont aidé à caractériser et comprendre le fonctionnement de nos catalyseurs membranaires.

Gilles d'Orazio et Frédéric Bourgain sont aussi remerciés pour leur disponibilité et pour le nombre de fois où on leur a fait faire nos fameux réacteurs membranaires en PMMA. C'était un plaisir de travailler et de discuter ensemble.

Mes amies sont chaleureusement remerciées pour le soutien dans les moments difficiles. Un grand Merci est adressé à Nour Yassine, Rola el Cheikh, Nour Maamary, Noha Hayek, Layal Rima, Marwa Obeid, Rayan Kharboutli, Siba Raad et Rola Morad. Que Dieu vous bénisse toutes et qu'il vous récompense par le paradis.

Pour finir, je dédie ce travail à mes parents qui m'ont constamment encouragée et donné les moyens de poursuivre mes études, à mes sœurs et frères et à Omar qui m'a accompagnée et supportée.

Najah

Sommaire

Remerciements	7
Sommaire	9
Introduction générale	23
1 Sources et dangers de la pollution par les nitrates	23
1.1 Effets sanitaires	25
1.1.1 Maladie des bébés bleus	25
1.1.2 Cancer des intestins et de l'estomac	25
2 Moyens	26
3 Objectifs de la thèse	27
Chapitre I: Etude bibliographique	29
1 Procédés d'élimination des nitrates	30
1.1 Procédés biologiques de dénitrification	30
1.1.1 Dénitrification hétérotrophe	30
1.1.2 Dénitrification autotrophe	31
1.2 Procédés électrochimiques	31
1.3 Traitements par échange d'ions	32
1.4 Procédés membranaires de dénitrification	33
1.4.1 Osmose inverse	33
1.4.2 Électrodialyse	34
1.4.3 Nanofiltration	35
1.4.3.1 Comparaison des différents procédés	35
2 Généralités sur les membranes	36
2.1 Classification des membranes	37
2.1.1 Membranes organiques	37
2.1.2 Membranes inorganiques	37
2.2 Classification des membranes selon la géométrie	38
2.3 Classification selon la porosité	39
2.3.1 Membranes denses	39
2.3.2 Membranes poreuses	39

2.4	Application à la filtration	40
2.4.1	Principe de fonctionnement	40
2.4.2	Notions de filtration membranaire	41
2.4.2.1	Colmatage	41
2.4.2.2	Polarisation de concentration	43
2.4.2.2.1	Polarisation primaire-Modèle du film	43
2.4.2.2.2	Polarisation secondaire- Modèle du gel	44
3	Réacteurs Catalytiques à Membranes	44
3.1	Différentes mises en œuvre des RCM	44
3.1.1	Extracteurs	44
3.1.2	Distributeurs	45
3.1.3	Contacteurs	46
3.1.3.1	Contacteur interfacial	46
3.1.3.2	Contacteur traversé	48
4	Réduction catalytique des nitrates	49
4.1	Aspect cinétique et mécanistique	50
4.2	Influence des paramètres opératoires	54
4.2.1	En réacteur conventionnel	54
4.2.1.1	Débit d'hydrogène	54
4.2.1.2	pH	55
4.2.1.3	Métal promoteur et rapport massique des 2 métaux	57
4.2.1.4	Taille des grains du catalyseur	58
4.2.1.5	Température	59
4.2.2	En réacteur membranaire	60
4.2.2.1	Préparation des membranes catalytiques	60
4.2.2.2	Tests en recirculation	62
4.2.2.2.1	Configurations du réacteur membranaire contacteur (RCM)	62
4.2.2.2.2	Effet du débit transmembranaire	63
4.2.2.2.3	Influence du pH	63
4.2.2.3	Tests en Continu	63
5	Réduction photocatalytique des nitrates	64
5.1	Aspect mécanistique	66
5.2	Influence des paramètres opérationnels	67
5.2.1	Durée d'irradiation et pH	67
5.2.2	Effet de l'agent sacrificiel (hole scavenger)	67
5.2.3	Effet de la concentration en nitrates	68
5.2.4	Effet de la métallisation du TiO ₂	69
5.2.5	Influence de la méthode de préparation du catalyseur métallisé	69
6	Conclusion	70

Chapitre II : Partie expérimentale	71
1 Préparation des membranes catalytiques:	71
1.1 Support membranaire	71
1.2 Phase active :	72
1.3 Protocole de préparation	73
1.3.1 Dépôt de catalyseur	73
1.3.2 Séchage	73
1.3.3 Activation et réduction	73
2 Techniques de caractérisation	74
2.1 Différence de poids :	74
2.2 Perméabilité aux gaz :	74
2.3 Mesure de l'aire spécifique des supports par la méthode B.E.T. (Brunauer-Emmet Teller)	74
2.3.1 Principe	74
2.3.2 Mode opératoire	74
2.4 Diffraction des rayons X	75
2.4.1 Principe	75
2.4.2 Mode opératoire	75
2.5 Analyse élémentaire (ICP)	76
2.5.1 Principe	76
2.5.2 ICP des solutions d'imprégnation	76
2.5.3 Analyse globale des membranes et analyses par épaisseurs	76
2.6 EXAFS	77
2.6.1 Principe	77
2.6.2 Mode opératoire	77
2.7 Microscopie électronique à Balayage (MEB/EDX)	78
2.7.1 Principe	78
2.8 Microscopie en transmission (MET)	79
2.8.1 Mode opératoire	79
2.9 Spectroscopie des photoélectrons (XPS)	79
2.9.1 Principe	79
2.9.2 Mode opératoire	80
3 Mesure de l'activité catalytique	80
3.1 Description du module membranaire	80
3.2 Description du montage expérimental du RCM en configuration traversée	81
3.2.1 En continu	81
3.2.2 Avec recirculation	81
3.3 Protocole expérimental pour la réduction des nitrates en réacteur membranaire « configuration traversée »	82
3.4 Description du montage expérimental du RCM en configuration interfaciale	82

3.5	Protocole expérimental pour la réduction des nitrates en réacteur membranaire « configuration interfaciale »	83
3.6	Description du montage expérimental du réacteur photocatalytique conventionnel	83
3.7	Protocole expérimental pour la réduction des nitrates en réacteur agité	84
4	Analyse chromatographique des ions et calcul d'activité	84
4.1	Principe	84
Chapitre III :		87
Dénitrification photocatalytique en réacteur conventionnel agité		87
1	Résultats	88
1.1	Caractérisation des catalyseurs	88
1.1.1	Diffraction des rayons X	88
1.1.2	Mesure de l'aire spécifique	90
1.1.3	Analyse élémentaire	90
1.1.4	Microscopie en transmission MET	90
1.2	Réduction catalytique des nitrates	91
1.2.1	Influence de l'agitation	92
1.2.2	Influence de la charge en métaux	94
1.2.3	Influence de l'ajout d'acide formique	94
1.3	Réduction photocatalytique des nitrates	95
1.3.1	Effet de l'irradiation UV en absence d'acide formique	95
1.3.2	Effet de l'irradiation UV en présence d'acide formique	97
1.3.3	Effet de l'hydrogène	98
2	Discussion	98
2.1	Caractérisations	98
2.2	Réduction catalytique des nitrates	99
2.2.1	Influence de la charge en métaux	100
2.2.2	Influence de l'ajout d'acide formique	100
2.3	Réduction photocatalytique des nitrates	101
2.3.1	Effet de l'irradiation UV en absence d'acide formique	101
2.3.2	Effet de l'irradiation UV et de la présence d'acide formique	102
3	Conclusion	105
Chapitre IV :Catalyseurs membranaires bimétalliques		107
1	Description du matériau	108
1.1	Support membranaire	108
1.2	Préparation du matériau catalytique	108
2	Caractérisations	108

2.1	Résultats	108
2.1.1	Perméance	108
2.1.2	Mesure de la surface spécifique	109
2.1.3	EXANES et EXAFS des membranes PdCu au seuil K du Cu	109
2.1.4	Analyse élémentaire	112
2.1.5	Microscopie électronique en transmission	116
2.1.6	Microscopie électronique à balayage	117
2.1.6.1	Al- 5nm- 1,15	117
2.1.6.2	Al- 10nm- 2,6	118
2.1.6.3	Al- 25nm- 2,6	119
2.1.7	XPS	120
2.1.8	Modèle de dépôt des métaux par évaporation-cristallisation	122
2.2	Discussion	123
2.2.1	Distribution des métaux	123
2.2.2	Effet de la taille des pores sur le dépôt des métaux	125
2.2.3	Modèle de dépôt des précurseurs par « évaporation-cristallisation »	127
3	Conclusion	129
Chapitre V : Dénitrification en Réacteur Contacteur Membranaire de type interfacial		131
1	Résultats	131
1.1	Influence de la pression différentielle (ΔP)	132
1.2	Effet de la concentration des nitrates	133
1.3	Influence du débit de liquide	134
1.4	Influence du débit d'hydrogène	135
1.5	Effet du diamètre des pores	136
2	Discussion	137
2.1	Effet de la pression différentielle	138
2.2	Effet de la taille des mésopores	143
2.3	Effet du débit des fluides (liquide et gaz)	143
3	Conclusion	145
Chapitre VI : Dénitrification en Réacteur Contacteur Membranaire traversé		147
1	Mise au point des conditions opératoires	148
1.1	Stoechiométrie de l'hydrogène	148
1.2	Dissolution de l'hydrogène	150
1.3	Colmatage des membranes	152
2	Influence du débit transmembranaire	153
2.1	Influence du temps de contact	153
2.2	Influence de la pression d'hydrogène	155

2.2.1	Conversion et activité	155
2.2.2	Sélectivités	157
2.2.3	Désactivation du catalyseur	159
2.2.4	Influence de la concentration des nitrates	160
3	Effet du Catalyseur	163
3.1	Influence du rapport Pd/Cu	163
3.2	Influence de la nature du support	165
3.3	Influence du diamètre des pores	166
4	Discussion	168
4.1	Limitation diffusionnelle des réactifs :	168
4.1.1	Temps de convection	168
4.1.2	Temps de réaction	169
4.1.3	Temps de diffusion	170
4.2	Polarisation de concentration : présentation et estimation	172
4.3	Polarisation de concentration : mesures directes	175
5	Conclusion	180
Chapitre VII : Comparaison de la réduction catalytique des nitrates et essais préliminaires en eau réelle		183
1	Comparaison entre le RCM traversé et d'autres réacteurs	183
1.1	Réacteur Conventionnel agité	184
1.2	Réacteur Mahoney-Robinson	184
1.3	Réacteur membranaire contacteur traversé	185
1.4	Discussion	187
2	Réduction totale des nitrates en RCM	188
2.1	Réaction en plusieurs passages	189
2.2	Recirculation	189
3	Test avec eau réelle	192
4	Conclusion	194
Conclusion générale		197
Liste bibliographique		201

Liste des figures

Figure 1: Carte de la pollution de l'eau par les nitrates en France	24
Figure 2: Effets sanitaires des nitrites	26
Figure 3: Schéma de principe d'un RCM type extracteur (déplacement d'équilibre).	45
Figure 4: Schéma de principe d'un RCM type distributeur	46
Figure 5: Schéma de principe d'un RCM contacteur de type interfacial.	47
Figure 6 : Mécanisme proposé pour la réduction des nitrates par l'hydrogène	50
Figure 7 : Schéma de l'adsorption et réaction entre différentes espèces générées pendant la réduction des nitrates	51
Figure 8: Schéma réactionnel amélioré de l'hydrogénation catalytique du nitrite sur Pd/Al ₂ O ₃ proposé par Ebbesen [64].	54
Figure 9: Comparaison des activités et des sélectivités du catalyseur Pd-Cu/Al ₂ O ₃ selon le débit d'hydrogène à pH=6 (Höröld 1993)	55
Figure 10: Comparaison de l'activité catalytique pour la réduction des nitrites et de la sélectivité en ions ammonium selon la configuration du réacteur membranaire contacteur: Interfacial (membrane asymétrique ZrO ₂ , ΔP = 5 bar) et Traversé (membrane symétrique α-Al ₂ O ₃ , D= 15-145 ml/min, P= 1 bar), H ₂ /CO ₂ = 3/2 et V= 750 ml, 19 mg de palladium, après 100 min de réaction [53].	62
Figure 11: schéma de réduction photocatalytique des nitrates sur TiO ₂	65
Figure 12: Coupe axiale du support multicouche	72
Figure 13: Profil de température utilisé pour l'activation des membranes catalytiques	73
Figure 14 : Comparaison du spectre XANES de CuO en mode transmission ou à l'aide de cristaux analyseurs.	78
Figure 15: Schéma du montage expérimental de la configuration traversée du RCM	81
Figure 16: Schéma du montage expérimental de la configuration interfaciale du RCM	82
Figure 17 : Chromatogrammes obtenus après injection d'une solution de nitrates	85
Figure 18: diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Pd-Cu/TiO ₂ faiblement chargé (1er) et fortement chargé (2ème)	89
Figure 19: Micrographies des catalyseurs faiblement chargé (A) et fortement chargé (B). Images de Mimoun Aouine	91
Figure 20 : Evolution de la conversion des nitrates en fonction du temps sur le catalyseur Pd-Cu/TiO ₂ fortement chargé à différents vitesses d'agitation 500, 700 et 900 tpm sous H ₂ , sans uv et sans acide formique.	93
Figure 21: Evolution des concentrations en nitrate, nitrite et ammonium en fonction du temps sur les catalyseurs poudre Pd-Cu/TiO ₂ faiblement (1% ; 0,3%) et fortement chargé (5% ; 1,5%) à v=700 rpm sous H ₂ , sans uv et sans acide formique.	94
Figure 22: Evolution de la concentration des ions nitrates (losanges), nitrites (carrés) et ammoniums (ronds) à 700 rpm sur le catalyseur fortement chargé (5% en Pd; 1,5% wt en Cu) sans acide formique (bleu) ou avec acide formique à 0,02 mol/l (pourpre) à température ambiante	95
Figure 23: Evolution de la concentration en nitrates, nitrites et ammoniums en fonction du temps sur les catalyseurs poudre Pd-Cu/TiO ₂ fortement chargé (5% ; 1,5%) à v=700 t/min sous H ₂ , sans acide formique (sans et sous uv respectivement).	96

Figure 24: Evolution des concentrations en nitrates, nitrites et ammoniums en fonction du temps sur le catalyseur poudre Pd-Cu/TiO ₂ fortement chargé (5%wt Pd ; 1,5%wt Cu) à v=700 t/min sous H ₂ , avec acide formique, sous et sans uv respectivement.	97
Figure 25: Evolution de la concentration en nitrates en fonction du temps sur le catalyseurs poudre Pd-Cu/TiO ₂ fortement chargé (5% ; 1,5%) à v=700 t/min : sans H ₂ , avec acide formique, sous uv (bleu), sans H ₂ , avec acide formique, sans uv (vert), avec H ₂ , sans acide formique, sous uv (pourpre), avec H ₂ , sans acide formique, sans uv (jaune).	98
Figure 26: Evolution des TTi en fonction de la conversion des nitrates en réacteur agité.	105
Figure 27: Spectres XANES des membranes catalytiques Al-5nm-1,15 (pourpre), Al-25nm-2,5 (jaune) et deux références de cuivre métallique (bleu) et d'oxyde de cuivre (vert).	110
Figure 28: Transformée de Fourier des spectres EXAFS du cuivre métallique (bleu), Al-5nm-1,15 (pourpre), Al-25nm-2,5 (jaune) et oxyde de cuivre (vert).	111
Figure 29: Schéma des coupes de membrane pour l'analyse globale et le grattages des couches par épaisseur.	113
Figure 30: Micrographies électroniques des 3 échantillons grattés de la membrane Al- 5nm- 1,15. A : les premiers 20 µm grattés incluant la couche mésoporeuse, B: les 80 µm qui suivent, C: la surface externe du support macroporeux (300 µm) . Images de Mimoun Aouine.	117
Figure 31: Profil des métaux obtenu par analyse de l'épaisseur de la membrane Al- 5nm- 1,15. La profondeur est la distance entre le côté intérieur du tube et la position de la sonde.	118
Figure 32: Profil des métaux obtenu par analyse de l'épaisseur de la membrane Al- 10nm- 2,6. La profondeur est la distance entre le côté intérieur du tube et la position de la sonde.	119
Figure 33: Profil des métaux obtenu par analyse de l'épaisseur de la membrane Al- 25nm- 2,6. La profondeur est la distance entre le côté intérieur du tube et la position de la sonde.	120
Figure 34: Section transversale du tube à un temps t donné pendant le processus d'évaporation, avant la saturation	123
Figure 35: Profil de dépôt de Pd en fonction de la concentration de son sel dans la solution des précurseurs Pd (Ac) ₂ calculé par le modèle.	128
Figure 36: Profil de dépôt du P prédit après 1, 2 et 12 étapes d'imprégnation successives avec [Pd] = 7g/L dans la solution du précurseur.	128
Figure 37: Application du Réacteur Membranaire Contacteur Interfacial à la réduction des nitrates	132
Figure 38: Influence de la ΔP sur l'activité catalytique du réacteur membranaire interfacial à 50 ppm de nitrate, D _{H₂} = 80 ml/min, D _{liquide} = 8 ml/min ; Membrane : Al ₂ O ₃ , dp= 5nm, Pd/Cu= 2,5 mol/mol	132
Figure 39: Activité en fonction de la concentration initiale en nitrates, à différentes ΔP en RCM interfacial à D _{H₂} = 80 ml/min, D _l = 8 ml/min Membrane : Al ₂ O ₃ , dp= 5nm, Pd/Cu= 2,5 mol/mol	133
Figure 40: Influence du débit d'hydrogène sur la conversion (bleu) et l'activité catalytique rapportée à la masse des métaux (pourpre) et la sélectivité vers les nitrites (jaune) en réacteur membranaire contacteur interfacial, à 30 ppm de nitrate, ΔP= 4,5 bar , D _{liquide} = 8 ml/min, Membrane : Al ₂ O ₃ , dp= 5nm, Pd/Cu= 2,5 mol/mol	136
Figure 41: Activité = f(ΔP [bar], dp [nm]) en RCM interfacial à 50 ppm de nitrates, D _{H₂} = 80 ml/min, D _l = 8 ml/min ; Membrane en Al ₂ O ₃ , dp= 5nm (bleu) et dp= 10nm (pourpre), Pd/Cu= 2,5 mol/mol	137

Figure 42: principe de la réaction de dénitrification se réalisant dans la membrane catalytique en configuration "interfaciale", le liquide étant du côté interne du tube et le gaz du côté externe.	138
Figure 43: Activité de la réaction ($\mu\text{mol NO}_3^-/\text{s/g}$) en fonction de la pression différentielle pendant la réduction des nitrates par l'hydrogène. Les zones gris foncé, gris clair et blanches de pression montrent l'endroit de l'interface gazeuse liquide en fonction de ΔP , comme prédit la loi de Laplace.	140
Figure 44: Schéma hypothétique représentant la concentration d'hydrogène en fonction de l'épaisseur de la membrane suivant la pression différentielle transmembranaire: 1 bar (bleu); 2 bar (pourpre); 3 bar (Jaune); 5 bar (Vert).	142
Figure 45 : Application du réacteur membranaire traversé à la réduction des nitrates	148
Figure 46 : Evolution de la concentration d'hydrogène dans l'eau avec la pression du gaz selon la loi de Henry à 20° C.	149
Figure 47: Evolution de la conversion et les sélectivités avec la vitesse d'agitation du reservoir pour une solution de 30 ppm de nitrates (soit 0,48 mmol/l) avec un débit transmembranaire de 5 ml/min, sous 1 bar d'hydrogène. Membrane : Al_2O_3 , $d_p = 5\text{nm}$, Pd/Cu = 2,5.	151
Figure 48: Evolution de la conversion (bleu) et de l'activité rapportée à la masse du catalyseur (pourpre) en fonction du débit transmembranaire sous 1 bar, avec 30 ppm de nitrates, membrane : Al_2O_3 , $d_p = 5\text{nm}$, Pd/Cu = 2,5 mol/mol.	153
Figure 49 : Taux de transformation en produits (nitrites, ammoniums et azote) en fonction du taux de transformation global des nitrates.	154
Figure 50: Evolution de la conversion en fonction du débit transmembranaire sous différentes pressions d'hydrogène, avec 30 ppm de nitrates (soit 0,48 mmol/l), $DH_2 = 60\text{ ml/min}$, membrane : Al_2O_3 , $d_p = 5\text{nm}$, Pd/Cu = 2,5 mol/mol	156
Figure 51 : Variation de l'activité rapportée à la masse des métaux en fonction du débit transmembranaire et en fonction du temps de contact pour différentes pressions, $[\text{NO}_3^-] = 30\text{ppm}$ (soit 0,48 mmol/l), $DH_2 = 60\text{ ml/min}$. Membrane : Al_2O_3 , $d_p = 5\text{nm}$, Pd/Cu = 2,5	157
Figure 52: Taux de formation des nitrites (triangles), ammoniums (losanges) et azote (ronds) en fonction du taux de transformation globale des nitrates.	158
Figure 53 : Evolution de la conversion en fonction du débit transmembranaire sous 5 bar d'hydrogène (soit 4 mmol/l), avec 30 ppm de nitrates (soit 0,48 mmol/l), $DH_2 = 60\text{ ml/min}$, membrane : Al_2O_3 , $d_p = 5\text{nm}$, Pd/Cu = 2,5 mol/mol	159
Figure 54 : Evolution de la conversion avec le débit transmembranaire pour 2 différentes concentrations en nitrates (0,16 mmol/l: pourpre ; 0,52 mmol/l: bleu) sous 1 bar d'hydrogène (soit 0,8 mmol/l). Membrane : Al_2O_3 , $d_p = 5\text{nm}$, Pd/Cu = 2,5.	161
Figure 55 : Variation de l'activité catalytique avec le débit transmembranaire et la concentration initiale en NO_3^- sous 1 bar d'hydrogène (soit 0,8 mmol/l). Membrane : Al_2O_3 , $d_p = 5\text{nm}$, Pd/Cu = 2,5.	161
Figure 56: Sélectivités vers les nitrites (losanges) et les ammoniums (triangles) pour 2 différentes concentrations : 0,16 mmol/l (pourpre) ; 0,52 mmol/l (bleu) sous 1 bar d'hydrogène, Membrane : Al_2O_3 , $d_p = 5\text{nm}$, Pd/Cu = 2,5.	163

Figure 57 : Variation de la conversion des nitrates et de l'activité rapportée à la masse du palladium en fonction du débit transmembranaire pour deux différents rapports atomiques Pd/Cu, avec une solution de 30 ppm des nitrates (soit 0,48 mmol/l) sous 1 bar d'hydrogène (soit 0,8 mmol/l). Membrane : Al ₂ O ₃ , dp= 5nm.	164
Figure 58: Variation des sélectivités pour deux rapports atomiques Pd/Cu différents avec une solution de 30 ppm (soit 0,48 mmol/l) sous 1 bar d'hydrogène (soit 0,8 mmol/l). Membrane: Al ₂ O ₃ , dp= 5nm.	165
Figure 59 : Conversion et sélectivités vers les produits de la réduction des nitrates sur un support d'oxyde de titane sous 1 bar d'H ₂ (soit 0,8 mmol/l) à température ambiante, avec 50 ppm de nitrates (soit 0,8 mmol/l), membrane : TiO ₂ , dp= 5nm, Pd/Cu= 2,5	166
Figure 60: évolution de la conversion des nitrates et de l'activité avec le débit transmembranaire pour les 3 différents diamètres de mésopores, avec 50 ppm de nitrates (soit 0,8 mmol/l) sous 1 bar (0,8 mmol/l). Membrane: Al ₂ O ₃ , Pd/Cu= 2,5.	167
Figure 61: Variation du temps de réaction avec le débit transmembranaire, avec une solution de 30 ppm de nitrates (0,48 mmol/l) sous 1 bar d'H ₂ . Membrane : Al ₂ O ₃ , dp= 5nm, Pd/Cu= 2,5.	170
Figure 62: Schéma des interactions électrostatiques probables entre les ions des solutés et le support membranaire quand le pH de solution et le point isoélectrique d'alumine diffèrent. (A): rétention des cations, (B): rétention des anions	172
Figure 63 : Analyse du perméat et du rétentat après 8h de traversée des 3 membranes à 5, 10 et 25 nm de diamètre de pores avec un débit de 1 ml/min.	175
Figure 64: analyse du perméat traversant une membrane de 5 nm de diamètre de pores avec un débit de 1 ml/min après 2 jours de traversée. Les expériences sont reproduites sur deux membranes différentes à pores de 5 nm (Membrane A : bleu, Membrane B : pourpre).	177
Figure 65: Influence du débit transmembranaire sur la rétention des nitrates avec une membrane de 5 nm de diamètre de pores.	179
Figure 66 : Représentation de la polarisation de concentration des nitrates dans la membrane mésoporeuse.	180
Figure 67: Evolution des concentrations de nitrates, nitrites et ammoniums en fonction du temps dans un réacteur conventionnel agité avec [NO ₃ ⁻]= 75 ppm, PH ₂ = 1 bar.	184
Figure 68: À gauche, Principe de réacteur Mahoney-Robinson appliqué à l'étude d'hydrogénation des nitrates. À droite, évolution des concentrations des nitrates, nitrites et ammoniums en fonction du temps dans ce type de réacteur, [NO ₃ ⁻]= 100 ppm, PH ₂ = 1 bar.	185
Figure 69: Variation de la conversion et de l'activité en fonction du débit transmembranaire avec une solution de 30 ppm de nitrates (soit 0,48 mmol/l) sous 1 bar d'hydrogène (soit 0,8 mmol/l). Membrane: Al ₂ O ₃ , dp= 5nm, Pd/Cu= 1,15.	186
Figure 70: Evolution des concentrations des réactifs et des produits avec le nombre de passages dans le réacteur, sous un débit transmembranaire de 25 ml/min, [NO ₃ ⁻]=50 ppm, PH ₂ = 1 bar. Membrane: TiO ₂ , dp= 5nm, Pd/Cu= 2,5	189
Figure 71: Evolution des concentrations en nitrates, nitrites et ammoniums avec le temps pour deux diamètres de pores avec une solution mère de 50 ppm en nitrates sous 1 bar d'hydrogène. Membranes: Al ₂ O ₃ , m métaux= 35 mg, Pd/Cu= 2,5.	190
Figure 72: Evolution de la concentration des nitrates, des nitrites et des ammoniums avec le temps. [NO ₃ ⁻]= 50ppm, PH ₂ = 1 bar. Membrane: TiO ₂ , dp= 5nm, Pd/Cu= 2,5.	191

Figure 73: Evolution de la concentration des nitrates, nitrites et ammoniums avec le temps, avec une solution 10 ppm en nitrates préparée soit avec l'eau déminéralisée (A), soit avec l'eau VITTEL (B) sous une pression de 1 bar d'hydrogène. _____ 193

Liste des tableaux

Tableau 1: normes admises en Europe et en France en composés azotés dans l'eau potable	26
Tableau 2: Valeurs des potentiels des couples mis en jeu dans la réduction électrochimique entre l'étain et les nitrates	32
Tableau 3 : Evaluation et comparaison des procédés de traitement des eaux	36
Tableau 4 : Coûts d'investissement et d'exploitation de différents procédés de dénitrification	36
Tableau 5: Techniques membranaires utilisées dans le domaine de la filtration des eaux	37
Tableau 6: caractéristiques d'un support multicouche d'alumine Pall-Exekia	72
Tableau 7: caractéristiques d'un support Titane multicouche Inocermic	72
Tableau 8: Aires spécifiques des différents catalyseurs poudre préparés	90
Tableau 9: Conditions opératoires de réduction des nitrates en réacteur batch	92
Tableau 10: Tableau résumant les conditions opératoires réalisées pour l'étude de l'effet de certains paramètres sur la réduction des nitrates en réacteur agité.	92
Tableau 11: Propriétés catalytiques observées pour la réduction du nitrate de sodium sous hydrogène pur à température ambiante en présence du catalyseur Pd (5%) ; Cu (1,5%)/ TiO ₂ selon la vitesse d'agitation.	93
Tableau 12: Perméances à l'air pour les différents supports	108
Tableau 13 : paramètres de simulation de la couche métallique Cu-M (M= Pd ou Cu)	112
Tableau 14: Teneurs en métaux déposées sur les tubes, déterminées par analyse chimique des solutions d'imprégnation ainsi que par pesée des tubes avant et après dépôt.	114
Tableau 15 : Analyse élémentaire des couches grattés de la membrane Al- 5nm- 1,15	115
Tableau 16: Analyse élémentaire des couches grattés de la membrane Al- 25nm- 2,6.	115
Tableau 17: Rapports atomiques de surface analysés par XPS sur le côté externe et interne des membranes.	121
Tableau 18: Comparaison du rapport atomique analysé par XPS et EDX sur le côté interne des membranes.	122
Tableau 19: Paramètre sans dimension, α , caractérisant le régime de séchage dans des tubes d'alumine et de titane, pendant l'évaporation des solutions de précurseurs.	126
Tableau 20: Variation de la conversion et les sélectivités en fonction de la pression différentielle et la concentration initiale en nitrates à $D_{H_2} = 80$ ml/min, $D_{liq} = 8$ ml/min, membrane : Al ₂ O ₃ , $d_p = 5$ nm, Pd/Cu = 2,5 mol/mol.	134
Tableau 21: Activités et sélectivités en produits intermédiaire et secondaire en fonction du débit du liquide à 10 ppm en NO ₃ ⁻ , $\Delta P = 4$ bar, $D_{H_2} = 80$ ml/min ; Membrane : Al ₂ O ₃ , $d_p = 5$ nm, Pd/Cu = 2,5 mol/mol	135
Tableau 22 : Tableau des concentrations des nitrates et des concentrations en hydrogène correspondantes pour les différentes étapes d'hydrogénation.	150
Tableau 23: Conversions d'hydrogène calculées pour la réduction de 30 ppm de nitrates (soit 0,48 mmol/l) sous différentes pressions d'hydrogène pour un débit transmembranaire de 5 ml/min.	156
Tableau 24 : Comparaison des performances de la membrane avant et après désactivation. $P_{H_2} = 3$ bar (soit 2,4 mmol/l), $[NO_3^-] = 30$ ppm (soit 0,48 mmol/l) à 5 ml/min de débit transmembranaire. membrane : Al ₂ O ₃ , $d_p = 5$ nm, Pd/Cu = 2,5 mol/mol	160

<i>Tableau 25: Conversions d'hydrogène calculées lors de la réduction des nitrates sous 1 bar d'hydrogène (soit 0,8 mmol/l) avec un débit transmembranaire de 5 ml/min.</i>	162
<i>Tableau 26: Conversions et sélectivités en produits, en fonction du diamètre du pore sous 1 bar d'H₂ (0,8 mmol/l) avec un débit transmembranaire 5 ml/min et une concentration initiale en nitrates de 50 ppm (0,8 mmol/l). Membranes : Al₂O₃, dp= 5, 10, 25 nm, Pd/Cu= 2,5</i>	167
<i>Tableau 27 : Calcul des temps de diffusion externe des nitrates et d'hydrogène pour différents parcours des réactifs.</i>	171
<i>Tableau 28: Avantages et inconvénients des réacteurs: conventionnel agité, Mahoney-Robinson et membranaire contacteur.</i>	187
<i>Tableau 29: Performances catalytiques des trois réacteurs : conventionnel agité, Mahoney-Robinson, et membranaire contacteur traversé.</i>	188
<i>Tableau 30: Sélectivités vers les nitrites et les ammoniums obtenues à 30, 60 et 98% de conversion des nitrates avec 3 membranes. [NO₃⁻] = 50 ppm, P H₂= 1 bar</i>	191
<i>Tableau 31 : Composition ionique de l'eau minérale Vittel.</i>	192

Introduction générale

L'eau est un besoin vital et l'accès à une eau de bonne qualité nécessite un engagement de notre part pour sa protection.

De nombreuses activités humaines conduisent à la pollution de l'eau douce. Les différentes pollutions issues des secteurs industriels, agricoles ainsi que les activités quotidiennes de l'homme, imposent de trouver une solution pour traiter ces divers types de polluants, qui peuvent avoir des conséquences d'ordre sanitaires, écologiques, industrielles ou agricoles.

1 Sources et dangers de la pollution par les nitrates

En France, la présence de nitrates dans les eaux continentales provient à 55 % de l'agriculture, suite à l'épandage de doses massives d'engrais azotés et de lisier (effluents d'élevage). Le reste est issu des rejets des collectivités locales (35 %) et de l'industrie (10 %) [1, 2].

Très solubles dans l'eau, les nitrates constituent aujourd'hui la cause majeure de pollution des grands réservoirs d'eau souterraine du globe qui par ailleurs présentent en général une qualité chimique et bactériologique satisfaisante pour l'alimentation. Cette pollution a débuté à la fin des années 1950 et n'a fait qu'augmenter depuis lors. Alors qu'en l'absence de contamination, la teneur en nitrates des eaux souterraines varie de 0,1 à 1 milligramme par litre d'eau, elle dépasse souvent aujourd'hui 50 milligrammes par litre, norme retenue pour les eaux potables par l'Organisation mondiale de la santé.

L'essentiel de cette pollution est dû à la différence entre les apports en nitrates sous forme d'engrais et ce qui est réellement consommé par les plantes. En France, Selon un rapport de l'institut français de l'environnement, le taux de nitrates est en augmentation continue depuis 1970, avec un niveau presque stable les quatre dernières années.

La France apparaît alors divisée en deux parties : dans le quart-nord-ouest, une partie avec une qualité d'eau médiocre où le taux des nitrates est élevé et sur le reste du territoire français, une partie dont la qualité d'eau est bonne à l'exception des régions de culture intensive du Sud ouest.

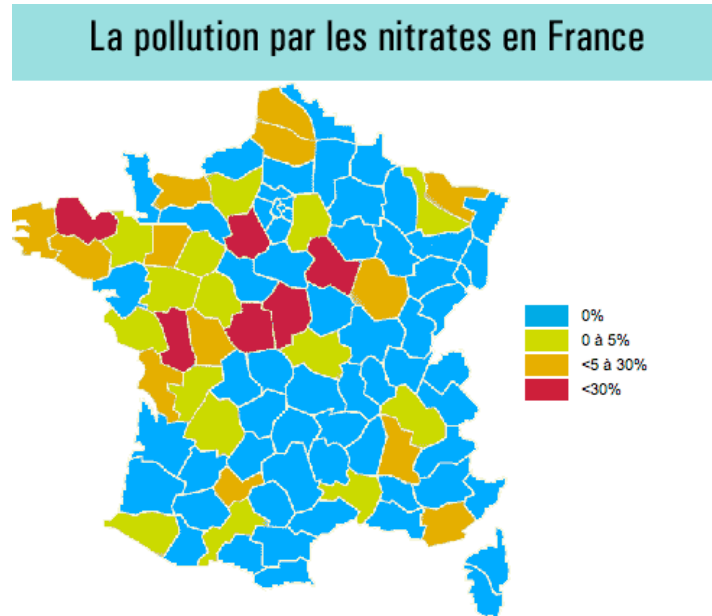


Figure 1: Carte de la pollution de l'eau par les nitrates en France

La pollution par les nitrates est un problème complexe. Les nitrates constituent à la fois un des nutriments pour les plantes, et sont aussi également consommés par les bactéries et champignons terrestres. Les nitrates, qui ne sont pas consommés par les plantes, sont alors stockés sous forme de matières organiques. Les bactéries terrestres consomment et décomposent ces matières organiques tout en libérant les nitrates même quand les plantes sont en repos et s'alimentent peu : dans ce cas, ne pouvant être consommé par ces dernières, les nitrates libérés sont lessivés par les eaux de ruissellement et d'infiltration [3].

Les nitrates emportés dans les eaux d'infiltration au cours d'une année ne proviennent donc que pour une faible part des engrais apportés cette même année. L'essentiel provient de la production de nitrates par la matière organique morte des sols, c'est-à-dire des nitrates épandus les années précédentes et stockés. À ceci s'ajoute parfois la lenteur de la progression de l'eau d'infiltration dans les sols.

Cela veut dire que la pollution actuelle des nappes souterraines provient d'une vingtaine d'années d'épandage d'engrais. Un arrêt immédiat de la fertilisation du sol ne montre un effet qu'après plusieurs années.

La pollution des eaux par les nitrates présente un double risque. Ils contribuent avec les phosphates à modifier l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant des phénomènes d'eutrophisation, voire de dystrophisation. Par ailleurs, ingérés en trop grande quantité, les nitrates ont des effets toxiques sur la santé humaine.

1.1 Effets sanitaires

1.1.1 Maladie des bébés bleus

Sous l'action des nitrites, l'hémoglobine se transforme en méthémoglobine qui bloque le transport de l'oxygène. Les tissus et les muqueuses se colorent alors en bleu, ce qui donne son nom à la « maladie bleue ». Ce sont surtout les foetus et les nourrissons qui y sont sensibles pour plusieurs raisons [4]:

- ◆ Le caractère acide de leur estomac qui contient une flore bactérienne favorisant la transformation des nitrates en nitrites
- ◆ La déficience en enzyme qui transforme la méthémoglobine en hémoglobine,
- ◆ La transformation facile de l'hémoglobine fœtale en méthémoglobine,
- ◆ La consommation en eau, par rapport à leur poids, qui est plus importante que celle des adultes.

1.1.2 Cancer des intestins et de l'estomac

Dans l'estomac, les nitrites s'associent aux amines présentes dans la viande et le poisson pour donner des nitrosamines. Ces substances peuvent, à long terme, provoquer le cancer de l'estomac ou des intestins.

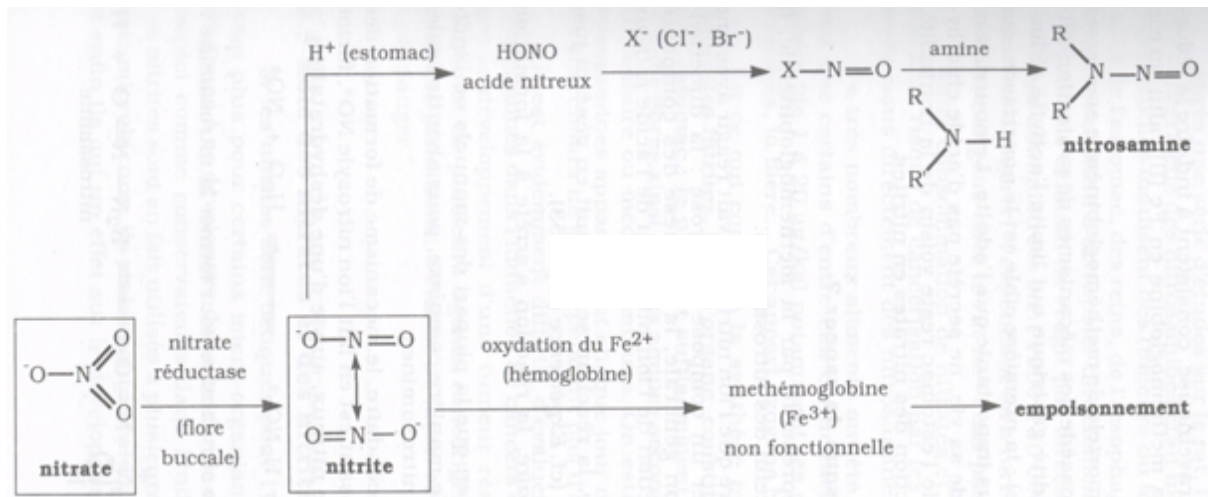


Figure 2: Effets sanitaires des nitrites

En 1980, la Communauté Européenne a adopté des normes de qualité des eaux destinées à la consommation humaine fixant les concentrations maximales des composés azotés dans les eaux distribuées à :

Tableau 1: normes admises en Europe et en France en composés azotés dans l'eau potable

Composés azotés	Normes CEE (mg/l)
Ammonium (NH_4^+)	0,5
Nitrites (NO_2^-)	0,1
Nitrates (NO_3^-)	50

2 Moyens

Il existe divers traitements permettant d'éliminer les nitrates : l'échange ionique, la filtration par osmose inverse ou l'électrodialyse sont des procédés efficaces, mais les nitrates sont concentrés dans un résidu qu'il faut ensuite traiter. À l'inverse, les traitements biologiques éliminent les nitrates, mais ces procédés sont coûteux, et ne permettent ni le traitement de teneurs variables en nitrates, ni celui de traces. De plus, ils sont proscrits pour les eaux destinées à la consommation humaine, du fait des risques bactériologiques.

La réduction catalytique des nitrates en azote par l'hydrogène est le seul procédé d'élimination qui répond à ces critiques. Cette réaction s'effectue en milieu triphasique (gaz / liquide / catalyseur solide), ce qui pose toujours des problèmes de limitations par la diffusion

et l'accès au catalyseur. Cependant le principal problème demeure le contrôle de la sélectivité de la réaction, qui doit impérativement éviter une hydrogénation successive vers les ammoniums. En effet, ceux-ci présentent une toxicité supérieure à celle des nitrates. Cette grande sélectivité en azote, sans production d'ammonium est actuellement très difficile à obtenir sur des catalyseurs hétérogènes conventionnels. C'est la raison pour laquelle nous proposons de développer de nouveaux matériaux catalytiques, capables de réaliser cette réaction avec une faible sélectivité en ammonium.

L'étude, le développement et l'utilisation de nanomatériaux poreux structurés à l'échelle macroscopique sont en pleine expansion. L'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon développe depuis quelques années des nanomatériaux membranaires catalytiques, basés sur des membranes céramiques mésoporeuses. Ces matériaux ont été mis au point pour des applications en Réacteurs Catalytique Membranaires (RCM) gaz-liquide, et utilisés dans le cadre de diverses applications [5-9].

Pour les applications de traitement des eaux potables, étant donné les volumes traités, l'utilisation de technologies économes en énergies, ou utilisant une énergie renouvelable, est souhaitable. Dans cette optique, l'alliance des RCM avec un procédé photocatalytique, capable d'utiliser l'énergie solaire pour accroître la conversion répond au besoin.

Cette idée impose donc la mise au point d'un nouveau matériau, présentant une activité catalytique membranaire d'une part, alliée à une activité photocatalytique.

3 Objectifs de la thèse

Ce travail a pour premier objectif de mettre au point de nouveaux matériaux, utilisables comme membranes catalytiques dans un Réacteur Catalytique Membranaire (RCM). Ces matériaux devront de plus être actifs en photocatalyse, pour permettre la combinaison des deux concepts RCM et photocatalyse au sein d'un même dispositif. Le deuxième objectif est l'application de ces nouveaux matériaux à la réduction des nitrates dans l'eau potable sans production d'ions ammonium.

Un premier chapitre consiste à présenter une synthèse des travaux rapportés sur la dénitrification commerciale (procédés biologiques et physicochimiques) ainsi qu'à l'échelle laboratoire (dénitrification catalytique conventionnelle). On reporte aussi les travaux antérieurs réalisés dans des réacteurs catalytiques membranaires. Cette partie permet alors

d'avoir une vision globale de tous les procédés d'élimination des nitrates et de montrer l'intérêt de l'utilisation des membranes catalytiques pour la réduction des nitrates.

Le deuxième chapitre détaillera les procédures mises en œuvre pour préparer, caractériser et tester les catalyseurs poudres et membranaires utilisés dans ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons la caractérisation de catalyseurs bimétalliques en poudre Pd-Cu/ TiO₂, qui ont été utilisés pour une étude de la réduction photocatalytique des nitrates en réacteur conventionnel. Cette étude avait pour objectif de déterminer si le couplage d'une réduction photocatalytique des nitrates avec un réacteur membranaire pouvait être envisagé. Différents paramètres influençant sur l'activité photocatalytique seront discutés.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons la préparation des membranes bimétalliques ainsi que les différentes caractérisations réalisées sur ces membranes. Une discussion de l'ensemble des résultats suivra.

Le cinquième chapitre présentera les résultats d'activité catalytique obtenus dans la configuration « interfaciale » du réacteur catalytique membranaire (RCM). L'effet de plusieurs paramètres sur l'activité du RCM vis-à-vis de la réduction des nitrates ainsi que la sélectivité vers les produits secondaires sera discuté par la suite.

Dans le sixième chapitre, nous présenterons les travaux de dénitrification dans le RCM à configuration « traversée ». La mise en évidence du phénomène de polarisation de concentration est adressée dans ce chapitre.

Le septième chapitre comparera la réaction de réduction catalytique des nitrates dans différents réacteurs : Réacteur Mahoney-Robinson, réacteur agité et réacteur membranaire traversée. Les premiers essais réalisés sur eau réelle seront présentés.

Enfin, la conclusion présentera une discussion globale de l'ensemble des résultats ainsi que les perspectives qui en découlent.

Chapitre I: Etude bibliographique

Différents procédés existent à l'heure actuelle pour éliminer les nitrates de l'eau potable. Certains sont déjà utilisés industriellement pour le traitement de l'eau, ce sont essentiellement des procédés de filtration. D'autres techniques sont étudiées au niveau du laboratoire, comme la réduction par voie catalytique, électrochimique ou photocatalytique. Les objectifs de ce chapitre bibliographique sont multiples ; en premier lieu, nous décrirons et comparerons les procédés de dénitrification commerciaux (dénitrification biologique et procédés physico-chimiques).

L'objectif de cette thèse étant la mise en œuvre de la réduction catalytique des nitrates en réacteur membranaire, nous décrirons ensuite les membranes utilisées industriellement dans des procédés de traitement des liquides alimentaires afin de sélectionner les membranes adaptées à cette application.

Nous ferons ensuite le point sur les différents modes de fonctionnement des réacteurs catalytiques membranaires et sur les travaux antérieurs concernant la réduction catalytique des nitrates en réacteur conventionnel.

1 Procédés d'élimination des nitrates

Les normes européennes réglementent la qualité des eaux destinées à la consommation humaine depuis 1980 (directive 80/778/CEE). Depuis, ces normes ont évolué plusieurs fois pour tenir compte de nouveaux polluants, la directive 91/676/CEE du 31/12/1991 s'intéressant en particulier à la pollution des eaux par les ions azotés (nitrate, nitrite, ammonium).

Différents procédés de dénitrification permettent de respecter ces normes lorsque l'approvisionnement en eau pour la production d'eau potable contient des teneurs trop élevées en nitrates [4].

1.1 Procédés biologiques de dénitrification

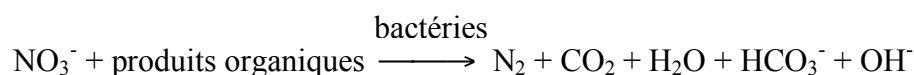
Les traitements biologiques occupent une place importante parmi les procédés mis en place pour éliminer les nitrates [4].

La dénitrification biologique repose sur l'utilisation de bactéries, essentiellement de la famille des *Pseudomonas*, qui utilisent les nitrates à la place de l'oxygène de l'air, et qui les transforment en azote gazeux. Les bactéries hétérotrophes consomment les produits organiques pour en tirer l'énergie tandis que les bactéries autotrophes apportent cette énergie des matières inorganiques et du soufre parfois.

1.1.1 Dénitrification hétérotrophe

Ces bactéries réalisent la réduction des nitrates en l'absence d'oxygène. Elles ont une croissance rapide, sont peu influencées par la température ; elles nécessitent un pH de 7-8,2 et une teneur en oxygène inférieure à 0,5 mg/l.

La dénitrification hétérotrophe est la réaction la plus utilisée dans les procédés biologiques mis en œuvre à l'échelle industrielle. La réaction peut se schématiser ainsi :

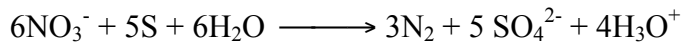


Ces bactéries en oxydant des substrats carbonés permettent l'apport d'énergie et de carbone pour le métabolisme cellulaire. Le Ministère Chargé de la Santé a autorisé l'utilisation de l'éthanol et de l'acide acétique.

1.1.2 Dénitrification autotrophe

De la même manière que précédemment, les nitrates sont réduits en azote gazeux dans des conditions anoxiques. Par contre, l'apport d'énergie se fait au moyen d'un substrat inorganique.

L'une des substances inorganiques utilisées est le soufre, ce qui donne son nom au procédé « procédé soufre/Chaux » ; le soufre jouant le rôle de donneur d'électrons la chaux servant à maintenir le pH.



Bien que ces méthodes de dénitrification biologique transforment les nitrates en un produit inoffensif, leur mise en œuvre est délicate et nécessite une maîtrise de tels processus ainsi qu'un contrôle et un suivi rigoureux et permanents des paramètres de fonctionnement (mécaniques, physico-chimiques et biologiques). En outre, des post-traitements intensives sont nécessaires afin d'éliminer les bactéries ainsi que la source des carbone telle que le méthanol [10] et de garder toujours une qualité d'eau adaptée à la consommation humaine. Une formation des intermédiaires NO_2^- et N_2O a été mise en évidence par Kim et coll. [11] pour un rapport C/N élevé.

Pour toutes ces raisons ainsi que le risque de prolifération bactérienne, la dénitrification biologique est peu utilisée pour l'eau potable.

1.2 Procédés électrochimiques

Cette méthode a été largement étudiée pendant les dernières années [12-19].

Elle consiste à appliquer une tension sur une électrode de Pt ou Pd activée avec du germanium [20]. Les électrons libérés conduisent à la réduction des nitrates et engendrent des espèces intermédiaires NO_2^- , NH_3 ... Comme on voit dans le tableau ci-dessous (Tableau 2).

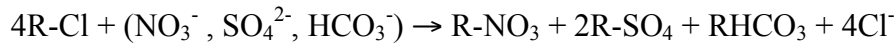
Outre que la mauvaise sélectivité de la réduction, l'autre inconvénient est le fait que l'eau obtenue contient des concentrations assez élevées en métal dissous tel que l'étain Sn^{2+} [14] qui n'est pas admis pour la consommation humaine.

Tableau 2: Valeurs des potentiels des couples mis en jeu dans la réduction électrochimique entre l'étain et les nitrates

Couples	E°(V)
$Sn^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Sn$	-0,14
$NO_3^{-} + 10H^{+} + 8e^{-} \longrightarrow NH_4^{+} + 3H_2O$	0,88
$NO_3^{-} + 2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow NO_2^{-} + H_2O$	0,835
$NO_3^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} \longrightarrow NO_{(g)} + 2H_2O$	0,96
$2NO_3^{-} + 10H^{+} + 8e^{-} \longrightarrow N_2O_{(g)} + 5H_2O$	1,12
$2NO_3^{-} + 12H^{+} + 10e^{-} \longrightarrow N_{2(g)} + 6H_2O$	1,25

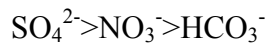
1.3 Traitements par échange d'ions

Le principe de cette technique repose sur l'échange des ions nitrates et d'autres anions présents dans l'eau avec les ions chlorures contenus dans une résine (Marie Odile Ratel) selon la réaction suivante

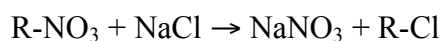


L'ordre d'affinité entre les différents anions varie avec les caractéristiques des résines, car il existe des résines plus ou moins sélectives aux nitrates.

En général l'ordre est le suivant : du plus retenu au moins retenu



Après saturation, les résines doivent être régénérées. Cette régénération a pour équation



Par cette méthode, les nitrates sont donc déplacés mais pas éliminés et forment des saumures qui nécessitent par la suite un traitement. Pour l'instant, ces saumures sont soit :

- ◆ Rejetées dans une station d'épuration d'eaux usées
- ◆ Délivrées à une industrie de fabrication d'engrais azotés
- ◆ Mélangées à une eau brute avec un certain débit permettant d'obtenir une eau à une charge inférieure à 25 mg/l en nitrates.

1.4 Procédés membranaires de dénitrification

Les procédés membranaires sont des procédés physiques de traitement par le fait que l'on fait passer l'eau à traiter au travers d'une membrane poreuse qui arrête le passage de toute molécule dont la taille est supérieure à la taille de ces pores.

Lorsque l'on souhaite éliminer (donc arrêter) les nitrates, la membrane utilisée doit avoir des pores suffisamment petits, ce qu'on appelle nanofiltration. L'osmose inverse est aussi connue pour le fait de pouvoir séparer les ions des sels dissous du solvant.

1.4.1 Osiose inverse

L'osiose inverse est une des nombreuses techniques dites membranaires, c'est-à-dire utilisant un film semi-perméable de faible épaisseur. Le principe de cette technique consiste à appliquer une pression supérieure à la pression osmotique de la membrane [21]. Le dispositif est constitué de deux compartiments séparés par une membrane semi perméable. Sous l'action d'une certaine pression, la membrane laisse passer l'eau et s'oppose au passage des solutés, conduisant ainsi à la formation d'une eau pure (perméat). Le concentrat contient une saumure qui est progressivement évacuée.

La pression appliquée et la concentration du soluté sont des facteurs qui influent sur le rendement qui est de l'ordre de 45%.

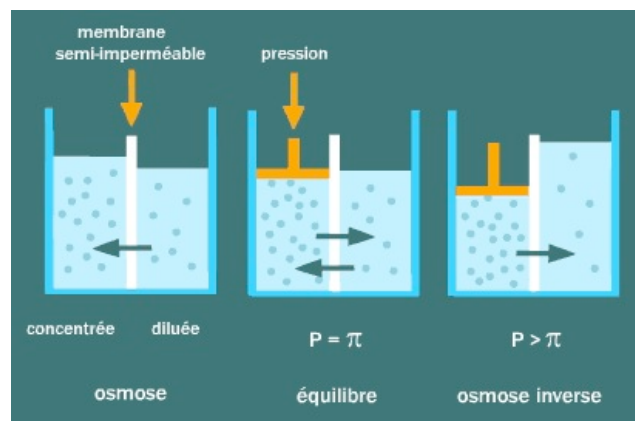


Figure 3 : schémas représentatifs de l'osiose inverse pour l'élimination des sels dissous

L'osiose inverse est très utilisée pour le dessalement d'eau de mer ou d'eau saumâtre, et pour la production d'eau ultra-pure (industrie électronique, médicale, nucléaire). Elle est également appliquée par l'industrie alimentaire pour concentrer des produits alimentaires ou désalcooliser des boissons.

1.4.2 Électrodialyse

L'électrodialyse est une technique électro-membranaire qui désigne le transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable, sous l'effet d'un champ électrique. Un électrodialyseur est constitué de succession de cellules à compartiments à membranes alternativement anioniques et cationiques. Lors de l'action du champ électrique, la membrane anionique autorise le passage des anions et la membrane cationique laisse passer les cations. Les cations sortent du premier compartiment en franchissant la membrane cationique et sont bloqués dans le deuxième compartiment par la membrane anionique. Les anions sortent aussi du premier compartiment en migrant la membrane anionique et sont bloqués par la membrane cationique.

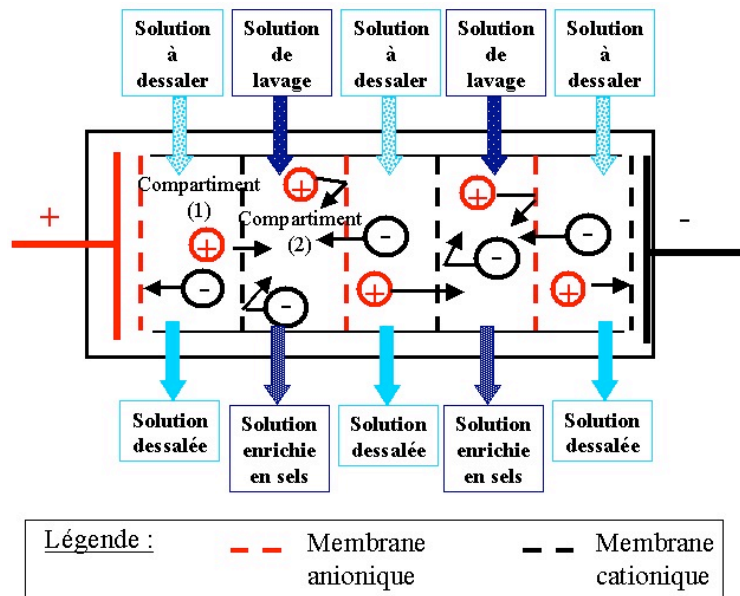


Figure 4 : Schémas représentatifs de l'électrodialyse pour la potabilisation de l'eau

Dans le premier compartiment, la concentration en sel dissout diminue. C'est donc un compartiment de dilution. Le deuxième compartiment voit augmenter la concentration en sels dissout. C'est alors un compartiment de concentration. Un compartiment sur deux est un compartiment de dilution, un sur deux est un compartiment de concentration. Une électrode à chaque extrémité de l'appareil assure le passage du courant.

La principale application de l'électrodialyse est le dessalement des eaux saumâtres (taux de salinité aux environs de 5000 ppm). Au-dessus ce taux, on utilise plutôt l'osmose inverse. Elle est également utilisée pour la production de saumure à partir d'eau de mer. Une autre application importante est la déminéralisation du lactosérum.

1.4.3 Nanofiltration

La nanofiltration est une technique membranaire relativement récente qui couvre un domaine de séparation intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse, dans la famille des procédés membranaires sous pression [22-28]. Elle est basée sur l'utilisation d'une membrane à pores nanométriques (< 2 nm) porteuse de charges ioniques superficielles. La membrane peut être composée d'un matériau organique ou minéral.

La nanofiltration permet de retenir les molécules de masses moléculaires allant de 200 à 2000 g/mol) par effet physique et les ions par effet électrostatique. Elle est utilisée principalement dans le domaine de la pharmacie, pour la séparation de petites molécules à forte valeur ajoutée (antibiotiques), et pour le fractionnement d'acides-amino.

Au stade des recherches, la nanofiltration a été étudiée pour éliminer les nitrates dans les eaux potables.

