



**HAL**  
open science

# Oxydation des composés organiques volatils en présence de catalyseurs Au et/ou Pd déposé sur TiO nanostructuré dopé

Tarek Barakat

► **To cite this version:**

Tarek Barakat. Oxydation des composés organiques volatils en présence de catalyseurs Au et/ou Pd déposé sur TiO nanostructuré dopé. Autre. Université du Littoral Côte d'Opale, 2012. Français. NNT: 2012DUNK0331 . tel-00916578

**HAL Id: tel-00916578**

**<https://theses.hal.science/tel-00916578v1>**

Submitted on 10 Dec 2013

**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 :

**UNIVERSITÉ DU LITTORAL - CÔTE D'OPALE**

**THÈSE DE DOCTORAT**

présentée et soutenue publiquement par

**Tarek BARAKAT**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN CHIMIE**

**« Oxydation des COVs en présence de catalyseurs Au et/ou  
Pd déposés sur TiO<sub>2</sub> nanostructuré dopé »**

Directeurs de thèse :

Pr. Stéphane. SIFFERT et Dr. Renaud COUSIN

Soutenue le 31 octobre 2012 devant la commission d'examen

Membres du Jury :

Pr. Ing. B.-L. Su	Rapporteur
Assoc. Pr. V. Idakiev	Rapporteur
Pr. G. DeWeireld	Examineur
Pr. J.-F. Lamonier	Examineur
Pr. S. Siffert	Examineur
Dr. R. Cousin	Examineur



## Table des matières

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre 1</b> .....	<b>5</b>
1 Les Composés Organiques Volatils (COV).....	8
1.1 Définition .....	8
1.2 Origine des émissions de COVs.....	8
1.3 Principaux effets des COV.....	10
1.3.1 Effets directs .....	10
1.3.2 Effets indirects sur l'environnement et la santé.....	11
1.4 Techniques d'abattement des émissions de COVs.....	12
1.4.1 Réduction à la source.....	12
1.4.2 Traitement des effluents .....	13
1.4.2.1 Procédés récupératifs .....	13
1.4.2.2 Procédés destructifs .....	14
2 Traitement catalytique des COVs .....	15
2.1 Les supports catalytiques poreux .....	15
2.2 La phase active constituée de métaux nobles.....	17
2.2.1 Apport catalytique du Palladium .....	17
2.2.2 Apport catalytique de l'or.....	19
2.2.3 Intérêt de la conception de catalyseurs bimétalliques.....	21
2.3 Mécanismes d'oxydation des COVs .....	21
3 Partie expérimentale.....	23
3.1 Méthodes de préparation des catalyseurs.....	23
2.2.1 Les catalyseurs à base de palladium .....	23
2.2.2 Les catalyseurs à base d'or .....	24
3.1.2.1 Imprégnation.....	24
3.1.2.2 Co-précipitation .....	25
3.1.2.3 Dépôt-précipitation.....	25
3.2 Méthodes de caractérisation des catalyseurs à base de Pd et/ou Au.....	26
3.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	26

## Table des matières

---

3.2.2	Diffraction des Rayons X (DRX) .....	26
3.2.3	Mesure de la surface spécifique par la méthode BET .....	27
3.2.4	Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrie (ATD-ATG) .....	28
3.2.5	Réduction en Température Programmée et Chimisorption d'hydrogène .....	28
3.2.5.1	Réduction en Température Programmée (RTP) .....	29
3.2.5.2	Chimisorption d'hydrogène (mesure de la dispersion et de la taille des particules de palladium) .....	30
3.2.6	Analyse élémentaire.....	31
3.2.7	Spectroscopie UV-Visible .....	32
3.3	Test d'oxydation des composés organiques volatils (COVs) .....	32
3.3.1	Préparation du mélange COV + air .....	33
3.3.2	La réaction catalytique.....	34
3.3.3	L'analyse des gaz.....	34
3.3.4	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	38
3.3.5	Spectrométrie de masse .....	40
	Références bibliographiques .....	42
	<b>Chapitre 2.....</b>	<b>46</b>
1	Introduction.....	48
2	Synthèses et caractérisations structurales des supports TiO <sub>2</sub> macro-mésoporeux dopés.....	49
2.1	Préparation des supports dopés par des oxydes métalliques du groupe Vb.....	49
2.2	Préparation des supports dopés par des oxydes métalliques Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> .....	49
2.3	Caractérisation structurale des supports.....	50
2.3.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	50
2.3.2	Diffraction des Rayons X (DRX) .....	52
2.3.3	UV-Visible en Réflexion Diffuse (UV-Vis-RD).....	54
2.3.4	Réduction en Température Programmée (H <sub>2</sub> -RTP).....	56
2.4	Oxydation totale du toluène .....	60
3	Investigation du pourcentage en masse de dopant (Nb et V) sur l'activité et la sélectivité du matériau macro-mésoporeux .....	64
3.1	Synthèse des solides NbTi et VTi .....	64
3.2	Caractérisation structurale comparative des supports NbTi et VTi à différents pourcentages de dopant.....	64

## Table des matières

---

3.2.1	Analyse Thermique Différentielle et Thermo-Gravimétrique (ATD/ATG).....	64
3.2.2	Diffraction des Rayons X (DRX) .....	65
3.3	Oxydation totale du toluène .....	68
4	Conclusion .....	69
	Références bibliographiques .....	71
	<b>Chapitre 3.....</b>	<b>73</b>
1	Introduction.....	75
2	Synthèses et caractérisations des catalyseurs Au et/ou Pd supportés sur 5NbTi et 5VTi.....	76
2.1	Méthode de préparation des catalyseurs à base d'or .....	76
2.2	Méthode de préparation des catalyseurs à base de palladium .....	76
2.3	Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs préparés.....	76
2.3.1	Diffraction des Rayons X (DRX).....	76
2.3.2	Réduction en Température Programmée (H <sub>2</sub> -RTP) .....	79
2.3.3	UV-Visible en Réflexion Diffuse (UV-Vis-RD).....	84
2.4	Etude de la performance catalytique des catalyseurs mono et bimétalliques supportés sur 5NbTi et 5VTi.....	86
2.4.1	Oxydation catalytique du toluène.....	86
2.4.2	Etude de la désactivation des catalyseurs les plus performants .....	90
2.4.2.1	Désactivation de 100 heures .....	90
2.4.2.2	Désactivation forcée.....	98
3	Conclusion .....	103
	Références bibliographiques .....	106
	<b>Chapitre 4.....</b>	<b>108</b>
1	Introduction.....	110
2	Etude de la performance catalytique des échantillons Pd5VTi (PV), PdAu5NbTi (PAN) et PdTi (PT).....	111
2.1	Oxydation totale de la butanone .....	111
2.1.1	Suivi qualitatif de la formation de produits et de sous-produits de réaction.....	112
2.1.2	Etalonnage des sous-produits majoritaires .....	116
2.1.3	Résultats et discussion.....	117
2.2	Oxydation totale du mélange toluène + butanone .....	121
2.2.1	Suivi qualitatif de la formation de produits et sous-produits de réaction .....	121

## *Table des matières*

---

2.2.2	Résultats et discussions des courbes de conversion et de sélectivité en sous-produits .....	123
2.2.3	Etude comparative des résultats de l'oxydation de la butanone et du mélange butanone-toluène.....	126
2.3	Etude « operando » de l'oxydation catalytique du mélange butanone-toluène.....	131
3	Conclusion .....	138
	Références bibliographiques .....	140
	<b><i>Conclusion</i></b> .....	<b>141</b>
	<b><i>Annexe I : Liste des publications</i></b> .....	<b>146</b>
	<b><i>Annexe II : Fiches toxicologiques</i></b> .....	<b>196</b>
	<b><i>Annexe III : Abstract</i></b> .....	<b>202</b>

# **Introduction générale**

Vingt ans après la signature de la convention de Rio sur le changement climatique, la pollution atmosphérique continue à augmenter. Parmi les participants majeurs à cette pollution, on trouve les Composés Organiques Volatils (COVs). Ces polluants sont émis notamment par divers types d'industries, et leur usage est nécessaire pour assurer le développement industriel. Un grand nombre d'études menées sur ces polluants montrent leurs effets toxiques et néfastes sur l'environnement et la santé humaine. Conscients de l'existence de ce problème, divers Etats ont mis en place des directives, législations et réglementations dont l'objectif est de réduire l'émission des COVs, afin de diminuer leur impact sur la santé et l'environnement.

La réduction des COVs peut se faire selon deux voies : la réduction à la source ou le traitement des effluents chargée de polluants. Il est nécessaire d'essayer de réduire les émissions à la source, mais cette voie n'est pas toujours applicable surtout qu'elle est parfois accompagnée de contraintes techniques et financière. En ce qui concerne le traitement des effluents, des techniques performantes et adaptées aux rejets doivent être employées. Actuellement, il existe deux catégories de procédés de traitement des effluents contenant des COVs : les procédés récupératifs et les procédés destructifs. Parmi les procédés destructifs, l'oxydation thermique est la plus utilisée, mais elle est accompagnée d'un coût énergétique élevé du fait qu'elle fonctionne à haute température. De même elle peut conduire à la formation de sous-produits (dioxines, furanes) plus toxiques que les composés de départ.

En revanche, l'oxydation catalytique s'avère être une technique intéressante puisqu'elle permet l'oxydation des COVs à basse température en présence d'un catalyseur. Elle assure une élimination à un coût énergétique plus faible tout en évitant la formation de sous-produits encore plus toxiques que les composés de départ. Les catalyseurs utilisés sont constitués généralement, d'une phase active déposée sur un support. Les phases utilisées peuvent être constituées soit de métaux nobles (Au, Pd, Pt...) soit d'oxydes de métaux de transition (à base de cuivre, cobalt ou fer). Ces derniers sont très sélectifs dans les réactions d'oxydation et possèdent une bonne durée de vie. Cependant, leur activité est plus faible que celle de catalyseurs à base de métaux nobles. Les métaux nobles sont connus dans la littérature pour leur activité et sélectivité dans les réactions catalytiques. En revanche, leur prix est beaucoup plus élevé que celui des métaux de transition. Afin de limiter ce coût, de plus faibles quantités sont utilisées. De plus, ces métaux (Pd et Au pour ce travail) sont déposés sur des supports possédant de grandes surfaces

spécifiques pour assurer une bonne dispersion et par la suite le maximum de contact possible avec les polluants permettant ainsi d'obtenir une performance catalytique plus importante. D'où l'intérêt d'utiliser des supports possédant une structure poreuse développée. Dans ce travail, les supports utilisés seront à base d'oxydes de titane macro-méso-microporeux. En effet, celui-ci se présente comme le solide le plus largement employé pour les réactions d'oxydation des COVs. Deux molécules sondes ont été choisies pour ce travail, le toluène et la butanone. Ce choix se justifie par le fait que ce sont des composés fréquemment utilisés dans le milieu industriel comme solvants organiques et qu'on les retrouve souvent dans les émissions.

Ce travail fait partie d'un projet Européen INTERREG IV – REDUGAZ Flandre-Wallonie-France dont l'objectif principal est la réduction des émissions de COVs et de CO<sub>2</sub>. Ce projet est réalisé en partenariat avec trois autres universités : (i) l'université Notre-Dame de la Paix de Namur, Belgique, représentée par le laboratoire Chimie des Matériaux Inorganiques (CMI), (ii) l'Université des Sciences et Technologies de Lille1 représentée par l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) et l'Université de Mons, Faculté polytechnique de Mons, Belgique. Ce projet fait suite à un projet INTERREG IIIa «Retrai» dans le cadre duquel M. Hosseini avait étudié la performance de catalyseurs mono et bimétalliques supportés sur TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> macro-mésoporeux pour l'oxydation du propène et du toluène. Ce travail est donc une poursuite de cette thèse dans le cadre de l'INTERREG IV qui intègre une approche toxicologique des effets engendrés par l'exposition de cellules pulmonaires aux réactifs et produits de l'oxydation des COVs. De plus, des résultats intéressants ont été observés dans l'utilisation de supports mixtes pour l'oxydation des COVs. Il paraît que des changements au niveau du support influence directement la performance de ce dernier et son interaction avec la phase active. Pour cela, nous avons décidé de tester les effets du dopage de l'oxyde de titane par de faibles quantités d'oxydes métalliques sur la performance de ce support.

La première partie de ce travail est composée d'une étude bibliographique menée autour du sujet de l'oxydation catalytique des COVs sur des matériaux poreux structurés chargés de métaux nobles. L'objectif étant de présenter le sujet et d'argumenter le choix des supports et phases actives utilisés. De même, une présentation rapide des techniques utilisées pour accomplir ce travail figure dans ce premier chapitre. Ensuite la deuxième partie de ce travail (chapitre 2) évoque les effets du dopage de l'oxyde de titane macro-mésoporeux par différents oxydes

métalliques sur l'activité de ce support vis-à-vis de l'oxydation du toluène. Le chapitre 3 concerne le dépôt d'or et de palladium sur les supports les plus performants afin d'étudier d'une part l'effet de l'apport de métaux nobles sur l'activité des matériaux et, d'autre part, l'effet que joue la disposition noyau-enveloppe présente dans les catalyseurs bimétalliques. Ce travail comprend également une recherche sur le comportement des catalyseurs vieillis. Enfin un quatrième et dernier chapitre de ce travail de thèse aborde l'oxydation catalytique de la butanone et du mélange butanone / toluène. Cette dernière partie comprend une identification qualitative et quantitative des sous-produits majoritaires formés à la sortie de l'oxydation de la butanone ainsi que l'étude de l'aspect compétitif existant entre les deux COVs au sein de la réaction. Finalement, un test « operando » du comportement des matériaux durant l'oxydation catalytique du mélange toluène + butanone sera également présentée dans ce chapitre. L'objectif principal de ce test est de visualiser l'effet du dopage et de la phase active dans la formation et le dépôt de résidus carbonés sur la surface des catalyseurs au cours de la réaction. Les résultats de cette étude viennent également renforcer l'étude qualitative des mécanismes de formation des sous-produits, réalisée par spectrométrie de masse.

# **Chapitre 1 : Etude bibliographique et présentation des matériels et méthodes**

## Sommaire

1	Les Composés Organiques Volatils (COV).....	8
1.1	Définition .....	8
1.2	Origine des émissions de COVs.....	8
1.3	Principaux effets des COV .....	10
1.3.1	Effets directs .....	10
1.3.2	Effets indirects sur l'environnement et la santé.....	11
1.4	Techniques d'abattement des émissions de COVs.....	12
1.4.1	Réduction à la source .....	12
1.4.2	Traitement des effluents.....	13
1.4.2.1	Procédés récupératifs.....	13
1.4.2.2	Procédés destructifs .....	14
2	Traitement catalytique des COVs.....	15
2.1	Les supports catalytiques poreux .....	15
2.2	La phase active constituée de métaux nobles.....	17
2.2.1	Apport catalytique du Palladium .....	17
2.2.2	Apport catalytique de l'or .....	19
2.2.3	Intérêt de la conception de catalyseurs bimétalliques.....	21
2.3	Mécanismes d'oxydation des COVs .....	21
3	Partie expérimentale .....	23
3.1	Méthodes de préparation des catalyseurs .....	23
3.1.1	Les catalyseurs à base de palladium .....	23
3.1.2	Les catalyseurs à base d'or .....	24
3.1.2.1	Imprégnation.....	24
3.1.2.2	Co-précipitation .....	25
3.1.2.3	Dépôt-précipitation.....	25
3.2	Méthodes de caractérisation des catalyseurs à base de Pd et/ou Au .....	26
3.2.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	26

*Chapitre 1 : Etude bibliographique et présentation des matériels et méthodes*

---

3.2.2	Diffraction des Rayons X (DRX) .....	26
3.2.3	Mesure de la surface spécifique par la méthode BET.....	27
3.2.4	Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD-ATG).....	28
3.2.5	Réduction en Température Programmée et Chimisorption d'hydrogène .....	28
3.2.5.1	Réduction en Température Programmée (RTP) .....	29
3.2.5.2	Chimisorption d'hydrogène (mesure de la dispersion et de la taille des particules de palladium) .....	30
3.2.6	Analyse Élémentaire .....	31
3.2.7	Spectroscopie UV-Visible .....	32
3.3	Test d'oxydation des composés organiques volatils (COVs).....	32
3.3.1	Préparation du mélange COV + air.....	33
3.3.2	La réaction catalytique .....	34
3.3.3	L'analyse des gaz .....	34
3.3.4	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	38
3.3.5	Spectrométrie de masse.....	40
	Références bibliographiques .....	42

## **1 Les Composés Organiques Volatils (COV)**

### **1.1 Définition**

Les Composés Organiques Volatils (COV) peuvent être définis comme étant des substances organiques contenant du carbone et de l'hydrogène auquel se substituent partiellement ou totalement d'autres atomes et se trouvant à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions de fonctionnement de l'installation [1]. Le méthane et les oxydes de carbone sont exclus de cette définition.

L'« Environmental Protection Agency (EPA) » définit les COVs comme étant tout produit organique participant à la formation d'ozone par voie photochimique et dont la tension de vapeur est supérieure à 13,3 Pa à 25°C [2]. Dans l'Union Européenne, la définition d'un COV correspond à tout composé organique ayant une pression de vapeur supérieure ou égale à 10 Pa à 20°C [2]. Un COV se caractérise en fonction de sa nature physique, chimique, son temps de séjour dans l'atmosphère, son point d'ébullition et de sa pression de vapeur saturante. Nous distinguons différents types de COVs :

- les hydrocarbures linéaires, saturés ou non,
- les Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (HAM) ou Polycycliques (HAP),
- les COVs oxygénés (aldéhydes, alcool, cétones ou esters),
- les COVs chlorés,
- les ChloroFluoroCarbones (CFC), les composés soufrés...

### **1.2 Origine des émissions de COVs**

Les émissions de COVs proviennent de sources naturelles et anthropiques. Selon l'Organisation de Coopération et de Développement Economique (OCDE), la provenance des COVs varie suivant l'industrialisation du pays et les moyens de transport utilisés. A l'échelle planétaire, les sources naturelles représentent environ 90% des rejets non méthaniques, mais dans les régions industrialisées, ces sources deviennent minoritaires à cause de la part importante des émissions

anthropiques. Aujourd'hui, les émissions naturelles représentent en France 16% seulement des émissions totales [3].

Depuis 1990, les émissions de composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) ont largement diminué, grâce à des engagements pris par la France [3]. Par exemple, le protocole de Göteborg signé en 1999 engageait la France à réduire ses émissions de COVNM à un niveau de 1100 kt en 2010, un objectif qu'elle a même dépassé (figure 1.1). Cependant, cette diminution concerne essentiellement le secteur des transports. De ce fait, le secteur Résidentiel/Tertiaire est devenu le premier émetteur, suivi directement par le secteur de l'Industrie.

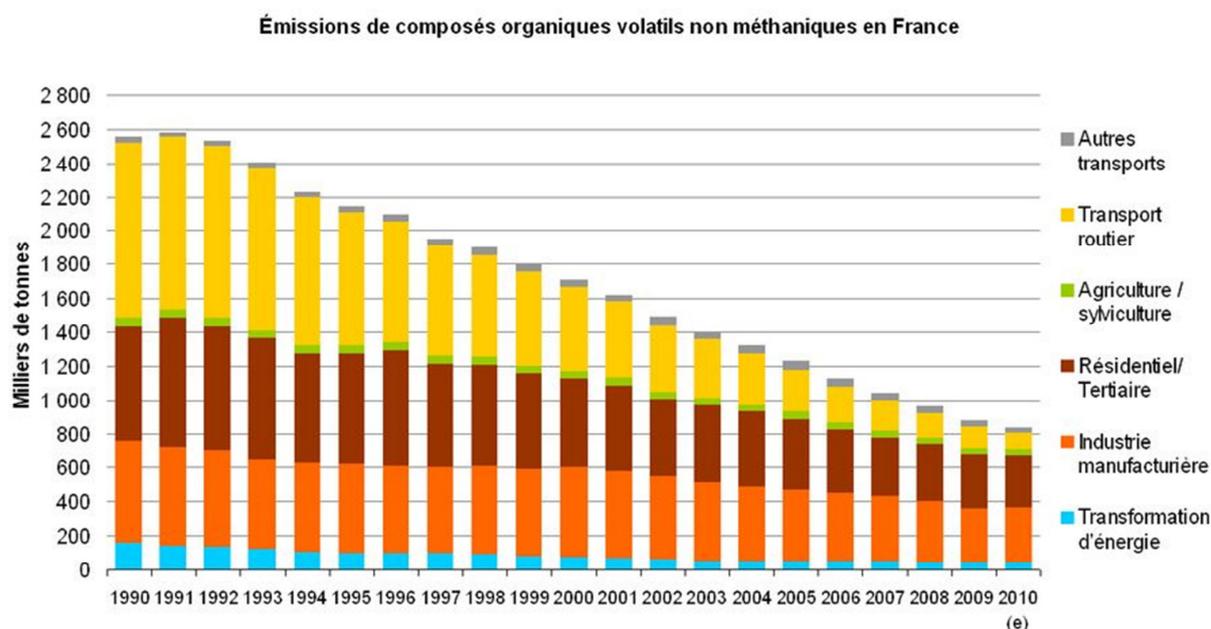


Figure 1.1. Emissions de COVNM en France entre 1990 et 2010<sup>1</sup>

Des progrès substantiels sont encore attendus dans les années à venir. Les nouveaux seuils pour 2020 sont en cours de négociations pour être fixés prochainement. Par contre, pour les solvants organiques, l'arrêté du 27 février 2012 modifiant l'arrêté du 29 mai 2006 a été publié au Journal officiel. Il se concentre sur la réduction des émissions de COVs dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules.

<sup>1</sup> Ministère de l'environnement, avril 2011 : <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/227/1101/emissions-composes-organiques-volatils-non-methaniques.html>

### 1.3 Principaux effets des COV

#### 1.3.1 Effets directs

Les COVs, connus pour leurs effets toxiques, présentent de nombreux effets directs sur les êtres vivants, en particulier sur l'homme. Les caractéristiques toxicologiques de quelques COVs utilisés comme solvants organiques sont reportés dans le tableau 1.1. En général, les effets toxiques des COVs diffèrent selon les différents types. Ainsi, ces composés peuvent être neurotoxiques, mutagènes, cancérigènes, irritant pour la peau ou les yeux, ou peuvent entraîner des troubles hépatiques et digestifs [4] (voir aussi Annexe II).

**Tableau 1.1.** Caractéristiques toxicologiques de quelques solvants (*R. Beauchet, Université de Poitiers, 2008*)

COVs	Volatilité	Pénétration	Pouvoir irritant	Pouvoir d'ébriété-narcotique	Toxicité spécifique	VME <sup>(a)</sup> VLE <sup>(b)</sup> (ppm)
Acétone	+++	+	+	++		750 -
Benzène	+++	++	+	++	Moelle osseuse cancérogène	5 25
Dichloro-méthane	+++	+	+++	++	Intoxication par le CO	50 100
n-Hexane	++	++	+	++	Nerf périphérique	50 -
Isopropanol	++	0	+	++	-	- 400
Méthanol	++	++	+	+	Nerf optique	200 1000
Méthyl éthyl cétone	+++	+	+	++		200 -

COVs	Volatilité	Pénétration	Pouvoir irritant	Pouvoir d'ébriété-narcotique	Toxicité spécifique	VME <sup>(a)</sup> VLE <sup>(b)</sup> (ppm)
Styrène	+++	++	++	++	Moelle osseuse Foie cancérogène ?	
Tetrahydrofurane	+++	++	+++	+	Foie, nerfs	200 -
Toluène	++	+	+	++	Tératogène ?	100 150
Trichloroéthylène	++	++	++	++	Cœur Cancérogène	75 200
Xylène	+	++	+	++		100 150

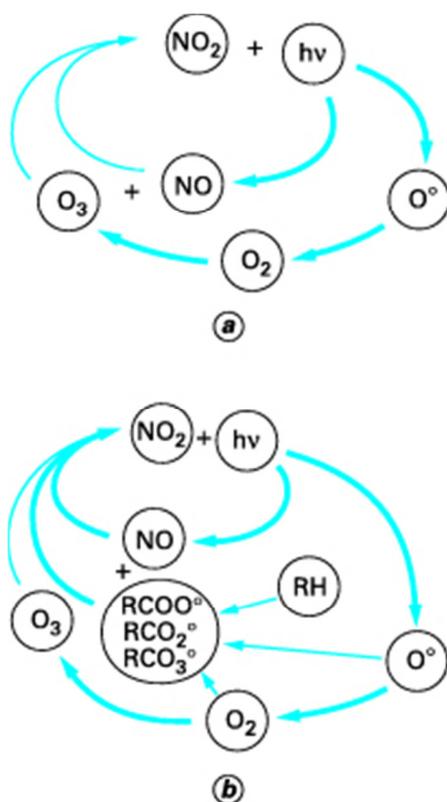
<sup>(a)</sup> VME : Valeur Moyenne d'Exposition

<sup>(b)</sup> VLE : Valeur Limite d'Exposition<sup>2</sup>

### 1.3.2 Effets indirects sur l'environnement et la santé

Les émissions de COVs émises dans l'atmosphère tendent à modifier le cycle de Chapman, sous l'effet du rayonnement solaire. Ainsi, la dégradation de ces composés forme des composés ayant un pouvoir oxydant fort qui à leur tour participent à la formation d'ozone troposphérique dans les basses couches de l'atmosphère suivie par leur dégradation en radicaux aussi actifs qu'eux (figure 1.2).

<sup>2</sup> Les VME et VLE sont des valeurs données par l'hygiène du travail (exposition 8h/jour et pour 40h par semaine). Par ailleurs des valeurs d'exposition sont aussi publiées par l'OMS pour l'air ambiant.



**Figure 1.2.** Cycle de Chapman (a) normal et (b) modifié par la présence de COVs

L'ozone troposphérique formé est considéré comme un gaz à effet de serre ayant un effet 2000 fois plus fort que celui du  $\text{CO}_2$  [1]. Il présente aussi plusieurs effets néfastes pour l'environnement (endommagement des arbres et des cultures) et pour les humains (engendre des maladies respiratoires, irrite les yeux).

#### 1.4 Techniques d'abattement des émissions de COVs

Plusieurs voies existent pour l'abattement des COVs, elles sont classées en deux groupes :

- la réduction à la source,
- le traitement des effluents: procédés récupératifs et procédés destructifs.

##### 1.4.1 Réduction à la source

Avant d'envisager le traitement des effluents industriels chargés en COV, il est nécessaire d'essayer de réduire les émissions de COV à la source, en d'autres termes, limiter ces émissions

en amont, soit par l'usage de nouveaux produits ou matières premières soit par l'emploi de nouveaux procédés moins polluants. Cette réduction, si elle est techniquement applicable, peut permettre de limiter l'emploi de COVs néfastes pour l'environnement en faveur d'autres moins nocifs, pour respecter les normes réglementaires. La réduction à la source peut s'opérer à différents niveaux par :

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

Il faut noter que plusieurs de ces actions peuvent être combinées (ex : réduction de la teneur en solvants et amélioration du taux de transfert). Toutefois, cette méthode de traitement n'est pas toujours applicable, surtout qu'elle peut être accompagnée de contraintes techniques ou financières.

#### 1.4.2 Traitement des effluents

Il existe deux principes de traitement des effluents chargés en COVs : la récupération et la destruction. La récupération peut se faire par absorption ou lavage, par adsorption, par condensation ou par séparation membranaire. Pour la destruction, on distingue entre l'irradiation (UV, plasma, faisceau d'électrons, photo-oxydation), les procédés biologiques (biofiltres, biolaveurs, biotrickling), l'oxydation thermique et l'oxydation catalytique. L'emploi de ces différentes techniques dépend de plusieurs paramètres dont le débit de gaz, la température finale, la nature et la concentration des COVs, la sécurité, les compétences humaines, le prix... La détermination du procédé de traitement qui convient le mieux exige donc une analyse détaillée pour chaque établissement.

##### 1.4.2.1 Procédés récupératifs

L'absorption est un processus de transfert de masse d'un composé de la phase gazeuse vers la phase liquide. L'efficacité de cette technique est généralement supérieure à 90%. Ce procédé est surtout utilisé dans les industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques, et est le plus adopté pour récupérer les produits lourds (les cétones ou le tétrahydrofurane).

L'adsorption repose sur la propriété que possèdent les surfaces solides, de fixer certaines molécules de manière réversible, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Ainsi, le flux de gaz à traiter traverse une colonne d'adsorbant. Ce phénomène est exothermique.

Le principe des techniques membranaires est de mettre en contact l'effluent pollué avec une membrane. Cette technique permet de séparer et de récupérer des gaz simples ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ...). Le choix de la membrane dépend de l'état physique des substances à séparer et de la finesse de séparation souhaitée.

Concernant le traitement par condensation, le procédé consiste à transformer les composés organiques volatils gazeux en liquide ou solide par abaissement de la température, afin de les récupérer. Ils sont ensuite traités en vue de leur réutilisation ou de leur destruction.

#### 1.4.2.2 Procédés destructifs

Le traitement biologique est basé sur une réaction d'oxydation exothermique des composés en présence de l'oxygène et des micro-organismes. L'oxydation biologique s'effectue en deux étapes, l'absorption des composés gazeux dans une phase liquide ou un biofilm et la biodégradation en milieu aérobie des polluants. La technique d'irradiation s'apprête bien pour les effluents gazeux faiblement pollués à débits faibles à moyens. La destruction des COV gazeux est réalisée par exposition à une lumière UV, visible ou par l'action des micro-ondes, créant des radicaux libres et la rupture de liaisons chimiques.

L'oxydation, une autre technique de destruction des COVs, consiste à dégrader ou détruire ces composés sous l'effet de la température. Les produits d'une oxydation totale sont le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et l'eau ( $H_2O$ ). Il existe deux types d'oxydation : thermique et catalytique. L'oxydation thermique ou incinération, consiste à porter les effluents gazeux à une température suffisamment élevée pour que la réaction d'oxydation par l'oxygène de l'air se produise [5]. Les produits d'oxydation formés à l'issue de ce procédé dépendent de la nature du COV. Ainsi, nous constatons soit la formation de  $CO_2$  et de  $H_2O$  uniquement, soit la formation de  $CO_2$ ,  $H_2O$  et d'autres produits d'oxydation ou polluants secondaires. Parmi ces derniers, nous pouvons citer le CO, les  $NO_x$ , l'HCl, le  $SO_2$ , les dioxines et les furanes. Trois facteurs principaux influencent le fonctionnement ou non de l'oxydation catalytique : la température, la turbulence et le temps de

séjour. En général, une certaine vitesse de réaction est indispensable pour le bon fonctionnement du procédé. Cette vitesse peut être atteinte par une augmentation de température (généralement 800°C ou plus pour l'oxydation thermique), de la quantité d'oxygène ou de la teneur en polluants, ou même par une diminution de l'énergie d'activation nécessaire.

Un catalyseur peut être utilisé afin de diminuer l'énergie d'activation et par la suite la température nécessaires pour détruire les COVs. Par conséquent la présence du catalyseur réduit la température d'oxydation de 800°C à un intervalle entre 200 et 450°C ainsi que la quantité de gaz à introduire [6]. Le catalyseur est généralement constitué d'un support inorganique sur lequel est déposée une phase active. Il participe à l'amélioration du rendement du procédé sans être consommé par ce dernier, mais son activité peut être inhibée avec le temps par le dépôt de plusieurs produits de la réaction ou en d'autre terme par empoisonnement. L'empoisonnement peut être causé par le soufre, les halogènes, le phosphore, les silicones et certains métaux et peut s'effectuer par un masquage des surfaces actives par les poussières, par une perte de matière (attrition) ou par des températures trop élevées (dégradation thermique). De ce fait, il est strictement nécessaire de connaître la composition des gaz à traiter afin d'éviter un endommagement du catalyseur. Les catalyseurs «usés» doivent être régénérés ou remplacés. Une réduction des coûts est essentiellement possible par un bon choix du catalyseur et le développement de catalyseurs moins sensibles à l'empoisonnement. L'oxydation catalytique des COVs est étudiée depuis une vingtaine d'années, et une variété de catalyseurs sont employés dans ces réactions. Dans ce travail, nous présenterons uniquement une des classes de catalyseurs les plus utilisées.

## **2 Traitement catalytique des COVs**

### **2.1 Les supports catalytiques poreux**

En général, un matériau poreux est un solide dont le taux de porosité est compris entre 20% et 95%, le taux de porosité étant défini par le rapport du volume des pores sur le volume total. Selon les diamètres des pores, nous pouvons définir trois types : les macropores ( $d > 50$  nm), les mésopores ( $5 < d < 50$  nm) et les micropores ( $d < 5$  nm). L'existence de ces trois types de pores dépend de la méthode de préparation utilisée (sol-gel [7], auto-formation [8]). Ainsi, nous pouvons distinguer entre des solides à porosité unimodale [7,9] où un des trois types existe

(macro, méso ou micropores) et les solides à porosité multimodale [8,10] où deux ou même les trois types de pores coexistent. L'usage de surfactant a été reporté par certaines études comme bénéfique pour obtenir une structure poreuse bien arrangée et bien développée [10]. La structure poreuse d'un support catalytique offre beaucoup d'avantages par rapport aux supports classiques. En effet, la porosité conduit à une surface spécifique plus importante, un plus grand espace de diffusion des polluants et donc une plus grande surface de contact entre le support et les COVs contenus dans les effluents gazeux.

Une variété de supports poreux à base d'oxydes métalliques a déjà été synthétisée. Cette variété comprend des solides simples comme  $\text{CeO}_2$  [11],  $\text{TiO}_2$  [9,12–17],  $\text{ZrO}_2$  [17,18] et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [19,20] et mixtes, comme par exemple,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  [21],  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [22],  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [23] and  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  [24–26]. Plusieurs études dont l'objectif était de vérifier l'influence de ces avantages sur l'activité catalytique des solides, ont été réalisées par Idakiev et al. [9,27], Gennequin et al.[7,28], Yang et al.[29] et Lamallem et al. [30]. De ces études, nous pouvons citer Kapoor et al. [31,32] qui ont étudié l'activité d'un support  $\text{TiO}_2$  mésoporeux chargé de Pd et/ou Au dans la décomposition du méthanol et Illieva et al. [17] qui ont testé la performance de catalyseurs mésoporeux à base d'or ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ ) pour l'oxydation totale du benzène. De plus, Stone Jr. et Davis [33] ont discuté l'activité des solides  $\text{TiO}_2$  mésoporeux et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mésoporeux dans l'oxydation photocatalytique du 2-propanol. Ils ont aussi discuté l'effet de l'élimination du surfactant et du degré de cristallisation des solides sur leurs activités. Ces travaux, ont prouvé que l'existence de pores a augmenté l'activité des supports oxydes et une plus grande dispersion des particules constituant la phase active déposée sur ces solides. Toutefois, un des inconvénients majeurs de l'unimodalité de la structure poreuse était le blocage des pores. En effet, les particules formant la phase active déposés sur un support pénètre dans les pores et risque de les bloquer, ce qui fait que la réaction aura lieu seulement à la surface du catalyseur. De même, la calcination des échantillons pourrait entraîner la formation de clusters à l'entrée des pores, ce qui peut diminuer l'activité du catalyseur. Ainsi, la conception de solides multimodaux macro-mésoporeux peut être une solution alternative à ces problèmes.

L'avantage le plus important offert par ces solides est le gain de surface spécifique suite à l'arrangement de cette structure multimodale. Vantomme et al. [8], Yang et al. [10] et Ren et al. [34] ont expliqué ce gain comme étant le résultat de l'arrangement d'une structure macroporeuse

tubulaire interconnectée par des tubes méso-micropores. Cette disposition favorise la diffusion des COVs au sein de l'échantillon et fournit une surface de contact plus grande avec les polluants et également un temps de séjour plus important. Elle permet d'augmenter aussi la formation et la dispersion de nanoparticules quand une phase active est déposée sur les supports macro-méso-microporeux [13,21,22,35,36]. Par contre, deux inconvénients se présentent : une faible stabilité thermique de ces solides (risque de destruction des pores à températures élevées) et un plus grand risque de blocage des pores si le diamètre des particules déposées dépasse les 50 nm. Néanmoins, même si une partie des pores est détruite par traitement thermique, après calcination, la surface spécifique de ces solides est toujours plus importante que celle des supports poreux unimodaux et des supports classiques. On pourrait donc attendre une activité plus importante de ces supports vis-à-vis de l'oxydation des COVs.

## **2.2 La phase active constituée de métaux nobles**

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont les plus couramment utilisés pour l'oxydation totale des COVs. En effet, ils sont présents dans presque 75% des installations industrielles d'oxydation catalytique. Les métaux nobles utilisées sont Pt, Pd, Au, Ag, Rh... et sont normalement déposés sur un support oxyde [24,37–40]. Toutefois, le coût des métaux nobles et leur disponibilité sur le marché sont des inconvénients majeurs à l'utilisation et au choix de ces métaux dans les réactions catalytiques. Les travaux de recherche se portent donc sur la performance catalytique des métaux nobles à faibles pourcentages massiques, de manière à assurer un maximum d'activité pour un coût abordable. Dans ce travail, le palladium et l'or sont choisis pour leurs activités et les supports utilisés sont des supports macro-méso-microporeux à base de TiO<sub>2</sub>.

### **2.2.1 Apport catalytique du Palladium**

Le choix du palladium comme constituant de la phase active d'un catalyseur revient à l'usage important et fréquent de ce métal couvre celui du platine dans les procédés industriels [41–43]. Cela est majoritairement dû à la résistance que possèdent ces deux métaux aux températures élevées. L'utilisation du palladium comme phase active sur des supports oxydes est largement discuté dans la littérature, et souvent pour l'élimination des traces de COVs. [14,44–48]. Par exemple, Papaefthimiou et al [49] ont étudié l'activité et la sélectivité de catalyseurs chargés de

métaux nobles dans la combustion catalytique des COVs. Ils ont conclu que le palladium et le platine sont les plus actifs pour l'oxydation du benzène et du butanol, ou encore que le Pd et le Co ont la plus grande activité pour l'oxydation de l'acétate d'éthyle. Ils ont même affirmé que, pour l'oxydation totale de différents COV, un catalyseur à base de palladium reste efficace après traitement thermique à haute température. Cordi et Falconer [50] ont étudié l'oxydation de différents COVs sur les catalyseurs Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ont conclu que les COVs adsorbés sur la surface du catalyseur PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été oxydés par l'oxygène présent dans PdO, mais que ce dernier est moins actif que le Pd métallique pour la décomposition des COVs. Pour le catalyseur PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la réaction d'oxydation commence à la même température en absence et en présence de l'oxygène ce qui signifie que l'extraction d'oxygène est un facteur limitant pour l'initiation de la réaction. Après utilisation des atomes d'oxygènes de PdO, les COV se décomposent par le Pd métallique en présence de molécules d'oxygène adsorbées à la surface du catalyseur.

Garbowski et al. [51,52] ont expliqué que l'activité des catalyseurs à base de Pd dans l'oxydation du méthane est principalement due à une transition électronique réversible de PdO à Pd<sup>0</sup>, alors que Lyubovsky et Pfefferle [53] ont affirmé que les espèces actives de Pd dépendent des conditions des réactions. Ponc [54] a démontré l'existence d'espèces Pd<sup>+</sup> instables à la surface du catalyseur à base de Pd, qui interviennent dans les réactions catalytiques. De même, Shen et Matsumura [55,56] ont montré que les catalyseurs Pd/ZrO<sub>2</sub> et Pd/CeO<sub>2</sub> préparés par la méthode dépôt-précipitation (DP) sont beaucoup plus actifs que ceux préparés par imprégnation (IMP). Ils ont attribué cette activité à la formation d'espèces cationiques de palladium grâce à de plus fortes interactions entre le palladium et le support pour les catalyseurs préparés par DP. Ces interactions sont en réalité un transport d'électrons entre le palladium et le support assurant la formation de liaison Pd-O-support [56]. Finalement, Centi [57] a montré que le palladium est plus résistant à l'empoisonnement que le platine à l'issue des réactions d'oxydation des COVs. Ainsi, (i) l'existence d'une transition réversible PdO/Pd prenant place à la surface des catalyseurs à base de palladium, (ii) la résistance de Pd vis-à-vis de l'empoisonnement par les ions chlorures et l'eau et (iii) la bonne stabilité thermique/hydrothermale de ce métal noble comparée aux autres expliquent pourquoi le palladium est largement utilisé dans les applications environnementales.

### 2.2.2 Apport catalytique de l'or

Traditionnellement, l'or a été considéré comme étant chimiquement inerte jusqu'à la découverte de sa forte activité dans l'oxydation du CO par Haruta et al. [58–60]. Ainsi, depuis les années 80, une vaste augmentation du nombre de travaux dédiés à la catalyse par l'or a été observée, incluant l'utilisation de support à base d'oxydes métalliques chargés de Au dans des réactions d'oxydation des COVs [15,21,23,25,28,40,61–63]. Ces travaux entre autres constituent la preuve de l'intérêt plus important donné à l'utilisation de l'or dans des applications environnementales (remédiation et énergie renouvelable).

La taille des particules d'or constitue un des paramètres ayant la plus grande influence sur l'activité catalytique. Dans la majorité des réactions dans lesquelles des catalyseurs à base d'or sont employés, la taille moyenne des particules d'or doit être entre 3 et 7 nm [64,65]. Plusieurs travaux ont étudié le rôle que joue la taille des particules d'or dans différentes réactions [38,64,66,67]. En fait, quand la taille d'une particule métallique diminue, des effets multiples se produisent :

- une augmentation de la fraction de surface de ces particules va augmenter, et comme ces atomes vibrent de plus en plus librement, leur température de fusion diminue et leur mobilité à la surface augmente ;
- le chevauchement des orbitales électroniques diminue comme le nombre de liaisons entre les atomes diminue, favorisant ainsi le comportement des atomes de surface comme étant des entités individuelles ;
- un plus grand nombre d'atomes entre en contact avec le support ce qui peut favoriser l'interaction entre les deux.

Ainsi, Valden et al. [68] ont démontré l'existence d'effets quantiques liés à l'activité plus importante des petites particules d'or. D'autre part, Grunwaldt et al. [69] ont discuté l'influence de la taille des particules d'or sur leur forme et ont conclu que l'activité la plus importante pour l'oxydation du CO était observée pour les particules sphériques.

L'état d'oxydation des particules d'or influence également l'activité de ce métal. Toutefois, plusieurs résultats contradictoires figurent dans la littérature, laissant le débat sur ce sujet inachevé. En effet, certains chercheurs comme par exemple Waters et al. [70] ont prouvé que l'activité des catalyseurs à base d'or dans l'élimination du méthane augmente avec l'augmentation du degré d'oxydation de l'or. Ces résultats ont été confirmés par des analyses XPS qui ont montré l'existence de plusieurs états d'oxydation de l'or sur les échantillons. Contrairement au résultat précédent, Delannoy et al. [71] ont confirmé à l'aide d'analyses XPS que les particules d'or métalliques sont les espèces les plus actives. En effet, ils ont remarqué que l'activité de l'échantillon Au/CeO<sub>2</sub> vis-à-vis de l'oxydation du propène est plus importante après activation du catalyseur sous un flux d'hydrogène à 300°C comparé à une activation sous flux d'O<sub>2</sub>/He à 500°C. D'autres auteurs, par exemple Zhang et al. [72], ont démontré que Au(0) et Au(III) sont tous les deux actifs pour l'oxydation du formaldéhyde sur l'échantillon Au/ZrO<sub>2</sub>.