Garcia et Paugam [24, 25] ont montré qu'il y a un effet marqué de la concentration des sels sur la rétention des nitrates.

Un effet d'écran est à l'origine de la diminution de la rétention des nitrates quand la concentration en sel augmente. En fait, la charge totale de la membrane (initialement chargée négativement) diminue suite à l'interaction avec les cations de la solution.

Selon les membranes utilisées et les conditions opératoires, les taux de rétention des nitrates vont de 10 à 90%. La présence dans l'eau d'autres ions que les nitrates influe fortement sur leur rétention. Garcia et coll. [24] ont étudié l'influence de divers ions dans la solution de nitrates, et ont montré que la présence des ions sulfates divalents provoque une diminution de la rétention des nitrates. Cet effet est dû à la forte rétention des sulfates à cause de leur taille et des répulsions électrostatiques (la membrane étant chargée négativement), les nitrates traversant alors la membrane pour assurer l'électro-neutralité du perméat.

1.4.3.1 *Comparaison des différents procédés*

Le Tableau 3 ci-dessous résume les principaux avantages et inconvénients des méthodes utilisées pour l'élimination des nitrates de l'eau potable.

Tableau 3 : Evaluation et comparaison des procédés de traitement des eaux

Technique	Avantages	Inconvénients	Rendement
Procédés biologiques	Élimination totale des nitrates	-Risques bactériologiques -Mise en œuvre délicate	80%
Procédés physicochimiques	Facilité de la mise en œuvre	-Formation des saumures	----
Procédés membranaires	Facilité de la mise en œuvre	-Formation de saumures -Traitement spécifique -Coût élevé	45%

On voit que chaque procédé présente des difficultés soit sur le plan technique, soit sur le plan économique. Le coût de l'élimination des nitrates est à l'heure actuelle assez élevé [29]. Le tableau ci-dessous présente une estimation des coûts d'investissement et d'exploitation par an pour le traitement de 1500 m³/jour d'eau dont la teneur en nitrate est de l'ordre de 50 à 60 mg/l. L'eau après traitement contient 25 mg/l en nitrates.

Tableau 4 : Coûts d'investissement et d'exploitation de différents procédés de dénitrification

Technique de dénitrification	Dénitrification biologique	Échange d'ions	Procédés membranaires
Coût d'investissement	850 000 € HT	800 000 € HT	1 450 000 € HT
Coût d'exploitation/ an	85 000 € HT	60 000 € HT hors renouvellement des résines	85 000 € HT hors renouvellement des membranes

2 Généralités sur les membranes

Depuis les années 1960, les membranes ont trouvé leur place dans de nombreux domaines d'application, comme la purification, les biotechnologies, l'industrie pharmaceutique et agroalimentaire, et traitement des eaux et des effluents [30].

Une membrane est une fine barrière sélective qui, sous l'action d'une force motrice, permet le passage ou l'arrêt de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare.

La force motrice peut être un gradient de pression, de concentration, de potentiel électrique ou de température.

Selon les caractéristiques de la membrane, le transfert d'un composant résultera soit de sa facilité à diffuser à travers le matériau, soit de sa taille par rapport à celle des pores de la membrane, soit d'une interaction ionique, soit de la combinaison de ces différents paramètres. Le Tableau 5 regroupe les principales techniques membranaires mises en œuvre dans le traitement des eaux.

Tableau 5: Techniques membranaires utilisées dans le domaine de la filtration des eaux

Force motrice	Domaine d'application
Différence de pression	Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse...
Différence de concentration	Osmose, dialyse.....
Différence de potentiel électrique	Électrodialyse.....

2.1 Classification des membranes

Le terme de "membrane" inclut une grande variété de matériaux et de structures. On peut néanmoins les classer en deux grandes familles : membranes organiques et membranes inorganiques [30, 31].

2.1.1 Membranes organiques

Elles sont les plus utilisées dans industrie, surtout dans le traitement des effluents liquides et de l'eau (électrodialyse, osmose inverse...). Elles peuvent être composées de différents polymères organiques : acétate de cellulose, polyamide, polyimide, polycarbonate, polypropylène et beaucoup d'autres. Elles présentent une résistance limitée à la température (< 120°C) ainsi qu'une assez faible résistance chimique et mécanique.

2.1.2 Membranes inorganiques

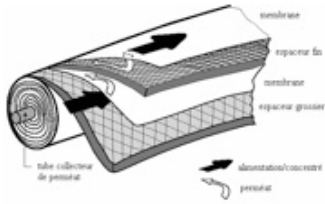



Les membranes inorganiques supportent des températures beaucoup plus élevées (500°C ou plus selon les matériaux). Mais leur coût est assez élevé, ce qui limite leur application aux domaines où des membranes organiques ne sont pas utilisables.

2.2 Classification des membranes selon la géométrie

Selon la nature du matériau constitutif et les applications visées, les membranes peuvent être mises en œuvre sous des géométries diverses.

Les différentes géométries des membranes sont regroupées dans le Tableau ci-dessous [30].

Tableau 6 : Tableaux récapitulatifs de différents modules membranaires utilisés à l'échelle industrielle

Géométrie	Description	Caractéristiques et utilisation
Spirale		<ul style="list-style-type: none"> - Organique - Filtration et traitement des eaux - Faible coût - Faible volume mort - Sensibilité au colmatage - Difficulté de nettoyage - Compact
Plane		<ul style="list-style-type: none"> -Organique - Inorganique (rare) - Peu compact - Difficulté de nettoyage
Multicanaux		<ul style="list-style-type: none"> -Inorganique -Bonne compacité -Supporte de fortes pressions (80 bars) - Coût élevé
Tubulaire		<ul style="list-style-type: none"> -Inorganique -Organique (rare) - Peu compact - Facilité du nettoyage - Volume mort élevé -Supporte de fortes pressions (80 bars) -Coût élevé
Fibres Creuses	Tubes de faible diamètre (1 à 2 mm)	<ul style="list-style-type: none"> -Organique -Compacité élevée

	-Sensibilité au colmatage - Faible volume mort
--	---

2.3 Classification selon la porosité

2.3.1 Membranes denses

Une membrane dense est une membrane exempte de porosité. Elle peut être constituée d'un polymère de haute densité, d'un matériaux céramique ou métallique. Une propriété notable des membranes denses est d'être généralement sélectives à un seul gaz. Par exemple, des membranes Palladium sont exclusivement perméables à l'hydrogène, tandis que des membranes d'argent dopées [32, 33] ou de zircone dopées sont perméables à l'oxygène.

Le transfert des molécules à travers la membrane s'effectue par un mécanisme de dissolution-diffusion en 3 étapes:

- ◆ Absorption et dissociation de la molécule à la surface du matériau,
- ◆ Diffusion à travers la matrice membranaire par solubilisation ou insertion,
- ◆ Recombinaison et désorption à la surface.

La qualité de la séparation dépend essentiellement de l'absence de défauts dans la membrane. Les flux de gaz sont en général assez faibles, ils dépendent de la solubilité et de la diffusivité du gaz à l'intérieur du matériau de la membrane.

2.3.2 Membranes poreuses

Les membranes poreuses peuvent être, en termes de constituants, homogènes ou composites. En fait, une membrane poreuse doit posséder une bonne résistance mécanique, donc une épaisseur suffisante pour supporter, par exemple, des différences de pression importantes. Mais une épaisseur faible permet un débit de perméation élevé. Ces deux exigences contradictoires ont conduit à la mise au point de membranes asymétriques, dont les membranes composites font partie.

En fonction du diamètre de pores, qui est un facteur déterminant des systèmes poreux, une classification a été établie.

Tableau 7 : classifications des membranes en fonction du diamètre de pore

Membrane	Diamètre de pores
----------	-------------------

Macroporeuse	> 50 nm
Mésoporeuse	$2 < dp < 50$ nm
Microporeuse	< 2 nm

Le transfert de matière dans ce type de matériaux est fonction de la forme des pores, de leur diamètre ainsi que de la répartition des pores dans la texture membranaire.

Les membranes poreuses sont surtout utilisées dans le domaine de filtration, on parle d'ultrafiltration, microfiltration, nanofiltration, osmose inverse.....

Le schéma ci-dessous montre les diamètres de pores concernés par les diverses techniques de filtration membranaire.

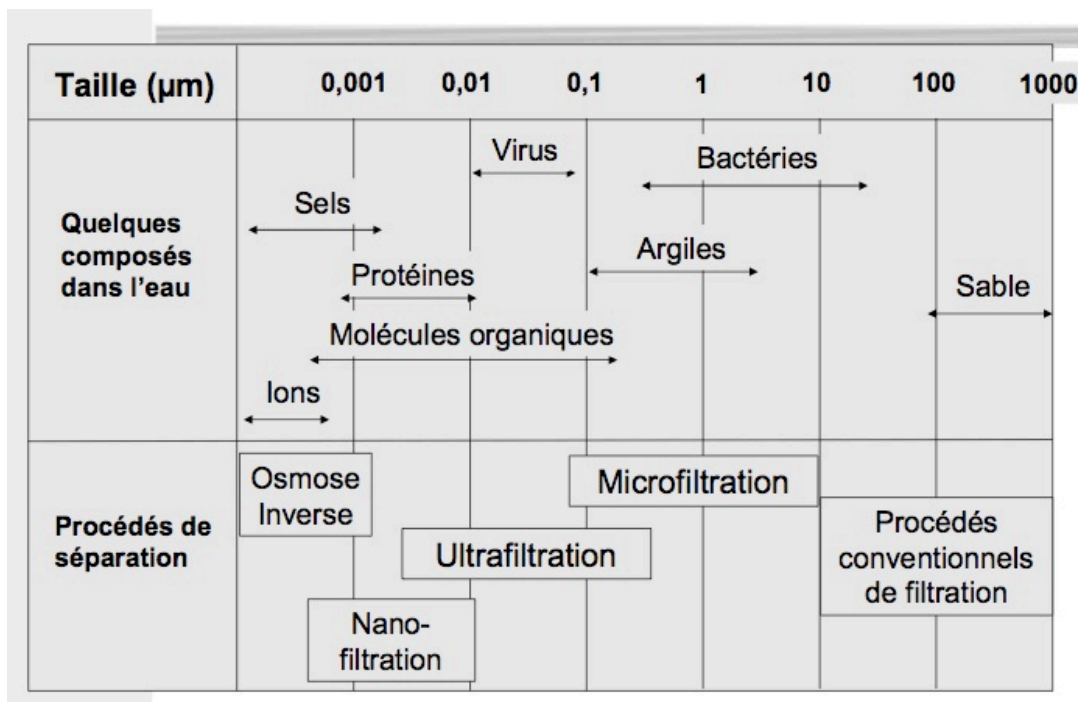


Figure 5 : Spectres de filtration montrant la relation entre la taille des pores, du soluté à séparer et le procédé utilisé.

2.4 Application à la filtration

2.4.1 Principe de fonctionnement

Dans le domaine de l'eau potable, pour des raisons pratiques et économiques, les matériaux employés sont essentiellement des polymères organiques et la force motrice utilisée pour pousser l'eau à travers la membrane est principalement un gradient de pression.

Sous l'effet d'une différence de pression, les espèces capables de traverser la membrane se retrouvent dans le filtrat, aussi appelé perméat tandis que la fraction de la solution traitée qui ne traverse pas la membrane est appelée rétentat. La sélectivité d'une membrane est en général définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir.

$$TR = \frac{Q_0 - Q_p}{Q_0} = 1 - \frac{Q_p}{Q_0}$$

Avec :

Q_0 = concentration de l'espèce à retenir dans la solution,

Q_p = concentration de la même espèce dans le perméat.

En fait, dans ce type de filtration appelée « frontale », le gradient de pression provoque une accumulation de matière (gradient de concentration) à la surface de la membrane, qui limite, voire bloque s'il s'agit de particules solides, le débit de perméat.

C'est pour cette raison qu'en traitement des eaux, la filtration tangentielle est la plus utilisée, la circulation du rétentat tangentiellement à la membrane permettant de limiter cette accumulation.

2.4.2 Notions de filtration membranaire

2.4.2.1 *Colmatage*

Le colmatage des membranes est un élément limitant important dans l'application des procédés membranaires à la production d'eau potable. Ce phénomène peut réduire de façon irréversible ou non la perméabilité des membranes, ainsi que faire varier le pouvoir de séparation des membranes.

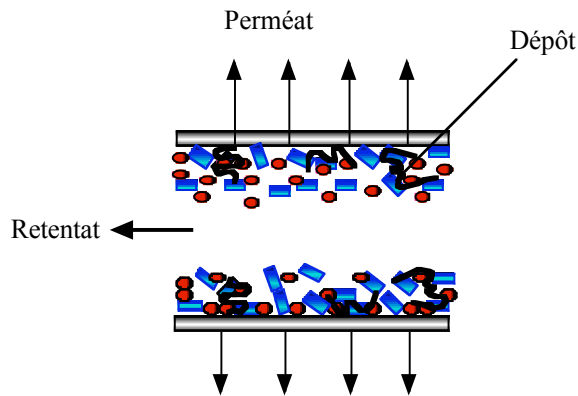


Figure 6 : Colmatages des membranes lors de la filtration des eaux

Le terme de "colmatage" désigne l'ensemble des phénomènes qui aboutissent à une diminution du flux de perméat en fonction du temps. Ces phénomènes sont au nombre de trois [34]:

◆ Adsorption sur le matériau membranaire

Les macromolécules (protéines par exemple) peuvent s'adsorber à la surface suite à la formation de liaisons physico-chimiques entre le substrat et le support, ce qui conduit à un blocage partiel des pores.

◆ Obstruction mécanique des pores

C'est un blocage des pores par effet stérique des macromolécules: cette obstruction se produit quand les dimensions des macromolécules sont voisines de celles des pores.

◆ Couche de gel et colmatage

Il y a formation d'un dépôt de particules à la surface de la membrane, qui aboutit à une diminution de la perméabilité de la membrane. Ce dépôt est communément appelé « gâteau ».

Le colmatage à l'intérieur ou à l'entrée des pores est un phénomène a priori très rapide, tandis que le colmatage par formation d'un gâteau est un phénomène qui s'échelonne dans le temps. Pour limiter le colmatage, on alterne toutes les 15 à 60 min la filtration avec des rétro-lavages permettant de retrouver les performances initiales.

Cependant, malgré les rétro-lavages, on observe généralement une perte progressive des performances des membranes, surtout si les eaux sont incrustantes. Il faut alors procéder périodiquement à des nettoyages chimiques. On peut employer de la soude pour éliminer le biofilm (jusqu'à des pH de 8,5 pour des membranes en polymère cellulosique, ou supérieurs à 12 pour les autres types de matériaux), de l'hypochlorite de sodium (avec une concentration en chlore de 500 mg/l), ou encore de l'acide sulfurique ou citrique en solution à 2% pour

éliminer les dépôts de métaux ou de carbonate de calcium. La durée de vie des membranes s'en trouvera aussi réduite.

2.4.2.2 Polarisation de concentration

Dès lors qu'on applique une différence de pression entre l'amont et l'aval d'une membrane, la perméation du solvant provoque un gradient de concentration en amont. Une couche de polarisation de la concentration se forme, formée de solutés (ions mono et divalents) et de colloïdes accumulés dans la couche limite de concentration située entre la surface de la membrane et la masse du fluide à filtrer (cœur de l'écoulement). On dit que la membrane se polarise.

Cette couche résulte d'un équilibre entre l'augmentation de concentration le long de la membrane et la rétro-diffusion des espèces vers le cœur de l'écoulement.

Pour les espèces retenues par la membrane, la concentration à la surface de la membrane est donc plus élevée que dans le cœur du milieu. Plus le flux de perméation est élevé par rapport à la vitesse de rétro-diffusion, et plus la concentration à la surface de la membrane est élevée. Ce phénomène est souvent à l'origine de la limitation du débit de perméat qui atteint une valeur limite.

On distingue 2 périodes dans le phénomène de polarisation de concentration [34] :

2.4.2.2.1 Polarisation primaire-Modèle du film

Le profil de concentration est schématisé ci-dessous (Figure). Dans ce cas, il y a une formation d'une couche limite où la concentration des ions est supérieure à celle au sein de l'écoulement. Cette couche est appelée « couche de polarisation primaire ». Ce phénomène est réversible: cette couche disparaît avec le gradient de pression.

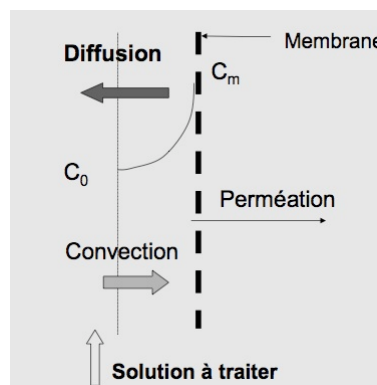


Figure 7 : Profils de concentration au voisinage de la membrane

2.4.2.2 Polarisation secondaire- Modèle du gel

Si la différence de pression continue à augmenter, la concentration au voisinage de la membrane peut augmenter jusqu'à atteindre la limite de solubilité du composé macromoléculaire retenu. Ceci conduit à la formation d'un gel à la surface de la membrane, qui s'épaissit quand la pression augmente et oppose ainsi une résistance plus grande au transfert. La vitesse de perméation ne varie plus avec la pression. À l'inverse de la polarisation primaire, la formation du gel est permanente et les macromolécules ne rediffusent plus vers la solution.

3 Réacteurs Catalytiques à Membranes

Les réacteurs catalytiques à membranes (RCM) regroupent, dans un même réacteur, une réaction catalytique et un effet de séparation d'un produit ou de distribution d'un réactif. Le couplage d'un catalyseur avec une membrane permselective est particulièrement intéressant dans le cas de réactions réversibles limitées par la thermodynamique [5] : l'extraction sélective d'un produit de réaction permet de déplacer l'équilibre thermodynamique et d'augmenter la conversion des réactifs.

Ce type de réacteur a été étudié dans différents domaines, tels que la déshydrogénation, la décomposition et le reformage....

Le RCM constitue une association dans laquelle membrane et catalyseur interagissent : la membrane doit modifier les performances du catalyseur en termes d'activité, de sélectivité ou de stabilité.

3.1 Différentes mises en œuvre des RCM

3.1.1 Extracteurs

Ce mode extracteur est illustré dans différents ouvrages [35]. Son fonctionnement est illustré ci-dessous.

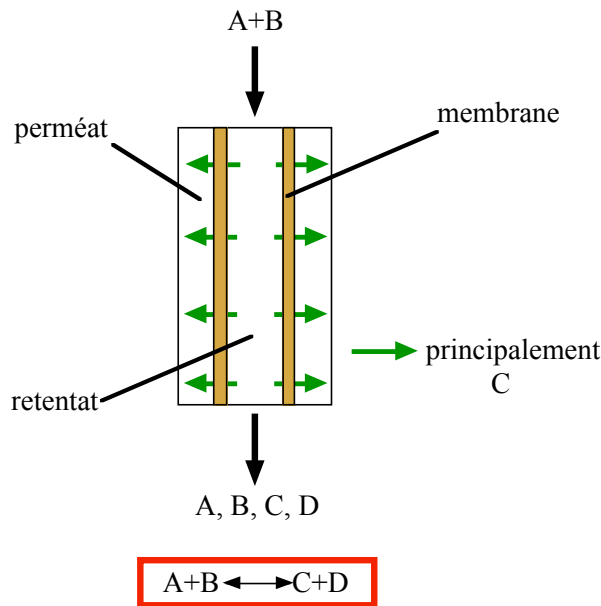


Figure 3: Schéma de principe d'un RCM type extracteur (déplacement d'équilibre).

Ce type de RCM peut être utilisé pour déplacer l'équilibre d'une réaction limitée par l'équilibre thermodynamique. Dans ce but, on utilise un catalyseur actif pour ce type de réaction, couplé à une membrane hautement perméable à l'un des produits de la réaction. Dans cette configuration, l'équilibre thermodynamique calculé dans un réacteur à lit fixe en système fermé ne s'applique plus. L'extraction sélective du produit désiré permet de déplacer l'équilibre de la réaction et d'obtenir ainsi des rendements supérieurs à ceux obtenus en lit fixe.

Ce type de réacteur a beaucoup été étudié pour la réaction de déshydrogénation de l'isobutane. Matsuda et coll. [36] ont montré que la conversion de l'isobutane augmente de 10 à 15% si on passe d'un réacteur conventionnel à un réacteur membranaire.

3.1.2 Distributeurs

Ce type de réacteurs permet de contrôler l'addition d'un réactif le long d'une membrane, l'autre étant introduit directement dans le lit catalytique.

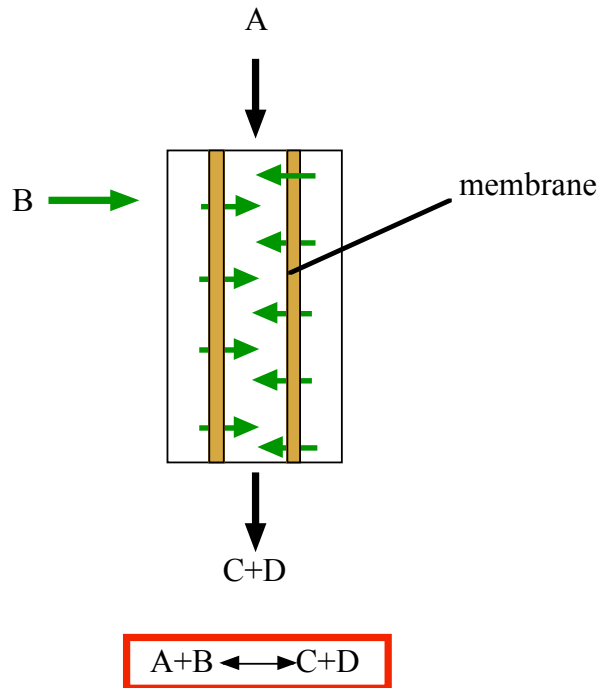


Figure 4: Schéma de principe d'un RCM type distributeur

Cette configuration est particulièrement intéressante dans le cas de réactions d'hydrogénation sélective ou d'oxydation partielle, où le maintien d'une faible pression partielle du réactif H_2 ou O_2 favorise la sélectivité de la réaction [37]. En fait, la membrane offre la possibilité de maintenir basse la concentration du réactif distribué dans la zone réactionnelle. De cette façon, la sélectivité est améliorée en limitant les réactions secondaires successives [38].

3.1.3 Contacteurs

Dans ce cas, on utilise la membrane pour améliorer et contrôler le contact entre les réactifs et le catalyseur. Selon le type de fonctionnement, le système fonctionnera en mode contacteur interfacial ou traversé.

3.1.3.1 *Contacteur interfacial*

Ce fonctionnement des RCM est particulièrement adapté au cas des réactions s'effectuant en milieu triphasique (gaz-liquide-catalyseur solide). Les réactifs en phases gaz et liquide sont introduits séparément de part et d'autre de la membrane, celle-ci constituant l'interface gaz-liquide.

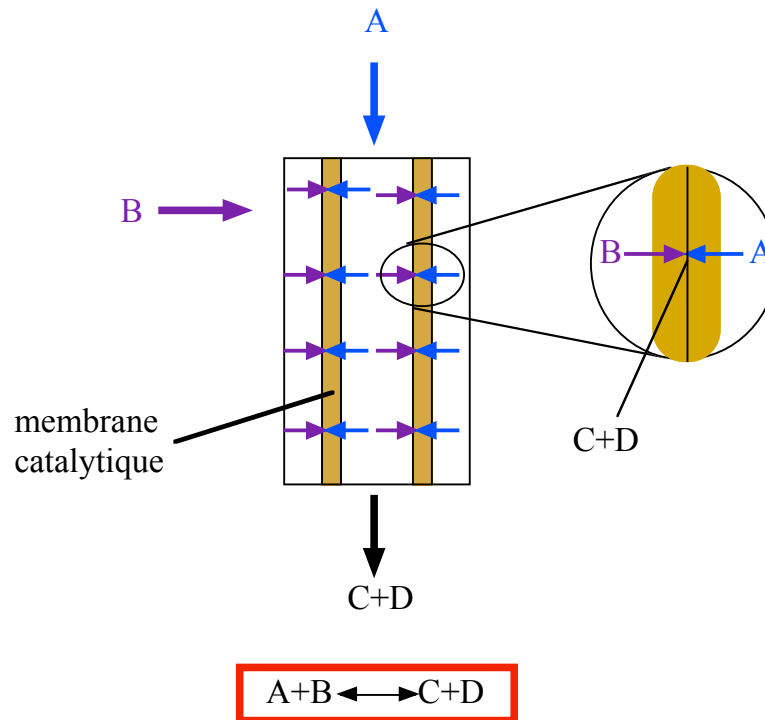


Figure 5: Schéma de principe d'un RCM contacteur de type interfacial.

Le triple contact a ainsi lieu en milieu confiné et il est alors possible de développer un front réactionnel dans le milieu poreux de la membrane, qui facilite le transport des réactifs gazeux à la surface du catalyseur en minimisant l'épaisseur du film liquide à traverser. Donc, par rapport aux réacteurs conventionnels, il est possible d'obtenir un bien meilleur contrôle du contact réactifs - catalyseur.

Ce type de réacteur a par exemple été utilisé dans des réactions d'hydrogénation [39-44]. L'hydrogénation du nitrobenzène en RCM a été comparée au réacteur conventionnel agité. L'efficacité du RCM est mise en évidence par le changement d'ordre réactionnel par rapport à l'hydrogène : l'ordre 1 par rapport à l'hydrogène mesuré en réacteur agité, qui traduit la limitation de la réaction par le transfert de ce réactif, devient un ordre 0 dans le réacteur membranaire interfacial [7], où la réaction n'est plus limitée par l'apport d'hydrogène.

Le RCM interfacial a été appliqué également à des systèmes gaz/liquide autre que les hydrogénations [45-47].

L'oxydation voie humide catalytique de l'acide formique en gaz carbonique [46] a été aussi étudiée en contacteur interfacial. L'augmentation de la pression dans la phase gaz (air) augmente proportionnellement la vitesse de la réaction. En effet, l'augmentation de la ΔP

modifie le positionnement de l'interface gaz-liquide vers le côté mésoporeux de la membrane, où le catalyseur se dépose majoritairement.

3.1.3.2 Contacteur traversé

Dans ce cas, le processus est plutôt biphasique (réactifs en phase liquide-catalyseur solide) et tire profit de la présence du catalyseur au sein même des pores de la membrane. Les réactifs sont forcés à traverser les pores de la membrane par un gradient de pression.

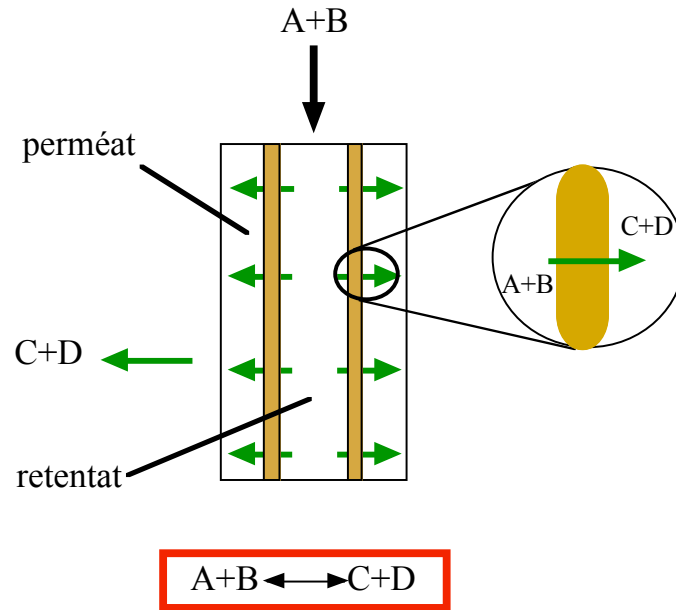


Figure 11 : Schémas du RCM Contacteur de type traversé

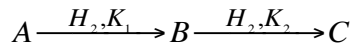
Le RCM contacteur permet ici de contrôler précisément le temps de contact des réactifs sur le catalyseur. Par rapport à un réacteur conventionnel où les processus diffusionnels jouent un rôle prépondérant sur le temps de séjour, il est possible d'envisager, pour le contacteur traversé, un meilleur contrôle de l'interaction réactifs-catalyseur, et donc améliorer l'activité et surtout la sélectivité.

Ce type de RCM a été peu étudié, il a été surtout appliqué à l'hydrogénation des nitrates et nitrites, la déchlorination du chloroforme ainsi que l'hydrogénation partielle des aromatiques [48-55].

L'hydrogénation sélective du 1,5 cyclo-octadiène en cyclo-octène a été étudiée en RCM contacteur traversé [55]. L'activité en hydrogénation est considérablement améliorée en réacteur membranaire par rapport au réacteur conventionnel, en raison de meilleurs transferts de masse et de l'élimination des limitations diffusionnelles dans le système poreux de la membrane. De plus, la sélectivité de l'hydrogénation est améliorée en réacteur membranaire,

des flux élevés de réactifs à travers la membrane permettant d'imposer de faibles temps de contact, tandis qu'en réacteur agité les réactifs sont en contact permanent avec l'hydrogène.

L'amélioration de la sélectivité dans le cas de réactions consécutives n'est cependant pas systématique en RCM [54]. Si par exemple on veut privilégier la formation de l'espèce intermédiaire B et éviter la formation de C lors des deux réactions consécutives schématisées ci-dessous, tout dépend du rapport des constantes de vitesse des deux réactions.



Quatre cas sont à considérer :

- ◆ Si $K_1 \gg K_2$, le réacteur membranaire contacteur à configuration traversée ne présente aucun avantage par rapport aux réacteurs conventionnels. C'est le cas de l'hydrogénation de l'1-octyne.
- ◆ si $K_1 > K_2$, Le réacteur membranaire montre une légère augmentation de la sélectivité vis-à-vis du réacteur agité et à lit fixe. C'est le cas de l'hydrogénation du phénylacétylène et du 1,5cyclo-octadiène.
- ◆ si $K_1 \approx K_2$, l'augmentation de la sélectivité en réacteur membranaire est importante. La sélectivité pour l'hydrogénation du géraniol augmente de 20 % en réacteur à lit fixe à 50% en réacteur membranaire.

4 Réduction catalytique des nitrates

Face aux techniques biologiques impliquant un risque de contamination bactérienne, et aux techniques physiques et physico-chimiques qui conduisent à la formation des saumures surchargées en nitrates, une alternative était d'assurer une réduction catalytique des nitrates en présence d'un agent réducteur [56-58].

Cette technique présente plusieurs avantages :

- ◆ Élimination des nitrates et formation d'un produit inoffensif (N_2)
- ◆ Le traitement se fait sous conditions douces de température et de pression
- ◆ Une simple mise en œuvre

4.1 Aspect cinétique et mécanistique

En 1989, Vorlop et collègues [58] ont proposé l'hydrogénation catalytique des nitrates sur des catalyseurs bimétalliques à base de palladium, pour l'élimination des nitrates des eaux potables.

La Figure 6 montre le schéma réactionnel proposé avec les étapes élémentaires de la réaction. Les nitrates passent par plusieurs étapes impliquant les nitrites NO_2^- , NO, et N_2O en tant que produits intermédiaires pour être réduit en azote moléculaire. L'ammonium, produit indésirable, est formé par une réaction secondaire de l'hydrogène avec les NO adsorbés à la surface du catalyseur.

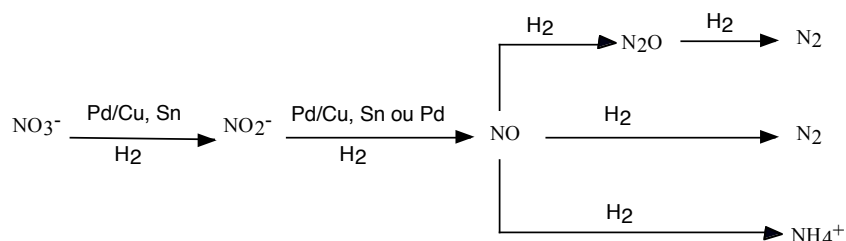


Figure 6 : Mécanisme proposé pour la réduction des nitrates par l'hydrogène

Prüsse et ses collaborateurs [59] proposent un modèle mécanistique qui comprend trois idées principales :

- ◆ La réduction des nitrates s'effectue principalement sur les sites bimétalliques (Pd-Cu ; Pd-Sn)
- ◆ Celle des nitrites est réalisée sur des sites monométalliques (Pd)
- ◆ La sélectivité de la réaction est déterminée par le rapport *N/agent réducteur* sur les sites monométalliques de palladium.

Son modèle est schématisé ainsi :

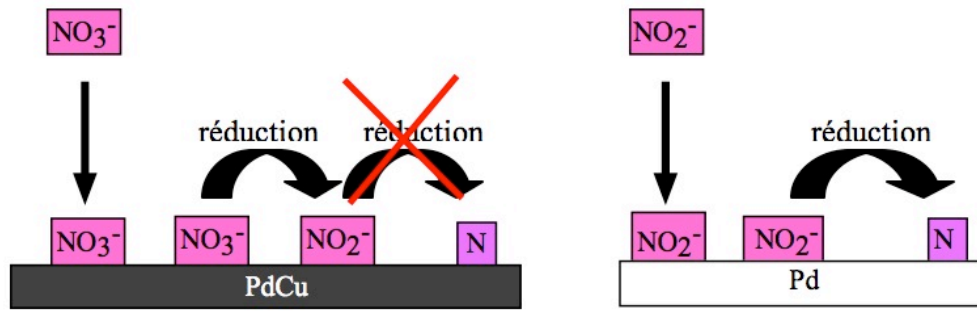


Figure 7 : Schéma de l'adsorption et réaction entre différentes espèces générées pendant la réduction des nitrates

Selon Prüsse, la diminution de l'activité de la réduction des nitrites sur des catalyseurs bimétalliques [60] et l'importante formation des nitrites durant la réduction des nitrates, lorsqu'on augmente le taux du métal promoteur [51, 59] servent comme arguments pour appuyer son modèle.

Pour expliquer la variation de la sélectivité avec le taux du promoteur, il fait intervenir un rapport *N/agent réducteur*.

Selon lui, ce rapport *N/agent réducteur* sur les sites monométalliques de palladium est le facteur déterminant de la sélectivité de cette réaction. Cette dernière dépend du recouvrement de la surface par les espèces azotées qui rencontrent, lors de leur diffusion sur la surface, l'agent réducteur. Si le rapport *N/agent réducteur* est élevé, la sélectivité vers l'azote va être élevée et vice-versa.

Pour avoir une sélectivité maximale vers l'azote, il faudrait avoir un taux modéré de sites bimétalliques et une taille moyenne des particules de palladium. Dans ce cas, les nitrates sont réduits sur les sites bimétalliques, les nitrites formés désorbent pour se ré-adsorber sur les sites monométalliques de palladium où ils seront réduits en intermédiaires azotés et finalement en produits. Le recouvrement par les espèces azotées des sites monométalliques va être élevé, ainsi que la sélectivité vers l'azote.

Si le catalyseur comporte une faible teneur en métal promoteur, il contiendra seulement quelques sites bimétalliques et un grand nombre de grosses particules de palladium. La réduction des nitrates, dans ce cas, sera lente à cause de la faible quantité de sites bimétalliques. En conséquence, le taux de couverture des grosses particules de palladium par les nitrites et les espèces azotées sera faible, tandis que leur recouvrement par l'agent réducteur sera similaire. Le rapport *N/agent réducteur* sera alors faible et la sélectivité vers l'azote sera minimale.

Par contre, si le catalyseur est fortement chargé en métal promoteur, peu de sites monométalliques de faible taille sont présents. Les sites bimétalliques sont par contre nombreux et de grande taille. La réduction des nitrates est très rapide ainsi que la formation des nitrites. Or à cause du déficit et de la petite taille en sites monométalliques, les nitrites ne sont pas rapidement réduits. Ceci conduit à une formation d'intermédiaire plus importante que celle obtenue avec un catalyseur à faible teneur en métal promoteur.

L'auteur mentionne toujours dans sa conclusion qu'il s'agit d'un modèle simplifié qui nécessite plus de données spectroscopiques et de caractérisations pour évoluer vers un modèle plus détaillé.

Plus tard, Ilinitch et coll. [50] ont décrit un mécanisme détaillé de la réduction des nitrates sur un catalyseur bimétallique Pd-Cu supporté.

Leur mécanisme comporte 18 étapes :

- (1) $H_2 + 2Pd[] \rightarrow 2Pd[H]$
- (2) $NO_3^- + Pd[H] \rightarrow Pd[NO_2] + HO^-$
- (3) $Pd[NO_2] + 2HO^- \rightarrow NO_2 + Pd[]$
- (4) $2NO_2 + 2HO^- \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + H_2O$
- (5) $NO_2^- + Pd[H] \rightarrow Pd[NO] + HO^-$
- (6) $Pd[NO_2] + Pd[H] \rightarrow Pd[NO] + Pd[OH]$
- (7) $NO_3^- + 2Cu[] \rightarrow [Cu_2O]_{surf} + NO_2^-$
- (8) $[Cu_2O]_{surf} + 2Pd[H]_{spil} \rightarrow 2Pd[] + 2Cu[] + H_2O$
- (9) $Pd[NO] + Pd[] \rightarrow Pd[N] + Pd[O]$
- (10) $Pd[O] + 2Pd[H] \rightarrow 3Pd[] + H_2O$
- (11) $Pd[N] + Pd[N] \rightarrow 2Pd[] + N_2$
- (12) $Pd[N] + Pd[H] \rightarrow Pd[NH] + Pd[]$
- (13) $Pd[NH] + Pd[NH] \rightarrow 2Pd[] + N_2 + H_2$
- (14) $Pd[NH] + Pd[H] \rightarrow Pd[NH_2] + Pd[]$
- (15) $Pd[NH_2] + Pd[H] \rightarrow Pd[NH_3] + Pd[]$
- (16) $Pd[NH_3] \rightarrow NH_3 + Pd[]$
- (17) $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + HO^-$
- (18) $Pd[OH] + Pd[H] \rightarrow 2Pd[] + H_2O$

Sur un catalyseur monométallique de Palladium, l'activation des nitrates est l'étape limitante de la réaction.

L'ajout de cuivre est efficace pour accélérer la réduction des nitrates en nitrites (étape 7), il intervient selon un mécanisme redox. Le cuivre est oxydé en surface en oxyde de cuivre qui sera réduit en cuivre métallique par transfert d'un atome d'hydrogène d'un palladium vers un cuivre oxydé (étape 8).

En ce qui concerne la réduction des nitrites, le cuivre ne présente aucun avantage particulier, il sert à essentiellement à diluer le palladium.

Pintar et coll. [61] ont réalisé l'étude cinétique de la réduction des nitrates sur un catalyseur bimétallique (4,7 % pds Pd; 1,4 % pds Cu) déposé sur une poudre d'alumine gamma. Le modèle cinétique décrivant le mécanisme réactionnel est basé sur un modèle de type Langmuir-Hinshelwood, impliquant deux sites différents pour l'absorption des nitrates et de l'hydrogène et supposant que l'étape déterminante est une réaction bimoléculaire entre réactifs adsorbés. Les vitesses de réduction des nitrates calculées par ce modèle sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues.

L'étude a été effectuée à 20°C, pour des pressions partielles en H₂ inférieures à 1 bar et pour des concentrations des nitrates allant de 50 à 200 ppm. Les résultats aboutissent à un ordre apparent de zéro pour les fortes concentrations en nitrates et à un ordre 1 pour les faibles concentrations (<100ppm) en nitrates, à un ordre 0,5 pour l'hydrogène, avec une valeur d'énergie apparente d'activation de 46,4 kJ/mol. L'étude confirme le mécanisme redox proposé par Illinich et coll.

D'autres études cinétiques sur la réduction des nitrates ont été effectuées avec des catalyseurs différents.

Mikami et coll. [62] se sont intéressés à la cinétique de la réduction des nitrates et des nitrites sur un catalyseur 5 % pds Pd - 0,6 % pds Cu déposé sur un charbon actif utilisé comme support.

Concernant la réduction des nitrates, ils ont trouvé un ordre de 0,2 pour les 2 réactifs, NO₃⁻ et H₂, avec des concentrations initiales en nitrates qui allaient jusqu'à 200 ppm.

En termes de réduction des nitrites, l'équation de vitesse déterminée s'écrit selon l'équation suivante :

$$r_{NO_2^-} = k[NO_2^-]^{1,0} PH_2^{0,3} .$$

Selon ces auteurs, l'ordre faible par rapport aux nitrates indique que ces derniers sont fortement adsorbés, conduisant à un taux de recouvrement des sites bimétalliques Pd-Cu qui

tend vers le maximum, tandis que les nitrites sont beaucoup moins adsorbés dans les mêmes conditions opératoires.

Cette conclusion est inversée dans le cas d'un catalyseur à base de Ni poreux promu par 1 % pds Pt [63], et les lois de vitesse deviennent alors :

$$r_{NO_3^-} = k_1 [NO_3^-]^{0.8} PH_2^{0.8}$$

$$r_{NO_2^-} = k_2 [NO_2^-]^{0.1} PH_2^{0.7}$$

Cette étude a été menée sur des solutions assez chargées en nitrates avec des concentrations qui atteignent 5g/l. Il faut noter qu'avec ce catalyseur, le produit principal de la réaction est l'ammoniaque (sélectivité en NH_4^+ = 85-98% selon les conditions opératoires).

Récemment, une étude in-situ [64] de la réduction des nitrites par spectroscopie infra-rouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR), permettant d'observer les vibrations moléculaires à l'interface solide-liquide, a permis de préciser le mécanisme réactionnel proposé dans la Figure 8. Ces auteurs ont montré que N_2 et NH_4^+ sont formés par deux chemins réactionnels indépendants et que l'espèce NO_{ads} n'est pas une espèce intermédiaire commune. NO_{ads} conduit à la formation de N_2 , tandis que la formation de NH_4^+ doit son origine à une espèce NH_{2ads} . Ces auteurs proposent un schéma réactionnel révisé pour l'étape d'hydrogénation des nitrites :

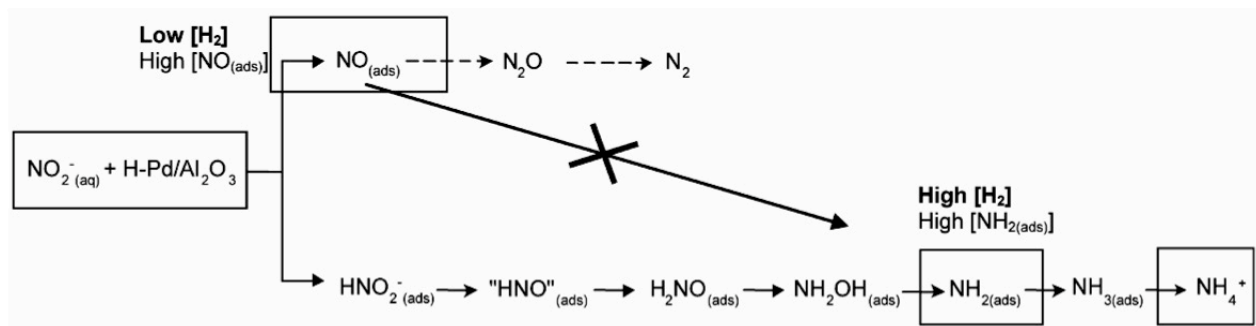


Figure 8: Schéma réactionnel amélioré de l'hydrogénation catalytique du nitrite sur Pd/Al_2O_3 proposé par Ebbesen [64].

4.2 Influence des paramètres opératoires

4.2.1 En réacteur conventionnel

4.2.1.1 Débit d'hydrogène

Hörold et coll. [65] ont étudié l'effet du débit de l'hydrogène sur l'activité en réduction des nitrates avec des catalyseurs Pd-Cu/Al₂O₃. Ils ont observé une augmentation simultanée de l'activité et de la formation des ions ammonium avec l'augmentation du débit d'hydrogène (Figure 9). L'activité étant limitée par la diffusion de l'hydrogène vers la surface du catalyseur, la diminution du débit d'H₂ gazeux réduit la quantité d'ammoniaque formée, la formation de ce produit nécessitant plus d'hydrogène que celle de l'azote.

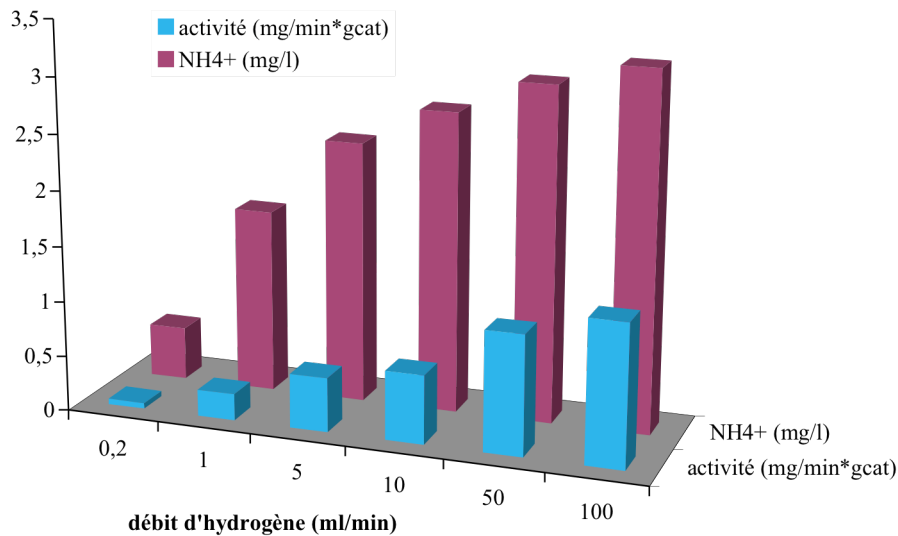


Figure 9: Comparaison des activités et des sélectivités du catalyseur Pd-Cu/Al₂O₃ selon le débit d'hydrogène à pH=6 (Hörold 1993)

4.2.1.2 pH

La réaction de réduction des nitrates produisant une mole d'ions OH⁻ par mole de NO₃⁻ réduit (cf. Eq. $NO_3^- + 2,5H_2 \rightarrow 0,5N_2 + HO^- + 2H_2O$), le pH du milieu a tendance à augmenter au cours de la réaction. Selon les auteurs, cette variation du pH peut avoir des effets plus ou moins prononcés.

Pintar et coll. [61] ont constaté que le changement de pH n'a pas d'influence sur la vitesse de disparition des nitrates ($[NO_3^-]_i = 200$ mg/L) durant toute la réaction, et ce jusqu'à conversion totale.

Cependant, d'autres auteurs ont constaté que l'activité et la sélectivité de la réduction des nitrates dépendent du pH du milieu, que ce soit le pH initial du milieu ou son évolution au

cours de la réaction. Ainsi pour le système Pd-Cu/ γ -Al₂O₃, l'activité est beaucoup plus élevée à un pH initial de 5 qu'à pH=6 [65], avec une formation d'ammonium deux fois moins élevée. Toutefois, il a été remarqué que dans un milieu trop fortement acide, le cuivre perd son activité car il se solubilise.

L'augmentation de pH due à la formation des ions hydroxydes pendant la réaction peut également provoquer une diminution importante de l'activité catalytique et une augmentation de la formation d'ammoniaque [66], si la diffusion des ions hydroxyle est lente par rapport à leur vitesse de formation.

Prüsse et coll. [67] ont trouvé, pour le système catalytique Pd-Sn/Al₂O₃, la même influence du pH que pour le système Pd-Cu, c'est-à-dire qu'une diminution d'activité et une augmentation de sélectivité vers NH₄⁺ accompagnent toujours l'augmentation du pH. De plus, la formation de NO₂⁻ augmente également avec le pH.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour minimiser l'effet négatif du gradient de pH :

- ◆ L'addition contrôlée d'acide chlorhydrique dans le milieu [68],
- ◆ Le tamponnement du milieu par un apport continu de dioxyde de carbone (CO₂) dans le milieu aqueux [68-70], permettant la neutralisation des ions hydroxydes (OH⁻) en formant des hydrogénocarbonates (HCO₃⁻) selon la réaction suivante :



- ◆ La substitution de l'hydrogène par l'acide formique [71, 67] qui se décompose en hydrogène et dioxyde de carbone en présence des métaux supportés.



La décomposition de l'acide formique fournit à la fois le réducteur des nitrates et le tampon pour le pH.

Maia et coll. [72] ont étudié l'efficacité de l'utilisation du CO₂ pour tamponner le milieu réactionnel. Selon ces auteurs, la diminution de l'activité avec le pH est due à la charge négative de l'alumine à pH élevé (le point isoélectrique de l'alumine- γ est d'environ 8-9) qui conduit ainsi à l'inhibition de l'adsorption des nitrates. Ils ont montré qu'un débit permanent de CO₂ de 25 ml/min est capable d'assurer des performances identiques à celles obtenues quand le pH est stabilisé par addition d'acide chlorhydrique.

Prüsse et coll. [59] ont comparé la réduction catalytique des nitrates sur des catalyseurs Pt-Sn/Al₂O₃ en utilisant l'hydrogène ou l'acide formique comme réducteur. Ces auteurs considèrent que les ions hydroxyde formés au cours de la réaction s'adsorbent fortement sur les sites actifs et les bloquent. Selon le rapport Pd/Sn, l'activité en présence d'acide formique peut être plus élevée ou plus faible que celle en présence d'hydrogène, tandis que la formation d'ammoniaque reste assez similaire. Seule l'utilisation simultanée d'hydrogène et d'acide formique permet avec tous les catalyseurs une augmentation importante de l'activité accompagnée d'une diminution significative de la formation d'ammoniaque. Il faut noter cependant que les perspectives d'utilisation de l'acide formique dans un procédé industriel de traitement de l'eau potable sont restreintes, dans la mesure où l'acide formique est un réactif plus coûteux que l'hydrogène, et où il existe un risque important de contamination de l'eau par l'acide formique si celui-ci n'est pas totalement décomposé en CO₂ et H₂.

4.2.1.3 Métal promoteur et rapport massique des 2 métaux

Dès le début des recherches sur la réduction catalytique des nitrates et des nitrites, le palladium a été identifié comme étant le meilleur catalyseur de réduction des nitrites, l'ajout d'un second métal étant nécessaire pour réaliser l'étape de réduction des nitrates en nitrites. La plupart des études ont donc gardé le Pd comme catalyseur principal et ont testé différents catalyseurs métalliques pour activer les nitrates [65].

Selon Hörold et coll., le Pd activé par Cu présente l'activité la plus importante par rapport aux autres promoteurs étudiés (Fe, Co, Pt, Ni, Ag) et montre la meilleure sélectivité vers N₂.

Ces auteurs ont également étudié l'influence du rapport massique Pd/Cu. Dans ce but, ils ont préparé différents catalyseurs avec une teneur massique commune en Pd de 5 % pds. en faisant varier le taux de Cu. Le rapport massique Pd/Cu = 4 présente la meilleure activité pour l'élimination des nitrates avec la formation d'ions ammonium la plus basse et une sélectivité vers l'azote de 85%.

Pour Ilinitch et coll. [48, 50, 51], le rapport massique Pd/Cu = 2 donne le meilleur catalyseur pour l'activité catalytique et la sélectivité vers l'azote, tandis que le catalyseur monométallique, que ça soit le palladium non activé ou le cuivre non accompagné par un métal noble, montre une activité au moins 5 fois plus faible que le catalyseur bimétallique.

Prüsse [59] a étudié l'activité d'autres associations de métaux sur l'alumine tels que Pd-Sn et Pd-In. Il a montré qu'à pH 5 et en présence d'hydrogène comme réducteur, le catalyseur Pd-In

est capable de fournir une meilleure activité quelque soit le rapport massique Pd/Me qui variait entre 2 et 15. Concernant la sélectivité, il a montré que :

- ◆ Pour $4 < \text{Pd/Me} < 10$, les deux associations conduisent à la formation de la même quantité d'ammonium.
- ◆ Pour $\text{Pd/Me} < 4$, le catalyseur Pd-Sn montre une sélectivité vers l'ammonium plus faible que Pd-In.
- ◆ Pour $\text{Pd/Me} > 10$, la sélectivité est plus élevée dans le cas où l'étain est associé au palladium.

A son tour, Gauthard [73] a montré que d'autres couples bimétalliques peuvent être efficaces vis-à-vis de la réduction des nitrates tels que (Pt-Cu/ Al_2O_3 et Pd-Ag/ Al_2O_3).

D'autres supports que l'alumine ont été utilisés pour le dépôt du catalyseur bimétallique Pd-Cu le plus étudié dans la réduction des nitrates.

On cite parmi ces supports : Pd-Cu/hydrotalcite [74], Pd-Cu/ TiO_2 [75], Pd-Cu/C [76, 62, 77], Pd-Cu/ Nb_2O_5 [72], Pd-Cu/pumice [60], Pd-Cu/fibres de verre [57]. Yoshinaga et ses collaborateurs (Yoshinaga 2003) ont comparé différents supports entre eux (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , charbon actif), et ont montré que la nature du support a une forte influence sur l'activité et la sélectivité de la réaction.

Pour les mêmes conditions opératoires de pH et de concentration initiale en nitrates, il semble que l'efficacité du support, en termes de conversion, suive l'ordre suivant :

$\text{SiO}_2 \approx \text{charbon actif} > \text{ZrO}_2 \gg \text{Al}_2\text{O}_3$; l'alumine présente la plus faible activité par rapport aux autres supports.

En termes de sélectivités, l'alumine est le seul qui conduit à la formation de N_2O à pH= 5.

Dans ce cas, la sélectivité vers les nitrites est la plus élevée dans le cas de l'alumine avec la plus faible sélectivité vers les ions ammonium.

Selon ces auteurs, le support charbonné est le meilleur support conduisant à une forte activité, une sélectivité presque nulle vers les ions nitrites avec 21% de sélectivité vers les ions ammonium. Les supports présentent cet ordre croissant en terme de sélectivité vers les ions ammoniums : $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{charbon actif} < \text{ZrO}_2 < \text{SiO}_2$

4.2.1.4 Taille des grains du catalyseur

Dans ses travaux publiés, Ilinich [48, 51] affirme que l'activité du catalyseur bimétallique augmente si la taille des grains qui supportent le catalyseur diminue. Il suggère que, en réacteur conventionnel, la réduction des nitrates est une réaction qui est limitée

principalement par la diffusion intraporeuse des réactifs et que seules les petites particules catalytiques (10-20 μm) favorisent une forte activité catalytique.

En effet, la dimension de la particule du catalyseur influence à la fois l'activité et la sélectivité. Les petites particules permettent de courts chemins diffusionnels des réactifs. Si la diffusion à l'intérieur de la particule de catalyseur est trop lente par rapport à la réaction, les ions d'hydroxyles produits pendant la réaction ne sont pas neutralisés ou ne sont pas transportés à partir des sites catalytiques assez rapidement. Par conséquent, il peut y avoir une augmentation locale du pH dans la particule de catalyseur, qui a comme conséquence une faible activité de catalyseur et une formation accrue d'ammonium. Ceci peut être évité en employant une poudre extrêmement fine de catalyseur de quelques microns.

Zhang et coll. [78] ont également prouvé que la sélectivité de la réaction d'hydrogénation des nitrates avec Pd-Cu/ TiO_2 dépend fortement de la taille des particules bimétalliques, avec un seuil de taille de 3,5 nm au dessous duquel les nitrites deviennent le produit prédominant au lieu de l'azote.

L'activité optimale (99,9% de conversion) et la meilleure sélectivité vers l'azote (98,3 %) ont été pu obtenus sur le catalyseur Pd-Cu/ TiO_2 avec une taille moyenne de 4,2 nm.

4.2.1.5 *Température*

Pintar et coll. [61] ont étudié l'influence de la température sur l'activité d'un catalyseur (5 % pds. en Pd et 1,25 % pds. en Cu). Ils ont montré qu'une température élevée conduit à une meilleure activité catalytique. A titre d'exemple, à 7,5°C la conversion de la totalité des nitrates (100 ppm en solution) prend 180 min tandis qu' à 20°C, la conversion est totale au bout de 100 min.

L'énergie apparente d'activation pour la réduction des nitrates est de 47 kJ/mole. Cette faible valeur d'énergie d'activation indique que le catalyseur utilisé (Pd-Cu) est particulièrement adapté à cette réaction.

Bien que la méthode catalytique présente des avantages par rapports aux autres techniques actuellement utilisées à l'échelle pilote, il est à reconnaître que cette méthode d'élimination des nitrates n'a pas été encore commercialisée pour les raisons suivantes :

- ◆ La production des ions ammoniums qui dépasse la limite admise par les normes européennes (0,5 mg/l)

- ◆ L'utilisation d'un catalyseur sous forme de poudre qui implique des difficultés pour la récupération du catalyseur ainsi que la contamination probable de l'eau par les métaux nobles (les limites pour les métaux nobles dans l'eau potable sont très basses)
- ◆ Le coût du réacteur et la sécurité des opérations.

Malgré ces inconvénients, des tests à l'échelle pilote [79] ont montré une activité plus élevée que celle du réacteur biologique.

4.2.2 En réacteur membranaire

En raison des limitations de la réduction catalytique des nitrates en réacteur conventionnel citées ci-dessus, les réacteurs catalytiques membranaires apparaissent appropriés pour apporter des améliorations.

Le réacteur membranaire présente plusieurs avantages :

- ◆ Il permet un fonctionnement en continu et ne présente pas de problème de séparation catalyseur-solution
- ◆ Il peut améliorer l'activité en évitant les problèmes de limitations diffusionnelles et de contact multiphasés
- ◆ Il peut augmenter la sélectivité vers l'azote en contrôlant le temps de contact (contacteur traversé) ou l'apport d'hydrogène (contacteur interfacial)
- ◆ Il limite les effets d'augmentation locale du pH.

Depuis les travaux précurseurs de Daub et Dittmeyer en 1999 [80], quelques équipes ont étudié cette réaction en réacteur membranaire, mais les travaux restent à ce jour peu nombreux.

4.2.2.1 *Préparation des membranes catalytiques*

Les membranes utilisées pour la dénitrification en réacteur membranaire sont des membranes céramiques, en raison à leur stabilité mécanique, thermique et chimique.

Dittmeyer et coll. [80] ont utilisé, pour leurs études de la réduction des nitrates et des nitrites, un support d'alumine- α poreuse avec une couche externe de zircone de diamètre de pores de l'ordre de 100 nm.

Le dépôt des métaux (Pd, Cu, Sn) a été effectué par la technique de MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) en utilisant des précurseurs organométalliques volatils

(hexafluoroacétonates de Pd, Cu et Sn). Ces précurseurs sont sublimés et déposés sur la membrane sous hydrogène dans un réacteur tubulaire. 3 à 6 mg de chaque métal sont ainsi déposés sur un tube de 10 cm de longueur totale.

Ces auteurs ont également préparé des membranes à base de Pd seul déposé par MOCVD pour la réduction des nitrites [53], avec des charges plus élevées en Pd (20-30 mg par tube). L'analyse, par microscopie à balayage couplée à une microanalyse EDS, de la répartition du métal dans la profondeur de la membrane montre que le palladium est déposé préférentiellement dans la couche externe de zircone. La microscopie en transmission met en évidence des particules de Pd de taille moyenne 7 nm. Il faut noter que la MOCVD nécessite un appareillage complexe et met en œuvre des précurseurs métalliques très coûteux. En dépit de son intérêt pour le dépôt contrôlé de catalyseurs métalliques sur des membranes, elle est peu appropriée comme technique de préparation industrielle.

Daub et coll. [80] a comparé deux techniques pour le dépôt d'un catalyseur bimétallique pour la réduction des nitrates : la *MOCVD* et *une méthode d'imprégnation de surface*. Cette dernière méthode consiste à placer la membrane sur un axe tournant horizontalement de façon que la surface du tube soit en contact avec un bain de sels métalliques. Après calcination et réduction des métaux, le dépôt donne des particules de 5-25 nm de diamètre avec un rapport Pd/Me = 3-4 et un pourcentage en poids de palladium qui se situe entre 3 et 5% de la couche mésoporeuse externe. Les deux types de préparations donnent des membranes ayant des activités similaires pour la réduction des nitrates, mais une sélectivité vers l'ammonium plus faible avec la membrane préparée par MOCVD.

Une autre méthode de préparation de membranes catalytiques a été mise au point à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, et a montré son efficacité dans le domaine de traitement des effluents et des eaux [81, 82]. Cette méthode appelée « dépôt par évaporation-cristallisation », s'inspire des méthodes classiques de préparation de catalyseurs métalliques supportés par imprégnation. Elle consiste à imprégner l'ensemble du volume poreux de la membrane par une solution de précurseurs, puis à sécher le tube à l'air ambiant sous rotation. Au cours de l'évaporation du solvant, la solution va migrer des grands vers les petits pores par effet de capillarité, et les précurseurs métalliques vont se concentrer essentiellement dans la couche mésoporeuse.

Cette méthode a permis l'obtention de particules de platine d'une taille moyenne de 3 nm [9], avec des tailles allant jusqu'à 7 nm pour les plus grosses particules.

4.2.2.2 Tests en recirculation

4.2.2.2.1 Configurations du réacteur membranaire contacteur (RCM)

Pour une meilleure compréhension de la réduction catalytique des nitrates et des nitrites en réacteur membranaire, Reif et coll. [53] ont comparé les deux modes de fonctionnement du réacteur membranaire contacteur : contacteur traversé et interfacial.

D'après la Figure 10, il est clair que le RCM traversé montre une activité catalytique supérieure à celle du RCM interfacial pour la réduction des nitrites. Les auteurs attribuent cet effet à l'élimination des limitations diffusionnelles lorsque les réactifs sont forcés à travers les pores de la membrane, où le contact avec le catalyseur est favorisé. Ils expliquent la faible formation d'ammonium par rapport au RCM interfacial par l'absence de gradient de pH dans la structure poreuse, grâce un effet tampon local du CO_2 dans les pores de la membrane.

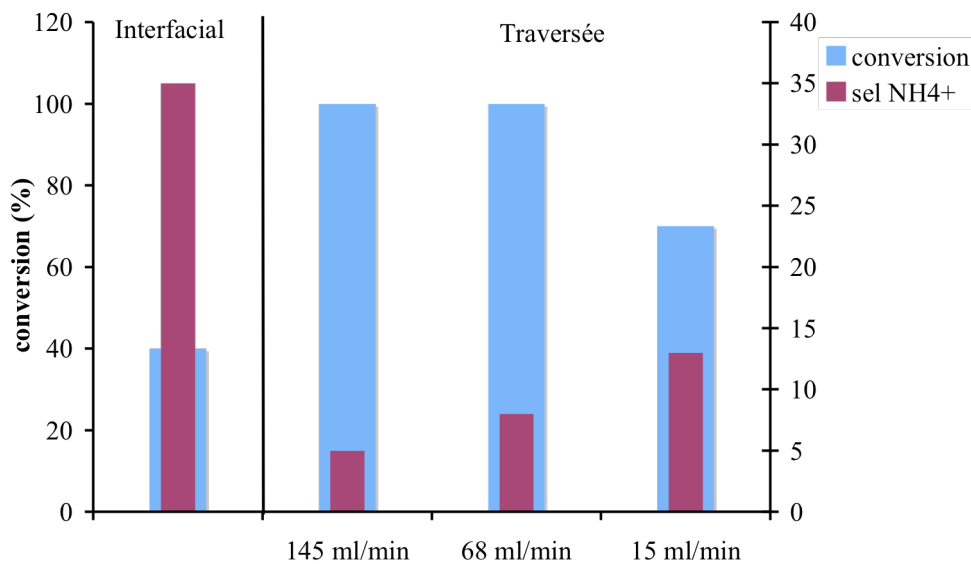


Figure 10: Comparaison de l'activité catalytique pour la réduction des nitrites et de la sélectivité en ions ammonium selon la configuration du réacteur membranaire contacteur: Interfacial (membrane asymétrique ZrO_2 , $\Delta P = 5$ bar) et Traversée (membrane symétrique $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $D = 15\text{-}145$ ml/min, $P = 1$ bar), $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/2$ et $V = 750$ ml, 19 mg de palladium, après 100 min de réaction [53].

Toutefois, en ce qui concerne la réduction des nitrates, Dittmeyer et coll. [69] ont remarqué que l'activité catalytique et les sélectivités changent peu avec la configuration du réacteur membranaire, contacteur interfacial ou traversé. Ils expliquent ce comportement par trois raisons probables :

- ◆ La réduction des nitrates est plus lente que celle des nitrites, et par conséquent moins influencée par les limitations diffusionnelles.

- ◆ La réaction est effectuée sous une forte teneur en CO₂ dans la phase gaz, ce qui réduit la formation des ions ammonium et nitrite. Ceci réduit l'effet bénéfique du RCM traversé sur la sélectivité en ammonium observé en absence de CO₂.
- ◆ Enfin la membrane utilisée pour la réduction des nitrites est à base de Pd seul, tandis que celle pour la réduction des nitrates est à base de Pd-Sn. La préparation des membranes bimétalliques étant plus difficile à contrôler, les catalyseurs pourraient se trouver déposés sous des formes et des dispersions assez différentes dans les membranes bimétalliques ou monométalliques.

4.2.2.2 Effet du débit transmembranaire

Comme le montre la Figure 10, une étude de l'influence du débit transmembranaire [53], en mode recirculation, a montré qu'en passant de 15 ml/min à 68 ml/min, l'activité a augmenté de 8 à 18 g/h.m².

Une augmentation de 10% de l'activité est apportée lors du passage de 68 ml/min à 145 ml/min indiquant que le système travaille au maximum.

En terme de sélectivités vers l'ammonium, plus le temps de contact est faible (débit élevé) plus la sélectivité vers l'ammonium diminue.

Ilinitich [48] observe la même tendance ; l'augmentation du débit transmembranaire conduit à une augmentation de l'activité de réduction des nitrates. En effet, il argumente son idée par le fait que l'on augmente l'apport des réactifs et l'on élimine la limitation de diffusion intraporeuse présente souvent dans le cas d'un catalyseur poudre, quand on augmente le débit de solution qui traverse la membrane.

4.2.2.3 Influence du pH

En RCM traversé, Dittmeyer et coll. [69] ont remarqué que la réduction des nitrates à pH= 4,8 (H₂/CO₂=1/7) entraîne une formation d'ammonium plus forte qu'à pH= 4 (H₂/CO₂= 1/70). Une baisse de 20% en termes de sélectivité vers l'ammonium est observée lorsqu'on baisse le pH d'une unité.

4.2.2.3 Tests en Continu

Les travaux concernant la réduction des nitrites ou des nitrates en mode continu ont tous été effectués en mode interfacial, dans lequel le liquide est introduit d'un côté de la membrane et le gaz de l'autre côté, permettant ainsi le contact dans un milieu confiné.

Le Tableau présente un récapitulatif de l'influence de différents paramètres réactionnels sur l'activité et sur la sélectivité vers les ions ammonium.

L'augmentation du temps de contact, de la pression partielle d'hydrogène, de la concentration initiale et de la température conduisent à une augmentation de l'activité catalytique.

L'augmentation de la température, de l'épaisseur de la couche active et de la concentration initiale a un effet négatif sur la sélectivité de la réaction, conduisant à une augmentation de la formation d'ammonium.

Tableau 8 : Tableaux récapitulatifs de l'influence des différentes conditions et paramètres opératoires sur l'activité et la sélectivité de la réaction de réduction des nitrates

	Activité	Sélectivité en ammoniaque	Références
Temps de contact	↑ si temps de résidence ↑	Change peu	[83]
Pression partielle d'hydrogène (pH ₂)	↑ si pH ₂ ↑	Change peu	[84] [83]
Concentration initiale (C ₀)	↑ quand C ₀ ↑	↓ si C ₀ ↑	[84]
Teneur en palladium	Change peu	↑ si wt % en Pd ↑	[84]
Epaisseur de la couche active	↓ si épaisseur ↑	↑ si épaisseur ↑	[85]
pH	Maximum pH= 4,7	↓ si pH ↓	[84]
Température	↑ si T ↑	↑ si T ↑	[84]

5 Réduction photocatalytique des nitrates

La photocatalyse sur des oxydes semiconducteurs est une des méthodes les plus prometteuses pour la purification de l'eau et de l'air [86]. Son principe repose sur la création de paires électron-trou par absorption de photons: lorsqu'un semi-conducteur est irradié par des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite, il y a création de paires électron-

trou dans le solide, qui se dissocient en électrons libres dans la bande de conduction et en "trous" (particules de charge positive) dans la bande de valence.

Ces porteurs de charges peuvent soit se recombinier dans le volume du solide, soit diffuser vers la surface du semiconducteur pour réagir selon des réactions d'oxydo-réduction avec des espèces adsorbés à la surface. Le catalyseur le plus utilisé en photocatalyse est l'oxyde de titane TiO_2 , sous la forme cristalline anatase. Le TiO_2 absorbe uniquement dans l'UV à 380 nm, mais plusieurs études ont montré que son dopage par des métaux de transition permet d'élargir l'absorption vers le visible [87]. Ces catalyseurs dopés peuvent alors travailler grâce à l'énergie solaire, sans apport extérieur d'énergie.

La photocatalyse a été beaucoup étudiée pour des réactions d'oxydation, sélective ou totale, qui utilisent les trous photogénérés pour former des espèces radicalaires oxydantes avec l'eau ou l'oxygène (Herrmann 1999). Néanmoins il est aussi possible d'effectuer des réactions de réduction impliquant les électrons photogénérés.

Il existe à l'heure actuelle très peu d'études sur la réduction photocatalytique des nitrates. Elles ont montré que le TiO_2 pur a une activité très faible. Un schéma proposé pour la réduction photocatalytique des nitrates sur TiO_2 est représenté dans la Figure 11 :

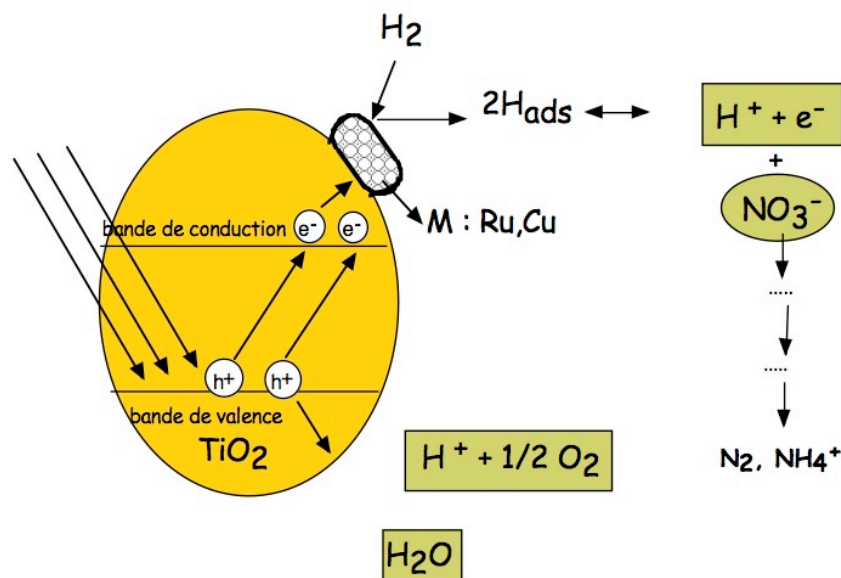


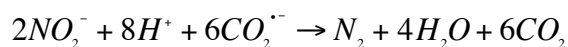
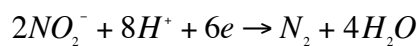
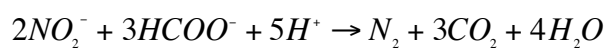
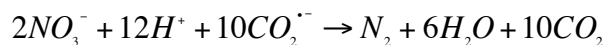
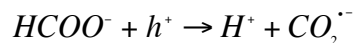
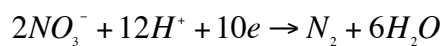
Figure 11: schéma de réduction photocatalytique des nitrates sur TiO_2

Le dépôt de métaux sur TiO_2 est aussi très efficace pour activer la réduction photocatalytique des nitrates. Selon plusieurs chercheurs [75, 88, 89], ces métaux :

- ◆ ont une grande affinité pour les électrons, et donc augmentent la durée de vie des excitons et empêchent la recombinaison des porteurs de charges (électrons et protons);
- ◆ sont de bons catalyseurs d'hydrogénation puisqu'ils dissocient le dihydrogène et stabilisent les atomes d'hydrogène adsorbés. Ces atomes H_{ads} peuvent réduire les nitrates (ou les nitrites) en plusieurs étapes pour donner des ions ammonium.

5.1 Aspect mécanistique

Pour une meilleure activité en photocatalyse, on ajoute souvent un agent sacrificiel. Cet agent a pour rôle d'éviter la recombinaison trous-électrons générés lors de l'irradiation par UV. Son caractère donneur d'électrons sert à piéger les trous et donner par la suite une durée de vie pour longue pour les électrons générés par les rayons ultra-violet. Dans le cas de la réduction des nitrates, on utilise souvent l'acide formique comme agent sacrificiel. Dans ce cas, la réaction de réduction est indirecte, elle commence par l'oxydation catalytique de l'acide formique en CO_2 . Donc l'acide formique joue le rôle du réducteur pour les nitrates. Un mécanisme de réduction des nitrates et des nitrites sous irradiation UV, proposé par Fuxiang et coll. [89], est représenté dans le schéma suivant :



Les électrons et les trous photogénérés sont consommés respectivement par les nitrates et l'acide formique. Donc les nitrates peuvent être réduits directement ou par les intermédiaires $CO_2^{\bullet -}$ formés lors de l'oxydation de l'acide formique. L'activité catalytique étant plus grande en milieu acide, ces résultats montrent que c'est la réduction des nitrites qui est améliorée en milieu acide puisque l'azote est le principal produit formé. Outre son rôle d'agent réducteur, c'est la sélectivité en azote qui est améliorée en utilisant l'acide formique comme agent sacrificiel.

5.2 Influence des paramètres opérationnels

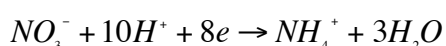
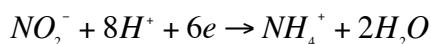
5.2.1 Durée d'irradiation et pH

Zhang et coll. [89] ont montré pour le système catalytique 1% Ag/TiO₂ que les nitrites apparaissent progressivement sous irradiation à 365 nm, mais sont finalement convertis après 30 min d'irradiation avec une bonne sélectivité vers l'azote.

Les variations de pH en cours de réaction semblent avoir un effet très important sur l'activité photocatalytique. Ainsi, avec un catalyseur Ni-Cu/TiO₂, Gao et coll [75] ont observé que jusqu'à 120 min de réaction seules des traces de NO₂⁻ et de NH₄⁺ sont formées, mais ensuite la quantité de nitrite et d'ammonium augmente simultanément avec la nette augmentation du pH qui passe de ≈3 à ≈6.

Gao et coll. ont expliqué ce phénomène par les propriétés d'adsorption du nitrate et nitrite à différents pH sur le support. En effet, lorsque le pH est <6,25 (point isoélectrique du TiO₂) l'oxyde de titane est chargé positivement et favorise donc l'adsorption des ions négatifs (NO₃⁻ et NO₂⁻). Les auteurs ont montré que les nitrites désorbent totalement de la surface du TiO₂ à pH>5, et par conséquent leur réduction devient difficile aux pH élevés.

Selon Ranjit et coll. [87], la réduction photocatalytique ne se déroule que dans des milieux fortement acides selon les réactions suivantes



On voit donc que la littérature rapporte des résultats contradictoires à propos du rôle du pH dans la réaction. Ce point nécessiterait des études plus approfondies, dans des conditions comparables.

5.2.2 Effet de l'agent sacrificiel (hole scavenger)

Comme on a mentionné ci-dessus (paragraphe 5.1), différents agents sacrificiels ont été utilisés comme donneurs d'électrons pour piéger les trous pendant la réduction photocatalytique des nitrates. En fait, les paires électrons-trous qui sont générées sous irradiation UV ont une durée de vie très courte. Elles peuvent se recombiner rapidement, soit à la surface soit dans le volume du semi-conducteur, avant de réagir avec les espèces adsorbées. Par conséquent, la réduction des nitrates n'aura pas lieu. Le rôle de l'espèce sacrificielle est d'éviter cette recombinaison en piégeant le proton, et donc la durée de vie des

électrons est augmentée ce qui favorise la réduction des nitrates. Zhang et coll. [89] ont travaillé avec un catalyseur Ag/TiO₂, et étudié l'effet de différents agents sacrificiels sur la réduction des nitrates.

En présence des agents sacrificiels suivants, l'activité catalytique varie dans le sens :

Acide formique > éthanol > acide oxalique > acide acétique

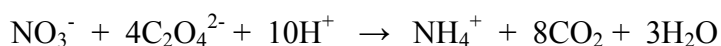
L'acide formique donne également la meilleure sélectivité en azote (100 %).

De plus, la concentration de l'agent sacrificiel a un effet sur la sélectivité en azote et la formation des nitrites. Par exemple, une concentration de 0.04 mol/l est suffisante pour réduire 100 ppm d'équivalent azote (soit 443 mg/L ou 7,14 mmol/L de nitrates), avec seulement des traces de nitrite et d'ammonium formés. De fortes concentrations en acide formique n'augmentent pas l'activité catalytique. Au contraire, il y a alors compétition d'adsorption entre les nitrates et l'agent sacrificiel sur le catalyseur, et donc la réduction du nitrate est inhibée.

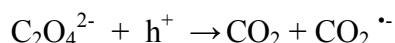
Avec un catalyseur Ni-Cu/TiO₂, Gao et coll. [75] obtiennent une forte conversion des nitrates en utilisant l'acide oxalique comme agent sacrificiel, mais avec un rendement élevé en ammonium.

Ranjit et al [88] ont trouvé que des agents sacrificiels tel que l'EDTA, le méthanol et l'éthanol inhibent la réduction des nitrates à cause de la forte adsorption de ces molécules, comparées aux nitrates.

Li et Wasgestian [90] ont montré que l'acide oxalique seul, ajouté à la suspension de TiO₂, favorise la réduction catalytique des nitrates. Mais le produit principal de la réaction est l'ammonium qui est indésirable. La réaction est la suivante :



Un mécanisme impliquant l'anion radical CO₂^{•-} a également été proposé, celui-ci se formant intermédiairement par oxydation partielle de l'acide oxalique par h⁺ selon :



5.2.3 Effet de la concentration en nitrates

Pour des concentrations élevées en nitrates (préciser lesquelles), la réaction de réduction ne se produit pas.

Ceci est dû à l'absorption d'une partie de la lumière incidente par les nitrates à ces concentrations. En effet, ils absorbent à des longueurs d'onde < 355 nm [87].

5.2.4 Effet de la métallisation du TiO₂

La performance d'un photocatalyseur peut être améliorée en élargissant son domaine d'absorption des photons vers le visible. Cependant la bande interdite est caractéristique du semiconducteur ($E_G = 3.02$ eV pour TiO₂, correspondant à $\lambda \leq 400$ nm, avec un maximum d'absorption à 375 nm) et donc une possibilité pour améliorer l'absorption de l'énergie lumineuse est de métalliser le semiconducteur.

La métallisation élargit le domaine d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées (vers le visible) que celles caractéristiques du TiO₂. L'énergie de transition nécessaire est alors plus faible. Ceci est dû au fait que les dépôts métalliques génèrent localement des niveaux d'énergie dans la bande interdite du TiO₂ et par conséquent l'excitation des électrons est possible à des longueurs d'onde plus élevées [87].

Dans le cas de la réduction photocatalytique des nitrates, le métal sert également de "réservoir d'électrons", en piégeant efficacement les photo-électrons émis par TiO₂ sous irradiation pour les transférer dans des réactions de réduction avec les espèces adsorbées.

5.2.5 Influence de la méthode de préparation du catalyseur métallisé

Les caractéristiques de la surface sont influencées par les propriétés physico-chimiques du catalyseur qui sont elles-mêmes déterminées par son origine et sa préparation. La taille et la morphologie des particules de métaux dispersés sont influencées par la méthode de préparation. Ranjit et coll. [87] ont étudié deux méthodes de préparation de catalyseurs Pt/TiO₂, Pd/TiO₂ et Rh/TiO₂ : la photodéposition (réduction de chlorures métalliques par le méthanol sous irradiation UV) et l'imprégnation classique. Ils ont trouvé que l'activité catalytique est plus élevée quand les métaux sont déposés par imprégnation. En effet, la taille des particules métalliques influe sur la force de la liaison M-H, et par conséquent elle influence le rendement de la réaction de réduction des nitrates par l'hydrogène. La photodéposition conduit à la formation d'agrégats et les métaux ne sont pas bien dispersés sur le catalyseur. Par conséquent, les liaisons M-H ne sont pas fortes et les atomes H_{ads} ne sont pas stabilisés, ce qui diminue l'efficacité de la réduction photocatalytique des nitrates. Les électrons et les protons photogénérés étant consommés en quantités stoechiométriques dans

un système photocatalytique, une dispersion homogène des métaux sur la surface du support TiO_2 améliore l'activité [89].

6 Conclusion

La réduction catalytique des nitrates est un procédé prometteur pour l'élimination des nitrates par rapport aux procédés biologiques et physico-chimiques. Dans un réacteur conventionnel agité, cette réduction dépend étroitement des conditions opératoires (température, concentration initiale en nitrates, débit d'hydrogène, pH...), du catalyseur utilisé (métal promoteur, rapport Pd/Me, taille des particules...).

Par contre, la catalyse conventionnelle montre des inconvénients tels que la séparation eau-catalyseur et des limitations diffusionnelles des réactifs et des produits.

Les membranes, qui sont déjà utilisées dans le domaine de l'alimentation et des biotechnologies, couplées à la catalyse, peuvent remédier à ces inconvénients. Concernant la dénitrification des eaux potables, des membranes ont été testées sous deux configurations (interfaciale et traversée) dont chacune présente ses avantages et ses inconvénients. Les travaux publiés, que ce soit en réacteur agité ou en réacteur membranaire, ont montré de bonnes activités pour la réduction des nitrates mais les sélectivités trouvées dépassent souvent les limites imposées par la communauté européenne. Cependant, la plupart de ces études ont été réalisées avec des membranes à pores relativement gros, de l'ordre de micron. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à des membranes à pores de taille nanométrique (diamètres de pores 5, 10 et 25 nm), de façon à favoriser le contact entre les réactifs et le catalyseur dans un milieu confiné.

La photocatalyse semble être un procédé économiquement intéressant vu l'utilisation potentielle directe du rayonnement solaire, source d'énergie renouvelable inépuisable. En termes de réduction des nitrates, l'acide formique est un agent sacrificiel efficace qui permet aux photoélectrons générés par irradiation du TiO_2 de réduire efficacement les nitrates.

Chapitre II : Partie expérimentale

Dans cette partie, nous présenterons d'abord les matériaux catalytiques utilisés : poudre et membranes. En second lieu, nous décrirons les procédés d'activation des supports (évaporation dans le cas des membranes et imprégnation à sec dans le cas des poudres).

Les méthodes de caractérisation utilisées pour chaque matériau seront décrites afin d'essayer d'expliquer les performances de notre catalyseur dans la réaction proprement dite: perméabilité des membranes (π), mesure de la surface spécifique (BET), diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique par transmission (MET), analyse élémentaire (ICP), microscopie électronique à Balayage (MEB-EDX), Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) et spectroscopie des photoélectrons (XPS).

Une description des réacteurs catalytiques suivra, des schémas illustratifs des réacteurs conventionnels catalytiques et photocatalytiques ainsi que les réacteurs catalytiques membranaires et des photos des bancs de test seront joints. Nous présenterons aussi tous nos protocoles expérimentaux.

1 Préparation des membranes catalytiques:

1.1 Support membranaire

Les membranes utilisées sont des supports commerciaux (Pall Exekia ou Inoceramic), de longueur totale de 25 cm et de diamètre externe de 1 cm, constitués de quatre couches concentriques de porosités différentes (Figure 12). Trois couches dont la taille des macropores

diminue de l'extérieur vers l'intérieur supportent une couche finale mésoporeuse (diamètre de pores : 5 nm) de quelques μm d'épaisseur.

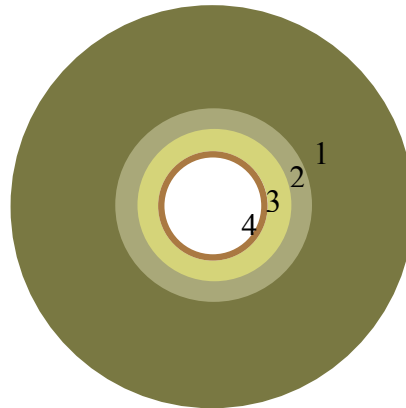


Figure 12: Coupe axiale du support multicouche

Tableau 6: caractéristiques d'un support multicouche d'alumine Pall-Exekia

Couche	Matériau	épaisseur (μm)	Taille des pores (μm)
1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1500	12
2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	30	0.8
3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	25	0.2
4	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3	0.005

Tableau 7: caractéristiques d'un support Titane multicouche Inocermic

Couche	Matériau	épaisseur (μm)	Taille des pores (μm)
1	TiO_2	1500	5
2	TiO_2	50	0.8
3	TiO_2	25	0.25
4	TiO_2	2	0.005

1.2 Phase active :

Dans notre étude, nous avons choisi de travailler avec un catalyseur bimétallique Pd-Cu. Les précurseurs employés pour préparer cette phase active sont $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

1.3 Protocole de préparation

La méthode « évaporation » a été réalisée par co-impregnation des 2 métaux avec une solution de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Par un effet dû à la pression capillaire, la solution de précurseurs va progressivement se concentrer des gros pores vers les petits, c'est-à-dire dans la couche d'alumine- γ . Les métaux vont ainsi se déposer essentiellement dans cette couche. Cette méthode permet d'obtenir des catalyseurs bien dispersés et homogènes en taille de particules, et nécessite plusieurs étapes :

1.3.1 Dépôt de catalyseur

La membrane en alumine- γ est mouillée sous vide par la solution des précurseurs, ces derniers rentrent dans les pores. Elle est ensuite plongée dans la même solution pendant la nuit sous rotation pour assurer l'équilibre des concentrations des espèces.

1.3.2 Séchage

La membrane est séchée à l'air ambiant tout en la maintenant en rotation horizontale (>60 rpm) pendant 24 heures.

1.3.3 Activation et réduction

L'activation et réduction du métal a pour effet de décomposer les précurseurs du palladium et cuivre précipités dans les pores de la membrane et d'obtenir le palladium et le cuivre à l'état métallique. Elle consiste à réduire sous un flux d' H_2 à 250°C pendant 16h

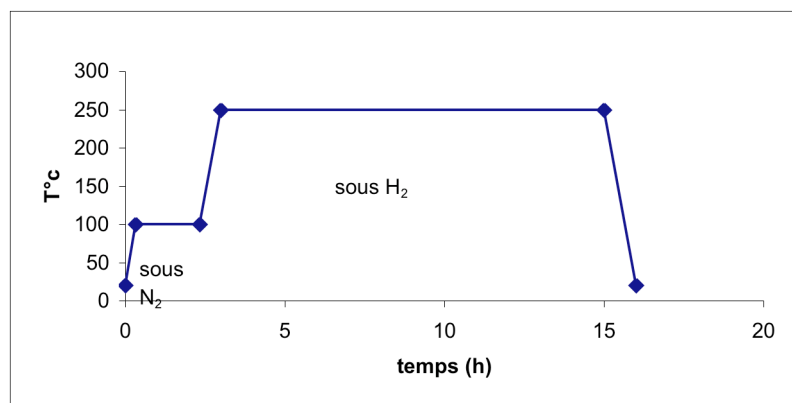


Figure 13: Profil de température utilisé pour l'activation des membranes catalytiques

2 Techniques de caractérisation

2.1 Différence de poids :

La membrane a été pesée avant et après chaque traitement. La pesée permet de mesurer la quantité de catalyseur déposée en pesant la membrane avant et après le dépôt du catalyseur.

2.2 Perméabilité aux gaz :

C'est une mesure de débit de perméation, traversant l'épaisseur de la membrane, obtenu lorsqu'on impose un flux entrant à une pression constante. La grandeur mesurée caractérise la qualité intrinsèque de la membrane vis-à-vis des propriétés de transport qu'elle présente pour un fluide donné, sans aucune hypothèse préalable sur la forme et la nature des pores et/ou des défauts ni sur la nature du régime d'écoulement du fluide. Cette mesure caractérise globalement la résistance au transfert de matière de la membrane, et permet très facilement d'établir des comparaisons. Elle peut être considérée comme un « indice de qualité » du matériau membranaire : de $\Delta p = 0$ ($Q=0$ pour toutes valeurs de Δp) => porosité « bouchée », à $\Delta p = \infty$ (Q =très grand pour $\Delta p=0$) membrane « suspecte », matériau membranaire médiocre et / ou présentant de nombreux défauts, à rejeter.

2.3 Mesure de l'aire spécifique des supports par la méthode B.E.T. (Brunauer-Emmet Teller)

2.3.1 Principe

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du catalyseur accessible aux atomes et aux molécules, porosité ouverte comprise.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C sont obtenues à l'aide d'un appareil ASAP 2020 (Micromeritics) par injection automatique d'azote pilotée par ordinateur.

2.3.2 Mode opératoire

En premier lieu, on procède à une désorption de l'échantillon sous vide et à la température de 250°C pendant 1 heure. Lorsque l'échantillon est désorbé, il est immergé dans un bain d'azote liquide, la température étant donc maintenue à -196°C .

On détermine ensuite, à l'aide de l'hélium, le volume mort de la cellule.

Enfin, la méthode classique utilise comme adsorbat l'azote, à la température d'ébullition de l'azote liquide sous pression atmosphérique ; elle emploie des mesures volumétriques pour déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre.

Concrètement, l'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte-échantillon (ces quantités de gaz doivent être parfaitement déterminées, ce qui implique de thermostatier très précisément l'emplacement où cette mesure va s'effectuer).

A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre.

Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation BET correspondante, ce qui donne enfin accès à la valeur de la surface spécifique de l'échantillon.

2.4 Diffraction des rayons X

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction des rayons X permet la détermination des phases minérales micro et polycristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux).

2.4.1 Principe

La technique permet d'identifier les diverses phases cristallines présentes dans un composé cristallisé et de déterminer la taille des cristallites, dès lors qu'elles ont une dimension comprise entre 30 et 1000 Å.

2.4.2 Mode opératoire

Les diffractogrammes des catalyseurs poudres ont été mesurés directement. Dans le cas des membranes, la couche interne mésoporeuse de la membrane a été grattée en une fine poudre. L'analyse DRX permet d'estimer la taille moyenne des cristallites de catalyseur déposé.

L'échantillon est irradié par le faisceau X d'un tube au cuivre. Un monochromateur placé devant le détecteur sélectionne la raie $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$. Le diffractogramme est enregistré dans le domaine d'angle 2θ compris entre 5 et 80°.

2.5 Analyse élémentaire (ICP)

Le but de l'analyse élémentaire est de déterminer la quantité totale de Palladium et de cuivre déposée dans la membrane, ainsi que de qualifier la nature du processus du dépôt de catalyseur.

2.5.1 Principe

La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon (d'hélium). Les électrons des atomes excités (ionisés), lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée, et son intensité comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue (étalon), analysé dans les mêmes conditions.

2.5.2 ICP des solutions d'imprégnation

Une analyse élémentaire a été réalisée pour la solution des précurseurs avant et après imprégnation de la membrane pour s'assurer de la nature du processus de dépôt du catalyseur (processus physique de remplissage des pores, processus chimique d'absorption sur l'alumine par échange ionique...). Si le processus est purement chimique, la valeur de prise de masse de la membrane lors du dépôt doit être confirmée par la différence en concentration de métal dans la solution avant et après emploi, si celle-ci varie suffisamment.

2.5.3 Analyse globale des membranes et analyses par épaisseurs

Une tranche de membrane est broyée totalement en une poudre fine. Cet échantillon donne les analyses globales en métaux déposés.

Une autre tranche est découpée dans la direction axiale du tube et grattée par épaisseur. Le morceau est subdivisé en 3 à 4 échantillons de poudres, cette subdivision étant fonction du changement de la couleur du support quand on gratte de l'intérieur (couche mésoporeuse) vers l'extérieur (support macroporeux).

Le but de cette analyse est de déterminer la quantité de métaux déposée sur toute la membrane ainsi que quantifier les métaux dans la couche mésoporeuse supposée couche active lors de la réaction chimique.

La dissolution de la poudre se fait par attaque acide (HF, eau régale), les métaux passent en solution qui est ensuite analysée .

2.6 EXAFS

La spectroscopie d'absorption X (XAS) nécessite en général l'emploi du rayonnement synchrotron. L'information obtenue se divise en deux parties : le XANES contenant le signal proche du seuil d'adsorption, qui contient une information sur la symétrie de l'élément étudié et sur les propriétés électroniques du matériau et l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) situé en général au delà de 100 eV après le seuil d'adsorption, qui contient une information sur la structure locale (distance et nombre des premiers voisins autour de l'atome absorbeur).

2.6.1 Principe

Le principe du XAS consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et à faire varier l'énergie avant et après l'énergie d'excitation correspondant au seuil de l'élément que l'on souhaite étudier (dans notre cas le Cu). A chaque valeur d'énergie à laquelle correspond une intensité de photons I_0 , on obtient une valeur d'absorption de l'intensité de ces photons I . Pour une certaine valeur d'énergie, le matériau est ionisé, on parle d'un seuil d'ionisation qui se traduit par un saut d'adsorption abrupt. Des oscillations, à des énergies supérieures au saut d'adsorption, sont observées dans la région EXAFS. En effet, le photo-électron généré rencontre les atomes voisins et se réfléchit. Selon la nature des atomes voisins, de leur distance et de leur nombre, on a une variation au niveau du nombre de photo-électrons qui se traduit par des variations.

2.6.2 Mode opératoire

Dans nos membranes, la concentration en Cu de 0.035% en poids dans Al-5nm-1,15 et 0.025 % en poids d'Al-25nm-2,5 est très faible et nécessite l'emploi d'une méthode de détection très sensible basée sur la fluorescence. Peu de techniques permettent l'analyse de l'état chimique à de telles concentrations. Ces concentrations requièrent de travailler en détection dans le mode fluorescence.

Les expériences d'EXAFS ont été réalisées sur la ligne de lumière FAME (BM30B) de l'ESRF (Grenoble), au seuil K du cuivre (8979 eV) utilisant comme outil de détection un cristal analyseur qui permet d'obtenir en XANES une résolution énergétique exceptionnelle. Le principe de cette méthode de détection récente est donné dans la référence [91]. Les spectres sont enregistrés dans un domaine situé entre 8849 eV et 9832 eV. Le traitement des

données est réalisé à l'aide du programme Athena et la simulation des spectres par le programme Artemis [92].

La Figure 14 illustre le gain de résolution obtenu en comparant un enregistrement classique XANES de l'oxyde CuO réalisé en mode transmission et le même échantillon enregistré à l'aide de cristaux analyseurs. L'épaule située au niveau du seuil est mieux définie à l'aide de cette technique.

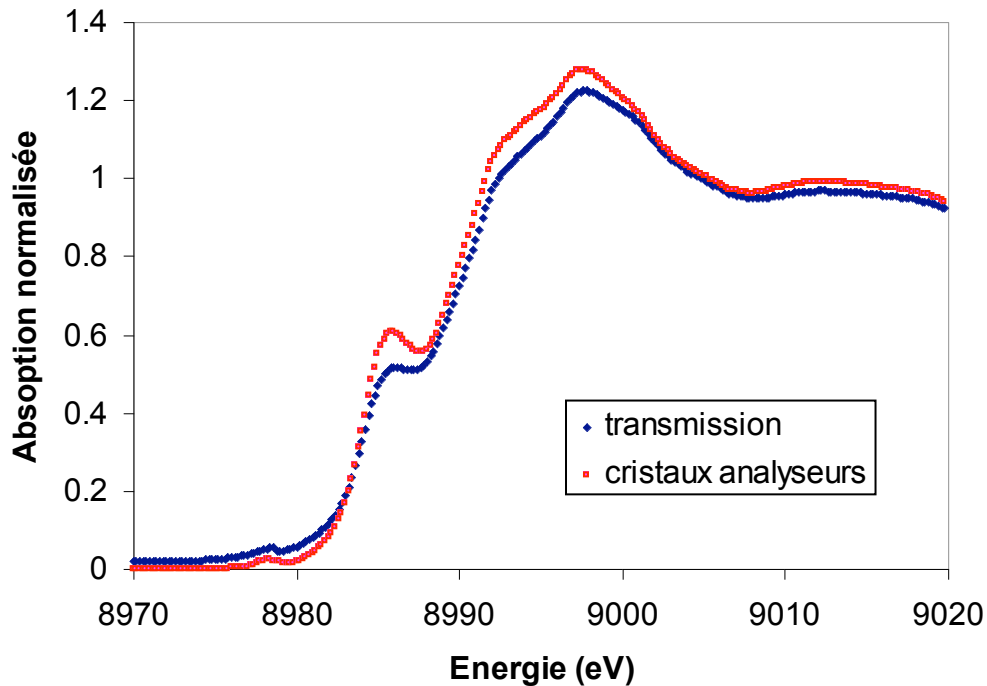


Figure 14 : Comparaison du spectre XANES de CuO en mode transmission ou à l'aide de cristaux analyseurs.

2.7 Microscopie électronique à Balayage (MEB/EDX)

La microscopie électronique est une technique particulièrement puissante pour la caractérisation physico-chimique des matériaux, elle permet d'obtenir des informations sur la structure, la composition chimique.

2.7.1 Principe

Grâce à la source à émission de champ, il est possible de concentrer une intensité importante dans une zone très petite. L'excitation locale d'un échantillon par une fine sonde d'électrons de haute énergie cinétique, produit une émission X associée aux transitions électroniques des couches profondes des atomes cibles. Chaque élément possédant un spectre de raies X

caractéristique, l'analyse spectrale de l'émission X, c'est-à-dire la distribution d'intensité en fonction de la longueur d'onde ou de l'énergie des rayons X, définit la composition chimique du microvolume excité. Les électrons secondaires émis par le matériau excité servent à construire l'image par la topographie.

Nous avons étudié le profil de concentration en Palladium et Cuivre dans l'épaisseur de la membrane.

2.8 Microscopie en transmission (MET)

Les principaux apports de la microscopie électronique en transmission sont d'une part sa très grande résolution dans l'espace réel, pouvant atteindre l'échelle atomique, et d'autre part la possibilité d'obtenir des informations morphologiques en mode image ainsi que des informations sur l'aspect structural en mode diffraction. De plus, la nature de l'interaction électron-matière permet de coupler les études structurales ou morphologiques à des études de composition chimique par l'ajout des accessoires d'analyse.

2.8.1 Mode opératoire

Les poudres sont broyées puis mises en suspension dans l'éthanol absolu et dispersées au moyen d'ultra-sons pour désagréger les amas de particules. Une goutte de la suspension ainsi obtenue est ensuite déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone à trous. Celle-ci est directement observée après séchage.

Les observations ont été réalisées sur un microscope 200Kv (JEOL 2010), dit de haute résolution (résolution de 0,19 nm).

2.9 Spectroscopie des photoélectrons (XPS)

L'accès à la connaissance de la composition des premières couches atomiques est une étape essentielle dans la compréhension des propriétés du solide catalytique

2.9.1 Principe

Cette technique permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par

un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser la composition de surface du solide étudié.

2.9.2 Mode opératoire

Les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre AXIS Ultra DLD commercialisé par la société KRATOS ANALYTICAL. Ce spectromètre est équipé d'un système de détection combinant un analyseur hémisphérique et un détecteur de type « Delay Line Detector ».

Les échantillons ont été fixés avec un adhésif double face et placés sous un vide d'environ $5 \cdot 10^{-9}$ mbar pour l'analyse. La surface de l'échantillon et le détecteur forment un angle de 90° . Les mesures ont été effectuées avec une source aluminium monochromatique (1486.6eV, 150 W). Les photoélectrons ont été focalisés par des lentilles magnétiques et électrostatique (mode hybride), la zone analysée est de $300\mu\text{m} \times 700\mu\text{m}$. L'épaisseur analysée est d'environ 5 nm.

L'utilisation du système de neutralisation de charges a été nécessaire pour compenser l'accumulation des charges positives à la surface des échantillons. De plus une correction de l'énergie de liaison a été effectuée en prenant comme référence la raie Al2p à 74,1 eV.

Pour chaque échantillon, un spectre général a été enregistré de 0 à 1200eV (Energie de passage 160eV) ainsi qu'un spectre caractéristique de chaque élément constituant l'échantillon (Energie de passage 40eV).

3 *Mesure de l'activité catalytique*

3.1 Description du module membranaire

Le réacteur catalytique est constitué d'une enveloppe tubulaire en poly-méthacrylate de méthyle (PMMA). La membrane utilisée est placée au centre de ce réacteur, l'étanchéité est assurée par des joints viton et silicone. Le réacteur est équipé de raccords en acier inox dans les sorties et entrées. Le mélange des réactifs passe dans le compartiment interne et traverse la membrane pour sortir par le compartiment externe.

3.2 Description du montage expérimental du RCM en configuration traversée

3.2.1 En continu

Le montage du test catalytique est schématisé sur la figure ci-dessous. Il est constitué de réacteur membranaire, d'un réservoir d'alimentation (capacité 1000 ml), d'un bain thermostaté et d'une pompe. Il s'agit d'un montage en continu car le liquide traversant le réacteur n'est pas recyclé dans le réservoir mais rejeté à l'extérieur du montage.

Les conditions opératoires pour la réaction en réacteur catalytique à membrane ont été :

Concentration initiale de la solution de nitrates : 30-50 mg/l (préparées à partir du sel de sodium).

pH de la solution initiale : 7,15

Pression du gaz = 0,1-5 bar

Gaz utilisés : H₂, He, N₂, CO₂, O₂

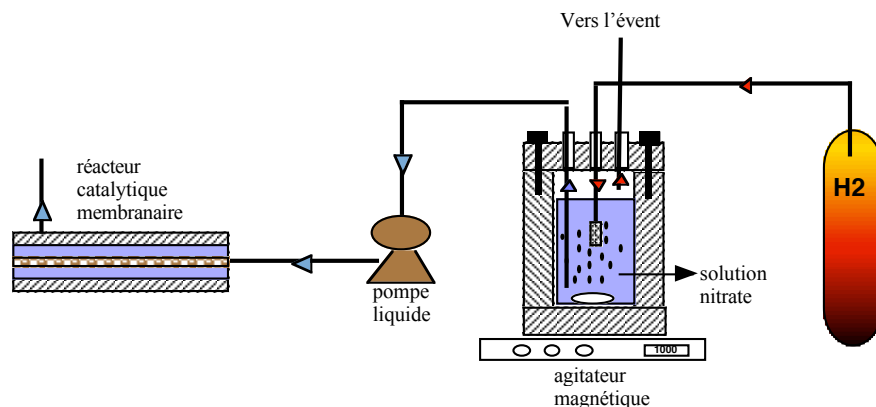


Figure 15: Schéma du montage expérimental de la configuration traversée du RCM

3.2.2 Avec recirculation

Le montage du test catalytique est similaire au montage précédent, à l'exception du fait que le liquide ayant réagi est redirigé dans le réservoir.

3.3 Protocole expérimental pour la réduction des nitrates en réacteur membranaire « configuration traversée »

Une fois la membrane est préparée et activée, elle est mouillée par capillarité par la solution mère des nitrates, elle est ensuite montée dans le réacteur.

L'hydrogène barbote en permanence dans le réservoir de solution de nitrates sous forte agitation. Pour une meilleure dissolution du gaz, l'arrivée de l'hydrogène dans la solution s'effectue à travers un filtre 0,2 μm qui permet d'obtenir des bulles très fines. Ce mélange de réactifs est ensuite pompé vers le réacteur catalytique à membrane avec une pompe HPLC préparative qui permet de travailler à des débits entre 0,5 et 100 ml/min. Après la traversée de la membrane, la solution est analysée par chromatographie ionique s'il s'agit d'un montage « en continu ».

Si on travaille en recirculation, les prélèvements se font dans le réservoir où la solution est redirigée après sa sortie du réacteur. La température est maintenue constante à 20°C.

3.4 Description du montage expérimental du RCM en configuration interfaciale

Le montage « interfacial » diffère de « traversée » par le fait que le compartiment interne est alimenté par le liquide et le compartiment externe est alimenté par le gaz.

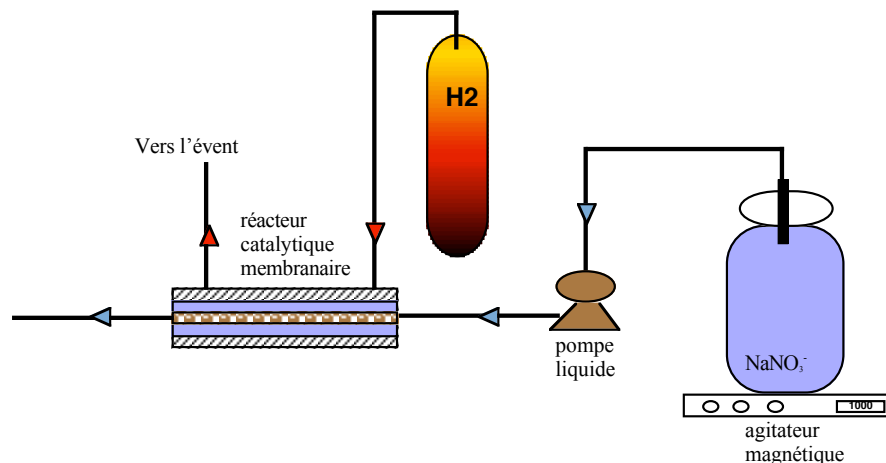


Figure 16: Schéma du montage expérimental de la configuration interfaciale du RCM

Les conditions opératoires pour la réaction en réacteur catalytique à membrane ont été :

Concentration initiale de la solution de nitrates : 10-50 mg/l (préparées à partir du sel de sodium)

pH de la solution initiale : 7,15

pression transmembranaire = 0,5-3 bar

Débit liquide : 8 ml/min

Débit H₂ : 80-200 ml/min

3.5 Protocole expérimental pour la réduction des nitrates en réacteur membranaire « configuration interfaciale »

Comme précédemment, la membrane est mouillée par capillarité avec la solution de départ. Le réservoir contient la solution mère de 50 mg/l en nitrates.

Cette solution est ensuite pompée vers le réacteur membranaire. À la sortie du réacteur, les échantillons sont récupérés et analysés par chromatographie ionique Dionex. Côté perméat on introduit un débit constant d'hydrogène. Le réacteur est maintenu à une température constante. Le débit d'air est mesuré par l'intermédiaire d'un débitmètre à bulle. En même temps, on relève la pression du gaz et du liquide dans le réacteur.

3.6 Description du montage expérimental du réacteur photocatalytique conventionnel

Les tests de dénitrification photocatalytique ont été réalisés dans un réacteur en pyrex transparent dans l'UV d'une capacité de 1l. Il s'agit d'un réacteur agité placé sur un agitateur magnétique et entouré par six lampes UV de 15W chacune.

Ce dernier est équipé d'une arrivée et d'une sortie de gaz. Le gaz est introduit par un tube de téflon plongeant dans le milieu réactionnel par barbotage.

Les conditions opératoires pour la réaction en réacteur conventionnel ont été :

1g de catalyseur

Volume réactionnel : 500 ml

Débit d'hydrogène= 60 ml/min

PH₂= 1 bar, température ambiante

C_{initiale} (NO₃⁻)= 50ppm

Concentration d'acide formique= 0,02 mol/l.

3.7 Protocole expérimental pour la réduction des nitrates en réacteur agité

Le catalyseur (1 g Pd, Cu / TiO₂) et 500 ml de solution (500 ppm NaNO₃) sont introduits dans le réacteur sous agitation magnétique. Ainsi on commence l'expérience au temps zéro lorsqu'un débit d'hydrogène constant (60 ml/min) est envoyé dans le réacteur. La cinétique de la réaction est suivie par chromatographie ionique.

Plusieurs paramètres ont été étudiés : L'influence de la charge en métal, l'agitation et l'ajout de l'acide formique.

4 Analyse chromatographique des ions et calcul d'activité

Nous avons utilisé deux appareils de chromatographie ionique (CI) équipés d'une colonne chromatographique contenant une résine échangeuse d'ions comme phase stationnaire, d'une pré-colonne servant à éviter le passage des substances indésirables dans la colonne d'analyse, et d'un suppresseur ayant pour but de convertir l'éluant fortement ionique en une espèce de faible conductivité afin de permettre une mesure plus facile du signal du détecteur à conductivité. L'un des chromatographes est adapté à l'analyse des anions, l'autre des cations.

4.1 Principe

Le principe de la CI est simple : une colonne est composée d'une résine chargée soit positivement (pour séparer des anions) soit négativement (pour séparer des cations). L'éluant entraîne les anions ou les cations à séparer. Selon la force de l'interaction électrostatique entre la résine et les ions à séparer, ceux-ci seront plus ou moins retenus. Un détecteur conductimétrique sert à mesurer la conductivité électrique due à la présence d'un soluté dans la phase mobile, et comme la conductivité est lié à la concentration selon la formule : $\chi = \sum C_i \cdot \lambda_i \cdot Z_i$.

où χ = somme des conductivités des différentes espèces ioniques présentes,

λ_i = conductivité équivalente de l'ion i (constante pour un ion défini)

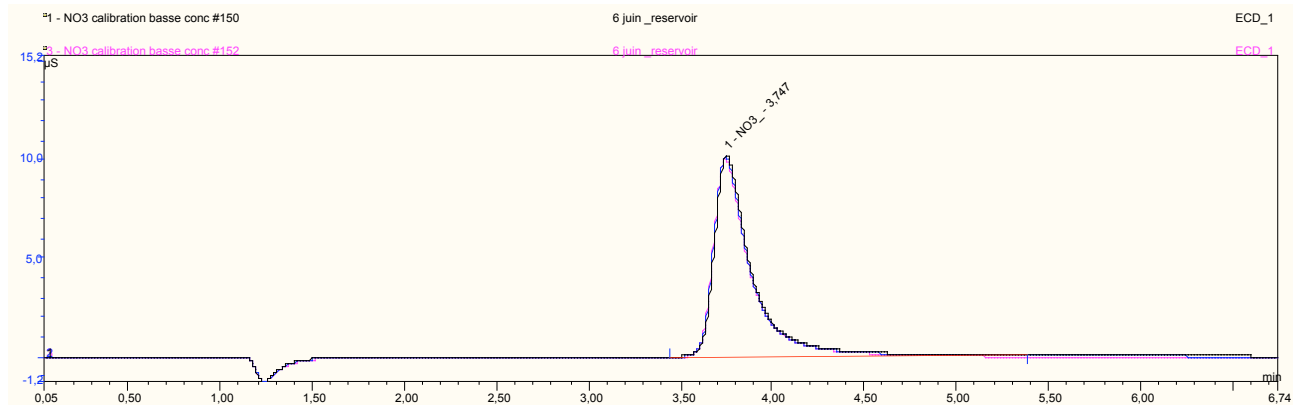
C_i = concentration de l'espèce i dans la solution

Z_i = la charge porté par l'ion i

On accède ainsi à la concentration de chaque ion.

Les temps de rétention sont dans cet ordre : (NO₃⁻ > NO₂⁻) et (NH₄⁺ > Na⁺).

Voici 3 chromatogrammes obtenus suite à 3 injections successives de la solution de départ de notre réaction (30 ppm en NO_3^-) montrant la reproductibilité des résultats.



Échantillon	Temps de rétention	Aire	Hauteur	Concentration
	min	$\mu\text{S} \cdot \text{min}$	μS	mg/l
NWE-10 nm- 01	3,750	2,4495	10,1776	35,6919
NWE-10 nm- 02	3,747	2,4314	10,1194	35,4398
NWE-10 nm- 03	3,743	2,4401	10,0414	35,5644
Moyenne	3,747	2,4403	10,1128	35,5673
Rel.Std.Dev:	0,089 %	0,371 %	0,676 %	0,371 %

Figure 17 : Chromatogrammes obtenus après injection d'une solution de nitrates

La conversion est définie comme étant le rapport des concentrations des nitrates ayant réagi et sa concentration initiale.

$$X(\text{NO}_3^-)(\%) = \frac{[\text{NO}_3^-]_i - [\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-]_i} \times 100$$

La sélectivité vers les nitrites et des ammoniums est calculée comme suit :

$$S(\text{NO}_2^-)(\%) = \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}_3^-]_i - [\text{NO}_3^-]} \times 100 \quad \text{et} \quad S(\text{NH}_4^+)(\%) = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NO}_3^-]_i - [\text{NO}_3^-]} \times 100$$

L'azote n'étant pas analysé, sa sélectivité est déduite du bilan sur les composés azotés analysés :

$$S_{\text{N}_2}(\%) = 100 - [\text{NO}_2^-] - [\text{NH}_4^+].$$

Les sélectivités sont calculées à partir des concentrations en mmol/l.

Chapitre III :

Dénitrification

photocatalytique en

réacteur conventionnel

agité

La photocatalyse hétérogène environnementale est une technique de dépollution en plein essor. Son principe repose sur la photogénération d'espèces réactives à la surface du photocatalyseur (TiO₂ dopé).

Les avantages qui font de la photocatalyse une technique économiquement intéressante sont le faible coût du photocatalyseur couramment utilisé, à savoir TiO₂, mais surtout l'utilisation potentielle directe du rayonnement solaire, source d'énergie renouvelable inépuisable et bon marché.

Il nous a donc apparu intéressant d'appliquer la photocatalyse hétérogène environnementale à la dénitrification des eaux naturelles.

L'objectif était d'étudier la réduction photocatalytique des nitrates dans l'eau par l'H₂. Selon les résultats obtenus, nous pourrions envisager de coupler la réaction photocatalytique et un réacteur membranaire de façon à mettre en œuvre la réaction dans un réacteur membranaire photocatalytique.

Cependant, cette idée se trouve confrontée à plusieurs problématiques :

- ◆ Trouver des membranes adaptées à cette étude (couche TiO_2 externe)
- ◆ Avoir une illumination suffisante et homogène par le rayonnement UV sur toute la longueur de la membrane
- ◆ Trouver un réacteur dont le matériau est transparent aux UV, supporte des fortes pressions transmembranaires et qui soit étanche.

Pour ces raisons, nous avons décidé de commencer par une étude en réacteur conventionnel. Dans le cas de bons résultats et de conditions réalisables pour la potabilisation de l'eau, il sera envisageable de coupler la photocatalyse au réacteur membranaire.

Dans cette partie, nous présenterons les catalyseurs utilisés pour la réaction photocatalytique et leurs caractérisations physico-chimiques.

Nous avons étudié l'effet de différents paramètres sur la réaction de dénitrification photocatalytique : influence de la charge métallique, de l'agitation, l'effet de la présence d'un agent sacrificiel (acide formique) ainsi que d'autres paramètres opératoires sont aussi étudiés. Les résultats obtenus sont analysés et discutés à la suite.