La quantité d'or déposée sur les supports joue aussi un rôle important dans la variation de l'activité d'un échantillon. Le prix de l'or étant très cher, l'objectif principal est de déposer des quantités faibles afin de faire des économies sans toutefois diminuer l'activité du catalyseur en question. Certains travaux se sont focalisés sur l'étude de la relation entre la quantité de Au déposé et la performance catalytique du matériau [40,71,72]. Ces études ont montré que l'augmentation de la quantité d'or déposé influence proportionnellement l'activité catalytique. Néanmoins, cet accroissement d'activité n'est pas le même pour toutes les réactions étant dépendant du type de molécule de COV. (hydrocarbures légers ou aromatiques, alcool légers) [40]. Le dépôt d'or sur la surface d'un matériau peut être influencé par le point de charge nulle de ce dernier (Point of Zero Charge (PZC)). Ousmane et al. [73] ont trouvé que, d'une liste de supports oxydes (CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la cérine et l'oxyde de titane présentent le PZC le plus faible et par conséquent la teneur la plus grande en particules d'or. Ces deux catalyseurs ont aussi montré la meilleure activité pour l'oxydation totale du toluène et du propène. Finalement, une teneur entre 0,5 et 5% d'or peut être suffisante pour offrir une bonne activité et un faible coût de préparation.

### 2.2.3 Intérêt de la conception de catalyseurs bimétalliques

Vu l'importante activité de l'or et du palladium dans les réactions d'oxydation des COVs, l'idée de combiner les avantages de ces deux métaux a attiré beaucoup d'attention. Des solides à base de systèmes bimétalliques Pd-Au ont été conçus et employés dans plusieurs applications, telles que les piles à combustibles [74,75] et la dépollution [76].

Un grand nombre de travaux portent sur l'usage de systèmes bimétalliques dans l'élimination du CO et des COVs. Nous pouvons citer Pederson et al. [77] qui ont démontré que des films de palladium ou de platine sur l'or offrent des performances plus intéressantes que celles pour chaque métal seul vis-à-vis de l'adsorption du monoxyde de carbone. De même, des tests sur le système Au/Pd ont montré un accroissement de l'activité de l'or au contact du palladium [78]. D'après Pawelec et al. [79], dans les réactions d'hydrogénation des molécules aromatiques, l'or permet de diminuer la contamination du palladium supporté sur l'alumine par le soufre. De plus, Enache et al. [14,15] et Edwards et al. [12] ont montré l'existence d'une synergie entre les particules d'or et de palladium au sein des systèmes bimétalliques. Ils ont montré l'existence d'un effet noyau-enveloppe (« core-shell ») entre les particules de Pd et d'Au, le noyau étant riche en or et l'enveloppe en palladium. Ils ont aussi expliqué que des liaisons Au-H et Pd-H sont formées durant l'oxydation de COVs oxygénés, et que ces liaisons contrôlent la sélectivité de la réaction. Hosseini et al. [13,35,80] ont également étudié l'effet noyau-enveloppe d'un système PdAu déposé sur un support titane pour l'oxydation du toluène. Ils ont prouvé qu'un système dans lequel le noyau est riche en Au est plus actif qu'un système avec un noyau riche en palladium et une enveloppe riche en or. Enfin, les synthèses de catalyseurs bimétalliques Pd-Au peuvent donc être particulièrement intéressantes pour l'oxydation des COV.

## 2.3 Mécanismes d'oxydation des COVs

La première étape de la réaction d'oxydation des COVs sur les catalyseurs à base de métaux nobles correspond à l'adsorption forte de ces composés organiques sur le centre actif d'un atome d'oxygène anionique du catalyseur et la formation d'un complexe activé. Ce complexe peut alors réagir pour former les produits de réaction (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O). Ensuite, ces produits se désorbent de la surface du catalyseur, et grâce à l'interaction existante entre le support et l'oxygène gazeux, l'oxygène anionique perdu est remplacé par un oxygène gazeux qui devient donc disponible pour

la réaction d'oxydation. Dans un mécanisme pareil, une certaine mobilité de l'oxygène sur la surface est nécessaire. Ce mécanisme réactionnel inclut un cycle d'oxydoréduction (qui a lieu à la surface du catalyseur) entre l'oxygène anionique présent sur la surface (chimisorbé ou appartenant au réseau) et un réactif chimisorbé ou en phase gazeuse.

Trois mécanismes réactionnels ont été étudiés dans l'oxydation catalytique des COVs : Eley-Rideal [81,82], Langmuir-Hinshelwood [83,84] et Mars-Van Krevelen [51,85–89]. Le mécanisme Eley-Rideal spécifie qu'un réactif existant dans la phase gazeuse réagit directement avec un oxygène adsorbé sur le catalyseur. Aranzabal et al. [90] ont constaté que l'oxydation totale de trichloréthylène (TCE) sur le catalyseur à base de métal noble déposé sur des oxydes métalliques suit le mécanisme Eley-Rideal. Les molécules de TCE entreraient en interaction avec l'oxygène adsorbé soit sur le métal noble soit sur le support et ensuite se décomposerait. Contrairement à ce mécanisme, le mécanisme Langmuir-Hinshelwood spécifie que le réactif doit s'adsorber à la surface du catalyseur, puis il réagit avec l'oxygène adsorbé. Le produit formé se désorbe ensuite de la surface. Veser et al. [91] ont montré que l'oxydation des alcanes en présence des catalyseurs à base des métaux nobles suit le mécanisme Langmuir-Hinshelwood. Ils ont expliqué que dans ces réactions les molécules d'oxygène sont en compétition avec le réactif pour s'adsorber sur la surface du catalyseur. Zhang et al. [92] ont étudié l'oxydation du formaldéhyde sur Pt/TiO<sub>2</sub> par IRTF afin de comprendre ce qui se passe durant la réaction. Ils ont remarqué que le Pt est la phase active pour la réaction de combustion et que les réactifs s'adsorbent à l'oxygène déjà adsorbé sur la surface du métal noble et l'étape suivante est la dissociation de la liaison carbone-hydrogène conduisant à la formation de H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub>.

Le mécanisme Mars-Van Krevelen spécifie que le réactif s'oxyde par un oxygène du support. Par conséquent, le support oxyde se réduit, et un site vacant est créé dans sa matrice. Ce site vacant est alors occupé de nouveau par un autre atome d'oxygène grâce à une réaction entre le support et l'oxygène gazeux. Finalement, plusieurs travaux ont prouvé que l'oxydation catalytique des COVs sur des catalyseurs à base d'oxydes métalliques se produit majoritairement selon le mécanisme Mars-Van Krevelen [87–89].

### **3 Partie expérimentale**

#### **3.1 Méthodes de préparation des catalyseurs**

##### 3.1.1 Les catalyseurs à base de palladium

L'étude bibliographique a montré que les propriétés des catalyseurs à base de palladium peuvent être différentes selon le mode de dépôt du palladium et selon le précurseur utilisé. Shen et al. [55,93,94] ont étudié l'activité et la stabilité des catalyseurs à base de Pd préparés selon deux différentes méthodes de dépôt dans l'oxydation du méthanol. Ils ont montré que de grandes quantités de Pd<sup>2+</sup> sont présentes à la surface de l'échantillon préparé par la méthode de dépôt-précipitation, même après réduction sous hydrogène à 500°C. Par conséquent, le catalyseur Pd/support préparé par la méthode d'imprégnation s'est avéré être plus actif que celui préparé par dépôt-précipitation. Aires et al. [95] ont montré que l'activité et la stabilité catalytique des solides à base de Pd sont même influencées par le milieu, aqueux ou anhydre. Le choix du milieu dépend aussi de la nature du support. Roth et al. [96] ont également étudié l'influence des précurseurs utilisés sur les propriétés catalytiques des solides Pd/alumine dans l'oxydation totale du méthane. Ils ont montré que le catalyseur préparé avec Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a une activité plus élevée que celui préparé par PdCl<sub>2</sub>. Ils ont aussi montré que la présence de l'élément Cl a un effet négatif sur l'activité. Sciré et al. [97] ont effectué une étude sur la désactivation de différents supports imprégnés par Pd et ont montré que le précurseur de palladium utilisé a un effet sur la désactivation des catalyseurs et que la présence de l'élément Cl conduit à une désactivation plus rapide.

Nous avons aussi testés l'activité de catalyseurs Pd/TiO<sub>2</sub> préparés par dépôt-précipitation et imprégnation en utilisant deux précurseurs PdCl<sub>2</sub> et Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. dans l'oxydation totale du toluène. Les résultats obtenus montrent que le catalyseur préparé par imprégnation par voie humide en utilisant le précurseur nitrate présente la meilleure activité avec la T<sub>50</sub> (température à 50% de conversion de toluène en CO<sub>2</sub>) la plus faible. Par la suite, la synthèse des catalyseurs à base de palladium a été effectuée par la méthode d'imprégnation en phase aqueuse, en utilisant Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (pureté 99,9%) comme précurseur (Sigma Aldrich). Les calculs ont été effectués de manière à imprégner 0,5 et 1,5% en masse de palladium sur le support.

### 3.1.2 Les catalyseurs à base d'or

Plusieurs travaux ont montré que l'activité catalytique des nanoparticules d'or chargées sur des supports catalytiques dépend de plusieurs facteurs dont la taille et la forme de ces particules. Ces paramètres dépendent de la méthode de préparation utilisée [98,99]. Il est connu que la taille des particules d'or a une influence remarquable sur les propriétés catalytiques. Les études ont montré que dans la plupart des réactions catalytiques, les solides à base d'or les plus actifs sont ceux contenant des particules d'or ayant une taille entre 3 et 5 nm [65]. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour préparer les catalyseurs à base d'or. Les trois principales seront développées ci-dessous.

#### 3.1.2.1 Imprégnation

Cette méthode consiste en une simple imprégnation du support par une solution aqueuse de  $\text{HAuCl}_4$ . Elle constitue la méthode traditionnelle de préparation de catalyseurs à base d'or [58,100–104]. Deux inconvénients sont issus de l'utilisation de cette méthode. Tout d'abord, l'or est connu pour avoir une faible affinité pour les oxydes métalliques. En effet, l'imprégnation par voie humide consiste à mélanger le support sec avec la solution du précurseur, ce qui conduit à ce que la solution pénètre dans les pores et piège l'air déjà présent. Par séchage dans la dernière étape de cette préparation, l'air s'échappant des pores peut participer à la redistribution des éléments actifs déposés sur le support [105]. Les particules formées par cette méthode seront alors en faible interaction avec le support. Cela peut aussi participer à la formation de particules d'or de plus grosses tailles : deuxième inconvénient majeur de cette méthode de préparation. La formation de clusters d'or est aussi accentuée par la présence des ions chlorure. En effet, ces ions étant très électronégatifs ont tendance à former des liaisons avec les éléments Au ( $\text{Au-Cl-Au}$ ) qui peuvent conduire à la formation de grosses particules difficilement dégradables [106]. De plus, la présence d'ions chlorure peut aussi conduire à un empoisonnement du catalyseur [107]. De même, cette méthode résulte en la formation de grosses particules d'or (10-35 nm) sur le support conduisant à une faible activité catalytique. Soares et al. [108] ont prouvé que l'imprégnation d'or sur  $\text{TiO}_2$  résulte en la formation de catalyseurs moins actifs que d'autres préparés par d'autres techniques.

### 3.1.2.2 Co-précipitation

Cette méthode est souvent utilisée pour sa simplicité. Elle consiste à co-précipiter simultanément la phase active et le support dans une solution [66,109,110]. Cela est effectué en ajoutant une solution de  $\text{HAuCl}_4$  à une solution d'un sel métallique sous agitation. Le précipité obtenu est lavé pour éliminer les ions chlorures. Après séchage dans l'étuve, le solide est calciné sous air. Il faut noter que la valeur du pH et la nature de la base utilisée sont cruciaux pour la précipitation de Au. L'or précipite à un pH entre 7 et 10. L'utilisation de NaOH est défavorable parce que la valeur du pH ne reste pas stable, ce qui affecte négativement la précipitation. De même, l'usage de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a prouvé être également défavorable en terme de particules d'or formées. Les meilleures bases reportées dans la littérature sont  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  avec un diamètre moyen des particules d'or de 4 nm [66]. Cette méthode conduit à la formation des petites particules d'or mais aussi à la pénétration des particules d'or dans la structure du support. Cette méthode n'est pas applicable pour tous les supports [111].

### 3.1.2.3 Dépôt-précipitation

La méthode dépôt-précipitation est la méthode la plus utilisée pour la préparation des catalyseurs à base de nanoparticules d'or. Dans ce travail, les catalyseurs à base d'or ont été préparés selon les conditions proposés par Haruta et al. [59] (pH 8 et  $T = 80^\circ\text{C}$ ). Le choix de ces conditions est important surtout que le pH et la température influencent directement la taille des particules d'or résultantes. Ainsi, il s'agit d'ajouter une solution aqueuse de  $\text{HAuCl}_4$  (le précurseur d'or provenant de chez la société Sigma-Aldrich) à une suspension du support. Le pH du mélange a été ajusté à 8 par addition goutte à goutte d'une solution de NaOH (0,1M) et la température a été ajustée à  $80^\circ\text{C}$ . Les calculs ont été effectués de manière à déposer 1% en masse d'or sur le support. Après agitation pendant 4 heures, le solide obtenu est filtré et lavé pour éliminer les ions chlorure et les ions sodium. Après séchage, le solide est calciné sous un flux d'air de  $2 \text{ L.h}^{-1}$  à  $400^\circ\text{C}$  ( $1^\circ\text{C.min}^{-1}$ ) pendant 4 heures.

## **3.2 Méthodes de caractérisation des catalyseurs à base de Pd et/ou Au**

### 3.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs, basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisés, d'énergie comprise entre 0,5 et 35 kV. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons, électrons secondaires, électrons rétro-diffusés et rayons X, sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau : topographie, hétérogénéités de composition élémentaire et locales respectivement. Donc, cette technique nous fournit des renseignements sur la morphologie externe des particules constituant les poudres de matériaux. Dans le cas de matériaux macro-mésoporeux, on peut ainsi observer la macroporosité des particules synthétisées. De plus, l'aspect extérieur des particules donne des indications sur la présence d'éventuelles phases cristallines. Les micrographies par microscopie électronique à balayage ont été réalisées grâce à l'appareil Hitachi S-4800 des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur.

### 3.2.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'étudier les différentes phases cristallines d'un échantillon. Les rayons X sont générés par l'action d'électrons (émis par un filament de tungstène et accélérés par une forte différence de potentiel), qui viennent percuter une anticathode de cuivre. Le faisceau de rayons X atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté est détecté par un compteur à scintillation et vérifie la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Equation 1.1})$$

où

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire d'un réseau

$2\theta$  : l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés (en degrés)

$\lambda$  : la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre (1,5406 Å)

$n$  : l'ordre de diffraction de Bragg (nombre entier).

A un angle de diffraction  $\theta$  correspond un déplacement  $2\theta$  du compteur sur le diffractogramme. Les diffractogrammes obtenus sont comparés à ceux des matériaux de référence. Les positions et les intensités des raies observées sont comparées à celles données par des fiches références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Cette technique permet aussi de calculer les paramètres de maille, la taille des cristaux et le pourcentage massique des différentes phases présentes dans l'échantillon. L'appareil utilisé dans ce travail est un D8 Advance Brüker AXS équipé d'un détecteur LynxEye

### 3.2.3 Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

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

$$\frac{X}{V_a(1-X)} = \frac{1}{V_m C} + \left[ \frac{(C-1)}{V_m C} \times X \right] \quad (\text{Equation 1.2})$$

où

X: pression relative comprise entre 0,05 et 0,3

$V_a$ : volume adsorbé par unité de masse d'adsorbant

$V_m$ : volume adsorbé correspondant à la monocouche par unité de masse d'adsorbant

C : constante d'adsorption du gaz utilisé

A partir de cette équation, nous pouvons déterminer les valeurs C et  $V_m$ . Donc, nous pouvons ainsi obtenir l'aire  $S_{\text{BET}}$  en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la valeur de la surface occupée par une molécule de l'adsorbat. Dans le cas de l'azote ( $\sigma_{\text{N}_2} = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ), cas le plus courant, l'aire spécifique  $S_{\text{BET}}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) est calculée selon l'équation suivante :

$$S_{\text{BET}} = 4,37 \cdot 10^6 \times V_m \quad \text{Equation 1.3}$$

La mesure est effectuée à l'aide d'un appareil ThermoElectron Qsurf series Surface Area Analyzer. Les échantillons sont dégazés à  $130^\circ\text{C}$  pendant une demi heure et les processus d'adsorption (dans un Dewar rempli d'azote liquide à  $-196^\circ\text{C}$ ) et de désorption sont suivis par la

mesure de la variation de la conductivité thermique d'un flux gazeux composé de 30% d'azote N60 (99,9999%) (adsorbat) et de 70% d'hélium N60 (99,9999%) (gaz vecteur).

### 3.2.4 Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrie (ATD-ATG)

Cette technique analytique permet d'étudier les réactions de changement d'état physico-chimique des composés. Ces dernières s'accompagnent souvent d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique) ou d'une absorption de chaleur (réaction endothermique) et parfois d'une perte de masse. L'échantillon et la référence sont placés symétriquement dans des creusets en alumine sur le support d'une balance qu'un four vient recouvrir. Un système de thermocouples permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon et la référence. L'analyse est effectuée en montée de température. La différence de masse entre l'échantillon et une référence inerte permet d'observer la perte ou la prise de masse par l'échantillon (ATG) tandis que la différence de température permet de mesurer les changements d'état physico-chimique (ATD). L'ATD permet de mesurer des enthalpies, de caractériser et de quantifier des espèces chimiques, de mesurer le point d'ébullition ou de fusion de la substance, de suivre la décomposition ou la formation de certaines espèces chimiques et d'observer les phénomènes de cristallisation de certains produits. Les analyses simultanées ATD-ATG ont été effectuées sur un appareil NETZSCH STA 409 sous un flux d'air de  $75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et avec une montée de température de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ . Pour chaque analyse, la prise d'essai est d'environ 30 mg.

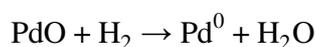
### 3.2.5 Réduction en Température Programmée et Chimisorption d'hydrogène

L'appareil utilisé (AMI-200 de la marque ZETON ALTAMIRA) permet d'effectuer des analyses de Réduction en Température Programmée (RTP), d'Oxydation en Température Programmée (OTP), de Désorption en Température Programmée (DTP) et de Chimisorption d'un gaz par pulse. Le dispositif est composé d'un système de gaz contrôlé par des débitmètres massiques, d'un four muni d'un thermocouple, d'un saturateur muni d'un manteau chauffant, d'un piège à eau (zéolithes), d'une station « nulle » qui permet de calibrer la consommation d'hydrogène et d'un détecteur à conductivité thermique réglé à 75 mA.

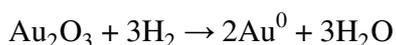
L'échantillon à analyser est déposé dans un tube en U en quartz, placé à son tour dans le four où il y a un thermocouple qui permet de lire la température du catalyseur. La prise d'essai utilisée pour chaque analyse est d'environ 100 mg.

### 3.2.5.1 Réduction en Température Programmée (RTP)

La réductibilité des particules métalliques est une propriété très importante car elle permet de vérifier le degré d'oxydation de ce métal et la possibilité de présence de différentes espèces réductibles. D'après la littérature, les consommations d'hydrogène sur ce type de catalyseurs sont attribuées à la réduction de l'oxyde de palladium PdO en Pd métallique selon la réaction :



Par ailleurs, les consommations d'hydrogène sur les catalyseurs à base d'or sont déterminées selon la réaction :



Mais il faut savoir qu'il est possible d'avoir une surconsommation d'hydrogène correspondant soit à la réduction des espèces oxygène adsorbées sous forme  $\text{AuO}_x$  soit à la réduction d'une partie du support. Dans ce cas, les valeurs expérimentales de consommation d' $\text{H}_2$  ne seront pas forcément en accord avec les valeurs théoriques calculées.

L'analyse par Réduction en Température Programmée est composée de trois parties. La première partie consiste en la calibration de la consommation d'hydrogène. La deuxième partie est un prétraitement de l'échantillon sous argon, de la température ambiante jusqu'à 250°C afin d'activer le catalyseur en éliminant l'eau et les impuretés déposées à la surface. Enfin, dans une troisième partie, la réduction en température programmée s'effectue en utilisant de l'hydrogène dilué dans l'argon (5% Vol.  $\text{H}_2$ ) à raison de 30 mL.min<sup>-1</sup>. Pour les catalyseurs à base de palladium, l'analyse est réalisée de -40 jusqu'à 500°C avec une rampe de température de 5°C.min<sup>-1</sup>. La réduction du palladium peut avoir lieu à de très basses températures d'où la nécessité de commencer l'analyse en température sub-ambiante. Un tube à double paroi, spécial pour une analyse en sub-ambiant est alors utilisé. L'échantillon est placé dans le tube interne de dimension standard (0,6 mm), ce dernier est entouré d'un deuxième tube de diamètre plus grand

(9 mm) présentant deux ouvertures. Une des ouvertures est connectée à un dewar rempli d'azote liquide; un flux d'azote passe par ce dewar, puis dans le tube externe permettant ainsi le refroidissement de l'échantillon.

### 3.2.5.2 Chimisorption d'hydrogène (mesure de la dispersion et de la taille des particules de palladium)

La chimisorption est une technique permettant de connaître la dispersion des particules de palladium c'est-à-dire le nombre d'atomes de palladium en surface par rapport au nombre total d'atomes de palladium déposés sur le catalyseur ( $Pd_s/Pd_{tot}$ ) et par la suite leur diamètre moyen. Une chimisorption d'hydrogène est alors réalisée en supposant qu'un atome d'hydrogène est adsorbé par un atome de palladium se trouvant sur la surface du catalyseur ( $H/Pd_s = 1$ ) [68].

Avant d'effectuer la chimisorption, l'échantillon (100 mg environ) est traité sous argon (200°C) puis réduit sous hydrogène dilué dans l'argon (5%Vol.  $H_2$ , 30 mL.min<sup>-1</sup>) de 25 à 400°C (5°C.min<sup>-1</sup>) avec un palier de deux heures. Ensuite, pour enlever toutes traces d'hydrogène, l'échantillon est purgé sous argon à 400°C pendant deux heures, puis refroidi toujours sous flux d'argon jusqu'à 100°C: température à laquelle la chimisorption de l'hydrogène est effectuée.

La mesure a été réalisée en faisant passer une série de pulses d'hydrogène (au nombre de 30) sur l'échantillon suivant un intervalle de temps régulier. La quantité de gaz non adsorbé est détectée par l'appareil. Cette quantité non adsorbé est nulle au début car tout l'hydrogène est adsorbé puis elle augmente au fur et à mesure des pulses jusqu'à devenir constante (saturation). La différence entre la quantité de gaz non adsorbé et la quantité d'hydrogène envoyée donnera la quantité de gaz adsorbé pour chaque pulse. La dispersion des particules exprimée en % est calculée automatiquement par l'appareil selon la formule suivante :

$$\text{Dispersion (\%)} = \frac{Q_{H_2} \times M}{\text{Stœchiométrie} \times \% \text{ en masse de Pd}} \quad (\text{Equation 1.4})$$

où

$Q_{H_2}$  : somme des quantités d'hydrogène adsorbées après n pulses (exprimée en mmoles par gramme de catalyseur)

M : masse molaire atomique du palladium égale à 106,42 g.mol<sup>-1</sup>.

Il faut bien noter que la stœchiométrie est égale à 2 dans notre cas du fait qu'un molécule de H<sub>2</sub> sera chimisorbé sur l'atome de palladium. Connaissant la dispersion, l'aire métallique accessible par gramme de palladium (S<sub>m</sub>) peut être aussi calculée selon l'équation :

$$S_m = (\text{Dispersion} \times N_A \times \sigma) / M \quad (\text{Equation 1.5})$$

où

N<sub>A</sub> : nombre d'Avogadro égal à 6,023.10<sup>23</sup>

σ : surface d'un atome de palladium égale à 7,87.10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>

M : masse molaire atomique du palladium

S<sub>m</sub> peut aussi être donnée par l'équation suivante en faisant l'hypothèse que les particules de palladium sont sphériques :

$$S_m = \frac{\text{Surface}}{\text{masse}} = \frac{4\pi(d/2)^2}{(4/3\pi)(d/2)^3\rho} = \frac{6}{d \times \rho} \quad (\text{Equation 1.6})$$

ρ : masse volumique du palladium égale à 12 g.cm<sup>-3</sup>

Le diamètre d'une particule de palladium d peut alors être calculé selon l'équation suivante :

$$d \text{ (nm)} = 6 / (S_m \times \rho)$$

$$d \text{ (nm)} = 112 / \text{Dispersion} \quad (\text{Equation 1.7})$$

### 3.2.6 Analyse Élémentaire

Les analyses élémentaires des échantillons chargés d'or ont été effectuées au Centre National de Recherche Scientifique (CNRS) de Vernaison. Les solides ont été digérés sous micro-ondes, puis les éléments ont été dosés par Plasma à Couplage Inductif - Spectroscopie d'Emission Atomique (ICP-AES).

Pour les échantillons chargés de palladium, les analyses élémentaires ont été effectuées au Centre Commun des Mesures (CCM) de Dunkerque. Les solides (50 mg) ont été dissous dans un

mélange  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  (1:2) et digérés sous micro-onde (CEM MDS-2000). Les solutions résultantes ont été ensuite diluées jusqu'à 50mL dans de l'eau ultrapure, et filtrées sur des filtres de cellulose à 0,45  $\mu\text{m}$ . Des solutions standard ont été préparées à partir d'une solution référence de différents éléments à des concentrations connues et passées (la concentration de Pd est 100  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Ces solutions ont été utilisées pour étalonner l'ICP dans l'intervalle 0-50 ppm.

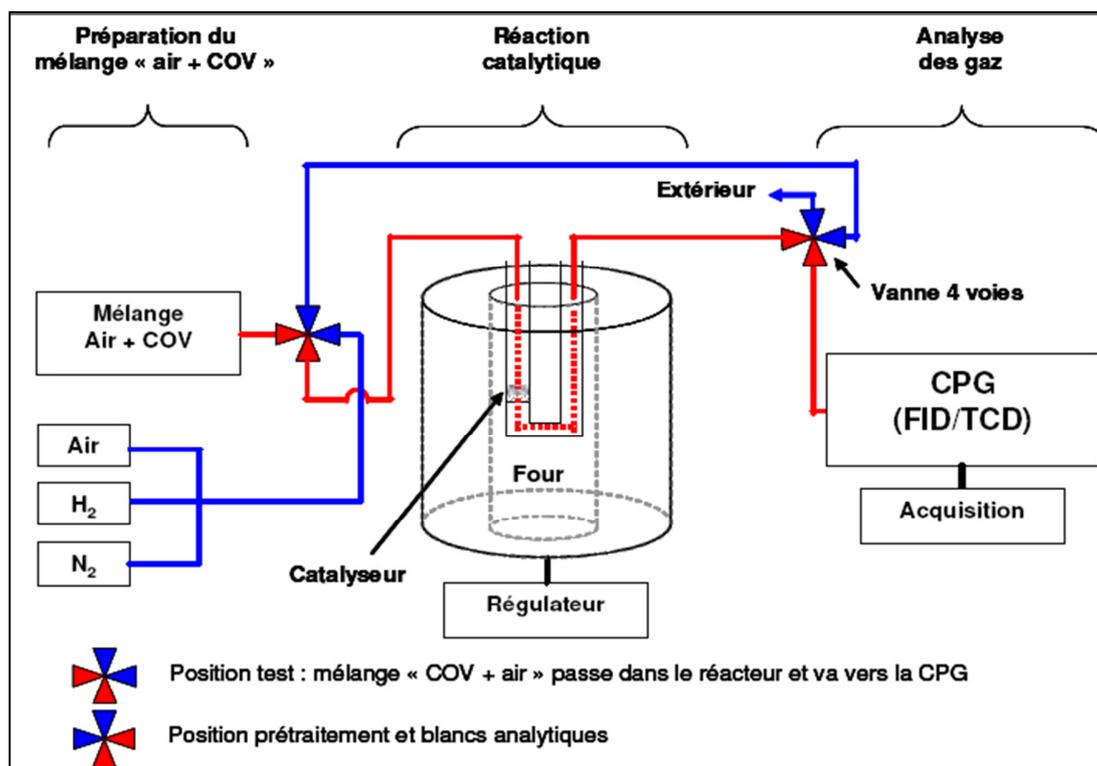
### 3.2.7 Spectroscopie UV-Visible

L'adsorption des molécules dans les régions UV (190-400 nm) ou visible (400-800 nm) permet d'obtenir des informations sur leur structure électronique. La spectroscopie électronique correspond à des transitions des électrons de valence d'un niveau électronique à un autre. Les spectres UV-Vis en réflexion diffuse (UV-VIS-RD) ont été effectués avec un spectromètre Cary 5000 de VARIAN équipé des mêmes accessoires pour la réflexion diffuse que celles d'IR, figure 1.4 (Praying Mantis fabriquée par la société Harrick Scientific Corporation). Cet appareil contient trois lampes: Deutérium (UV), Tungstène (VIS et proche-IR) et Mercure (pour contrôler les longueurs d'onde) et couvre une gamme spectrale de 180 à 3300 nm. Les spectres sont enregistrés au cours du test d'oxydation dans une gamme de 200-800 nm.

D'après Abbas-Ghaleb et al. [112], la position et le déplacement des bandes observées correspondant aux particules d'oxyde métallique sont mesurés par la longueur d'onde de l'« absorption edge » (la tangente du côté d'une bande d'absorption). Certains auteurs ont montré que l'« absorption edge » se déplace vers des longueurs d'onde plus basses avec une augmentation de la taille des cristallites [23,113].

### 3.3 Test d'oxydation des composés organiques volatils (COVs)

Le montage catalytique permet d'étudier l'activité des différents catalyseurs pour l'oxydation totale du toluène, de la butanone et du mélange de ces deux polluants. Les tests catalytiques ont été exécutés à pression atmosphérique et sous flux. Le mélangeur et le micro-pilote sont en acier inoxydable à l'exception du réacteur qui est en verre Pyrex ou en quartz. Le test catalytique se déroule en trois étapes : deux étapes d'activation (calcination à 400°C puis réduction sous  $\text{H}_2$  à 200°C) suivies de la réaction catalytique proprement dite.



**Figure 1.3.** Représentation schématique du montage utilisé pour l'oxydation catalytique des COVs.

Au cours du test, un mélange gazeux constitué de COV et d'air dans des proportions définies traverse le catalyseur. L'oxydation du COV est étudiée et enregistrée en fonction de la température de la réaction. Le test catalytique se déroule dans un micro pilote (figure 1.3) développé au laboratoire. Cet appareillage permet d'activer le catalyseur sous air et le tester sous flux contrôlé du mélange COV + air. Ce montage comporte trois parties : la préparation du mélange COV + air, la réaction catalytique et l'analyse des gaz.

### 3.3.1 Préparation du mélange COV + air

Comme déjà évoqué, la première partie du test correspond à la préparation du mélange « air + COV ». Pour le test d'oxydation du toluène et la butanone (COV liquide dans les conditions normales de pression et de température), un système d'injection basé sur le principe du saturateur a été utilisé. L'objectif de ce système est de travailler dans des conditions proches de la réalité c'est-à-dire à des faibles concentrations en COV (proches de celles des émissions industrielles) et à un débit relativement élevé. Un container rempli de COV liquide pur est maintenu à

température et à pression constantes. A la différence d'un saturateur classique, le tube est surmonté d'une plaque trouée qui permet la diffusion contrôlée en continu d'une plus faible quantité de COV. Le saturateur se trouve dans un four, permettant de contrôler la quantité de COV liquide diffusé. Une augmentation de la température entraîne une plus grande tension de vapeur du COV liquide et par suite une plus grande quantité de produit diffusé. Le produit diffusé est mélangé au gaz porteur (air) avec un débit total de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une source parallèle d'air réglée par un débitmètre massique permet d'augmenter le débit du gaz porteur et de diminuer la concentration en COV. La régulation du débit total est assurée par une buse sonique (orifice calibré de quelques centièmes de millimètre au travers duquel on applique une différence de pression supérieure au double de la pression en aval). Ce système a été développé en partenariat avec les sociétés CALIBRAGE et SERV-INSTRUMENTATION.

Une calibration préalable pour le toluène a été effectuée [114] afin de déterminer en fonction de la température du saturateur la quantité de COV liquide diffusée par unité de temps. Pour cela, le débit, exprimé en nanogrammes de COV par minute est mesuré à différentes températures. La courbe obtenue par extrapolation exponentielle de ces mesures permet de suivre l'évolution du débit en fonction de la température, et donc de déduire pour chaque température du saturateur la masse de COV liquide diffusée par minute.

### 3.3.2 La réaction catalytique

Dans la deuxième partie de ce montage, s'effectue la réaction catalytique. Le catalyseur est placé dans un réacteur en U lui-même introduit dans un four tubulaire dont on peut régler la température figure 1.3. Deux thermocouples (type K) sont utilisés. Le premier est placé dans le four et relié à un régulateur. Il permet de mesurer la température du four et la vitesse de la montée en température. Le deuxième est introduit dans le puits thermométrique du réacteur en quartz et est relié à un afficheur permettant le suivi de la température du lit catalytique avec précision.

### 3.3.3 L'analyse des gaz

Dans la troisième partie s'effectue l'analyse des gaz de sortie. Celle-ci s'effectue à l'aide d'une micro chromatographie en phase gaz (microGC) VARIAN CP-4900 pour le toluène et la

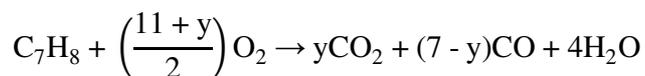
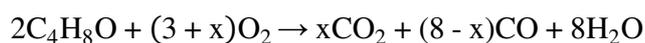
butanone et le mélange (toluène + butanone). La micro GC VARIAN CP-4900 est constituée de trois modules distincts. Chaque module peut être assimilé à un chromatographe fonctionnant séparément.

Un module est constitué d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur. Le premier module permet la séparation de CO et du CO<sub>2</sub> à l'aide d'une colonne CP-CO<sub>x</sub> et d'un TCD. Le second module est équipé d'une colonne CP-wax 52CB et d'un TCD. Il permet de séparer les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, ortho-xylène, méta-xylène et para-xylène). L'injection s'effectue par l'intermédiaire d'un injecteur chauffé à 70°C qui permet une injection sous pression du gaz à analyser. La durée d'une injection est de 10 secondes. Les analyses chromatographiques s'effectuent à une température constante (80°C pour le module 1 et 43°C pour le module 2). Afin de calculer les pourcentages des réactifs et des produits dans les mélanges analysés, il est nécessaire de connaître les coefficients de réponse de chaque gaz. Le coefficient de réponse d'un produit est défini comme étant le facteur par lequel il faut multiplier l'aire du pic chromatographique de ce produit pour avoir son pourcentage. Ce coefficient dépend du composé, de la nature du gaz vecteur et de la sensibilité du détecteur. Le coefficient de réponse est déterminé en effectuant une droite d'étalonnage dans laquelle la concentration du produit est reportée en fonction de l'aire chromatographique du pic correspondant. Des droites d'étalonnage ont été déjà effectuées pour le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, l'oxygène, l'azote, le propène, le toluène et l'ortho-xylène. Un nouvel étalonnage a été effectué pour le toluène, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone, ainsi que pour la butanone et quelques sous-produits de la réaction d'oxydation de la butanone jugés majoritaires : acétaldéhyde, acétone, diacétyle, et méthylvinylcétone. Les coefficients de réponse utilisés dans notre travail sont reportés dans la table 1.2.

**Table 1.2.** Coefficients de réponse des réactifs et produits présents dans les réactions d'oxydation

Réactifs / produits	Coefficients de réponse
CO <sub>2</sub>	7,73.10 <sup>-7</sup>
CO	1,16.10 <sup>-6</sup>
Toluène	2,03.10 <sup>-7</sup>
Butanone	2,84.10 <sup>-7</sup>
Acétaldéhyde	1,64.10 <sup>-6</sup>
Acétone	2,24.10 <sup>-7</sup>
Diacétyl	1,55.10 <sup>-6</sup>
Méthylvinylcétone	1,49.10 <sup>-7</sup>

Le test catalytique se déroule en trois étapes: deux étapes d'activation suivies de la réaction catalytique proprement dite. Lors de la première étape, le catalyseur est activé sous un flux d'air de 2 L.h<sup>-1</sup> à 400°C (1°C.min<sup>-1</sup>) pendant quatre heures. Dans la deuxième étape s'effectue la réduction du catalyseur. Le catalyseur est réduit sous flux d'hydrogène de 2 L.h<sup>-1</sup> à 200°C (1°C.min<sup>-1</sup>) pendant 2 heures. Après réduction, le système est purgé sous un flux d'azote afin d'évacuer les molécules d'hydrogène résiduelles. Parallèlement, le mélange « COV + air » est envoyé directement vers le chromatographe en phase gaz pour être analysé. Ces analyses à blanc serviront de référence lors du calcul de la conversion du COV. L'étape suivante est le test catalytique. Le mélange « COV + air » traverse le catalyseur qui est chauffé. Le taux de conversion du COV ainsi que la sélectivité en CO<sub>2</sub> seront déterminés pour chaque injection, une injection correspondant à une température de réaction précise. Les réactions étudiées sont :



Les tests catalytiques ont été réalisés en montée de température pour avoir l'activité de l'échantillon testé sans présence de résidus carbonés. Toutefois, nous avons réalisés des tests en descente de température sur quelques échantillons. En comparant les résultats obtenus avec ceux en montée, nous avons remarqué l'absence d'une hystérésis ce qui nous a suggéré que les échantillons en montée de température sont déjà dans les bonnes conditions d'activation et de stabilité. L'activité du catalyseur sera évaluée par la mesure du taux de conversion du toluène ou de la butanone défini à l'instant « t » par les relations suivantes:

$$TC_{COV} = \frac{\% (COV)_0 - \% (COV)_t}{\% (COV)_0} \quad (\text{Equation 1.8})$$

où  $\% (COV)_0$  correspond au pourcentage de COV dans le mélange réactionnel à l'entrée du test catalytique et  $\% (COV)_t$  correspond au pourcentage de COV dans le mélange réactionnel à la sortie du test à l'instant « t ». La vitesse spécifique  $v$  d'une réaction catalytique est donnée par la relation suivante :

$$V_{\text{spécifique}} = \frac{TC \times F}{m} \quad (\text{Equation 1.9})$$

où, TC représente le taux de conversion de toluène, F le flux de COV en  $\text{mol.s}^{-1}$  et m la masse de catalyseur en g. Cette vitesse spécifique est donc calculée par gramme de catalyseur. Etant donné que nous avons toujours travaillé avec le même flux de COV et la même masse de catalyseur, les taux de conversion seront directement comparables. Toutefois, il est aussi important de définir le temps de contact obtenu par la relation :

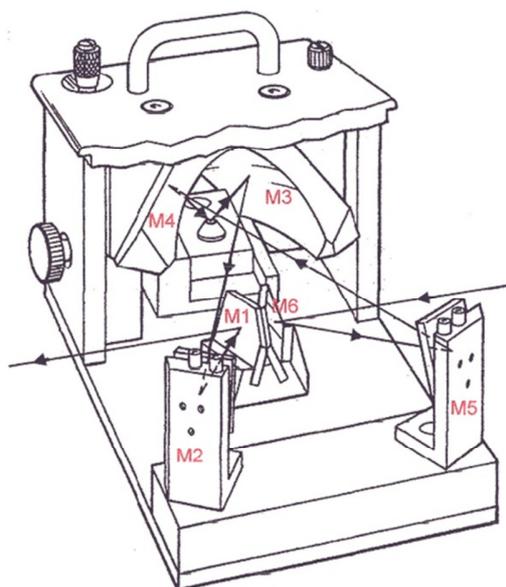
$$GHSV (\text{h}^{-1}) = \frac{\text{flux de COVs (mL.h}^{-1}\text{)}}{\text{volume du catalyseur (mL)}} \quad (\text{Equation 1.10})$$

Durant le test catalytique, la valeur du temps de contact est de l'ordre de  $38000 \text{ h}^{-1}$ . La sélectivité de la réaction en produits carbonés est également un paramètre à définir puisque l'oxydation totale du COV peut conduire à la formation de  $\text{CO}_2$  et/ou de CO. Ainsi, on définit la sélectivité en CO par la relation suivante :

$$S_{CO} = \frac{\%CO}{\%CO_2 + \%CO} \quad (\text{Equation 1.11})$$

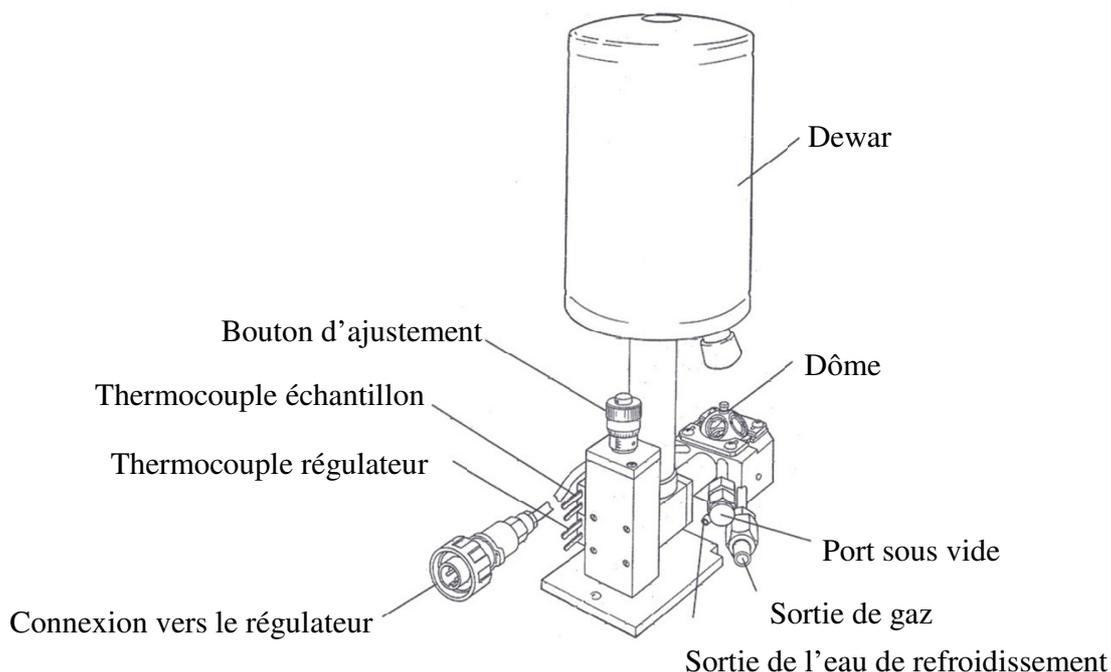
### 3.3.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée en catalyse car peu de méthodes physiques permettent d'obtenir autant d'informations sur la nature du catalyseur et ses propriétés superficielles, les interactions adsorbat-adsorbant et les intermédiaires réactionnels. Le domaine infrarouge ( $10000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$ ) et plus particulièrement le domaine infrarouge moyen ( $4000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond au domaine des états d'énergies vibrationnels et rotationnels des molécules, états qui dépendent de constantes moléculaires telles que la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques et le moment d'inertie autour de certains axes. Les avantages d'un système à transformée de Fourier sont la rapidité d'acquisition des données, un niveau d'énergie très élevé et un très bon rapport signal sur bruit. En catalyse hétérogène, les méthodes utilisées sont la spectroscopie de transmission qui demande la préparation de pastille et la spectroscopie par réflexion diffuse qui ne demande aucune préparation de l'échantillon. La spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFTS: Diffuse



**Figure 1.4.** Représentation schématique du dispositif de la réflexion diffuse Praying Mantis

Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy) choisie dans ce travail utilise un réflectromètre avec un système contenant cinq miroirs dont un de forme elliptique (courbure M3 et courbure M4) et quatre plans, le principe de la réflexion est illustré par la figure 1.4. Le rayonnement infrarouge provenant de la source est réfléchi par M6, M5 puis par M4 et condensé sur l'échantillon placé au foyer de l'ellipse. Le rayonnement diffus est par la suite réfléchi par le miroir elliptique M3 puis par M2 et enfin par M6. Le rayon réfléchi en fin du parcours, partira vers un détecteur de type MCT (Mercure Cadmium Tellure) refroidi à l'azote liquide. Les spectres IR à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFTS) avec application à l'analyse *in situ* ont été effectués avec un spectromètre Bruker Equinox 55 FTIR équipé des accessoires pour la réflexion diffuse figure 1.4 et d'une chambre d'environnement en acier inoxydable figure 1.5 (Praying Mantis fabriquée par la société Harrick Scientific Corporation). Un système de thermocouples permet de réguler la température à l'intérieur de la chambre et au niveau de l'échantillon. De plus, il existe une régulation d'eau pour refroidir l'extérieur. L'échantillon (30-50 mg) est placé au centre de la chambre dans une coupelle. Un dôme avec trois fenêtres dont une en quartz UV et deux autres sur les côtés en KBr, permet d'isoler la chambre. Les flux de gaz qui passent dans la chambre sont régulés par un système de débitmètres fabriqué par la société Calibrage.