1 Résultats

1.1 Caractérisation des catalyseurs

Le choix de notre catalyseur se basait sur deux critères principaux:

- ◆ La présence du photocatalyseur (TiO_2)
- ◆ Un système bimétallique efficace pour la dénitrification.

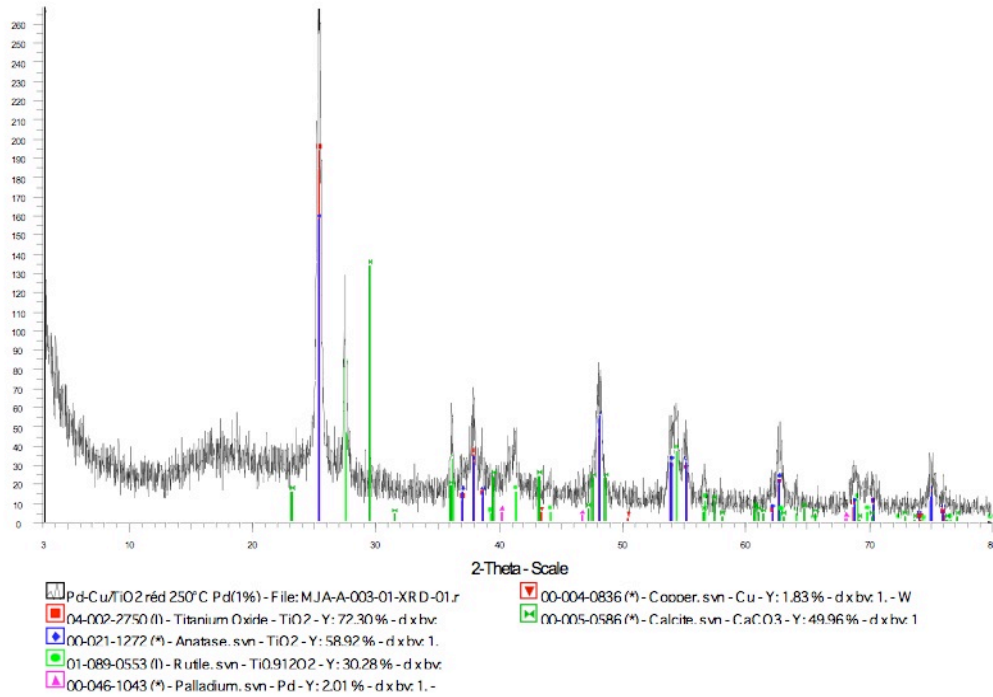
Hörold [65] a montré que le système Pd-Cu était le meilleur pour la réduction des nitrates, ce qui nous a conduits à utiliser un catalyseur Pd-Cu/ TiO_2 pour l'étude photocatalytique en réacteur conventionnel agité.

1.1.1 Diffraction des rayons X

Dans ce travail, deux catalyseurs poudre, l'un à 5% en Pd et 1.5% en Cu, l'autre à 1% en Pd et à 0.3% en Cu déposés sur TiO_2 (P25, Degussa), ont été préparés. Les diffractogrammes effectués sur ces deux catalyseurs sont présentés ci dessous.

Ces diffractogrammes montrent la présence du mélange des phases anatase et rutile de TiO_2 . On n'observe aucune des raies correspondant aux entités métalliques de Pd et de cuivre, ce qui suggère une bonne dispersion de ces métaux.

Pd (1%) ; Cu (0,3%)/TiO₂



Pd (5%) ; Cu (1,5%)/TiO₂

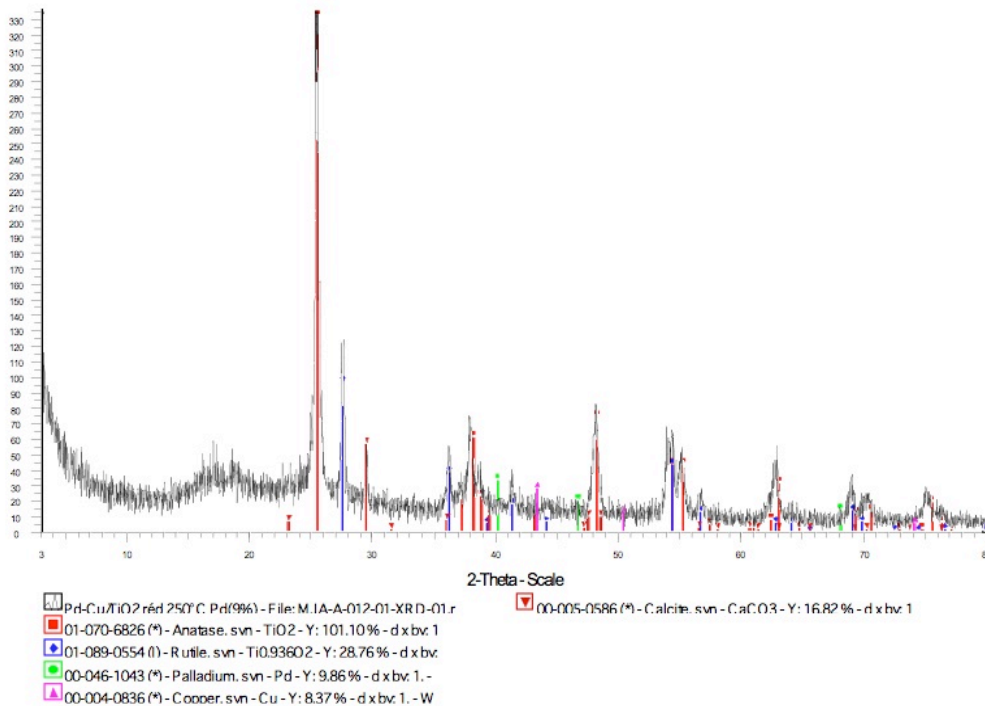


Figure 18: Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Pd-Cu/TiO₂ faiblement chargé (1er) et fortement chargé (2ème)

1.1.2 Mesure de l'aire spécifique

Les résultats des mesures d'aire spécifique de la poudre de TiO₂ (P25), et des deux catalyseurs poudre à deux teneurs différentes en métaux (5%Pd ;1,5%Cu et 1%Pd et 0,3% Cu sur TiO₂) sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 8:Aires spécifiques des différents catalyseurs poudre préparés

Échantillon	Aire spécifique m ² .g ⁻¹
TiO ₂ (P25)	55
1% Pd-0,3% Cu/TiO ₂	55,6 ± 0,5
5% Pd-1,5% Cu/TiO ₂	46,7 ± 0,3

Ces résultats montrent que l'aire spécifique du dioxyde de titane ne varie pas après dépôt de 1% Pd et 0,3 %Cu. Cependant le catalyseur fortement chargé présente une surface spécifique légèrement plus faible.

1.1.3 Analyse élémentaire

L'analyse par ICP effectuée sur la poudre Pd-Cu/TiO₂ (1% en Pd et 0.3% en Cu théoriques) montre une composition de 0,86% en Pd et 0,28% en Cu, qui confirme effectivement la préparation.

L'analyse sur la poudre fortement chargée (5 % en Pd et 1,5 wt en Cu théoriques) montre une composition de 4,21 % en Pd et 1,24 en Cu.

1.1.4 Microscopie en transmission MET

Les catalyseurs faiblement et fortement chargés ont été observés par microscopie en transmission. Cette technique nous a permis d'avoir une idée de la dispersion du palladium, des essais de la chimisorption d'hydrogène et de monoxyde de carbone ayant donné des valeurs de dispersion irréalistes (< 2%). Néanmoins l'observation du cuivre n'a pas été possible, en raison d'un trop faible contraste avec le support.

L'observation des images obtenues sur les deux catalyseurs montre une bonne dispersion des particules de Pd dont la taille moyenne est de 4 à 5 nm. La taille des particules est relativement homogène dans les échantillons analysés.

Le transformé de Fourier nous a permis de calculer une distance inter atomique de 2,25 °Å signalant la présence du palladium métallique.

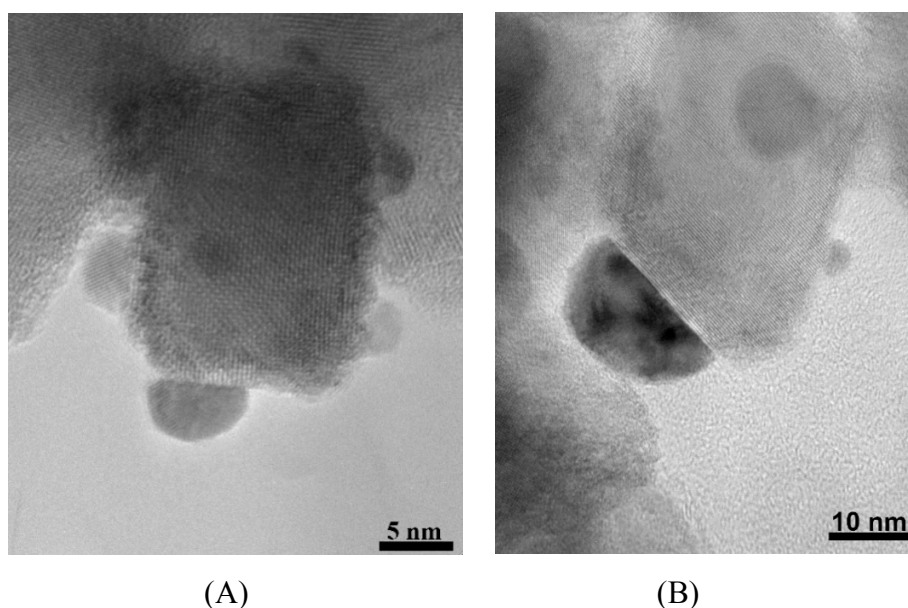


Figure 19: Micrographies des catalyseurs faiblement chargé (A) et fortement chargé (B). Images de Mimoun Aouine

La Figure 19 montre la présence d'une épitaxie entre le support et les particules de Pd. Cette épitaxie est remarquée et bien identifiée dans toutes les images des deux catalyseurs. Toutes les particules ont une forme hémisphérique, qui suggère une forte interaction avec le support TiO_2 .

Il est à noter que les deux catalyseurs à faible et forte teneur en métaux sont assez semblables en MET en ce qui concerne la taille des particules et la présence d'épitaxie. La densité des particules dans le catalyseur faiblement chargé est plus faible que dans le catalyseur fortement chargé (5% pds Pd ; 1,5% pds Cu)/ TiO_2 .

1.2 Réduction catalytique des nitrates

Les réactions tests sont réalisées dans les conditions opératoires décrites ci-dessus (chapitre II, paragraphe 3.7), les conditions opératoires sont précisées dans le Tableau 9.

Tableau 9: Conditions opératoires de réduction des nitrates en réacteur batch

Masse du catalyseur (g)	1
Volume (ml)	500
Débit gaz (ml/min)	60
Composition de flux gazeux	100% H ₂
Réactif	NaNO ₃
Concentration initiale en NO ₃ ⁻ (ppm)	50
Température (°C)	20

Plusieurs paramètres ont été étudiés, ils seront regroupés dans le tableau ci-dessous (Tableau 10). Nous avons étudié systématiquement l'effet de la présence ou de l'absence des 3 facteurs suivants : hydrogène, irradiation UV et acide formique.

Tableau 10: Tableau résumant les conditions opératoires réalisées pour l'étude de l'effet de certains paramètres sur la réduction des nitrates en réacteur agité.

Conditions	H ₂	UV	AF	Effet étudié
1	Oui	Non	Non	1 et 2 : Effet de l'AF
2	Oui	Non	Oui	1 et 3 : Effet des UV
3	Oui	Oui	Non	
4	Oui	Oui	Oui	Effet UV+H ₂ +AF
5	Non	Non	Oui	Effet de l'H ₂
6	Non	Oui	Oui	Effet UV+H ₂

1.2.1 Influence de l'agitation

Une agitation trop faible conduit à des limitations diffusionnelles des réactifs et des produits ainsi qu'à des problèmes de dissolution quand il s'agit d'un réactif gazeux.

Une étude à différentes vitesses d'agitation a été accomplie sur le catalyseur Pd (5%) ; Cu (1,5%)/TiO₂ à température ambiante.

Tableau 11: Propriétés catalytiques observées pour la réduction du nitrate de sodium sous hydrogène pur à température ambiante en présence du catalyseur Pd (5%) ; Cu (1,5%)/ TiO₂ selon la vitesse d'agitation.

Vitesses d'agitation (tpm)	T _{50%} (min)	T _{>90%} (min)	Sélectivité maximale en NO ₂ ⁻ (%)	Sélectivité maximale en NH ₄ ⁺ (%)
500	160	420	4	2
700	20	30	21	10,5
900	22	35	25	12

D'après le Tableau 11, il est clair qu'à 500 tpm, la réduction des nitrates est très lente par rapport à la réduction réalisée à 700 et 900 tpm, ce qui indique des limitations diffusionnelles à 500 tpm. Par contre les courbes de conversion des nitrates à 700 et 900 tpm sont identiques (Figure 20).

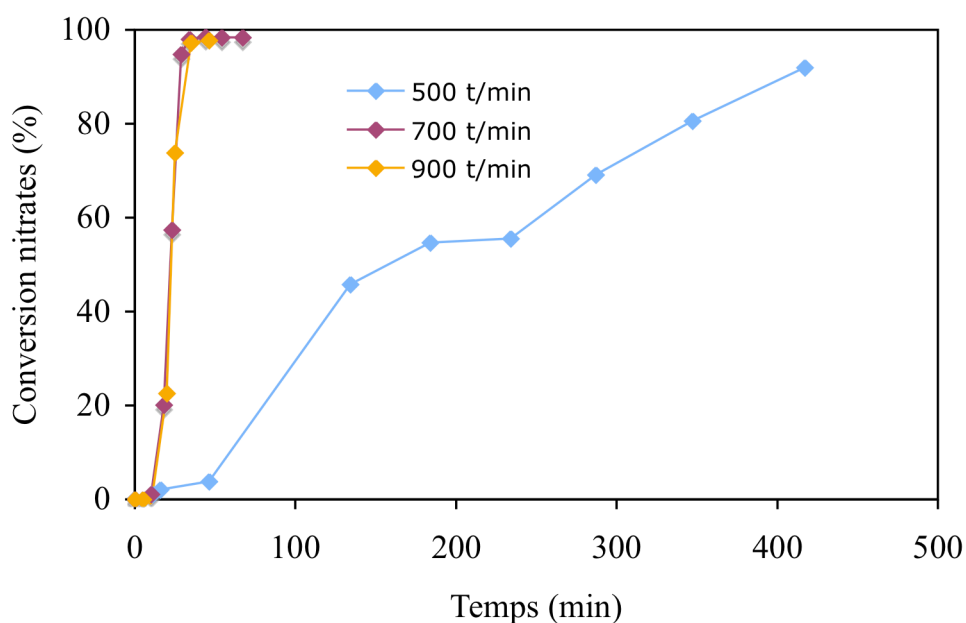


Figure 20 : Evolution de la conversion des nitrates en fonction du temps sur le catalyseur Pd-Cu/TiO₂ fortement chargé à différentes vitesses d'agitation 500, 700 et 900 tpm sous H₂, sans uv et sans acide formique.

Par la suite, toutes les mesures d'activité ont été effectuées avec une vitesse d'agitation de 700 tpm.

1.2.2 Influence de la charge en métaux

Deux catalyseurs ayant des teneurs en Pd et Cu différentes mais en gardant le même rapport atomique de Pd/Cu=2 ont été testés sous agitation de 700 tpm.

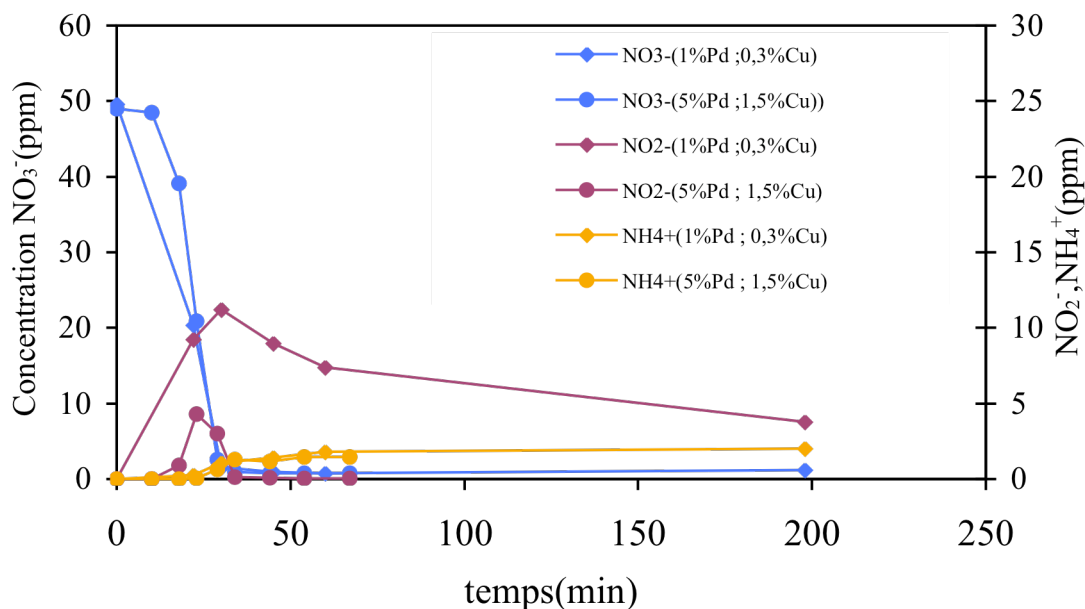


Figure 21: Evolution des concentrations en nitrate, nitrite et ammonium en fonction du temps sur les catalyseurs poudre Pd-Cu/TiO₂ faiblement (1% ; 0,3%) et fortement chargé (5% ; 1,5%) à v=700 rpm sous H₂, sans uv et sans acide formique.

La disparition des nitrates est similaire avec les deux catalyseurs, mais de grandes quantités de nitrites et d'ammoniums sont formées sur le catalyseur faiblement chargé en Pd-Cu .

1.2.3 Influence de l'ajout d'acide formique

Nous avons étudié l'effet de l'acide formique sur la cinétique de la réduction des nitrates en présence d'hydrogène, en absence d'irradiations UV.

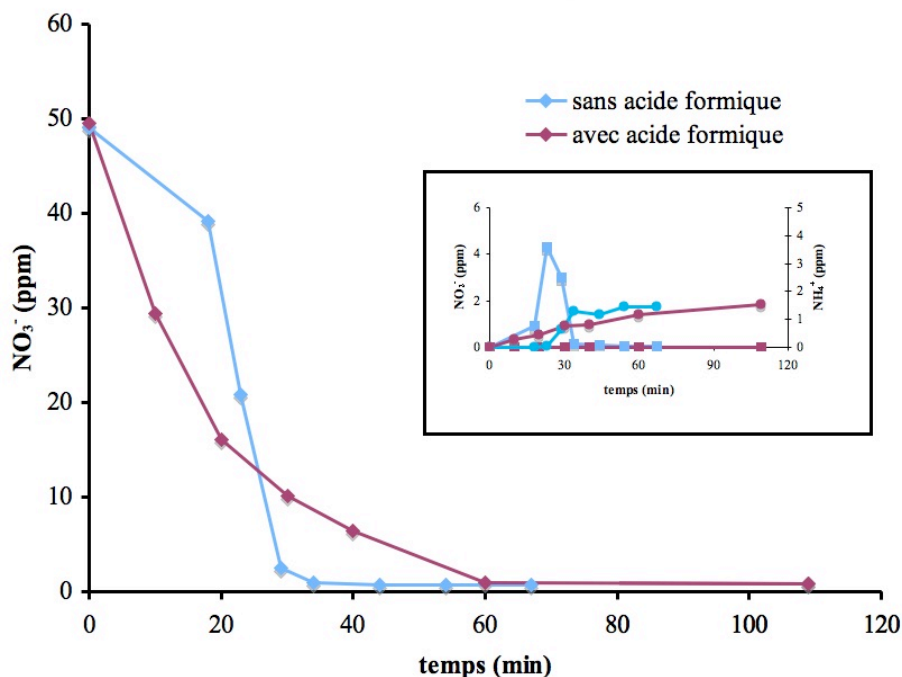


Figure 22: Evolution de la concentration des ions nitrates (losanges), nitrites (carrés) et ammoniums (ronds) à 700 rpm sur le catalyseur fortement chargé (5% en Pd; 1,5% wt en Cu) sans acide formique (bleu) ou avec acide formique à 0,02 mol/l (pourpre) à température ambiante

Une diminution du taux des nitrates initialement plus rapide en présence d'acide formique est remarquée ainsi qu'une sélectivité nulle pour les nitrites. Cependant la conversion totale des nitrates est obtenue plus rapidement en absence d'acide formique

En termes de sélectivité vers l'ammonium, cette dernière semble être identique dans les deux cas.

1.3 Réduction photocatalytique des nitrates

Comme c'est mentionné ci-dessus, dans les tests de photocatalyse, nous avons utilisé l'acide formique comme agent sacrificiel pour piéger les photo-trous émis en même temps que les photoélectrons par irradiation du TiO₂. Mais outre ce rôle, l'acide formique peut également servir de réducteur pour les nitrates. Afin de vérifier son rôle, nous avons réalisé des tests avec et sans acide formique, et avec ou sans irradiation UV.

1.3.1 Effet de l'irradiation UV en absence d'acide formique

Pour voir l'effet de l'irradiation UV sur la réaction catalytique, on a tracé dans la Figure 23, les courbes d'évolution des concentrations en nitrate, nitrite et ammonium sur les catalyseurs

faiblement et fortement chargé en présence d'hydrogène et en absence d'acide formique, sans et avec UV respectivement.

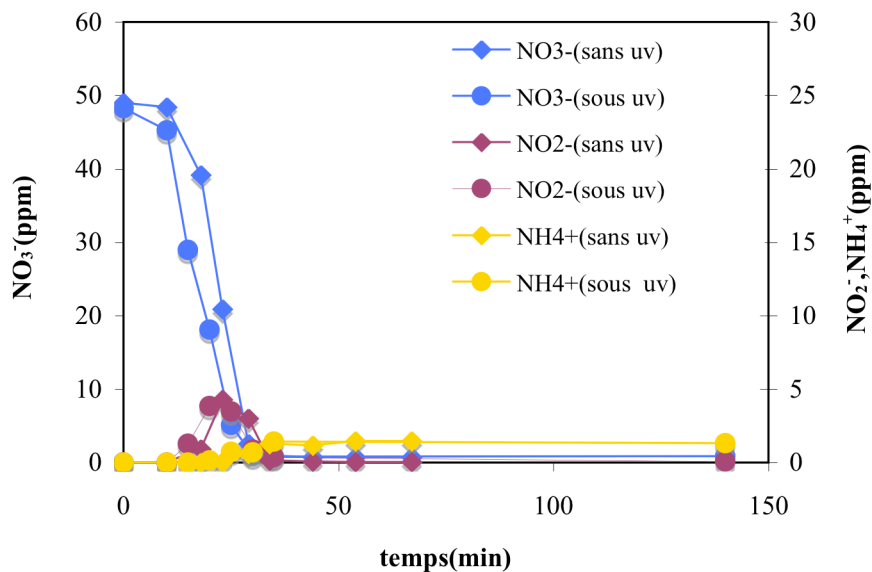


Figure 23: Evolution de la concentration en nitrates, nitrites et ammoniums en fonction du temps sur les catalyseurs poudre Pd-Cu/TiO₂, fortement chargé (5% ; 1,5%) à v=700 t/min sous H₂, sans acide formique (sans et sous uv respectivement).

Globalement, nous observons que les courbes d'évolution des nitrates sans et avec UV ne sont que légèrement décalées. Donc nous pouvons prévoir qu'il n'y a pas eu une réaction photocatalytique importante, ou en tout cas que la réduction par l'hydrogène est beaucoup plus rapide que la photoréduction.

1.3.2 Effet de l'irradiation UV en présence d'acide formique

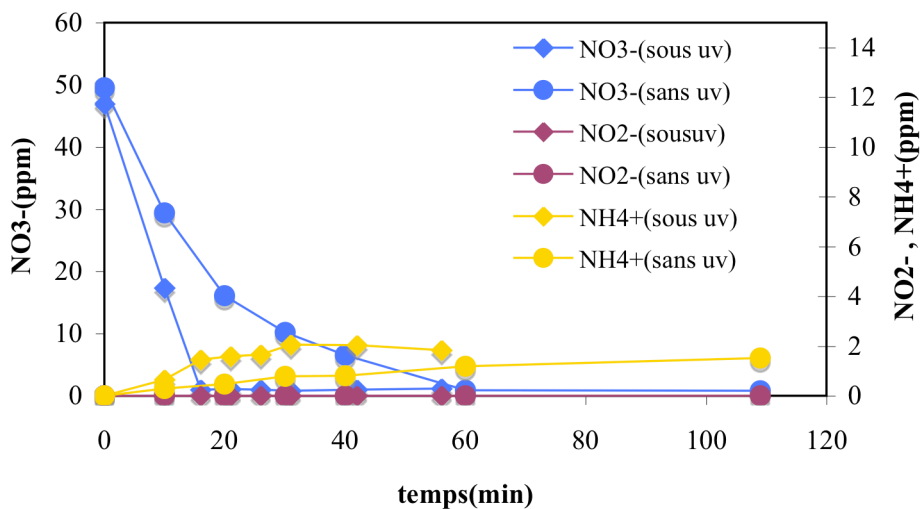


Figure 24: Evolution des concentrations en nitrates, nitrites et ammoniums en fonction du temps sur le catalyseur poudre Pd-Cu/TiO₂ fortement chargé (5%wt Pd ; 1,5%wt Cu) à v=700 t/min sous H₂, avec acide formique, sous et sans uv respectivement.

Dans la Figure 24, les courbes d'évolution de concentration des nitrates montrent qu'en présence de l'acide formique et sous UV, la conversion des nitrates est plus rapide qu'en absence de l'acide formique. Dans les deux cas, on ne détecte pas de formation de nitrites.

1.3.3 Effet de l'hydrogène

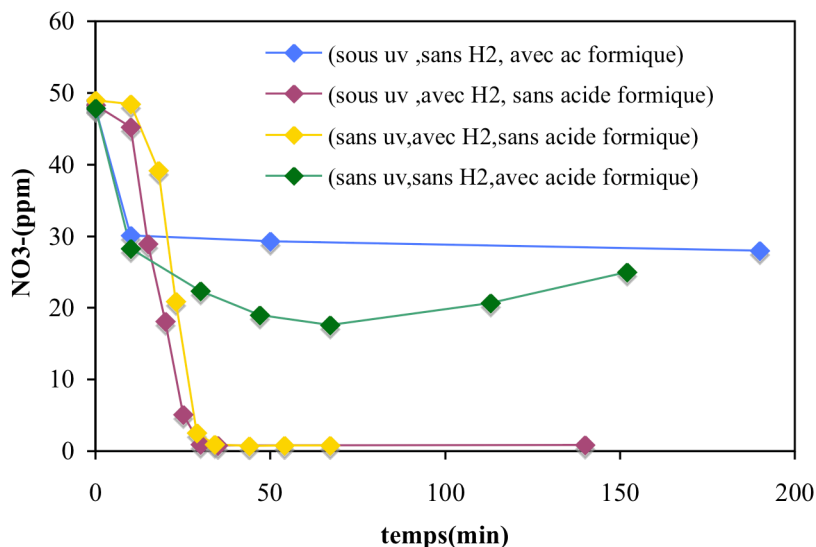


Figure 25: Evolution de la concentration en nitrates en fonction du temps sur le catalyseurs poudre Pd-Cu/TiO₂ fortement chargé (5% ; 1,5%) à $v=700$ t/min : sans H₂, avec acide formique, sous uv (bleu), sans H₂, avec acide formique, sans uv (vert), avec H₂, sans acide formique, sous uv (pourpre), avec H₂, sans acide formique, sans uv (jaune).

Comme le montre la Figure 25, la conversion des nitrates reste incomplète en l'absence d'hydrogène (sans ou avec UV). En présence d'hydrogène et sans acide formique, l'irradiation UV semble accélérer très légèrement la réaction des nitrates, mais cet effet est faible.

2 Discussion

2.1 Caractérisations

Les poudres catalytiques contenant du palladium et du cuivre comme catalyseur ont été caractérisées pour déterminer la quantité de métaux ainsi que la taille de particule et la dispersion. Les techniques employées ont été présentées dans le paragraphe 1.1 de ce chapitre. La valeur de la surface spécifique a été mesurée pour 3 échantillons : TiO₂ non promu, catalyseur faiblement chargé et catalyseur fortement chargé. La valeur de la surface spécifique entre le support et Pd(1%), Cu(0,3%)/TiO₂ n'a pas changé, tandis que celle du Pd(5%), Cu(1,5%)/TiO₂ a légèrement diminué, ceci pouvant correspondre au bouchage de certains pores par les métaux lorsqu'ils sont déposés en quantité relativement importante.

L'analyse des diffractogrammes des rayons X et la comparaison avec la base de données ICDD permet d'identifier pour les deux solides les raies caractéristiques de TiO₂ cristallisé sous un mélange de phases rutilite et anatase. Un pic observé à 29,5 °θ dans les deux diffractogrammes correspond à une impureté bien identifiée du porte-échantillon (calcite ou carbonate de calcium).

On n'observe pas les raies caractéristiques du Pd et du Cu, ce qui indique une bonne dispersion des métaux sur le support. Cette observation est appuyée par le résultat de Zhang et coll. [78] qui montrent l'absence des raies de palladium et cuivre dans les catalyseurs chargés pour des teneurs en métaux jusqu'à 6% en poids.

L'analyse par ICP confirme les pourcentages théoriques de métaux déposés sur notre support. Cette mesure a été effectuée sur l'échantillon faiblement chargé et a montré un dépôt de 9 mg de Pd et 3 mg de Cu sur 1 g de TiO₂.

La microscopie électronique à transmission met en évidence des particules de Pd de diamètre moyen 4-5 nm, en forte interaction avec le support (Figure 19). Cette interaction devait favoriser le transfert des photoélectrons du TiO₂ vers les particules de Pd.

2.2 Réduction catalytique des nitrates

Bien que des valeurs d'activité acceptables aient été obtenues lors de la réduction catalytique des nitrates par l'hydrogène dans le réacteur conventionnel agité, la sélectivité vers les ions ammoniums n'est pas satisfaisante et ne répond pas aux normes européennes (0,5 ppm en ammoniums). D'autres études récemment publiées [93, 78] ont aussi montré une formation importante d'ions ammoniums tel que Gao et coll. [93] qui observent une formation de 6 ppm d'ammoniums à 50% de conversion lors de la réduction de 100 ppm de nitrates.

Il est à noter que dans notre calcul de bilan d'azote, nous supposons que les trois principaux produits de réaction sont : les nitrites, l'azote et les ions ammoniums, car la phase gaz n'a pas été analysée. Certains auteurs ont mentionné la formation de N₂O pendant la réaction, mais sa formation ne fait pas le sujet d'un consensus. Certains chercheurs ont mis en évidence sa formation lors de la réduction des nitrates [94, 67, 95] tandis que d'autres ne le détectent pas

[78]. Dans notre cas, il semble être difficile d'analyser des traces de N₂O dans nos conditions d'expérimentation.

Toutes les courbes d'évolution des nitrates au cours du temps et en présence d'hydrogène semblent comporter un palier initial de 10 à 15 min au cours duquel la concentration en nitrates évolue peu avant que la réaction ne démarre. Ceci pourrait correspondre au temps nécessaire à la dissolution d'hydrogène dans le milieu réactionnel, et donc on ne peut pas considérer l'ouverture de la vanne d'hydrogène comme le début de la réaction. Ceci n'est pas observé en présence de l'acide formique, et peut être expliqué par les trois phénomènes suivants:

- (i) l'adsorption rapide d'une partie des nitrates sur le support en milieu acide,
- (ii) l'effet réducteur de l'acide formique qui est présent au temps zéro de la réaction,
- (iii) le rôle d'agent sacrificiel de l'acide formique qui améliore l'activité photocatalytique.

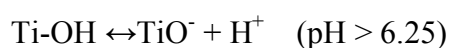
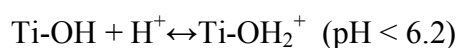
2.2.1 Influence de la charge en métaux

Comme le montre Le tableau 7, il n'y a pas de différence significative dans la disparition des nitrates entre les deux catalyseurs faiblement et fortement chargés. Par contre, la quantité de nitrites formés sur le catalyseur faiblement chargé est plus grande, et par conséquent la conversion du nitrite n'est terminée qu'après 200 min environ sur ce catalyseur. Ainsi, après 45 min il reste ≈9 ppm de nitrites non converties sur le catalyseur faiblement chargé, alors que sur le catalyseur fortement chargé la conversion des nitrates et nitrites est pratiquement totale après 44 min. De plus, le catalyseur fortement chargé présente une bonne sélectivité en azote et des faibles sélectivités en nitrite et ammonium. On voit donc que la teneur en métal influe fortement sur l'activité catalytique et la sélectivité du catalyseur.

2.2.2 Influence de l'ajout d'acide formique

Dans le cas de photocatalyse, l'acide formique doit servir d'espèce sacrificielle pour piéger les trous et empêcher la recombinaison des paires électron-trou photogénérées à la surface du TiO₂. Cependant, il peut avoir d'autres effets:

- Il modifie le pH du milieu réactionnel, qui passe d'environ 6,9 sans acide formique à 2,7 avec 0,02 mole/l d'acide formique. Le point isoélectrique de TiO₂ étant de 6,25, en milieu acide la surface du TiO₂ sera chargée positivement selon les équations suivantes :



L'ajout d'acide formique devrait donc favoriser l'adsorption des nitrates sur la surface du TiO₂ chargée positivement.

- L'acide formique est également un réducteur, que l'on introduit en grande quantité par rapport aux nitrates (50 ppm, soit environ 0,8 mmol/l). Il peut donc aussi réduire les nitrates et les nitrites. Ces réactions ont été utilisées en chimie analytique pour la quantification de traces de nitrates et de nitrites.

La Figure 22 montre que la disparition des nitrates est initialement plus rapide en présence de l'acide formique qu'en son absence. Ceci peut être dû à un effet d'adsorption des nitrates sur le TiO₂. Aucun nitrite n'est détecté en présence d'acide formique, alors qu'on observe une formation intermédiaire de nitrites (≈ 4 ppm) en absence d'acide formique. Cependant, les sélectivités finales en N₂ et NH₄⁺ sont très similaires, ce qui suggère que l'acide formique puisse avoir un effet sur l'adsorption des nitrates et des nitrites sur le support, mais ne semble pas modifier le mécanisme de la réduction à la température de la réaction (T ambiante). Afin d'infirmier ou de confirmer l'hypothèse de l'adsorption des nitrates et des nitrites, des expériences en absence de réaction catalytique ont été réalisées sur le support TiO₂ seul. La poudre de TiO₂ (1 g) a été agitée pendant 1 heure dans 500 ml d'une solution à 0,8 mmol en NO₃⁻ et 0,2 mmol/l en NO₂⁻, contenant ou non 20 mmol/l d'acide formique.

En absence comme en présence d'acide formique, nous avons observé que l'adsorption est négligeable pour les nitrates, et qu'elle est d'environ 10% après 1h de contact pour les nitrites (soit 0,9 ppm ou 0.02 mmol/l NO₂⁻ adsorbée). L'adsorption des nitrites est donc insuffisante pour expliquer l'absence de nitrites observée en présence d'acide formique, et la formation intermédiaire de nitrites est effectivement inhibée. Il est donc probable que l'acide formique réduise directement les nitrites dès de leur formation.

2.3 Réduction photocatalytique des nitrates

2.3.1 Effet de l'irradiation UV en absence d'acide formique

Afin de vérifier l'effet de l'irradiation UV, les deux catalyseurs Pd-Cu/TiO₂ fortement et faiblement chargés ont été testés avec ou sans irradiation, en absence d'acide formique. D'après la Figure 23, on observe que l'activité des deux catalyseurs n'est que peu modifiée par l'irradiation UV. Le temps global pour la conversion de la quantité totale des nitrates est le même (environ 35 min). Il existe un léger décalage dans le temps des concentrations des différents composés, mais il est assez peu significatif en raison de la difficulté à connaître

avec précision le temps "zéro" du début de la réaction. En pratique, le temps $t=0$ est défini par le moment où l'hydrogène est envoyé dans le réacteur.

De même, les sélectivités en N_2 , NO_2^- et NH_4^+ sont très similaires avec ou sans irradiation UV. On peut en déduire que l'impact de l'irradiation UV, en absence d'agent sacrificiel, n'est pas significatif. Ceci est assez normal car, si l'eau peut en théorie servir d'espèce sacrificielle pour réagir avec les trous et éviter la recombinaison des électrons et des trous, la réaction n'est pas favorisée du point de vue de la thermodynamique.

2.3.2 Effet de l'irradiation UV et de la présence d'acide formique

Comme le montre la Figure 24, en présence d'hydrogène et sous UV, on observe que la réduction des nitrates est terminée dans un temps beaucoup plus court (environ 15 min) si l'acide formique est présent comme espèce sacrificielle. De plus, il n'y a aucune formation de nitrites. La teneur finale en ammonium est similaire (environ 1.5 ppm) dans les deux cas.

Donc on peut supposer qu'en présence d'acide formique la réduction photocatalytique du nitrate soit favorisée. En effet, l'acide formique empêche la recombinaison des paires électron-trou générées dans le semiconducteur TiO_2 en réagissant avec les trous, ce qui permet aux électrons de réduire les nitrates.

En absence d'hydrogène, on voit sur la Figure 25 qu'en présence d'acide formique (sous ou sans UV), la quantité de nitrates diminue rapidement au début, mais reste ensuite pratiquement constante à 20-30 ppm. Comme l'adsorption des nitrates est négligeable, cette disparition initiale correspond bien à leur réduction, mais le catalyseur se désactive ensuite et la réaction s'arrête.

En effet, le cuivre est oxydé en CuO pendant la réaction, lequel peut se dissoudre en milieu acide. Ceci conduit à la désactivation du catalyseur, et par conséquent les nitrates ne sont pas réduits. Cette dissolution du cuivre a été confirmée par l'analyse de la solution réactionnelle après 2h d'agitation : 10,9 mg/L de Cu sont trouvés, mais seulement des traces de palladium.

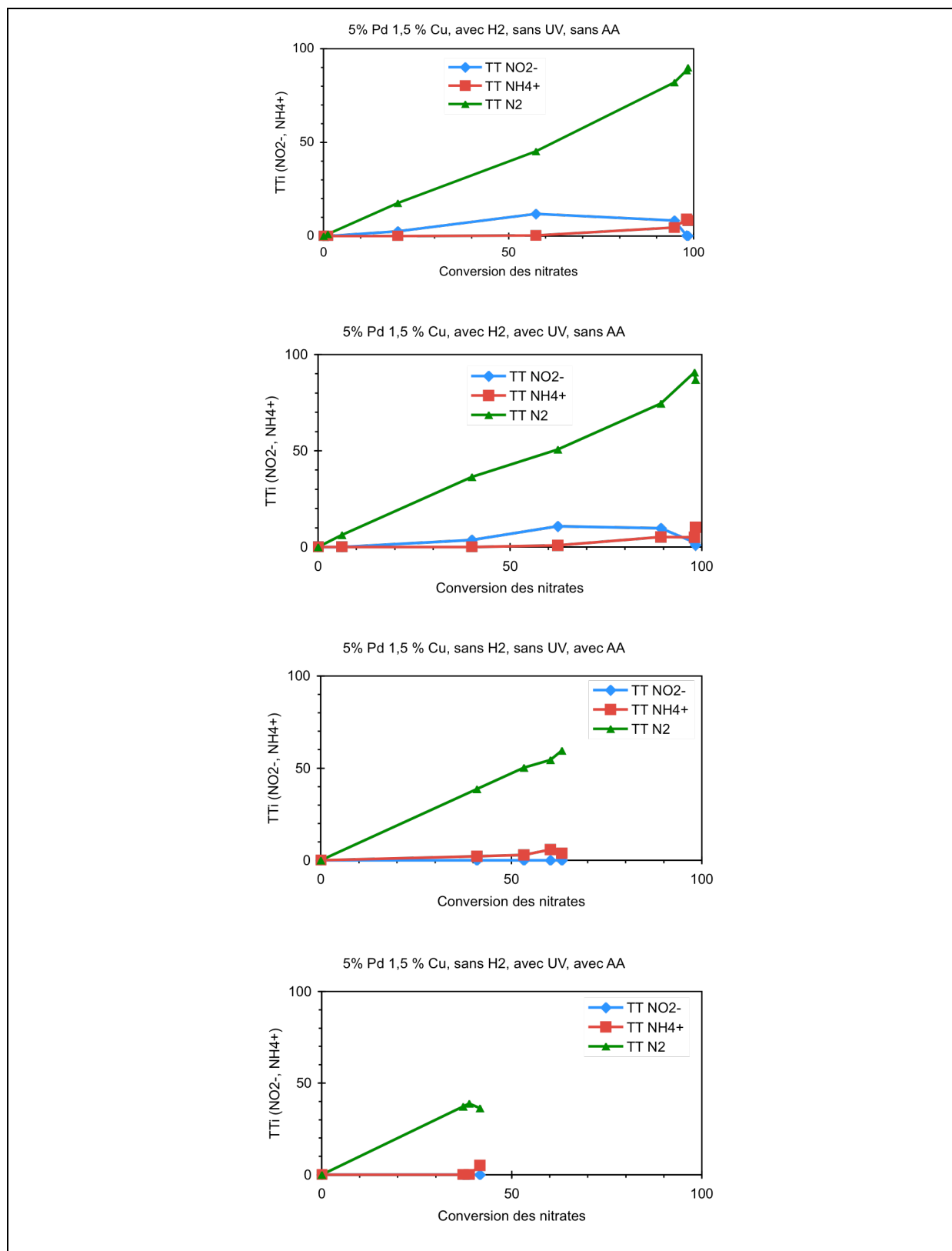
En comparant la sélectivité en nitrite dans toutes ces expériences, on constate qu'en présence d'acide formique, il n'y a jamais formation de nitrites. La raison est expliquée dans le paragraphe 2.2.2. D'autre part, un milieu acide est favorable à la disparition rapide des nitrites selon Gao [75], mais ceci peut être dû à la même raison. Cependant, la sélectivité en ammonium atteint 15% en présence d'acide formique sous UV, mais elle ne dépasse pas 10%

sans UV avec l'acide formique, ou sous UV en absence d'acide formique comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

Conditions	Sélectivité maximale en NO_2^- (%)	Sélectivité maximale en NH_4^+ (%)
Sans UV, avec acide formique	0	10
Sous UV, avec acide formique	0	> 15
Sous UV, sans acide formique	17	10,5
Sans UV, sans acide formique	21	10,5

Donc on peut conclure que la sélectivité en ammonium augmente dans la réaction photocatalytique.

Dans la figure ci-dessous, nous montrons l'évolution du taux de production des nitrates, ammoniums et azote en fonction du taux de transformation globale (conversion) des nitrates dans les différentes conditions opératoires.



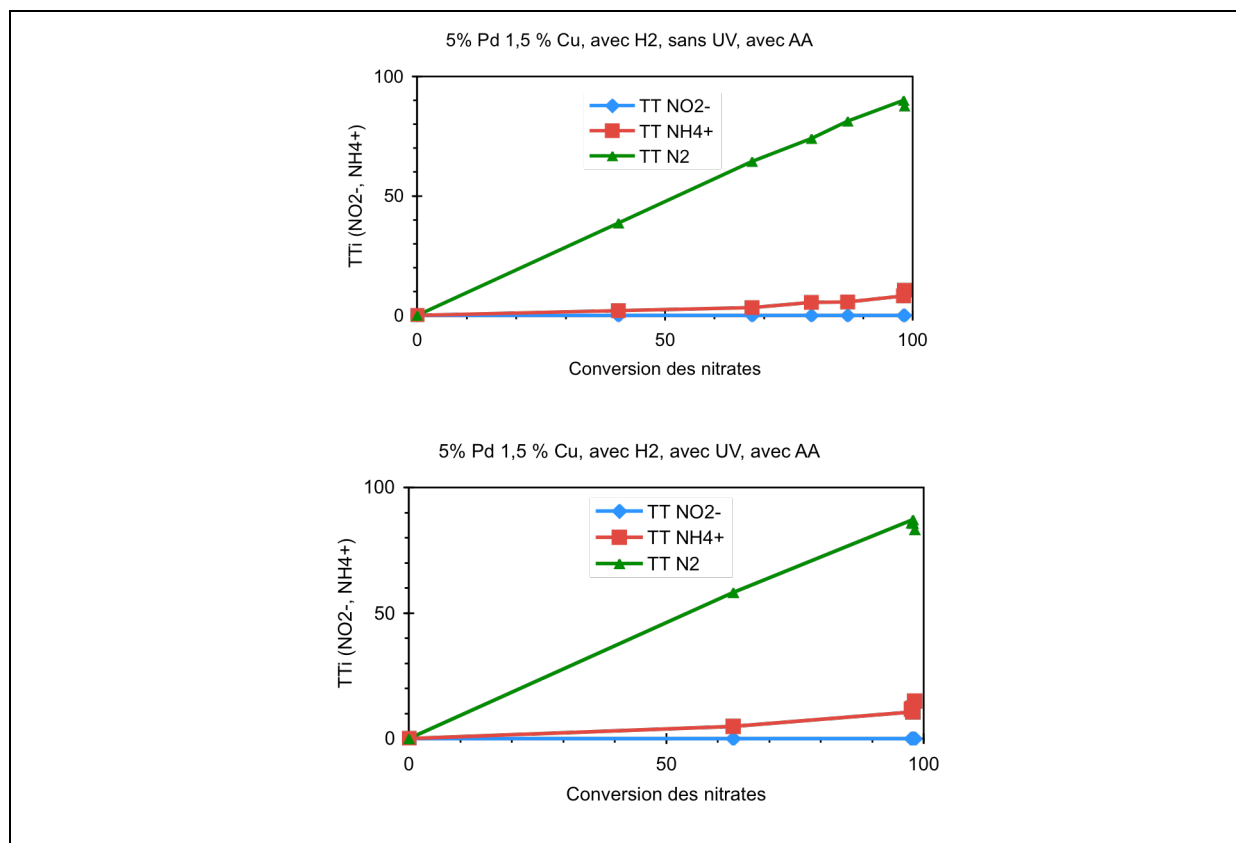


Figure 26: Evolution des TTI en fonction de la conversion des nitrates en réacteur agité.

D'une manière générale, on observe que le taux de production des nitrites passe par un maximum puis diminue quand la conversion augmente, ce qui est attendu pour un produit intermédiaire de réaction.

Concernant les taux de production des ammoniums et d'azote, ils montrent une tendance différente. La production des ammoniums est nulle pour les faibles conversions des nitrates, ce qui n'est pas le cas pour l'azote. Ceci peut s'expliquer par des probabilités de réactions différentes ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$ et $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$). On peut attribuer cette différence au fait que la formation et désorption d'azote soient plus rapides que celle des ammoniums, ce qui se traduit par des quantités non nulles d'azote, même aux faibles conversion.

3 Conclusion

Dans ce travail, nous avons préparé des membranes catalytiques en déposant un catalyseur bimétallique (Pd-Cu) sur des supports tubulaires mésoporeux commerciaux, composés soit d'alumine soit d'oxyde de titane. La caractérisation de ces matériaux a montré que la porosité n'est pas altérée après dépôt. Les tests de réduction catalytique du nitrate par l'hydrogène sur

ces membranes ont montré que la conversion des nitrates est plus rapide et la sélectivité en azote est plus élevée sur la membrane Pd-Cu/Al₂O₃ que sur Pd-Cu /TiO₂.

Avant d'aborder le couplage d'un réacteur membranaire avec la photocatalyse, difficile à mettre en œuvre, il était nécessaire de commencer par étudier les réactions photocatalytiques sur des catalyseurs poudres, plus faciles à tester. Dans ce but, deux catalyseurs poudres Pd-Cu/TiO₂ ont été préparés avec deux teneurs en métaux. La caractérisation par diffraction des rayons X montre que les métaux sont bien dispersés sur le support.

Les tests de dénitrification sur les catalyseurs poudres ont montré que le catalyseur fortement chargé (5%Pd, 1,5%Cu) a une activité catalytique et une sélectivité plus élevées que le catalyseur faiblement chargé. Dans les tests de photocatalyse, nous avons pu montrer que la présence d'acide formique est nécessaire pour qu'une réaction photocatalytique ait lieu, puisqu'il joue le rôle d'espèce sacrificielle. Néanmoins, le procédé photocatalytique est complexe et de nombreuses réactions physico-chimiques sont impliquées, et il n'apporte pas des gains d'activité ou de sélectivité importants par rapport à la simple réduction catalytique.

Bien que l'acide formique soit intéressant sur le plan réactionnel, parce qu'il se décompose en CO₂ (effet tampon) et H₂ (réducteur) [71], s'il n'est pas totalement décomposé lors de la réaction on aura introduit un produit toxique dans l'eau, ce qui le rend inapplicable dans un procédé pour le traitement de l'eau potable. Il faudrait, par la suite, tester des agents sacrificiels non toxiques (acide acétique, éthanol).

Donc dans la suite de la thèse, on a poursuivi l'étude de la dénitrification catalytique en réacteur membranaire.

Chapitre IV : Catalyseurs membranaires bimétalliques

L'utilisation des membranes dans le domaine de biotechnologie et de filtration des eaux n'est pas récente, mais c'est surtout l'utilisation de membranes activées par le dépôt de catalyseur pour des applications environnementales qui est en exploration.

L'étude et la mise au point de dépôts métalliques dans des membranes poreuses pour les rendre efficaces en catalyse ont été étudiés à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon [9]. La technique de dépôt utilisée est appelée « évaporation-cristallisation ». Cette membrane monométallique a été testée pour des applications environnementales (décomposition de l'acide formique des effluents- Iojoiu) et présentait des bonnes activités.

En partant des remarques précédentes, nous avons choisi de préparer un matériau qui soit aussi efficace pour la dénitrification de l'eau potable, avec la particularité que la réduction des nitrates nécessite un système bimétallique.

La préparation des membranes bimétalliques fait le sujet de ce chapitre, nous décrivons la méthode de préparation, les paramètres influençant cette préparation et nous discuterons les résultats de caractérisations obtenus, soit sur la poudre grattée soit sur le support membranaire.

1 Description du matériau

1.1 Support membranaire

Les membranes utilisées sont des supports commerciaux (Pall Exekia ou Inocermic) constitués de trois couches concentriques de porosités différentes qui supportent une couche finale mésoporeuse (diamètre de pores : 5, 10 et 25 nm) de 2 à 3 μm d'épaisseur.

Les extrémités des supports sont recouvertes d'émail sur 1 ou 1,5 cm de longueur, pour permettre leur étanchage dans la zone de jonction avec le réacteur.

1.2 Préparation du matériau catalytique

Les membranes ont été préparées par la méthode « évaporation-cristallisation » par une co-imprégnation des 2 métaux avec une solution de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 / \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Sous l'effet des forces capillaires, la solution de précurseurs va progressivement se concentrer des gros pores vers les petits, c'est-à-dire dans la couche d'alumine- γ . Les métaux vont ainsi se déposer essentiellement dans cette couche.

2 Caractérisations

2.1 Résultats

2.1.1 Perméance

La perméabilité à l'air est mesurée pour les supports commerciaux (Al_2O_3 et TiO_2) avant et après dépôt des catalyseurs Pd-Cu. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 12: Perméances à l'air pour les différents supports

Membranes	Al_2O_3			TiO_2
Diamètre des pores (nm)	5	10	25	5
Π/air ($\mu\text{mol}/\text{s}/\text{m}^2/\text{Pa}$) avant dépôt du catalyseur	$6,6 \pm 0,5$	$15,5 \pm 0,7$	$27,8 \pm 5,0$	$18,9 \pm 1,5$
Π/air ($\mu\text{mol}/\text{s}/\text{m}^2/\text{Pa}$) après dépôt du catalyseur	$5,4 \pm 0,5$	$14,6 \pm 2$	$29,8 \pm 3,1$	$16,8 \pm 1,3$

On observe que la perméabilité augmente avec le diamètre des pores des supports en alumine, la résistance au transfert de la matière au sein de la membrane diminuant dans les grands pores.

Pour un même diamètre de pores (5 nm), on remarque que la perméabilité des supports en Al_2O_3 est plus faible que celle de ceux en TiO_2 . Ceci peut être dû à ce que les deux supports proviennent de deux fournisseurs différents, et que l'épaisseur de la couche mésoporeuse de TiO_2 est plus faible que celle d' Al_2O_3 . Les calculs d'erreur sur les perméances mesurées montrent que la précision augmente avec le diamètre des pores. Ceci est essentiellement dû à la limite de sensibilité du capteur de pression. En plus, on remarque que la perméabilité varie peu après dépôt du catalyseur.

Donc les propriétés de la membrane ne sont pas modifiées par ce dépôt.

2.1.2 Mesure de la surface spécifique

Des mesures réalisées par la technique BET ont été effectuées sur des échantillons de poudre broyée des tubes. On a obtenu une valeur de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ environ pour une rondelle de tube, si on rapporte la valeur à la masse d'alumine gamma se trouvant dans l'échantillon, on obtient une valeur de $17 \text{ m}^2/\text{g}$ qui semble correspondre à la surface spécifique de la poudre 25 nm qui fait autour de $25 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.1.3 EXANES et EXAFS des membranes PdCu au seuil K du Cu

L'analyse XANES de nos échantillons sera comparée à une référence Cu métallique et à l'oxyde CuO. La Figure 27 présente les spectres XANES de nos deux échantillons et de nos deux références. La transition électronique observée au seuil K du Cu est une transition de l'état 1s vers des états 2p.

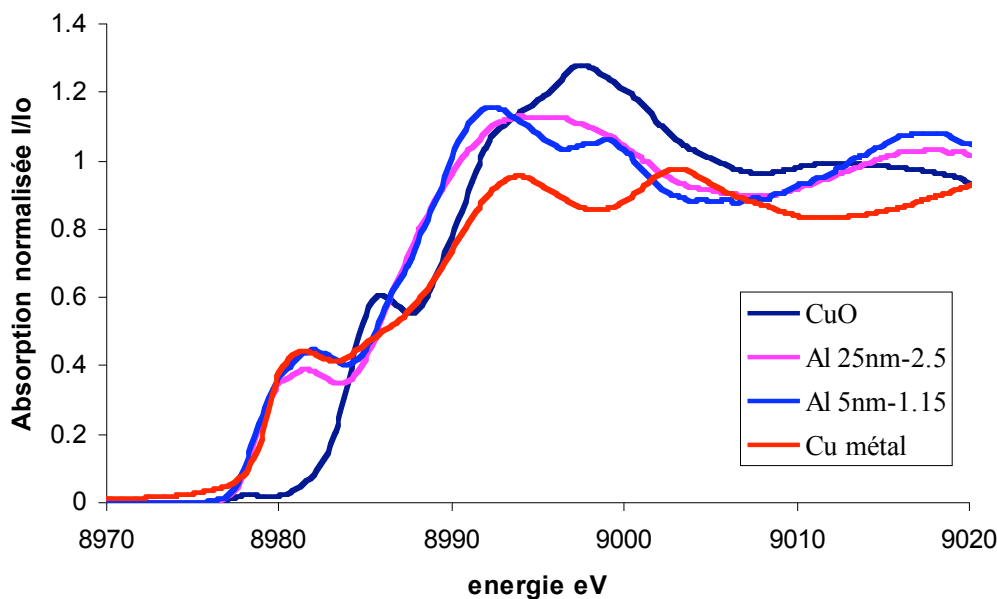


Figure 27: Spectres XANES des membranes catalytiques Al-5nm-1,15 (pourpre), Al-25nm-2,5 (jaune) et deux références de cuivre métallique (bleu) et d'oxyde de cuivre (vert).

Ces références Cu métallique et CuO présentent des différences caractéristiques : une raie blanche intense pour l'oxyde, contrairement au métal, ce dernier présentant un épaulement caractéristique en début de seuil. Nos deux échantillons présentent ces deux caractéristiques : raie blanche (moins intense que pour l'oxyde) et épaulement métallique. Nous avons tenté d'interpréter cette structure électronique du cuivre dans nos échantillons comme celle issue d'un mélange de ces deux phases. L'analyse par combinaison linéaire à partir des spectres XANES de ces deux références ne permet pas d'obtenir des ajustements satisfaisants. Selon le critère d'analyse choisi : analyse de l'adsorption normalisée ou de la fonction dérivée, la fraction métallique varie entre 50 et 90 %. Sur l'échantillon Al-5nm-1,15, la présence d'une structure fine renforcée un peu avant 9000 eV que l'on distingue de la vallée observée sur le Cu pur peut être retrouvée dans l'analyse Xanes d'un alliage Cu/Pd (4/1) analysé par Ping Lu et Coll. [96] On peut donc supposer la présence d'un alliage Cu-Pd dans cet échantillon. Cette structure fine est moins prononcée sur Al-25 nm-2,5.

La Figure 28 montre la transformée de Fourier de la partie EXAFS du spectre d'absorption X des échantillons.

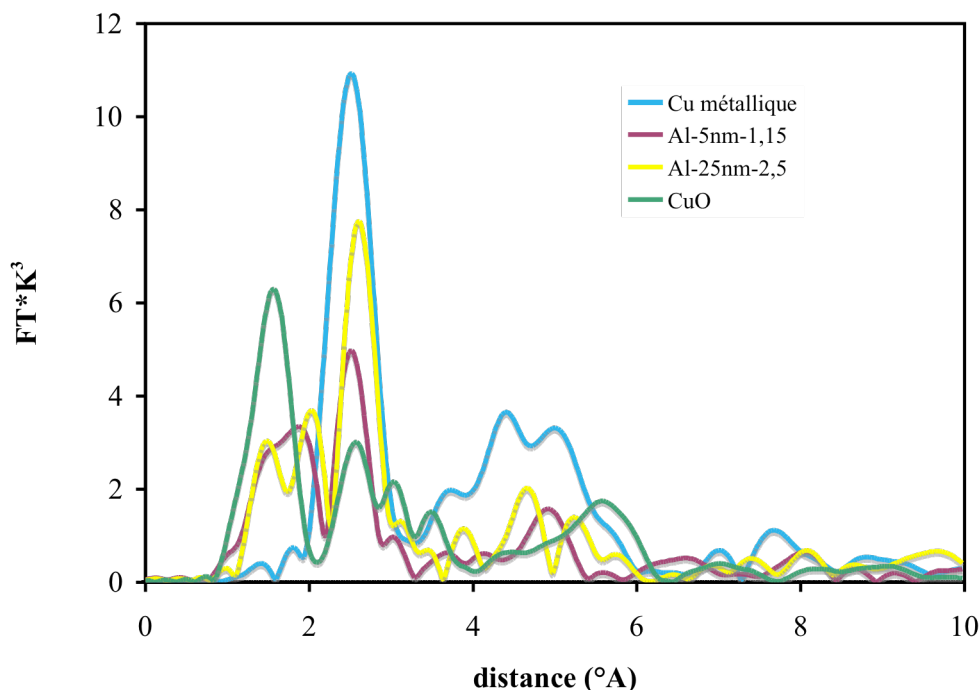


Figure 28: Transformée de Fourier des spectres EXAFS du cuivre métallique (bleu), Al-5nm-1,15 (pourpre), Al-25nm-2,5 (jaune) et oxyde de cuivre (vert).

D'après cette figure, nous remarquons que les spectres changent peu dans les membranes catalytiques, ce qui signifie que le cuivre est peu différent du point de vue électronique dans les deux échantillons. Nous remarquons encore une fois la présence d'un mélange métal/oxyde de cuivre.

Deux principaux pics sont repérés sur nos deux échantillons : le premier entre 1 et 2 Å provenant d'une contribution oxygène autour du cuivre, le second à environ 2,5 Å mesurant la distance inter-atomique entre deux atomes de cuivre (ou Cu-Pd, si nous sommes en présence d'un alliage). Pour les échantillons Al-5nm-1,15 et Al-25nm-2,5, l'intensité de la seconde sphère de coordination est supérieure à la première confirmant la présence d'une contribution métallique. Ces distributions radiales sont analogues à celles observées par Batista et coll. [97]. Dans cette étude sur des catalyseurs contenant 4,7% en poids de Pd et 1,4 % de Cu, une fraction d'oxyde de Cu coexiste avec un alliage Pd-Cu . Si l'on compare les distances Cu-Cu dans le métal, l'oxyde et Cu-Pd (ou Cu-Cu) dans l'alliage, elles sont respectivement de 2,55 , 2,90 et 2,66 Å.

La simulation des transformées de Fourier a été réalisée à l'aide de fichiers théoriques calculés par le programme FEFF6 [98] à partir des structures cristallographiques de Cu, CuO et CuPd. Pour nos deux échantillons, nous avons simulé la couche située à 2.5 Å, les

amplitudes de rétro diffusion du Cu et du Pt (ainsi que les déphasages) sont très différent et la simulation permet de distinguer la nature de ce voisin métallique. La simulation est réalisée dans un intervalle $1,6 < R < 3,15$ et un domaine en k situé entre 3 et 11,2. Le facteur d'échelle a été évalué à partir de la référence Cu et fixée à $S_0^2 = 0.728$.

Tableau 13 : paramètres de simulation de la couche métallique Cu-M (M= Pd ou Cu)

Echantillon (Pd :Cu)	Scatterer	N	R(Å)	$\sigma^2(10^{-4}\text{Å}^2)$	$\Delta E0$ (eV)	\mathcal{R} -factor (%)
Al-25nm- 2,5 (3:1)	Pd	7	2.674	0.009	3.8	7
Al-5 nm-1,15 (1:1)	Pd	5	2.590	0.01	1	16

La simulation par des voisins Cu (dans Cu métal ou Cu-Cu dans l'alliage PdCu) ne permet pas d'obtenir de bon résultats. Des simulation convenables ne sont obtenues que si l'on considère un rétrodiffuseur Pd autour du Cu. Dans le cas de l'échantillon Al-25nm- 2,5, les distances Cu-Pd sont proches de celles observées dans l'alliage Cu1Pd1. Le nombre de voisins est inférieur à 12 (nombre théorique dans cette structure). Sans expériences complémentaires, on ne peut que supposer que ses atomes de cuivre sont ségrégués en surface de particules de Pd, le reste de la sphère de coordination étant constitué d'oxygène dont la présence est due à l'exposition à l'air. Pour l'échantillon Al-5nm-1,15, nous n'obtenons pas une distance caractéristique de l'alliage PdCu. Le nombre de voisins est plus faibles mais bien constitué par du Pd. On peut alors supposer être en présence d'un autre type d'alliage.

2.1.4 Analyse élémentaire

Deux types de membranes ont été préparées et testées, avec deux rapports atomiques différents des métaux (Pd et Cu).

Les analyses élémentaires ont été réalisées sur les solutions d'imprégnation, sur la poudre obtenue par broyage des tranches de supports ainsi que sur des poudres obtenues par grattage dans la profondeur en allant du support macroporeux vers la couche mésoporeuse.

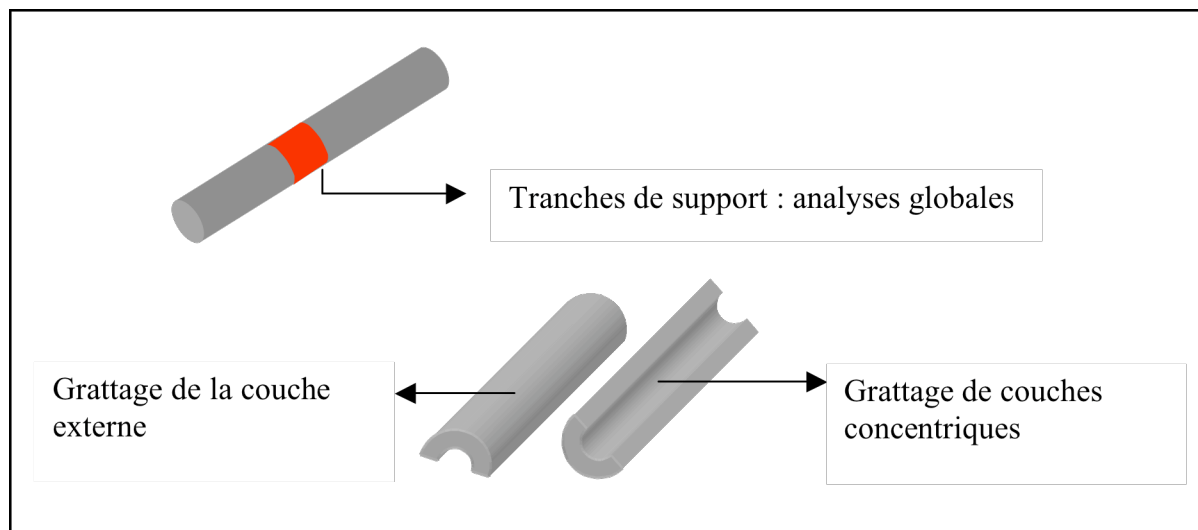


Figure 29: Schéma des coupes de membrane pour l'analyse globale et le grattages des couches par épaisseur.

Les membranes analysées sont référencées suivant la nature du support, le rapport atomique des métaux dans la solution d'imprégnation ainsi que le diamètre de pores de la couche mésoporeuse :

Al- dp- (Pd/Cu) at.

Les membranes analysées auront comme références:

Al- 5nm- 1,15 : Membrane alumine, dp = 5 nm, Pd/Cu dans la solution d'imprégnation= 1,15

Al- 10nm- 2,6 : Membrane alumine, dp = 10 nm, Pd/Cu dans la solution d'imprégnation= 2,6

Al- 10nm- 3,7 : Membrane alumine, dp = 10 nm, Pd/Cu dans la solution d'imprégnation= 3,7

Al- 25nm- 2,6 : Membrane alumine, dp = 25 nm, Pd/Cu dans la solution d'imprégnation= 2,6

Tableau 14: Teneurs en métaux déposées sur les tubes, déterminées par analyse chimique des solutions d'imprégnation ainsi que par pesée des tubes avant et après dépôt.

Référence membrane	concentrations des métaux dans la solution des précurseurs (g/L)	Pd (mg) Analyse chimique	Cu (mg) Analyse chimique	Pd + Cu (mg) Analyse chimique	Pd + Cu (mg) pesée	Pd + Cu (mg) Calculé par ICP des solutions d'imprégnation
Al- 5nm- 1,15 milieu	8,7 (Pd)	16,3	8,6	24,9	35	40,8
Al- 5nm- 1,15 extrémité	4,5 (Cu)	19,5	9,9	29,4		
Al- 10nm- 2,6 ^a	9,3 (Pd) 2,14 (Cu)	35,8	11,9	47,7	33,2	38,4
Al- 10nm- 3,7 ^a	9,9 (Pd) 1,57 (Cu)	45,1	10,9	56	38,7	44
Al- 25nm- 2,6	9,2 (Pd) 2,15 (Cu)	32,8	6,6	39,4	48,6	39,8

^a Pour ces échantillons préparés sur des tranches de tube, les valeurs dans le tableau sont normalisées à une longueur de 23 cm (correspondant à une membrane de 25 cm émaillée).

Pour la membrane d'Al₂O₃-5 nm, des analyses chimiques des métaux ont été réalisées sur des morceaux prélevés à deux endroits différents du tube (milieu et extrémité). Des quantités semblables de Pd et de Cu ont été trouvées dans ces deux morceaux, ce qui suggère que le dépôt en métal soit homogène dans la direction axiale du tube. Par conséquent, les analyses chimiques réalisées sur des morceaux de tube broyés ont été considérées représentatives de la composition en métaux sur le tube entier. On peut remarquer que la masse théorique déposée, calculée à partir de la quantité de solution d'imprégnation contenue dans le volume poreux des tubes, est en assez bon accord avec la différence de poids obtenue par pesée du tube avant et après dépôt, compte tenu des incertitudes de mesure des deux techniques.

Pendant le séchage des membranes imprégnées, le déplacement de l'interface air-liquide fait migrer les précurseurs métalliques dissous des grands vers les petits pores (c'est-à-dire dans la

direction radiale du tube). Ceci conduit à la concentration des métaux dans la couche mésoporeuse, qui dans le cas présent correspond au côté interne des tubes.

Afin de vérifier la distribution des métaux dans l'épaisseur des tubes, des couches minces du tube ont été grattées du côté intérieur et extérieur des tubes sous forme de poudre, et le contenu de Pd et de Cu a été analysé par ICP. La partie restante a été broyée en une poudre et également analysée. Pour comparer, des analyses globales du Pd et du Cu ont été également réalisées sur des rondelles écrasées. Le Tableau 15 regroupe les différentes analyses élémentaires réalisées. Il faut noter que les épaisseurs grattées sont données à titre indicatif. En effet, elles sont calculées en se basant sur la masse de poudre grattée, la différenciation des échantillons s'effectuant par la visualisation des différences de couleur selon l'épaisseur du grattage.

Tableau 15 : Analyse élémentaire des couches grattées de la membrane Al- 5nm- 1,15



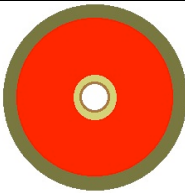
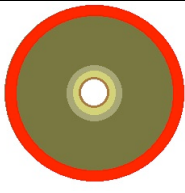



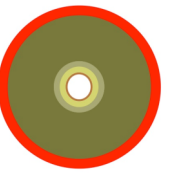

Couche grattée					
Epaisseur (µm)	20	80	1100	300	1500
Pd (mg)	8	1.2	4.6	4.4	17.9
Cu (mg)	6	4.5	1.5	5	9.2
mg(Pd+Cu)/ µm	0.7	0.07	0.005	0.03	0.02
Pd/Cu _{at}	0.8	0.16	1.83	0.52	1.15

Tableau 16: Analyse élémentaire des couches grattées de la membrane Al- 25nm- 2,6.

Couche grattée				
Epaisseur (µm)	40	1380	80	1500
Pd (mg)	3	19	3.7	32.8
Cu (mg)	0.6	3.8	0.8	6.6
mg(Pd+Cu)/ µm	0.09	0.016	0.056	0.026
Pd/Cu _{at}	3.2	3	2.8	3

Le grattage des couches internes des tubes, dont la poudre contient celle de la couche mésoporeuse de γ -Al₂O₃ d'épaisseur $\approx 2 \mu\text{m}$) montre que ces couches sont davantage chargées en métaux que les autres couches, sur une base d'épaisseur. La teneur en métaux dans ces couches dépasse la teneur moyenne en métaux dans les tubes, ce qui confirme la concentration des précurseurs en métal pendant le processus de séchage. La couche extérieure est également enrichie en métaux, à cause de l'évaporation de la solution de précurseurs directement de l'extérieur des tubes. Les rapports Pd/Cu calculés à partir des analyses chimiques des couches grattées de tube sont montrés dans le Tableau 15 et le Tableau 16.

Ils montrent que le rapport Pd/Cu varie de manière significative dans l'épaisseur de membrane (direction radiale). Il diffère également du rapport Pd/Cu dans la solution d'imprégnation. Il est à noter que ces analyses des couches grattées sont indicatives, à cause des grandes erreurs expérimentales (grattage non homogène des couches, faible quantité d'échantillons pour certaines analyses ...).

Néanmoins, le rapport de Pd/Cu calculé à partir des analyses globales des tubes est comparable à celui de la solution des précurseurs.

2.1.5 Microscopie électronique en transmission

La membrane Al- 5nm- 1,15 a été analysée par microscopie électronique en transmission, sur la poudre grattée en profondeur. Les particules de catalyseur observées ont une taille de 2 à 40 nm selon la zone analysée. On remarque la présence de gros amas de catalyseur dans les couches intermédiaires.

Comme le montre la figure ci-dessous, la taille des particules dans l'échantillon contenant la couche mésoporeuse (Figure 30-A) varie de 2 à 15 nm. On observe de grosses particules lorsqu'on s'éloigne de la couche mésoporeuse à cause du diamètre de pores qui augmente de l'intérieur de l'extérieur permettant l'agglomération des particules métalliques sous formes d'amas (Figure 30-C).

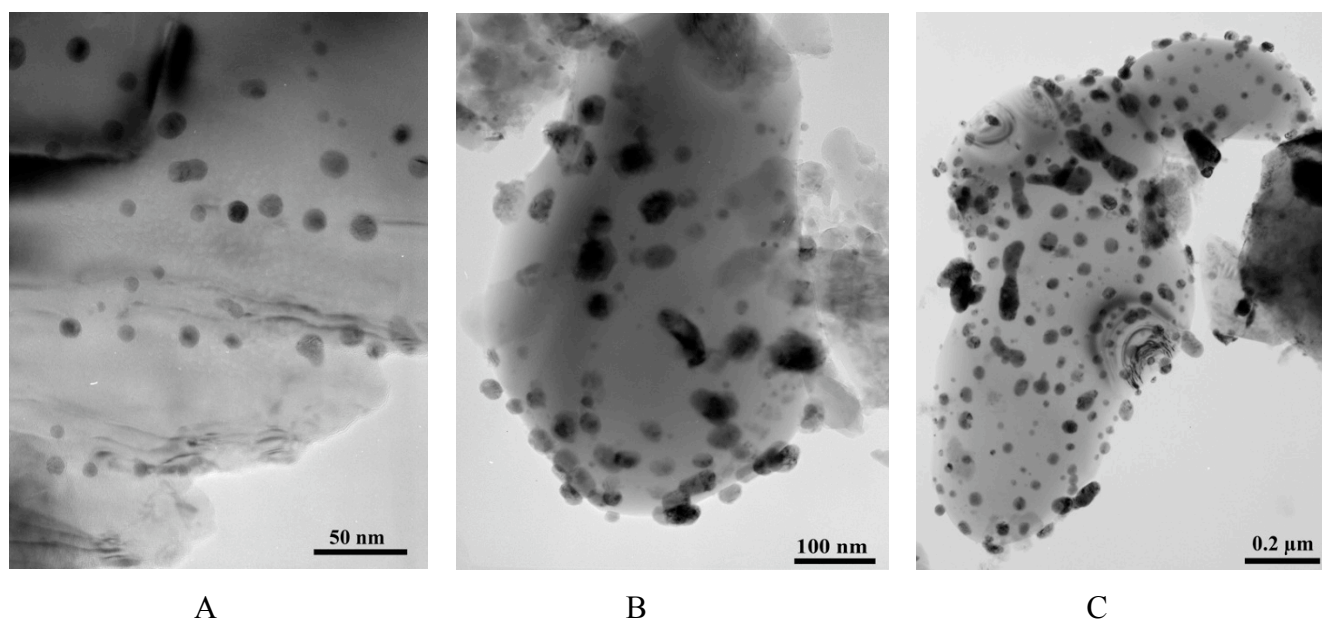


Figure 30: Micrographies électroniques des 3 échantillons grattés de la membrane Al- 5nm- 1,15. A : les premiers 20 μm grattés incluant la couche mésoporeuse, B: les 80 μm qui suivent, C: la surface externe du support macroporeux (300 μm) . Images de Mimoun Aouine.

2.1.6 Microscopie électronique à balayage

2.1.6.1 Al- 5nm- 1,15

Les analyses MEB-EDX réalisées dans différentes zones dans le côté intérieur du tube (couche γ - Al_2O_3) montrent un rapport atomique de Pd/Cu de l'ordre de 0.85 dans le fragment du milieu, et de l'ordre de 0.92 dans le fragment d'extrémité, légèrement inférieur au rapport dans la solution de précurseurs (1.15). Ces valeurs sont en accord avec les analyses chimiques de la couche intérieure indiquées dans le Tableau 15 (8 mg de Pd et 6 mg de Cu correspondent à un rapport atomique Pd/Cu= 0.8).

Le profil de dépôt du Pd et du Cu dans l'épaisseur de membrane est suivi par « line-scan » sur une épaisseur de 100 μm en allant du côté intérieur du tube comme il est montré dans la Figure 31. Ces analyses sont considérées comme semi quantitatives, en raison de la porosité variable des échantillons dans les couches analysées, qui perturbe la détection des électrons émis.

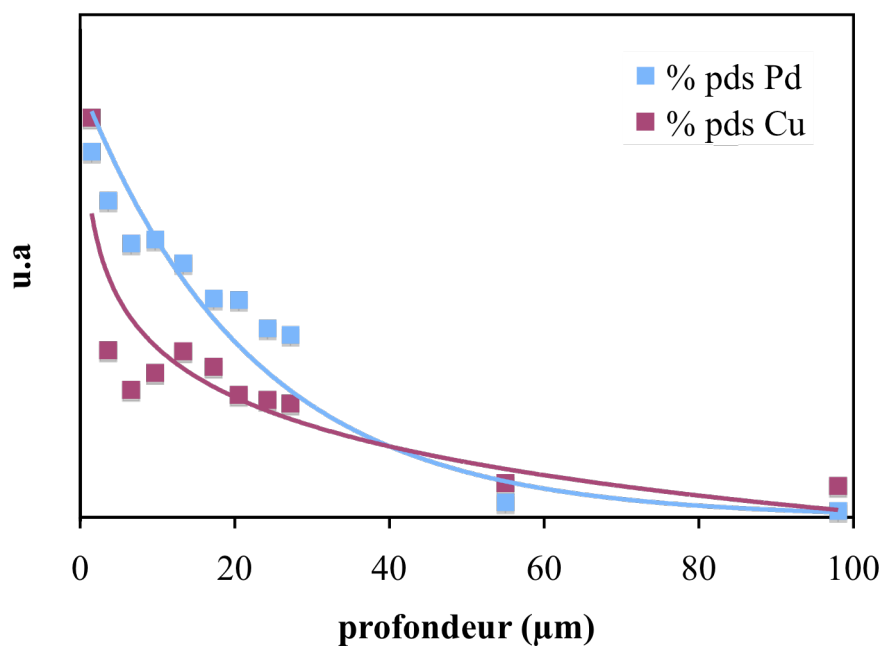


Figure 31: Profil des métaux obtenu par analyse de l'épaisseur de la membrane Al-5nm-1,15. La profondeur est la distance entre le côté intérieur du tube et la position de la sonde.

Un enrichissement en métaux dans la couche γ -Al₂O₃ est clairement mis en évidence, résultant de la migration progressive de la solution de précurseurs des grands vers les petits pores pendant le séchage.

2.1.6.2 Al-10nm-2,6

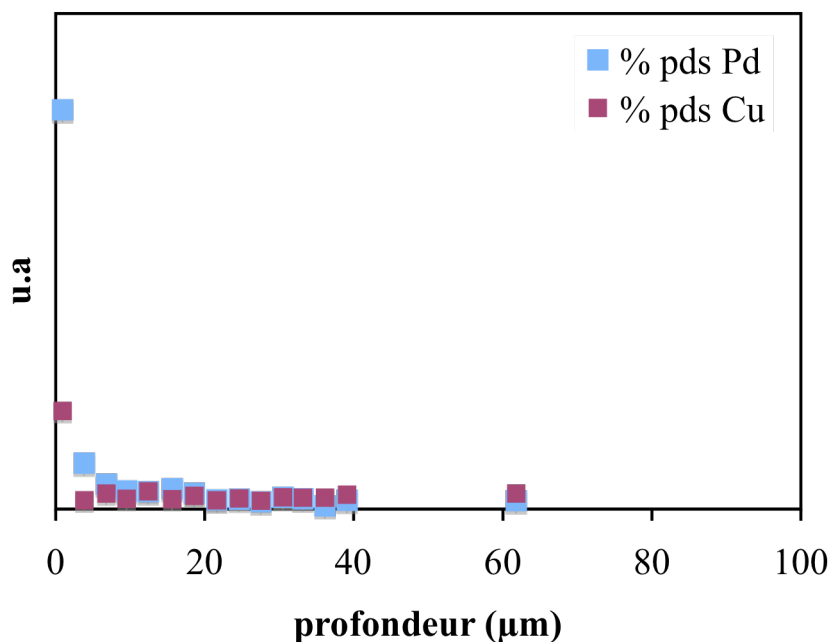


Figure 32: Profil des métaux obtenu par analyse de l'épaisseur de la membrane Al- 10nm- 2,6. La profondeur est la distance entre le côté intérieur du tube et la position de la sonde.

Le profil de dépôt en métal dans la membrane Al-10 nm- 2,6 (Figure 32) est plus plat que dans le cas de la membrane de 5 nm (Figure 31). L'enrichissement en métal devient significatif seulement dans les premiers 10 µm près de la couche mésoporeuse. Le rapport de Pd/Cu est ≈ 2.5 dans la couche mésoporeuse, qui correspond bien au rapport de Pd/Cu dans la solution de précurseur.

2.1.6.3 Al- 25nm- 2,6

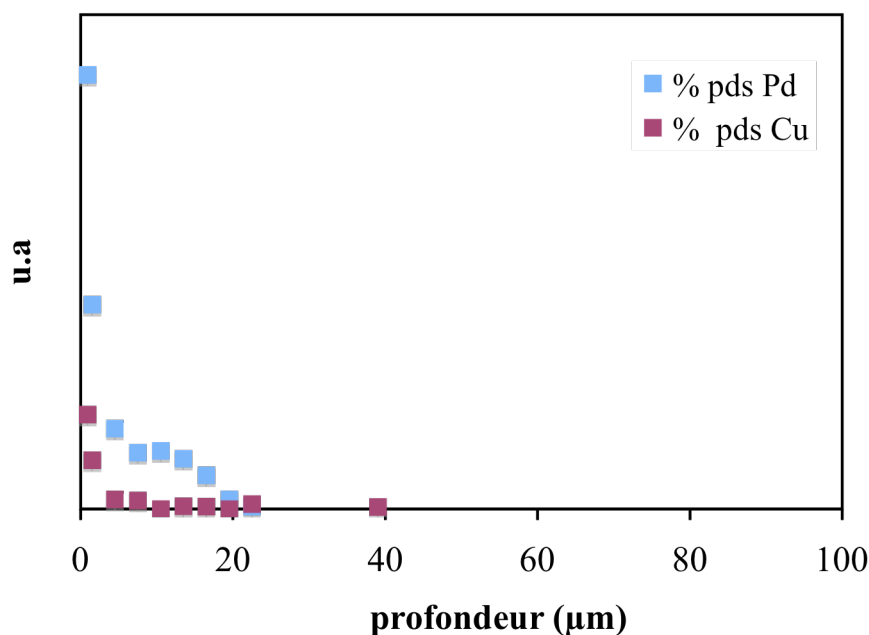


Figure 33: Profil des métaux obtenu par analyse de l'épaisseur de la membrane Al-25nm-2,6. La profondeur est la distance entre le côté intérieur du tube et la position de la sonde.

Le profil de dépôt en métal dans le cas de cette membrane dont le diamètre de pores est de 25 nm (Figure 33) est plus plat que dans le cas de la membrane précédente (Al-5nm-1,15) à pores de 5 nm (Figure 31). L'enrichissement en palladium devient significatif seulement dans les 20 premiers μm , et l'enrichissement en Cu seulement dans la couche mésoporeuse. Le rapport atomique Pd/Cu obtenu varie entre 2.5 - 2.7 dans la couche mésoporeuse $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en accord avec le rapport de Pd/Cu dans la solution de précurseurs.

2.1.7 XPS

Les membranes Pd-Cu/ Al_2O_3 ont été analysées par XPS, des 2 côtés interne et externe. La profondeur analysée est de 5 nm, avec des fentes d'analyse de $700 \times 300 \mu\text{m}$. L'analyse quantitative des rapports atomiques de surface est rapportée dans le Tableau 17.

Tableau 17: Rapports atomiques de surface analysés par XPS sur le côté externe et interne des membranes.

Echantillon	Pd/Al (rapport atomique)	Pd/Al ₂ O ₃ (wt. %)	Cu/Al (rapport atomique)	Cu/Al ₂ O ₃ (wt. %)	Pd/Cu (rapport atomique)	Pd/Cu (rapport atomique) en solution
Al- 5nm- 1,15 intérieur	0,09	18,8	0,22	27,4	0,4	1.15
Al- 25nm- 2,6 intérieur	0,08	16,7	0,04	5	2	2.6
Al- 25nm- 2,6 extérieur	0,15	30,9	0,03	3,7	5,3	
Al- 10nm- 2,6 intérieur	0,063	13,1	0,034	4,2	1,8	2.6
Al- 10nm- 2,6 extérieur	0,19	39,6	0,064	8	3	
Al- 10nm- 3,7 intérieur	0,026	5,4	0,010	1,2	2,6	3,7
Al-10nm-3,7 extérieur	0,092	19,2	0,021	2,6	4,4	

Les analyses XPS montrent un très fort enrichissement de la surface en métaux des deux côtés des tubes, en particulier en palladium. Pour comparaison, le contenu global en métal déduit de l'analyse chimique (ICP) est dans la gamme 0.067-0.12 % pds pour le palladium, et 0.025-0.035% pds pour le Cu pour les deux membranes. Bien que la migration de solution doive avoir lieu principalement des grands aux petits pores, c'est-à-dire de l'extérieur vers l'intérieur du tube, il apparaît également une évaporation significative du côté externe du tube.

Les rapports atomiques Pd/Cu en surface varient de manière significative de ceux dans la solution de précurseurs. Une différence entre les rapports obtenus sur la surface externe et interne des membranes est également remarquée. Ceci suggère qu'il y a une forte dépendance de la vitesse d'évaporation, qui diffère entre le côté intérieur et externe à cause de la structure asymétrique des membranes. La comparaison des données de XPS (profondeur de la sonde = 5 nm) avec les analyses de MEB-EDX réalisées sur les premiers μm de la couche mésoporeuse (le Tableau 18) montre que le rapport de Pd/Cu est toujours inférieur sur la surface que dans la couche mésoporeuse γ -Al₂O₃. Ceci est probablement dû à la faible solubilité du nitrate de palladium par rapport à celle du nitrate de Cu, qui devrait aboutir à la précipitation de nitrate de palladium avant le nitrate de cuivre pendant le processus d'évaporation.

Tableau 18: Comparaison du rapport atomique analysé par XPS et EDX sur le côté interne des membranes.

échantillon	Pd/Cu (R. atomique)	Pd/Cu (R. atomique)
	EDX ($\approx 1\mu\text{m}$)	XPS (5 nm)
Al- 5nm- 1,15 intérieur	0,9	0,4
Al- 25nm- 2,6 intérieur	2,7	2
Al- 10nm- 2,6 intérieur	2,4	1,8
Al- 10 nm- 3,7 intérieur	3,4	2,6

2.1.8 Modèle de dépôt des métaux par évaporation-cristallisation

Nous avons proposé plus tôt, comme mentionné dans la partie bibliographique, un modèle décrivant le dépôt simple d'un métal dans une membrane similaire [9].

Fondamentalement, on suppose que le solvant commence à s'évaporer d'abord dans les plus grands pores du tube, menant à une migration de la solution des précurseurs vers les plus petits pores. En conséquence, le modèle calcule une fonction C_e de distribution des particules de métal en fonction du volume variable v , qui représente la concentration en volume du métal déposé dans l'épaisseur de membrane par évaporation de la solution des précurseurs.

$$C(v) = \rho \cdot C_s^* \cdot \ln \frac{V_s - V_1}{v - V_1} \quad (1)$$

avec

v : variable de volume,

$C(v)$: concentration de particules en métal dans la membrane après dépôt,

ρ : porosité de membrane,

C_s^* : concentration de saturation dans le liquide (les concentrations dans les liquides sont indiquées par *),

V_s : valeur de v correspondant au volume de saturation,

V_1 : valeur de v correspondant au volume de lumen du tube de membrane.

Les différents paramètres sont représentés dans la Figure 34 .

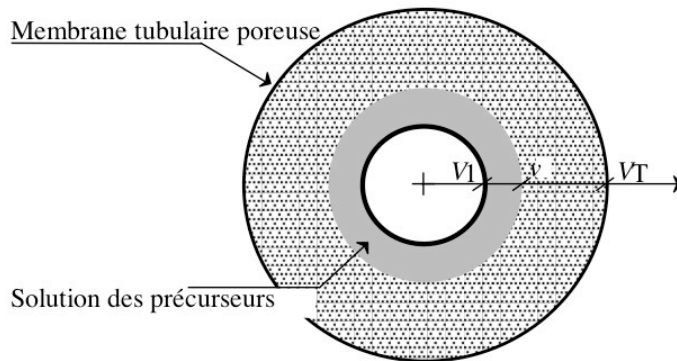


Figure 34: Section transversale du tube à un temps t donné pendant le processus d'évaporation, avant la saturation

Dans le travail actuel, cette approche a été appliquée à deux métaux déposés simultanément mais indépendamment entre eux. Ce modèle a été également développé afin de prendre en considération la perte possible de précurseur en métal avant que l'évaporation atteigne V_s (par exemple déposé dans de petits pores en cul de sac des interconnexions, ou sur la surface externe du support dû à l'évaporation très rapide). Un paramètre, A , a été ajouté dans l'équation (1) pour prendre en considération cette perte, menant à Eq. (2) :

$$C(r) = A\rho C_s^* \ln \frac{R_s^2 - R_I^2}{r^2 - R_I^2} \quad (2)$$

avec

r : variable de rayon

$C(r)$: concentration de particules en métal dans la membrane après dépôt,

R_s : valeur de r correspondant au volume de saturation,

R_I : valeur de r correspondant au volume de lumen du tube de membrane (rayon interne de tube).

En fait, cette équation a été comparée aux données obtenues à partir de l'analyse spatiale d'EDX des métaux le long de l'épaisseur de membrane.

2.2 Discussion

2.2.1 Distribution des métaux

La préparation des membranes catalytiques nécessite un protocole expérimental approprié. En effet, il faut d'abord faire attention à ne pas boucher les pores par le dépôt des métaux.

D'après le Tableau 12, les valeurs de perméances ne changent pas ou peu après le dépôt avec notre méthode de préparation « évaporation-cristallisation ».

En observant les résultats de caractérisations MET effectués sur la poudre broyée des différentes couches de membrane et surtout sur les premiers microns d'épaisseur, on remarque que la taille des particules est petite allant de 2 à 20 nm. Des particules de 20 nm proviennent de la couche intermédiaire qu'on n'a pas pu séparer de la couche mésoporeuse en grattant la membrane.

Cette observation de MET est en accord avec les résultats de perméance, qui montrent que notre préparation n'altère pas les membranes et ne bouchent pas les pores de la couche mésoporeuse.

La quantité de métaux par tube est assez élevée (35 à 48,6 mg, Tableau 14), ce qui représente approximativement la même masse que celle de la couche mésoporeuse d'alumine- γ (40 à 50 d'alumine dans un tube de longueur 25 cm). Cependant, le Tableau 15 et le Tableau 16 montrent qu'une quantité non négligeable des métaux est déposée dans les zones macroporeuses du tube, et donc la perméance reste inchangée.

La distribution en métal dans l'épaisseur de la membrane a été caractérisée par des analyses de profil de SEM-EDS, analyses chimiques et XPS. Bien que quelques analyses aient été réalisées près de la limite de détection de la technique, les trois techniques confirment une surconcentration des métaux près de la couche intérieure mésoporeuse des tubes.

Cette tendance a été précédemment observée dans le cas des membranes catalytiques monométalliques (Pt) [9], et est confirmée dans le travail actuel avec les membranes bimétalliques.

Bien qu'une partie des métaux se dépose dans les couches intermédiaires et la surface externe du support, le Tableau 15 et le Tableau 16 montrent que la concentration des métaux est toujours plus élevée dans la zone interne, près de la couche mésoporeuse. L'analyse par XPS (Tableau 17) montre également que l'enrichissement en Palladium et Cuivre continue jusqu'à l'extrême surface de la couche mésoporeuse. Un enrichissement similaire du cuivre en surface a été mis en évidence par des mesures SIMS effectuées sur une poudre Pd-Cu/Al₂O₃ [50]. Cette concentration devrait favorablement affecter l'activité des membranes catalytiques, à cause d'un contact plus étroit entre le catalyseur et les réactifs dans les petits pores.

Un autre paramètre d'une grande importance qui influe directement l'activité catalytique des membranes est le rapport atomique des deux métaux. Par exemple, comme mentionné dans le

chapitre bibliographique, l'activité optimale des catalyseurs Pd-Cu/ Al₂O₃ pour l'hydrogénation des nitrates a été trouvée pour un rapport atomique Pd/Cu= 1 [50] bien que d'autres avaient trouvé cet optimum pour un rapport atomique proche de 2 [65, 99].

Les analyses effectuées dans les différentes couches de membrane montrent des rapports atomiques différents selon la zone analysée. Par contre, le rapport atomique de la solution d'imprégnation est respecté dans la couche mésoporeuse où se déroule essentiellement la réaction.

2.2.2 Effet de la taille des pores sur le dépôt des métaux

Pendant la méthode de « cristallisation-précipitation » employée dans la préparation des membranes catalytiques, les membranes sont imprégnées dans une solution des précurseurs en métaux, suivie du séchage. Selon Neimark 1981, l'étape de séchage d'un système poreux peut être caractérisée par un paramètre adimensionnel, α , qui représente le rapport de vitesse des mouvements capillaires du liquide dans les pores (J_{cap}^0) et de vitesse du déplacement de la vapeur (J_{vap}^0).

$$\alpha = \frac{J_{cap}^0}{J_{vap}^0} = \frac{\varepsilon \cdot \sigma_{liq} \cdot \rho_{liq} \cdot \bar{r} \cdot \Delta \cdot \cos \theta}{4 \beta \cdot \mu_{liq} \cdot D_1 \cdot \rho_{vap} \cdot (Nu)} \quad (3)$$

Avec :

ε = porosité du support

β = coefficient de la tortuosité des pores

\bar{r} = rayon moyen des pores

Δ = dispersion de la distribution des pores, pour une distribution uniforme $\Delta = (r_{max} - r_{min}) / r_{moy}$

θ = angle de mouillage

σ_{liq} = tension de surface du liquide

μ_{liq} = viscosité de la solution

ρ_{liq}, ρ_{vap} = densité de la solution, densité de la vapeur

D_1 = coefficient de la diffusion des molécules en phase vapeur

Nu = nombre de Nusselt

Quand $\alpha \ll 1$, le déplacement de la vapeur dans la membrane est plus rapide que l'écoulement capillaire, menant à la pénétration d'un front d'évaporation à l'intérieur de la porosité du support. Deux zones complètement distinctes sont présentes : zone liquide et zone sèche

(gaz). Dans la zone liquide, la concentration des précurseurs augmente à cause de l'évaporation du solvant, et un précipité se forme quand la concentration de saturation est atteinte, ou quand le volume du solvant sera inférieur au volume de saturation V_s , comme décrit dans le sous paragraphe 2.1.8. Par contre, quand $\alpha \gg 1$, la vitesse de l'écoulement gazeux est plus faible que celle des écoulements capillaires. Dans ce cas, des zones biphasiques sont présentes. Quand les zones remplies de liquide deviennent des petits domaines isolés, la poursuite du séchage aura comme conséquence la précipitation du précurseur métallique, avant que le volume du solvant n'atteigne le volume de saturation.

Afin de caractériser le régime de séchage dans les membranes catalytiques préparées, nous avons calculé ce paramètre α pour les différents tubes, considérant dans le calcul seulement l'influence de la couche intérieure

Tableau 19: Paramètre sans dimension, α , caractérisant le régime de séchage dans des tubes d'alumine et de titane, pendant l'évaporation des solutions de précurseurs.

Support	Solvant d'imprégnation	α
Al ₂ O ₃ – 5 nm	eau	0,06
Al ₂ O ₃ – 10 nm	eau	0,12
Al ₂ O ₃ – 25 nm	eau	0,30

Dans tous les cas, $\alpha < 1$ avec $\alpha \ll 1$ dans le cas des petits pores. α tend à augmenter avec la taille de pore. Ceci suggère que le transfert capillaire est toujours plus lent que le déplacement du gaz dans le support. Ce transfert capillaire devient de plus en plus lent quand la taille de pore diminue : puisque les forces capillaires sont plus fortes dans des petits pores, le liquide y est retenu plus fortement et donc moins mobile.

Selon l'équation 3, une augmentation de α a lieu lors de l'augmentation de l'écoulement capillaire et/ou d'une diminution de l'écoulement de vapeur. L'effet le plus prononcé de la taille de pore est probablement lié aux écoulements capillaires : quand la taille de pore augmente, le liquide se déplace plus facilement, ce qui a comme conséquence des écoulements capillaires plus élevés. Ce paramètre est conforme bien aux profils de dépôt analysés par SEM-EDS (Figure 31, Figure 32, Figure 33).

2.2.3 Modèle de dépôt des précurseurs par « évaporation-cristallisation »

Dans le cas des membranes d'alumine bimétalliques, bien que le profil de dépôt analysé corresponde qualitativement à celui prédit par le modèle décrit dans le paragraphe 1.1.8, il a été impossible d'appliquer ce modèle purement mathématique aux analyses obtenues par EDX en raison de la grande incertitude des analyses. La masse des métaux déposés sur les premiers 200 μm dépassait énormément la quantité théorique déposée des métaux, laquelle est confirmée par analyse chimique (ICP). Ceci a rendu le calcul de certains paramètres (tels que R_s , C_s , a ,.....) que le modèle est capable de déterminer peu raisonnable. Ce modèle avait auparavant été appliqué avec succès dans le cas de membranes monométalliques (Pt) préparées antérieurement à l'Institut, ainsi qu'à des membranes mono et bimétalliques préparées à Barcelone dans le cadre d'une collaboration.

Toutefois, la précipitation des métaux dans les premiers microns de l'épaisseur suggérée par le modèle, qui prévoit une concentration de la solution des précurseurs dans les mésopores pendant le processus d'évaporation, a pu être mise en évidence expérimentalement par les techniques de caractérisation utilisées.

Ce modèle de dépôt peut être appliqué pour prévoir l'influence de la concentration en métal dans la solution de précurseur sur la distribution de catalyseur dans la section transversale de membrane. Par exemple, la Figure 35 montre différentes courbes théoriques de dépôt à différentes concentrations en sel de palladium. Le modèle prévoit que le doublement de la concentration en métal (7 à 14 g/L) en solution devrait mener à une augmentation limitée de la prise de poids de palladium en les premiers microns (0-5 μm) de la profondeur de membrane. Il montre également que, afin de doubler la prise de poids dans cette zone, la concentration en palladium en solution devrait être multipliée d'un facteur 12.

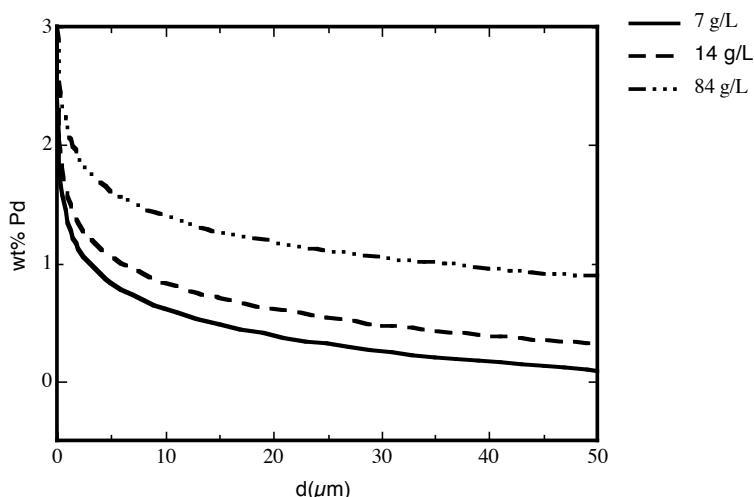


Figure 35: Profil de dépôt de Pd en fonction de la concentration de son sel dans la solution des précurseurs Pd (Ac)₂ calculé par le modèle.

Selon le modèle, une autre option pour accroître la quantité de métal dans la couche mésoporeuse consisterait à réaliser des imprégnations successives, séparées par la décomposition du précurseur en métal afin d'éviter la redissolution du sel. Ceci est montré dans Figure 36, où le nombre d'étapes d'imprégnation est varié de 1 à 12. Dans ce cas, les étapes d'imprégnation sont cumulatives et la quantité de métal dans la couche mésoporeuse est proportionnelle au nombre d'imprégnations.

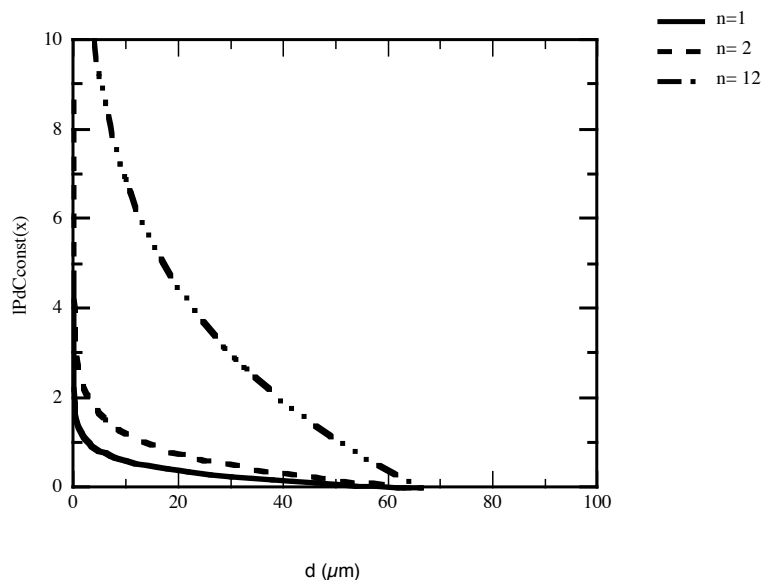


Figure 36: Profil de dépôt du P prédit après 1, 2 et 12 étapes d'imprégnation successives avec [Pd] = 7g/L dans la solution du précurseur.

Pour conclure, ce modèle propose, pour augmenter le taux des métaux dans la couche mésoporeuse, d'effectuer des imprégnations successives plutôt qu'augmenter la concentration initiale en sel.

Le modèle mathématique simple choisi pour décrire le dépôt en métal dans les membranes inclut deux hypothèses :

- ◆ le solvant ne s'évapore pas du côté de la couche interne,
- ◆ le solvant et les solutés dissous migrent vers les plus petits pores, c'est-à-dire la couche intérieure du tube.

Ce modèle prévoit que la solution de précurseur se concentrera vers les plus petits pores pendant le processus d'évaporation, menant au dépôt des métaux dans cette zone. Cependant, le modèle n'inclut aucune hypothèse sur l'effet de la taille des pores sur le processus de séchage, qui a un fort impact sur le rapport relatif des écoulements capillaire et de vapeur, comme on l'a vu par le calcul du α (Tableau 19). Le profil de dépôt prévu par le modèle dans la section précédente peut expliquer les données expérimentales ; la surconcentration des métaux dans la couche mésoporeuse semble être vérifiée. Les deux hypothèses du modèle impliquent qu'un front d'évaporation pénètre dans l'épaisseur de membrane et que la solution de précurseurs se concentre vers les plus petits pores (α petit). Le modèle décrit bien les profils de dépôt dans ce cas.

3 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les supports membranaires ainsi que le protocole de préparation.

Les caractérisations ont montré qu'avec la méthode « évaporation-cristallisation », on arrive à déposer les métaux selon le rapport souhaité dans la couche mésoporeuse. Toutes les techniques de caractérisation XPS, ICP et MEB montrent clairement une surconcentration des métaux dans les premiers microns d'épaisseur.

Par analyse élémentaire, on a pu effectuer un bilan de masse des métaux déposée sur toute l'épaisseur et la longueur du tube.

Un modèle mathématique expérimental décrivant la précipitation des précurseurs en métal pendant le séchage a été examiné. L'application des données microscopiques obtenues par MEB-EDX au modèle de dépôt était difficile suite à des erreurs considérables dans la mesure. Les données semi-quantitatives obtenues suivent cependant la tendance évoquée par le modèle.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées des résultats obtenus :

- ◆ Une concentration forte en métal dans la couche interne mésoporeuse, a été démontrée dans tous les tubes (5-25 nm).
- ◆ La préparation pourrait être améliorée par des imprégnations successives permettant de déposer des quantités plus élevées de métaux dans la couche mésoporeuse, afin d'obtenir un matériau plus efficace en catalyse.

Chapitre V : Dénitrification en Réacteur Contacteur Membranaire de type interfacial

Pour améliorer le transfert de gaz dans les systèmes triphasiques, nous proposons de nouvelles configurations de réacteurs comme les Réacteurs Catalytiques à Membrane (RCM). Dans ce chapitre, nous avons étudié la mise en œuvre du RCM en mode contacteur interfacial. Dans ce type de configuration, le contact est supposé triphasique (liquide, gaz et catalyseur). L'influence de certains paramètres sur l'activité du réacteur membranaire pour la réduction des nitrates est étudiée dans ce chapitre : l'influence de la pression différentielle transmembranaire, l'influence de la concentration des nitrates, l'influence du débit du liquide et du gaz et l'influence du diamètre des pores de la couche mésoporeuse du support membranaire. Tous les résultats seront discutés à la suite.

1 Résultats

Dans ces expériences, l'hydrogène est envoyé du côté externe du support et la solution des nitrates passe du côté mésoporeux, dans une configuration qui ressemble à celle du procédé « Watercatox » [81]. Il reste à rappeler que dans ce type de configuration, l'interface liquide-

gaz-solide se trouve en milieu confiné : les pores de la couche mésoporeuse, où la réaction devrait avoir lieu.

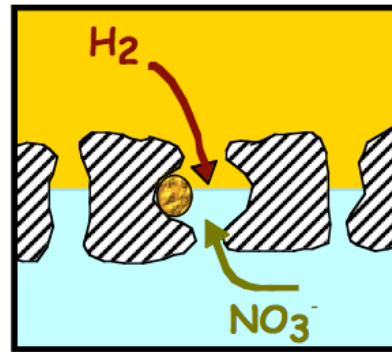


Figure 37: Application du Réacteur Membranaire Contacteur Interfacial à la réduction des nitrates

1.1 Influence de la pression différentielle (ΔP)

Cette étude sert à déterminer l'influence de la ΔP sur l'activité du réacteur membranaire interfacial sur la réduction des nitrates. Cette étude a été réalisée dans un large intervalle de surpression d'hydrogène allant de 0,25 bar à 5,8 bar tout en gardant la pression du liquide constant (pression atmosphérique).

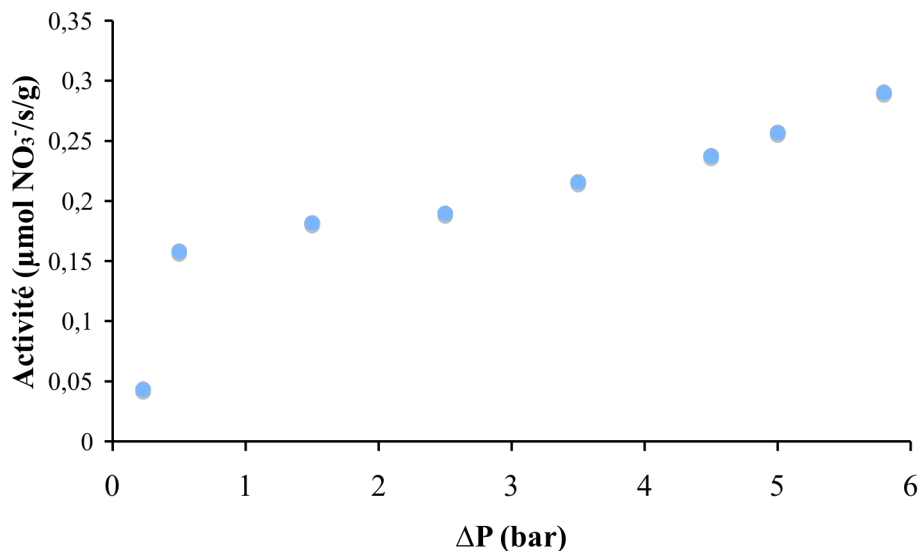


Figure 38: Influence de la ΔP sur l'activité catalytique du réacteur membranaire interfacial à 50 ppm de nitrate, $D_{\text{H}_2} = 80 \text{ ml/min}$, $D_{\text{liquide}} = 8 \text{ ml/min}$; Membrane : Al_2O_3 , $d_p = 5 \text{ nm}$, $\text{Pd/Cu} = 2,5 \text{ mol/mol}$

D'après la Figure 38, l'activité catalytique (exprimée en moles de nitrates transformées par seconde et par gramme de métal) du système membranaire augmente avec la pression différentielle membranaire d'abord brutalement puis progressivement. Pour une ΔP de 0,23 bar, l'activité est très faible de l'ordre de $0,03 \mu\text{mol/s/g}$ qui augmente brusquement à $0,15 \mu\text{mol/s/g}$ lorsqu'on passe à 0,5 bar. En allant pas à pas jusqu'à 6 bar, l'activité continue à augmenter presque linéairement mais avec une pente plus faible que celle observée lors du passage de 0,23 à 0,5 bar.

1.2 Effet de la concentration des nitrates

Dans le but de déterminer une cinétique par rapport aux nitrates et de déterminer un ordre partiel, une étude de l'activité en fonction de la concentration des nitrates a été accomplie. Cette étude a été réalisée à différentes pressions différentielles transmembranaires.

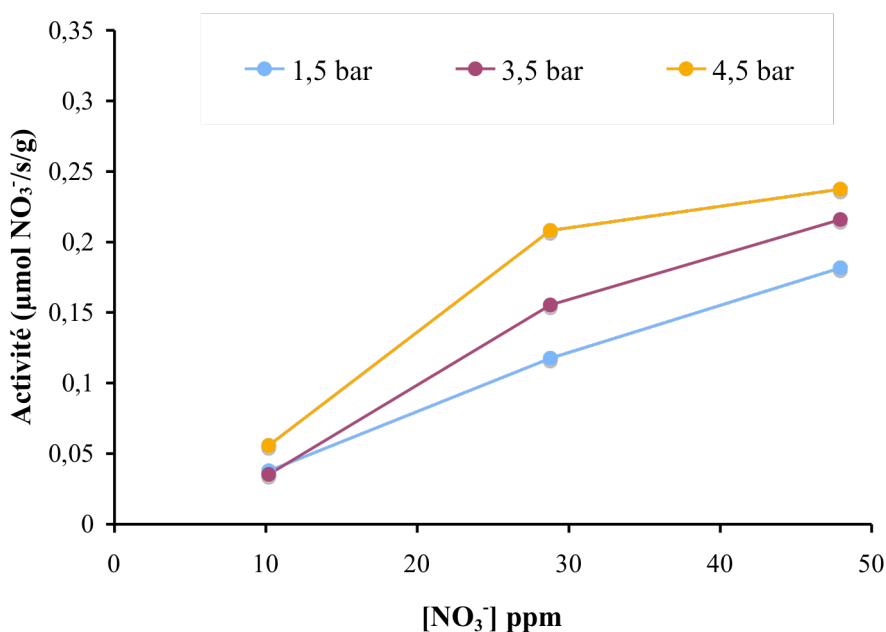


Figure 39: Activité en fonction de la concentration initiale en nitrates, à différentes ΔP en RCM interfacial à $D_{\text{H}_2} = 80 \text{ ml/min}$, $D_I = 8 \text{ ml/min}$ Membrane : Al_2O_3 , $dp = 5 \text{ nm}$, $\text{Pd/Cu} = 2,5 \text{ mol/mol}$

Globalement, d'après la Figure 39, l'activité augmente avec la concentration de départ en NO_3^- . Cette augmentation change avec la pression différentielle ; pour les faibles ΔP l'augmentation est quasi linéaire (1,5 bar) tandis que pour les fortes pressions, elle ne l'est plus.

Le tableau ci-dessous (Tableau 20) montre quelques valeurs de conversion et de sélectivités en fonction de la concentration initiale en nitrates et en fonction de la pression différentielle.

Tableau 20: Variation de la conversion et les sélectivités en fonction de la pression différentielle et la concentration initiale en nitrates à $DH_2= 80$ ml/min, $Dliq= 8$ ml/min, membrane : Al_2O_3 , $dp= 5nm$, $Pd/Cu= 2,5$ mol/mol.

ΔP \ C NO ₃ ⁻		10 ppm	29 ppm	48 ppm
		1,5 bar	Conversion (%)	6,6
	Sel NO ₂ ⁻ (%)	33,5	35	57,5
	Sel NH ₄ ⁺ (%)	30	4	2,5
3,5 bar	Conversion (%)	6,2	9,6	8
	Sel NO ₂ ⁻ (%)	60	38,2	61,2
	Sel NH ₄ ⁺ (%)	18,4	13,1	1,2
4,5 bar	Conversion (%)	9,8	13	8,8
	Sel NO ₂ ⁻ (%)	47	41	63
	Sel NH ₄ ⁺ (%)	18,2	4,6	1,2

Concernant les sélectivités, le Tableau 20 montre qu'il est difficile de trouver une logique de la variation des sélectivités en fonction de la concentration de départ des nitrates pour les faibles ΔP en raison des faibles conversions obtenus. Même à de fortes ΔP (conversions $\geq 10\%$), il n'y pas une tendance claire mais on remarque qu'à faible concentration, la sélectivité vers l'ammonium est élevée

Les nitrites sont majoritairement formés lors du traitement de 50 ppm de nitrates, conduisant à une sélectivité de l'ordre de 60% .

1.3 Influence du débit de liquide

Nous avons fait une étude de l'activité en fonction du débit du liquide dans une gamme de débit allant de 2 jusqu'à 17 ml/min pour déterminer l'effet de la diffusion des nitrates vers la couche catalytique mésoporeuse.

Tableau 21: Activités et sélectivités en produits intermédiaire et secondaire en fonction du débit du liquide à 10 ppm en NO_3^- , $\Delta P= 4 \text{ bar}$, $D_{\text{H}_2}= 80 \text{ ml/min}$; Membrane : Al_2O_3 , $dp= 5 \text{ nm}$, $\text{Pd/Cu}= 2,5 \text{ mol/mol}$

Débit liquide (ml/min)	Activité ($\mu\text{mol/s/g}$)	Conversion (%)	Sélectivité NO_2^- (%)	Sélectivité NH_4^+ (%)
2	0,03	22,5	33	15
8	0,05	10,5	34	10,5
17	0,04	3,6	—	—

Le Tableau 21 montre une activité quasiment constante et relativement faible quel que soit le débit du liquide. Ces faibles valeurs d'activités sont dues à la faible concentration des nitrates (10 ppm). La sélectivité vers les nitrites semble rester constante. Les sélectivités en ammonium sont difficiles à évaluer pour les faibles quantités formées.

1.4 Influence du débit d'hydrogène

Pour déterminer l'effet du débit de gaz sur la réactivité des membranes, une étude avec différents débits volumiques d'hydrogène a été effectuée.

La gamme des débits étudiés varie entre 35 ml/min et 360 ml/min.