**Figure 1.5.** Représentation schématique de la chambre d'environnement

La calcination des catalyseurs sous flux d'air et la réaction d'oxydation catalytique du mélange de toluène et butanone ont été suivies par DRIFT « operando ». Les conditions du test ont été changés proportionnellement à la quantité de catalyseur. Ainsi, pour une masse entre 30 et 50 mg de catalyseur, le débit de gaz est  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  air + toluène et  $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  air + butanone), les concentrations de toluène et de butanone étant toujours 1000 ppm chacun. Idem que pour le test classique, le temps de contact est de l'ordre de  $38000 \text{ h}^{-1}$ . Les spectres sont enregistrés dans la gamme  $4000$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$  avec une accumulation de 64 scans et une résolution  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Tous les spectres sont présentés en absorption après avoir soustrait le signal de l'échantillon de référence qui était une poudre de KBr.

### 3.3.5 Spectrométrie de masse

Cette technique a été couplée à la sortie du test catalytique comme un suivi qualitatif de la réaction d'oxydation de la butanone et du mélange butanone + toluène sur les catalyseurs préparés. Elle a également servi à détecter la formation ou non de certains sous-produits de l'oxydation de la butanone jugés comme majoritaires. L'appareil utilisé pour effectuer les mesures est un spectromètre de masse quadripolaire. Ce type d'appareil utilise la stabilité des

trajectoires pour séparer les ions selon  $m/z$ . Un quadripôle est généralement constitué de quatre barres sous tension, les ions entrant à une extrémité voyagent à une vitesse constante dans la direction qui est parallèle au pôle. Cet appareil est le plus commun des spectromètres de paillasse couplé à une GC ou une ICP. L'appareil utilisé est un Omnistar<sup>TM</sup> Quadrupole Mass Spectrometer QMS200 fabriqué par la société Pfeiffer-Vacuum.

Ce chapitre a permis de présenter les techniques qui ont été utilisées pour la réalisation de ce travail ainsi qu'un aperçu sur les travaux effectués sur l'oxydation des COVs en utilisant des catalyseurs poreux structurés à base de métaux nobles. Dans le chapitre 2, l'effet du dopage d'un support titane macro-mésoporeux sera discuté avec une comparaison des différents types de dopant utilisés.

## Références bibliographiques

- [1] P. Le Cloirec, Les Composés Organiques Volatils (COV) Dans L'environnement, Tec & doc-Lavoisier, 1998.
- [2] J. Dewulf, H. Van Langenhove, G. Wittmann, TrAC Trends Anal. Chem. 21 (2002) 637.
- [3] Inventaire Des Émissions De Polluants Atmosphériques En France - Séries Sectorielles Et Analyse Étendues, Citepa, 2007.
- [4] A. Picot, P. Grenouillet, M.-J. Archieri, La Sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie, 2nd ed., Tec et Doc, 1992.
- [5] E. Noordally, J.R. Richmond, K.J. Drumm, Stud. Environ. Sci. Volume 61 (1994) 459.
- [6] J.J. Spivey, Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987) 2165.
- [7] C. Gennequin, M. Lamallem, R. Cousin, S. Siffert, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Aboukaïs, B.L. Su, J. Mater. Sci. 44 (2009) 6654.
- [8] A. Vantomme, A. Léonard, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, Colloids Surf. A 300 (2007) 70.
- [9] V. Idakiev, T. Tabakova, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, Appl. Catal. A 270 (2004) 135.
- [10] X.-Y. Yang, Y. Li, A. Lemaire, J.-G. Yu, B.-L. Su, Pure Appl. Chem. 81 (2009) 2265.
- [11] Z.-Y. Yuan, V. Idakiev, A. Vantomme, T. Tabakova, T.-Z. Ren, B.-L. Su, Catal. Today 131 (2008) 203.
- [12] J.K. Edwards, B.E. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, J. Catal. 236 (2005) 69.
- [13] M. Hosseini, S. Siffert, H.L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, A. Vantomme, M. Roussel, B.-L. Su, Catal. Today 122 (2007) 391.
- [14] D.I. Enache, D. Barker, J.K. Edwards, S.H. Taylor, D.W. Knight, A.F. Carley, G.J. Hutchings, Catal. Today 122 (2007) 407.
- [15] D.I. Enache, J.K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A.F. Carley, A.A. Herzing, M. Watanabe, C.J. Kiely, D.W. Knight, G.J. Hutchings, Science 311 (2006) 362.
- [16] D.I. Enache, D.W. Knight, G.J. Hutchings, Catalysis Letters 103 (2005) 43.
- [17] L. Ilieva, J.W. Sobczak, M. Manzoli, B.-L. Su, D. Andreeva, Appl. Catal. A 291 (2005) 85.
- [18] V. Idakiev, T. Tabakova, A. Naydenov, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, Appl. Catal. B 63 (2006) 178.
- [19] Z. Zhong, J. Ho, J. Teo, S. Shen, A. Gedanken, Chem. Mater. 19 (2007) 4776.
- [20] Z. Zhong, J. Teo, M. Lin, J. Ho, Top. Catal. 49 (2008) 216.
- [21] M. Hosseini, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukaïs, Z. Hadj-Sadok, B.-L. Su, C. R. Chim. 12 (2009) 654.
- [22] V. Idakiev, T. Tabakova, K. Tenchev, Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, B.-L. Su, J. Porous Mater. (2010) 1.
- [23] M. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J. Odriozola, Appl. Catal. A 234 (2002) 65.
- [24] D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, A. Naydenov, D. Mehanjiev, M.V. Abrashev, Appl. Catal. A 209 (2001) 291.
- [25] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J.L. Blin, L. Gigot, B.-L. Su, Appl. Catal. A 243 (2003) 25.
- [26] T. Barakat, J.C. Rooke, M. Franco, R. Cousin, J.-F. Lamonier, J.-M. Giraudon, B.-L. Su, S. Siffert, Eur. J. Inorg. Chem. 2012 (2012) 2812.

- [27] V. Idakiev, T. Tabakova, K. Tenchev, Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, B.-L. Su, *Catal. Today* 128 (2007) 223.
- [28] C. Gennequin, M. Lamallem, R. Cousin, S. Siffert, F. Aïssi, A. Aboukaïs, *Catal. Today* 122 (2007) 301.
- [29] X.-Y. Yang, A. Léonard, A. Lemaire, G. Tian, B.-L. Su, *Chem. Commun.* 47 (2011) 2763.
- [30] M. Lamallem, R. Cousin, R. Thomas, S. Siffert, F. Aïssi, A. Aboukaïs, *C. R. Chim.* 12 (June) 772.
- [31] M.P. Kapoor, Y. Ichihashi, K. Kuraoka, Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 198 (2003) 303.
- [32] M.P. Kapoor, Y. Ichihashi, T. Nakamori, Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 213 (2004) 251.
- [33] V.F. Stone Jr., R.J. Davis, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1468.
- [34] T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Colloids Surf. A* 241 (2004) 67.
- [35] M. Hosseini, H.L. Tidahy, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukaïs, B.-L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal. Volume 174, Part 2* (2008) 1323.
- [36] V. Idakiev, T. Tabakova, K. Tenchev, Z.Y. Yuan, T.Z. Ren, A. Vantomme, B.L. Su, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 6637.
- [37] A.C. Gluhoi, X. Tang, P. Marginean, B.E. Nieuwenhuys, *Top. Catal.* 39 (2006) 101.
- [38] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 232 (2005) 96.
- [39] R. Gopinath, N. Lingaiah, N. Seshu Babu, I. Suryanarayana, P.S. Sai Prasad, A. Obuchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 223 (2004) 289.
- [40] S. Minicò, S. Sciré, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 245.
- [41] M. Guisnet, P. Dégé, P. Magnoux, *Appl. Catal. B* 20 (1999) 1.
- [42] J. Tsou, L. Pinard, P. Magnoux, J.. Figueiredo, M. Guisnet, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 371.
- [43] R. Beauchet, P. Magnoux, J. Mijoin, *Catal. Today* 124 (2007) 118.
- [44] T. Maillot, C. Solleau, J. Barbier Jr., D. Duprez, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 85.
- [45] K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H.L. Tidahy, H. Benaïssa, A. Aboukaïs, *Appl. Catal. A* 351 (2008) 82.
- [46] P. Dégé, L. Pinard, P. Magnoux, M. Guisnet, *C. R. Chim.* 4 (2001) 41.
- [47] J.-M. Giraudon, T.B. Nguyen, G. Leclercq, S. Siffert, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, A. Vantomme, B.-L. Su, *Catal. Today* 137 (2008) 379.
- [48] S.C. Kim, W.G. Shim, *Appl. Catal. B* 92 (2009) 429.
- [49] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.. Verykios, *Appl. Therm. Eng.* 18 (1998) 1005.
- [50] E.M. Cordi, J.L. Falconer, *J. Catal.* 162 (1996) 104.
- [51] E. Garbowski, C. Feumi-Jantou, N. Mouaddib, M. Primet, *Appl. Catal. A* 109 (1994) 277.
- [52] N. Mouaddib, C. Feumi-Jantou, E. Garbowski, M. Primet, *Appl. Catal. A* 87 (1992) 129.
- [53] M. Lyubovsky, L. Pfefferle, *Catal. Today* 47 (1999) 29.
- [54] V. Ponec, *Surf. Sci.* 272 (1992) 111.
- [55] W.-J. Shen, Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 153 (2000) 165.
- [56] Y. Matsumura, W.-J. Shen, Y. Ichihashi, H. Ando, *Catal. Lett.* 68 (2000) 181.
- [57] G. Centi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 287.
- [58] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* (1987) 405.
- [59] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115 (1989) 301.
- [60] T. Kobayashi, M. Haruta, H. Sano, M. Nakane, *Sens. Actuators, B* 13 (1988) 339.
- [61] D. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev, A. Naydenov, *Gold Bulletin* 31 (1998) 105.
- [62] S. Sciré, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, *Appl. Catal. B* 40 (2003) 43.

- [63] P. Lakshmanan, L. Delannoy, V. Richard, C. Méthivier, C. Potvin, C. Louis, *Appl. Catal. B* 96 (2010) 117.
- [64] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
- [65] B. Hvolbæk, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, H. Falsig, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, *Nano Today* 2 (2007) 14.
- [66] M. Haruta, *Gold Bulletin* 37 (2004) 27.
- [67] M. Haruta, *CATTECH* 6 (2002) 102.
- [68] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science* 281 (1998) 1647.
- [69] J.-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O.S. Becker, P. Fabrizioli, A. Baiker, *J. Catal.* 186 (1999) 458.
- [70] R.D. Waters, J.J. Weimer, J.E. Smith, *Catal. Lett.* 30 (1994) 181.
- [71] L. Delannoy, K. Fajferweg, P. Lakshmanan, C. Potvin, C. Méthivier, C. Louis, *Appl. Catal. B* 94 (2010) 117.
- [72] Y. Zhang, Y. Shen, X. Yang, S. Sheng, T. Wang, M.F. Adebajo, H. Zhu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 316 (2010) 100.
- [73] M. Ousmane, L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello, L. Retailleau, A. Boreave, A. Giroir-Fendler, *Appl. Catal. B* 101 (2011) 629.
- [74] D.L. Trimm, Z.I. Önsan, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 43 (2001) 31.
- [75] A.K. Avci, Z. İlsen Önsan, D.L. Trimm, *Appl. Catal. A* 216 (2001) 243.
- [76] M. Bonarowska, A. Malinowski, W. Juszczak, Z. Karpiński, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 187.
- [77] M.Ø. Pedersen, S. Helveg, A. Ruban, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, *Surf. Sci.* 426 (1999) 395.
- [78] B. Gleich, M. Ruff, R.J. Behm, *Surf. Sci.* 386 (1997) 48.
- [79] B. Pawelec, A.M. Venezia, V. La Parola, E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005) 380.
- [80] M. Hosseini, T. Barakat, R. Cousin, A. Aboukaïs, B.-L. Su, G. De Weireld, S. Siffert, *Appl. Catal. B* 111 (2012) 218.
- [81] S. Seimanides, M. Stoukides, *J. Catal.* 98 (1986) 540.
- [82] G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, *Appl. Catal. B* 8 (1996) 229.
- [83] G. Groppi, *Catal. Today* 77 (2003) 335.
- [84] T.-K. Tseng, H. Chu, T.-H. Ko, L.-K. Chaung, *Chemosphere* 61 (2005) 469.
- [85] R.E. Hayes, S.T. Kolaczowski, P.K.C. Li, S. Awdry, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 4815.
- [86] P. Hurtado, S. Ordóñez, H. Sastre, F.V. Díez, *Appl. Catal. B* 51 (2004) 229.
- [87] M.A. Vannice, *Catal. Today* 123 (2007) 18.
- [88] C. Doornkamp, V. Ponec, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 162 (2000) 19.
- [89] R.K. Grasselli, *Top. Catal.* 21 (2002) 79.
- [90] A. Aranzabal, J.L. Ayastuy-Arizti, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, *J. Catal.* 214 (2003) 130.
- [91] G. Vesper, M. Ziauddin, L.D. Schmidt, *Catal. Today* 47 (1999) 219.
- [92] C. Zhang, H. He, K. Tanaka, *Appl. Catal. B* 65 (2006) 37.
- [93] Y. Matsumura, W.-J. Shen, Y. Ichihashi, H. Ando, *Catalysis Letters* 68 (2000) 181.
- [94] W.-J. Shen, Y. Matsumura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1519.
- [95] F.J.C.S. Aires, I. Kurzina, G.G. Cervantes, J.C. Bertolini, *Catal. Today* 117 (2006) 518.
- [96] D. Roth, P. Gélin, M. Primet, E. Tena, *Appl. Catal. A* 203 (2000) 37.
- [97] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, *Appl. Catal. A* 235 (2002) 21.
- [98] R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *J. Catal.* 222 (2004) 357.

- [99] S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, S. Galvagno, *Appl. Catal. B* 34 (2001) 277.
- [100] M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 153.
- [101] S.-J. Lee, A. Gavriilidis, *J. Catal.* 206 (2002) 305.
- [102] M. Lamallem, H.E. Ayadi, C. Gennequin, R. Cousin, S. Siffert, F. Aïssi, A. Aboukaïs, *Catal. Today* 137 (2008) 367.
- [103] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Catal. Lett.* 44 (1997) 83.
- [104] G. Li, J. Edwards, A.F. Carley, G.J. Hutchings, *Catal. Today* 114 (2006) 369.
- [105] L. Barthe, *Synthèse Et Dépôt De Nanoparticules Métalliques Dans Un Support Poreux Par Imprégnation En Voie Sèche Dans Un Lit Fluidisé: Elaboration De Catalyseurs Supportés*, Université de Toulouse, 2007.
- [106] S. Ivanova, *Formation De Nanoparticules D'or Supportées: De La Préparation à La Réactivité Catalytique*, Université Louis Pasteur, 2005.
- [107] H.-S. Oh, J.H. Yang, C.K. Costello, Y.M. Wang, S.R. Bare, H.H. Kung, M.C. Kung, *J. Catal.* 210 (2002) 375.
- [108] J.M.C. Soares, M. Hall, M. Cristofolini, M. Bowker, *Catal. Lett.* 109 (2006) 103.
- [109] S.-J. Lee, A. Gavriilidis, Q.A. Pankhurst, A. Kyek, F.E. Wagner, P.C.L. Wong, L.Y. King, *J. Catal.* 200 (2001) 298.
- [110] H. Sakurai, M. Haruta, *Appl. Catal. A* 127 (1995) 93.
- [111] M. Haruta, K. Saika, T. Kobayashi, S. Tsubota, Y. Nakahara, *Chemistry Express* 3 (1988) 159.
- [112] R. Abbas-Ghaleb, E. Garbowski, A. Kaddouri, P. Gelin, *Catal. Today* 117 (2006) 514.
- [113] A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, M. Delamar, G. Bugli, *Appl. Catal. A* 121 (1995) 81.
- [114] F. Wyrwalski, Université du Littoral Côte d'Opale, 2005.

**Chapitre 2 : Etude structurale et catalytique des effets du dopage de TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux par différents oxydes métalliques**

## Sommaire

1	Introduction .....	48
2	Synthèses et caractérisations structurales des supports TiO <sub>2</sub> macro-mésoporeux dopés .....	49
2.1	Préparation des supports dopés par des oxydes métalliques du groupe Vb .....	49
2.2	Préparation des supports dopés par des oxydes métalliques Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> .....	49
2.3	Caractérisation structurale des supports .....	50
2.3.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	50
2.3.2	Diffraction des Rayons X (DRX) .....	52
2.3.3	UV-Visible en Réflexion Diffuse (UV-Vis-RD) .....	54
2.3.4	Réduction en Température Programmée (H <sub>2</sub> -RTP) .....	56
2.4	Oxydation totale du toluène .....	60
3	Investigation du pourcentage en masse de dopant (Nb et V) sur l'activité et la sélectivité du matériau macro-mésoporeux .....	64
3.1	Synthèse des solides NbTi et VTi .....	64
3.2	Caractérisation structurale comparative des supports NbTi et VTi à différents pourcentages de dopant .....	64
3.2.1	Analyse Thermique Différentielle et Thermo-Gravimétrique (ATD/ATG) .....	64
3.2.2	Diffraction des Rayons X (DRX) .....	65
3.3	Oxydation totale du toluène .....	68
4	Conclusion .....	69
	Références bibliographiques .....	71

## **1 Introduction**

Dans la conception d'un catalyseur, le support choisi doit posséder un minimum de stabilité thermique. Cette stabilité assure une stabilité dans la contribution de ce support dans les réactions catalytiques ainsi qu'une stabilité dans l'interaction de ce matériau avec la phase active. Plusieurs travaux effectués par Hosseini et al. [1–3] ont montré que le TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux possédant une grande aire spécifique et une distribution de tailles de pores homogène est un support idéal pour l'oxydation catalytique des COVs. Il a aussi été prouvé que le dopage de ce matériau par un autre oxyde métallique offre un effet promoteur à l'activité de ce support vis-à-vis de l'élimination du CO et des COVs [4–8]. Cet effet se manifeste soit par la présence d'un nombre plus important d'espèces oxygènes mobiles fourni par le dopant, soit par l'existence de nouvelles interactions entre le dopant et le support favorisant ainsi la réduction et la réoxydation du support et par la suite son activité dans l'oxydation des COVs.

Dans ce travail, 2 lots de supports dopés ont été préparés en utilisant deux méthodes de préparations différentes. Les dopants font partie de trois groupes différents ; deux oxydes de métaux du groupe Vb (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), deux oxydes de métaux de transition (NiO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), et un oxyde métallique appartenant au groupe des lanthanides (CeO<sub>2</sub>). L'usage de ces matériaux dans l'oxydation des COVs a été largement discuté dans la littérature. En effet, ces oxydes métalliques ont prouvé être très actifs dans l'élimination des COVs du fait qu'ils sont facilement régénérables durant la réaction d'oxydation par cycles rédox (bonne réductibilité et facilité de réoxydation). De même, leur qualification comme réservoirs d'oxygène constitue un critère important de leur participation dans le déroulement de l'oxydation des COVs. Finalement, d'autres propriétés chimiques comme l'acido-basicité ont été prises en considération, en particulier, dans le choix du Vanadium et du Niobium qui appartiennent au même groupe. Les matériaux préparés ont été caractérisés et testés dans l'oxydation totale du toluène afin d'étudier les effets du dopage et de la méthode de préparation.

## **2 Synthèses et caractérisations structurales des supports TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux dopés**

### **2.1 Préparation des supports dopés par des oxydes métalliques du groupe Vb**

Le dopage des supports titane macro-mésoporeux par l'oxyde de niobium ou l'oxyde de vanadium a été réalisé au laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques (CMI) – Namur en utilisant la méthode d'auto-formation comme méthode de préparation [9]. Un mélange homogène de précurseurs alkoxyde Ti(OiPr)<sub>4</sub> (titane) et Nb(OEt)<sub>5</sub> (niobium) ou V(OEt)<sub>5</sub> (vanadium) est ajouté goutte à goutte dans une solution aqueuse basique à pH 12 (eau + NH<sub>3</sub>OH). La quantité ajoutée est calculée de manière à obtenir 5% en masse de Niobium et de Vanadium dans les deux variétés de supports préparés [8]. Le mélange d'oxydes formé et son milieu aqueux est ensuite transféré dans un autoclave puis traité à 80°C, pendant 24 heures. Le précipité est filtré, lavé et séché à 60 °C, puis calciné à 400 °C (1°C.min<sup>-1</sup>) pendant 4 heures sous un débit d'air de 2 L.h<sup>-1</sup>. Les matériaux synthétisés seront nommés 5NbTi et 5VTi.

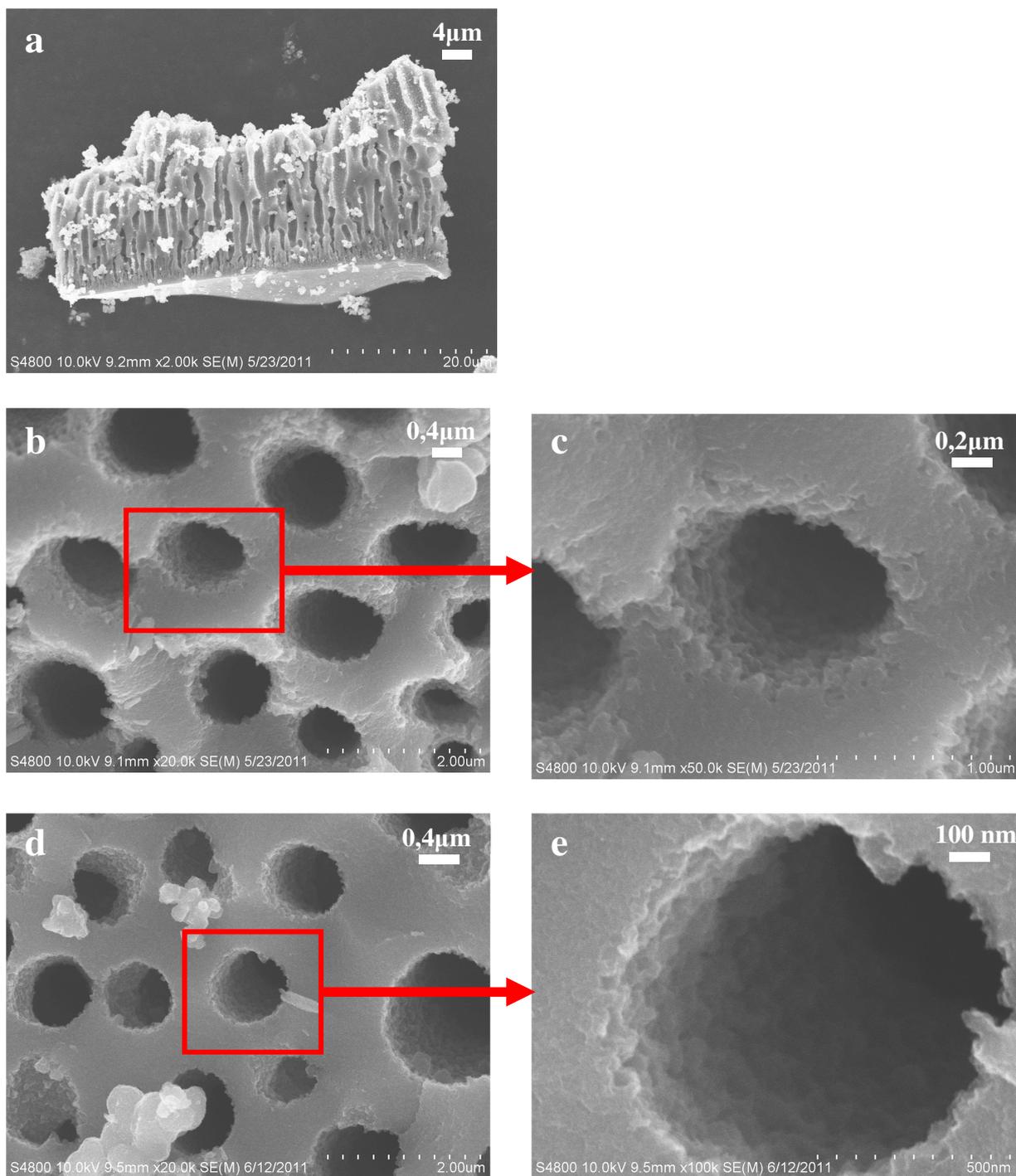
### **2.2 Préparation des supports dopés par des oxydes métalliques Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>**

Cette méthode de préparation nommée « low temperature hydrothermal treatment » a été utilisée dans d'autres travaux [10], et la synthèse des solides a été réalisée à l'« Institute of New Catalytic Materials Science » – Tianjin, Chine. Le précurseur spécifique à chaque métal est ajouté à un mélange constitué de 3g de surfactant Pluronic F127 (copolymère tribloc), 10 mL d'eau et de 50 mL d'éthanol à température ambiante, de manière à obtenir 5% en masse du métal dans le support dopé final. Le mélange est ensuite mis sous agitation pendant 3 heures, après lesquelles 5 mL de tétrabutyl titanate sont versés goutte à goutte. L'agitation est maintenue 24h puis le mélange est introduit dans un autoclave en Téflon et traité à 80°C durant 24h. Le produit résultant est ensuite filtré, lavé et séché à 60°C. Le surfactant est ensuite éliminé par extraction Soxhlet à l'éthanol (30h) ou par traitement thermique à 450°C pendant 6 h. Les supports synthétisés sont nommés 5MeTi, où Me correspond au métal utilisé comme dopant. (Me = Fe, Ni ou Ce).

## **2.3 Caractérisation structurale des supports**

### 2.3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

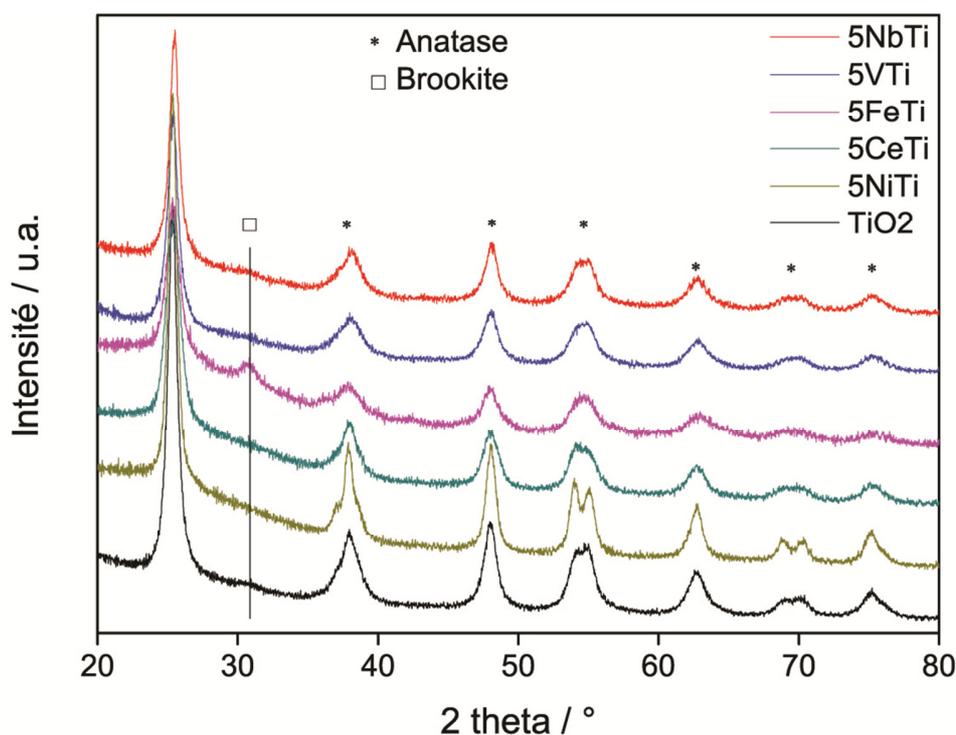
La morphologie externe des matériaux a été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les figure 2.1 (a, b, c, d et e) présentent les images MEB des supports 5NbTi et 5VTi respectivement. Ces figures illustrent en particulier la présence de macropores cylindriques parallèles et dont le diamètre varie entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  à l'entrée pour atteindre une valeur de 6  $\mu\text{m}$  à l'intérieur des pores. La structure interne de l'oxyde de titane utilisé dans la préparation de ces supports a été étudiée par microscopie électronique à transmission (MET) par Vantomme et al.[9]. Les macropores présents dans la structure du TiO<sub>2</sub> sont reliés ensemble par des mésopores de diamètre variant entre 5 et 60 nm, et qui sont, à leur tour, interconnectés par des micropores (diamètre inférieur à 2 nm). Les figure 2.1 (c et e) montrent aussi que les supports sont formés par l'agrégation de petites particules d'oxyde.



**Figure 2.1.** Images MEB des supports 5NbTi (a, b et c) et 5VTi (d et e) (photos prises au Laboratoire de Chimie Inorganique des Matériaux (CMI), Namur)

### 2.3.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des différents supports après traitement thermique à 400 °C sont présentés dans la figure 2.2. Ces diffractogrammes montrent les différentes raies caractéristiques de la phase anatase pour l'ensemble des supports, et une raie de diffraction de faible intensité vers 37° correspondant à la phase rutile de l'oxyde de titane pour les échantillons dopés par Ce, Fe et Ni. La prédominance d'une phase anatase marque une bonne cristallisation du support après traitement thermique. Les pics renvoyant à la phase anatase dans NiTi sont deux fois plus intenses que ceux des autres échantillons permettant d'observer clairement le dédoublement des raies à  $2\theta = 54,3^\circ$  et  $69^\circ$ , ce qui prouve que la cristallisation de ce support est plus avancée. Un pic spécifique de la phase NiO est visible à  $37,3^\circ$  (JCPDS 89-5881). Une raie intense vers  $2\theta = 31^\circ$  est observée pour 5FeTi et correspond à la phase brookite ainsi qu'à la phase hématite. Cette dernière est visible sur le diffractogramme de 5FeTi à trois angles différents  $2\theta = 30,7^\circ$ ,  $36,1^\circ$  et  $42,3^\circ$  (JCPDS 33-0664), alors que la phase magnétite est visible aux angles  $33,5^\circ$ ,  $35,6^\circ$  et  $40^\circ$



**Figure 2.2.** Diffractogrammes RX des supports à base d'oxyde de titane macro-mésoporeux simple et dopé

(JCPDS 89-0950). La taille des cristallites ( $\tau$ ) a été calculée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer :

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equation 2.1})$$

avec :

K	constante égale à 1
$\lambda$	longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1.5406 Å)
$\beta$	largeur à mi-hauteur
$\theta$	angle du rayon incident (en degrés)

et en choisissant le pic le plus défini de ceux relatifs à la phase anatase situé à 25,3°. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 2.1. L'intensité des raies du diffractogramme de NiTi étant plus importantes que celles des autres supports, prouve que le support NiTi est mieux cristallisé que les autres. De même, la surface spécifique de NiTi est la plus faible (car les cristallites sont plus grands), vérifiant ainsi la destruction des mésopores suite au traitement thermique conduisant à une cristallisation plus poussée de ce matériau. La taille des cristallites la plus faible correspond à 5CeTi qui possède le diamètre des pores le plus grand. Vu la valeur importante du rayon atomique de l'élément cérium, l'incorporation des atomes de cet élément dans la matrice du support TiO<sub>2</sub> peut causer une distorsion de cette matrice. Cela pourrait induire un réarrangement des cristallites du support et par la suite des changements au niveau de la structure poreuse, et par la suite l'augmentation de la taille des pores [11].

Les diffractogrammes de 5NbTi et 5VTi indiquent une meilleure cristallisation par rapport à 5CeTi et 5FeTi (figure 2.2) alors que les valeurs des surfaces spécifiques relatives à 5NbTi et 5VTi sont plus élevées, même supérieures à celles du titane pure. Le fait que le niobium et le vanadium conduisent à une surface spécifique supérieure pour ces matériaux après le dopage prouve la présence d'une bonne incorporation de ces métaux dans la matrice du support. Concernant la taille des cristallites relative à ces supports, 5NbTi montre une valeur presque égale à celle de TiO<sub>2</sub> alors que 5VTi possède une valeur plus faible, tout en étant supérieure à celles des autres supports (5CeTi et 5FeTi, hors NiTi). Cela est dû à la valeur plus importante du

**Chapitre 2 : Etude structurale et catalytique des effets du dopage de TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux par différents oxydes métalliques**

rayon atomique de Nb par comparaison à celle de V. L'absence de détection de pic relatifs aux espèces dominantes de Nb et V prouve que ces métaux sont localisés dans la matrice du support titane. Il faut rappeler que la méthode utilisée pour préparer les solides 5CeTi, 5FeTi et 5NiTi (low-temperature hydrothermal treatment) est différente de celle utilisée pour synthétiser les échantillons 5NbTi, 5VTi et TiO<sub>2</sub> (auto-formation). Ainsi, suite aux résultats présentés, nous pouvons conclure que la méthode de synthèse par « auto-formation » est plus efficace que la « low temperature hydrothermal treatment » en termes de dopage du titane.

**Tableau 2.1.** Surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET avant et après test catalytique et taille des cristallites relatives au titane macro-mésoporeux pur et dopé

Echantillons	S <sub>BET</sub> après calcination (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille des cristallites (nm) <sup>a</sup>	D <sub>BJH-ads</sub> (nm) <sup>b</sup>	D <sub>av</sub> (nm) <sup>b</sup>	V <sub>pore</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>
5NbTi	189	11,9	4,1	4,1	0,17
5VTi	199	10,2	4,1	4,1	0,16
5FeTi	115	8,3	8,0	8,2	0,20
5CeTi	157	7,8	12,0	11,0	0,39
5NiTi	91	13,8	10,3	11,2	0,20
TiO <sub>2</sub>	168	11,7	4,5	4,4	0,22

<sup>a</sup> calculée à l'aide de la DRX

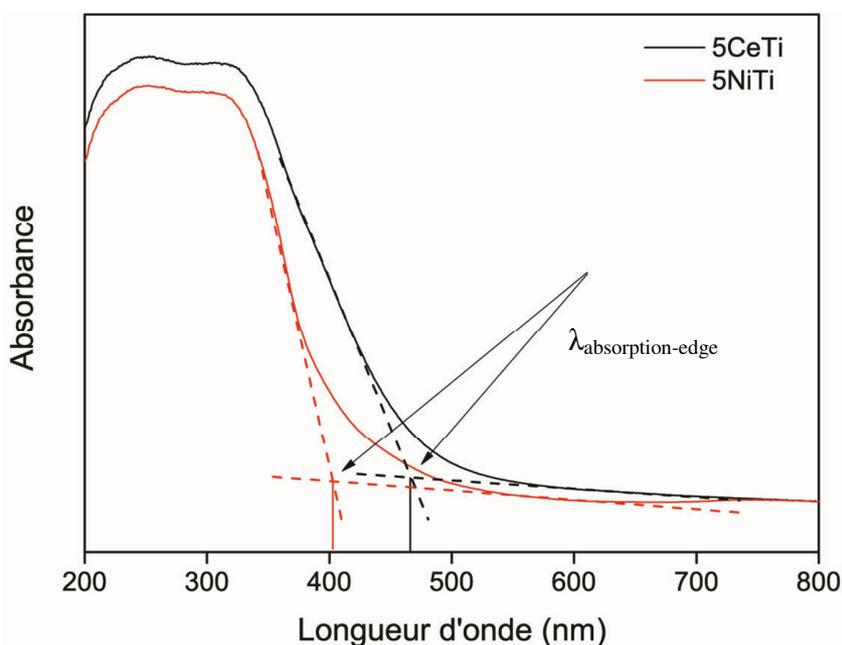
<sup>b</sup> mesurés par adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à l'"Institut de Catalyse" (5FeTi, 5CeTi et 5NiTi), Sofia, Bulgarie et à l'« Unité de Catalyse et Chimie du Solide » (5VTi, 5NbTi et TiO<sub>2</sub>), Lille, France

### 2.3.3 UV-Visible en Réflexion Diffuse (UV-Vis-RD)

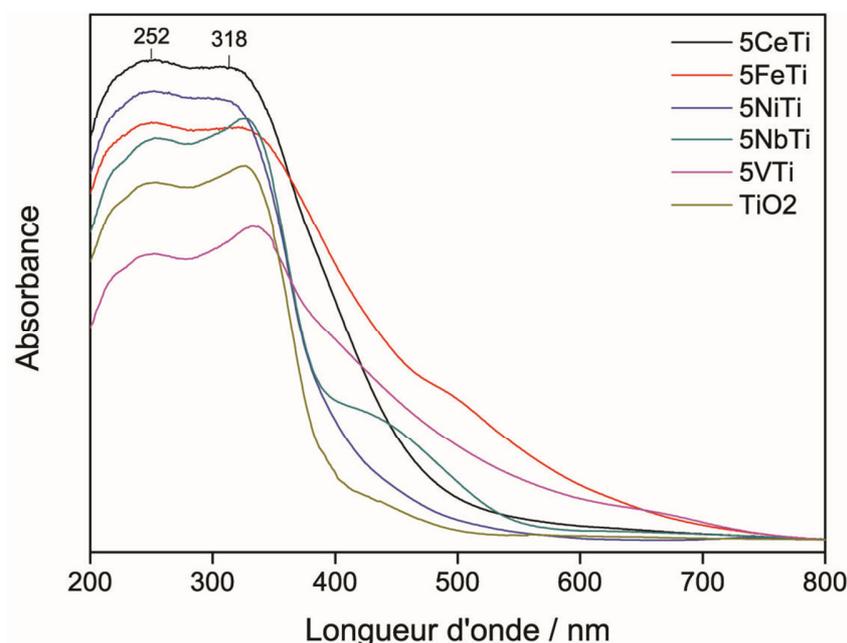
Les spectres d'absorption UV-Visible de l'oxyde de titane seul et dopé sont présentés sur la figure 2.4. Pour le TiO<sub>2</sub>, les bandes d'absorption situées entre 200 et 400 nm sont caractéristiques d'une transition électronique d-d entre un Ti<sup>4+</sup> et un ligand O<sup>2-</sup> présents dans la phase anatase de TiO<sub>2</sub>. La première bande d'absorption à 248 nm montre la transition d'un cation Ti<sup>4+</sup> dans un environnement tétraédrique, alors que la deuxième entre 316 et 335 nm est plutôt caractéristique

d'une espèce Ti<sup>4+</sup> en environnement octaédrique. Le décalage du maximum d'absorption d'un matériau à l'autre, en termes de longueur d'onde (316 à 335 nm), semble nous informer d'une augmentation du nombre de sites octaédriques. De même, l'augmentation de l'intensité de ces bandes pourrait indiquer une augmentation du nombre de cations Ti<sup>4+</sup> et par conséquent de liaisons Ti<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>. Par contre, la diminution de l'intensité de ces bandes pour le support 5VTi par comparaison à celles de TiO<sub>2</sub> pure peut être due à une plus forte interaction entre les dopants et le support.

Le point de rencontre de deux tangentes tracées à la base d'une bande d'absorption appelé « absorption-edge » nous renseigne sur la taille des particules correspondant à cette bande (figure 2.3). Le déplacement de cet « absorption-edge » vers des longueurs d'onde plus courtes indique une augmentation de la taille des particules [12,13]. Ainsi, le rétrécissement de la bande d'absorption du titane et par conséquent le décalage de l'« absorption-edge » vers des longueurs d'ondes plus petites renseigne sur l'idée d'une augmentation de la taille des cristallites du support. En effet, les valeurs du tableau 2.1 renforcent cette interprétation : le profil de 5NiTi montre la plus faible valeur de  $\lambda_{\text{absorption-edge}}$  correspondant à la plus grande taille de cristallite



**Figure 2.3.** Exemple de détermination de la longueur d'onde de l'« absorption-edge »



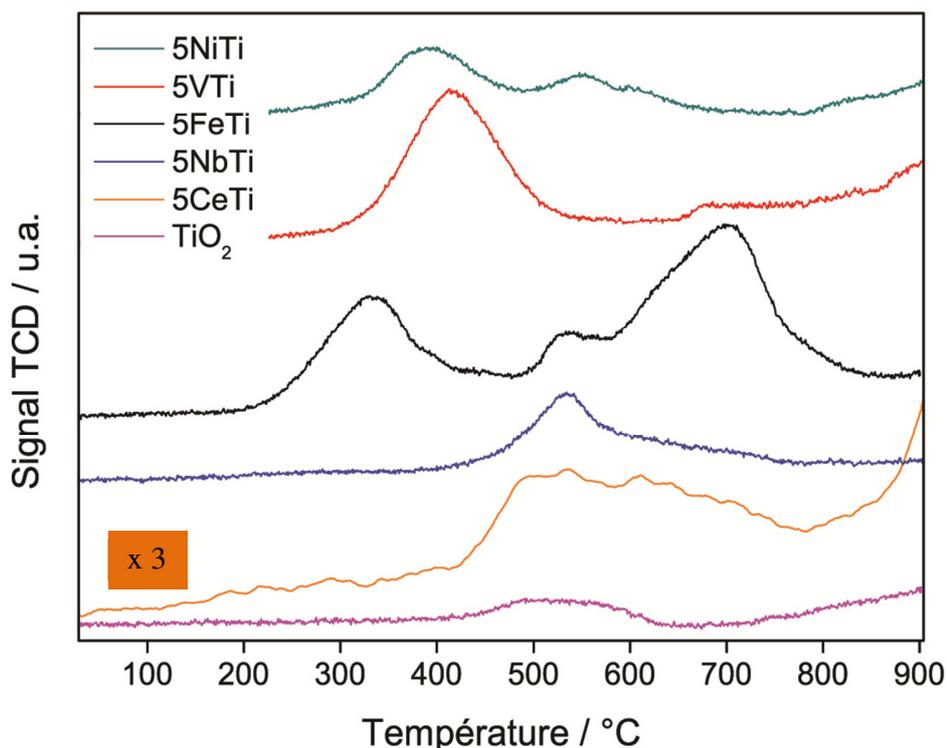
**Figure 2.4.** Spectres UV-Visible des supports titanes macro-mésoporeux simple et dopés

(48,9 nm).