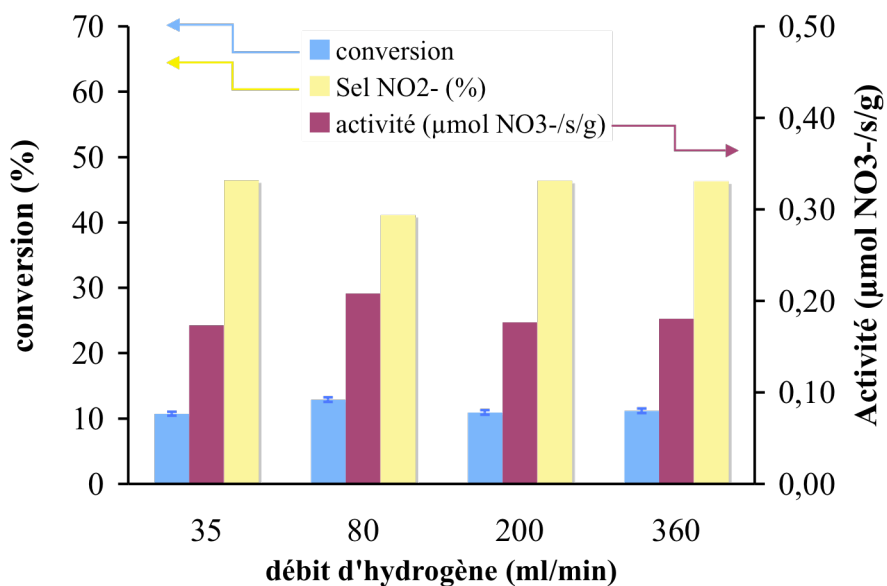


Figure 40: Influence du débit d'hydrogène sur la conversion (bleu) et l'activité catalytique rapportée à la masse des métaux (pourpre) et la sélectivité vers les nitrites (jaune) en réacteur membranaire contacteur interfacial, à 30 ppm de nitrate, $\Delta P = 4,5$ bar, $D_{\text{liquide}} = 8$ ml/min, Membrane : Al_2O_3 , $dp = 5$ nm, Pd/Cu = 2,5 mol/mol

La figure montre qu'il n'y a pas de changement de conversion, ni d'activité, en passant des faibles débits d'hydrogène à des forts débits.

Quant aux sélectivités, le taux de nitrites formés semble être constant avec une sélectivité moyenne de 43%. La tendance de la sélectivité vers l'ammonium avec le débit d'hydrogène est toujours difficilement interprétable ($[NH_4^+]_{\text{formé}} < 0,1$ ppm).

1.5 Effet du diamètre des pores

Le diamètre de pore est un paramètre déterminant dans toute réaction catalytique. Il gouverne le régime de diffusion des molécules ainsi que les chocs entre elles, lesquels influent sur l'activité de la réaction étudiée. Pour élucider l'influence du diamètre de pores sur la réduction des nitrates, nous avons étudié l'activité en fonction de ΔP pour deux diamètres de pores différents : 5 et 10 nm.

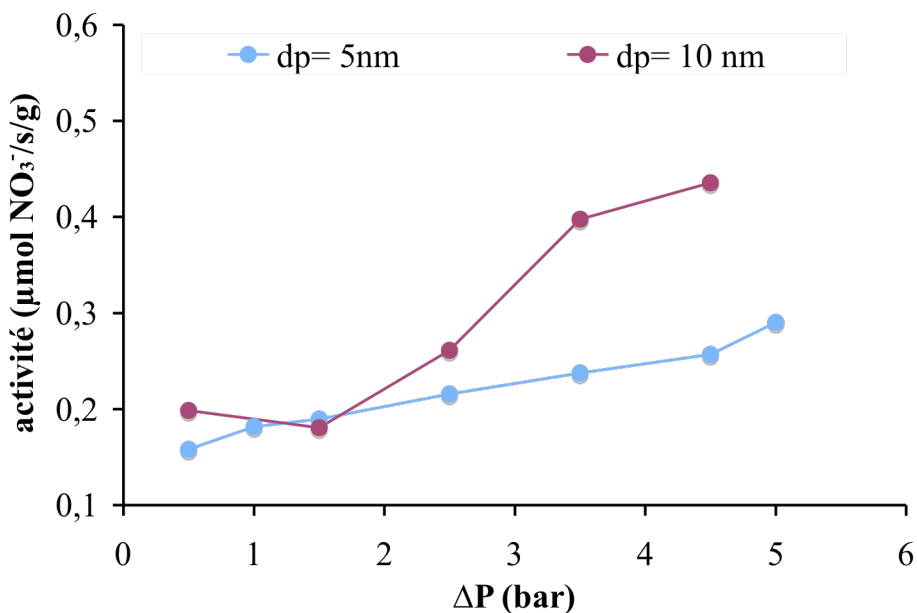


Figure 41: $\text{Activité = } f(\Delta P [\text{bar}], dp [\text{nm}])$ en RCM interfacial à 50 ppm de nitrates, $D_{\text{H}_2} = 80$ ml/min, $D_l = 8$ ml/min ; Membrane en Al_2O_3 , $dp = 5$ nm (bleu) et $dp = 10$ nm (pourpre), $\text{Pd/Cu} = 2,5$ mol/mol

  faible ΔP , l'activité des 2 membranes est semblable, tandis que pour des $\Delta P > 2,5$ bar , la membrane à pores de 10 nm de diamètre présente une activité plus élevée que celle à 5nm de diamètre de pores.

En termes de sélectivité et pour une conversion identique, le diamètre de pore le plus grand conduit à une formation plus élevée en ammonium, mais   une sélectivité identique en nitrite que la membrane à plus petit pores.

2 Discussion

Le principe de la réaction de réduction des nitrates dans le RCM interfacial est illustré dans la Figure 42 ; L'hydrogène envoyé dans le compartiment externe en surpression et se dissout dans la solution de nitrates. Toutefois, la localisation de l'interface liquide-gaz dans l'épaisseur de la membrane est fonction de la différence de pression entre le côté gaz et le côté liquide [46].

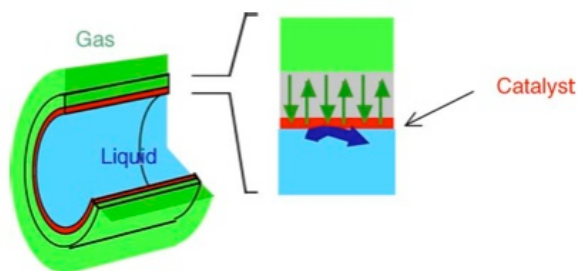


Figure 42: principe de la réaction de dénitrification se réalisant dans la membrane catalytique en configuration "interfaciale", le liquide étant du côté interne du tube et le gaz du côté externe.

2.1 Effet de la pression différentielle

La figure de l'activité en fonction de la pression différentielle transmembranaire, illustrée dans la Figure 38, montre que l'activité augmente avec la ΔP . Cette tendance a été toujours observée dans ce type de réacteur dans le cas de la réduction des nitrates [84], réduction des nitrites [82] et de l'oxydation de polluants organiques [46].

Deux raisons peuvent être à l'origine de cette tendance :

1°) l'augmentation de la ΔP conduit à une augmentation de la quantité d'hydrogène dissoute, et donc de la vitesse de réaction, car l'ordre cinétique de l'hydrogène est positif.

En effet, la cinétique de la réaction de réduction des nitrates dans un réacteur conventionnel avec un catalyseur similaire au nôtre (Pd (4,7 % pds) ; Cu (1,5 % pds)/ Al_2O_3) montre un ordre 0,5 par rapport à l'hydrogène et un ordre 1 par rapport aux nitrates. Le modèle cinétique est basé sur un modèle Langmuir-Hinshelwood [61].

◆ **Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.**

Avec k^* = constante apparente de vitesse (mg/ g_{cata}. min)

k_{H_2} = constante d'adsorption d'hydrogène (bar^{-1})

$k_{\text{NO}_3^-}$ = constante d'adsorption des nitrates (l/mg)

Vu que $K_{\text{H}_2}^{0,5}$ est très faible, $K_{\text{H}_2}^{0,5} P_{\text{H}_2}^{0,5} \lll 1 \Rightarrow$

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.

Si l'on applique cette loi de vitesse aux valeurs de ΔP :

En passant de 0,25 bar à 0,5 bar, la loi cinétique prédit la multiplication de la vitesse par un facteur 1,4. Or dans nos valeurs expérimentales, la vitesse augmente d'un facteur 3 en passant de 0,25 à 0,5 bar.

Dans la zone de pression allant de 0,5 à 3,5 bar : Cette loi n'est pas respectée et l'augmentation de la vitesse observée expérimentalement est minime par rapport à celle prévue par la loi cinétique.

Dans la zone de pression allant de 3,5 à 5,8 bar : L'application de la loi de vitesse montre une augmentation de 30% de l'activité quand on passe de 3,5 à 5,8 bar, ce qui correspond bien à nos données expérimentales ($\text{Activité}_{3,5 \text{ bar}} / \text{Activité}_{5,8 \text{ bar}} = 1,3$).

On voit donc que ce modèle cinétique ne permet pas d'expliquer la totalité de ces résultats.

2°) le déplacement de l'interface gaz-liquide vers la couche active par l'effet de l'augmentation de la ΔP .

Ce déplacement est prédit par la loi de Laplace qui permet de calculer la position de l'interface pour une différence de pression (ΔP) donnée. Cette loi est une simple relation entre la différence de pression et la taille d'un capillaire.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \cos \theta$$

ΔP : gradient de pression entre la phase gazeuse et la phase liquide

γ : tension superficielle de l'eau r : rayon d'un pore capillaire

θ : angle de mouillage, dans le cas d'eau comme phase liquide $\cos \theta$ est supposée égale à l'unité.

Pour illustrer le déplacement de l'interface liquide-gaz, la Figure 43 montre schématiquement trois zones de pression.

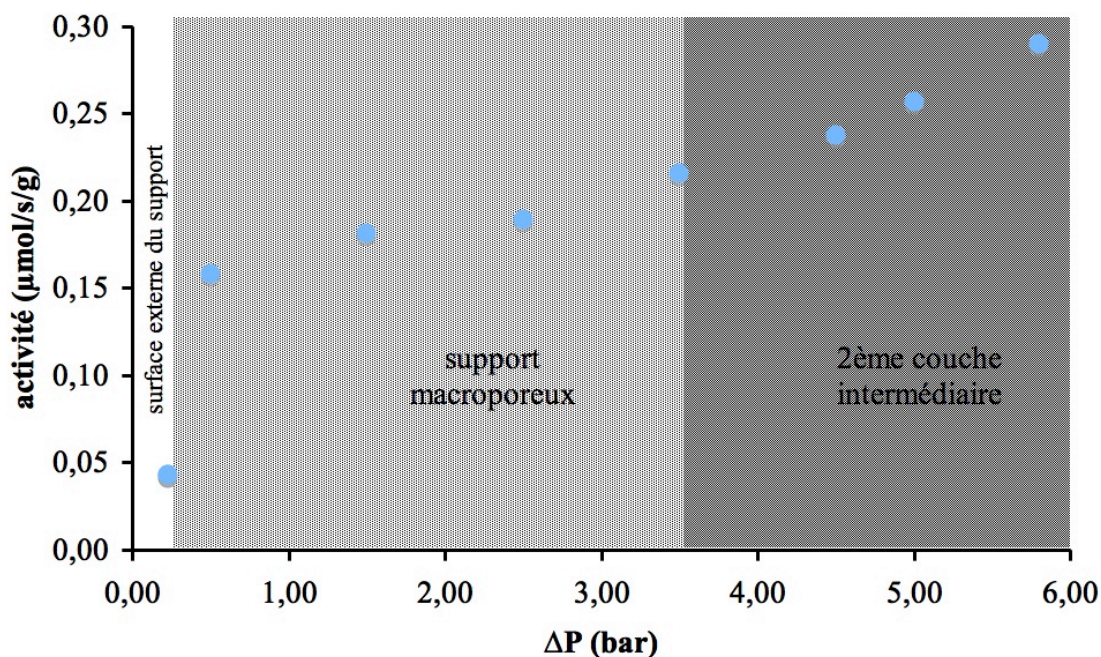


Figure 43: *Activité de la réaction ($\mu\text{mol NO}_3^-/\text{s/g}$) en fonction de la pression différentielle pendant la réduction des nitrates par l'hydrogène. Les zones gris foncé, gris clair et blanches de pression montrent l'endroit de l'interface gazeuse liquide en fonction de ΔP , comme prédit la loi de Laplace.*

En dessous de 0,25 bar, la ΔP est inférieure à la pression capillaire de Laplace pour des pores de 12 μm . A cette pression, l'activité est très faible (2% des nitrates sont convertis). Ceci peut être dû au fait qu'à cette pression transmembranaire, tous les pores de la membrane sont complètement remplis par la solution des nitrates, l'interface étant par conséquent localisée sur la surface externe du tube. Le trajet diffusionnel de l'hydrogène vers la couche catalytique est maximal (1,5 mm), ce qui rend la cinétique apparente du RCM lente.

Quand on augmente la pression d'hydrogène, l'interface se déplace dans les macropores du support, le trajet diffusionnel de l'hydrogène est par suite diminué, entraînant l'augmentation de l'activité catalytique.

À partir d'une certaine pression, correspondant à la taille moyenne des pores de la couche suivante (une taille de pore de 0,8 μm équivaut une pression capillaire de 3,6 bars), l'interface atteint cette couche.

Mais il faut préciser que la loi de Laplace est valable pour les capillaires parfaits, alors que les membranes utilisées possèdent des interconnexions entre les différentes couches avec une certaine distribution de taille, ce qui rend la localisation exacte de l'interface entre 3,6 bar et 6 bar incertaine.

Pour déplacer l'interface vers la 1^{ère} couche intermédiaire il faudrait appliquer une différence de pression de l'ordre de 14,4 bars, ce qui est presque impossible parce qu'on n'est jamais à

l'abri des défauts dans les supports membranaires : le point de bulles (première bulle = plus petit défaut) de nos membranes est toujours à des pressions beaucoup plus faibles, autour de 3 ou 4 bars (dans les meilleurs des cas).

Pour déplacer l'interface dans la couche mésoporeuse dont la taille des pores est de 5 nm, une ΔP de l'ordre de 580 bar est nécessaire, ce qui correspond à des conditions opératoires inenvisageables.

Pour résumer, les deux raisons précitées sont responsables de cette tendance de l'activité en fonction de la pression transmembranaire.

En effet, en passant de 0,25 bar à 0,5 bar, l'augmentation d'activité d'un facteur 1,3 prédit par la loi cinétique n'explique pas nos valeurs expérimentales, qui peuvent cependant être expliqués par le déplacement de l'interface liquide-gaz. A 0,25 bar, tous les pores étant remplis par le liquide, l'interface se trouve sur la surface externe du tube ce qui explique cette faible valeur d'activité. En passant à 0,5 bar, l'interface se déplace dans le support et le chemin diffusionnel de l'hydrogène est raccourci, l'activité augmente par conséquent.

Dans la zone « gris clair » de pression, l'augmentation de l'activité est toujours inférieure à ce que la loi de vitesse prédit. Ceci peut être dû à une limitation diffusionnelle d'hydrogène.

Entre 3,5 et 6 bars, on peut estimer que cette limitation diffusionnelle n'est plus présente parce qu'on remarque que nos résultats correspondent plus ou moins à ce qui est calculé par le modèle cinétique. Dans cette zone, on suppose que le gaz ne présente pas un effet limitant pour la cinétique de la réaction.

Cette limitation de diffusion par l'hydrogène est illustrée par le schéma de la Figure 44. Ce graphe présente la variation de la concentration d'hydrogène dissous dans le liquide en fonction de la pression transmembranaire.

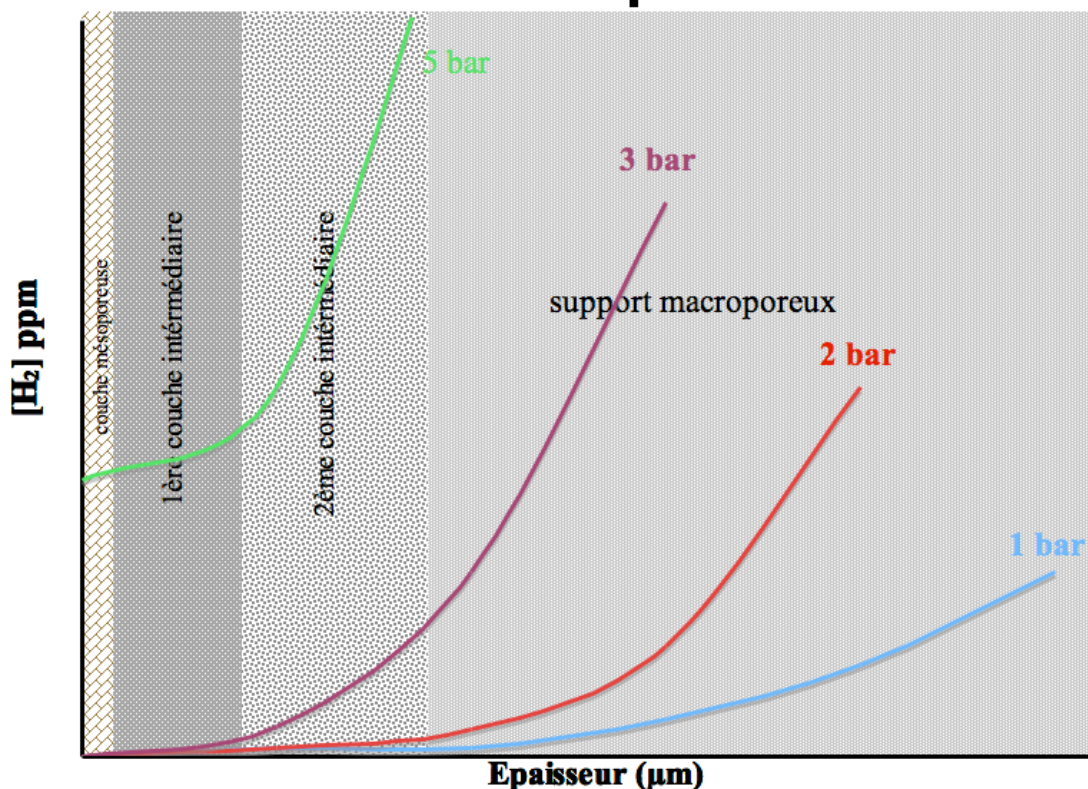


Figure 44: Schéma hypothétique représentant la concentration d'hydrogène en fonction de l'épaisseur de la membrane suivant la pression différentielle transmembranaire: 1 bar (bleu); 2 bar (pourpre); 3 bar (Jaune); 5 bar (Vert).

- ◆ Pour une pression différentielle de 1 bar, l'hydrogène est dissous sous cette pression dans la solution des nitrates remplissant la majorité des pores. A cette pression, le chemin diffusionnel de l'hydrogène étant maximal, la concentration d'hydrogène diminuera jusqu'à atteindre le zéro dans la couche mésoporeuse où se déroulera la réaction, on dit qu'on est en régime diffusionnel d'hydrogène.
- ◆ A 2 bar, la concentration d'hydrogène double dans le liquide, mais le chemin diffusionnel d'hydrogène est également raccourci, l'interface étant placée plus près de la couche mésoporeuse. Malgré tout ce qui précède, nous estimons que la vitesse de réaction est plus grande que celle de diffusion de l'hydrogène dans le liquide de manière à ce que la concentration s'annule dans la couche mésoporeuse (de même à 3 bar).
- ◆ En passant à 5 bar, l'interface est supposée placée dans la 2^{ème} couche intermédiaire et l'hydrogène est dissous en forte concentration, de manière que l'hydrogène est toujours présent dans la couche mésoporeuse. On suppose qu'on est en régime chimique.

Donc, la combinaison de ces deux paramètres (déplacement de l'interface et concentration en hydrogène) semble expliquer la tendance de l'activité en fonction de ΔP pour toutes les pressions transmembranaires étudiées.

2.2 Effet de la taille des mésopores

Sur la Figure 41, à faible ΔP (0,5 et 1 bar) voire jusqu'à 2,5 bars, l'activité est similaire pour les deux membranes à pores de 5 et 10 nm. Par contre, à fortes pressions différentielles transmembranaires (supérieures à 3,5 bars), on observe une différence nette entre les activités pour les deux diamètres de pores.

On peut proposer deux explications pour ce résultat : la limitation diffusionnelle de l'hydrogène et la limitation diffusionnelle des nitrates.

La limitation de l'apport de l'hydrogène pourrait provenir, comme expliqué précédemment, du gradient de concentration d'hydrogène dissous comme présenté dans la Figure 44. A de faibles ΔP , la vitesse est limitée par la diffusion d'hydrogène. Dans ce cas, la diffusion des nitrates ne joue pas de rôle car on manque d'hydrogène, ce qui implique un changement très minime des activités (faibles valeurs) pour les deux diamètres de pores 5 et 10 nm.

Au fur et à mesure qu'on augmente la ΔP , plus d'hydrogène est présent à la proximité et même dans la couche mésoporeuse (Figure 44). Dans ce cas, la diffusion des nitrates pourrait jouer un rôle limitant pour la réaction. Selon la Figure 41, les nitrates semblent mieux diffuser dans les pores de 10 nm que ceux de 5 nm montrant une activité plus importante dans le 1^{er} cas.

En effet, Vospernik [82] dans son étude de réduction des nitrites a montré que la diffusion des nitrites vers la zone réactionnelle a un grand impact sur la cinétique. Les nitrates, étant des ions semblables voire plus encombrants que les nitrites, ils peuvent présenter la même difficulté dans ce type de réacteur.

Dans ce sens, il apparaît qu'une étude cinétique semble difficilement réalisable dans la mesure où le réacteur semble rester en limitation diffusionnelle de l'un des deux réactifs pour les ΔP étudiés.

2.3 Effet du débit des fluides (liquide et gaz)

Dans la Figure 39, on peut observer la variation de l'activité en fonction de la concentration des nitrates pour différentes pressions différentielles transmembranaires.

Dans ces expériences, on a vérifié qu'on est en excès considérable d'hydrogène (3,2 mmol/l à 4 bar) par rapport à la consommation d'hydrogène pour convertir les nitrates (0,08 mmol/l d'hydrogène consommé pour 10% cette conversion des nitrates).

La cinétique apparente d'ordre 1 par rapport aux nitrates pour les faibles ΔP (1,5 bar) change à des ΔP plus élevées, que ce soit 3,5 ou 4,5 bar (Figure 39). On voit que dans nos conditions opératoires, il est fort probable qu'on soit toujours en limitation diffusionnelle d'hydrogène pour les faibles pressions transmembranaires et des nitrates pour les fortes pressions différentielles transmembranaires.

L'étude de l'activité en fonction du débit du liquide présenté dans le Tableau 21 montre que la réaction n'est pas gouvernée, dans nos conditions opératoires (régime laminaire), par le transfert des nitrates du compartiment interne du réacteur (bulk) vers la membrane, car on obtient des activités semblables même si on double le débit. Cette limitation diffusionnelle des nitrates dont on a parlé précédemment provient donc essentiellement de la diffusion des nitrates dans le réseau poreux.

En comparant nos valeurs d'activités aux valeurs trouvés dans la littérature, nous remarquons que nos activités sont plus faibles. Dittmeyer et coll (Dittmeyer 2001) obtiennent des valeurs d'activité moyenne de l'ordre de $5 \mu\text{mol NO}_3^-/\text{s/g}_{\text{métaux}}$ sur un catalyseur Pd-Sn/ ZrO_2 , donc 10 fois plus élevées que les nôtres.

Cette différence au niveau de l'ordre de grandeur peut être expliquée par les raisons suivantes :

- ◆ Les études de Dittmeyer ont été réalisées avec des concentrations plus élevées en nitrates ($C = 100 \text{ ppm NO}_3^-$), or nous avons montré, ainsi que Dittmeyer, que l'activité augmente avec la concentration des nitrates. Pintar et coll [61] ont montré que le passage de 100 ppm à 50 ppm de nitrates dans la solution mère fait diminuer la vitesse de réaction de 25% (facteur 1,3).
- ◆ Nos valeurs d'activités sont sous estimées par le calcul d'activité qui est fait par rapport à la totalité de la masse déposée des métaux. Or il a été montré qu'une grande partie des métaux est déposée dans le support et dans les couches macroporeuses (Tableau 15 et Tableau 16). En se rapportant aux pourcentages de métaux trouvés dans les premiers microns et en estimant une masse de la couche mésoporeuse de 45 mg par tube, on peut imaginer que la masse des métaux dans la couche mésoporeuse ne dépasse pas 5 mg, alors que nos valeurs d'activités sont rapportées à des masses

globales de métaux, de l'ordre de 40 mg de Pd et de Cu. Il semble clair que nos valeurs d'activités sont sous-estimées au moins d'un facteur 8, ce qui remet nos activités à ≈ 3 à 4 $\mu\text{mol/s/g}$ métaux.

- ◆ Le pH est gardé constant de l'ordre de 4,7 tandis que dans notre cas le pH est laissé libre, ce qui entraîne une baisse d'activité car le pH augmente au cours de la réaction. Dittmeyer (Dittmeyer 2001) avait, lui même, montré que le passage d'un pH 4,7 à 6,2 fait baisser l'activité de 5,5 à 2,5 $\mu\text{mol/s/g}$ métaux (facteur 2).
- ◆ Les membranes utilisées par Dittmeyer ont des diamètres des pores plus grands de l'ordre de 65 nm, ce qui rend la diffusion des nitrates plus facile comme c'est expliqué ci-dessus, entraînant des fortes activités. La diffusivité des nitrates diminue d'un facteur 1,8 en passant des pores 65 nm à des pores de 10 nm (paragraphe 4.2 du chapitre VI).

Pour toutes ces raisons, la comparaison avec la bibliographie n'est pas objective, nos activités étant fortement sous estimées à cause de l'accumulation de l'effet des différentes conditions opératoires.

3 Conclusion

Nous avons présenté et discuté dans ce chapitre l'influence de certains paramètres sur la réduction des nitrates en réacteur membranaire interfacial.

L'augmentation de la pression différentielle transmembranaire montre un effet positif sur l'activité du système. C'est dû à une synergie de deux raisons probables : l'augmentation de la quantité d'hydrogène dissous et le déplacement de l'interface vers la couche active.

A de faibles ΔP , une limitation de transfert de l'hydrogène dissous est très probable, dû au chemin diffusionnel maximal de l'hydrogène pour arriver à la couche active.

Quand la ΔP croît, le chemin diffusionnel est raccourci, mais l'hydrogène est aussi dissous en plus grande quantité assurant par la suite une activité plus élevée.

Le remplacement de la membrane de 5 nm par une membrane de 10 nm permet une augmentation de l'activité, due à une diffusion plus facile des nitrates dans le réseau poreux dans le cas de la membrane de 10 nm de diamètre de pores.

Chapitre VI :

Dénitrification en

Réacteur Contacteur

Membranaire traversé

Dans la configuration traversée du réacteur contacteur membranaire, les deux réactifs (nitrates et hydrogène) sont dissous dans l'eau qui traverse les pores catalytiques. Le temps de résidence ou de contact entre les réactifs et le catalyseur peut être contrôlé directement. Nous pouvons alors étudier son influence sur l'activité ainsi que sur la sélectivité de notre réaction.

Dans ce chapitre, nous décrirons l'influence de différents paramètres sur la réduction des nitrates dans ce type de réacteur : influence de la concentration des nitrates, de la pression d'hydrogène, du support et du diamètre de pores et surtout du débit transmembranaire, qui détermine le temps de contact entre les réactifs et le catalyseur.

Nous mentionnerons en particulier l'importance de la polarisation de concentration, phénomène responsable de la tendance inhabituelle des résultats cinétiques. Par la suite, nous discuterons de ce phénomène en nous appuyant sur des résultats obtenus en absence de réaction catalytique, et de son influence sur la cinétique de la réduction des nitrates par l'hydrogène.

Dans ces expériences, l'hydrogène est dissous par barbotage, sous une certaine pression, dans la solution de nitrates. Cette solution est ensuite poussée à travers la membrane catalytique à

l'aide d'une pompe. Le contact liquide-catalyseur pourra être maîtrisé par le contrôle du débit transmembranaire, qui définit le temps de séjour des réactifs dans les pores catalytiques.

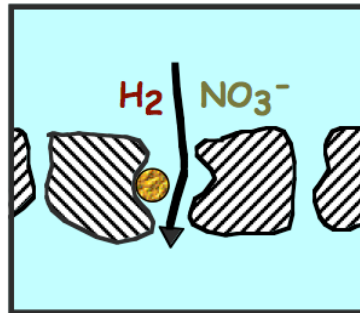


Figure 45 : Application du réacteur membranaire traversé à la réduction des nitrates

Les protocoles expérimentaux sont décrits d'une façon plus détaillée dans le chapitre II (partie expérimentale).

1 Mise au point des conditions opératoires

1.1 Stoechiométrie de l'hydrogène

Le fonctionnement du réacteur catalytique membranaire contacteur traversé nécessite de dissoudre l'hydrogène dans la solution des nitrates qui traverse par la suite la membrane.

L'hydrogène se dissout selon la loi de « Henry », qui implique que la concentration d'hydrogène en solution est proportionnelle à la pression appliquée : $C_s = \frac{P}{H}$

avec

C_s = concentration à saturation

H : constante de Henry, dépend de la nature du gaz, du liquide et de la température.

Le graphe représenté dans la Figure 46 montre l'évolution de la concentration de l'hydrogène dissous dans l'eau en fonction de la pression du gaz appliquée à 20°C.

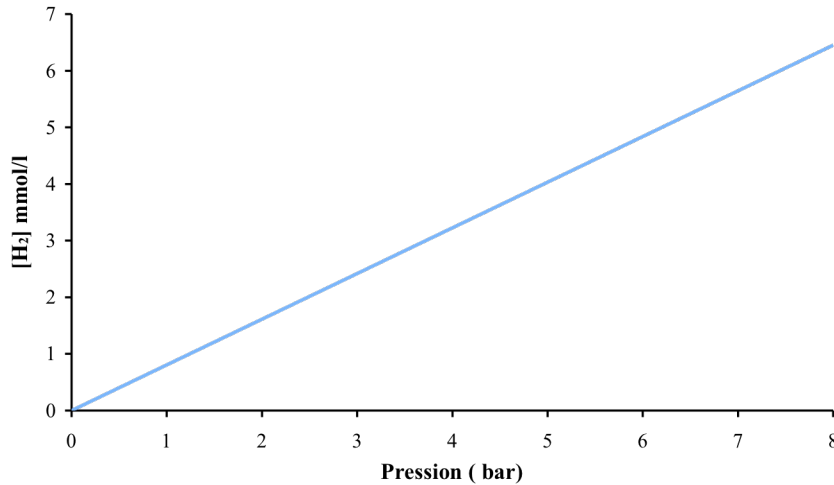
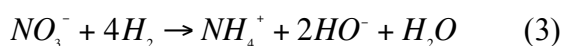
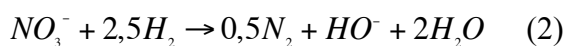
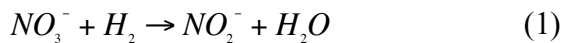


Figure 46 : Evolution de la concentration d'hydrogène dans l'eau avec la pression du gaz selon la loi de Henry à 20° C.

L'hydrogène étant faiblement soluble dans l'eau (0,81 mmol/l sous 1 bar d'H₂ à 20°C), nous avons travaillé avec des faibles concentrations en nitrates afin d'éviter de nous placer en sous-stoechiométrie d'hydrogène pour les réactions envisagées. C'est l'une des difficultés de cette configuration du RCM pour les réactions d'hydrogénation en général, et pour la réduction des nitrates en particulier.

Dans le processus d'hydrogénation, 3 réactions peuvent avoir lieu :



Pour ce qui est de la dénitrification d'eau potable, la réaction visée est la formation de l'azote (équation 2). Une mole de nitrates nécessite 2,5 moles d'hydrogène pour être réduite en azote.

Dans le Tableau 22, nous avons calculé les quantités d'hydrogène nécessaires pour les 3 réactions, en partant de différentes concentrations initiales en nitrates. La concentration de l'hydrogène nécessaire pour transformer les nitrates en nitrites (réaction (1)) est calculée de la manière suivante : $[H_2] = [NO_3^-]$.

Dans le cas d'une sélectivité totale en azote et ammoniums, la concentration d'hydrogène sera calculée respectivement par : $[H_2] = 2,5 * [NO_3^-]$ et $[H_2] = 4 * [NO_3^-]$.

Tableau 22 : Tableau des concentrations des nitrates et des concentrations en hydrogène correspondantes pour les différentes étapes d'hydrogénation.

[NO ₃ ⁻] ppm	[NO ₃ ⁻] mmol/l	[H ₂] : NO ₃ ⁻ → NO ₂ ⁻ mmol/l (bar)	[H ₂] : NO ₃ ⁻ → N ₂ mmol/l (bar)	[H ₂] : NO ₃ ⁻ → NH ₄ ⁺ mmol/l (bar)
10	0,16	0,16 (0,2)	0,4 (0,5)	0,64 (0,8)
30	0,48	0,48 (0,6)	1,2 (1,5)	1,92 (2,4)
50	0,8	0,8 (1)	2 (2,5)	3,2 (4)
100	1,6	1,6 (2)	4 (5)	6,4 (8)

Nous avons choisi de travailler avec 10, 30 et 50 ppm de nitrates qui équivalent respectivement à 0,16 ; 0,48 et 0,8 mmol/l en NO₃⁻, de façon à éviter la sous-stoechiométrie d'hydrogène. Néanmoins, avec 50 ppm de nitrates, on voit que sous 1 bar d'H₂, la quantité du gaz dissous n'est pas suffisante pour une conversion complète des nitrates en N₂.

En conclusion, il faut donc augmenter la pression d'hydrogène si l'on envisage de réduire des teneurs élevées en nitrates.

1.2 Dissolution de l'hydrogène

Pour une bonne dissolution et une saturation complète de l'hydrogène dans la solution aqueuse, deux paramètres sont à vérifier : la vitesse d'agitation et le renouvellement du ciel gazeux.

Concernant le renouvellement de ciel gazeux, les expériences ont été menées avec un petit volume de ciel gazeux. Le réacteur dont la capacité est d'un litre, a été rempli par la solution des nitrates d'une façon à ce que le volume de ciel gazeux ne dépasse pas 50 ml. Ce dernier est renouvelé une vingtaine de fois (renouvellement pendant 15 min avec un débit d'hydrogène de 60 ml/min). Le gaz est envoyé à travers un filtre en PTFE à pores de 5 µm plongeant dans la solution, de façon à obtenir des bulles très fines.

L'influence de la vitesse d'agitation sur la saturation en hydrogène a été vérifiée d'une manière indirecte. Une étude de l'activité en fonction de la vitesse d'agitation (0, 500, 1000 et

1100 tpm) a montré une conversion et des sélectivités très proches comme le montre la Figure 47.

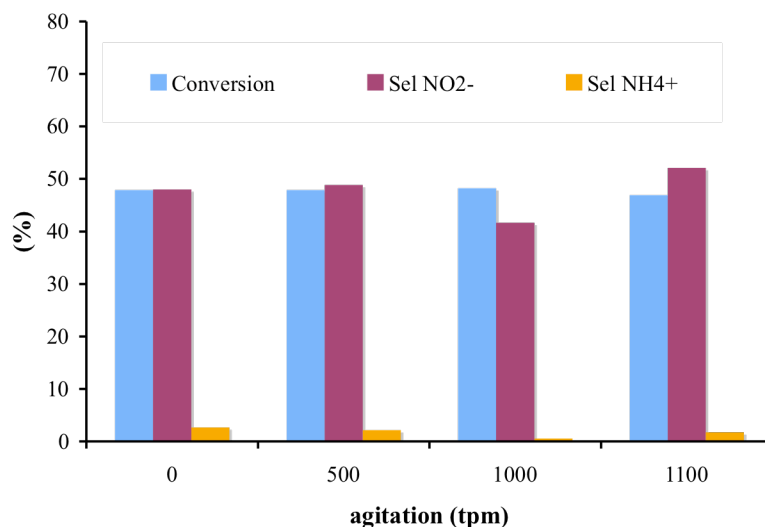


Figure 47: Evolution de la conversion et les sélectivités avec la vitesse d'agitation du réservoir pour une solution de 30 ppm de nitrates (soit 0,48 mmol/l) avec un débit transmembranaire de 5 ml/min, sous 1 bar d'hydrogène. Membrane : Al₂O₃, dp= 5nm, Pd/Cu= 2,5.

La valeur de conversion d'hydrogène obtenue calculée à partir des quantités de produits obtenus est de 54%. Nous pouvons déduire qu'à 50 % de conversion en nitrates, nous sommes à l'abri d'une limitation par la quantité d'hydrogène. Nous remarquons que nous ne manquons d'hydrogène que si nous considérons que les nitrates convertis sont entièrement transformés en ammonium, ce qui n'est pas le cas, comme le montre dans la Figure 47 (Sélectivité vers les ammoniums <2%).

La conclusion qu'on peut tirer de ces expériences, c'est que la saturation en H₂ est donc facilement réalisée par le bullage, même en absence d'agitation de la solution. Dans ces conditions, nous considérerons que la saturation est toujours atteinte.

Des mesures de la dissolution d'hydrogène dans différents solvants ont été réalisées par volumétrie dans notre équipe de recherche. L'étude a été effectuée dans un réservoir de 20 ml, à 20°C sans agitation, avec un temps d'attente de 20 min. La concentration d'H₂ dissoute mesurée dans l'eau montre une valeur similaire à celle prédite par la loi de Henry, montrant que la saturation de l'eau par l'hydrogène est obtenue facilement même en absence d'agitation.

Ce résultat appuie notre hypothèse de la saturation de la solution de nitrates par l'hydrogène dans nos conditions réactionnelles.

1.3 Colmatage des membranes

L'autre difficulté de cette configuration de RCM est le colmatage, souvent rencontré lors de l'utilisation de membranes à pores de faible diamètre (5, 10 et même 25 nm).

En effet, une désactivation peut être remarquée après une utilisation prolongée de la membrane.

Nous avons en premier lieu envisagé que cette désactivation était due à l'oxydation du cuivre du catalyseur, celui-ci réagissant selon un mécanisme redox lors de la première étape de réduction des nitrates en nitrites. Cependant, une réduction des membranes désactivées sous H_2 à $250^\circ C$ s'est avérée conduire au bouchage total des pores de la membrane. Le traitement thermique sous H_2 détruit donc des composés qui étaient présents dans la membrane désactivée, en produisant des résidus qui bouchent la porosité.

Ce colmatage peut être engendré par un développement bactérien [100] dans les pores, car ce phénomène est bien connu dans le cas de solutions aqueuses. Une faible diminution de la perméance avec le temps est remarquée au cours des expériences (perte de 15% de la perméance dans une semaine) pouvant être expliquée par le développement d'un film bactérien. Ce dernier est détruit à $250^\circ C$ sous hydrogène et se décompose probablement en composés organiques qui se placent dans les pores et conduisent au bouchage de la membrane.

L'une des solutions préconisées par le fabricant des supports en alumine pour l'élimination de ce biofilm est un rétro-lavage avec une solution d'hypochlorite de sodium ($NaOCl$) diluée. Ce traitement, très efficace et très utilisé dans l'industrie agroalimentaire, ne peut pas être utilisé dans le cas des membranes bimétalliques, car l'hypochlorite est un oxydant fort et conduirait alors à la solubilisation des métaux.

Le rétro-lavage par l'éthanol était une solution efficace, mais qui n'a pas pu être utilisée en raison de l'incompatibilité entre le PMMA (polymétacrylate de méthyl) qui est le matériau de fabrication de notre réacteur membranaire et le solvant.

Nous avons donc choisi de faire subir aux membranes désactivées une calcination sous air à 300°C suivie d'une réduction sous hydrogène à 250°C. Ce traitement permet de récupérer la perméance initiale et l'activité, mais il risque néanmoins de modifier le catalyseur Pd-Cu.

2 Influence du débit transmembranaire

Dans la configuration RCM traversé, le débit transmembranaire contrôle le temps du contact entre les réactifs et le catalyseur.

En augmentant le débit, on diminue le temps de contact, ce qui devrait théoriquement se traduire par une diminution de conversion.

2.1 Influence du temps de contact

La réduction des nitrates a été réalisée dans un réacteur membranaire contacteur en configuration traversée, à température ambiante, sous 1 bar d'hydrogène. Le débit a été modifié dans une gamme allant de 1 à 7 ml/min. Ces expériences ont été réalisées avec une membrane d'alumine dont la couche mésoporeuse présente des pores de 5 nm de diamètre, catalytiquement activée par un dépôt du palladium et cuivre selon le protocole de préparation décrit au chapitre II.

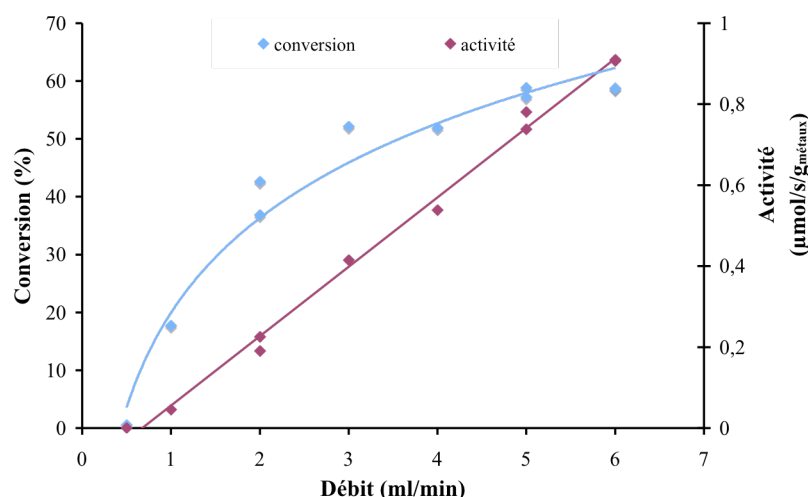


Figure 48: Evolution de la conversion (bleu) et de l'activité rapportée à la masse du catalyseur (pourpre) en fonction du débit transmembranaire sous 1 bar, avec 30 ppm de nitrates, membrane : Al_2O_3 , $d_p=5\text{nm}$, $\text{Pd/Cu}=2,5\text{ mol/mol}$.

La Figure 48 montre une tendance inattendue de la conversion et de l'activité du catalyseur vis-à-vis de la réduction des nitrates : la conversion augmente quand le temps de contact des

réactifs avec le catalyseur diminue, et la vitesse de réduction des nitrates augmente linéairement avec le débit transmembranaire.

La reproduction de ces expériences dans les mêmes conditions opératoires et sur d'autres membranes conduit toujours à la même tendance.

La figure ci-dessous montre l'évolution de la production des nitrites et ammoniums (TTi) en fonction du taux de transformation totale des nitrates et hydrogène.

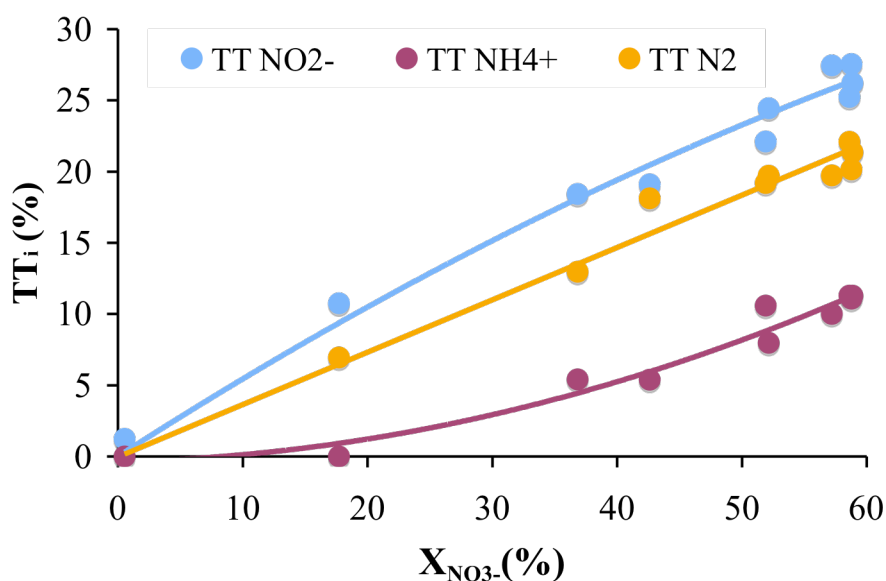
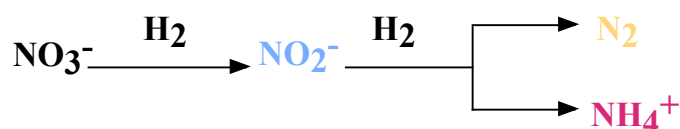


Figure 49 : Taux de transformation en produits (nitrites, ammoniums et azote) en fonction du taux de transformation global des nitrates.

La Figure 49 montre que la formation des nitrites, d'ammoniums et d'azote augmente avec la conversion des nitrates, qui augmente à son tour avec le débit transmembranaire. En un seul passage à travers la membrane, la réduction des nitrates s'arrête principalement au stade des nitrites.

En effet, la réaction des nitrates est schématisée comme suit :



Comme le nitrite est le produit intermédiaire qui se réduit ensuite en azote et en ammonium, on s'attendrait à ce que les deux courbes TT N₂ et TT NH₄⁺ soient nulles pour des taux de

conversions faibles en nitrates puis augmentent à partir d'une certaine quantité de nitrates transformés.

On voit, d'après la Figure 49, que ceci est vérifié pour la formation des ammoniums mais pas pour l'azote qui est apparemment formé en même temps que les nitrites.

Ceci peut s'expliquer par des probabilités de réaction et de désorption différentes des deux produits : azote et ammonium. Si la réaction de nitrite \rightarrow azote est rapide par rapport à la réaction nitrate \rightarrow nitrite et que la désorption de l'azote est aussi rapide, alors on pourra voir apparaître en même temps les nitrites et l'azote même pour des faibles conversions. Les deux réactions qui sont consécutives apparaîtront comme des réactions parallèles.

Si, en plus, la réaction de production des ammoniums à partir des nitrites est lente et/ou que la désorption de l'ammonium est plus lente que celle des nitrites et de l'azote, la formation des ammoniums va rester nulle pour des faibles conversions des nitrates puis va augmenter en même temps que cette dernière.

2.2 Influence de la pression d'hydrogène

2.2.1 Conversion et activité

La figure ci-dessous montre une étude de la conversion des nitrates en fonction du débit transmembranaire sous différentes pressions d'hydrogène (allant de 1 jusqu'à 4 bar) en utilisant une membrane Pd-Cu/ Al₂O₃ à pores de 5 nm.

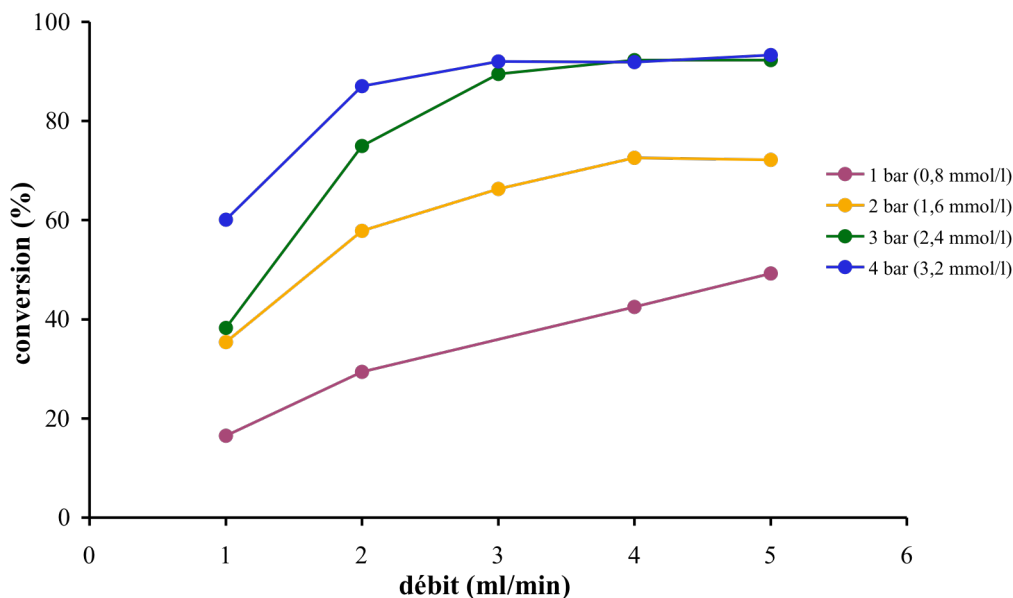


Figure 50: Evolution de la conversion en fonction du débit transmembranaire sous différentes pressions d'hydrogène, avec 30 ppm de nitrates (soit 0,48 mmol/l), $DH_2 = 60$ ml/min, membrane : Al_2O_3 , $dp = 5$ nm, $Pd/Cu = 2,5$ mol/mol

Comme dans la Figure 48, la figure ci-dessus montre la même tendance de la conversion en fonction du débit transmembranaire. Elle montre aussi que pour un débit transmembranaire donné, la conversion augmente en fonction de la pression d'hydrogène, ce qui suggère un ordre positif de l'hydrogène vis-à-vis de la cinétique de la disparition des nitrates.

La vérification des quantités de réactifs consommées pour les différentes pressions (Tableau 23), montre que la quantité d'hydrogène ne limite pas la réaction, dans la mesure où les conversions estimées en hydrogène ne dépassent pas 50 % .

Tableau 23: Conversions d'hydrogène calculées pour la réduction de 30 ppm de nitrates (soit 0,48 mmol/l) sous différentes pressions d'hydrogène pour un débit transmembranaire de 5 ml/min.

P_{H_2} (bar)	$[H_2]$ (mmol/l)	$X NO_3^-$ (%)	$X H_2$ estimée (%)	XH_2 si sélectivité $NO_2^- = 100\%$ (%)	XH_2 si sélectivité $N_2 = 100\%$ (%)	XH_2 si sélectivité $NH_4^+ = 100\%$ (%)
1	0,8	50	49	25	61	98
2	1,6	73	36	18	45	72
3	2,4	92	30	15	39	62
4	3,3	93	21	12	29	47

On remarque que la conversion augmente avec la pression d'hydrogène (Tableau 23) jusqu'à atteindre un maximum de 93% (à 3 et 4 bar). Ceci représente l'activité maximale de ce type de RCM dans cette gamme de débit transmembranaire, correspondant à $0,8 \mu\text{mol/s/g}_{\text{métaux}}$ (Figure 51).

La Figure 51 est la représentation de la variation de l'activité en fonction du débit transmembranaire et du temps de contact à différentes pressions d'hydrogène.

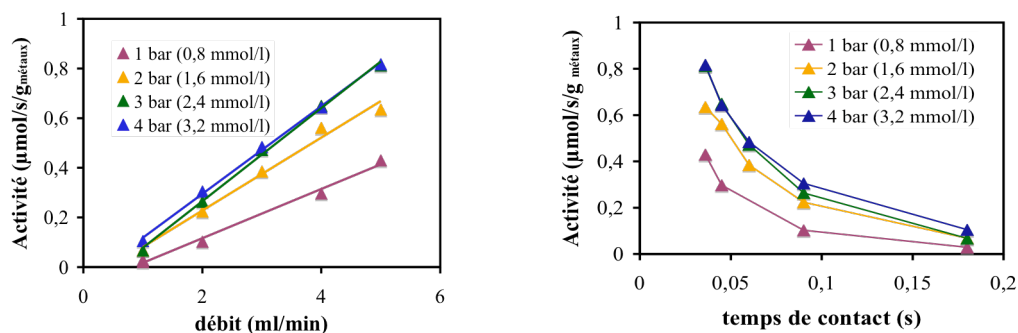


Figure 51 : Variation de l'activité rapportée à la masse des métaux en fonction du débit transmembranaire et en fonction du temps de contact pour différentes pressions, $[\text{NO}_3^-]=30\text{ppm}$ (soit $0,48 \text{ mmol/l}$), $DH_2=60 \text{ ml/min}$. Membrane : Al_2O_3 , $dp=5 \text{ nm}$, $\text{Pd/Cu}=2,5$

On voit que l'activité augmente linéairement avec le débit transmembranaire et par conséquent diminue avec le temps de contact, ce qui est le contraire de ce qu'on attend. En effet, la vitesse ne devrait pas être affectée par le débit transmembranaire, puisqu'en théorie elle ne varie qu'avec la concentration de l'un des réactifs et avec la température.

2.2.2 Sélectivités

La figure ci-dessous est une représentation du taux de transformation des nitrates en nitrites, azote et ammoniums en fonction du taux de transformation global des nitrates sous différentes pressions d'hydrogène.

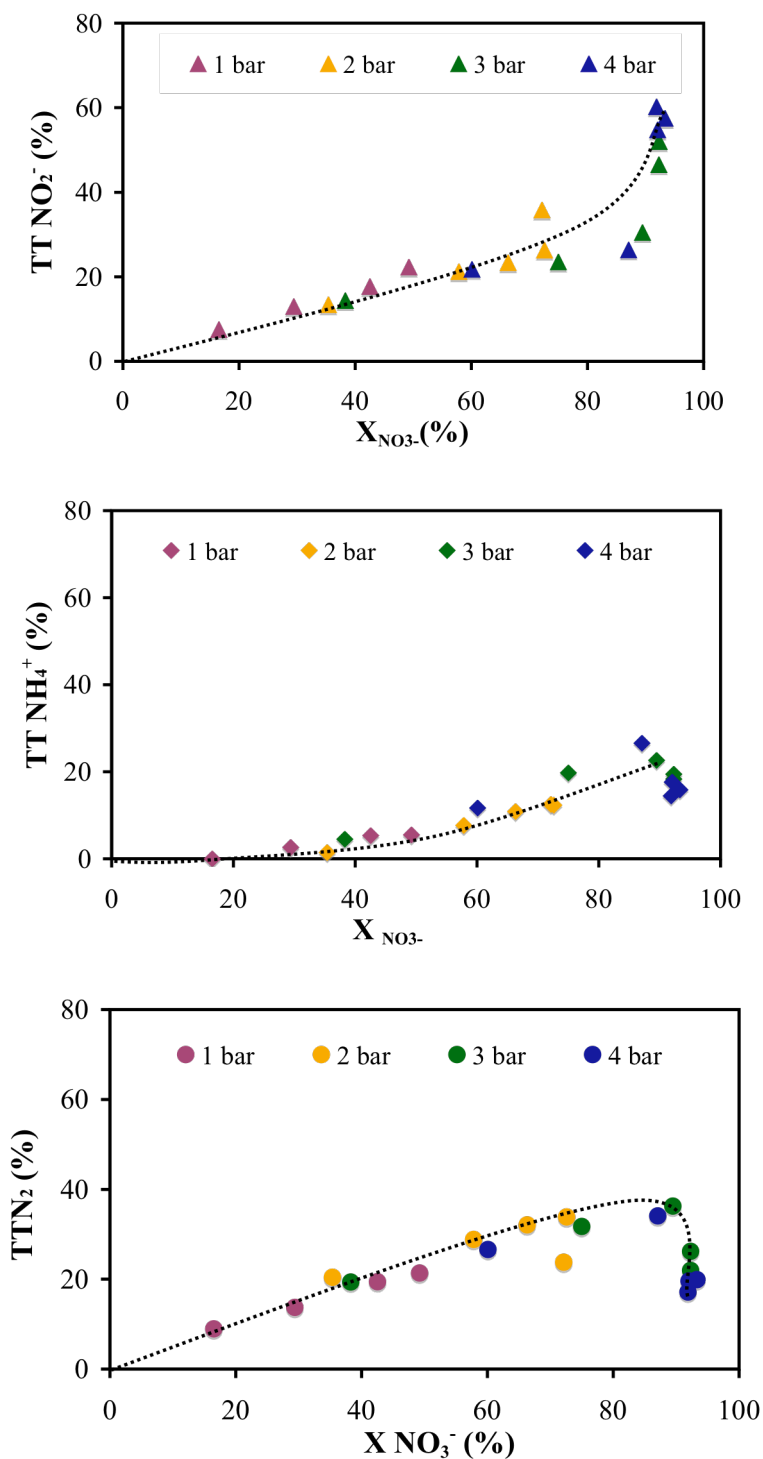


Figure 52: Taux de formation des nitrites (triangles), ammoniums (losanges) et azote (ronds) en fonction du taux de transformation globale des nitrates.

La Figure 52 montre qu'entre 0 et 80 % de conversion, les tendances des taux de production des différents produits sont les mêmes que celles discutées précédemment dans le paragraphe 2.1 de ce chapitre.

Pour des conversions élevées, on voit que la production des nitrites augmente fortement, ce qui est l'inverse de la tendance classique d'un taux de production du produit intermédiaire pour des conversions élevées des réactifs, si la réaction était effectuée par exemple en réacteur agité comme au chapitre III. A des conversions élevées en nitrates, on forme majoritairement des nitrites parce que dans la configuration particulière du RCM traversé, des conversions élevées correspondent à des temps de contact faibles.

2.2.3 Désactivation du catalyseur

Au bout d'une semaine d'utilisation continue de la membrane pour l'étude de l'influence de la pression d'hydrogène sur l'activité du RCM traversé (sous 1, 2, 3 et 4 bar d'hydrogène, résultats présentés sur la Figure 50), la courbe de conversion en fonction du débit sous 5 bar d'hydrogène change cependant de tendance (Figure 53).

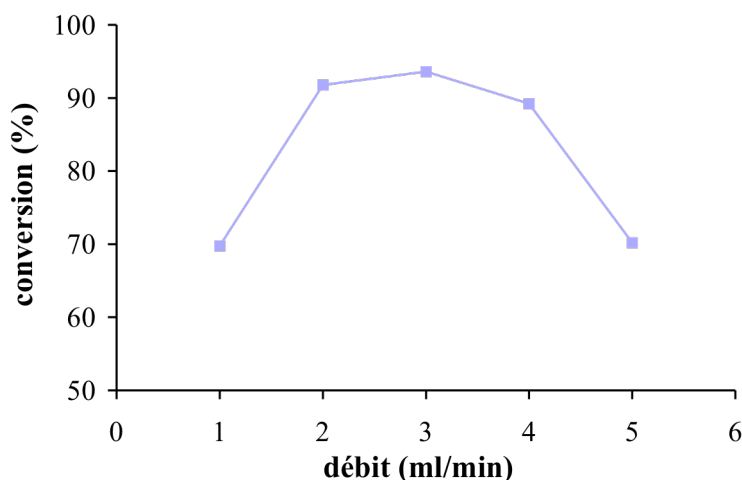


Figure 53 : Evolution de la conversion en fonction du débit transmembranaire sous 5 bar d'hydrogène (soit 4 mmol/l), avec 30 ppm de nitrates (soit 0,48 mmol/l), DH2= 60 ml/min, membrane : Al₂O₃, dp= 5nm, Pd/Cu= 2,5 mol/mol

D'après la figure ci-dessus, la conversion passe par un maximum (93% à 3 ml/min) puis diminue jusqu'à atteindre 65% à 5 ml/min. Ce changement de tendance semble être lié à la désactivation du catalyseur, la membrane ayant été utilisée en continu pendant une semaine.

Pour vérifier ce point, une mesure sous 3 bars d'H₂ a été répétée et a montré une diminution de la conversion de 92% à 75% dans les mêmes conditions (Tableau 24), ce qui valide cette hypothèse de désactivation.

**Tableau 24 : Comparaison des performances de la membrane avant et après désactivation. $P_{H_2}=3$ bar (soit 2,4 mmol/l), $[NO_3^-]=30$ ppm (soit 0,48 mmol/l) à 5 ml/min de débit transmembranaire.
membrane : Al_2O_3 , $dp=5$ nm, Pd/Cu= 2,5 mol/mol**

	1 ^{er} test	2 ^{ème} test (après 1 semaine d'utilisation)
X NO_3^- (%)	92	73
X H_2 (%)	30	20
Sélectivité NO_2^- (%)	56	82
Sélectivité NH_4^+ (%)	19	6

Le développement d'un biofilm bloquant une partie des pores et du catalyseur est vraisemblablement à l'origine de cette désactivation. Cependant on ne peut pas exclure la possibilité d'une oxydation d'une partie du cuivre qui serait en mauvais contact avec le palladium et par conséquent difficilement réduit dans les conditions réactionnelles à température ambiante.

2.2.4 Influence de la concentration des nitrates

Pour étudier l'effet de la concentration initiale des nitrates, une étude en fonction de ce paramètre a été effectuée. Une plage de concentrations initiales dans la solution de départ a été testée entre 10 et 30 ppm de nitrates (0,16- 0,52 mmol/l).

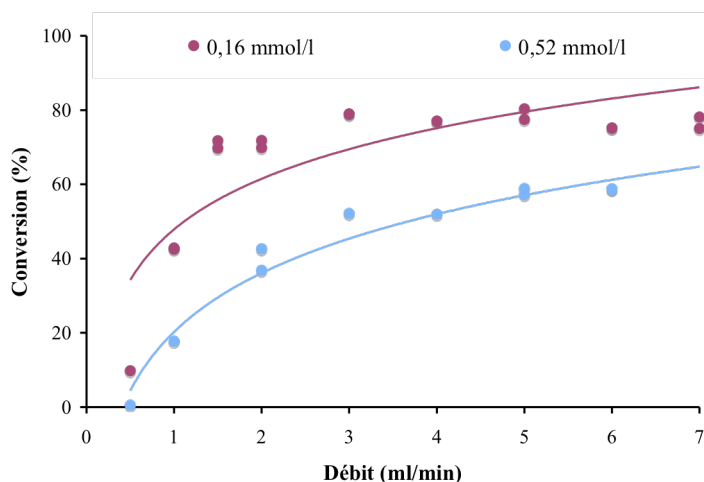


Figure 54 : Evolution de la conversion avec le débit transmembranaire pour 2 différentes concentrations en nitrates (0,16 mmol/l: pourpre ; 0,52 mmol/l: bleu) sous 1 bar d'hydrogène (soit 0,8 mmol/l). Membrane : Al_2O_3 , $dp=5nm$, Pd/Cu= 2,5.

Comme le montre la Figure 54, la conversion augmente avec le débit transmembranaire et diminue quand la concentration des nitrates augmente.

La variation de l'activité en fonction du débit transmembranaire et de la concentration initiale des nitrates est présentée dans la figure ci-dessous.

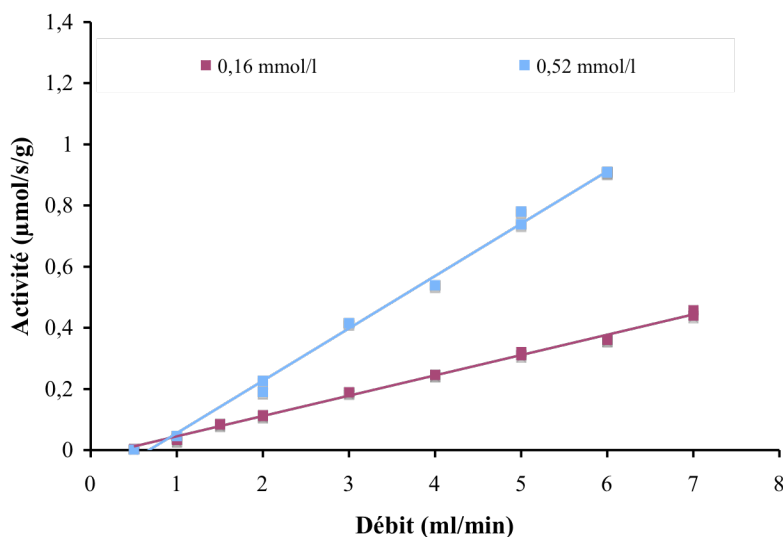


Figure 55 : Variation de l'activité catalytique avec le débit transmembranaire et la concentration initiale en NO_3^- sous 1 bar d'hydrogène (soit 0,8 mmol/l). Membrane : Al_2O_3 , $dp=5nm$, Pd/Cu= 2,5.

Il semble qu'à des débits transmembranaires élevés, l'ordre apparent par rapport aux nitrates soit proche 1. Cependant pour vérifier cet ordre il conviendrait de se placer à de faibles conversions, ce qu'il n'a pas été possible de réaliser ici dans le cas particulier du RCM traversé puisque l'activité augmente quand le temps de contact diminue.

Dans le tableau ci-dessous, nous indiquons les valeurs de conversion d'hydrogène correspondant à un débit de 5 ml/min.

Tableau 25: Conversions d'hydrogène calculées lors de la réduction des nitrates sous 1 bar d'hydrogène (soit 0,8 mmol/l) avec un débit transmembranaire de 5 ml/min.

[NO ₃ ⁻] (mmol/l)	X NO ₃ ⁻ (%)	X _{estimée} H ₂ (%)	X H ₂ si sélectivité NO ₂ ⁻ =100% (%)	X H ₂ si sélectivité N ₂ =100% (%)	X H ₂ si sélectivité NH ₄ ⁺ =100% (%)
0,16	79	39	16	40	64
0,52	62	86	40	101	162

Nous remarquons qu'avec l'utilisation d'une solution à 0,52 mmol/l NO₃⁻, la concentration d'H₂ dissous est inférieure à celle nécessaire à la réduction des nitrates en azote. Les sélectivités vers les ions ammoniums devraient être très faibles car il manque de l'hydrogène pour assurer la stoechiométrie de cette réaction (4 moles d'hydrogène pour 1 mole de nitrates).

Dans la figure ci-dessous, nous présentons la variation de la sélectivité vers les nitrites et les ions ammoniums en fonction du débit transmembranaire pour les deux concentrations de nitrates étudiées. Les points entre parenthèses sont des points peu fiables à cause des faibles concentrations analysées (concentrations < 0,1 ppm).

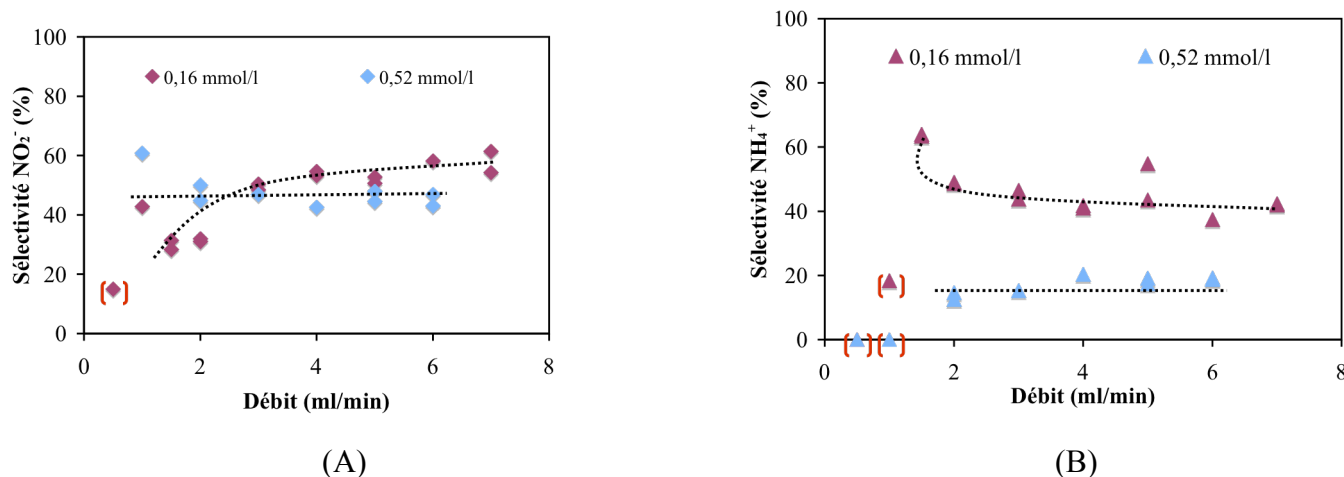


Figure 56: Sélectivités vers les nitrites (losanges) et les ammoniums (triangles) pour 2 différentes concentrations : 0,16 mmol/l (pourpre) ; 0,52 mmol/l (bleu) sous 1 bar d'hydrogène, Membrane : Al₂O₃, dp= 5nm, Pd/Cu= 2,5.

La sélectivité vers les nitrites en fonction du débit transmembranaire présente deux tendances différentes. Elle augmente avec le débit (c'est-à-dire avec la conversion) pour une faible concentration initiale de nitrates (0,16 mmol/l) et elle est presque constante pour une concentration de 0,52 mmol/l (Figure 56-A). Ceci peut être expliqué par le fait qu'à faible concentration des nitrates, on ne manque pas d'hydrogène pour les 3 réactions possibles. Dans le cas de 0,52 mmol/l en nitrates, on manque d'hydrogène pour la formation d'azote et des ammoniums (Tableau 25), les nitrites ne sont pas ainsi transformés et leur sélectivité reste constante.

Concernant la sélectivité vers les ions ammoniums, nous remarquons que cette dernière est plus élevée pour les faibles concentrations (de l'ordre de 40% pour 0.16 mmol/l de nitrates) et elle est faible pour 0,52 mmol/l de nitrates. C'est encore dû à la limitation de la quantité d'hydrogène disponible pour réaliser cette étape d'hydrogénation aux conversions obtenues.

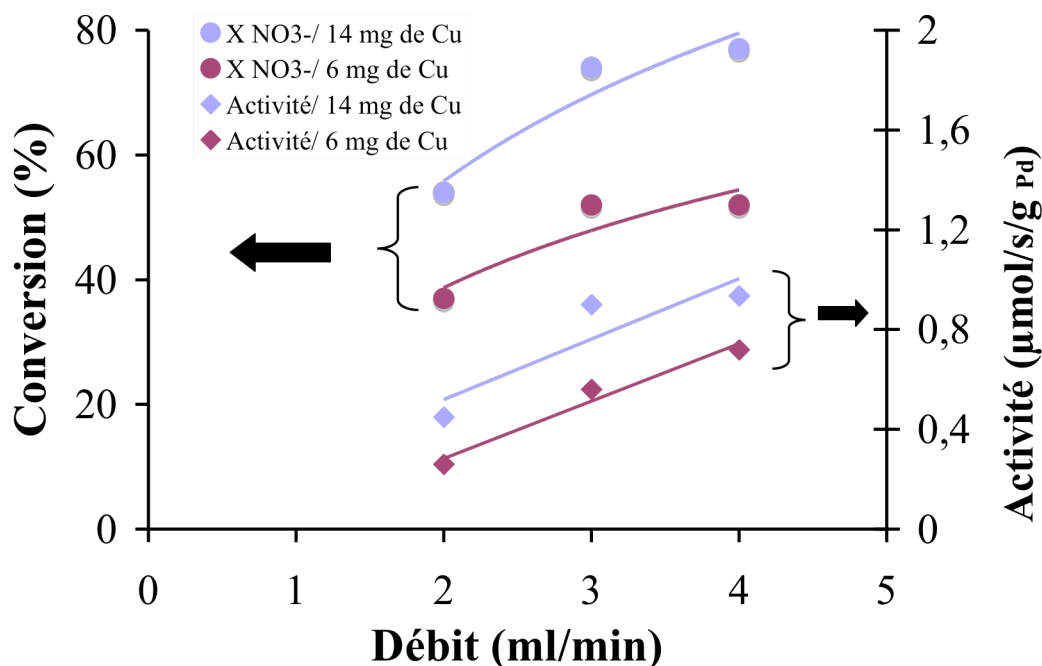
3 Effet du Catalyseur

3.1 Influence du rapport Pd/Cu

Comme mentionné dans la partie bibliographique (paragraphe 4.2.1.3) le rapport atomique Pd/Cu a une forte influence sur l'activité et la sélectivité de la réaction [65, 48, 50, 51, 67, 59].

Nous avons testé l'influence de ce rapport dans le cas du contacteur membranaire traversé.

Nous avons préparé et testé deux membranes avec deux rapports atomiques Pd/Cu différents (Pd/Cu= 1,15 et Pd/Cu= 2,5) en faisant varier la teneur en cuivre et en gardant la concentration du précurseur du palladium constante. La masse de palladium déposée est de 25 mg sur les deux membranes.



**Figure 57 : Variation de la conversion des nitrates et de l'activité rapportée à la masse du palladium en fonction du débit transmembranaire pour deux différents rapports atomiques Pd/Cu, avec une solution de 30 ppm des nitrates (soit 0,48 mmol/l) sous 1 bar d'hydrogène (soit 0,8 mmol/l).
Membrane : Al₂O₃, dp= 5nm.**

D'après la Figure 57, le rapport atomique Pd/Cu a une influence directe sur la conversion des nitrates. Il est clair qu'un rapport Pd/Cu moins élevé (forte charge en Cu) conduit à des conversions plus élevées (pour 3 ml/min : 74% de conversion avec une charge en cuivre de 14 mg contre 47% avec une masse de cuivre déposée de 6 mg).

Cependant la sélectivité vers le produit intermédiaire NO₂⁻ est plus élevée avec une charge élevée en cuivre (valeur moyenne de l'ordre de 70% dans le cas de Pd/Cu= 1,15 contre 45% dans le cas de Pd/Cu= 2,5), comme le montre Figure 58-A.

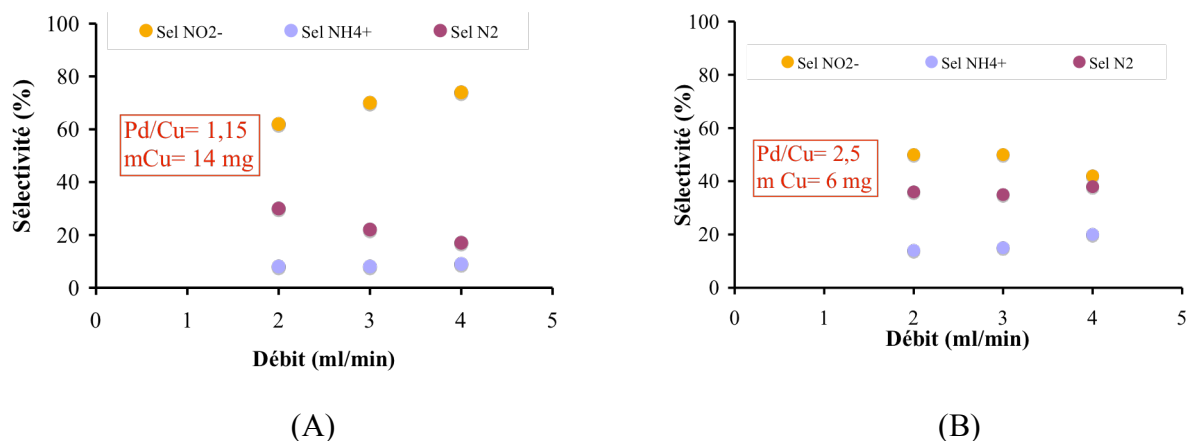


Figure 58: Variation des sélectivités pour deux rapports atomiques Pd/Cu différents avec une solution de 30 ppm (soit 0,48 mmol/l) sous 1 bar d'hydrogène (soit 0,8 mmol/l). Membrane: Al₂O₃, dp= 5nm.

La sélectivité vers les ions ammoniums est plus élevée pour le rapport atomique élevé (13-20%) tandis qu'elle ne dépasse pas 9 % pour le rapport Pd/Cu = 1,15 (Figure 58-B).

Nos résultats sont en bon accord avec les travaux d'Ilinitich et coll. [50], qui ont étudié l'effet du rapport atomique des métaux sur la réduction des nitrates en réacteur conventionnel. Ils trouvent que le rapport atomique Pd/Cu= 1,25 conduit à une sélectivité vers les nitrites plus élevée et une sélectivité vers l'ammonium plus faible que le catalyseur dont Pd/Cu= 3.

Étant donné que le cuivre est responsable de la 1^{ère} étape de réduction (nitrates → nitrites), la diminution de la quantité de cuivre conduit logiquement à une diminution de l'activité catalytique (Figure 57). A l'inverse, l'augmentation du taux du cuivre favorise la 1^{ère} réaction (réduction des nitrates en nitrites) au détriment de la réduction des nitrites en ammonium, étant donné que la formation des ammoniums est plus lente que celle de l'azote (paragraphe 2.1 de ce chapitre), conduisant des fortes conversions mais aussi à de fortes sélectivités en nitrites et de faibles sélectivités en ammonium.

3.2 Influence de la nature du support

Pour confirmer ou infirmer toute contribution de la nature du support dans les résultats obtenus précédemment, une membrane en oxyde de titane, dont le diamètre des mésopores est de 5 nm, a été testée. La conversion et les sélectivités des produits sont illustrées dans la Figure 59.

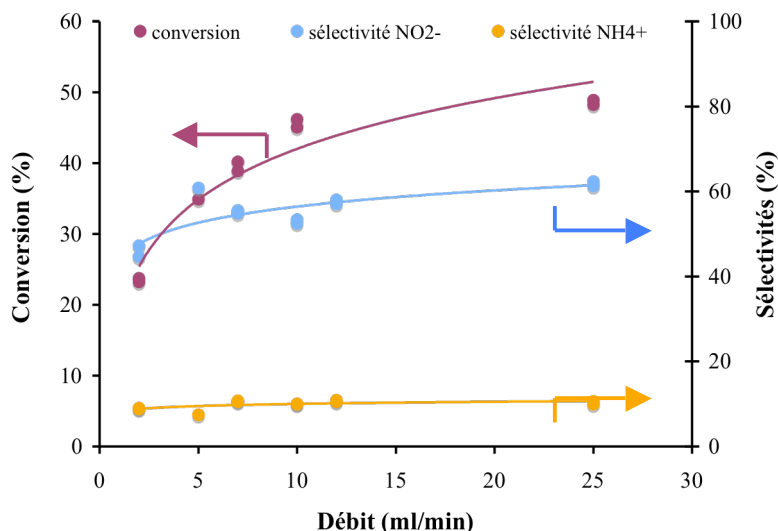


Figure 59 : Conversion et sélectivités vers les produits de la réduction des nitrates sur un support d'oxyde de titane sous 1 bar d' H_2 (soit 0,8 mmol/l) à température ambiante, avec 50 ppm de nitrates (soit 0,8 mmol/l), membrane : TiO_2 , $dp=5\text{ nm}$, $Pd/Cu=2,5$

La Figure 59 montre la même tendance de conversion et d'activité qu'avec la membrane en alumine à pores de 5 nm. Les nitrates sont convertis principalement en nitrites (60%). En termes de formation des ions ammonium, la sélectivité vers ce produit ne dépasse 10%. Des fortes activités ont été obtenues (3 $\mu\text{mol/s/g}$ métaux pour 25 ml/min).

3.3 Influence du diamètre des pores

Dans le but d'étudier les performances catalytiques du réacteur membranaire, nous avons utilisé des membranes ayant différentes tailles moyennes de pores. Trois membranes de diamètre de pores variant de 5 à 25 nm ont été catalytiquement activées par le dépôt de la même teneur en Pd et Cu avec un rapport Pd/Cu similaire ($Pd/Cu=2,5$).

Les membranes ont été testées pour la réduction de 50 ppm des nitrates (soit 0,8 mmol/l) sous 1 bar d'hydrogène (soit 0,8 mmol/l).

Le tableau ci-dessous présente les valeurs de conversion obtenues ainsi que les sélectivités vis-à-vis des nitrites et des ammoniums.

Tableau 26: Conversions et sélectivités en produits, en fonction du diamètre du pore sous 1 bar d' H_2 (0,8 mmol/l) avec un débit transmembranaire 5 ml/min et une concentration initiale en nitrates de 50 ppm (0,8 mmol/l). Membranes : Al_2O_3 , $dp= 5, 10, 25$ nm, $Pd/Cu= 2,5$

Diamètre de pores	5nm	10 nm	25 nm
Conversion NO_3^- (%)	36	31	21
Conversion H_2 (%)	55	50	26
Sélectivité NO_2^- (%)	43	32	80
Sélectivité NH_4^+ (%)	3	2	0
Sélectivité N_2 (%)	54	66	20

L'activité des deux membranes à diamètre de pores de 5 et 10 nm est assez similaire, tandis que la membrane à 25 nm montre une sélectivité vis-à-vis des nitrites plus forte que les deux autres membranes pour une conversion plus faible.

Nous traçons ci-dessous la variation de la conversion en fonction du débit transmembranaire et l'activité catalytique rapportée à la masse des métaux pour les trois diamètres de pores 5, 10 et 25 nm.

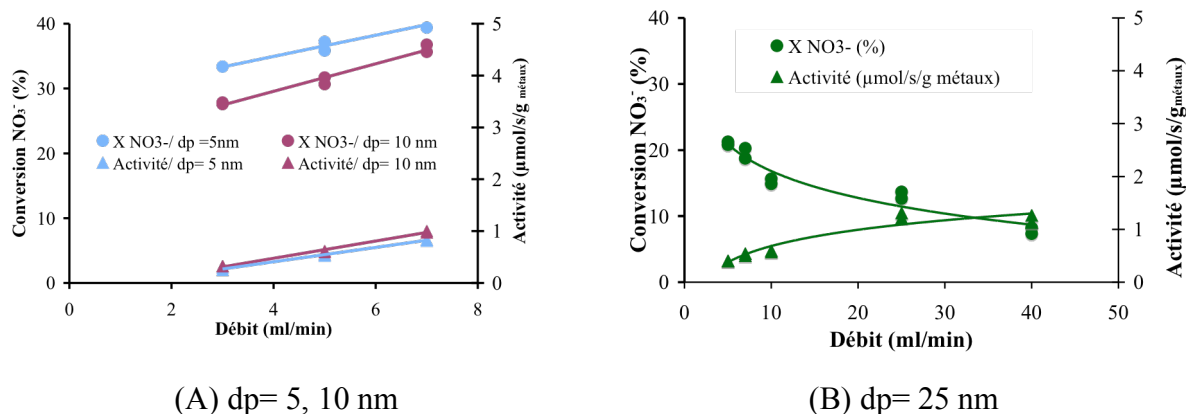


Figure 60: évolution de la conversion des nitrates et de l'activité avec le débit transmembranaire pour les 3 différents diamètres de mésopores, avec 50 ppm de nitrates (soit 0,8 mmol/l) sous 1 bar (0,8 mmol/l). Membrane: Al_2O_3 , $Pd/Cu= 2,5$.

Pour les membranes 5 et 10 nm, la conversion augmente avec le débit transmembranaire (Figure 60-A), alors qu'avec la membrane de 25 nm, on retrouve une tendance plus conforme à nos attentes: la conversion diminue lorsque le temps de contact diminue, c'est-à-dire quand le débit transmembranaire augmente (Figure 60-B). Cependant dans tous les cas, on observe une augmentation de l'activité avec le débit transmembranaire.

4 Discussion

Les résultats présentés dans la section précédente ont montré un comportement inattendu de la membrane catalytique à pores de 5 nm, testée en RCM « traversé ».

Le graphe illustré dans la Figure 48 montre que la conversion et l'activité sont fortement liées au débit transmembranaire. Il a été démontré, dans nos conditions opératoires et pour une membrane à pores de 5 nm de diamètre dans la couche mésoporeuse, que la conversion augmente au fur et à mesure qu'on diminue le temps de contact. Cette tendance a été reproduite sur toutes les membranes de 5 nm, éliminant par conséquent la probabilité d'un artefact ou d'une erreur expérimentale.

Cette tendance est reproduite avec la membrane à des pores de 10 nm (Figure 60-A), tandis la membrane à pores de 25 nm a montré une tendance différente que celle obtenue avec les membranes à plus petits pores : l'activité augmente moins fortement en fonction du débit que pour les membranes à plus petits pores. De ce fait, la conversion est décroissante quand le débit trans-membranaire augmente.

Deux principales raisons peuvent être à l'origine d'une telle tendance : une limitation diffusionnelle de l'un des réactifs et/ou l'influence d'un phénomène de polarisation de concentration.

Dans ce qui suit, nous allons discuter chacune de ces possibilités :

4.1 Limitation diffusionnelle des réactifs :

En premier lieu, nous pouvons imaginer qu'une limitation diffusionnelle est responsable de l'augmentation de la conversion et de la vitesse de la réaction avec le débit. Dans le cas d'un régime diffusionnel, la vitesse de la diffusion des réactifs vers le site catalytique est plus faible que la vitesse de la réaction. La diffusion de l'un des réactifs vers le catalyseur est l'étape limitante du processus catalytique.

Dans ce qui suit, nous allons comparer les trois temps caractéristiques du processus : réaction, diffusion et convection.

4.1.1 Temps de convection

Le temps de convection, qu'on peut appeler aussi temps de contact, est calculé comme suit :

$$t_{\text{convection}} = \frac{V}{d}$$

V= volume de catalyseur en l

d= vitesse de l'écoulement (débit transmembranaire) en l/s

Nous avons utilisé comme base pour le calcul le volume de la couche mésoporeuse pour deux raisons :

- 1- L'alumine alpha qui constitue les 3 autres couches possède une surface spécifique très faible;
- 2- Les 3 autres couches macroporeuses contiennent essentiellement de gros amas de catalyseur, qui ne devraient pas présenter une grande activité. Nous avons aussi montré qu'avec une membrane à plus petits pores de 25 nm l'activité diminue à 20% dans les meilleures conditions étudiées, donc dans des pores de 12 μm nous pourrions imaginer une activité presque nulle.

En considérant le volume effectif de catalyseur comme étant le volume mésoporeux, le calcul montre des valeurs de temps de convection de 0,03 à 0,2 s, correspondant à des débits transmembranaires de 1 à 6 ml/min.

4.1.2 Temps de réaction

On définit le temps de réaction comme le temps au bout duquel tous les ions nitrate, ayant traversé la membrane, réagissent. Il est calculé comme suit :

$$t_{\text{réaction}} = \frac{t_{\text{contact}}}{X_{\text{NO}_3^-}}$$

avec $X_{\text{NO}_3^-}$ = conversion des nitrates

Le graphe ci-dessous montre l'évolution du temps de la réaction avec le débit transmembranaire, obtenu avec une membrane à mésopores de 5 nm, lors de la réaction d'une solution de 0,48 mmol/l en nitrates sous à 1 bar d'hydrogène (soit 0,8 mmol/l).

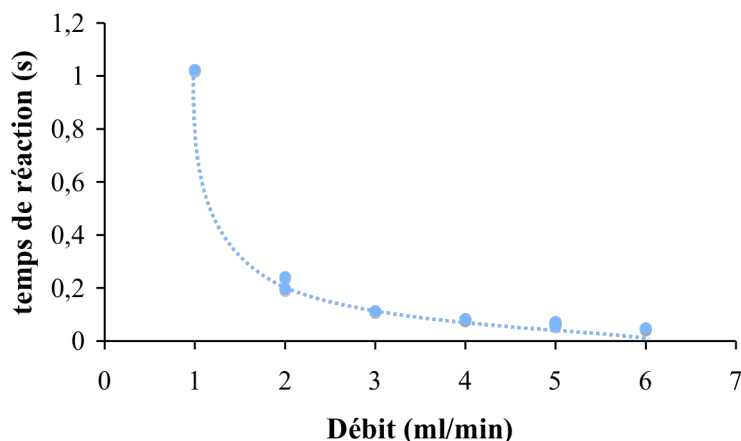


Figure 61: Variation du temps de réaction avec le débit transmembranaire, avec une solution de 30 ppm de nitrates (0,48 mmol/l) sous 1 bar d'H₂. Membrane : Al₂O₃, dp= 5nm, Pd/Cu= 2,5.

Selon la Figure 61, les temps de la réaction varient entre 0,05 et 1 s dans les conditions opératoires indiquées.

4.1.3 Temps de diffusion

Le temps caractéristique de diffusion des réactifs sur une distance de l'ordre L est de :

$$t_D = \frac{(L)^2}{D}$$

avec t_D= temps de diffusion (s)

L= distance considérée (m)

D = coefficient de diffusion des réactifs dans le réseau macroporeux de 5 nm de diamètre de pores avec :

D_{NO₃⁻} = 0,25.10⁻⁹ m²/s (se référer pour ce calcul du coefficient de diffusion à la section 4.2 de ce chapitre) et D_{H₂} = 4,58.10⁻⁹ m²/s.

On peut définir deux temps de diffusion : le temps de diffusion interne (diffusion du centre du pores vers le site catalytique) et le temps de diffusion externe (diffusion du volume libre du compartiment interne vers la couche catalytique).

Si l'on considère que la réaction est suffisamment lente pour qu'il n'y ait pas de gradient de concentration, la distance parcourue par les réactifs est équivalente au rayon des pores.

En effet, en absence d'un gradient de concentration, la concentration du réactif est identique tout au long de l'épaisseur et la longueur caractéristique parcourue par le réactif sera le rayon du pore.

$$t_D = \frac{(r_{pore})^2}{D}$$

Le calcul montre alors un temps de diffusion interne pour les nitrates de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-8}$ s et pour l'hydrogène de $1,4 \cdot 10^{-9}$ s.

À l'inverse, si au sein du pore, nous supposons qu'on est en présence d'un gradient de concentration à cause de la consommation rapide des réactifs, l'extérieur du réseau poreux est considéré comme milieu homogène et le temps de diffusion sera alors :

$$t_D = \frac{\left(\frac{l}{2}\right)^2}{D} \text{ avec } l = \text{épaisseur du film où l'on croit la concentration du réactif homogène.}$$

Tableau 27 : Calcul des temps de diffusion externe des nitrates et d'hydrogène pour différents parcours des réactifs.

distance	Temps de diffusion des nitrates (s)	Temps de diffusion de l'hydrogène (s)
50 nm	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
100 nm	10^{-5}	$5,5 \cdot 10^{-7}$
1 μm	10^{-3}	$5,5 \cdot 10^{-5}$

Pour des épaisseurs de film comprises entre 50 nm et 1 μm , le temps de diffusion externe varie entre $2,5 \cdot 10^{-6}$ et 10^{-3} s pour les nitrates et $1,4 \cdot 10^{-7}$ et $5,5 \cdot 10^{-5}$ s pour l'hydrogène, avec les hypothèses considérées.

La comparaison des temps caractéristiques de diffusion et de convection montre que la diffusion est un processus plus rapide que la convection pour des chemins diffusionnels inférieurs à 1 μm . L'apport par convection gouverne alors le processus. À partir de 5 μm d'épaisseur, le temps caractéristique de diffusion excède le temps caractéristique de convection pour la gamme de débit étudiée, donc on risque d'être en limitation diffusionnelle.

La comparaison des temps caractéristiques de réaction et de diffusion montre donc que la réduction des nitrates est bien plus lente que la diffusion des réactifs.

Ayant répondu aux deux conditions :

- 1- temps caractéristique de diffusion < temps caractéristique de convection
- 2- temps caractéristique de diffusion < temps caractéristique de réaction,

nous pouvons confirmer que la diffusion des réactifs n'est pas le processus limitant qui pourrait expliquer l'augmentation de l'activité en fonction du débit transmembranaire.

4.2 Polarisation de concentration : présentation et estimation

La polarisation de concentration est un phénomène bien connu dans le domaine de nanofiltration [101]. Elle est rencontrée lorsqu'une solution contenant des ions, molécules ou même des colloïdes, traverse une membrane sous l'effet d'un gradient de pression.

Deux raisons peuvent être à l'origine de ce phénomène :

- ◆ L'interaction électrostatique entre les ions et la surface chargée de la couche mésoporeuse

En effet, la différence entre le pH de la solution et le point isoélectrique du support membranaire peut conduire au chargement de ce dernier soit positivement soit négativement.

Les ions de charge opposée à celle du support seront alors retenus (Figure 62).

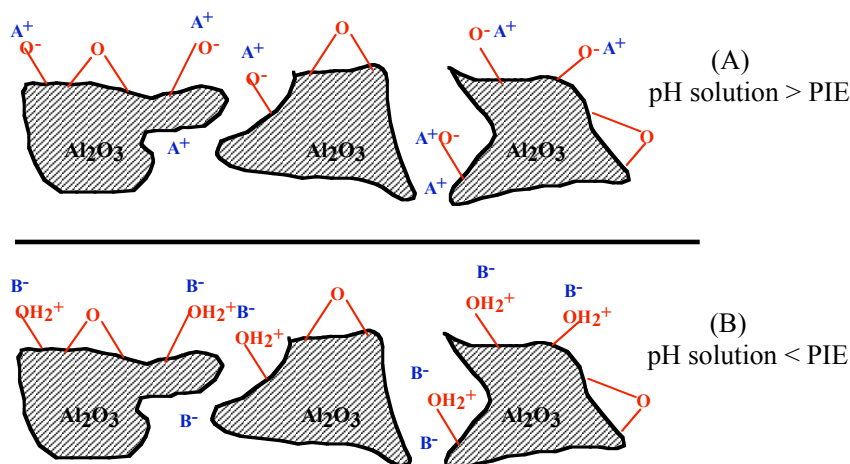


Figure 62: Schéma des interactions électrostatiques probables entre les ions des solutés et le support membranaire quand le pH de solution et le point isoélectrique d'alumine diffèrent. (A): rétention des cations, (B): rétention des anions

Le point isoélectrique de l'alumine gamma se situe entre 8 et 9. Le contact avec la solution diluée de nitrates (pH = 7) conduit à une charge positive de la surface de la couche mésoporeuse. Une interaction électrostatique entre le support et les nitrates est alors très probable. Or, le remplacement de la membrane d'alumine par une membrane de TiO_2 à taille de pores similaire ne modifie pas la tendance de l'activité catalytique (elle augmente quand le temps de contact diminue), le diamètre de pores étant le même (Figure 59). Comme le point isoélectrique du TiO_2 est 6.25, à pH = 7 la membrane TiO_2 présente très peu de charges de

surface puisque le pH de la solution de nitrates est proche. L'interaction électrostatique des nitrates avec le support est probablement éliminée.

Ça signifie que la polarisation de concentration ne résulte pas seulement d'une interaction électrostatique.

- ◆ La différence de diffusivité des ions à l'extérieur du support et dans le réseau mésoporeux.

Des auteurs ont proposé, pour des espèces en solution, des relations entre la diffusivité moléculaire D_m et le coefficient de diffusion D_p en fonction du rapport taille de la molécule de soluté par rapport à la taille de pore.

Selon Sun [102], la diffusion des molécules à travers un système poreux est liée à la taille des pores. Il explique que si la molécule est assez petite par rapport à la taille des pores, la diffusion moléculaire est la seule responsable de la cinétique de diffusion.

$$D_{p,i} = \frac{D_{m,i}}{\tau_p} \quad \text{avec} \quad D_{m,i} = \frac{kT}{3\eta_i \sigma_i \Pi}$$

avec

k = constante de Boltzmann

η_i = viscosité du liquide

τ_p = tortuosité du support

D_m = coefficient de diffusion moléculaire

D_p = coefficient de diffusion macroporeux

σ_i = le diamètre des molécules du constituant i (à défaut on peut utiliser le diamètre de van der Waals pour σ_i).

Dans l'autre cas (taille des molécules du même ordre de grandeur que la taille des pores), la diffusion effective diminue en raison des interactions entre les molécules et les parois des pores.

$$\frac{D_{p,i}}{D_{m,i}} = 1 + \frac{9}{8} \lambda \ln \lambda - 1,54 \lambda \quad (\lambda < 0,1) \quad [103]$$

$$\frac{D_{p,i}}{D_{m,i}} = (1 - \lambda)^2 (1 - 2,104 \lambda + 2,088 \lambda^3 - 0,948 \lambda^5) \quad (\lambda < 0,5) \quad [104]$$

avec

λ = le rapport des tailles des molécules et des pores (a_s/R^*) où a_s est le rayon stokes-Einstein du soluté (pour les nitrates a_s est de 0,128 nm selon Wang [28]) et R^* est le rayon du pore corrigé par un facteur de non circularité.

Le rayon de Stokes est la taille effective de l'espèce détectée à partir de son mouvement brownien, qui est le résultat de fluctuations thermiques dans la suspension.

Dans le cas des membranes à pores de 5 nm, la valeur de a_s nous permet de calculer λ (0,066) et de déterminer D_p/D_m qui est de l'ordre de 69%. Dans le cas des membranes 25 nm, $\lambda=0,013$ et $D_p/D_m = 92\%$. Il apparaît qu'il y a une diminution du coefficient de diffusion des nitrates dans le réseau poreux dans le cas des membranes de pores de 5 nm, cette diminution étant beaucoup moins visible dans le cas de 25 nm. Mais il est toujours clair que le rôle des pores, dans ce calcul, est très limité vis-à-vis du phénomène de polarisation de concentration, ce qui ne correspond pas à notre hypothèse.

Si au lieu d'utiliser la valeur de a_s , on prend la valeur de rayon déterminée à partir des liaisons inter-atomiques avec une seule couche de solvation (compte tenu du fait que les gros ions impliquent une faible solvation) $a_s = a_i + d_{\text{liaison hydrogène}} + \text{taille de la molécule d'eau} = 0,72$ nm, le rapport λ devient alors égale = 0,37 (pour les membranes de 5nm) et 0,075 (pour celles à 25 nm) conduisant à des rapports D_p/D_m égales respectivement à 13% et 67% pour les membranes de 5 et 25 nm. Avec $a_i = \text{rayon ionique des nitrates} = 0,189$ nm [26]

liaison d'hydrogène = 0,23 nm

taille de la molécule d'eau = 0,3 nm

Ces valeurs suggèrent un effet important du pore sur la diffusion du soluté dans le cas de pores de 5 nm. Pour les membranes à pores de 25 nm, le coefficient reste proche de la diffusivité moléculaire, ce qui suggère un rôle plus limité des pores vis-à-vis du phénomène de polarisation de concentration, d'où l'absence de surconcentration au voisinage de la couche catalytique.

Ce calcul suggère une influence du diamètre des pores sur la diffusion des nitrates à proximité et dans la membrane elle même. Il appuie fortement les résultats catalytiques que nous avons obtenus: Nous avons vu au paragraphe 3.3 de ce chapitre que le diamètre de pores influence fortement les résultats catalytiques. Pour 5 et 10 nm, la conversion augmente avec le débit, mais la tendance s'inverse en passant à 25 nm (Figure 60-A).

4.3 Polarisation de concentration : mesures directes

Pour expliquer nos résultats catalytiques et étayer notre hypothèse de polarisation de concentration et de son influence sur la conversion, nous avons fait des expériences sans réaction catalytique, sur des membranes exemptes de Pd et Cu. Nous avons vérifié que ces membranes ne présentent pas d'activité catalytique.

Une solution de 150 ppm de nitrate est forcée à traverser la membrane d'alumine sous un certain débit. La solution circulant du côté interne du tube vers le côté externe, la solution contenue dans le compartiment externe est le « perméat » et celle du compartiment interne est le « rétentat ».

Des membranes d'alumine non catalytiques, de 3 différents diamètres de pores (5, 10 et 25 nm) sont traversées par la solution des nitrates sous différents débits transmembranaires. Un prélèvement de la totalité du volume de perméat s'effectuait toutes les deux heures, le rétentat étant prélevé à la fin de l'expérience.

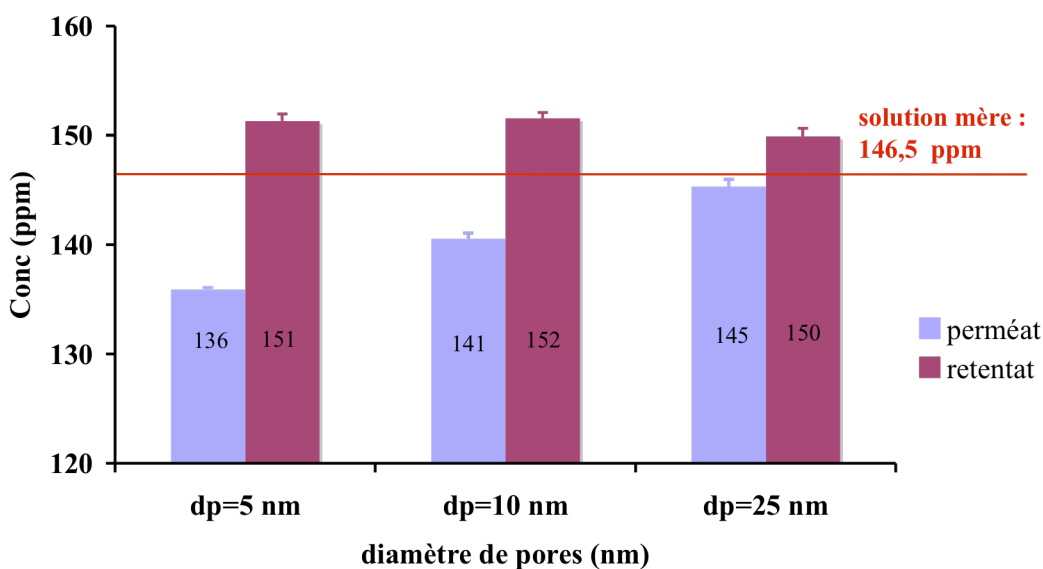


Figure 63 : Analyse du perméat et du rétentat après 8h de traversée des 3 membranes à 5, 10 et 25 nm de diamètre de pores avec un débit de 1 ml/min.

La Figure 63 montre un effet très significatif de la taille des pores sur la rétention des nitrates. La membrane à pores de 5 nm provoque une diminution importante de la concentration des nitrates dans le perméat. Cet effet diminue quand la taille des pores augmente.

Dans le cas des pores de 25 nm, la concentration du perméat (solution après la traversée de membrane) est peu différente que celle de la solution du départ, ce qui signifie que les nitrates diffusent mieux que dans les pores de 5 et 10 nm.

En termes de rétention, la membrane dont le diamètre de pores est de 5 nm conduit à une rétention de 7% qui diminue d'un facteur 2 en passant à 10 nm de diamètre de pores. Les nitrates sont beaucoup moins retenus dans le cas des membranes à 25 nm de diamètre de pores (rétention de 1%). Ces résultats sont en accord avec la tendance observée en catalyse : la conversion qui augmente avec le débit transmembranaire en utilisant les membranes à pores de 5 et 10 nm et qui diminue avec la membrane à pores de 25 nm.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 63, après 8 heures de filtration la concentration du perméat est toujours différente de celle de la solution de départ, ce qui signifie que même après 8 heures la membrane continue à accumuler des nitrates du côté du rétentat. Or il semble clair qu'au bout d'un certain moment, la membrane sera saturée et que la concentration du perméat devrait alors être égale à la concentration de la solution du départ. Dans ce but, nous avons réalisé des expériences plus longues permettant d'identifier le temps nécessaire pour que l'équilibre de concentration soit établi entre les deux côtés de la membrane.

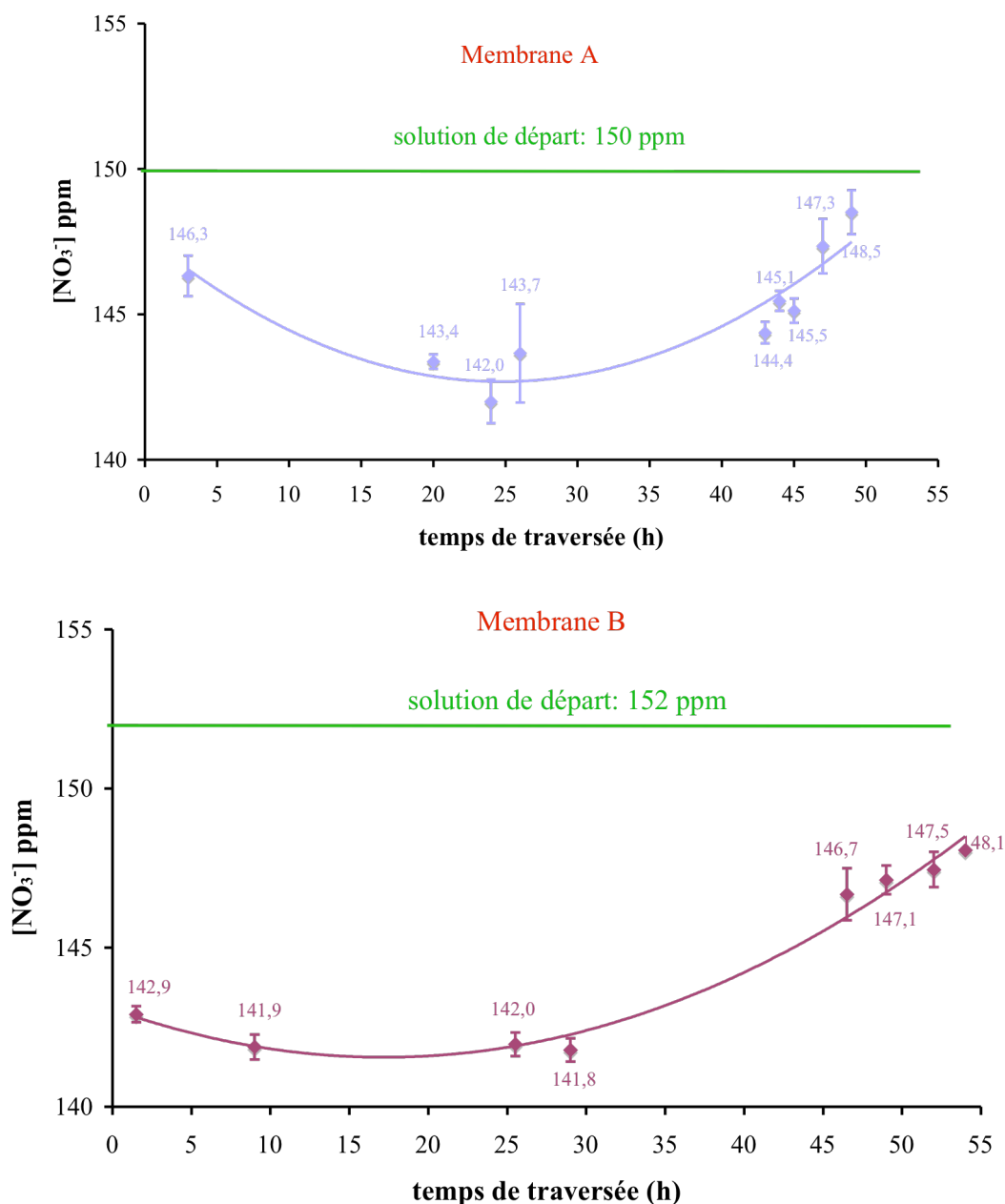


Figure 64: analyse du perméat traversant une membrane de 5 nm de diamètre de pores avec un débit de 1 ml/min après 2 jours de traversée. Les expériences sont reproduites sur deux membranes différentes à pores de 5 nm (Membrane A : bleu, Membrane B : pourpre).

La Figure 64 montre qu'au bout de 50 heures, l'équilibre commence à s'établir et la concentration du perméat rejoint celle de la solution du départ. Cette tendance a été reproduite pour deux membranes A et B ayant les mêmes tailles de pores (5 nm).

Afin d'estimer la capacité des membranes à retenir les nitrates, nous avons fait un bilan permettant de calculer la masse des nitrates retenus après la traversée d'une membrane à pores de 5 nm (Figure 64) conduisant à une rétention de $16 (\pm 4)$ mg dans le cas de la membrane A

et 26 (± 3 mg) dans le cas de la membrane B. Cette masse est obtenue à partir de la différence des concentrations entre le perméat et la solution mère multiplié par le temps écoulé et par le débit étudié, de laquelle on retire la masse des nitrates accumulée dans le rétentat :

$$m_{NO_3^-} = [(C_i - C_p) * t * D] - [(C_r - C_i) * V_r]$$

Avec :

C_i= concentration des nitrates dans la solution du départ (g/l)

C_p= concentration des nitrates dans le perméat (g/l)

t= temps (h)

D= débit transmembranaire (l/h)

C_r= concentration des nitrates dans le retentat (g/l)

V_r= volume du retentat (l)

Nous avons voulu étudier l'influence du débit sur la rétention des nitrates. Pour cela, nous avons étudié la rétention des nitrates à trois débits différents: 1, 3 et 4 ml/min, après différentes durées de traversée de la membrane. Nous avons utilisé différentes membranes pour cette étude afin d'éviter toute contamination due à l'accumulation des nitrates dans la membrane. La figure ci-dessous représente la variation de la masse retenue des nitrates en fonction du débit transmembranaire et du temps de traversée. La masse calculée à chaque traversée correspond à la totalité des nitrates retenus jusqu'au moment d'analyse.

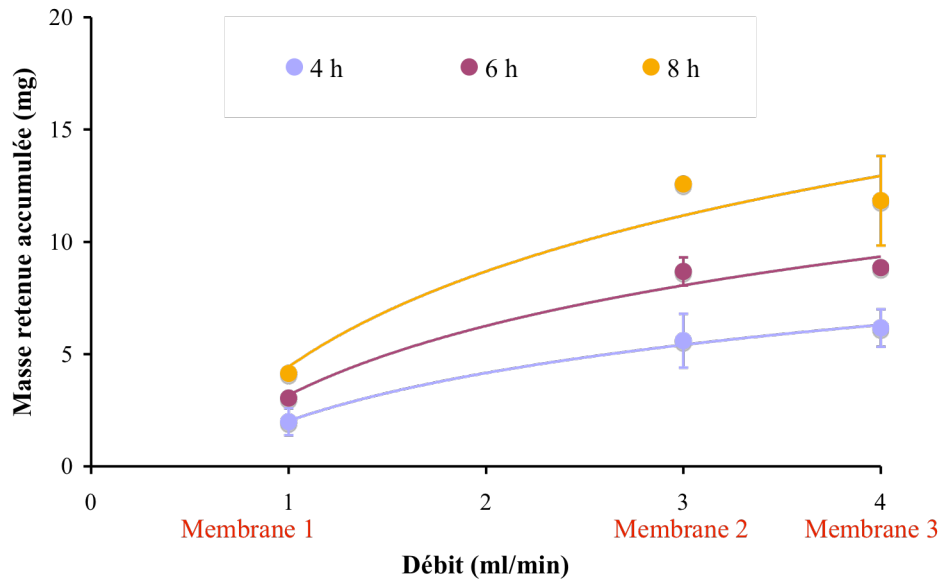


Figure 65: Influence du débit transmembranaire sur la rétention des nitrates avec une membrane de 5 nm de diamètre de pores.

D'une manière générale, on remarque que la masse des nitrates retenue dans la membrane augmente quand on augmente le débit (2,5 mg pour 1 ml/min et 5 mg pour 3 et 4 ml/min après 4 heures de traversée). En supposant que les nitrates sont retenus dans la totalité du volume poreux de la membrane, des concentrations des nitrates dans le réseau poreux de l'ordre de 1 à 4 g/l sont trouvées.

On remarque qu'entre 3 et 4 ml/min, il n'y a presque pas de différence au niveau de rétention. Ça peut être dû aux incertitudes liées à la mesure des concentrations ainsi qu'à l'utilisation de supports différents. Les supports peuvent présenter des différences entre eux, surtout au niveau de l'épaisseur de la couche mésoporeuse, ce qui peut influencer la rétention et la quantité accumulée en nitrates. Donc pour des débits transmembranaires proches (3 et 4 ml/min), il est possible que la combinaison de l'effet du débit et de la nature du support conduise à une rétention identique pour 3 et 4 ml/min.

Cette augmentation de la quantité des nitrates retenus avec le débit transmembranaire peut expliquer la diminution de l'activité en fonction du débit. La concentration des nitrates conduit à des activités catalytiques assez élevées qui atteignent 80% en terme de conversion en un seul passage.

- ◆ En plus de l'augmentation de la concentration des nitrates dans les pores, on peut aussi penser qu'en augmentant le débit, on améliore l'apport de l'hydrogène au niveau des sites catalytiques.

Pour conclure, dans le cas présenté et étudié (ions nitrates et membrane à faibles diamètres de pore), la concentration des ions qui traversent la membrane augmente à la surface et forme une couche de polarisation (définition classique de polarisation de concentration), mais ces ions sont aussi retenus dans porosité de la membrane.

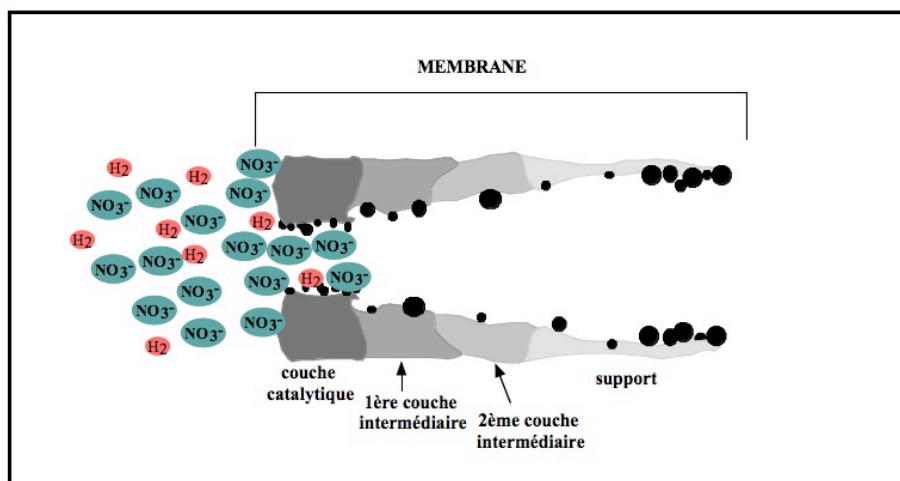


Figure 66 : Représentation de la polarisation de concentration des nitrates dans la membrane mésoporeuse.

5 Conclusion

Nous avons présenté et discuté dans ce chapitre l'effet de certains paramètres sur l'activité du réacteur catalytique membranaire contacteur traversé.

Un phénomène de polarisation de concentration conduisait à une tendance inattendue de la conversion en fonction du débit transmembranaire. Ce phénomène intervient à cause de la différence de diffusivité des nitrates entre le compartiment interne et le réseau mésoporeux (suggéré par le calcul) et assure une surconcentration des nitrates dans les pores catalytiques. L'augmentation du débit entraîne un meilleur apport de l'hydrogène et une augmentation de la quantité de nitrates retenue. L'abondante présence de l'hydrogène et des nitrates conduit à des activités catalytiques élevées.

Ce phénomène est observé dans le cas de 5 et 10 nm de taille de mésopores, mais il est moins prononcé avec des membranes dont le diamètre de pores est de 25 nm.

Nous avons montré que le rapport Pd/Cu influe directement la conversion et les sélectivités vers les produits de la réaction de réduction des nitrates. Un faible rapport Pd/Cu conduit à des conversions et des sélectivités vers les nitrites plus élevées, mais à des sélectivités en ammoniacque plus faibles.

Chapitre VII :

Comparaison de la

réduction catalytique des

nitrates et essais

préliminaires en eau réelle

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus en comparant différents réacteurs : réacteur Mahoney-Robinson, réacteur conventionnel agité et réacteur membranaire.

Dans cette comparaison, nous avons mené des expériences à 100% de conversion des nitrates afin de voir l'effet sur les sélectivités : nous montrons ainsi les résultats obtenus en recirculation et en plusieurs passages de la solution à travers la membrane.

Enfin des premiers essais avec des eaux réelles ont été effectués. Une comparaison des performances du réacteur lors de la dénitrification de la solution préparée dans une eau déminéralisée ou une eau minérale (Vittel) sera aussi discutée.

1 Comparaison entre le RCM traversé et d'autres réacteurs

Une membrane testée en réacteur membranaire, a été cassée en morceaux. 5,5 g de ses morceaux ont été utilisés pour l'étude de la réduction des nitrates dans un réacteur conventionnel agité. Les morceaux de membranes ont un diamètre moyen de 2 mm. L'analyse chimique ICP a montré une charge en métaux de 0,06 % pds Pd et 0,03 % pds Cu.