La bande d'absorption à 435 nm sur le profil de 5NbTi correspond à la transition électronique d-d entre un Nb<sup>5+</sup> et un ligand O<sup>2-</sup>, alors que celle entre 450 et 550 nm (sur le spectre de 5FeTi) est relative à la transition des particules de Fe (transition d-d entre un Fe<sup>3+</sup> et un O<sup>2-</sup>). Un relèvement entre 400 et 550 nm dans le profil de 5CeTi comparé à celui de TiO<sub>2</sub> peut être corrélé à la transition électronique de Ce (Ce<sup>4+</sup> et O<sup>2-</sup>). Finalement, la très faible bande observée entre 650 et 750 nm dans le spectre de 5VTi et le relèvement entre 400 et 550 nm peuvent être dus à la transition de différentes espèces de Vanadium [14].

#### 2.3.4 Réduction en Température Programmée (H<sub>2</sub>-RTP)

Les profils H<sub>2</sub>-RTP obtenus pour les 6 échantillons sont présentés sur la figure 2.5. Ces profils présentent des pics relatifs à la consommation d'hydrogène par un échantillon, participant ainsi à la réduction de ce dernier. La consommation expérimentale d'H<sub>2</sub> a été calculée par intégration des pics de réduction pour chaque matériau. Pour la majorité des profils, une réduction se produisant à partir de 700°C pourrait être attribuée à un début de réduction du support TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux.



**Figure 2.5.** Profils RTP de TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux et des supports dopés

Le titane pur présente un pic de réduction très large et d'intensité faible entre 420 et 630°C. Par comparaison avec les autres échantillons, le titane présente la plus faible consommation d'hydrogène, ce qui peut être dû à l'existence d'une résistance vis-à-vis d'un procédé réducteur.

Après dopage, la consommation d'hydrogène varie selon la nature du dopant. 5FeTi présente la plus grande consommation expérimentale d'hydrogène, deux fois plus importante que la consommation théorique. Sachant que le Fe existe sous la forme Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sa réduction en Fe métallique se fait selon l'équation suivante :



Toutefois, Li et al.[15] ont montré que la réduction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se fait selon deux étapes successives (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → Fe), les deux pics caractéristiques de cette réduction étant notés vers 400 et 700 °C. Silva et al.[16] ont testé la réduction par H<sub>2</sub>-RTP d'une hématite contenant du niobium et ont affirmé que celle-ci se fait en 2 étapes, causée par la transformation de

l'hématite en magnétite puis en fer métallique. Le premier pic (331°C) peut ainsi être attribué à la réduction de Fe<sup>3+</sup> en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, alors que le troisième (702°C) est attribué à la réduction de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fer métallique. En revanche, le second pic (534°C) peut être corrélé à la réduction d'une partie du support. Un chevauchement existe entre le 2<sup>ème</sup> et le 3<sup>ème</sup> pic. Cela peut être dû à la réduction des particules de fer localisées dans les pores en forte interaction avec le TiO<sub>2</sub>, induisant ainsi une réduction possible d'une partie du titane. Cette surconsommation est aussi observée pour tous les matériaux utilisés sauf NiTi.

L'intensité des pics de réduction constitue un autre paramètre à étudier dans l'interprétation des profils RTP. Cette intensité varie d'un échantillon à l'autre, et dans ce travail, elle varie selon le type du dopant. Par exemple, 5NbTi présente un pic faible et large (T=532°C). Ce résultat a été étudié par Wachs et al.[17] qui ont montré que la réduction de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en Nb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est très faible à des températures inférieures à ~1300°C. Par contre, Stošić et al.[18] ont prouvé que la présence majoritaire (75%) de CeO<sub>2</sub> dans le support mixte CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> offre un effet promoteur pour la réduction du Nb, observé par la présence d'un pic de réduction associé à Nb vers 600°C. Nous pouvons alors conclure que la réduction de Nb<sup>5+</sup> en Nb<sup>4+</sup> a eu lieu à basse température grâce au titane et la surconsommation de H<sub>2</sub> pourra être attribuée à la réduction d'une partie de TiO<sub>2</sub>.

En revanche, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est beaucoup plus facilement réductible en V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à des températures inférieures à 800°C. Ce résultat a été prouvé par Arena et al.[19] qui ont étudié la réduction d'un échantillon 2%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> et l'ont comparé à la réduction de TiO<sub>2</sub> pur. Ils ont attribué la présence d'un pic de réduction intense entre 400 et 500°C à la réduction de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sur la figure 2.5, un pic similaire à celui observé par Arena et al. est visible sur le profil de 5VTi à 415°C. Il sera donc attribué à la réduction des espèces V<sup>5+</sup> en V<sup>3+</sup> [19].

**Tableau 2.2.** Consommations théoriques et expérimentales de H<sub>2</sub> des différents supports à base de titane macro-mésoporeux

Echantillons	Consommation théorique de H <sub>2</sub> par les dopants (μmol.g <sup>-1</sup> )	Consommation expérimentale de H <sub>2</sub> (μmol.g <sup>-1</sup> ) (température correspondante)			
		1 <sup>er</sup> pic	2 <sup>ème</sup> pic	3 <sup>ème</sup> pic	Total
5NbTi	200,1	295,6 (533°C)	-	-	295,6
5VTi	667,2	614,0 (415°C)	-	-	614,0
5FeTi	1342,9	616,8 (332°C)	270,0 (532°C)	1212,4 (701°C)	2099,2
5CeTi	320,3	242,9 (422-780°C)	-	-	242,9
5NiTi	851,8	251,9 (390°C)	107,3 (552°C)	46,5 (602°C)	405,7
TiO <sub>2</sub>	-	124,4 (426-631°C)	-	-	124,4

Le profil RTP de 5CeTi a été agrandi 3 fois du fait que le pic de réduction de ce support est large et de très faible intensité. Plusieurs travaux montrent que la cérine constitue un réservoir d'oxygène, et que le pic de réduction de cet élément sur les profils TPR, est intense [11,20,21]. Aouad et al. [22] ont montré qu'en augmentant la concentration de l'élément ruthénium déposé sur un support cérine, le pic de réduction des espèces Ce<sup>4+</sup> diminue en faveur de la réduction de Ru<sup>4+</sup>. Par conséquent, ils ont affirmé que l'affinité du ruthénium vis-à-vis des atomes d'oxygène liés au cérium augmente, facilitant ainsi le détachement de l'oxygène du cérium, ce qui diminue l'intensité du pic de réduction de la cérine. Dans le cas de 5CeTi, la faible consommation d'hydrogène pourrait indiquer l'existence d'une compétition entre les éléments Ce et Ti vis-à-vis

de l'oxygène. De plus, la faible intensité du pic de réduction pourrait aussi être due à une bonne incorporation du cérium dans la matrice du titane, son entourage étant plutôt des atomes de titane que des atomes d'oxygène, et impliquerait une plus grande résistance du matériau vis-à-vis de la réduction. Finalement, en ce qui concerne le profil de 5NiTi, un pic attribué à la réduction des espèces NiO en Ni métallique est détecté vers 392°C. Le second pic peut être relié à la réduction d'une partie du support alors que le troisième pic à 605°C peut être corrélé avec la réduction des ions Ni<sup>2+</sup> libres en nickel métallique [23,24]. Par contre, la consommation expérimentale d'H<sub>2</sub> de ce support est proche de la moitié de la consommation théorique. Cela peut être dû à une résistance du nickel vis-à-vis d'un procédé réducteur assuré par une forte interaction avec le support dans les pores ou au sein de la matrice. Nous pouvons conclure grâce aux résultats de ces deux derniers matériaux que la méthode de préparation développée dans le paragraphe 2.2 induit la conception de matériaux dans lesquels les dopants sont en forte interaction avec le TiO<sub>2</sub>.

#### **2.4 Oxydation totale du toluène**

Les courbes de conversion du toluène en fonction de la température de la réaction sont présentées dans la figure 2.6. Nous remarquons tout d'abord une nette amélioration de l'activité des solides vis-à-vis de l'oxydation du toluène après dopage du titane, à l'exception de l'échantillon 5NiTi qui présente une activité similaire à celle de TiO<sub>2</sub> pur. En effet, la T<sub>50</sub> (température pour laquelle 50% de conversion est achevée) des supports est réduite de presque 80°C pour les supports dopés. Le tableau 2.3 résume l'activité des dopants en moles de toluène par gramme de dopant par heure, et le pourcentage des produits de la réaction à trois températures différentes 250, 300 et 350°C. En comparant les valeurs des activités des dopant calculées en  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  à 350°C, nous pouvons établir l'ordre suivant : 5VTi > 5NbTi > 5FeTi > 5CeTi > 5NiTi. Ce résultat est en accord avec celui de la figure 2.6 où l'ordre de la performance catalytique par rapport à T<sub>50</sub> est le suivant : 5VTi > 5NbTi = 5FeTi = 5CeTi > 5NiTi. Les activités plus importantes des solides 5NbTi et 5VTi peuvent être corrélées avec une bonne réductibilité de ces supports face à un procédé réducteur (résultats RTP paragraphe 2.3.4). Les valeurs d'activités plus grandes pour 5VTi et 5NbTi pourraient indiquer l'existence d'interactions, entre V et Ti d'une part et Nb et Ti d'autre part, supérieures à celles entre les autres dopants et le titane. Ce résultat est en accord avec l'étude par UV-Visible présentée dans

**Chapitre 2 : Etude structurale et catalytique des effets du dopage de TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux par différents oxydes métalliques**

le paragraphe 2.3.3. Tauster et al. [25] ont montré grâce à des mesures spectroscopiques qu'il existe des interactions entre un support inorganique et des oxydes métalliques du groupe VIII dispersés sur ce support. Ils ont discuté que la surface du support peut se réduire pour former des cations avec des valences inférieures (par exemple Nb<sup>5+</sup> en Nb<sup>4+</sup>). Ces cations peuvent par la suite transférer un électron à d'autres particules pour revenir à leur état le plus stable. Ainsi, nous pouvons conclure que l'interaction est en réalité un transfert d'électrons entre le dopant et le support durant la réaction, augmentant ainsi la mobilité de l'oxygène. Cet effet peut donc induire une régénération facile du support après sa réduction causée par l'oxydation des molécules de toluène.

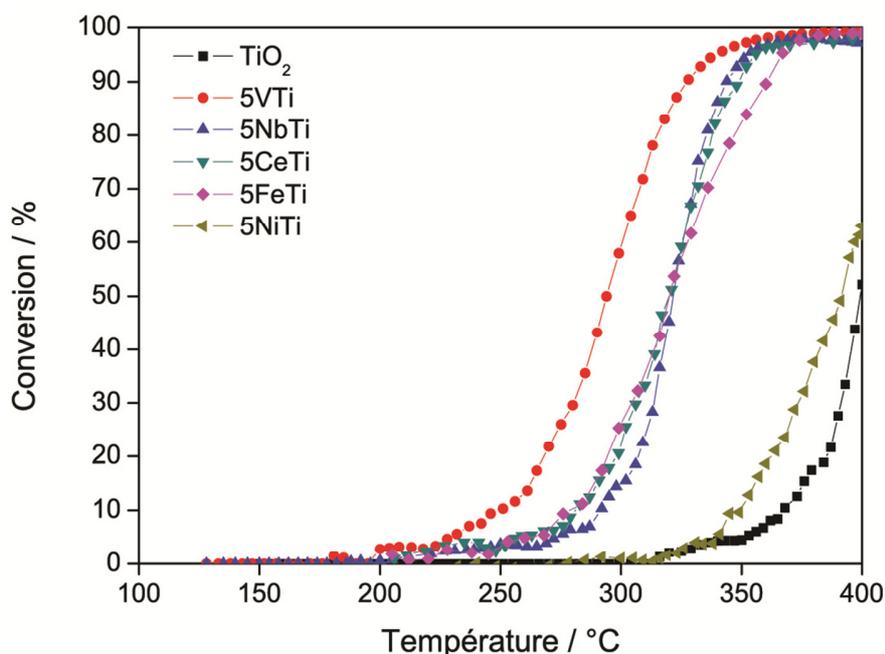
**Tableau 2.3.** T<sub>50</sub>, pourcentage en masse et activité du dopant et teneur en produits de réaction à 250, 300 et 350 °C pour les supports oxydes macro-mésoporeux simples et dopés

Echantillons	T <sub>50</sub> (°C)	Température (°C)	Activité (μmol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	% de produits et sous-produits			
				Toluène	Benzène	CO	CO <sub>2</sub>
5VTi	294	250	1,86	80,56	0,00	2,64	15,94
		300	3,49	22,69	0,00	21,43	63,45
		350	4,48	0,94	0,06	28,00	67,72
5NbTi	322	250	0,64	83,26	0,00	0,00	6,90
		300	1,24	67,45	0,00	6,83	19,33
		350	3,70	2,79	0,03	39,32	58,60
5FeTi	321	250	0,72	83,41	0,10	0,00	7,77
		300	1,52	60,22	0,23	8,248	34,87
		350	3,53	7,58	0,31	9,04	77,05
5CeTi	321	250	0,66	80,02	0,00	0,00	6,45
		300	1,47	57,86	0,26	6,87	26,88
		350	3,30	2,00	1,39	12,35	79,01
5NiTi	391	250	0,31	92,03	0,00	0,00	0,00
		300	0,60	84,	0,00	0,00	3,05
		350	1,20	69,33	0,00	7,49	16,83
TiO <sub>2</sub>	397	250	0,00	97,02	0,00	0,00	0,00
		300	0,00	91,66	0,00	0,00	0,00
		350	0,00	83,46	0,05	0,00	19,27

La sélectivité en produits et sous-produits de la réaction spécifiques à chaque échantillon, est présentée dans le tableau 2.3. Les produits majoritaires issus de l'oxydation totale du toluène

sont le dioxyde de carbone et l'eau. Néanmoins, il existe une formation de quantités non négligeables de monoxyde de carbone (CO) avant la conversion totale dont il faut tenir compte. Des teneurs en CO de l'ordre de 28,00% et 39,32% sont observées pour 5VTi et 5NbTi respectivement. Les teneurs en ce même sous-produit pour 5CeTi, 5FeTi et 5NiTi sont plus faibles mais toujours non négligeables. Par contre, des quantités faibles de benzène ont été formées n'excédant pas 1,39% pour 5CeTi. Nous pouvons toutefois affirmer que pour les échantillons dopés, les quantités de sous-produits formées sont supérieures à celles formées en présence de titane pur à basses températures. Le dopage a donc décalé la réaction vers des températures plus basses (sauf avec Ni), avec en moyenne une baisse de 80°C par rapport au titane pure.

En revenant aux valeurs du tableau 2.3, le bilan carbone à 250°C semble ne pas être correct pour tous les échantillons : il existe une diminution de la quantité de toluène restante sans formation de produits de réaction, ce qui indique l'absence d'une réaction d'oxydation. De plus, un faible relèvement est observé sur les courbes de la figure 2.6 à faibles pourcentages de conversion, marquant une faible exothermicité de la réaction à basses températures. Ces deux phénomènes



**Figure 2.6.** Oxydation du toluène sur les supports oxyde de titane macro-mésoporeux simple et dopé

nous renvoie à supposer l'existence d'une adsorption de quantités faibles de toluène à basse températures, probablement avant même le début de la réaction. Des mesures de surfaces spécifiques des échantillons après l'oxydation du toluène montrent l'existence d'une faible perte de surface due au dépôt ou l'adsorption probable de molécules carbonées sur la surface des matériaux utilisés (tableau 2.4) [1].

**Tableau 2.4.** Surfaces spécifiques BET des supports simple et dopés avant et après test catalytique

Echantillons	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	
	Avant test	Après test
5NbTi	189	176
5VTi	199	160
5FeTi	115	104
5CeTi	157	143
5NiTi	91	82
TiO <sub>2</sub>	168	155

Finalement, nous pouvons conclure que le dopage du titane par des oxydes métalliques offre un effet promoteur en termes d'activité vis-à-vis de l'oxydation totale du toluène mais favorise en même temps la formation de sous-produits toxiques en quantités non négligeables. Nous pouvons aussi conclure que la méthode de synthèse « auto-formation » utilisée pour la préparation du TiO<sub>2</sub> dopé par des oxydes métalliques du groupe Vb conduit à la préparation de solides plus actifs que le support TiO<sub>2</sub> dans l'élimination des COVs. De plus, les solides synthétisés par auto-formation ont été plus actifs dans l'oxydation du toluène que ceux préparés par la technique de synthèse « low temperature hydrothermal treatment ».

Selon les valeurs figurant dans le tableau 2.4, les supports 5NbTi et 5VTi possèdent les surfaces spécifiques les plus importantes comparés aux autres solides. Cela pourrait être dû à l'existence

d'une structure poreuse multimodale bien ordonnée, formée de macro-méso-micropores (figure 2.1). De même, ces échantillons offrent les meilleurs résultats en termes d'oxydation totale du toluène. Par conséquent, et afin d'étudier l'effet de la teneur du titane en dopant, sur l'activité du matériau résultant, nous avons procédé à la préparation de supports titane dopés par du vanadium et du niobium par la méthode d'auto-formation à différents pourcentage en masse. Les supports résultant ont été caractérisés et testés dans l'oxydation catalytique du toluène.

### **3 Investigation du pourcentage en masse de dopant (Nb et V) sur l'activité et la sélectivité du matériau macro-mésoporeux**

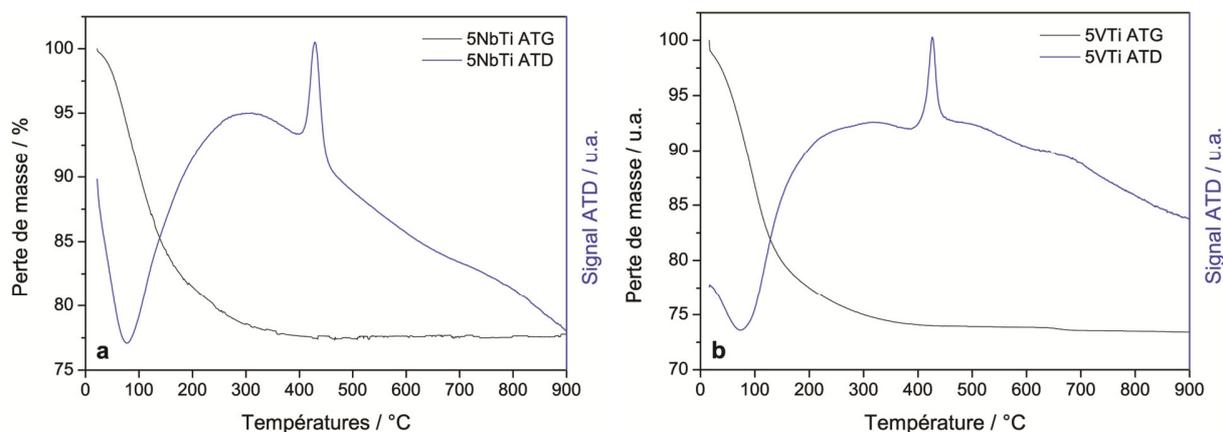
#### **3.1 Synthèse des solides NbTi et VTi**

La méthode de préparation des supports suivants a été présentée dans le paragraphe 2.1 de ce même chapitre. Six supports dopés ont été synthétisés en changeant chaque fois le pourcentage en masse du dopant. Ces supports seront désignés selon les nominations suivantes : 1NbTi, 3NbTi et 5NbTi avec 1, 3 et 5 représentant les pourcentages en masse de Niobium, et 1VTi, 2,5VTi et 5VTi avec 1, 2,5 et 5 les pourcentages en masse de Vanadium.

#### **3.2 Caractérisation structurale comparative des supports NbTi et VTi à différents pourcentages de dopant**

##### **3.2.1 Analyse Thermique Différentielle et Thermo-Gravimétrie (ATD/ATG)**

Les figure 2.7a et b présentent les profils ATD/ATG des supports 5NbTi et 5VTi respectivement. Ces figures montrent des pics endothermiques de fortes intensités en-dessous de 200°C accompagnés d'une perte de masse d'environ de 13,3% (pour 5NbTi) et 18,6% (pour 5VTi). Ces pics correspondent à une perte d'eau par déshydratation. Les pics larges visibles entre 200 et 400°C coïncidant avec une perte de masse de 3.85% (pour 5NbTi et 5VTi) correspondent à l'oxydation de molécules organiques liées aux supports provenant de la synthèse des matériaux (ethoxyde de vanadium, isopropoxide de titane...). Les pics exothermiques détectés à 429°C (figure 2.7a) et 427°C (figure 2.7b) ne sont pas accompagnés d'une perte de masse. Ces pics peuvent alors être attribués à un changement de phase prenant place au niveau de l'échantillon.



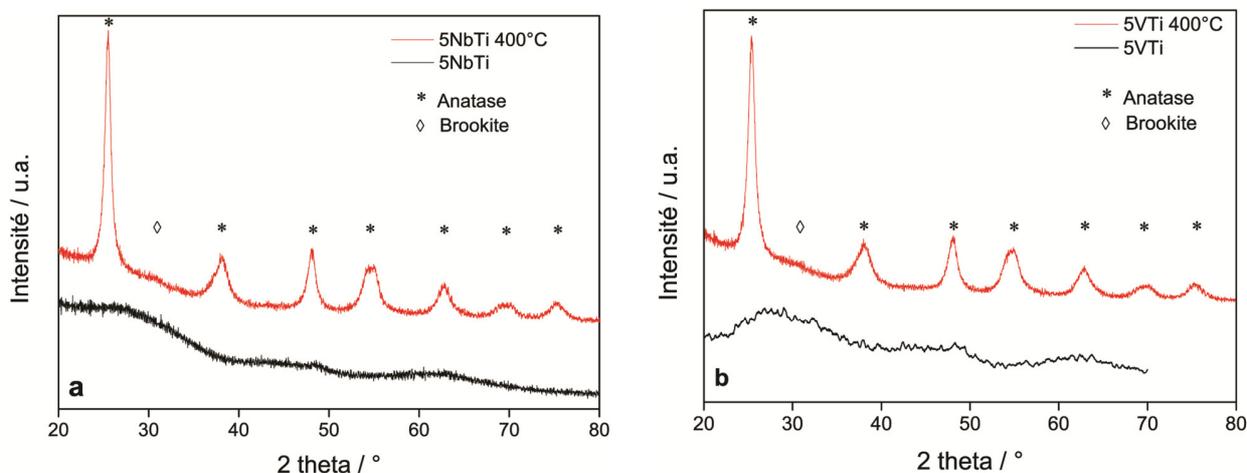
**Figure 2.7.** Profils ATD/ATG des supports (a) 5NbTi et (b) 5VTi séchés

Afin de mieux comprendre la provenance de ces pics, les supports 5NbTi et 5VTi séchés et après calcination ont été analysés par DRX.

### 3.2.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

les diffractogrammes RX des supports 5NbTi et 5VTi avant et après calcination à  $400^{\circ}C$  pendant 4 heures sont représentés sur les figure 2.8a et b. Il est évident qu'avant calcination, ces supports sont amorphes alors qu'après calcination à  $400^{\circ}C$ , leurs diffractogrammes montrent qu'ils sont bien cristallisés. Nous pouvons estimer que la calcination à  $400^{\circ}C$  pendant 4 heures correspond à un traitement  $\geq 430^{\circ}C$  (pic exothermique figure 2.7). Cette cristallisation est vérifiée par l'apparition de pics intenses correspondants essentiellement à la phase anatase. Des traces de brookite sont détectées grâce au pic de très faible intensité à  $2\theta = 30,8^{\circ}$ . Nous pouvons ainsi vérifier que le pic exothermique détecté sur les thermogrammes de 5NbTi et 5VTi de la figure 2.7 correspondant effectivement au passage des matériau de l'état amorphe à l'état cristallisé [26]. La cristallisation a été suivie d'une diminution importante de la surface spécifique du support. Cette diminution est due à la destruction des micropores et d'une partie des mésopores durant le traitement thermique à  $400^{\circ}C$

Les valeurs du diamètre et du volume des pores des supports  $xNbTi$  ( $x = 1, 3$  ou  $5\%$  en masse) et  $yVTi$  ( $y = 1, 2,5$  ou  $5\%$  en masse) sont présentées dans le tableau 2.5. Il est clair que la taille moyenne des pores augmente après traitement thermique. Avant calcination, le diamètre moyen est inférieur à  $2\text{ nm}$  (porosimétrie de mercure faite au laboratoire de Chimie des Matériaux



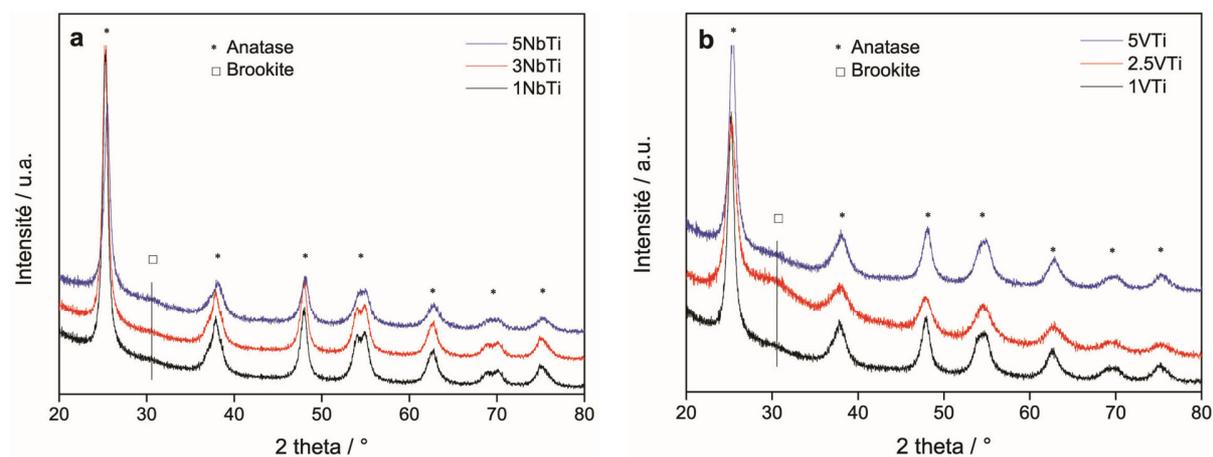
**Figure 2.8.** Diffractogrammes RX de (a) 5NbTi et (b) 5VTi avant et après calcination

Inorganiques (CMI), Namur, Belgique), preuve de la prédominance de micropores dans la structure du matériau, alors qu'après calcination, l'augmentation des valeurs jusqu'à 4 ou 5 nm prouve la destruction des micropores, et par la suite la prédominance de mésopores (Tests d'adsorption-désorption de  $N_2$  fait à l'UCCS, Lille1 dans le cadre de la thèse de M. Franco) [1,2,27]. Les variations notées pour les valeurs du volume poreux sont dues au réarrangement des particules du support durant la cristallisation de ce dernier à haute température. Ces réarrangements résultent soit en l'augmentation du nombre de pores (NbTi) soit en la réduction de leur fréquence (VTi). Ces phénomènes expliquent les diminutions importantes (de l'ordre de la moitié des valeurs initiales) de la surface spécifique des solides après calcination. Finalement, les tailles des cristallites diminuent avec l'augmentation du pourcentage de dopant.

La figure 2.9 illustre les diffractogrammes des échantillons aux différents teneurs en dopants. Un décalage des raies de diffraction de la phase anatase vers des angles plus grands est observé pour les échantillons contenant 5% en masse de dopants. Ce décalage pourrait indiquer des changements probables au niveau de la structure anatase du support (changement des paramètres de la maille). De même, l'intensité des raies de diffractions de la phase anatase diminuent avec l'augmentation de la teneur en dopant. Cela pourrait signifier que l'augmentation de la quantité de dopant retarde la cristallisation du support.

**Tableau 2.5.** Surface spécifiques BET, diamètre et volume des pores avant et après calcination et taille de cristallites des supports  $xNbTi$  ( $x = 1, 3$  ou  $5\%$  en masse) et  $yVTi$  ( $y = 1, 2,5$  ou  $5\%$  en masse)

Echantillons	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$D_{av}$ (nm)	Volume des pores ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$D_{av}$ (nm)	Volume des pores ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Taille des cristallites (nm)
	Avant calcination			Après calcination			
1NbTi	379	< 2	0,13	161	4,0	0,18	13,6
3NbTi	418	< 2	0,16	178	4,1	0,19	12,4
5NbTi	344	< 2	0,15	189	4,1	0,17	11,9
1VTi	451	< 2	0,20	191	4,0	0,21	10,5
2,5VTi	798	2,5	0,66	295	5,4	0,24	6,8
5VTi	425	< 2	0,18	199	4,1	0,16	10,2



**Figure 2.9.** Diffractogrammes RX des supports (a)  $xNbTi$  ( $x = 1, 3$  ou  $5\%$  en masse) et (b)  $yVTi$  ( $y = 1, 2,5$  ou  $5\%$  en masse)

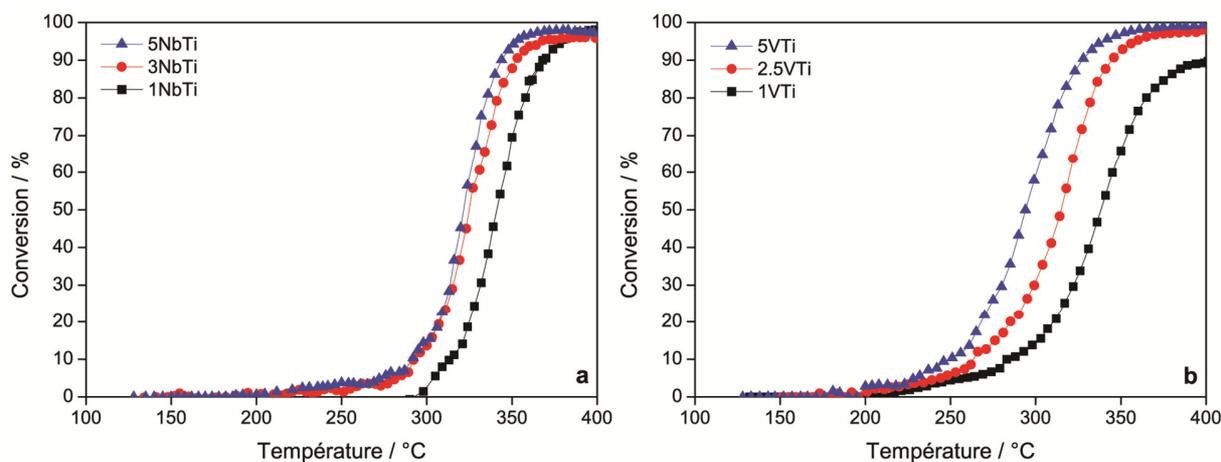
### 3.3 Oxydation totale du toluène

Afin d'étudier l'influence du pourcentage de dopant sur la performance catalytique des matériaux synthétisés, ces derniers ont été testés dans l'oxydation totale du toluène. Les courbes de conversion du toluène en CO<sub>2</sub> sont représentées sur la figure 2.10. L'effet promoteur du dopant sur l'activité catalytique du support a déjà été discuté dans le paragraphe 2.4. Les courbes de la figure 2.10 montrent que la quantité du dopant influence également la performance des matériaux vis-à-vis de l'oxydation du toluène.

**Tableau 2.6.** Surfaces spécifiques BET avant et après test catalytique et T<sub>50</sub> des supports xNbTi (x = 1, 3 ou 5% en masse) et yVTi (y = 1, 2,5 ou 5% en masse)

Echantillons	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )		T <sub>50</sub> (°C)
	Avant test	Après test	
1NbTi	161	140	341
3NbTi	178	159	325
5NbTi	189	176	322
1VTi	191	172	343
2,5VTi	295	224	312
5VTi	199	181	294

Les meilleures activités correspondent alors aux supports possédant la plus grande teneur en oxyde métallique du groupe Vb, 5NbTi et 5VTi. A part le support 1VTi qui montre seulement une conversion de 90% à 400°C, les autres matériaux offrent une conversion totale du toluène à des températures de 50 à 100 °C plus faibles que celles reportées pour le titane macro-mésoporeux pur. L'activité la plus importante correspond au support 5VTi qui présente la valeur de T<sub>50</sub> la plus faible (294°C). Après test catalytique, la réduction de surface spécifique des échantillons peut être expliquée essentiellement par la déposition de substances carbonées formées par l'oxydation du toluène (tableau 2.6). Toutefois, même si le dopage a participé à la



**Figure 2.10.** Oxydation totale du toluène sur les supports (a)  $x\text{NbTi}$  ( $x = 1, 3$  ou  $5\%$  en masse) et (b)  $y\text{VTi}$  ( $y = 1, 2,5$  ou  $5\%$  en masse)

réduction des températures de l'oxydation totale du toluène et de la formation de sous-produits, le monoxyde de carbone et le benzène sont toujours des sous-produits majeurs détectés à la sortie du test, avec des concentrations assez importantes.

## 4 Conclusion

Le support  $\text{TiO}_2$  macro-mésoporeux a été dopé par cinq oxydes métalliques différents en utilisant deux méthodes de préparation différentes. Ces 6 matériaux ont été caractérisés et testés dans l'oxydation catalytique du toluène. Le tableau 2.7 résume les résultats les plus importants obtenus dans ce chapitre.

La méthode de préparation joue un rôle important dans les caractéristiques structurales du support en termes d'interactions entre le dopant et le support de base, de mobilité de l'oxygène et formation de sites vacants et de stabilité de ces matériaux dans une atmosphère réductrice. La méthode d'auto-formation utilisée pour la préparation des supports 5VTi et 5NbTi a été jugée la meilleure puisqu'elle offre, d'une part des matériaux possédant des pores plus petits et plus diversifiés et structurés [9] permettant une meilleure diffusion des polluants à l'intérieur du catalyseur, et d'autre part une meilleure réductibilité des dopants indépendamment du support de base, évitant ainsi l'intervention de ce support dans les réaction d'oxydation et par la suite la réduction de sa durée de vie. En termes d'activité, le dopage montre clairement un effet

*Chapitre 2 : Etude structurale et catalytique des effets du dopage de TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux par différents oxydes métalliques*

promoteur sur l'activité des supports, avec un décalage moyen de 80°C vers des températures plus basses. De plus, les supports possédant les teneurs les plus importantes en dopant ont offert les meilleures performances dans l'élimination du toluène. Par contre, avec ou sans dopage, une quantité non négligeable de sous-produits toxiques (CO et benzène) au cours de la réaction.

**Tableau 2.7.** Tableau récapitulatif des résultats les plus importants du chapitre 2

Echantillons	Surface spécifique		Taille des cristallites	Diamètre moyen des pores	Volume des pores	Réductibilité	Activité (T <sub>50</sub> )
	Avant test	Après test					
5NbTi	+++	+++	++	+++	+++	++	++
5VTi	+++	++	++	+++	+++	+++	+++
5FeTi	+	+	+++	++	++	+++	++
5CeTi	++	++	+++	+	++	+	++
5NiTi	+	+	+	+	+	++	+
TiO <sub>2</sub>	++	++	+	+++	++	+	+
1NbTi	+	+	+	++	++	-	+
3NbTi	++	++	++	+++	+++	-	++
5NbTi	+++	+++	+++	+++	+	-	+++
1VTi	+	+	+	+	++	-	+
2,5VTi	+++	+++	+++	+++	+++	-	++
5VTi	++	++	++	++	+	-	+++

Afin de limiter cette formation et donc augmenter l'activité de ces supports, une phase active constituée de métaux nobles a été déposée à la surface des matériaux les plus actifs, 5VTi et 5NbTi. La synthèse et la caractérisation de ces catalyseurs seront discutées dans le chapitre 3.

## Références bibliographiques

- [1] M. Hosseini, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukaïs, Z. Hadj-Sadok, B.-L. Su, *C. R. Chim.* 12 (2009) 654.
- [2] M. Hosseini, S. Siffert, H.L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, A. Vantomme, M. Roussel, B.-L. Su, *Catal. Today* 122 (2007) 391.
- [3] M. Hosseini, T. Barakat, R. Cousin, A. Aboukaïs, B.-L. Su, G. De Weireld, S. Siffert, *Appl. Catal. B* 111 (2012) 218.
- [4] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 232 (2005) 96.
- [5] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev, R. Zanella, J.W. Sobczak, W. Lisowski, M. Kantcheva, G. Avdeev, K. Petrov, *Appl. Catal. A* 357 (2009) 159.
- [6] T. Tabakova, M. Manzoli, F. Vindigni, V. Idakiev, F. Boccuzzi, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 3909.
- [7] M. Labaki, S. Siffert, J.-F. Lamonier, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, *Appl. Catal. B* 43 (2003) 261.
- [8] T. Barakat, J.C. Rooke, M. Franco, R. Cousin, J.-F. Lamonier, J.-M. Giraudon, B.-L. Su, S. Siffert, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012 (2012) 2812.
- [9] A. Vantomme, A. Léonard, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Colloids Surf. A* 300 (2007) 70.
- [10] V. Idakiev, T. Tabakova, K. Tenchev, Z.Y. Yuan, T.Z. Ren, A. Vantomme, B.L. Su, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 6637.
- [11] V. Idakiev, T. Tabakova, K. Tenchev, Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, B.-L. Su, *Catal. Today* 128 (2007) 223.
- [12] A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, M. Delamar, G. Bugli, *Appl. Catal. A* 121 (1995) 81.
- [13] M.I. Zaki, G.A.M. Hussein, S.A.A. Mansour, H.M. Ismail, G.A.H. Mekhemer, *Colloids Surf. A* 127 (1997) 47.
- [14] X. Wu, J. Wang, S. Liu, X. Wu, S. Li, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 10197.
- [15] K. Li, H. Wang, Y. Wei, D. Yan, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 512.
- [16] A.C. Silva, D.Q.L. Oliveira, L.C.A. Oliveira, A.S. Anastácio, T.C. Ramalho, J.H. Lopes, H.W.P. Carvalho, C.E.R. Torres, *Appl. Catal. A* 357 (2009) 79.
- [17] I.E. Wachs, L.E. Briand, J.-M. Jehng, L. Burcham, X. Gao, *Catal. Today* 57 (2000) 323.
- [18] D. Stošić, S. Bennici, V. Rakić, A. Auroux, *Catal. Today* (n.d.).
- [19] F. Arena, N. Giordano, A. Parmaliana, *J. Catal.* 167 (1997) 66.
- [20] C. Gennequin, M. Lamallem, R. Cousin, S. Siffert, F. Aïssi, A. Aboukaïs, *Catal. Today* 122 (2007) 301.
- [21] M. Lamallem, H.E. Ayadi, C. Gennequin, R. Cousin, S. Siffert, F. Aïssi, A. Aboukaïs, *Catal. Today* 137 (2008) 367.
- [22] S. Aouad, E. Saab, E. Abi-Aad, A. Aboukaïs, *Kinetics and Catalysis* 48 (2007) 835.
- [23] F. Bentaleb, E. Marceau, *Stud. Surf. Sci. Catal. Volume 175* (2010) 311.
- [24] F. Bentaleb, E. Marceau, *Microporous Mesoporous Mater.* 156 (2012) 40.
- [25] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley, *Science* 211 (1981) 1121.
- [26] J.R. Sohn, W.C. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* 22 (2001) 1303.

*Chapitre 2 : Etude structurale et catalytique des effets du dopage de TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux par différents oxydes métalliques*

---

- [27] H.L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukais, Z.-Y. Yuan, A. Vantomme, B.-L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, T.B. N'Guyen, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal. A* 310 (2006) 61.

**Chapitre 3 : Etude des catalyseurs Pd et/ou Au  
déposés sur des supports TiO<sub>2</sub> macro-  
mésoporeux dopés par des oxydes métalliques du  
Groupe Vb**

## Sommaire

1	Introduction .....	75
2	Synthèses et caractérisations des catalyseurs Au et/ou Pd supportés sur 5NbTi et 5VTi .....	76
2.1	Méthode de préparation des catalyseurs à base d'or .....	76
2.2	Méthode de préparation des catalyseurs à base de palladium .....	76
2.3	Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs préparés .....	76
2.3.1	Diffraction des Rayons X (DRX) .....	76
2.3.2	Réduction en Température Programmée (H <sub>2</sub> -RTP) .....	79
2.3.3	UV-Visible en Réflexion Diffuse (UV-Vis-RD) .....	84
2.4	Etude de la performance catalytique des catalyseurs mono et bimétalliques supportés sur 5NbTi et 5VTi .....	86
2.4.1	Oxydation catalytique du toluène .....	86
2.4.2	Etude de la désactivation des catalyseurs les plus performants .....	90
2.4.2.1	Désactivation de 100 heures .....	90
2.4.2.2	Désactivation forcée .....	98
3	Conclusion .....	103
	Références bibliographiques .....	106

## **1 Introduction**

Dans la littérature, les métaux nobles (Pt, Pd, Au) ont toujours été connus pour être de bons catalyseurs dans les réactions d'oxydation en termes d'activité et de sélectivité [1–3]. De ce fait, de nombreuses équipes ont étudié le comportement de ces métaux après déposition sur différents supports oxydes vis-à-vis de l'oxydation des COVs. Par exemple, Kim et Shim [4] ont étudié le comportement et la performance catalytique de 1%Pd/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'oxydation du benzène, toluène et xylène, alors que Idakiev et al. [5] ont étudié l'activité de Au-V/TiO<sub>2</sub> sur l'oxydation totale du benzène. D'autres chercheurs se sont concentrés sur l'étude de l'activité de supports mixtes et dopés, chargés de métaux nobles, dans l'élimination des COVs. Nous pouvons citer Gluhoi et al. [6,7] qui ont testé un solide Au/alumine dopé par des métaux alcalins, des métaux de transition et de la cérine pour l'oxydation totale du propène. Au laboratoire, Gennequin et al. [8] ont étudié la performance de supports oxydes mixtes et mésoporeux supportés de Au pour l'oxydation catalytique du propène. Alors que Hosseini et al. [9–11] ont travaillé sur l'effet de l'ajout de deux métaux nobles (Pd et Au) sur des supports oxydes macro-mésoporeux simples et mixtes. Ils ont discuté l'existence d'un effet de synergie entre le palladium et l'or qui dépend de leur disposition. Ils ont aussi montré que sur deux supports poreux différents, le dépôt d'or puis de palladium induisait une disposition noyau enveloppe (core-shell), le noyau étant riche en or et l'enveloppe en palladium. Les catalyseurs possédant cette structure ont offert les meilleurs résultats dans l'oxydation totale du toluène.

Dans le chapitre précédent, une étude du dopage de l'oxyde de titane par 5 oxydes métalliques différents vis-à-vis de l'oxydation totale du toluène a révélé que le dopage par la méthode d'auto-formation contribue en une formation de supports plus actifs [12,13]. Elle a aussi montré que les oxydes de Niobium et de Vanadium offrent un effet promoteur à l'oxyde de titane en termes d'activité et de stabilité du support. Le seul problème relevant de cette recherche est la présence de sous-produits (CO et benzène) plus toxiques que le produit à traiter. De ce fait, nous avons déposé une phase active constituée de métaux nobles (Pd, Au) sur ces deux supports afin de synthétiser des catalyseurs monométalliques et bimétalliques (Pd(shell)-Au(core)) et par conséquent améliorer l'activité considérée comme trop faible pour l'application industrielle.

## **2 Synthèses et caractérisations des catalyseurs Au et/ou Pd supportés sur 5NbTi et 5VTi**

### **2.1 Méthode de préparation des catalyseurs à base d'or**

Les catalyseurs à base d'or ont été préparés en utilisant la méthode de dépôt-précipitation (DP) décrite par plusieurs chercheurs dans la littérature [14–16]. Cette méthode consiste à mélanger 1 g de support avec la quantité d'or (précuseur H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>) correspondante à 1% en masse dans un milieu aqueux à pH 8, ajusté par l'ajout de NaOH à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et à 80°C. Le mélange est mis sous agitation pour 4 heures à cette même température et en ajustant le pH à 8, puis il est filtré, lavé avec 200 mL d'eau chaude (afin d'éliminer le maximum d'ions chlorure) et séché à l'étuve à 80°C pour 24 h. Le catalyseur séché est ensuite calciné à 400°C (1°C.min<sup>-1</sup>) pendant 4 h sous un flux d'air sec de 2 L.h<sup>-1</sup>.

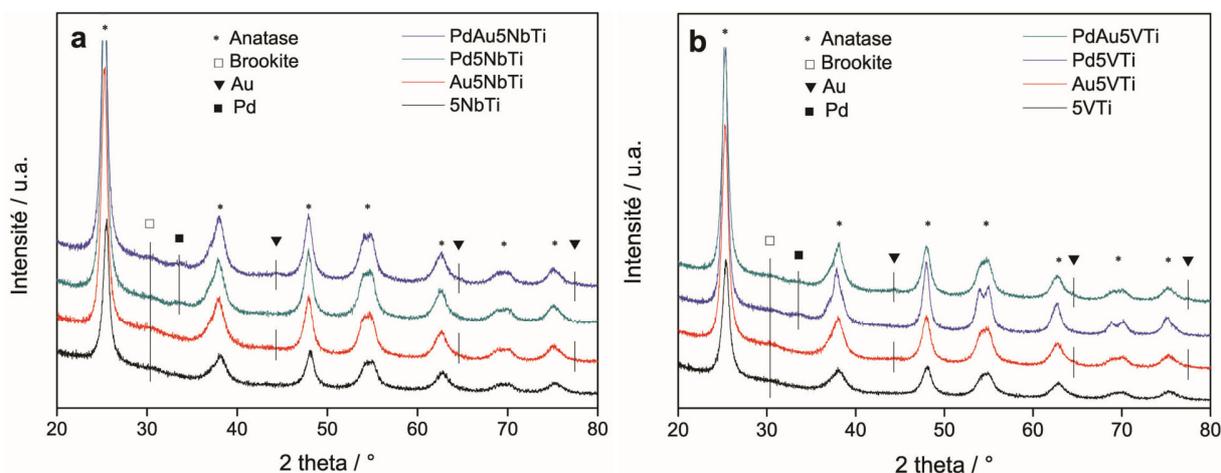
### **2.2 Méthode de préparation des catalyseurs à base de palladium**

Les catalyseurs à base de palladium ont été préparés par la méthode d'imprégnation aqueuse (IMP) décrite dans plusieurs travaux [17–20]. Elle consiste à homogénéiser pendant 1 h à 60 tours.min<sup>-1</sup> un mélange d'une solution à 1.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> avec 1 g de support. L'eau est ensuite évaporée à 60°C dans un évaporateur rotatif et le catalyseur préparé est séché à l'étuve pendant 24h puis calciné à 400°C (1°C.min<sup>-1</sup>) pendant 4h sous un flux d'air de 2 L.h<sup>-1</sup>.

### **2.3 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs préparés**

#### **2.3.1 Diffraction des Rayons X (DRX)**

Les diffractogrammes des différents catalyseurs calcinés à 400°C sont reportés dans les figures 3.1a et b. Comme dans les cas précédents, la phase anatase est la phase dominante de ces catalyseurs, révélant ainsi une bonne cristallisation de ces catalyseurs. Pour les catalyseurs à base d'or, trois raies de diffraction de très faibles intensités relatives aux nanoparticules d'or métalliques sont observées à  $2\theta = 44,4^\circ$ ,  $64,6^\circ$  et  $77,6^\circ$  (JCPDS 65-2870). La faible intensité peut être due à une faible teneur en or ou une bonne dispersion des particules d'or sur ces supports. Comme déjà évoqué dans le chapitre 1, durant la préparation des catalyseurs chargés en particules d'or, une



**Figure 3.1.** Diffractogrammes RX des catalyseurs mono et bimétalliques à base de titane macro-mésoporeux dopés par (a) 5Nb et (b) 5V

perte d'au moins 30% de Au est relevée [21]. L'analyse élémentaire de la concentration des particules d'or déposées sur les supports dopés montre que seulement 0,49 % et 0,29 % en masse d'une quantité initiale de 1 % de Au est déposée sur le support (tableau 3.1). De même, pour les échantillons imprégnés de palladium, l'intensité du pic relatif aux espèces PdO vu à  $2\theta = 33,7^\circ$  (JCPDS 85-0624) est aussi faible, due à la concentration faible de Pd imprégné (0,4 % en masse par analyse élémentaire). Par contre, dans les catalyseurs bimétalliques, on remarque que l'intensité des pics relatifs à Au est plus importante que celle dans les catalyseurs monométalliques. Cela peut être dû à l'augmentation de la taille des particules d'or après imprégnation de Pd, causée par une migration possible de Au durant le traitement thermique.

Comme dans le chapitre précédent, la taille des cristallites de  $TiO_2$  de la phase anatase a été calculée en choisissant le pic le mieux résolu, dans ce cas, celui situé à un angle  $2\theta$  égal à  $25,3^\circ$ . Les valeurs de taille des cristallites des différents échantillons sont présentées dans le tableau 3.1. Il est évident que la taille des cristallites augmente après l'ajout des métaux nobles. Par contre, les catalyseurs bimétalliques offrent une taille de cristaux inférieure à celles des monométalliques imprégnés de palladium. De même, la dispersion de Pd dans les échantillons bimétalliques est supérieure à celle dans les échantillons monométalliques. Nous pouvons penser que les valeurs très grandes de dispersion du palladium peuvent être dues à l'intervention des atomes d'or dans la réaction de chimisorption de l'hydrogène [22,23]. Néanmoins, la dispersion

**Chapitre 3 : Etude des catalyseurs Pd et/ou Au déposés sur des supports TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux dopés par des oxydes métalliques du Groupe Vb**

des particules de Pd a clairement augmenté dans les catalyseurs à base de supports dopés et par conséquent, la taille des particules de Pd a diminué (tableau 3.1). Cela prouve non seulement l'existence d'une interaction palladium-support plus grande, induit par la présence du dopant (que ce soit vanadium et niobium). L'interaction métal noble-support pouvant être encore plus grande en présence de 2 métaux nobles, elle pourrait ainsi influencer le réarrangement des particules du support au cours d'un traitement thermique, ce qui peut expliquer les faibles tailles des cristallites des catalyseurs bimétalliques comparées à celles des catalyseurs monométalliques.

**Tableau 3.1.** Surface spécifique mesurée par la méthode BET, taille des cristallites mesurée par DRX, teneur en métaux nobles, diamètre des particules et dispersion du Pd pour les catalyseurs mono et bimétalliques supportés sur TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux simple et dopé

Echantillons	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille des cristallites de TiO <sub>2</sub> (nm) <sup>a</sup>	Teneur en métaux nobles (%)		Diamètre moyen des particules de Pd (nm) <sup>b</sup>	Dispersion de Pd (%) <sup>b</sup>
			Au	Pd		
PdAu5NbTi	160	12,4	0,42	0,37	2,2	52,5
Pd5NbTi	177	12,6	-	0,41	2,8	41,7
Au5NbTi	153	11,9	0,46	-	-	-
5NbTi	189	11,9	-	-	-	-
PdAu5VTi	163	11,3	0,27	0,38	1,3	91,7
Pd5VTi	159	14,3	-	0,40	4,0	28,64
Au5VTi	178	11,1	0,29	-	-	-
5VTi	199	10,2	-	-	-	-
PdTi	163	11,8	-	0,40	9,8	12,36
TiO <sub>2</sub>	168	11,7	-	-	-	-

<sup>a</sup> calculée à l'aide de la DRX

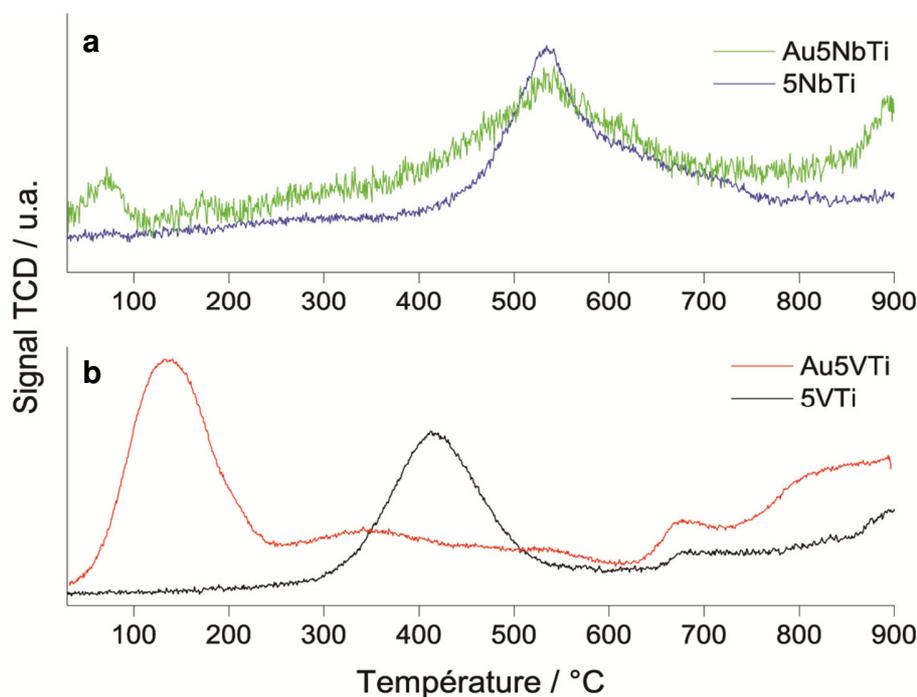
<sup>b</sup> déterminé par chimisorption d'hydrogène

En ce qui concerne la surface spécifique des échantillons, une baisse de surface est visible après déposition/imprégnation de métaux nobles. Cela peut être attribué à la présence de particules de métaux nobles dans la structure poreuse du support. Afin de renforcer cette interprétation, une étude de la réductibilité du support par RTP a été effectuée.

### 2.3.2 Réduction en Température Programmée (H<sub>2</sub>-RTP)

Les profils H<sub>2</sub>-RTP obtenus pour 5NbTi et 5VTi avant et après dépôt d'or sont représentés sur les figure 3.2a et b. Les consommations théoriques et expérimentales d'H<sub>2</sub> de ces échantillons sont mentionnées dans le tableau 3.2. La consommation théorique en H<sub>2</sub> sur Au et Pd a été calculée en supposant que chaque atome d'or ou palladium métallique de surface peut adsorber un atome d'hydrogène.

Tout d'abord, une réduction de la consommation d'H<sub>2</sub> après dépôt d'or est observée. Dans la figure 3.2a, le pic visualisé dans le profil de 5NbTi à 533°C et attribué à la réduction de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (chapitre 2) est toujours visible après déposition de Au, mais devient plus large et son intensité



**Figure 3.2.** Profils RTP de TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux et ses supports dopés correspondants

diminue (consommations H<sub>2</sub> tableau 3.2). La diminution de l'intensité de ce pic doit correspondre à une plus forte résistance du catalyseur préparé face à un procédé réductif. Cela est justifié par la valeur de consommation de H<sub>2</sub> de Au5NbTi inférieure à celle de 5NbTi. Un autre pic apparaît à basse température (74°C) et peut être attribué à la réduction de Au (III) à la surface du catalyseur en Au(0) [24]. Le pic de réduction de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> étant plus large pour Au5NbTi, nous pouvons conclure que les particules d'or déposées protègent la surface du support vis-à-vis d'un procédé réducteur, freinant ainsi la réduction de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [25]. Finalement, le relèvement qui débute vers 850°C dans le profil de Au5NbTi peut être attribué à un début de réduction du support.

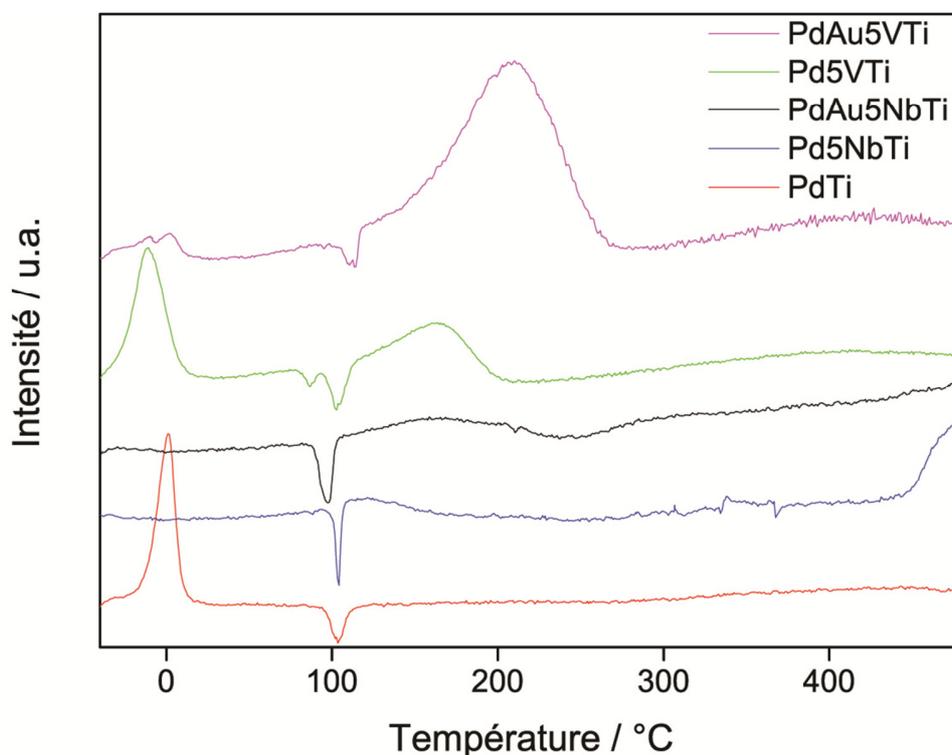
Dans la figure 3.2b, un pic de réduction intense est visible pour Au5VTi à 136°C, alors qu'il n'existe pas dans le profil de 5VTi. Ce pic peut être attribué à la réduction des particules de Au(III) en or métallique mais la surconsommation d'H<sub>2</sub> calculée pour ce pic permet d'affirmer la possibilité de réduction d'une partie de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cette interprétation est renforcée par la grande diminution de l'intensité du pic initialement attribué à la réduction de V<sup>5+</sup> en V<sup>3+</sup> à 415°C. Ainsi, nous pouvons conclure que la présence de Au facilite la réduction de l'oxyde de vanadium à basse température. Le relèvement des profils de réduction noté vers 660 pour 5VTi est décalé de presque 30°C après déposition de Au, et son intensité est supérieure à celle de 5VTi. De plus, un pic faible apparaît à 672°C qui peut être corrélé avec la réduction de V<sup>5+</sup> présent dans la matrice de TiO<sub>2</sub>, surtout que le relèvement dans lequel ce pic est présent a été initialement attribué à un début de réduction du support TiO<sub>2</sub>. Par conséquent, nous pouvons affirmer que la présence de Au facilite non pas seulement la réduction des espèces V<sup>5+</sup>, mais aussi celle du support TiO<sub>2</sub>. En comparant les résultats de la figure 3.2a avec ceux de la figure 3.2b, nous pouvons affirmer que, par rapport à la réduction du support après dépôt-précipitation de l'or, l'influence de Au sur le support 5VTi est l'inverse de celle sur le support 5NbTi. En effet, la présence de l'or limite la réduction du niobium dans 5NbTi alors qu'elle favorise la réduction du vanadium dans 5VTi.

**Tableau 3.2.** Consommations théoriques et expérimentales de H<sub>2</sub> des différents catalyseurs mono et bimétalliques à base de titane macro-mésoporeux simple et dopé

Echantillons	Consommation théorique de H <sub>2</sub> (μmol.g <sup>-1</sup> )			Consommation expérimentale de H <sub>2</sub> (μmol.g <sup>-1</sup> ) (température correspondante)			μmol de H <sub>2</sub> désorbé Pic négatif
	Dopant	Pd	Au	1 <sup>er</sup> pic	2 <sup>ème</sup> pic	Total	
PdAu5NbTi	200,1	69,5	32,0	11,8 (-27°C)	33,7 (164°C)	45,5	- 13
Pd5NbTi	200,1	78,9	-	60,7 (120,8°C)	-	60,7	- 8,5
Au5NbTi	200,1	-	35,03	17 (74°C)	152,7 (539°C)	169,7	-
5NbTi	200,1	-	-	295,6 (533°C)	-	295,6	-
PdAu5VTi	667,2	71,4	20,6	13,4 (-2,9°C)	256,7 (209°C)	270,1	- 8,5
Pd5VTi	667,2	75,2	-	61 (-11,7°C)	53,4 (163,5°C)	114,4	- 13,4
Au5VTi	667,2	-	22,1	271,9 (136°C)	56,2 (350°C)	342,8	-
5VTi	667,2	-	-	614,0 (415°C)	-	614,0	-
PdTi	-	75,2	-	96,6 (0,8°C)	-	96,6	- 10,4
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	124,4 (426-631°C)	-	124,4	-

La réduction des catalyseurs mono et bimétalliques imprégnés de palladium est représentée sur la figure 3.3. Sur cette figure, les profils de réduction des catalyseurs supportés sur 5NbTi et 5VTi sont comparés à celui de PdTi pris comme référence. Sur le profil de PdTi, nous remarquons la présence d'un pic de réduction intense à 0,8°C correspondant à la réduction des espèces PdO présents à la surface du catalyseur. Le calcul de la consommation d'hydrogène relative à ce pic et l'absence du pic relatif à la réduction des particules PdO situées dans les pores (vers 100°C) prouvent que la totalité des particules de palladium sont présentes à la surface du catalyseur.

En comparant les profils des différents catalyseurs, nous remarquons que le pic à basse température n'est pas visible sur les profils de Pd5NbTi et PdAu5NbTi, alors qu'il est présent et décalé vers une température plus basse sur celui de Pd5VTi et d'intensité très faible sur PdAu5VTi. Tout d'abord, l'absence de ce pic dans les catalyseurs supportés sur 5NbTi prouve que la réduction de PdO a déjà eu lieu. Le pic négatif vu à ~100°C vérifie cette interprétation. En effet, le pic négatif figurant sur tous les profils aux alentours de 100°C correspond à la



**Figure 3.3.** Profils H<sub>2</sub>-RTP des catalyseurs mono et bimétalliques imprégnés de palladium

décomposition des hydrures PdH<sub>x</sub> formés à basses températures [26]. La présence de ce pic prouve que la réduction de Pd<sup>2+</sup> a déjà eu lieu, et son intensité est proportionnelle à la quantité de Pd<sup>0</sup> présents à la surface. Par conséquent, l'intensité plus importante de ce pic dans le profil de l'échantillon PdAu5NbTi comparée à celle de Pd5NbTi indique la présence d'une plus grande quantité de Pd métallique à la surface du catalyseur bimétallique PdAu5NbTi. Taylor et al.[27] ont étudié la réduction des espèces Pd<sup>2+</sup> en présence de niobium. Ils ont conclu que le pic de réduction de PdO initialement détecté vers 0°C est décalé vers des températures plus importantes en présence de Nb, ce décalage étant proportionnel à la quantité de Nb de l'échantillon. De même, ils ont montré que l'intensité de ce même pic de réduction diminue proportionnellement avec la quantité de Nb, et est accompagné par l'apparition d'un nouveau pic de réduction vers -50°C attribué à la réduction d'espèces O<sup>2-</sup> possédant une très grande mobilité. Cela prouve que Nb peut favoriser la mobilité des espèces O<sup>2-</sup> et par conséquent, la réduction des particules PdO. Ainsi, dans les catalyseurs Pd5NbTi et PdAu5NbTi, PdO présent à la surface a dû être réduit grâce à un transfert d'électron du support vers la surface de ce dernier induit par la présence de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [28]. Pour ces mêmes catalyseurs, le pic observé après le pic négatif peut être corrélé avec la réduction de particules PdO contenu dans la structure poreuse du support 5NbTi [25]. La consommation d'H<sub>2</sub> correspondant à ce pic est inférieure à la consommation théorique de Pd pour les deux catalyseurs. Cela montre qu'une partie des espèces Pd<sup>2+</sup> est présente dans les pores. La diminution de l'intensité de ce pic suivi par la diminution de la consommation d'hydrogène noté en passant du catalyseur monométallique au bimétallique montre qu'une quantité plus faible de PdO pénètre dans les pores de PdAu5NbTi. Finalement, le relèvement visible vers 450°C pour Pd5NbTi et 250°C pour PdAu5NbTi correspond à un début de réduction du support. L'intensité plus faible de ce relèvement dans le catalyseur bimétallique peut être due au fait que les particules d'Au, déposées avant le Pd, protègent le support contre la réduction [25]. En effet, ce phénomène a été discuté dans les travaux de Hosseini et al. [25]. Ces derniers ont remarqué que la présence de Pd sur un support TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux engendre une réduction de ce support vers 360°C. Par contre, l'ajout de l'or avant le palladium sur ce même support décale la réduction du support titane (engendrée par la présence de Pd) vers de plus hautes températures.

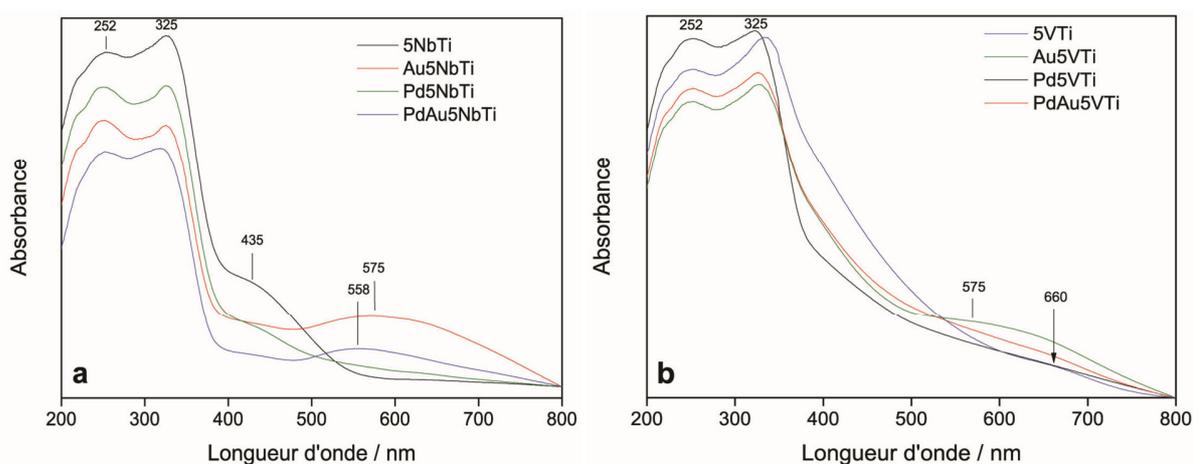
En ce qui concerne les catalyseurs supporté sur 5VTi, le pic de réduction du palladium de surface est bien visible dans le cas de Pd5VTi alors qu'il est presque 5 fois moins intense dans PdAu5VTi. De plus, en comparant les intensités des pics négatifs de ces deux échantillons, nous remarquons que la quantité de H<sub>2</sub> désorbée de l'échantillon bimétallique PdAu5VTi est inférieure à celle du catalyseurs Pd5VTi. Ceci prouve que la quantité de PdO présente à la surface du catalyseur bimétallique est plus faible que celle à la surface de l'échantillon monométallique. Le dédoublement du pic négatif indique la présence de deux sites de palladium métalliques différents, à la surface et dans les pores du support [26]. Le pic de réduction présent à 163°C sur le profil de Pd5VTi est corrélé avec la réduction de petites particules de PdO plus difficilement réductibles et présentes dans les pores du support. Une petite surconsommation peut être due à la réduction d'une très faible quantité de vanadium, en faible interaction avec TiO<sub>2</sub>. Ce même pic est décalé vers 209°C et est 5 fois plus intense sur le profil de PdAu5VTi. De même, le pic négatif diminue aussi en intensité en passant de Pd5VTi à PdAu5VTi, ce qui prouve effectivement qu'une quantité plus faible de PdO (surface) a été réduite dans le catalyseur bimétallique. La surconsommation importante d'H<sub>2</sub> à 209°C correspond à l'addition des consommations de Pd et Au pour effectuer une réduction totale (en Pd et Au métalliques) mais aussi à la réduction possible d'une faible quantité de vanadium. Ce résultat prouve l'existence d'une quantité plus grande de particules de palladium de tailles plus faibles que celles dans Pd5VTi, et très certainement en interaction plus importante avec son entourage. Finalement, le décalage du pic vers de plus hautes température montre une résistivité des particules vis-à-vis de la réduction qui pourrait être due à une plus forte interaction entre les particules Pd et Au d'une part, et métaux nobles et support d'autre part [25].

### 2.3.3 UV-Visible en Réflexion Diffuse (UV-Vis-RD)

La figure 3.4a illustre les spectres d'absorption UV-Visible en réflexion diffuse des catalyseurs supportés sur 5NbTi. La zone spectrale située entre 200 et 400 nm correspond à la transition électronique d-d entre un cation Ti<sup>4+</sup> et un ligand O<sup>2-</sup>, spécifique de la phase anatase. La diminution de l'intensité des bandes de cette zone après imprégnation/déposition de métaux nobles est la preuve de l'existence d'une interaction métal(aux) noble(s)-support plus importante [6]. Une bande d'absorption située entre 400 et 500 nm pour le support 5NbTi correspond aux

particules de niobium [29]. La réduction de l'intensité de cette bande peut être attribuée à une plus forte interaction entre le Nb et les métaux nobles, le maximum d'interaction (minimum d'intensité) étant noté pour le catalyseur bimétallique. Il faut noter l'existence d'un chevauchement des bandes d'absorption du palladium et du niobium, les deux étant situées dans la même zone spectrale [30,31].

Les bandes d'absorption observées entre 500 et 700 nm pour les catalyseurs à base d'or correspondent à la résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique [32]. Généralement, deux bandes d'absorption sont détectées, une vers 550 et l'autre vers 600 nm attribuées respectivement à la morphologie sphérique et non-sphérique des particules Au. Le décalage de ces maxima vers des longueurs d'onde plus élevées renvoie à une diminution de la taille des particules d'or. Cette diminution est causée par l'augmentation de l'interaction de Au avec le support, ce qui conduit à la diminution de la distance Au-Au et par la suite à la diminution de la taille des particules Au métalliques [33]. Par contre, les particules d'or déposées sur le support ne forment pas forcément une monocouche d'atomes. Il existe alors deux interfaces de contact (i) la première étant entre les particules Au à la surface (ou en contact avec l'air) et (ii) la deuxième entre Au et le support. Donc, l'existence de la bande d'absorption de Au à 575 nm correspond à la fois à la résonance des atomes de surface en interaction avec l'air et à celle des atomes en interaction avec le support. La taille des particules sphériques de surface est



**Figure 3.4.** Spectres UV-Visible des catalyseurs mono et bimétalliques supportés sur du titane macro-mésoporeux simple et dopé

petite puisque le maximum de la bande d'absorption est décalé de 550 à 575 nm, alors que celle des particules non-sphériques en interaction forte avec le support est grande [10]. L'intensité plus faible de la bande d'absorption de Au déposé sur 5VTi (figure 3.4) par comparaison avec celle de Au5NbTi (figure 3.4a) est influencée non seulement par la quantité plus faible de particules Au déposées, mais aussi par l'effet réducteur du support 5NbTi qui participe à la formation d'une plus grande quantité de Au métallique. L'intensité plus faible de cette même bande dans les catalyseurs bimétalliques pourrait être attribuée à la morphologie « Pd(core)-Au(shell) », l'absorbance des particules Au dans le noyau étant atténuée par la présence de Pd [10].

Sur la figure 3.4b, la zone spectrale située entre 200 et 400 nm montre (i) une diminution des Ti<sup>4+</sup> en environnement octaédrique après déposition de métaux nobles, et (ii) une augmentation importante des liaisons Ti<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup> après imprégnation de palladium (revoir Chapitre 2 paragraphe 2.3.3). Ces variations peuvent être corrélées avec l'augmentation de l'interaction entre V et Ti d'une part et les métaux nobles et le support d'une autre part, à l'exception de Pd5VTi. Pour ce dernier, l'augmentation du nombre de liaisons Ti<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup> pourrait être due à la plus faible interaction entre les particules de palladium et le support. Une très faible bande d'absorption située vers 660 nm sur le profil de 5VTi correspond à la transition électronique du vanadium [34].

Finalement, dans les deux figures (3.4a and 3.4b), un rétrécissement de la bande spécifique de la phase anatase est noté, déplaçant l'« absorption-edge » vers les longueurs d'onde les plus courtes après déposition des métaux nobles. Ce décalage est dû à la meilleure cristallisation du support après déposition/imprégnation des métaux nobles, ce qui augmente la taille des cristallites (revoir Chapitre 2 paragraphe 2.3.3). Ce résultat est vérifié par les valeurs de taille des cristallites figurant dans le tableau 3.1.

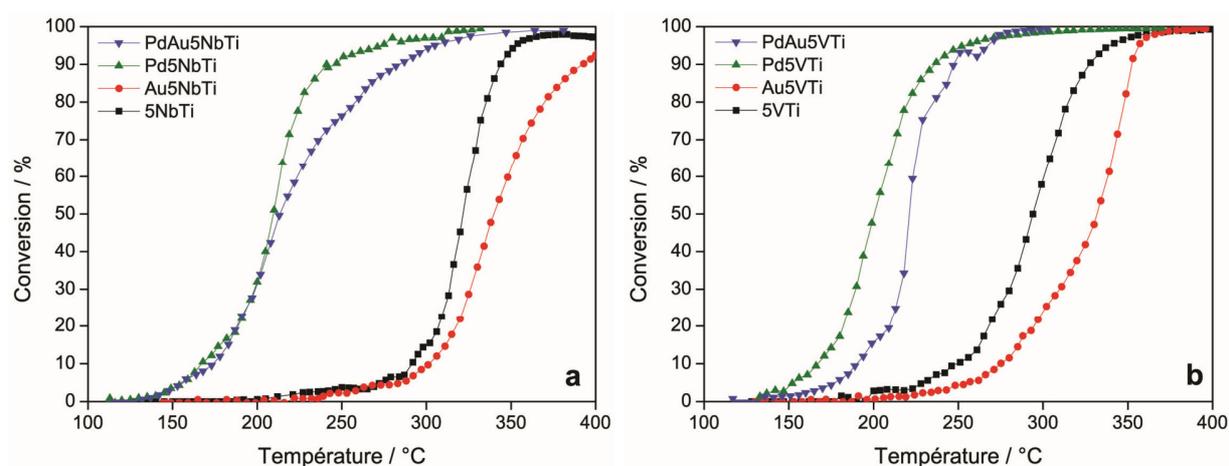
## **2.4 Etude de la performance catalytique des catalyseurs mono et bimétalliques supportés sur 5NbTi et 5VTi**

### **2.4.1 Oxydation catalytique du toluène**

Les courbes de conversion du toluène en fonction de la température de la réaction pour les catalyseurs mono et bimétalliques sont présentées dans la figure 3.5. Nous remarquons

clairement l'effet promoteur en termes d'activité offerte par la déposition de palladium ou Pd-Au sur le support. Par contre, l'activité des catalyseurs monométalliques à base d'or est inférieure à celle des supports purs 5NbTi et 5VTi. Reina et al. [35] ont obtenu une faible activité vis-à-vis de l'oxydation du CO pour le catalyseur Au/ $V_2O_5$ /CeO<sub>2</sub> déposé sur un support alumine. Ils ont attribué cette faible activité à la formation d'agglomérats de Au causé par l'interaction entre V et Ce. Dans notre travail, une interaction entre les dopants (Nb et V) et le titane a été détectée. De même, les spectres UV-Vis de la figure 3.4 ont déjà montré la possibilité de formation de grosses particules de Au en forte interaction avec le support (paragraphe 2.3.3). Ces interprétations semblent en accord avec le travail de Reina et al. et pourrait expliquer la faible activité des supports à base d'or.

Le classement par activité des différents échantillons est le suivant (en tenant compte des valeurs de  $T_{50}$ ) : Pd5VTi  $\geq$  PdTi  $\geq$  Pd5NbTi > PdAu5NbTi > PdAu5VTi > 5VTi > 5NbTi > Au5VTi > Au5NbTi >  $TiO_2$  (tableau 3.3). Dans la suite du travail, l'activité des cinq échantillons les plus actifs (Pd5VTi, Pd5NbTi, PdTi, PdAu5NbTi et PdAu5VTi) sera étudiée. Dans le tableau 3.4, l'activité du palladium durant la réaction d'oxydation a été mesurée à trois températures symbolisant le début, 50% de conversion et la fin de la réaction. Les valeurs d'activité du palladium imprégné sur les supports dopés sont un peu plus importantes que celle du Pd imprégné sur  $TiO_2$  macro-mésoporeux. Cette différence étant faible, elle pourrait surtout être attribuée à l'influence du dopant, mais aussi à l'influence du support (pour les catalyseurs



**Figure 3.5.** Oxydation du toluène sur supports oxydes macro-mésoporeux dopés

**Chapitre 3 : Etude des catalyseurs Pd et/ou Au déposés sur des supports TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux dopés par des oxydes métalliques du Groupe Vb**

monométalliques) et de Au (pour les catalyseurs bimétalliques). En effet, nous avons prouvé que le dopage augmente l'activité du support titane (chapitre 2 paragraphe 2.4), et que des interactions dopant-support et métal noble-support dopé existent, et sont plus forte que l'interaction métal noble-TiO<sub>2</sub> (chapitre 2 paragraphe 2.3.3). Après déposition des métaux nobles, nous avons remarqué l'absence totale de formation de CO, et la formation de quantité très faibles de benzène (tableau 3.4).

**Tableau 3.3.** Surfaces spécifiques BET avant et après test catalytique, T<sub>50</sub> et T<sub>90</sub> des catalyseurs mono et bimétalliques supportés sur 5NbTi et 5VTi

Echantillons	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )		T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)
	Avant test	Après test		
PdAu5NbTi	160	152	214	286
PdAu5VTi	163	150	221	248
Pd5NbTi	177	148	210	241
Pd5VTi	159	135	201	237
PdTi	163	152	205	259
Au5NbTi	153	140	340	393
Au5VTi	178	166	332	353
5NbTi	189	176	322	344
5VTi	199	160	294	328
TiO <sub>2</sub>	168	155	400	-

En effet, en comparant les échantillons Pd5VTi, Pd5NbTi et PdTi à 250°C, nous avons remarqué que l'activité du palladium dans les échantillons dopés (Pd5NbTi : 51,03 μmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> et Pd5VTi : 59,92 μmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>) est légèrement plus élevée que celle dans l'échantillon PdTi (50,66 μmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>) (tableau 3.4). Par conséquent, la quantité de toluène restant est la plus élevée dans

**Chapitre 3 : Etude des catalyseurs Pd et/ou Au déposés sur des supports TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux dopés par des oxydes métalliques du Groupe Vb**

le catalyseur PdTi (9,22%), et la quantité de CO<sub>2</sub> formée est la plus faible (85,14%). Par contre, dans les échantillons Pd5NbTi et Pd5VTi, il ne reste que 2,29 et 2,95% de toluène et 94,38 et 97,17% de CO<sub>2</sub> formé respectivement. Ceci montre l'avantage qu'offre le dopage du titane en termes de conversion de toluène en dioxyde de carbone. Néanmoins, nous avons remarqué la formation d'une quantité importante de benzène pour l'échantillon Pd5NbTi (1,10%) à 250°C, 10 fois plus importante que pour les autres catalyseurs. L'arrachement du radical méthyl du toluène étant favorisé en milieu acide, nous pouvons déduire que l'acidité du support 5NbTi plus élevée que celle des supports 5VTi et TiO<sub>2</sub> (résultat de tests d'acidité fait par les partenaires à Lille) est directement responsable de la grande quantité de benzène formée. Par contre, dans l'échantillon PdAu5NbTi, la formation de benzène est beaucoup plus faible. Cela peut être causé par une diminution de l'acidité du support, ce qui renforce l'hypothèse, évoquée suite aux résultats de H<sub>2</sub>-RTP (paragraphe 2.3.2), que l'or déposé en premier sur le support 5NbTi, protège ce support vis-à-vis de la réduction.

**Tableau 3.4.** T<sub>50</sub>, pourcentage en masse et activité du palladium et teneur en produits de réaction à 150, 200 et 250°C pour les catalyseurs mono et bimétalliques

Echantillons	T <sub>50</sub> (°C)	% en masse de Pd	Température (°C)	Activité de Pd (μmol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	% de produits			
					Toluène	Benzène	CO	CO <sub>2</sub>
PdAu5NbTi	214	0,37	150	17,80	87,25	0,06	0,00	5,47
			200	31,08	52,87	0,45	0,00	57,63
			250	46,64	12,61	0,22	0,00	86,78
PdAu5VTi	221	0,38	150	4,28	89,2	0,03	0,00	2,54
			200	19,31	57,89	0,42	0,00	20,26
			250	45,46	3,38	0,26	0,00	93,70
Pd5NbTi	210	0,41	150	24,72	66,74	0,36	0,00	6,09
			200	33,22	45,91	2,65	0,00	57,13
			250	51,03	2,29	1,10	0,00	94,38
Pd5VTi	201	0,40	150	16,28	85,22	0,16	0,00	7,35
			200	36,23	50,59	0,35	0,00	79,22
			250	59,92	2,95	0,19	0,00	97,17

**Chapitre 3 : Etude des catalyseurs Pd et/ou Au déposés sur des supports TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux dopés par des oxydes métalliques du Groupe Vb**

Echantillons	T <sub>50</sub> (°C)	% en masse de Pd	Température (°C)	Activité de Pd ( $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )	% de produits			
					Toluène	Benzène	CO	CO <sub>2</sub>
PdTi	205	0,40	150	29,84	82,11	0,11	0,00	5,45
			200	38,06	53,36	0,24	0,00	57,08
			250	50,66	9,22	0,23	0,00	85,14

En consultant les teneurs en toluène, produits et sous-produits de la réaction à 150°C, nous avons remarqué qu'une quantité faible de toluène a été consommée et n'a pas été oxydée en CO<sub>2</sub> ou sous-produits. Tenant compte qu'il existe un intervalle d'erreur dans le calcul, et grâce à des tests d'adsorption fait par nos partenaires à Mons, nous avons corrélé la diminution de la quantité de toluène (hors oxydation) avec l'existence d'un phénomène d'adsorption du toluène sur les catalyseurs avant le début de la réaction. La diminution des valeurs de surface spécifique des échantillons après test catalytique est indicatrice de la déposition de matières carbonées sur ces matériaux [9,11]. Les catalyseurs Pd5VTi, Pd5NbTi et PdAu5NbTi, étant les plus performants dans la liste des catalyseurs ayant des supports dopés, seront étudiés par la suite en désactivation afin d'évaluer leur performance à long terme.

#### 2.4.2 Etude de la désactivation des catalyseurs les plus performants

##### 2.4.2.1 Désactivation de 100 heures

Ce premier test de désactivation a été réalisé en passant un flux constant de 100 mL.min<sup>-1</sup> d'un mélange d'air et de toluène (1000 ppm, conditions d'un test catalytique classique) sur une durée de 100 heures. La température choisie correspondant à une conversion de toluène de l'ordre de 12 à 17%. Cette conversion initiale permet mieux d'identifier la désactivation des catalyseurs. Un quatrième échantillon a été choisi, le 1,5Pd5CeTi, pour montrer à la fois l'effet de la présence d'une quantité supérieure de Pd sur la longévité de l'échantillon et de l'utilisation de la cérine comme dopant. Il faut noter également que cet échantillon a montré le meilleur résultat en test classique parmi le lot d'échantillons préparés par la méthode décrite dans le paragraphe 2.2 du chapitre 2. Les courbes de conversion du toluène en CO<sub>2</sub> sur la durée de 100h sont représentées sur la figure 3.6. En premier lieu, l'échantillon Pd5NbTi (b) montre une désactivation totale

après même pas 24h sous flux. Les échantillons Pd5VTi (a) et 1,5Pd5CeTi (d) montrent une faible diminution dans la conversion du toluène et par conséquent de leurs activités après 100h d'exposition au polluant. Cette diminution correspond à l'adsorption de molécules de polluant et/ou la déposition de matières carbonées sur le catalyseur. Cependant, la diminution de la conversion du toluène sur Pd5VTi est de 3 à 4%, alors que sur 1,5Pd5CeTi, elle est de 6%, passant de 15 à 9% après 100h. Cela confirme que l'échantillon (a) possède une performance catalytique plus importante que l'échantillon (d) et donc une résistivité plus marquée vis-à-vis de la désactivation. L'échantillon (c) montre un résultat complètement différent des 3 autres. Ce catalyseur (PdAu5NbTi) montre une faible augmentation de la conversion de 13 à 15% à 12-15h et 75-100h, et un palier de 20% de conversion entre 30 et 70h. Ces variations peuvent être dues à la désorption ou même à l'oxydation des molécules de COVs adsorbées à la surface du catalyseur. Des analyses thermo-différentielle et gravimétrique de ces échantillons après test de désactivation peuvent être utiles pour nous renseigner sur la composition de ces échantillons à l'issue du test.