1.1 Réacteur Conventionnel agité

Afin de s'affranchir des problèmes de précision de temps zéro rencontrés dans notre étude de la réduction de nitrates avec des catalyseurs pulvérulents dans ce même type de réacteur, nous avons laissé barboter l'hydrogène dans 500 ml d'eau déminéralisée sous une agitation de 700 tpm pendant 1 h 30 sous un débit de 60 ml/min afin d'assurer sa dissolution complète. Le volume total du réacteur étant de 1 l, le ciel gazeux est renouvelé une dizaine de fois.

Un petit volume d'une solution concentrée de nitrates (1 g/l) est rajouté dans le réacteur d'une manière à avoir la concentration finale souhaitée. Le temps zéro est considéré comme étant le moment où l'on a ajouté les nitrates dans le réacteur.

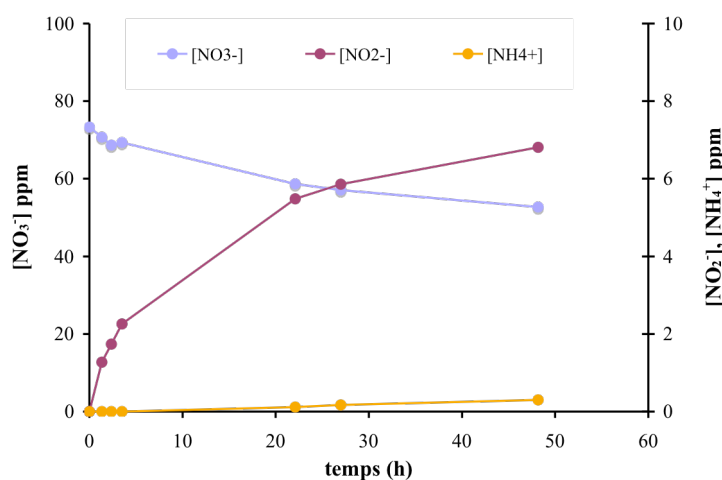


Figure 67: Evolution des concentrations de nitrates, nitrites et ammoniums en fonction du temps dans un réacteur conventionnel agité avec $[NO_3^-]=75$ ppm, $P_{H_2}=1$ bar.

La Figure 67 montre que dans ce type de réacteur, la réduction des nitrates est très lente (30 % des nitrates convertis pendant 48 h).

La sélectivité vers les nitrites à 30% de conversion est de 45%, celle vers les ammoniums est de 5%.

1.2 Réacteur Mahoney-Robinson

Cette étude a été effectuée dans le cadre d'une collaboration franco-chypriote. Elle a été réalisée à l'Université de Chypre, dans le laboratoire catalyse hétérogène sous la direction de M. Costa. Il est à noter que ce type de réacteur est réputé pour s'affranchir à des problèmes de diffusion des réactifs gazeux [105].

Dans ce type de réacteur, l'hydrogène est dissous dans la solution de nitrates qui traversent le panier de catalyseur. Ce réacteur est équipé d'une agitation mécanique (700 tpm), d'un filtre

pour envoyer l'hydrogène sous forme de bulles fines. La pression est maintenue à 1 bar. Le volume de solution est de 155 ml et d'une concentration de 100 ppm en nitrates.

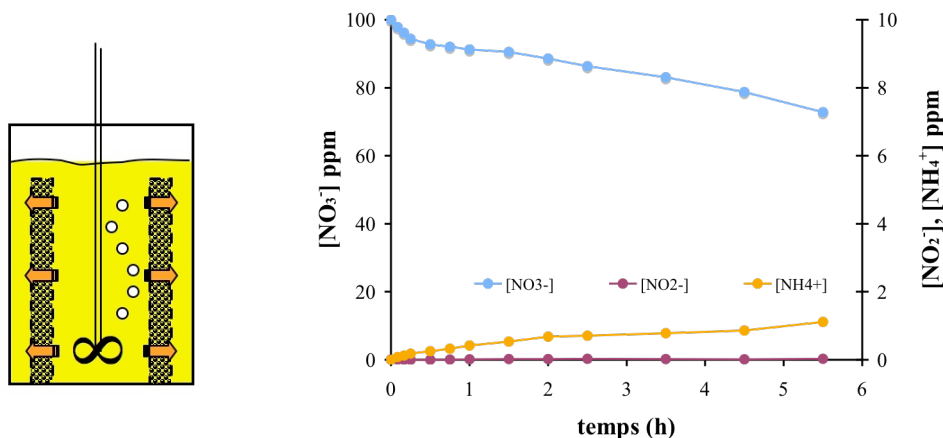


Figure 68: À gauche, Principe de réacteur Mahoney-Robinson appliqué à l'étude d'hydrogénation des nitrates. À droite, évolution des concentrations des nitrates, nitrites et ammoniums en fonction du temps dans ce type de réacteur, $[NO_3^-]=100$ ppm, $P_{H_2}=1$ bar.

Le suivi de la réduction des nitrates dans le réacteur Mahoney-Robinson montre qu'après 6h, 30% des nitrates sont convertis. La formation des nitrites est minimale (0,03 ppm à 30 % de conversion).

A 30 ppm de conversion, la sélectivité vers les ammoniums est de 14% tandis que celle vers les nitrites est presque nulle.

1.3 Réacteur membranaire contacteur traversé

La membrane a été testée en réacteur membranaire pour la réduction de 30 ppm des nitrates sous 1 bar d'hydrogène. La gamme de débit transmembranaire étudiée se situe entre 0,5 et 5 ml/min.

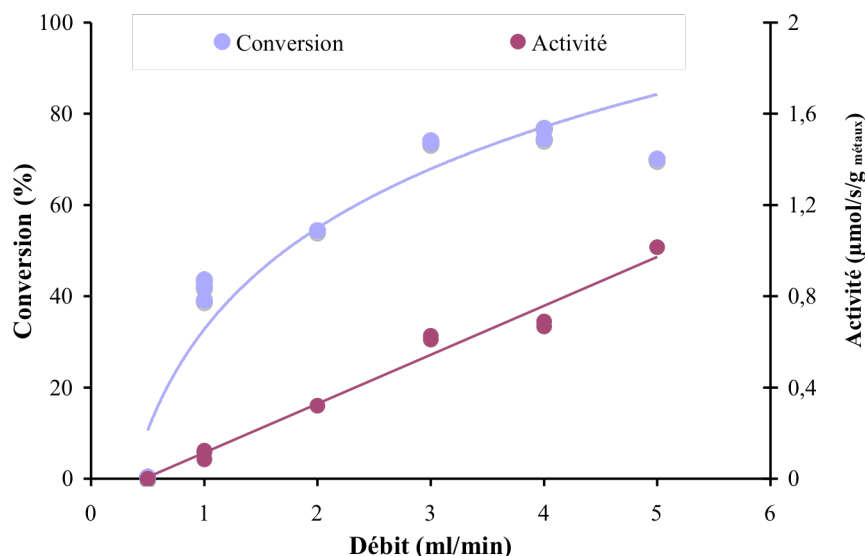


Figure 69: Variation de la conversion et de l'activité en fonction du débit transmembranaire avec une solution de 30 ppm de nitrates (soit 0,48 mmol/l) sous 1 bar d'hydrogène (soit 0,8 mmol/l).

Membrane: Al_2O_3 , $dp= 5nm$, $Pd/Cu= 1,15$.

Le réacteur membranaire montre une activité qui varie entre 0 et 1 $\mu\text{mol/s/g}$ métaux dans la gamme de débit étudiée. La sélectivité vers les nitrites est élevée (70%) tandis que celle des ammoniums varie entre 7 et 13 %.

Dittmeyer et ses collaborateurs (Dittmeyer 2004) ont été les seuls à étudier la configuration traversée du réacteur membranaire contacteur pour la réduction des nitrates. À notre connaissance, il n'y a pas d'autres études en RCM traversé. Ils ont trouvé une valeur d'activité, en termes de réduction des nitrates rapportée à la masse de métaux déposés, de l'ordre de 6 $\mu\text{mol/s/g}$. Dans notre cas, avec une membrane d'alumine à pores de 5 nm, l'activité obtenue est plus faible (1 $\mu\text{mol/s/g}$ à un débit de 5 ml/min). Toutefois, nous rappelons que nos valeurs d'activité sont probablement sous-estimées pour les raisons citées précédemment (gros amas de métaux dans les macropores), tandis que dans l'étude de Dittmeyer les métaux sont déposés à la surface de la membrane. Avec une membrane en TiO_2 à pores de 5 nm (40 mg de métaux déposés), qui permet de travailler à un débit plus élevé ($D = 25$ ml/min, 50 ppm de nitrates en solution initiale), nous avons obtenu des activités plus élevées, de l'ordre de 4 $\mu\text{mol/s/g}$.

1.4 Discussion

Chacun des réacteurs présente ses avantages et ses inconvénients pour la réduction des nitrates.

Nous avons résumé dans le tableau ci-dessous les caractéristiques de ces 3 réacteurs : RCA (réacteur conventionnel agité), RCM (réacteur membranaire), RMR (réacteur Mahoney-Robinson).

Tableau 28: Avantages et inconvénients des réacteurs: conventionnel agité, Mahoney-Robinson et membranaire contacteur.

	Avantages	Inconvénients
RCA	-Facile à mettre en œuvre	-Limitation diffusionnelle des réactifs vers le catalyseur -Séparation catalyseur-solution difficile
RMR	-Séparation catalyseur-solution facile -Élimination des problèmes de diffusion des réactifs	- Coût élevé du réacteur
RCM traversé	-Contrôle du temps de contact et de la sélectivité dans le cas de réactions successives -Pas de séparation catalyseur-solution	-Colmatage des membranes -Quantité d'hydrogène limitée à la solubilité de l'hydrogène dans l'eau

À cause des différences de concentrations initiales en nitrates, il semble difficile de comparer directement les activités des différents réacteurs. On peut cependant comparer les constantes de vitesse en supposant que la vitesse de la réaction suit la loi suivante $r = k * [NO_3^-] * [H_2]$.

Les conversions étant très différentes, la comparaison est assez difficile, mais le tableau ci-dessous montre un récapitulatif des performances (conversions, constantes de vitesse, sélectivités vers les produits de la réaction) obtenues dans les 3 réacteurs :

Tableau 29: Performances catalytiques des trois réacteurs : conventionnel agité, Mahoney-Robinson, et membranaire contacteur traversé.

	XNO ₃ ⁻ (%)	k (l ² /mol/s/g métaux)	Sel NO ₂ ⁻ (%)	Sel NH ₄ ⁺ (%)	Sel N ₂ (%)
RCM (en une seule passe)	70	2	61	14	25
RCA	28	0,3	45	5	50
RMR	27	0,7	0	14	85

Bien que le réacteur membranaire contacteur présente une conversion élevée en un seul passage (70%), les nitrates se sont convertis essentiellement en nitrites (60%).

Le réacteur conventionnel agité semble présenter des fortes limitations diffusionnelles des réactifs et produits étant donné la faible constante d'activité (0,3 l²/mol/s/g_{métaux}) ainsi que la forte sélectivité vers le produit intermédiaire (sélectivité vers les nitrites= 45%).

Le réacteur Mahoney-Robinson montre une constante de vitesse acceptable (0,7 l²/mol/s/g_{métaux}) avec une sélectivité nulle vers les nitrites. Il semble être un réacteur adéquat pour la réduction catalytique des nitrates.

2 Réduction totale des nitrates en RCM

Dans cette partie de ce chapitre, nous avons cherché à atteindre 100% de conversion des nitrates afin de déterminer les sélectivités finales en ammoniums et en nitrites.

Nous avons procédé de deux manières :

- 1- Plusieurs passages : la solution mère traverse en totalité le réacteur membranaire, la solution après passage est remise dans le réservoir pour retraverser le RCM.
- 2- Recirculation : la solution en sortie du réacteur membranaire est redirigée dans le réservoir de solution mère et mélangée à la solution n'ayant pas encore réagi.

2.1 Réaction en plusieurs passages

Cette expérience a été menée sur une membrane de TiO_2 qui permettait de travailler sous un fort débit transmembranaire grâce à sa forte perméance ($6 \mu\text{mol/s/Pa}$), par rapport à une membrane d'alumine de même diamètre de pores ($2 \mu\text{mol/s/Pa}$).

500 ml de la solution mère à 50 ppm est placée dans le réservoir sous 1 bar d'hydrogène, sous une agitation de 1000 rpm avec un débit transmembranaire de 25 ml/min provoquant une perte de charge dans la membrane de l'ordre de 7 bar. La membrane étudiée est une membrane dont le diamètre de pore de la couche mésoporeuse est de 5 nm.

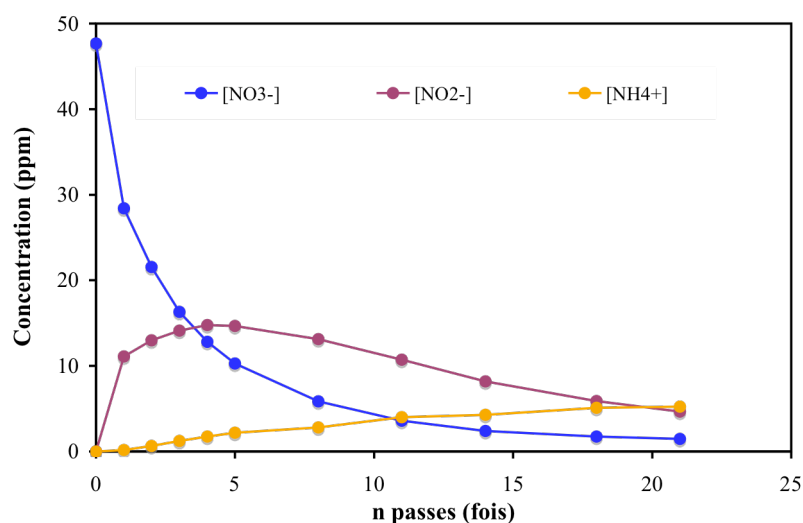


Figure 70: Evolution des concentrations des réactifs et des produits avec le nombre de passages dans le réacteur, sous un débit transmembranaire de 25 ml/min, $[\text{NO}_3^-]=50 \text{ ppm}$, $P_{\text{H}_2}=1 \text{ bar}$.

Membrane: TiO_2 , $d_p=5 \text{ nm}$, $\text{Pd/Cu}=2,5$

Le premier passage dure 20 minutes, puis les suivants diminuent d'une minute tous les 5 passages à cause du prélèvement de 5 ml pour l'analyse chromatographique.

L'activité pour le 1^{er} passage est de $3 \mu\text{mol/s/g}$ métaux. Nous remarquons qu'après 21 passages (5 heures), 97% des nitrates sont convertis. A ce moment, la sélectivité vers les nitrites atteint 14% (5 ppm en solution) et celle des ammoniums est de l'ordre de 40% (5 ppm en solution).

2.2 Recirculation

En recirculation, nous avons comparé plusieurs membranes à différents diamètres de pores : Al_2O_3 (5 et 10 nm), TiO_2 (5nm).

500 ml d'une solution mère de 50 ppm est placée dans le réservoir sous 1 bar d'hydrogène, sous une agitation de 1000 tpm. La comparaison se fait à un débit transmembranaire de 5 ml/min.

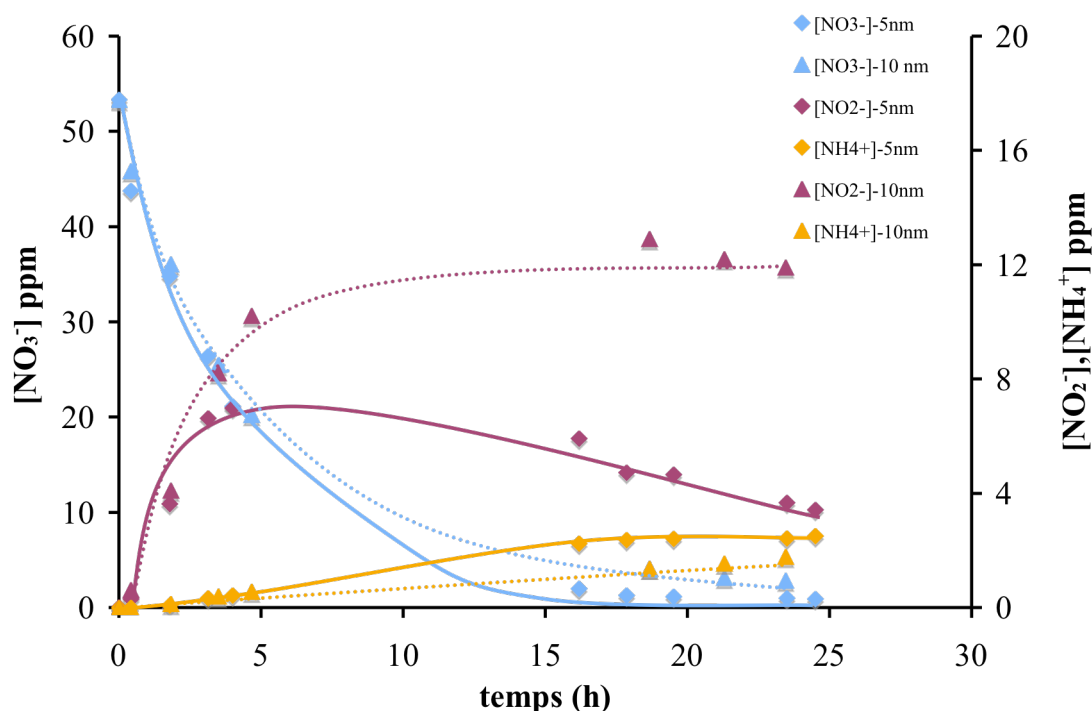


Figure 71: Evolution des concentrations en nitrates, nitrites et ammoniums avec le temps pour deux diamètres de pores avec une solution mère de 50 ppm en nitrates sous 1 bar d'hydrogène.

Membranes: Al_2O_3 , m métaux= 35 mg, Pd/Cu= 2,5.

D'après la figure ci-dessus, nous remarquons que les deux membranes présentent une vitesse initiale légèrement différente ($0,4 \mu\text{mol/s}$ pour 10 nm et $0,5 \mu\text{mol/s/g}_{\text{métaux}}$ pour 5 nm) mais la formation des nitrites est plus importante dans le cas de la membrane à pores de 10 nm, ce qui va conduire à une diminution de l'activité par rapport à celle de 5nm, puisque les nitrates et les nitrites vont entrer en compétition pour être réduits.

Dans la figure ci-dessous, nous présentons le suivi des concentrations des réactifs et produits en fonction du temps en utilisant une membrane d'oxyde de titane.

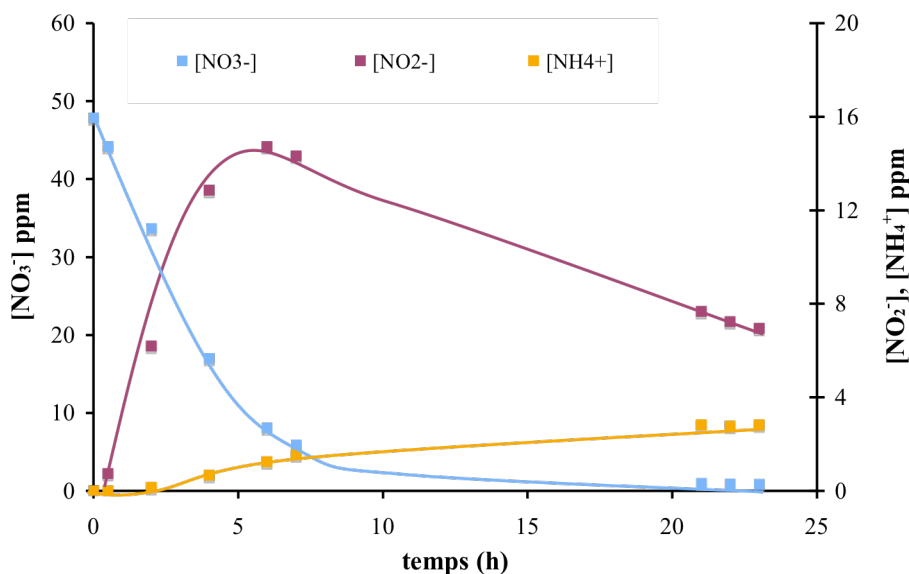


Figure 72: Evolution de la concentration des nitrates, des nitrites et des ammoniums avec le temps. $[NO_3^-] = 50 \text{ ppm}$, $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$. Membrane: TiO_2 , $dp = 5 \text{ nm}$, $Pd/Cu = 2,5$.

Pour le même diamètre de pores, l'oxyde de titane montre une vitesse initiale plus faible que celle de l'alumine ($0,5 \mu\text{mol/s}$ pour l'alumine et $0,15 \mu\text{mol/s}$ pour l'oxyde de titane).

La formation des nitrites est plus importante qu'avec l'utilisation du support d'alumine.

Pour comparer ces 3 expériences, le tableau ci-dessous présente les sélectivités vers les produits à trois degrés d'avancement de la réaction.

Tableau 30: Sélectivités vers les nitrites et les ammoniums obtenues à 30, 60 et 98% de conversion des nitrates avec 3 membranes. $[NO_3^-] = 50 \text{ ppm}$, $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$

	X $NO_3^- = 30\%$		X $NO_3^- = 60\%$		X $NO_3^- = 98\%$	
	Sel NO_2^-	Sel NH_4^+	Sel NO_2^-	Sel NH_4^+	Sel NO_2^-	Sel NH_4^+
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
$Al_2O_3 - 5 \text{ nm}$	26	1,5	29	4,5	9,5	16
$Al_2O_3 - 10 \text{ nm}$	32	2,5	41,5	6	22	13
$TiO_2 - 5 \text{ nm}$	59	3,5	56	7,5	21	20

D'après le tableau ci-dessus, on peut remarquer que la membrane d'oxyde de titane conduit à une formation de nitrites et d'ammoniums plus élevée que les membranes d'alumine, quelle que soit la conversion des nitrates.

3 Test avec eau réelle

Afin d'étudier l'influence de la présence des ions naturellement présents dans l'eau potable, nous avons comparé les performances de nos membranes, en recirculation, lorsque les nitrates sont dissous dans de l'eau déminéralisée ou dans une eau minérale (Vittel) de composition bien définie.

Tableau 31 : Composition ionique de l'eau minérale Vittel.

Éléments	concentration en mg/l
Calcium (Ca^{2+})	202
Magnésium (Mg^{2+})	43
Chlorures	8
Sodium (Na^+)	4,7
Potassium (K^+)	2
Sulfates (SO_4^{2-})	336
Bicarbonates (HCO_3^-)	402
Fluor	0,28

Dans la figure ci-dessous, nous présentons l'évolution des concentrations des réactifs et des produits en fonction du temps en mode recirculation.

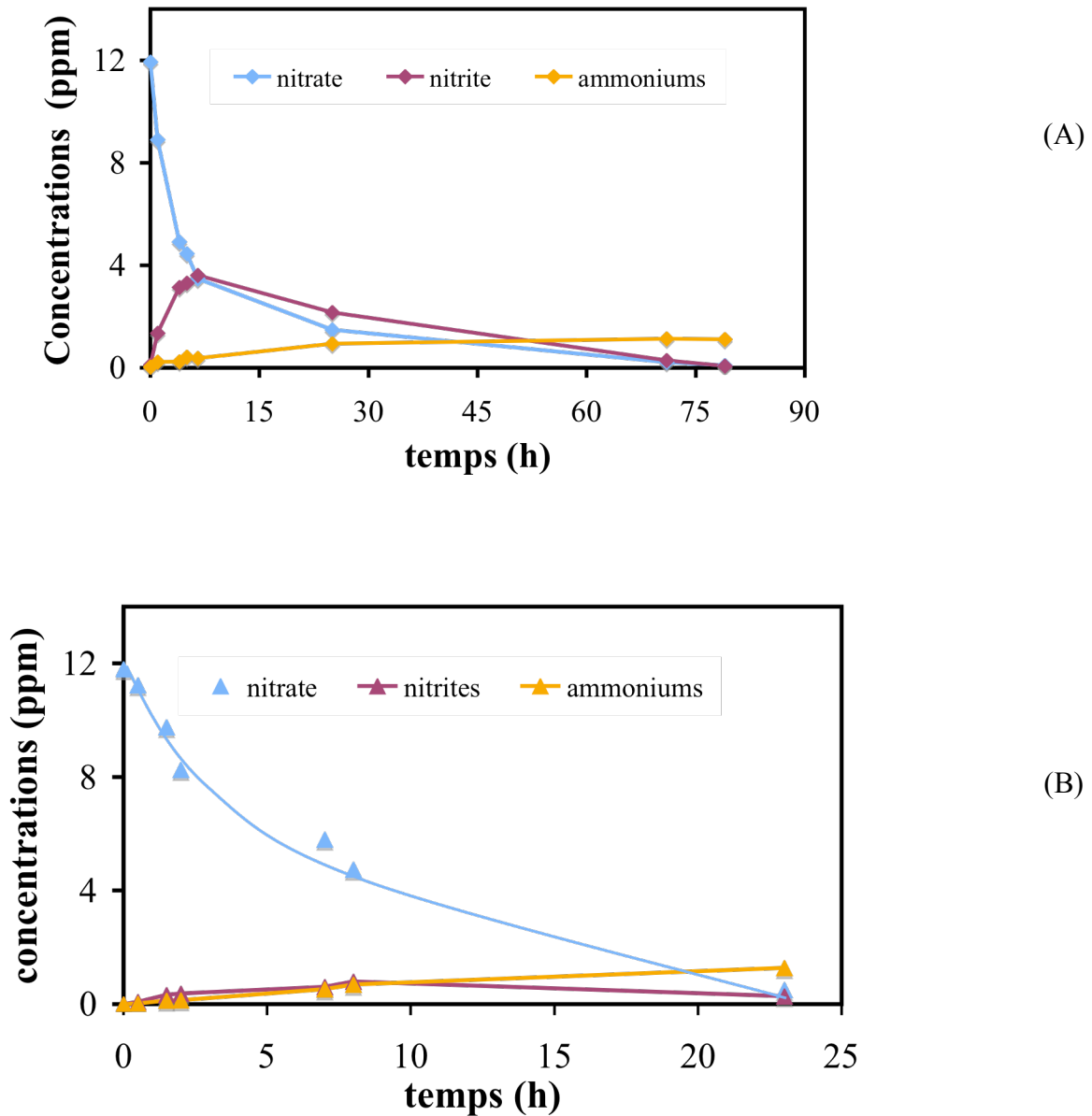


Figure 73: Evolution de la concentration des nitrates, nitrites et ammoniums avec le temps, avec une solution 10 ppm en nitrates préparée soit avec l'eau déminéralisée (A), soit avec l'eau VITTEL (B) sous une pression de 1 bar d'hydrogène.

D'après la Figure 73, l'allure de disparition des nitrates est différente dans les 2 cas. Nous remarquons que dans le cas de l'eau déminéralisée la concentration diminue rapidement au début (vitesse initiale $0,07 \mu\text{mol/s}$), puis plus lentement. Dans le cas d'eau VITTEL, la disparition des nitrates est moins rapide au départ (vitesse initiale $0,03 \mu\text{mol/s}$) mais reste plus stable et conduit plus rapidement à la conversion totale des nitrates (23 h, contre 75 h dans l'eau déminéralisée). L'autre différence importante est la très faible formation de nitrites en

présence d'eau de Vittel. Ceci peut être dû au fait que l'utilisation d'eau minérale inhibe la formation des nitrites, laissant la place aux nitrates pour s'adsorber et se réduire.

L'absence de nitrites peut être due à la présence d'ions bicarbonates (402 ppm) qui peuvent tamponner le milieu et conduire à une meilleure sélectivité. En effet, Dittmeyer et ses collaborateurs [84] ont montré que l'utilisation de CO₂ mélangé à l'hydrogène conduit à une diminution de pH, qui entraîne à son tour une amélioration de l'activité et des sélectivités (une sélectivité nulle en nitrites et une sélectivité plus faible en ammoniums par rapport à un pH= 6).

Nos résultats diffèrent de ceux obtenus par Pintar et ses collaborateurs [106] qui ont étudié la réduction des nitrates présents dans une eau du robinet et trouvé que l'activité diminue beaucoup et que la sélectivité vers les ions ammoniums augmente par rapport à la réduction des nitrates dans une eau déminéralisée. La composition de l'eau du robinet n'était pas précisée.

Il est à noter que notre expérience n'a pas été reproduite. Il conviendrait donc d'approfondir cette étude préliminaire afin de préciser l'effet des autres ions présents dans la solution sur l'activité.

4 Conclusion

Nous avons présenté et comparé dans ce chapitre les performances d'un même catalyseur dans différents réacteurs : conventionnel agité, Mahoney-Robinson et membranaire.

Le réacteur membranaire semble avoir la meilleure activité (1 $\mu\text{mol/s/g}$ métaux), mais la conversion se fait essentiellement en nitrites. Le réacteur Mahoney-Robinson présente une activité légèrement plus faible (0,7 $\mu\text{mol/s/g}$ métaux), mais avec une sélectivité nulle vers les nitrites.

Bien que le réacteur membranaire présente de fortes activités en termes de réduction des nitrates (3 $\mu\text{mol/s/g}$ métaux avec une membrane TiO₂ et un débit de 25 ml/min), à conversion complète le réacteur membranaire montre des sélectivités élevées en ammonium, qui peuvent parfois dépasser 40% (dans le cas de réduction de 50 ppm des nitrates en continu avec l'utilisation d'une membrane TiO₂ sous 1 bar d'hydrogène). On voit donc qu'il ne faut pas chercher à atteindre des activités très élevées, car elles se traduisent par une forte sélectivité vers les nitrites et les ammoniums. En ce sens, les performances du RCM traversé sont améliorées aux faibles débits transmembranaires.

Chapitre VII : Comparaison de la réduction des nitrates et essais préliminaires en eau réelle

Aucune configuration de réacteur ne permet d'éviter totalement la formation des ammoniums. Bien que des sélectivités assez faibles vers NH_4^+ puissent dans certains cas être obtenues, à conversion totale des nitrates on obtient toujours plus que 0,5 mg/l de NH_4^+ , qui représente la norme pour l'eau potable. Il apparaît donc qu'améliorer les performances par l'ingénierie de la réaction ne suffise pas, mais nécessite également d'améliorer la formulation des catalyseurs de réduction des nitrates.

L'utilisation d'une eau minérale pour la préparation de la solution des nitrates a montré des faibles sélectivités en nitrites, pouvant être dues à la présence d'ions bicarbonates qui jouent le rôle d'un tampon. Cette hypothèse nécessite néanmoins d'autres études afin d'identifier quels ions interagissent avec le catalyseur.

Conclusion générale

Notre revue bibliographique a montré que différentes techniques existent pour l'élimination des nitrates des eaux potables. Certaines techniques sont commercialisées malgré des inconvénients, telles que l'osmose inverse, l'électrodialyse et les procédés biologiques.

En 1989, Vorlop et ses collaborateurs ont montré que la réduction catalytique des nitrates par l'hydrogène semblait représenter une approche prometteuse pour l'élimination des nitrates. Or cette technique est toujours étudiée à l'échelle laboratoire, et malgré des études à l'échelle pilote, n'a pas débouché sur des procédés commerciaux, en raison de certaines difficultés : la sélectivité vers l'azote insuffisante, la séparation catalyseur-liquide, le coût du réacteur, la sécurité des opérations...

Dans ce travail, nous avons préparé et caractérisé différents types de catalyseurs pour la réduction des nitrates : poudre et membrane.

Dans le cas des poudres, nous avons préparé des catalyseurs Pd-Cu/TiO₂ à des teneurs différentes en métaux. Ces catalyseurs ont été testés en réacteur conventionnel agité et ont montré des activités élevées. Des essais de réaction photocatalytique ont montré que l'irradiation UV augmente l'activité catalytique, mais à condition d'utiliser l'acide formique comme agent sacrificiel afin d'éviter la recombinaison électron et trous. Cependant l'utilisation de tels agents sacrificiels est assez dangereuse pour la santé humaine, il est évident qu'elle ne doit pas être présente dans l'eau potable destinée à consommation humaine. C'est pourquoi la réduction photocatalytique ne pourra se développer qu'à condition de prouver son efficacité en présence d'agents sacrificiels non toxiques, comme l'éthanol ou l'acide acétique.

Dans le cas des membranes, le dépôt des métaux a été réalisé par « évaporation-cristallisation » permettant de déposer le catalyseur principalement dans la couche mésoporeuse de la membrane asymétrique. Bien qu'une partie des métaux se dépose dans les

couches intermédiaires et sur le côté externe du tube, nous avons mis en évidence une forte densité de métaux dans les premiers microns incluant la couche mésoporeuse.

Ces membranes ont été testées dans un réacteur contacteur membranaire (RCM) sous deux configurations : interfaciale et traversée.

En RCM interfacial, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur l'activité catalytique. Il a été montré que l'augmentation de la pression différentielle entre les deux compartiments liquide et gaz permet d'augmenter l'activité. Cette augmentation est probablement due à une synergie de deux effets: l'augmentation de la quantité d'hydrogène dissout et le déplacement de l'interface vers la couche active.

Des problèmes de diffusion de l'hydrogène peuvent apparaître dans le cas des faibles pressions trans-membranaires, à cause des chemins diffusionnels longs de l'hydrogène vers la couche active.

Le diamètre de pores montre une influence sur l'activité, qui augmente lorsque le diamètre de pores augmente, ce qui pourrait être dû à une amélioration de la diffusion des nitrates quand la taille des mésopores augmente.

En RCM traversé, un phénomène de polarisation de concentration est responsable de la tendance inattendue d'augmentation de la conversion quand le débit transmembranaire augmente. Ce phénomène, bien identifié dans le cas des membranes de nanofiltration, se traduit par une accumulation des nitrates dans la couche mésoporeuse où se concentre le catalyseur, qui conduit à de fortes activités.

La composition du catalyseur influe directement sur la conversion et les sélectivités vers les produits. Un catalyseur moins chargé en cuivre conduit à une conversion plus faible, une sélectivité vers les nitrites plus faible et une sélectivité plus forte vers les ions ammoniums.

La comparaison des configurations interfaciale et traversée montre une activité supérieure dans le cas du RCM traversé (1 $\mu\text{mol/s/g}$ pour le traitement de 30 ppm en nitrates sous 5 bar d'hydrogène). La configuration interfaciale du RCM avait montré une activité maximale de 0,4 $\mu\text{mol/s/g}$. Nous attribuons ces fortes activités à la polarisation de concentration, qui est due à la différence de diffusivité des nitrates entre le compartiment interne et la couche mésoporeuse.

Malgré des activités élevées, le RCM traversé souffre de la désactivation de la membrane catalytique et de problèmes de bouchages des membranes lors d'une utilisation prolongée. À l'inverse, le RCM interfacial semble être un dispositif plus facile à manipuler sur le plan technique.

Perspectives:

Avec les catalyseurs Pd-Cu utilisés dans cette étude, aucune des configurations de réacteur testées ne permet d'obtenir la conversion totale des nitrates en formant une quantité d'ions ammonium suffisamment basse pour respecter les normes européennes. Il apparaît donc que le procédé ne sera amélioré que par un traitement ultérieur de l'eau pour éliminer les ammoniums, ou en améliorant la formulation des catalyseurs de façon à limiter leur formation.

Les premiers tests effectués sur eau réelle ont montré que les ions présents dans les eaux réelles influencent fortement l'activité et la sélectivité de la réduction des nitrates. Il conviendra d'identifier quels ions interagissent avec le catalyseur et de quelle manière ils modifient l'activité.

Le phénomène de polarisation de concentration mis en évidence en RCM traversé avec les membranes à petits pores, et l'augmentation de l'activité catalytique qui en résulte, offrent des perspectives très intéressantes pour le traitement de l'eau, en particulier pour l'élimination de traces d'autres polluants. Les membranes catalytiques mésoporeuses semblent capables de simultanément concentrer et éliminer des composés présents à de faibles concentrations dans l'eau. On peut ainsi envisager d'effectuer simultanément la réduction des nitrates et l'hydrodéchloration de composés halogénés de type pesticides, ou des réactions d'oxydation totale de polluants peu solubles dans l'eau, présents à l'état de traces.

Liste bibliographique

1. *Les pollutions de l'eau d'origine agricole*. Ministère de l'écologie et du développement durable.
2. S. Goudot and J. Tap, *les nitrates*. IUP biotechnologique et bio-industrie spécialité sécurité alimentaire et contrôle qualité. **mémoire bibliographique**.
3. http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/degradation/07_pollution.htm.
4. M.-O. Ratel, *Elimination des nitrates des eaux potables*. ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales, www.fndae.fr/documentation/PDF/fndaehs04bis.PDF.
5. S. Miachon and J. A. Dalmon, *Catalysis in membrane reactors: what about the catalyst*. Topics in Catalysis, 2004. **29**(1-2): p. 59-65.
6. V. Perez, S. Miachon, J.-A. Dalmon, R. Bredesen, G. Pettersen, H. Ræder and C. Simon, *Preparation and Characterisation of a Pt/Ceramic Catalytic Membrane*. Separation & Purification Technology 2001. **25**: p. 33-38.
7. J. Peureux, M. Torres, H. Mozzanega, A. Giroir-Fendler and J. A. Dalmon, *Nitrobenzene liquid-phase hydrogenation in a membrane reactor*. Catalysis Today, 1995. **25**(3-4): p. 409-415.
8. H. Ræder, R. Bredesen, G. Crehan, S. Miachon, J.-A. Dalmon, A. Pintar, J. Levec and E. G. Torp, *A wet air oxidation process using a catalytic membrane contactor*. Separation Science & Technology, 2003. **32**((1-3)): p. 349-355.
9. D. Uzio, S. Miachon and J.-A. Dalmon, *Controlled Pt deposition in membrane mesoporous top layers*. Catalysis Today, 2003. **82**(1-4): p. 67-74.

10. B. O. Mansell and E. D. Schroeder, *Biological denitrification in a continuous flow membrane reactor*. *Water Research*, 1999. **33**(8): p. 1845-1850.
11. Y.-S. Kim, K. Nakano, T.-J. Lee, S. Kanchanatawee and M. Matsumura, *On-site nitrate removal of groundwater by an immobilized psychrophilic denitrifier using soluble starch as a carbon source*. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2002. **93**(3): p. 303-308.
12. I. G. Casella and M. Gatta, *Electrochemical reduction of NO₃⁻ and NO₂⁻ on a composite copper thallium electrode in alkaline solutions*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004. **568**: p. 183-188.
13. A. C. A. de Vooy, R. A. van Santen and J. A. R. van Veen, *Electrocatalytic reduction of NO₃⁻ on palladium/copper electrodes*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000. **154**(1-2): p. 203-215.
14. I. Katsounaros, D. Ipsakis, C. Polatides and G. Kyriacou, *Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen on tin cathode at very high cathodic potentials*. *Electrochimica Acta*, 2006. **52**(3): p. 1329-1338.
15. I. Katsounaros and G. Kyriacou, *Influence of the concentration and the nature of the supporting electrolyte on the electrochemical reduction of nitrate on tin cathode*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(23): p. 6412-6420.
16. T. Y. Safonova and O. A. Petrii, *Effect of inorganic cations on the electroreduction of nitrate anions on PtPt electrodes in sulfuric acid solutions*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998. **448**(2): p. 211-216.
17. K. Shimazu, T. Kawaguchi and K. Tada, *Preparation of binary metal electrocatalysts by self-assembly of precursor ionic species on gold and reduction of nitrate ions*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002. **529**(1): p. 20-27.
18. K. Tada, T. Kawaguchi and K. Shimazu, *High electrocatalytic performance of Pd/Sn/Au electrodes for nitrate reduction*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004. **572**(1): p. 93-99.

19. K. Tada and K. Shimazu, *Kinetic studies of reduction of nitrate ions at Sn-modified Pt electrodes using a quartz crystal microbalance*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **577**(2): p. 303-309.
20. J. F. E. Gootzen, P. G. J. M. Peeters, J. M. B. Dukers, L. Lefferts, W. Visscher and J. A. R. van Veen, *The electrocatalytic reduction of NO₃⁻ on Pt, Pd and Pt + Pd electrodes activated with Ge*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997. **434**(1-2): p. 171-183.
21. A. Maurel, *Osmose inverse et ultrafiltration, considérations théoriques*. Techniques de l'ingénieur. **J 2 790**: p. 1-19.
22. A. H. Bannoud, *Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration*. Desalination, 2001. **137**(1-3): p. 133-139.
23. N. B. Frarès, S. Taha and G. Dorange, *Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration*. Desalination, 2005. **185**(1-3): p. 245-253.
24. F. Garcia, D. Ciceron, A. Saboni and S. Alexandrova, *Nitrate ions elimination from drinking water by nanofiltration: Membrane choice*. Separation and Purification Technology, 2006. **52**(1): p. 196-200.
25. L. Paugam, S. Taha, J. Cabon and G. Dorange, *Elimination of nitrate ions in drinking waters by nanofiltration*. Desalination, 2003. **152**(1-3): p. 271-274.
26. L. Paugam, S. Taha, G. Dorange, P. Jaouen and F. Quémèneur, *Mechanism of nitrate ions transfer in nanofiltration depending on pressure, pH, concentration and medium composition*. Journal of Membrane Science, 2004. **231**(1-2): p. 37-46.
27. A. Santafé-Moros, J. M. Gozálviz-Zafrilla and J. Lora-García, *Performance of commercial nanofiltration membranes in the removal of nitrate ions*. Desalination, 2005. **185**(1-3): p. 281-287.
28. D.-X. Wang, M. Su, Z.-Y. Yu, X.-L. Wang, M. Ando and T. Shintani, *Separation performance of a nanofiltration membrane influenced by species and concentration of ions*. Desalination, 2005. **175**(2): p. 219-225.

29. *Traitement des nitrates pour la production d'eau potable*. Syndicat Interdépartemental de l'Eau Seine Aval, 2004. <http://www.sidesa.fr/html/fiches-techniques-juridiques.html>.
30. J.-M. Berland and C. Juery, *les procédés membranaires pour le traitement de l'eau*. ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales, http://www.fndae.fr/documentation/numero_14.htm, 2002.
31. C. Charcosset, *Procédés membranaires à application pharmaceutique et biotechnologique*. ITBM-RBM, 2006. **27**(1): p. 1-7.
32. V. M. Gryaznov, V. I. Vedernikov and S. G. Gul'yanova, *Participation of oxygen diffused through silver membraneous catalyst in heterogeneous oxidation*. Kinetika i kataliz, 1986. **27**: p. 142-146
33. K. Wu, S. Xie, G. S. Jiang, W. Liu and C. S. Chen, *Oxygen permeation through (Bi₂O₃)_{0.74}(SrO)_{0.26}-Ag (40% v/o) composite*. Journal of Membrane Science, 2001. **188**(2): p. 189-193.
34. Novelect, *Les applications innovantes des techniques membranaires dans l'industrie*. Les guides de l'innovation.
35. J. A. Dalmon, *Membrane reactors*. Handbook of Heterogeneous Catalysis, 1997. **9**(3): p. 1387-1398.
36. T. Matsuda, I. Koike, N. Kubo and E. Kikuchi, *Dehydrogenation of isobutane to isobutene in a palladium membrane reactor*. Applied Catalysis A: General, 1993. **96**(1): p. 3-13.
37. A. Pantazidis, J. A. Dalmon and C. Mirodatos, *Oxidative dehydrogenation of propane on catalytic membrane reactors*. Catalysis Today, 1995. **25**(3-4): p. 403-408.
38. S. Mota, S. Miachon, J. C. Volta and J. A. Dalmon, *Membrane reactor for selective oxidation of butane to maleic anhydride*. Catalysis Today, 2001. **67**(1-3): p. 169-176.
39. A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite and R. Di Felice, *Polymeric and ceramic membranes in three-phase catalytic membrane reactors for the hydrogenation of methylenecyclohexane*. Desalination, 2002. **144**(1-3): p. 411-416.

40. P. Cini and M. P. Harold, *Experimental study of the tubular multiphase catalyst*. *AiCHE Journal*, 1991. **37**(7): p. 997-1008.
41. O. Monticelli, A. Bezzi, A. Bottino, G. Capanelli and A. Servida. *Optimisation of Catalytic Membrane reactor Systems*. in *Proc. 4th. Int.* 1997. Oslo, Norway.
42. X. L. Pan, B. J. Liu, G. X. Xiong, S. S. Sheng, J. Liu and W. S. Yang, *Exploration of cinnamaldehyde hydrogenation in Co-Pt/ γ -Al₂O₃ catalytic membrane reactors*. *Catalysis letters*, 2000. **66**(3): p. 125-128.
43. M. Torres, J. Sanchez, J. A. Dalmon, B. Bernauer and J. Lieto, *Modeling and simulation of a three-phase catalytic membrane reactor for nitrobenzene hydrogenation*. *industrial & engineering chemistry research* 1994. **33**(10): p. 2421-2425.
44. M. Vospernik, A. Pintar, G. Bercic and J. Levec, *Mass transfer studies in gas-liquid-solid membrane contactors*. *Catalysis Today*, 2003. **79-80**: p. 169-179.
45. F. Frusteri, A. Parmaliana, N. M. Ostrovskii, A. Iannibello and N. Giordano, *Selective oxidation of ethylene over carbon-supported Pd and Pt catalytic membranes*. *Catalysis Letters*, 1997. **46**(1-2): p. 57-62.
46. E. E. Iojoiu, J. C. Walmsley, H. Raeder, S. Miachon and J.-A. Dalmon, *Catalytic membrane structure influence on the pressure effects in an interfacial contactor catalytic membrane reactor applied to wet air oxidation*. *Catalysis Today*, 2005. **104**(2-4): p. 329-335.
47. S. Miachon, V. Perez, G. Crehan, E. Torp, H. R eder, R. Bredesen and J. A. Dalmon, *Comparison of a contactor catalytic membrane reactor with a conventional reactor: example of wet air oxidation*. *Catalysis Today*, 2003. **82**(1-4): p. 75-81.
48. O. M. Ilinich, F. P. Cuperus, R. W. van Gemert, E. N. Gribov and L. V. Nosova, *Catalytic membrane in denitrification of water: a means to facilitate intraporous diffusion of reactants*. *Separation and Purification Technology*, 2000. **21**(1-2): p. 55-60.

49. O. M. Ilinich, E. N. Gribov and P. A. Simonov, *Water denitrification over catalytic membranes: hydrogen spillover and catalytic activity of macroporous membranes loaded with Pd and Cu*. *Catalysis Today*, 2003. **82**: p. 49–56.
50. O. M. Ilinitch, L. V. Nosova, V. V. Gorodetskii, V. P. Ivanov, S. N. Trukhan, E. N. Gribov, S. V. Bogdanov and F. P. Cuperus, *Catalytic reduction of nitrate and nitrite ions by hydrogen: investigation of the reaction mechanism over Pd and Pd – Cu catalysts*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000. **158**: p. 237-249.
51. O. M. Ilinitch, F. Petrus Cuperus, L. V. Nosova and E. N. Gribov, *Catalytic membrane in reduction of aqueous nitrates: operational principles and catalytic performance*. *Catalysis Today*, 2000. **56**: p. 137-145.
52. K. Lüdtkke, K.-V. Peinemann, v. Kasche and R.-D. Behling, *Nitrate removal of drinking water by means of catalytically active membranes*. *Journal of Membrane Science*, 1998. **151**: p. 3-11.
53. M. Reif and R. Dittmeyer, *Porous, catalytically active ceramic membranes for gas–liquid reactions: a comparison between catalytic diffuser and forced through flow concept*. *Catalysis Today*, 2003. **82**: p. 3-14.
54. A. Schmidt, R. Haidar and R. Schomöcker, *Selectivity of partial hydrogenation reactions performed in a pore-through-flow catalytic membrane reactor*. *Catalysis Today*, 2005. **104**(2-4): p. 305-312.
55. Zhou, H. Ye and R. SchomfCker, *Selective Hydrogenation of 1,5-Cyclo-octadiene over Porous Pd/[alpha]-Al₂O₃ Active Membrane*. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007. **28**(8): p. 715-719.
56. A. Kapoor and T. Viraraghavan, *Nitrate Removal from Drinking Water—Review*. *J. Envir. Engrg*, 1998. **124**(9): p. 903.
57. Y. Matatov-Meytal, V. Barelko, I. Yuranov and M. Sheintuch, *Cloth catalysts in water denitrification: I. Pd on glass fibers*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000. **27**(2): p. 127-135.

58. T. Tacke and K.-D. Vorlop, *First steps on the way to the metal-catalysed and nitrite removal of drinking water*. Dechema Biotechnology Conferences, 1989. **3**: p. 1007-1010.
59. U. Prüsse and K.-D. Vorlop, *Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001. **173**: p. 313–328.
60. F. Deganello, L. F. Liotta, A. Macaluso, A. M. Venezia and G. Deganello, *Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd–Cu catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2000. **24**: p. 265-273.
61. A. Pintar, J. Batista, J. Levee and T. Kajiuchi, *Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions* Applied Catalysis B: Environmental 1996. **11**: p. 81-98
62. I. Mikami, Y. Sakamoto, Y. Yoshinaga and T. Okuhara, *Kinetic and adsorption studies on the hydrogenation of nitrate and nitrite in water using Pd-Cu on active carbon support* Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **44**: p. 79–86
63. Mikami , Kitayama and Okuhara, *Hydrogenations of nitrate and nitrite in water over Pt-promoted Ni catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2006. **297**: p. 24–30.
64. S. D. Ebbesen, B. L. Mojet and L. Lefferts, *In situ ATR-IR study of nitrite hydrogenation over Pd/Al₂O₃*. Journal of Catalysis, 2008. **256**(1): p. 15-23.
65. S. Hörold, K.-D. Vorlop, T. Tacke and M. Sell, *Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water*. Catalysis Today, 1993. **17**: p. 21-30.
66. K.-D. Vorlop and U. Prüsse, *Environmental Catalysis*. Catalytic Science Series, ed. J. F.J.J.G and R.A. van Santen. Vol. 1. 1999: Imperial College Press. 195-218.
67. U. Prüsse, M. Hahnlein, J. r. Daum and K.-D. Vorlop, *Improving the catalytic nitrate reduction*. Catalysis Today, 2000. **55**: p. 79–90

68. G. Centi and S. Perathoner, *Remediation of water contamination using catalytic technologies*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **41**(1-2): p. 15-29.
69. R. Dittmeyer, K. Svajda and M. Reif *A review of catalytic membrane layers for gas/liquid reactions* Topics in Catalysis, 2004. **29**(Nos. 1–2).
70. A. J. Lecloux, *Chemical, biological and physical constrains in catalytic reduction processes for purification of drinking water*. Catalysis Today, 1999. **53**(1): p. 23-34.
71. A. Garron and F. Epron, *Use of formic acid as reducing agent for application in catalytic reduction of nitrate in water*. Water Research, 2005. **39**(13): p. 3073-3081.
72. M. P. Maia, M. r. A. Rodrigues and F. B. Passos, *Nitrate catalytic reduction in water using niobia supported palladium–copper catalysts*. Catalysis Today, 2007.
73. F. Gauthard, F. Epron and J. Barbier, *Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition*. Journal of Catalysis, 2003. **220**: p. 182-191.
74. A. E. Palomares , J. G. Prato , F. Márquez and A. Corma, *Denitrification of natural water on supported Pd/Cu catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **41**: p. 3-13.
75. W. Gao, R. Jin, J. Chen, X. Guan, H. Zeng, F. Zhang and N. Guan, *Titania-supported bimetallic catalysts for photocatalytic reduction of nitrate*. Catalysis Today, 2004. **90**: p. 331-336.
76. N. Barrabés, J. Just , A. Dafinov , F. Medina , J. L. G. Fierro , J. E. Sueiras , P. Salagre and Y. Cesteros, *Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor*
The effect of copper nanoparticles Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **62**: p. 77–85.
77. Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami and T. Okuhara, *Hydrogenation of Nitrate in Water to Nitrogen over Pd-Cu Supported on Active Carbon*. Journal of Catalysis, 2002. **207**(1): p. 37-45.

78. F. Zhang, S. Miao, Y. Yang, X. Zhang, J. Chen and N. Guan, *Size-Dependent Hydrogenation Selectivity of Nitrate on Pd-Cu/TiO₂ Catalysts*. J. Phys. Chem. C, 2008. **112**: p. 7665–7671
79. K. D. Vorlop and U. Prüsse, *Catalytical removing nitrate from water*. Environmental Catalysis, 1999. **1**.
80. K. Daub, G. Emig, M.-J. Chollier, M. Callant and R. Dittmeyer, *Studies on the Use of Catalytic Membranes for Reduction of Nitrate in Drinking Water* Chemical Engineering Science, 1999. **54**: p. 1577-1582
81. E. E. Iojoiu, E. Landrison, H. Raeder, E. G. Torp, S. Miachon and J.-A. Dalmon, *The "Watercatox" process: Wet air oxidation of industrial effluents in a catalytic membrane reactor: First report on contactor CMR up-scaling to pilot unit*. Catalysis Today, 2006. **118**(1-2): p. 246-252.
82. M. Vospernik, A. Pintar, G. Bercic, J. Levec, J. Walmsley, H. RËder, I. Eduard Emil, M. Sylvain and D. Jean-Alain, *Performance of catalytic membrane reactor in multiphase reactions*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**(22-23): p. 5363-5372.
83. G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modafferri, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella and M. Tomaselli, *Use of palladium based catalysts in the hydrogenation of nitrates in drinking water: from powders to membranes*. Catalysis Today, 2000. **55**: p. 139-149.
84. R. Dittmeyer, V. Ho□llein and K. Daub, *Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001. **173**: p. 135–184.
85. K. Daub , V. K. Wunder and R. Dittmeyer, *CVD preparation of catalytic membranes for reduction of nitrates in water*. Catalysis Today, 2001. **67**: p. 257–272.
86. J.-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications*. Topics in Catalysis, 2005. **34**: p. 49-65.
87. K. T. Ranjit and Viswanathan, *Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions over doped TiO₂ catalysts*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997. **107**: p. 215-220.

88. K. T. Ranjit, T. K. Varadarajan and Viswanathan, *Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions on Ru/TiO₂ catalysts to ammonia* Journal of Photochemistry. and Photobiology A: Chemistry, 1995. **89**: p. 67-68.
89. F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, W. Gao, L. Li and N. Guan, *High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters.* Journal of Catalysis, 2005. **232**: p. 424-431.
90. Y. Li and F. Wasgestian, *Photocatalytic reduction of nitrate ions on TiO₂ by oxalic acid.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1998. **112**: p. 255-259.
91. P. Glatzel and U. Bergmann, *High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes--electronic and structural information.* Coordination Chemistry Reviews, 2005. **249**(1-2): p. 65-95.
92. B. Ravel and M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for x-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT.* Journal of Synchrotron Radiation, 2005. **12**: p. 537-541.
93. W. Gao, N. Guan, J. Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zeng, Z. Liu and F. Zhang, *Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water* Applied Catalysis B: Environmental 2003. **46**: p. 341-351.
94. J. Daum and K.-D. Vorlop, *Kinetic investigation of the catalytic nitrate reduction: Construction of the test reactor system.* Chem. Eng. Technol., 1999. **22**(3): p. 199-202.
95. J. Sà and J. A. Anderson, *FTIR study of aqueous nitrate reduction over Pd/TiO₂.* Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **77**(3-4): p. 409-417.
96. L. PING, D. JIAN and N. TOSHIMA, *SURFACE-ENHANCED RAMAN SCATTERING OF A CU/PD ALLOY COLLOID PROTECTED BY POLY(N-VINYL-2-PYRROLIDONE)* Langmuir, 1999. **15**: p. 7980-7992.
97. J. Batista, A. Pintar, J. P. Gomilsek, A. Kodre and F. Bornette, *On the structural characteristics of [gamma]-alumina-supported Pd-Cu bimetallic catalysts.* Applied Catalysis A: General, 2001. **217**(1-2): p. 55-68.

98. J. J. Rehr and R. C. Albers, *Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure*. Reviews of Modern Physics, 2000. **72**: p. 621-654.
99. J. Sà and H. Vinek, *Catalytic hydrogenation of nitrates in water over a bimetallic catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **57**: p. 247-256.
100. J. S. Baker and L. Y. Dudley, *Biofouling in membrane systems -- A review*. Desalination, 1998. **118**(1-3): p. 81-89.
101. V. Geraldes and M. D. Afonso, *Prediction of the concentration polarization in the nanofiltration/reverse osmosis of dilute multi-ionic solutions*. Journal of Membrane Science, 2007. **300**(1-2): p. 20-27.
102. L.-M. Sun and F. Meunier *Adsorption Aspects théoriques*. Techniques de l'ingénieur. **J 2 730**: p. 1-16.
103. H. Brenner and L. J. Gaydos, *The constrained brownian movement of spherical particles in cylindrical pores of comparable radius : Models of the diffusive and convective transport of solute molecules in membranes and porous media*. Journal of Colloid and Interface Science, 1977. **58**(2): p. 312-356.
104. J. R. Pappenheimer, E. M. Renkin and L. M. Borrero, *Filtration, diffusion and molecular sieving through peripheral capillary membranes*. Am. J. Physiol., 1951. **167**: p. 13-46.
105. C. L. Constantinou, C. N. Costa and A. M. Efstathiou, *The remarkable effect of oxygen on the N₂ selectivity of water catalytic denitrification by hydrogen*. Environmental science & technology, 2007. **41**: p. 950-956.
106. A. Pintar and J. Batista, *Catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions in fixed-bed reactors*. Catalysis Today, 1999. **53**(1): p. 35-50.