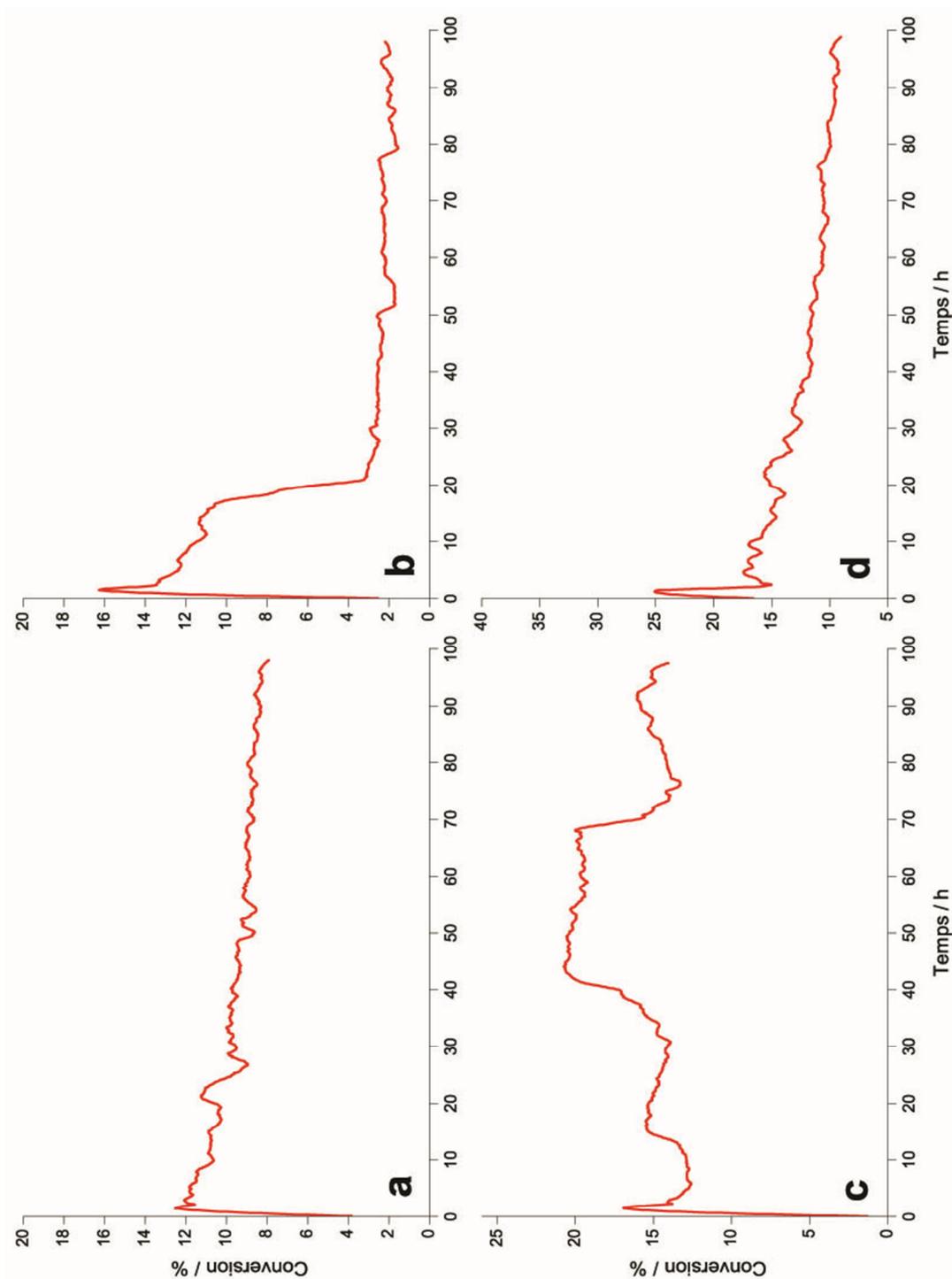


Figure 3.6. Test de désactivation 100h sous flux d'air + toluène (1000 ppm) des catalyseurs (a) Pd5VTi, (b) Pd5NbTi, (c) PdAu5NbTi et (d) 1,5Pd5CeTi

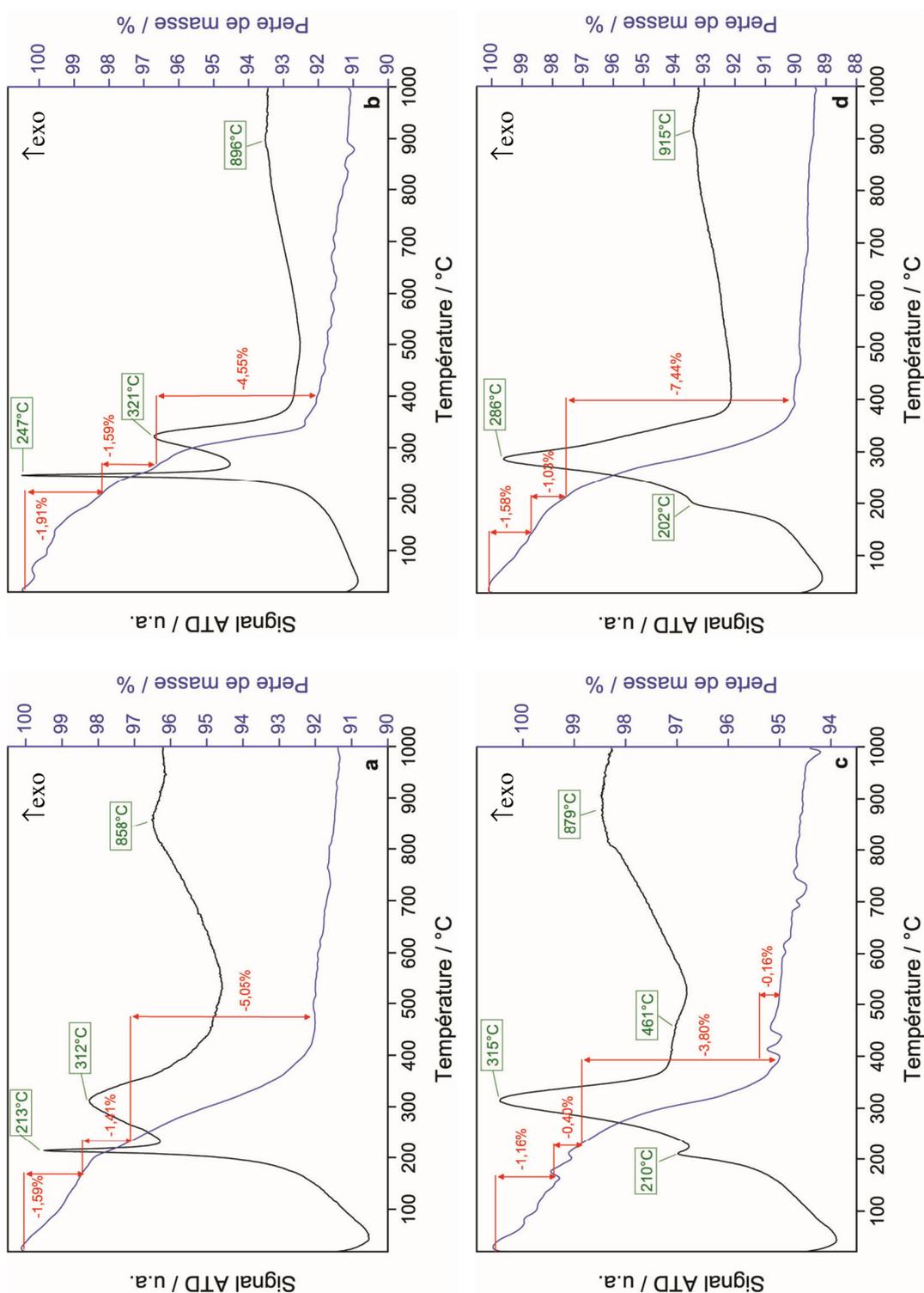
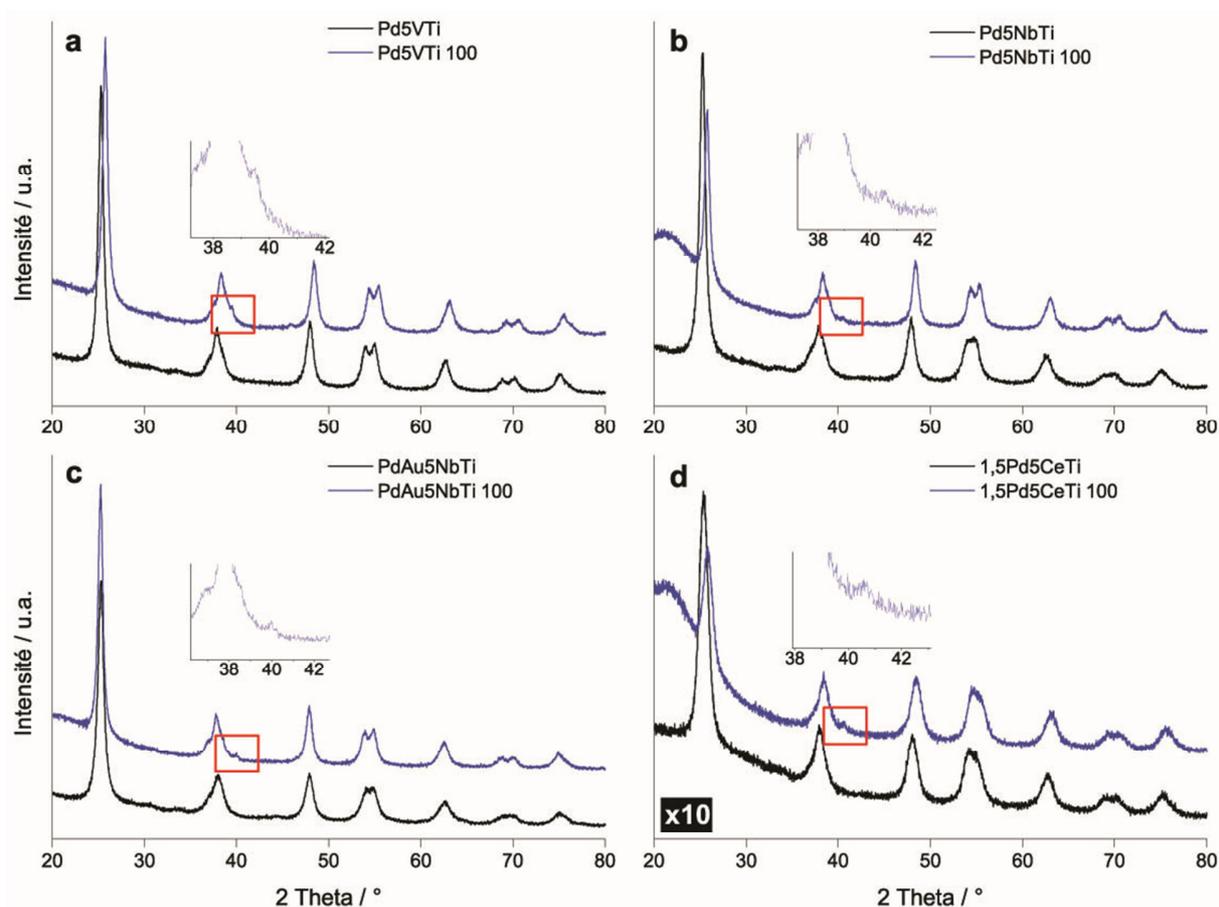


Figure 3.7. Profils ATD/ATG des catalyseurs (a) Pd5VTi, (b) Pd5NbTi, (c) PdAu5NbTi et (d) 1,5Pd5CeTi après le test de désactivation de 100h

La figure 3.7 illustre les profils ATD/ATG des quatre échantillons Pd5VTi, PdAu5NbTi, Pd5NbTi et 1,5Pd5CeTi après test de désactivation sous 100h de flux de COVs. Ces profils montrent une perte de masse totale de 5,5% correspondant au catalyseur (c), alors que pour les trois autres (a, b et d), les pertes de masse totales sont de l'ordre de 8,5, 9 et 10,5% respectivement. Ce premier résultat montre que la quantité de matières carbonées déposée sur PdAu5NbTi à la fin du test est presque 30 à 50% moins que celles déposées sur les autres catalyseurs. Les valeurs de perte de masse montrent aussi que Pd5NbTi est totalement désactivé après déposition de seulement 9% de matières carbonées, alors que les autres catalyseurs restent plus ou moins actifs même en présence de quantités similaires de carbone. Le pic endothermique visible sur tous les thermogrammes 20 et 150°C est normalement attribué à la désorption des molécules d'eau adsorbées sur les catalyseurs. Par contre, la perte de masse importante accompagnant ce pic (pour tous les échantillons) renvoie à supposer que la désorption prenant lieu à ces températures ne sont pas limitées aux molécules d'eau, mais aussi à un nombre de molécules aromatiques faiblement adsorbées sur les catalyseurs [11]. Trois pics exothermiques majeurs sont notés sur tous les profils et sont situés aux alentours de 210, 310 et 890°C. Le premier pic correspond à l'oxydation de composés carbonés en faible contact avec le support et le second correspond à l'oxydation de molécules hydrocarbonées en contact fort avec le support. Caeiro et al. ont étudié la désactivation des zéolithes H-USY par les molécules de coke issues de la transformation du méthylcyclohexane en utilisant la technique DRIFT [36]. Ils ont ainsi défini la présence de deux types de coke qu'ils ont appelé « coke léger » (monoaromatiques polysubstituées) et « coke lourd » (polyaromatiques). Hosseini et al. [11] ont vérifié la présence de deux pics exothermiques à 325 et 525°C qu'ils ont attribué à l'oxydation de coke léger et lourd respectivement. Ainsi, le premier pic correspond à la déposition de molécules hydrocarbonées facilement désorbable ou oxydable (probablement des molécules monoaromatiques polysubstituées) alors que le second correspond à la formation de plus grandes molécule issues de la liaison de plusieurs fragments provenant de la fragmentation de la molécule de toluène. Les molécules résultantes sont plus difficilement oxydables, raison pour laquelle le second pic est décalé vers de plus hautes températures. Le déplacement de ces deux pics vers de plus basse températures pour l'échantillon (d) pourrait être du à une plus faible

interaction de ces molécules avec le catalyseur. Le troisième pic situé aux alentours de 900°C correspond à la dégradation du support (destruction des pores et altération de la matrice).

L'intensité du premier pic diminue en passant de (b) vers (a) puis (c) et (d). Cela marque la présence de moins en moins de « coke léger » ou molécules en faible contact avec les catalyseurs. La diminution de ce pic en passant d'un catalyseur à l'autre est suivie par l'augmentation de l'intensité du second pic, et donc de la quantité de molécules hydrocarbonées complexe formées ou déposées sur ces matériaux. Cependant, l'échantillon (b) présente les pics les plus faibles en termes de perte de masse, ce qui prouve l'existence d'une quantité plus faible de polluants déposés dessus. Cela prouve que les variations de l'activité de ce catalyseur notées



**Figure 3.8.** Diffractogrammes RX des échantillons (a) Pd5VTi, (b) Pd5NbTi, (c) PdAu5NbTi et (d) 1,5Pd5CeTi après le test de désactivation

sur la figure 3.6c est en réalité une régénération du matériau en question. Ce résultat montre l'effet de la disposition core-shell, en d'autres termes la synergie entre le Pd et l'Au, sur l'activité du catalyseur résultant. Finalement, un nouveau pic exothermique large et de très faible intensité apparaît sur le thermogramme de PdAu5NbTi vers 461°C, accompagné d'une perte de masse de 0,16%. Ce pic pourrait être attribué à l'oxydation moléculaires carbonées présentes dans les pores nécessitant une plus grande énergie pour s'oxyder.

Les surfaces spécifiques mesurées après désactivation sont présentées dans le tableau 3.5. La surface  $S_{\text{BET}}$  de Pd5NbTi est en accord direct avec les résultats du test de désactivation, étant donné qu'elle diminue de 80% par rapport à celle avant test. Cette perte de surface est aussi visible dans PdAu5NbTi, quoique moins importante (50% de perte) que dans Pd5NbTi. Nous pouvons conclure que la présence de Au a participé à la protection du support vis-à-vis de la désactivation totale par les composés carbonés. Les 2 derniers échantillons montrent une diminution plus ou moins comparable à celle après un test catalytique classique. Cela montre une bonne stabilité de ces échantillons vis-à-vis de la désactivation.

Les diffractogrammes relatifs aux catalyseurs après test de désactivation sont reportés dans la figure 3.8. Un nouveau pic apparaît vers  $2\theta = 40^\circ$ , et pourrait être attribué au dépôt de composés carbonés sur ces catalyseurs. Un déplacement des pics de la phase anatase vers des angles  $2\theta$  plus grands est observé pour tous les échantillons sauf PdAu5NbTi. Ce déplacement indique un changement des paramètres de la maille anatase du TiO<sub>2</sub>. En se basant sur l'étude de Shannon [37], le déplacement des pics peut être dû au changement du rayon ionique de Nb par rapport au rayon du Ti, probablement causé par le dépôt de quantités importantes de coke sur ces matériaux. En ce qui concerne la taille des cristallites, une augmentation importante est notée pour les catalyseurs supportés sur 5NbTi. Pour le catalyseur bimétallique, l'augmentation est moins importante, ce qui vérifie que la présence d'une phase active core-shell protège le support. Cette augmentation est bien visible sur les spectres d'absorption DR-UV-VIS représentés sur la figure 3.9. En effet, nous remarquons qu'après le test de désactivation, l'« absorption-edge » se déplace vers des longueurs d'onde plus courtes, renvoyant à une augmentation de la taille des cristallites (pour tous les échantillons). Sur cette même figure, nous remarquons que l'intensité de la bande d'absorption dans spécifique de la phase anatase (zone spectrale 200-400 nm) diminue après le

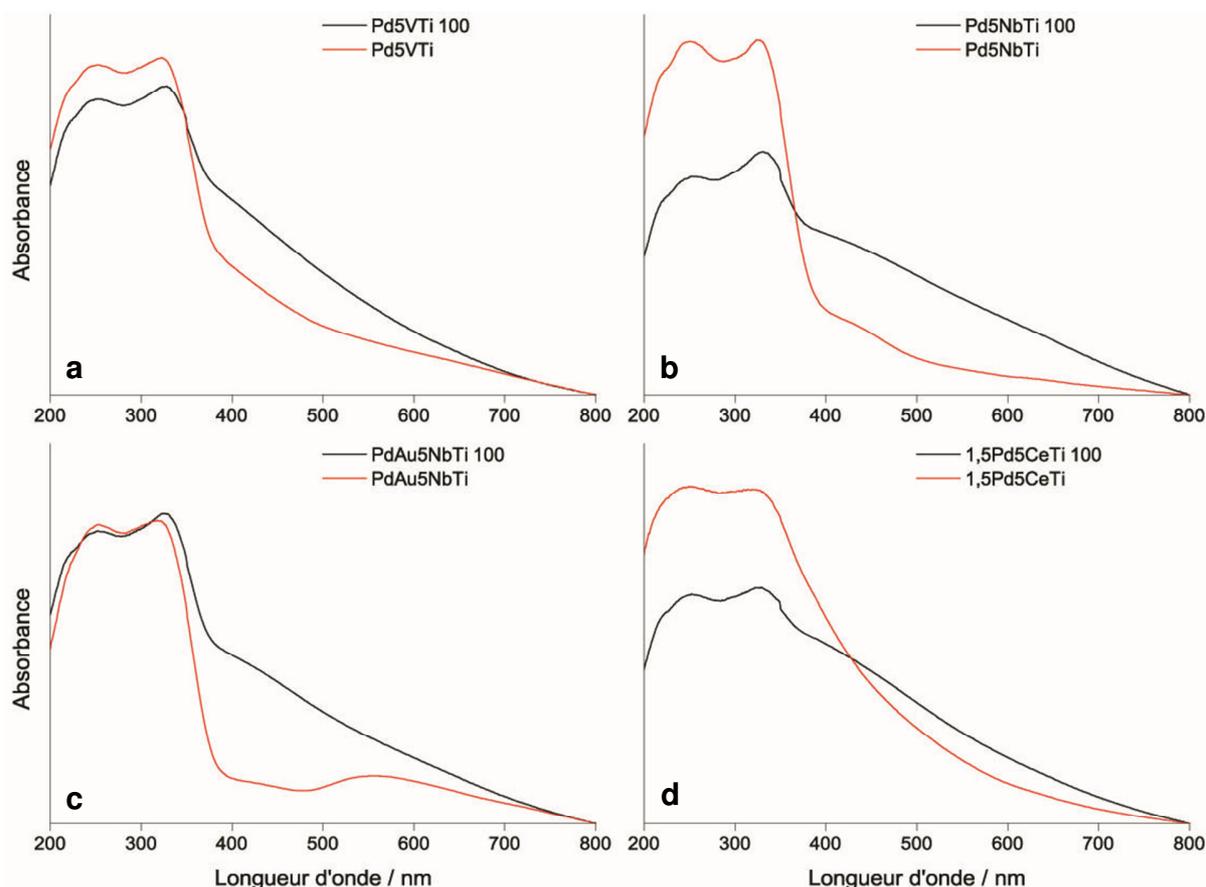
test. Cette diminution est accompagnée par un relèvement dans la zone 400-650 nm. Ces deux phénomènes peuvent être dus à la déposition/adsorption de molécules carbonées sur le catalyseur, créant ainsi une nouvelle interaction entre ces molécules et le support (en plus de l'interaction métal noble-support).

**Tableau 3.5.** Surface spécifique BET après calcination, après désactivation 100h et tailles des cristallites avant et après désactivation des catalyseurs Pd5VTi, Pd5NbTi, PdAu5NbTi et 1,5Pd5CeTi

Echantillons	S <sub>BET</sub> après calcination (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	S <sub>BET</sub> après désactivation 100h (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille des cristallites (nm) <sup>a</sup>	
			Avant désactivation	Après désactivation
Pd5VTi	159	102	14,3	14,7
Pd5NbTi	177	36	12,6	16,3
PdAu5NbTi	160	78	12,4	15,6
1,5Pd5CeTi	176	159	7,9	8,1

<sup>a</sup> calculée à l'aide de la DRX

Cependant, les résultats de la zone spectrale 200-400 nm dans la figure 3.9c ne sont pas en accord avec les résultats des autres échantillons. En effet, l'intensité des bandes d'absorption dans cette zone est presque égale. Dans la zone qui s'étend de 400 à 650 nm, le palier (400 à 500 nm) et la bande d'absorption de Au (575 nm) sont remplacés par un relèvement très important revoyant à une absorption importante dans toute la zone. Cette absorption pouvant être celle des molécules carbonées, nous pouvons déduire que dans PdAu5NbTi, ces molécules sont en interaction avec la phase active plutôt qu'avec le support, ce qui pourrait expliquer les variations notées lors du test de désactivation. Ces variations peuvent être induites par le transfert d'électrons facile du support vers la phase active assuré par Nb. En fait, les particules PdO à la surface sont réduites grâce à ce transfert (voir paragraphe 2.3.2, figure 3.3). De même, l'effet core-shell favorise ce transfert ainsi que la mobilité de O<sup>2-</sup>. Cela fait qu'à un certain laps de temps, l'excès d'oxygène mobilisé à la surface causé par la réduction de PdO en Pd<sup>0</sup> déclenche



**Figure 3.9.** Spectres d'absorption DR-UV-Visible des échantillons avant et après désactivation 100h

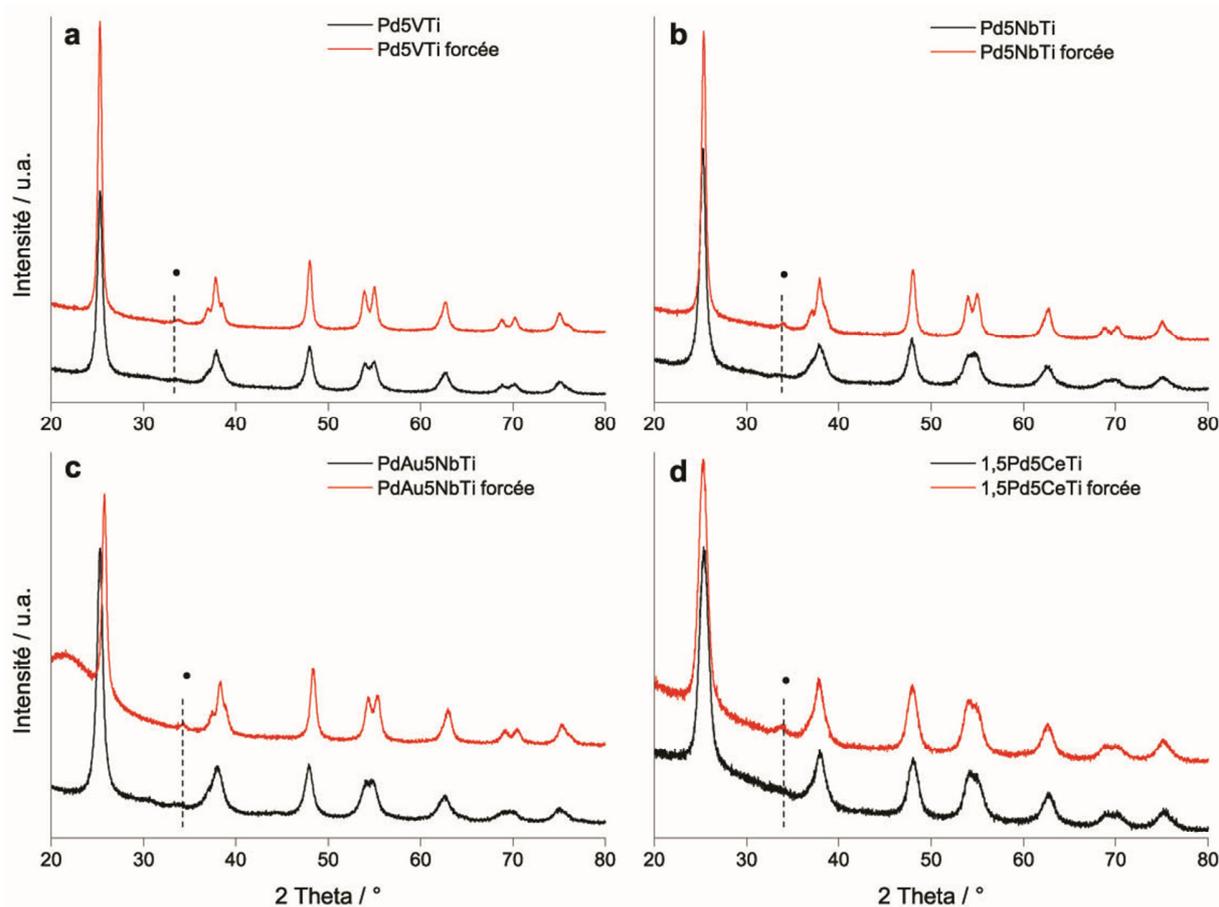
l'oxydation des produits déposés à la surface de l'échantillon, causant donc une régénération e ce dernier.

#### 2.4.2.2 Désactivation forcée

L'objectif de ce test est de soumettre les échantillons à un traitement thermique sous environnement défavorable, puis le tester dans l'oxydation du toluène. Il consiste à calciner un catalyseur à  $500^{\circ}C$  ( $5^{\circ}C.min^{-1}$ ) pendant 4h sous flux d'air saturé en eau de  $2 L.h^{-1}$ . Le flux d'air saturé en eau a été réalisé en barbotant un débit d'air comprimé de  $2 L.h^{-1}$  dans un volume d'eau distillée chauffée à  $40^{\circ}C$ . Ainsi, trois paramètres ont été variés : la montée en température, la température finale et le débit d'air saturé en eau. Ces paramètres ont été choisis entre autres pour plusieurs raisons. Premièrement, l'accélération de la rampe de température peut provoquer ou

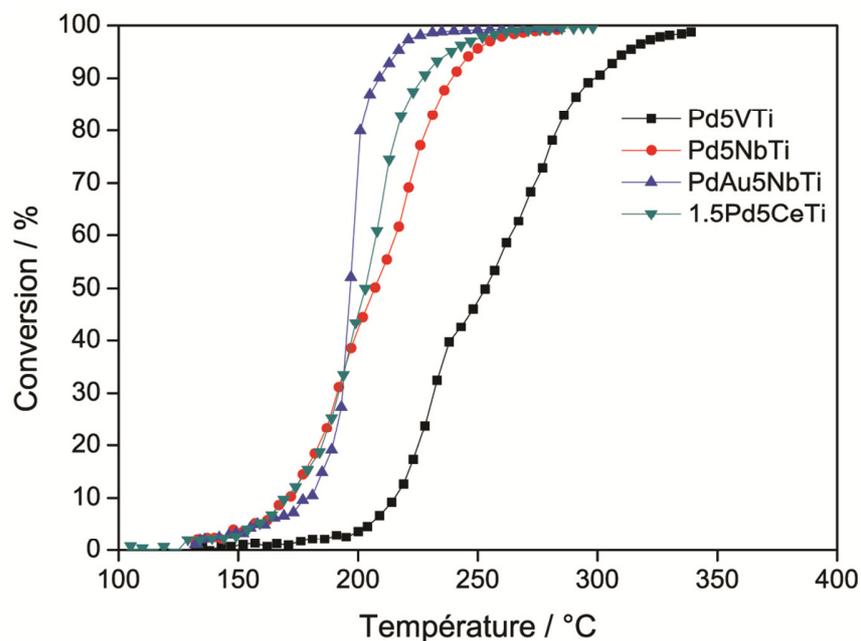
favoriser la formation d'agglomérats de métaux nobles. Deuxièmement, la température finale, supérieure à la température de calcination du support et du catalyseur (400°C), peut induire des changements structuraux au niveau du support. Par exemple, elle peut causer une meilleure cristallisation du support, donc un réarrangement des particules constituant ce support et par conséquent, la destruction d'une partie de sa structure poreuse. Ce paramètre peut aussi provoquer une certaine mobilité des particules de métaux nobles induite par le réarrangement prenant place au sein du support. Cette mobilité pourrait jouer un rôle important dans la formation de grosses particules de métaux nobles. Dernièrement, l'eau est considérée dans certains cas une molécule inhibitrice, et dans d'autre amélioratrice de l'activité des supports et catalyseurs à base d'oxydes métalliques. En effet, Schwartz et Pfefferle ont discuté l'effet de l'eau comme inhibiteur de la réaction de combustion du méthane sur des catalyseurs à base de palladium [38]. Dai et al. ont affirmé à leur tour que l'eau inhibe l'activité d'un support oxyde (CeO<sub>2</sub>) dans l'oxydation du trichloroéthylène [39]. Par contre, Diemant et al. ont montré que l'ajout de H<sub>2</sub>O améliore l'activité de Au/TiO<sub>2</sub> vis-à-vis de l'oxydation du CO [40]. Afin de déterminer l'effet de ce test sur la performance de ces catalyseurs, nous avons procédé à réaliser des caractérisations structurales puis les tester dans l'oxydation totale du toluène (test classique).

Les diffractogrammes de la figure 3.10 montrent un pic bien formé à  $2\theta = 33,7^\circ$  après la désactivation forcée. Ce pic spécifique des espèces PdO est deux fois plus intense qu'avant test. Nous pouvons ainsi confirmer la formation de particules PdO de plus grosses tailles. La formation d'agglomérats a été induite par la montée rapide en température. L'intensité des pics spécifiques de la phase anatase est plus importante après test. Cela est dû à une cristallisation plus poussée des supports, surtout que durant le test de désactivation forcée, nous avons dépassé la température initiale de calcination (400°C) jusqu'à 500°C. La taille des cristallites après désactivation a clairement augmenté, preuve d'une cristallisation plus poussée des échantillons. Les courbes light-off de l'oxydation totale du toluène sur les différents catalyseurs après test de désactivation forcée sont reportées sur la figure 3.11. L'ordre de performance de ces catalyseurs selon leurs T<sub>50</sub>, est le suivant : PdAu5NbTi > 1,5Pd5CeTi > Pd5NbTi > Pd5VTi (figure 3.11, tableau 3.6). En comparant ces résultats avec ceux présentés dans le paragraphe 2.4.1 (figure 3.5), nous avons remarqué que Pd5VTi est moins actif après le test de désactivation ; la T<sub>50</sub> de cet échantillon a augmenté de 53°C (de 201 à 254°C). De même, une quantité plus importante de



**Figure 3.10.** Diffractogrammes RX des échantillons (a) Pd5VTi, (b) Pd5NbTi, (c) PdAu5NbTi et (d) 1,5Pd5CeTi après le test de désactivation forcée (● → PdO)

benzène est détectée pour l'échantillon désactivé. Cette constatation pourrait expliquer l'activité plus faible de ce dernier. Pd5NbTi a conservé la même activité catalytique, avec presque les mêmes  $T_{50}$  mais des quantités plus faibles de benzène produites durant la réaction. Par contre, le résultat le plus surprenant est celui de PdAu5NbTi dont la  $T_{50}$  a augmenté considérablement. En effet, la  $T_{50}$  relative à cet échantillon a diminué de  $13^\circ\text{C}$  (de  $210$  à  $197^\circ\text{C}$ ) et la  $T_{90}$  de  $78^\circ\text{C}$  (de  $287$  à  $209^\circ\text{C}$ ). Ce résultat comparé à celui de Pd5NbTi montre l'effet promoteur de l'or et la disposition Pd(shell)-Au(core) dans les catalyseurs bimétallique vis-à-vis de la désactivation sous eau et à haute température. Wu et al. ont prouvé que l'eau active les molécules  $O_2$  intervenant dans l'oxydation du CO sur Au/SiO<sub>2</sub>, jouant ainsi un rôle important dans cette réaction [41]. D'autre part, en comparant les résultats de PdAu5NbTi avec ceux de 1,5Pd5CeTi, nous pouvons



**Figure 3.11.** Courbes de l'oxydation totale du toluène sur les catalyseurs ayant subi le test de désactivation forcée

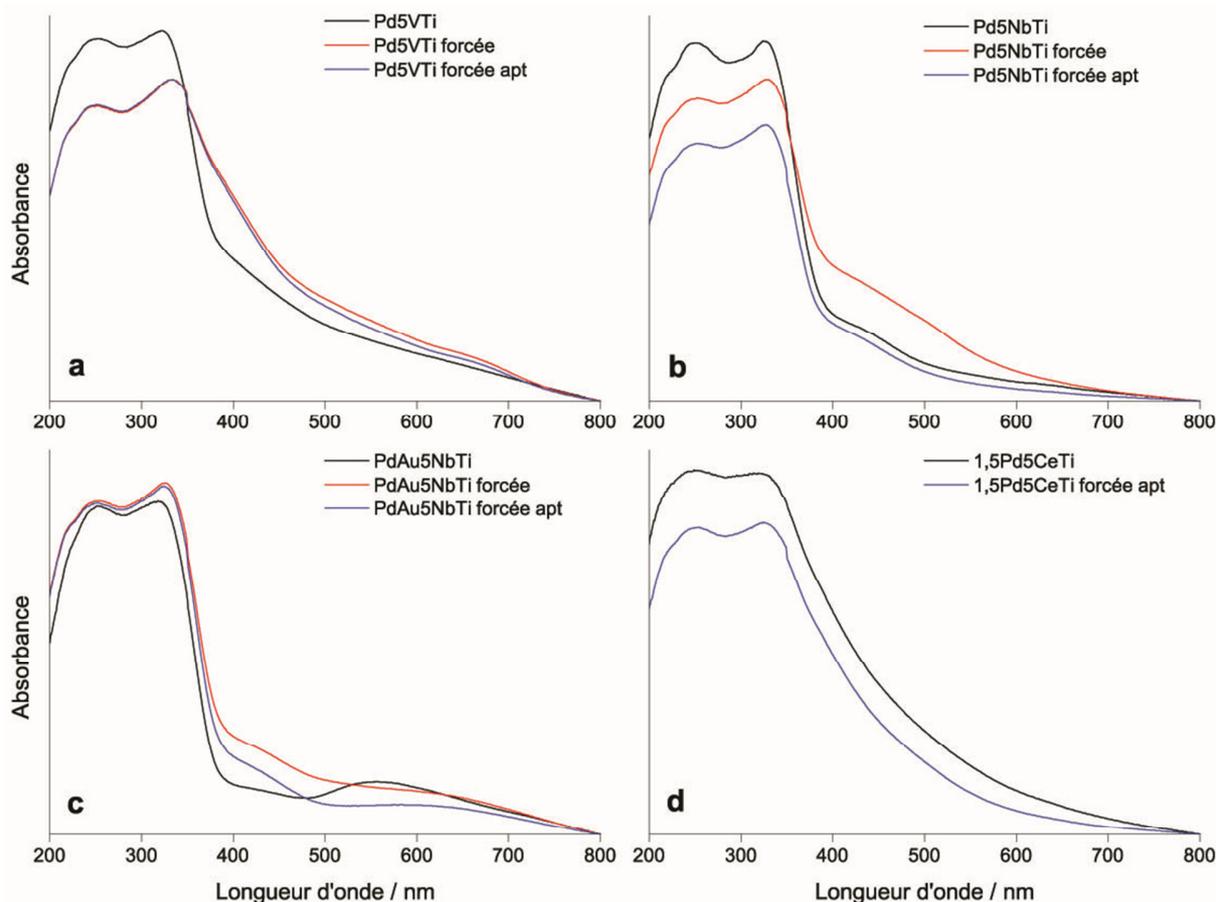
déduire que la disposition Pd(shell)-Au(core) offre une durée de vie et une activité plus importantes pour l'élimination du toluène.

**Tableau 3.6.** Surface spécifique BET après calcination, après désactivation forcée avant et après test catalytique et tailles des cristallites avant et après désactivation des catalyseurs Pd5VTi, Pd5NbTi, PdAu5NbTi et 1,5Pd5CeTi

Echantillons	$S_{BET}$ après calcination ( $m^2.g^{-1}$ )	$S_{BET}$ après désactivation forcée ( $m^2.g^{-1}$ )	$S_{BET}$ après désactivation forcée et test catalytique ( $m^2.g^{-1}$ )	Taille des cristallites de $TiO_2$ (nm) <sup>a</sup>		$T_{50}$ (°C)
				Avant désactivation	Après désactivation	
Pd5VTi	159	61	59	14,3	21,5	254
Pd5NbTi	177	71	74	12,6	18,3	207
PdAu5NbTi	160	75	67	12,4	18,1	197
1,5Pd5CeTi	176	150	143	7,9	7,8	203

<sup>a</sup> calculée à l'aide de la DRX

Les spectres DR-UV-VIS de ces échantillons avant et après désactivation forcée sont représentés sur la figure 3.12. Après désactivation, le spectre de Pd5VTi illustre une faible absorption vers 670 nm attribué à la bande la transition électronique de V<sup>5+</sup>. Cette transition est absente dans le spectre avant désactivation, ce qui prouve l'existence d'une quantité plus grande de V<sup>5+</sup>, probablement induite par les molécules d'eau présente dans le flux d'air. Un relèvement est noté dans la zone spectrale située entre 400 et 550 nm. Sachant que la bande d'absorption du palladium est située dans cette zone, et revenant aux résultats de DRX, nous déduisons que le relèvement dans cette zone est dû à la formation de grosses particules de PdO. Concernant les catalyseurs Pd5NbTi et PdAu5NbTi (figure 3.12b et c), ce relèvement est plus faible après le test d'oxydation totale du toluène. Cela évoque la probabilité de réversibilité du phénomène de



**Figure 3.12.** Spectres d'absorption DR-UV-Visible des échantillons avant et après désactivation forcée et après test catalytique

formation de grosses particules de PdO par vieillissement sous eau est un phénomène réversible. L'intensité de la bande de résonance du plasmon de Au (figure 3.12c) est très faible par comparaison avec celle de PdAu5NbTi avant vieillissement. Cependant, après test catalytique, cette bande réapparaît avec une intensité plus importante. Et puisque cette bande correspond à la résonance de particule d'or métalliques, nous pouvons conclure qu'après désactivation forcée, une fraction importante des particules Au existe sous forme oxydée. Et sachant qu'avant le test catalytique, les échantillons sont réduits sous hydrogène, une quantité non négligeable d'oxygène mobile sera donc présente à la surface du catalyseur suite à la réduction des ions Au<sup>3+</sup> en Au<sup>0</sup>. Par conséquent, cette quantité peut assurer un excès d'oxygène dans le milieu réactionnel favorisant ainsi l'oxydation du toluène à des températures plus basses. L'exothermicité notée sur la courbe de conversion du toluène sur l'échantillon PdAu5NbTi est en accord avec cette interprétation. De même, nous pouvons conclure que les pics de PdO vus en DRX (figure 3.10) peuvent être attribués à l'adsorption d'une quantité d'oxygène sur le palladium grâce à des liaisons Van Der Waals et hydrogène.

### **3 Conclusion**

L'activité catalytique des catalyseurs mono et bimétalliques vis-à-vis de l'oxydation totale du toluène a été étudiée dans ce chapitre. Le tableau 2.7 résume les résultats les plus importants obtenus dans ce chapitre. Les catalyseurs chargés de palladium ont offert la meilleure performance (Pd5NbTi et Pd5VTi) suivis par les catalyseurs bimétalliques (PdAu5NbTi), alors que les matériaux chargés d'or ont présenté une activité plus faible que celle des supports purs. Les résultats de DRX ont montré l'existence des espèces PdO dans les catalyseurs à base de Pd et de Pd-Au. Les spectres DR-UV-VIS des matériaux bimétalliques montrent la prédominance des particules Au<sup>0</sup>. Les résultats de TPR ont montré que le Nb assure un transfert d'électrons du support vers la surface, participant ainsi à la réduction de Pd<sup>2+</sup> en Pd<sup>0</sup>. Les catalyseurs les plus performants ont été testés en désactivation pour une durée de 100h et désactivation forcée sous flux d'air saturé en H<sub>2</sub>O. Dans les deux tests, le catalyseur bimétallique a offert la meilleure performance catalytique et le dépôt de composés carbonnés le plus faible. L'échantillon Pd5VTi a présenté une activité faible après désactivation forcée alors qu'après exposition au toluène pour

100h, il est resté actif. Le catalyseur le moins efficace fut le Pd5NbTi, du fait qu'il s'est désactivé après même pas 20h d'exposition à 1000 ppm de toluène.

Tableau 2.7. Tableau recapitulative des resultants les plus importants du chapitre 3

Echantillons	Surfaces spécifiques			Taille des cristallites			Diamètre moyen des particules de Pd	Dispersion de Pd	Activité (T <sub>50</sub> )
	Avant test	Après test catalytique	Désactivation 100h	Avant test	Désactivation 100h	Désactivation forcée			
PdAu5NbTi	+	+++	-	+++	-	-	+++	+++	++
PdAu5VTi	++	++	-	+++	-	-	+++	+++	+
Pd5NbTi	+++	++	-	++	-	-	++	++	++
Pd5VTi	+	+	-	+	-	-	++	++	+++
PdTi	++	+++	-	+++	-	-	+	+	+++
PdAu5NbTi	++	-	+++	++	+	++	-	-	+++
Pd5NbTi	+++	-	++	++	+	++	-	-	++
Pd5VTi	++	-	+	+	++	+	-	-	+
1,5Pd5CeTi	+++	-	+++	+++	+++	+++	-	-	++

***Chapitre 3 : Etude des catalyseurs Pd et/ou Au déposés sur des supports TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux dopés par des oxydes métalliques du Groupe Vb***

---

Dans le chapitre suivant, les échantillons Pd5VTi et PdAu5NbTi ainsi que l'échantillon de référence PdTi seront étudiés dans l'oxydation totale de la butanone (1000 ppm) et d'un mélange de butanone (1000 ppm) et toluène (1000 ppm).

## Références bibliographiques

- [1] C.P. Hubbard, K. Otto, H.S. Gandhi, K.Y.S. Ng, *J. Catal.* 139 (1993) 268–276.
- [2] M. Guisnet, P. Dégé, P. Magnoux, *Appl. Catal. B* 20 (1999) 1–13.
- [3] S. Minicò, S. Sciré, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 245–251.
- [4] S.C. Kim, W.G. Shim, *Appl. Catal. B* 92 (2009) 429–436.
- [5] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J.L. Blin, L. Gigot, B.-L. Su, *Appl. Catal. A* 243 (2003) 25–39.
- [6] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 232 (2005) 96–101.
- [7] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 229 (2005) 154–162.
- [8] C. Gennequin, M. Lamallem, R. Cousin, S. Siffert, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Aboukaïs, B.L. Su, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 6654–6662.
- [9] T. Barakat, J.C. Rooke, H.L. Tidahy, M. Hosseini, R. Cousin, J.-F. Lamonier, J.-M. Giraudon, G. De Weireld, B.-L. Su, S. Siffert, *ChemSusChem* 4 (2011) 1420–1430.
- [10] M. Hosseini, T. Barakat, R. Cousin, A. Aboukaïs, B.-L. Su, G. De Weireld, S. Siffert, *Appl. Catal. B* 111 (2012) 218–224.
- [11] M. Hosseini, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukaïs, Z. Hadj-Sadok, B.-L. Su, *C. R. Chim.* 12 (2009) 654–659.
- [12] A. Vantomme, A. Léonard, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Colloids Surf. A* 300 (2007) 70–78.
- [13] A. Vantomme, A. Léonard, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, in: *Key Engineering Materials*, 2007, pp. 1933–1938.
- [14] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.-J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 144 (1993) 175–192.
- [15] R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *J. Catal.* 222 (2004) 357–367.
- [16] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 62–72.
- [17] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115 (1989) 301–309.
- [18] M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 153–166.
- [19] S.-J. Lee, A. Gavriilidis, *J. Catal.* 206 (2002) 305–313.
- [20] M. Lamallem, H.E. Ayadi, C. Gennequin, R. Cousin, S. Siffert, F. Aïssi, A. Aboukaïs, *Catal. Today* 137 (2008) 367–372.
- [21] S. Ivanova, Formation de nanoparticules d’or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique, PhD Thesis, Université Louis Pasteur, 2004.
- [22] P. Claus, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 222–229.
- [23] F. Cárdenas-Lizana, S. Gómez-Quero, A. Hugon, L. Delannoy, C. Louis, M.A. Keane, *J. Catal.* 262 (2009) 235–243.
- [24] S.Y. Liu, S.M. Yang, *Appl. Catal. A* 334 (2008) 92–99.
- [25] M. Hosseini, S. Siffert, H.L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, A. Vantomme, M. Roussel, B.-L. Su, *Catal. Today* 122 (2007) 391–396.
- [26] C.-B. Wang, H.-G. Lee, T.-F. Yeh, S.-N. Hsu, K.-S. Chu, *Thermochim. Acta* 401 (2003) 209–216.
- [27] M. Taylor, E.N. Ndifor, T. Garcia, B. Solsona, A.F. Carley, S.H. Taylor, *Appl. Catal. A* 350 (2008) 63–70.

- [28] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley, *Science* 211 (1981) 1121–1125.
- [29] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, *Mater. Lett.* 78 (2012) 135–138.
- [30] R. Abbas-Ghaleb, E. Garbowski, A. Kaddouri, P. Gelin, *Catal. Today* 117 (2006) 514–517.
- [31] B. Zhu, K. Li, J. Zhou, S. Wang, S. Zhang, S. Wu, W. Huang, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2323–2326.
- [32] S.W. Han, Y. Kim, K. Kim, *J. Colloid Interface Sci.* 208 (1998) 272–278.
- [33] S. Link, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8410–8426.
- [34] X. Wu, J. Wang, S. Liu, X. Wu, S. Li, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 10197–10203.
- [35] T.R. Reina, A.Á. Moreno, S. Ivanova, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, *ChemCatChem* 4 (2012) 512–520.
- [36] G. Caeiro, J.M. Lopes, P. Magnoux, P. Ayrault, F. Ramôa Ribeiro, *J. Catal.* 249 (2007) 234–243.
- [37] R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751–767.
- [38] W.R. Schwartz, L.D. Pfefferle, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 8571–8578.
- [39] Q. Dai, X. Wang, G. Lu, *Appl. Catal. B* 81 (2008) 192–202.
- [40] T. Diemant, J. Bansmann, R.J. Behm, *Vacuum* 84 (2009) 193–196.
- [41] Z. Wu, S. Zhou, H. Zhu, S. Dai, S.H. Overbury, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3726–3734.

**Chapitre 4 : Etude de la performance catalytique  
des matériaux dans l'oxydation d'un mélange de  
COVs aromatique et oxygéné**

## Sommaire

1	Introduction .....	110
2	Etude de la performance catalytique des échantillons Pd5VTi (PV), PdAu5NbTi (PAN) et PdTi (PT) .....	111
2.1	Oxydation totale de la butanone.....	111
2.1.1	Suivi qualitatif de la formation de produits et sous-produits de réaction .....	112
2.1.2	Etalonnage des sous-produits majoritaires.....	116
2.1.3	Résultats et discussion .....	117
2.2	Oxydation totale du mélange toluène + butanone.....	121
2.2.1	Suivi qualitatif de la formation de produits et sous-produits de réaction .....	121
2.2.2	Résultats et discussions des courbes de conversion et de sélectivité en sous-produits .....	123
2.2.3	Etude comparative des résultats de l'oxydation de la butanone et du mélange butanone-toluène .....	126
2.3	Etude « operando » de l'oxydation catalytique du mélange butanone-toluène.....	131
3	Conclusion .....	138
	Références bibliographiques.....	140

## **1 Introduction**

Suite aux travaux réalisés dans les chapitres 2 et 3, nous avons choisi les catalyseurs les plus efficaces pour étudier leur performance et évolution dans l'oxydation d'autres molécules de COVs. Le choix est tombé sur la butanone pour ses multiples usages industriels (solvant organique, production de paraffine, décapant à peinture) et ses divers effets toxiques [1]. Des études sur l'élimination de ce composé par voie catalytique, en particulier sur des supports oxydes ont été publiées par divers chercheurs. Par exemple, Gandia et al. [2,3] ont étudié l'oxydation de la butanone (MEK) sur l'oxyde de manganèse et l'effet de l'ajout d'additifs (métaux alcalins) sur ce support. Ils ont montré qu'en présence de l'oxyde de manganèse pure,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont les seuls produits de réaction alors qu'après ajout d'additifs, ils ont noté la formation d'acétone et d'espèces énoliques et aldoliques. Ils ont conclu que l'ajout des ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Na}^+$  améliore l'activité des catalyseurs vis-à-vis de l'élimination de la butanone. McCullagh et al. [4–6] ont étudié l'oxydation catalytique de la MEK sur l'oxyde de vanadium. Ils ont remarqué la formation de divers sous-produits et ont défini des mécanismes réactionnels pouvant expliquer leur provenance. Les types et les quantités de sous-produits formés diffèrent d'un échantillon à l'autre et d'une étude à l'autre, comme prouvés par divers autres chercheurs [7–12]

Les catalyseurs choisis pour cette partie du travail, étant à base de titane macro-mésoporeux, un échantillon 0,5% en masse Pd/TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux (dénomé PdTi ou PT), a été préparé comme référence. Une étude comparative des performances catalytiques des trois catalyseurs Pd5VTi (PV), PdAu5NbTi (PAN) et PdTi (PT) a été menée. L'objectif principal est de montrer l'influence du dopage et de la disposition noyau-enveloppe sur la performance catalytique et l'évolution des échantillons. L'étude s'est divisée en deux parties. La première étudie la performance des échantillons vis-à-vis de l'oxydation de la butanone seule ou en mélange avec le toluène (1000 ppm chacun, débit total 100 mL.min<sup>-1</sup>). La deuxième partie se concentre sur un suivi *in situ* par InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) en réflexion diffuse de l'évolution de l'échantillon durant la réaction d'oxydation du mélange de COVs.

## **2 Etude de la performance catalytique des échantillons Pd5VTi (PV), PdAu5NbTi (PAN) et PdTi (PT)**

### **2.1 Oxydation totale de la butanone**

L'oxydation catalytique de la butanone sur les catalyseurs PV, PAN et PT a été étudiée dans les mêmes conditions utilisées pour l'oxydation du toluène. Un flux de 100 mL.min<sup>-1</sup> d'un mélange gazeux d'air et de butanone (1000 ppm) est envoyé sur un lit catalytique de 100 mg de catalyseur, de la température ambiante jusqu'à 400°C (1°C.min<sup>-1</sup>). L'échantillon est réduit avant test sous un flux d'hydrogène de 2 L.h<sup>-1</sup> pendant 2 heures à 200°C (1°C.min<sup>-1</sup>). Un spectromètre de masse Omnistar™ Quadrupole Mass Spectrometer (QMS200) de chez Pfeiffer-Vacuum a été relié en sortie de chromatographie afin de détecter l'existence de sous-produits issus de cette réaction d'oxydation. En fait, dans la littérature, Arzamendi et al.[8] ont étudié la cinétique de la réaction d'oxydation de la butanone sur une alumine chargée de PdO<sub>x</sub> et MnO<sub>x</sub>. Ils ont montré que les sous-produits majoritaires formés par oxydation partielle de la butanone sont l'acétaldéhyde (ACH), la 2,3-butandione ou diacétylène (DAC), la 3-butène-2-one ou méthylvinylcétone (MVK) et de l'acide acétique (AcAc). Ils ont aussi discuté, en s'appuyant sur les travaux de McCullagh et al.[4,6], de la formation de trois intermédiaires réactionnels permettant la formation de ces sous-produits (3-hydroxybutan-2-one, acétoïne et 3-butène-2-ol). Les quantités de sous-produits formées dépendent directement de la nature du catalyseur utilisé durant la réaction. Ainsi Álvarez-Galván et al.[9] ont obtenus de très grandes quantités d'ACH, et en parallèle, de très faibles quantités de MVK et de DAC. Alors que Arzamendi et al.[8] et McCullagh et al.[4-6] ont prouvé la présence de quantités plus importantes de MVK, DAC et AcAc. Machold et al.[12] ont obtenu de grandes quantités d'AcAc et d'acide formique (AcF), ces produits ainsi que le CO<sub>2</sub> et le CO étant les produits majoritaires de la réaction. Cependant, ils ont montré la présence de quantités importantes de ACH, DAC et propionaldéhyde (PAH) à faibles pourcentages de conversion de butanone, ainsi que de faibles teneurs en acide propionique (AcP), MVK et acétoïne. Yue et al. [13] ont noté la formation d'une quantité non négligeable d'acétone (ACT), et l'ont attribué au caractère acide du support catalytique utilisé pour l'oxydation de la butanone, basés sur des travaux fait par Bhan et Iglesia [14]. Finalement, tous ces chercheurs ont établis des mécanismes réactionnels pouvant expliquer clairement la

formation de ces sous-produits. Finalement, Machold et al. [12] et Tidahy et al. [15] ont relié la nature et teneur en sous-produits aux caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés dans les réactions d'oxydation, particulièrement à l'acido-basicité du support choisi.

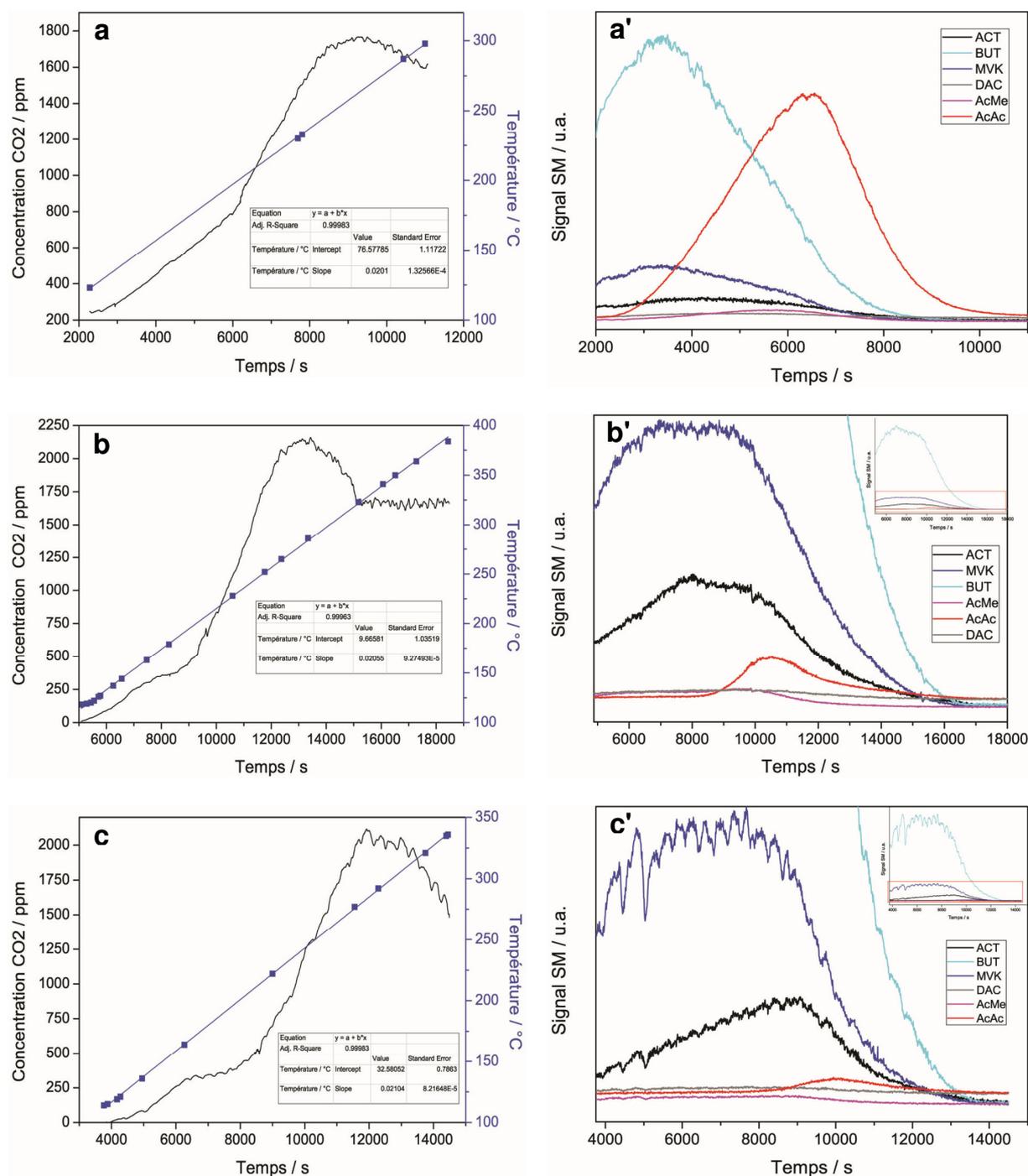
Basés sur ces études, nous avons établi une liste des sous-produits possibles pouvant être formé par oxydation de la butanone. De ces sous-produits, ceux jugés majoritaires dans la littérature ont été étalonnés afin de pouvoir les quantifier et par la suite, obtenir les résultats de conversion et de sélectivité les plus proches de la réalité. L'étalonnage de cinq sous-produits et l'étude de l'oxydation totale de la butanone sur les catalyseurs PV, PAN et PT seront présentés ultérieurement dans cette partie.

#### 2.1.1 Suivi qualitatif de la formation de produits et sous-produits de réaction

Afin d'étudier l'évolution (formation et élimination) de certains sous-produits de la réaction d'oxydation de la butanone dans le milieu réactionnel, un spectromètre de masse a été couplé en sortie de GC. Les masses des composés jugés majoritaires dans la bibliographie, ont été intégrées, et des injections en continu du flux sortant de la chromatographie ont été réalisées et calculées en fonction du temps de la réaction. Les spectres de masse montrant la présence de la butanone et de ses sous-produits de réaction en fonction du temps et de la température de la réaction sont représentés dans la figure 4.1. Sur les figures 4.1a, b et c, la courbe représentant l'évolution de la concentration de CO<sub>2</sub> en fonction du temps et de la température montre un relèvement entre 100 et 175°C. Or en comparant ces résultats avec ceux des chromatogrammes, nous avons remarqué que ce relèvement ne correspond pas seulement à l'augmentation de la quantité de CO<sub>2</sub>. Dans la littérature, l'acétaldéhyde est présenté comme un des sous-produits majoritaires de la réaction [8,12]. De plus, la masse moléculaire m/Z de ce composé est 44 g.mol<sup>-1</sup> (base de données du logiciel Quadstar 32-Bit). Cela implique que les pics de CO<sub>2</sub> et d'ACH sont confondus, et explique les valeurs plus importantes de CO<sub>2</sub> détectées par SM. La bosse visible entre 250 et 325°C peut être attribuée à une exothermicité de la réaction causée par l'oxydation de composés désorbés de la surface du catalyseur en plus de l'oxydation de la butanone et de ses sous-produits dans le milieu réactionnel.

Les suivis de formation et d'élimination de la butanone et de ses sous-produits sur PV, PAN et PT sont reportés sur les figures 4.1a', b' et c' respectivement. Tout d'abord nous remarquons la formation d'ACT, de MVK et de DAC (peu visible) depuis le début de la réaction. Un signal correspondant à l'acide acétique apparaît vers 125°C (2500s) sur PV et vers 200°C (8500s) sur PAN et PT. Par contre, le pic spécifique de AcAc sur les chromatogrammes est confondu avec celui de l'eau. C'est seulement à des concentrations supérieures à 1000 ppm qu'on a pu visualiser un pic spécifique pour ce produit. Pour cela, ce produit ne figurera pas dans l'étude de sélectivité dans le paragraphe prochain. Un signal correspondant à la masse moléculaire 74 apparaît sur le spectre de PV vers 137°C (3000s) et dès le début de la réaction sur PAN et PT. Ce signal peut être attribué à la fois à l'acétate de méthyle (AcMe) et à l'acide propionique (AcPr). La présence de ces deux sous-produits a été vérifiée par Machold et al. [12] et Yue et al. [13]. Finalement, nous avons remarqué que sur PT et PAN, la butanone est le dernier composé éliminé durant la réaction d'oxydation, alors que sur PV, l'acide acétique est le dernier composé oxydé, presque 2000s après la butanone. McCullagh et al. ont observé que l'oxygène moléculaire entre en compétition avec la butan-2-one sur les mêmes sites d'adsorption sur  $V_2O_5$  [4]. Cette compétition pourrait expliquer l'élimination totale et rapide de la butanone, et même avant l'élimination de l'acide acétique sur le catalyseur PV.

**Chapitre 4 : Etude de la performance catalytique de trois catalyseurs dans l'oxydation d'un mélange de COVs aromatique et oxygéné**

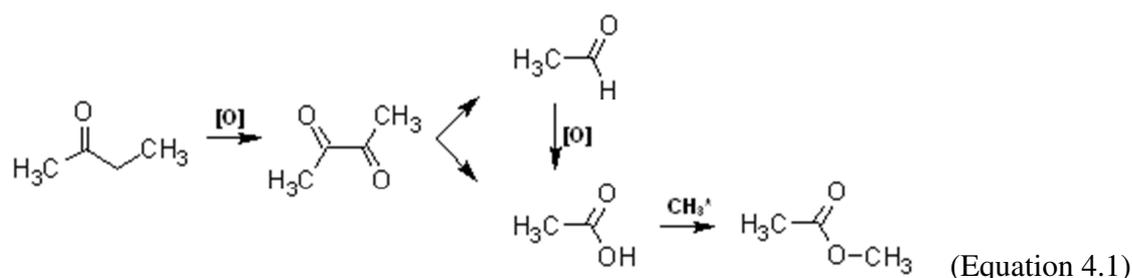


**Figure 4.1.** Evolution de la formation de CO<sub>2</sub> et de sous-produits dans l'oxydation totale de la butanone sur (a et a') Pd5VTi (PV), (b et b') PdAu5NbTi (PAN) et (c et c') PdTi (PT)

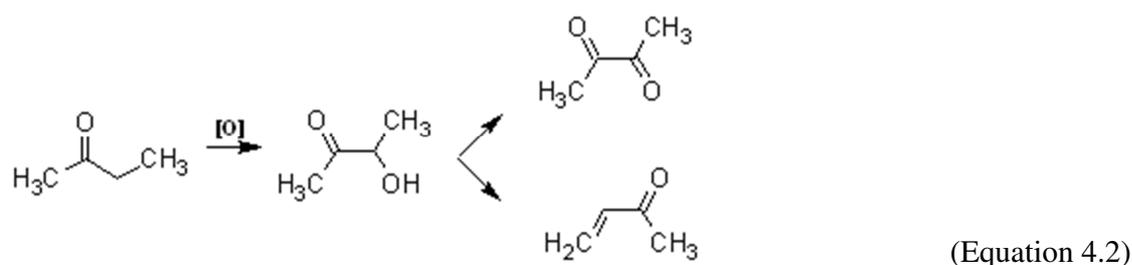
[ACH : acétaldéhyde, ACT : acétone, MVK : méthylvinylcétone, DAC : diacétyle, BNZ : benzène]

**Chapitre 4 : Etude de la performance catalytique de trois catalyseurs dans l'oxydation d'un mélange de COVs aromatique et oxygéné**

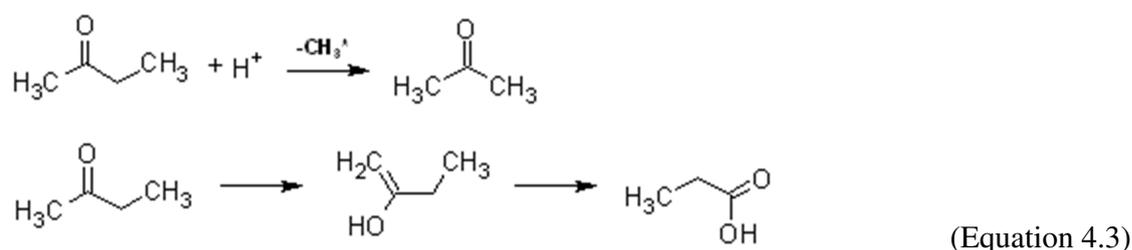
Des mécanismes de formation de ces sous-produits ont été proposés par McCullagh et al. Ces chercheurs ont liés la formation d'ACH à la formation d'un enol, un intermédiaire réactionnel de la butanone [5]. Cependant, Machold et al. [12] ont argumenté que, l'atmosphère étant riche en oxygène, la butanone peut par oxydation former la butan-2,3-dione (DAC), dont la scission cause la formation de 2 molécules de ACH. Nos résultats sont plus en corrélation avec ce dernier mécanisme surtout que le DAC est formé dès le début de la réaction. Selon McCullagh et al. [4,5], la formation d'acide acétique est originaire soit de la décomposition de DAC, soit de la scission de l'énol intermédiaire. Or dans ce travail, AcAc est majoritairement formé à partir du DAC, mais aussi par oxydation d'ACH. Ainsi, le mécanisme de formation de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique pourrait être le suivant :



Yue et al. [13] ont révélé dans leurs travaux, la présence de radicaux méthyle adsorbés à la surface de leurs catalyseurs. Ce méthyle provenant de la rupture de sa liaison avec le groupement carbonyle, et sa présence avec l'acide acétique pourrait induire une réaction de substitution pour former l'acétate de méthyle (équation 4.1). Concernant la formation de MVK et de DAC, un mécanisme a été proposé par McCullagh et al. [5]. Ce groupe discute que le DAC et la MVK sont formés par déshydrogénation de l'acétoïne ou 3-hydroxybutan-2-one. La formation de cet intermédiaire est favorisée par l'atmosphère réactionnelle riche en oxygène. La formation de ces sous-produits est illustrée dans l'équation 4.2.



En ce qui concerne l'acide propanoïque, Machold et al. ont affirmé que la formation d'acide propionique se faisait en deux étapes, la première étant la formation de propanal et d'acide formique, et la deuxième étant l'oxydation poussée du propanal en acide propionique [12]. Toutefois, Yue et al. [13] ont montré que la scission des liaisons C=C prend lieu sur les sites acides forts d'un support catalytique acide. Ils ont aussi affirmé que les sites acides forts favorisent la formation de radicaux méthyl. Grâce à ces deux conclusions, ils ont attribué le mécanisme suivant pour la formation d'ACT et de AcPr :



Après détection des composés formés par oxydation partielle de la butanone à basse température, nous avons procédé à l'étalonnage des composés jugés majoritaires par la littérature. L'objectif principal est de pouvoir quantifier l'étude de l'oxydation catalytique de la butanone et par conséquent, étudier la sélectivité des catalyseurs vis-à-vis des produits et sous-produits de cette réaction.

### 2.1.2 Etalonnage des sous-produits majoritaires

En se basant sur la littérature ainsi que sur les résultats des analyses de spectrométrie de masse présentés dans le paragraphe 2.1.1, nous avons procédé à l'étalonnage des produits suivants : ACH, DAC, MVK, ACT et AcAc. L'étalonnage a été effectué en deux étapes. La première étape a consisté à déterminer la concentration de chaque sous-produit dans le mélange air-COV en fonction de la température de chauffage du COV considéré. Alors que la deuxième étape nous a fournis le facteur de réponse spécifique à chaque composé, nous permettant ainsi de calculer la concentration de chaque COV en fonction de l'aire de son pic spécifique visible sur les chromatogrammes. Par contre, nous avons eu du mal à déterminer le facteur de réponse d'un seul composé, l'acide acétique, à cause du chevauchement du pic spécifique à ce composé et celui relatif à la formation d'eau (une liste des facteurs de réponse est présentée dans le chapitre 1).

### 2.1.3 Résultats et discussion

La conversion de la butanone n'aboutissant pas toujours uniquement à la formation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, deux manières ont été utilisées pour tracer les courbes de conversion de la butanone. La première méthode de calcul tient compte de la conversion de la butanone et des sous-produits étalonnés en CO<sub>2</sub> (le CO étant complètement inexistant) (équation 4.4). Dans la deuxième méthode, la conversion de la butanone n'est pas limitée à la formation de CO<sub>2</sub> mais aussi à la formation de sous-produits issus de l'oxydation partielle de ce COV. Donc le pourcentage de conversion de la butanone est égal au rapport de la somme des produits et sous-produits de la réaction sur la somme des produits, sous-produits et réactifs restants (équation 4.5). Les deux équations utilisées sont présentées ci-dessous :

$$\text{a) \% Conversion} = 100 \times \frac{[\text{CO}_2 \text{ (formé)}]}{[\text{CO}_2 \text{ (formé)}] + 4 \times [\text{BUT}_{\text{(restant)}}] + \sum [\text{sous-produits}]} \quad (\text{Equation 4.4})$$

$$\text{b) \% Conversion} = 100 \times \frac{[\text{CO}_2 \text{ (formé)}] + \sum [\text{sous-produits}]}{[\text{CO}_2 \text{ (formé)}] + 4 \times [\text{BUT}_{\text{(restant)}}] + \sum [\text{sous-produits}]} \quad (\text{Equation 4.5})$$

Dans le reste de ce chapitre, seules les courbes de conversion correspondantes à l'équation 4.4, seront représentées. La réaction prenant place dans une atmosphère riche en oxygène, élimine ainsi la possibilité d'existence de réactions d'oxydation partielle. La formation de sous-produits est ainsi due au phénomène d'adsorption et de fragmentation de molécules de COVs à la surface du catalyseur.

Les courbes light-off de l'oxydation totale de la butanone sur les catalyseurs PV, PAN et PT sont représentées sur la figure 4.2. Tout d'abord, nous avons procédé à un test à blanc de cette réaction d'oxydation en utilisant les mêmes conditions de réactions. Nous avons remarqué que l'oxydation de la butanone se fait à des températures beaucoup plus élevées que celle observées en présence de catalyseurs. Néanmoins, la formation d'acétaldéhyde a été observée à des températures relativement basses par rapport à celles de la réaction d'oxydation. L'ordre de performance déterminé par rapport aux T<sub>50</sub> est le suivant : PV (221°C) > PT (234°C) > PAN (250°C). Un relèvement est noté vers les basses températures (< 200°C) et peut être corrélé à l'oxydation de molécules adsorbées sur les catalyseurs à de faibles pourcentages de conversion.

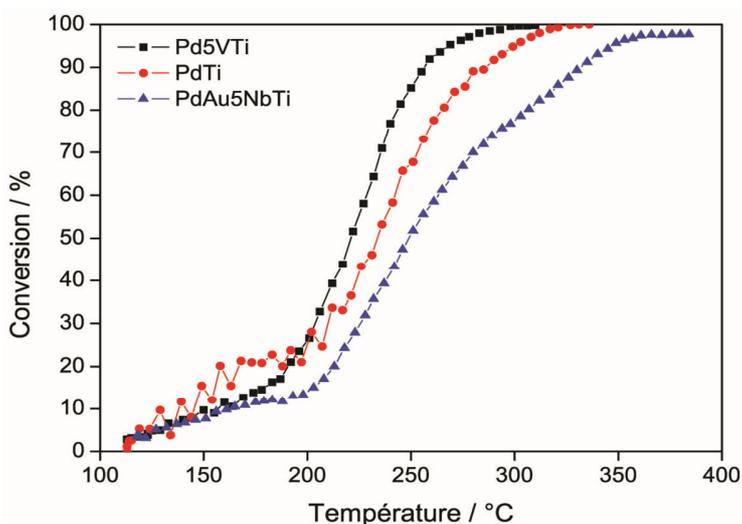
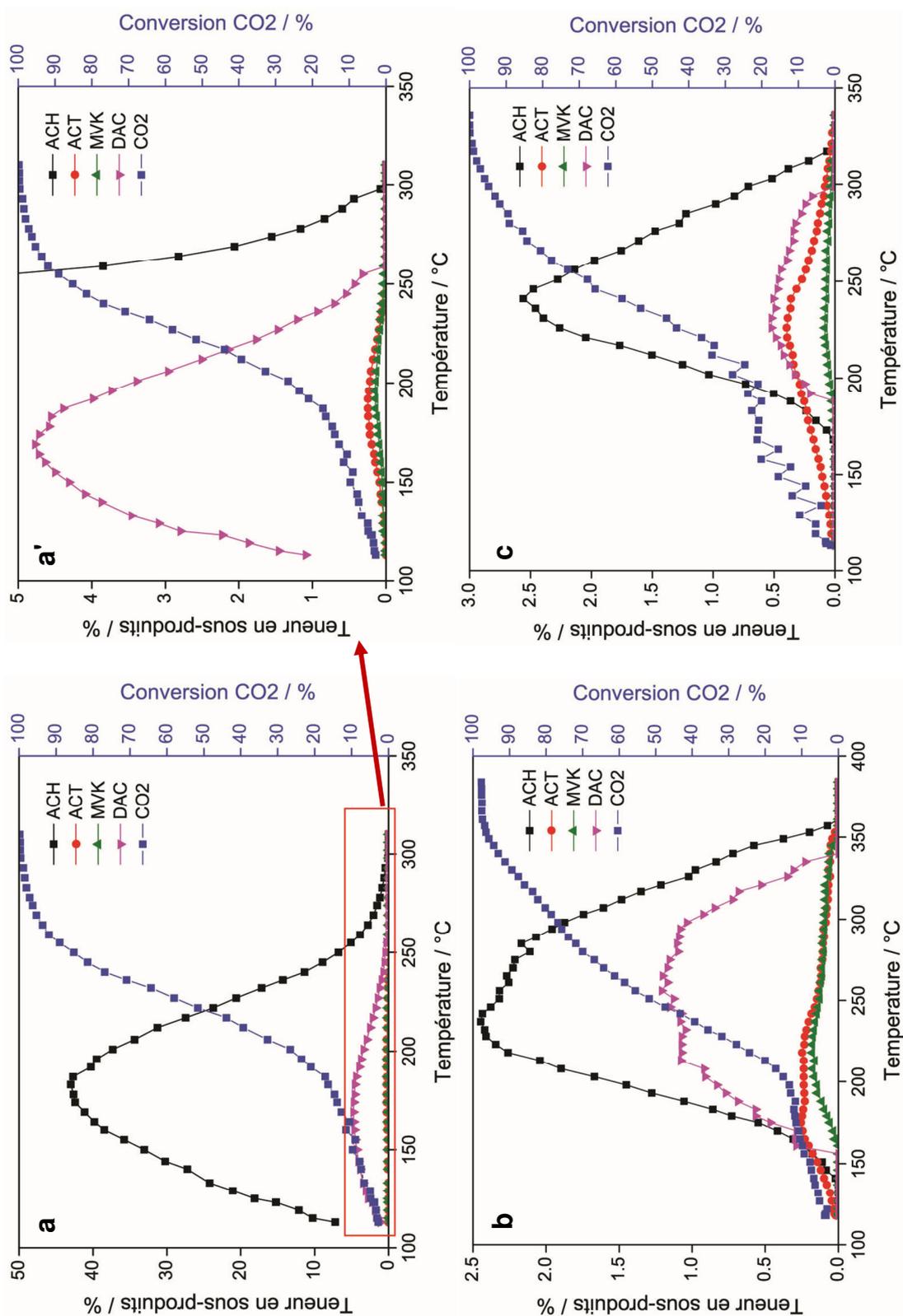


Figure 4.2. Oxydation totale de la butanone sur les catalyseurs PV, PT et PAN

Comme déjà présenté dans le paragraphe précédent, plusieurs sous-produits sont formés par l'oxydation de la butanone. Les sélectivités pour ces composés relatives à chacun des trois catalyseurs sont représentées dans la figure 4.3.

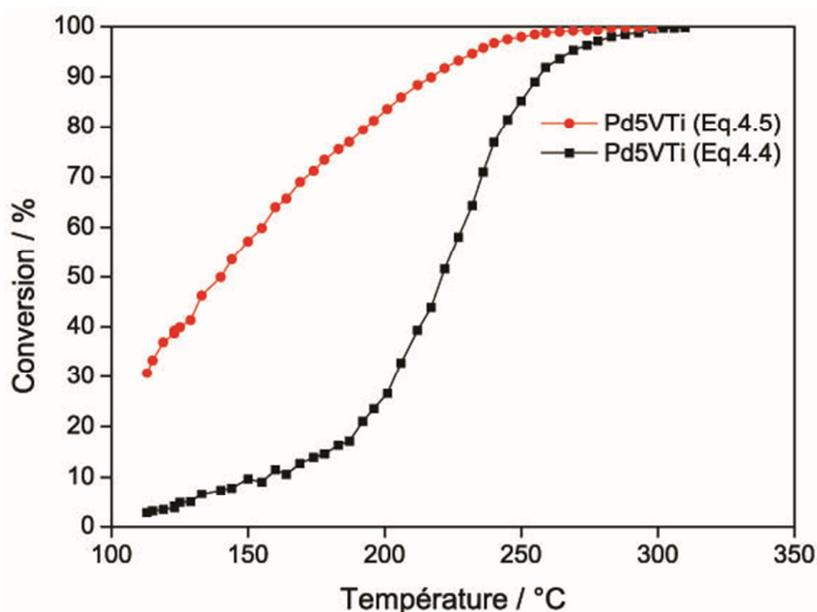
La teneur en sous-produits de réaction suivent l'ordre suivant pour les 3 échantillons : ACH > DAC > ACT > MVK. Pour les échantillons PAN et PT, les teneurs maximales des sous-produits sont détectées aux alentours de  $T_{50}$ . La quantité d'ACH est presque la même pour PAN et PT, par contre, les quantités de DAC et de MVK sont plus importantes pour PAN. Cela veut dire qu'il y a formation d'une quantité plus importante de molécules en  $C_4$  moins facilement oxydables que de molécules en  $C_2$ . Ce résultat explique ainsi le décalage de la courbe de conversion en  $CO_2$  vers les hautes températures (figure 4.3b). Cependant, les résultats de PV sont différents de ceux de PAN et PT. Tout d'abord, les teneurs maximales de PV en ACH (43%, figure 4.3a) et en DAC (5%, figure 4.3a') sont beaucoup plus grandes et sont présentes à des températures plus basses que celles notées pour PT et PA. Il paraît que le dopage du titane par le vanadium favorise la fragmentation ou transformation de la butanone en sous-produits même à basses températures. De plus, et contrairement à PT et PAN, les teneurs maximales ne se situent pas aux alentours de  $T_{50}$ , elles sont plutôt décalées vers des températures plus basses. L'augmentation de la conversion en  $CO_2$  coïncide avec la diminution des teneurs en sous-produits. Cela montre que la courbe light-off de PV est influencée majoritairement par l'oxydation des sous-produits de la butanone, en particulier ACH et DAC.



**Figure 4.3.** Teneur en sous-produits formés par oxydation de la butanone et conversion de la butanone en CO<sub>2</sub> sur (a et a') Pd5VTi (PV), (b) PdAu5NbTi (PAN) et (c) PdTi (PT)

[ACH : acétaldéhyde, ACT : acétone, MVK : méthylvinylcétone, DAC : diacétyle, BNZ : benzène]

Afin de vérifier cette interprétation, nous avons retracé la courbe light-off de PV en utilisant l'équation 4.5. Les courbes obtenues pour chacune des deux équations sont reportées sur la figure 4.4. Le décalage de  $T_{50}$  entre les deux courbes de PV est bien visible, alors que pour PT et PAN, le décalage entre les courbes calculées selon les deux équations ne dépasse pas  $6^{\circ}\text{C}$  ( $\leq 5\%$  de conversion). Dans le cas de PV, le grand décalage est particulièrement causé par la formation de grandes quantités d'acétaldéhyde, avec un maximum de 720 ppm. La quantité de DAC joue aussi un rôle important dans la diminution du  $T_{50}$  de PV. En effet, une quantité maximale de 40 ppm de diacétyl est formée en présence de ce catalyseur, alors qu'elle est de l'ordre de 11 et 4 ppm dans PAN et PT respectivement. Or l'équation 4.5 considère que la butanone est oxydée en ses sous-produits considérés qui jouent alors le rôle de nouveaux réactifs de la réaction d'oxydation. La fragmentation de la butanone en composés  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_3$  et  $\text{C}_2$  est donc plus considérée comme un avantage qu'un inconvénient dans l'élimination de la butanone. Finalement, les résultats discutés dans ce paragraphe, sont en accord direct avec les mécanismes proposés dans le paragraphe 2.1.1 sur la formation des sous-produits de réaction. Dans la partie suivante, l'oxydation d'un mélange de COVs sera étudiée sur PV, PAN et PT afin d'étudier les variations possible dans la formation des sous-produits et dans l'activité de ces catalyseurs vis-à-vis de



**Figure 4.4.** Courbes light-off de l'oxydation de la butanone et ses sous-produits sur Pd5VTi

l'élimination des COVs.

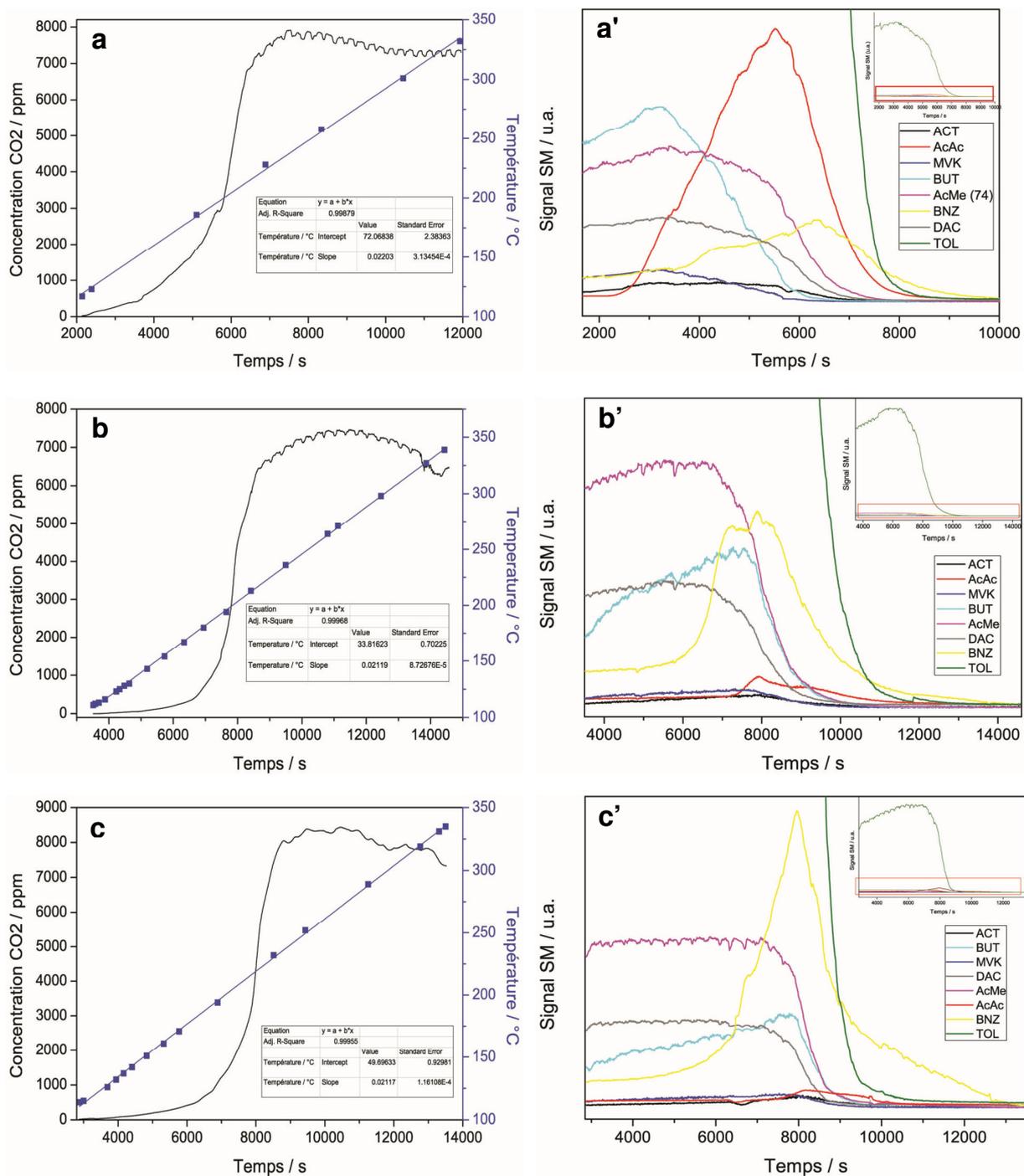
## **2.2 Oxydation totale du mélange toluène + butanone**

L'oxydation catalytique du mélange de COVs toluène-butanone a été effectuée sous les mêmes conditions que pour la butanone et le toluène seuls ; un débit total du mélange gazeux de 100 mL.min<sup>-1</sup> chargé de 1000 ppm de toluène et 1000 ppm de butanone est envoyé par un lit fixe horizontal de 100 mg de catalyseur de 100 à 400°C (1°C.min<sup>-1</sup>). Le test catalytique est précédé par une réduction sous un flux d'hydrogène (5% H<sub>2</sub>/Ar) de 2 L.h<sup>-1</sup> pour 2 heures à 200°C (1°C.min<sup>-1</sup>). De même que pour l'oxydation de la butanone, le spectromètre de masse est couplé à la sortie de la chromatographie afin d'étudier l'évolution des réactifs et sous-produits de la réaction.

### **2.2.1 Suivi qualitatif de la formation de produits et sous-produits de réaction**

La figure 4.5 illustre les spectres de masse relatifs au suivi de la réaction d'oxydation sur les trois catalyseurs PV, PAN et PT. Premièrement, les figures 4.5a, b et c montrent l'évolution de la formation du CO<sub>2</sub> en fonction du temps et de la température. Contrairement aux spectres des figures 4.1a, b et c, l'augmentation relevée à basses températures est absente dans les spectres du mélange, et l'exothermicité vers la fin de la réaction et beaucoup moins visible comparée à celle notée dans l'oxydation de la butanone toute seule. De même, les spectres des figures 4.5a', b' et c' montrent des résultats différents de ceux de l'oxydation de la butanone. En fait, en présence d'un mélange toluène-butanone, le dernier composé éliminé est le benzène. En ce qui concerne la butanone, dans le paragraphe 2.1.1, nous avons observé que le dernier sous-produit éliminé sur « PV » était l'AcAc, alors que sur PAN et PT, c'est la butanone qui est le dernier COV oxydé. Contrairement à ces résultats, la figure 4.5 prouve que l'acétate de méthyle/acide propionique sont oxydés en parallèle avec la butanone, et que l'acide acétique est le dernier sous-produit éliminé de la gamme de sous-produits de la butanone. Ce résultat est le même sur PAN (figure 4.5b') et PT (figure 4.5c'). Par contre, sur la figure 4.5a', la butanone est oxydée en deuxième position, juste après la MVK. Ses sous-produits sont éliminés juste après et à tour de rôle. Ce phénomène peut être expliqué par la compétition entre l'adsorption de la butanone et de l'oxygène moléculaire sur les mêmes sites d'adsorption à la surface du vanadium [4].

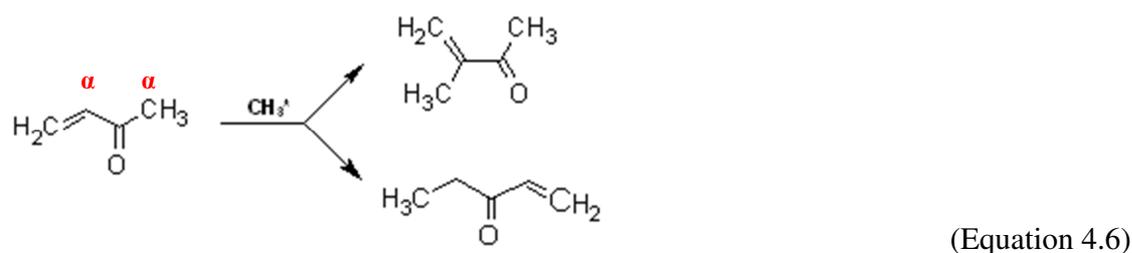
**Chapitre 4 : Etude de la performance catalytique de trois catalyseurs dans l'oxydation d'un mélange de COVs aromatique et oxygéné**



**Figure 4.5.** Evolution de la formation de CO<sub>2</sub> et sous-produits dans l'oxydation totale du mélange toluène+butanone sur (a et a') Pd5VTi (PV), (b et b') PdAu5NbTi (PAN) et (c et c') PdTi (PT)

[ACH : acétaldéhyde, ACT : acétone, MVK : méthylvinylcétone, DAC : diacétyle, BNZ : benzène]

De plus, le toluène est considéré comme une source de radical méthyl, expliqué par la formation de benzène comme sous-produit majoritaire. Ainsi l'abondance des radicaux méthyles adsorbés à la surface des catalyseurs pourrait être une autre cause de l'oxydation de la butanone en faveur de ses sous-produits. Cette abondance est surtout vérifiée par la formation du composé 1-pentèn-3-one sur PV et PT. Yue et al. [13] affirment dans leur étude que la MVK peut aussi jouer le rôle d'un composé intermédiaire, surtout en présence de groupements méthyle adsorbés sur le catalyseur. Ainsi, les radicaux méthyles peuvent former des liaisons avec les deux positions C- $\alpha$  de part et d'autre du groupement carbonyle. Cela implique la formation de deux composés, 3-méthyl-3-butèn-2-one (noté comme majoritaire par ces chercheurs) et 1-pentèn-3-one. Le mécanisme suivant a été proposé par Yue et al. :



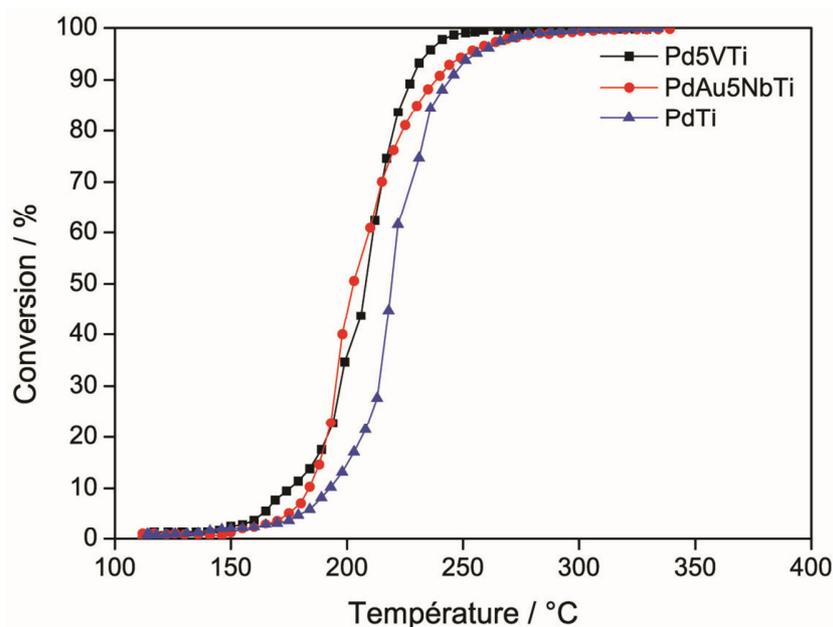
Dans notre étude, nous avons seulement vérifié la présence de traces de 1-pentèn-3-one (le signal correspondant ne figure pas sur les spectres de la figure 4.5 à cause de la très faible intensité de son signal). Dans le paragraphe suivant, nous présenterons les résultats de l'étude quantitative de la conversion du mélange et de la teneur en sous-produits de réaction.

### 2.2.2 Résultats et discussions des courbes de conversion et de sélectivité en sous-produits

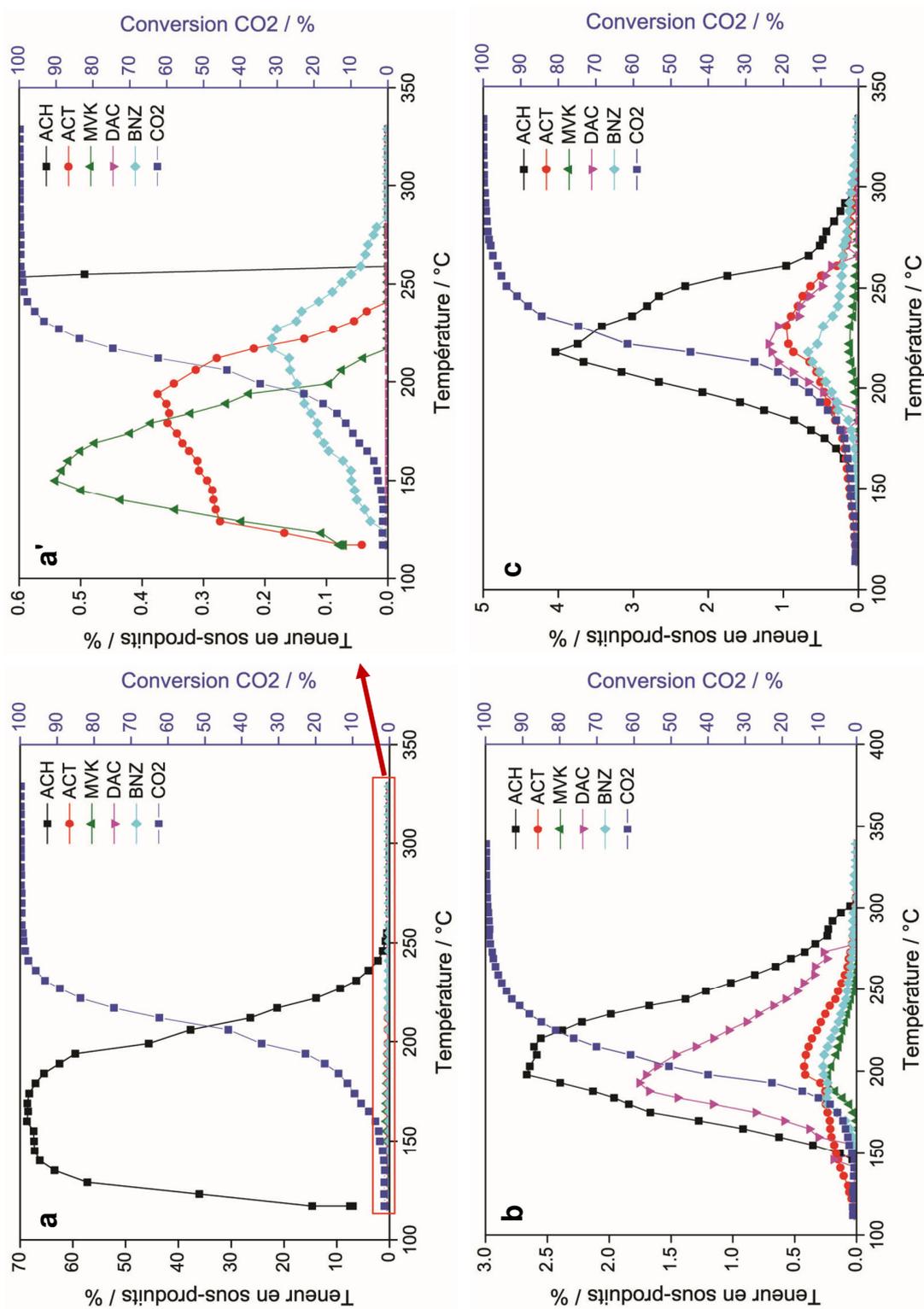
La figure 4.6 illustre les courbes light-off de l'oxydation du mélange de COVs sur les catalyseurs PV, PAN et PT. Nous observons un changement dans le classement des performances catalytiques de ces échantillons à  $T_{50}$ , le classement étant le suivant : PV = PAN > PT. Le catalyseur bimétallique PAN qui, étant moins actifs que PV et PT dans l'oxydation du toluène et de la butanone, présente une activité égale à celle de PV et supérieure à celle de PT dans l'élimination du mélange de COVs. Le relèvement observé entre 160 et 180°C sur la courbe de PV pourrait être dû à une exothermicité brusque probablement causée par la désorption et oxydation de composés adsorbés à la surface de PV à basses températures. Finalement, en

comparant les  $T_{10}$  et  $T_{90}$  de la réaction, nous pouvons conclure que PV présente la meilleure activité.

Les teneurs en sous-produits de réaction sont représentées sur la figure 4.7. De même que pour l'oxydation de la butanone, les figure 4.7b et c démontrent que les teneurs maximales en sous-produits de réaction sur les catalyseurs PAN et PT se situent aux alentours des  $T_{50}$ , alors que ce n'est pas le cas pour PV (figure 4.7a et a'). Par comparaison avec les résultats de l'oxydation de la butanone, les quantités de tous les sous-produits formés dans l'oxydation du mélange ont augmenté sur les trois catalyseurs, avec une teneur de 70% en ACH sur PV. Par contre, le DAC n'a pas été formé en utilisant PV, alors que sa teneur était de presque 4% pour ce même catalyseur dans l'oxydation de la butanone. Les teneurs maximales en sous-produits sur les figure 4.7a et a' sont décalées vers des températures plus basses comparées à celles de PT et PAN.

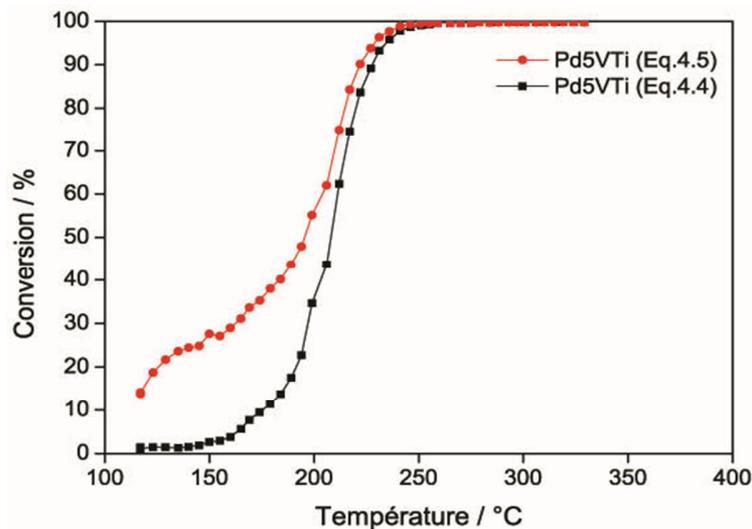


**Figure 4.6.** Oxydation totale de la butanone sur les catalyseurs Pd5VTi (PV), PdTi (PT) et PdAu5NbTi (PAN)



**Figure 4.7.** Teneur en sous-produits formés par oxydation du mélange butanone + toluène et conversion de la butanone en CO<sub>2</sub> sur (a et a') Pd<sub>5</sub>VTi (PV), (b) PdAu<sub>5</sub>NbTi (PAN) et (c) PdTi (PT)

[ACH : acétaldéhyde, ACT : acétone, MVK : méthylvinylcétone, DAC : diacétyl, BNZ : benzène]



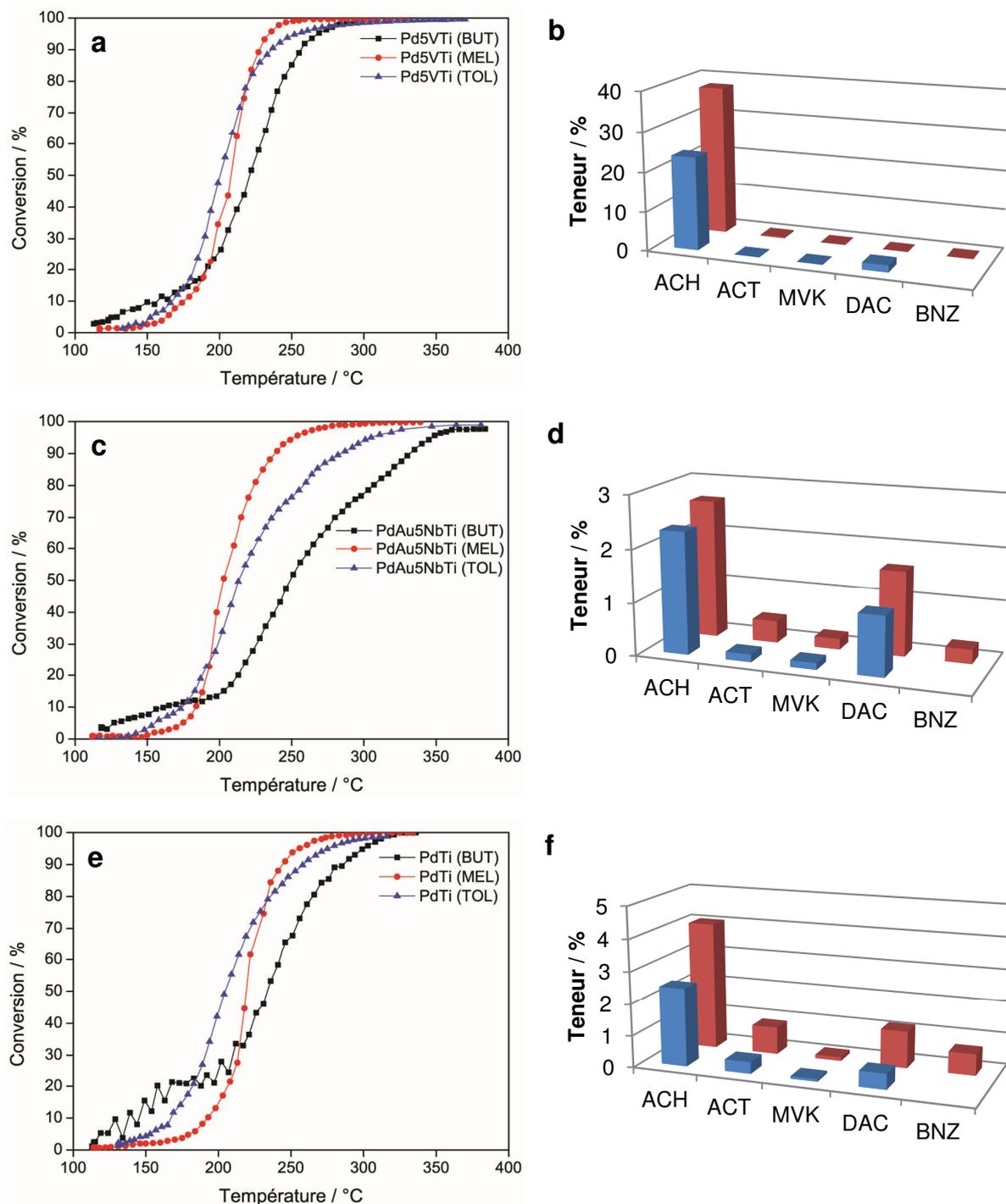
**Figure 4.8.** Courbes light-off de l'oxydation du mélange toluène-butanone et leurs sous-produits sur Pd5VTi

En retraçant la courbe de conversion du mélange de COVs en CO<sub>2</sub> selon l'équation 4.5, un décalage important apparaît aux températures inférieures à 200°C (figure 4.8). Cette partie de la courbe est influencée par la grande teneur en ACH, puisqu'elle atteint un maximum de 1259 ppm alors qu'elle était seulement de 760 ppm pour la butanone toute seule. Nous pouvons déduire que la présence de toluène a favorisé la formation d'ACH, et par conséquent, l'élimination de la butanone en faveur de ce sous-produit d'oxydation entre autres. Finalement, le mélange toluène et butanone conduit à une formation plus importante de sous-produits et crée en même temps un aspect compétitif entre ces sous-produits.

### 2.2.3 Etude comparative des résultats de l'oxydation de la butanone et du mélange butanone-toluène

Les graphiques de la figure 4.9 représentent des comparaisons entre les courbes de conversion du toluène, de la butanone et du mélange des deux sur PV, PAN et PT (a, c et e), et une comparaison des teneurs en sous-produits de ces catalyseurs à T<sub>50</sub> (b, d et f). Nous remarquons tout d'abord que les courbes light-off de conversion du mélange sur PV et PT sont presque les moyennes des courbes de conversion du toluène et de la butanone tout seuls. Une amélioration de la performance catalytique de PAN est observée sur la figure 4.9c, avec un décalage vers les températures plus basses en passant de la butanone vers le toluène et finalement vers le mélange.

**Chapitre 4 : Etude de la performance catalytique de trois catalyseurs dans l'oxydation d'un mélange de COVs aromatique et oxygéné**



**Figure 4.9.** Comparaison des courbes light-off d'oxydation du toluène, de la butanone et du mélange toluène-butanone et des teneurs en sous-produits des catalyseurs (a,b) Pd5VTi (PV), (c,d) PdAu5NbTi (PAN) et (e,f) PdTi (PT)

[ACH : acétaldéhyde, ACT : acétone, MVK : méthylvinylcétone, DAC : diacétyl, BNZ : benzène]

Le relèvement à basses températures des courbes de conversion de toluène et de butanone, est absent sur les courbes de conversion du mélange sur PT et PAN. Il est faiblement visible sur la courbe de PV et peut être dû à la teneur importante en ACH (69% à 160°C, figure 4.7a). Les valeurs de  $T_{90}$  prouvent que les performances catalytiques des trois catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation du mélange de COVs sont les meilleures (tableau 4.1). Les  $T_{50}$  montrent différents résultats ; concernant l'oxydation de chaque COVs tout seul, PV offre la meilleure performance. Par contre, en ce qui concerne l'élimination du mélange, l'ordre de performance devient le suivant : PAN > PV > PT la différence entre PAN et PV étant de 5°C. Cela montre la présence d'une certaine stabilité de l'activité de PV, et une amélioration de celle de PAN probablement due à la disposition noyau-enveloppe. Les valeurs de surface spécifique diminuent après l'oxydation de la butanone, une diminution plus poussée que celle après oxydation du toluène. Ce phénomène est corrélé avec la formation d'une plus grande variété de sous-produits, donc la déposition ou adsorption d'une quantité plus importante de composés carbonés. L'activité faible notée pour PAN dans l'oxydation de la butanone peut être due à sa faible surface spécifique. La diminution de presque 40% de cette valeur suggère la désactivation du support par déposition de composés carbonés [16,17]. En revanche, la surface de PV a augmenté après élimination de la butanone. Comme déjà discuté précédemment, McCullagh et al. [4] ont observé que l'oxygène moléculaire entre en compétition avec la butan-2-one sur les mêmes sites d'adsorption sur  $V_2O_5$ . Donc cette augmentation pourrait être le résultat d'un réarrangement des particules du support, causé par l'intervention du dopant dans la réaction d'oxydation. Toutefois, les conditions de prétraitement de l'échantillon avant la mesure de la surface spécifique pourraient aussi jouer un rôle dans cette augmentation de la surface spécifique. Ainsi, il se peut que certaines impuretés ne soient pas bien éliminées par le dégazage mais seulement après le test à plus haute température, ce qui pourrait augmenter la valeur de la surface spécifique. Arzamendi et al. [7,8] ont suggéré l'existence de deux mécanismes pour l'oxydation de la butanone. Le premier est du type Mars-van Krevelen, il consiste en l'oxydation du COV par l'oxygène du support catalytique, ce dernier est réoxydé par l'oxygène de l'air. Le second mécanisme est du type Langmuir-Hinshelwood. Ce mécanisme divise l'oxydation du COV en trois étapes : adsorption du COV à la surface du catalyseur, réaction d'oxydation de ce COV adsorbé avec un oxygène adsorbé et désorption des produits et sous-produits de la réaction. En se basant sur les valeurs de  $T_{50}$  et de  $S_{BET}$  après

**Chapitre 4 : Etude de la performance catalytique de trois catalyseurs dans l'oxydation d'un mélange de COVs aromatique et oxygéné**

oxydation de la butanone, nous pouvons déduire que même si les deux mécanismes réactionnels sont présents dans cette réaction, la dominance de l'un ou l'autre est possible et dépend du catalyseur employé. Ainsi, la perte de surface observée sur PAN suggère que le mécanisme Langmuir-Hinshelwood (LH) est le dominant (formation de sous-produits à la surface de PAN) alors que sur PV, l'intervention du dopant dans la réaction suggère que le mécanisme Mars-van Krevelen domine la réaction. Des études effectuées par Raillard et al. et Vincent et al. sur la photoélimination de la butanone sur un support  $TiO_2$  ont montré la dominance du mécanisme LH [18,19]. Nous pouvons penser que ces résultats sont aussi valables en catalyse classique puisque le même réactif (la butanone) a été utilisé dans la même réaction sur le même type de support ( $TiO_2$ ).

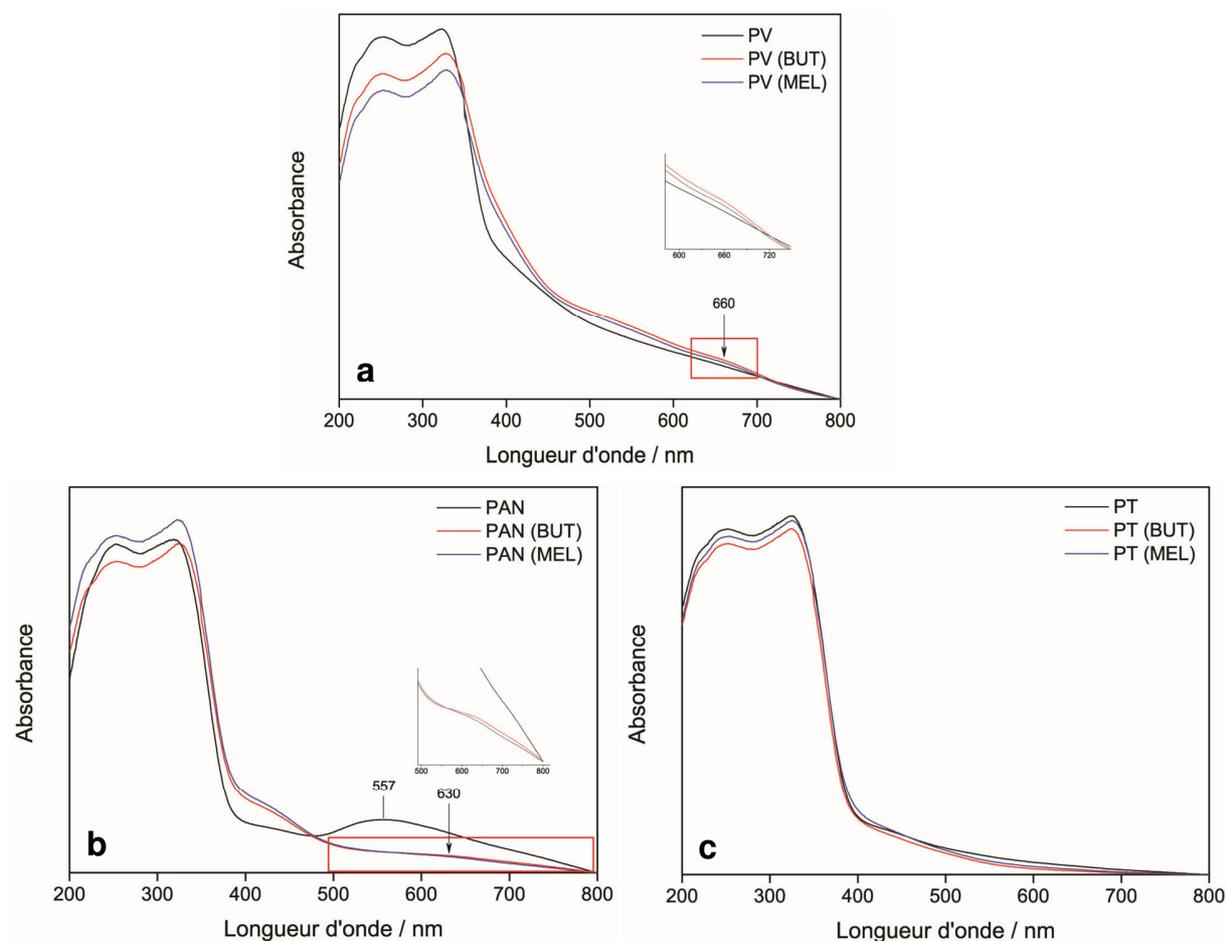
**Tableau 4.1.** Surface spécifique BET avant et après tests catalytiques,  $T_{50}$  et  $T_{90}$  des catalyseurs Pd5VTi (PV), PdAu5NbTi (PAN) et PdTi (PT) dans l'oxydation du toluène (TOL), butanone (BUT) et mélange toluène-butanone (MEL)

Echantillons	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )				$T_{50}$ ( $^{\circ}C$ )			$T_{90}$ ( $^{\circ}C$ )		
	Avant test	Après BUT	Après TOL	Après MEL	Après BUT	Après TOL	Après MEL	Après BUT	Après TOL	Après MEL
PV	159	175	135	137	221	201	208	256	236	228
PAN	160	98	152	147	249	213	203	333	284	238
PT	163	144	152	130	234	204	219	287	258	243

Les figures 4.9b, d et f montrent les teneurs en sous-produits de réaction aux  $T_{50}$  de l'oxydation de la butanone et du mélange butanone-toluène. Ces graphiques montrent une augmentation claire des quantités de sous-produits formés, sur tous les catalyseurs, par l'oxydation du mélange butanone-toluène. L'augmentation est vérifiée pour tous les sous-produits sauf le diacétyle sur PV, qui passe d'une teneur de presque 4,9% (butanone seule) à 0% (butanone-toluène). Cette diminution est accompagnée d'une augmentation de la quantité d'ACH produite. Nous pouvons ainsi vérifier à la fois la validité du mécanisme de décomposition du DAC en ACH, et l'existence de conditions d'oxydation plus poussées en présence du mélange, qui fait que la

totalité du DAC est décomposé en ACH. Le diacétyle n'est donc plus un sous-produit de réaction dans l'oxydation du mélange sur PV, mais un produit intermédiaire de très courte durée de vie. Afin de vérifier les discussions concernant les changements structuraux se produisant à la surface des catalyseurs, nous avons étudié les catalyseurs frais et testés par UV-Visible en réflexion diffuse.

Les spectres DR-UV-VIS des catalyseurs avant et après test butanone et mélange sont reportés sur la figure 4.10. Sur la figure 4.10a, nous observons une interaction métal noble-support plus importante marquée par la diminution de l'intensité de la bande d'absorption située entre 200 et 400 nm. L'« absorption-edge » après test est décalé vers les longueurs d'onde supérieures,



**Figure 4.10.** Spectres d'absorption UV-Visible en réflexion diffuse des catalyseurs Pd5VTi (PV), (b) PdAu5NbTi (PAN) et (c) PdTi (PT) avant et après test d'oxydation de la butanone et du mélange

indiquant un réarrangement des particules du support. Une bande d'absorption, attribuée au vanadium, est apparue vers 660 nm après test catalytique. Cette bande a été détectée sur le spectre du support 5VTi, mais a disparu après ajout des métaux nobles. Sa réapparition renforce l'idée d'intervention du support dans la réaction d'oxydation et le réarrangement de ses particules à l'issue du test. Sur la figure 4.10b, les spectres de PAN après test montrent l'augmentation de l'intensité de la bande d'absorption située entre 400 et 500 nm, et la diminution de celle de l'or avec un décalage de son maximum vers les longueurs d'onde plus grandes. L'augmentation de l'intensité suggère soit un accroissement du nombre d'espèces Pd<sup>2+</sup>, soit un réarrangement de ces particules provoquant l'exposition des particules de Nb à la surface du catalyseur. En parallèle, la diminution en intensité de la bande de l'or renvoie à une diminution de la quantité d'or métallique, et le décalage vers les longueurs d'onde plus importantes suggère un accroissement du nombre de particules Au en contact fort avec le support. Par contre, le réarrangement des particules de Pd pourrait être à l'origine de la diminution de la bande de Au. Le palladium étant le constituant de l'enveloppe dans la disposition noyau-enveloppe de Pd-Au déposés sur le support, le réarrangement peut causer un recouvrement des particules Au, réduisant ainsi l'intensité de leur bande spécifique. Ce réarrangement est prouvé par l'augmentation de l'intensité de la bande située entre 200 et 400 nm. Cette bande correspond à la transition électronique d-d entre un Ti<sup>4+</sup> et un ligand O<sup>2-</sup>. Par conséquent, l'augmentation de ces transitions suggère l'existence d'une interaction métaux nobles-support plus faible favorisant le déplacement des particules de Pd et Au. Ce phénomène est surtout observé sur PAN après oxydation du mélange de COVs, ce qui peut expliquer l'activité plus importante de ce catalyseur. Ces variations observées sur PV et PAN ne sont pas présentes sur PT (figure 4.10c)

Afin d'étudier l'évolution de ces échantillons durant la réaction d'oxydation, nous avons procédé à une étude *in-situ* des échantillons par IR à Transformée de Fourier en Réflexion Diffuse (DRIFT) dans l'oxydation catalytique du mélange de COVs.

### **2.3 Etude « operando » de l'oxydation catalytique du mélange butanone-toluène**

Grâce aux résultats présentés précédemment, nous avons remarqué le dépôt ou l'adsorption de composés carbonés sur les catalyseurs utilisés durant la réaction d'oxydation. Donc, des

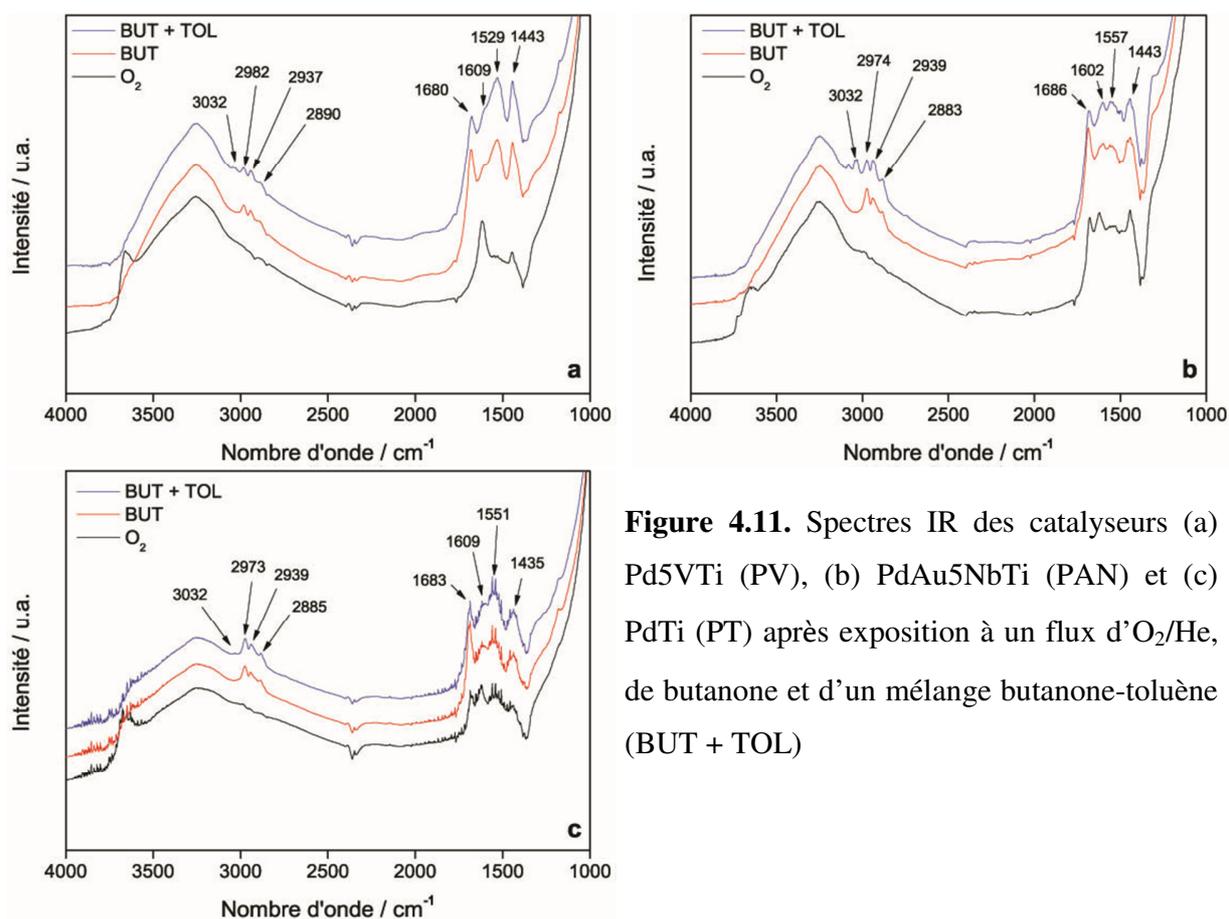
changements se sont produits à la surface des échantillons. Ainsi, nous avons effectué la réaction catalytique dans une chambre environnementale accompagnée d'un suivi par DRIFT operando de 100 à 400°C. Ce test a pour objectifs principaux d'étudier la nature des composés carbonés adsorbés à la surface et leur interaction avec l'échantillon utilisé.

Le test commence par une activation de l'échantillon ( $m = 50$  mg) sous un flux d' $O_2/He$  de  $50$  mL.min<sup>-1</sup> de la température ambiante à 120°C (1°C.min<sup>-1</sup>) avec un palier de 30 min, pour éliminer l'eau et les impuretés adsorbés sur les catalyseurs. Une fois la première étape achevée, le flux d'oxygène est remplacé par un flux d'air + butanone (1000 ppm) de 25mL.min<sup>-1</sup> qui passe à travers le catalyseur. Après 10 min d'exposition du catalyseur au flux de butanone (pour des raisons de stabilité du flux), un mélange d'air+toluène (1000 ppm) est également introduit avec un débit de 25 mL.min<sup>-1</sup>, afin d'avoir un débit final de 50 mL.min<sup>-1</sup>. Après 10 min de stabilisation du flux, la réaction est lancée de 120°C à 400°C avec une montée de 1°C.min<sup>-1</sup> et des analyses IR chaque 3 min. Il est important de noter que, du fait du changement des conditions de la réaction (débit de gaz, vitesse spatiale, masse de catalyseur), nous avons remarqué que cette réaction se produit à des températures plus élevées.

La figure 4.11 montre les variations des spectres IR des trois catalyseurs utilisés, Pd5VTi (PV), PdAu5NbTi (PAN) et PdTi (PT), après exposition de ces échantillons à l'oxygène, la butanone (BUT) et finalement le mélange de COVs (BUT + TOL). Tout d'abord, la bande d'absorption très large située entre 3000 et 3500 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration des liaisons O-H de TiO-H. Cette bande est précédée par une bande vers 3700 cm<sup>-1</sup> qui apparaît seulement sous flux d'oxygène. Cette bande fine correspond à la vibration des liaisons O-H libres à la surface du catalyseur. Ces groupements O-H libres peuvent aussi nous renseigner sur l'acidité des différents supports. L'étude de l'acidité des supports sera présentée dans le cadre de la thèse de M. Franco à l'Université des Sciences et Technologies de Lille1.

Après introduction de la butanone, trois bandes apparaissent vers 2885, 2939 et 2980 cm<sup>-1</sup>. La première (~2980 cm<sup>-1</sup>) correspond à la vibration de liaisons C-H aliphatique (carbone sp<sup>3</sup>) [20], en d'autres termes, le C-H du radical méthyle et celui du radical éthyle proche de la liaison C=O de la butanone. Les deux autres bandes (2885, 2939) correspondent respectivement aux élongations symétriques et asymétriques des liaisons C-H d'un carbone sp<sup>3</sup>. Le déplacement de

ces bandes observé dans l'échantillon PV vers les nombres d'ondes plus élevés peut suggérer l'existence d'une plus faible interaction entre les composés contenant ces liaisons et ce catalyseur. Dans ce cas, les interactions à la surface de l'échantillon PV sont plus faibles que celles à la surface des autres échantillons (PAN et PT). Les bandes observées vers 1683, 1609, 1525 et 1440  $\text{cm}^{-1}$  deviennent de plus en plus intenses après introduction de la butanone. Selon Manríquez et al. [21], les bandes d'absorption visibles vers 1442, 1558 et 1594  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de  $\text{CO}_2$  adsorbé sur  $\text{Ti}^{4+}$ . La bande vers 1683  $\text{cm}^{-1}$  est corrélée avec la vibration des liaisons C=O, alors que la bande située à 1525  $\text{cm}^{-1}$  correspond en général à la vibration des liaisons C-C proches de groupements oléfiniques. La formation de tels groupements peut provenir de la délocalisation de la double liaison C=O du côté du radical éthyle pour former un énol. La formation d'espèces énoliques à partir de la butanone a été observée par Gandia et al. [2,3], et Machold et al. [12] ont lié la présence de ces espèces à la

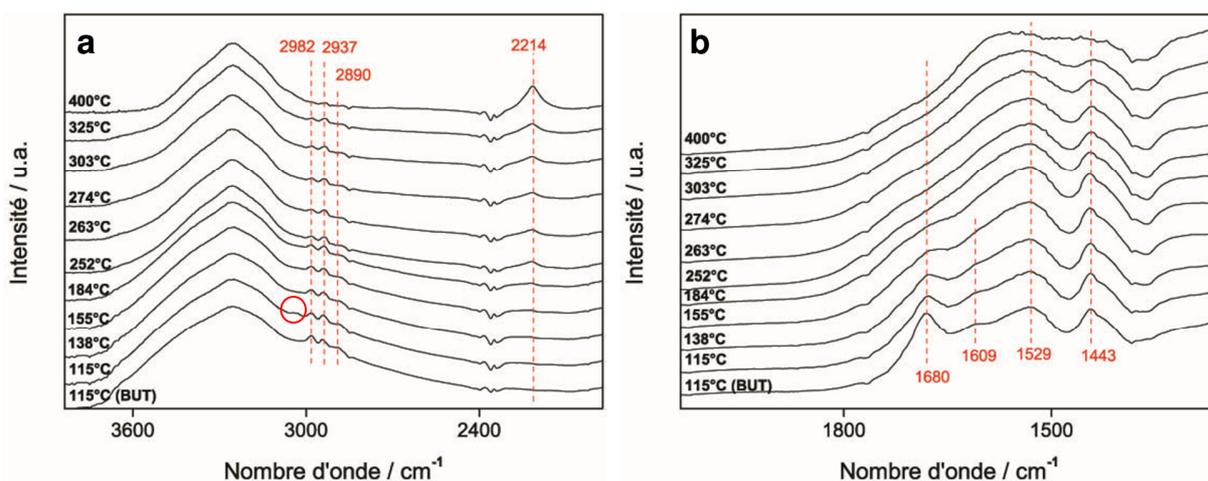


**Figure 4.11.** Spectres IR des catalyseurs (a) Pd5VTi (PV), (b) PdAu5NbTi (PAN) et (c) PdTi (PT) après exposition à un flux d' $\text{O}_2/\text{He}$ , de butanone et d'un mélange butanone-toluène (BUT + TOL)

formation d'acétaldéhyde. Ainsi, ces résultats suggèrent la formation et l'adsorption probable de composés carbonés insaturés à la surface du catalyseur à basse température. Ces composés doivent provenir de la décomposition de la butanone.

Après introduction du toluène, une nouvelle bande d'absorption apparaît vers  $3032\text{ cm}^{-1}$ . Elle correspond en partie, à la vibration des liaisons C-H aromatiques et en autre partie à la vibration de C-H d'un carbone  $\text{sp}^3$ , donc du groupement méthyle lié au cycle benzénique dans le toluène. Nous avons aussi remarqué, après exposition au toluène, une diminution des intensités des bandes d'absorption observées sur les spectres des échantillons exposés à la butanone seule. Cette diminution est seulement observée dans le cas des échantillons dopés (figure 4.11a et b), alors que pour le catalyseur PdTi (PT, figure 4.11c), l'intensité de ces bandes aurait même faiblement augmentée. Ceci pourrait indiquer l'existence d'un phénomène de compétition dans l'adsorption des molécules de toluène et de butanone sur les échantillons dopés, même à basses températures. De plus, l'intensité des bandes d'absorption sur les spectres de PV sont plus faibles que celles figurant sur les spectres de PAN. Cela peut signifier qu'à basses températures, l'interaction de PV avec les COVs est plus faible que celle de PAN avec ces mêmes composés.

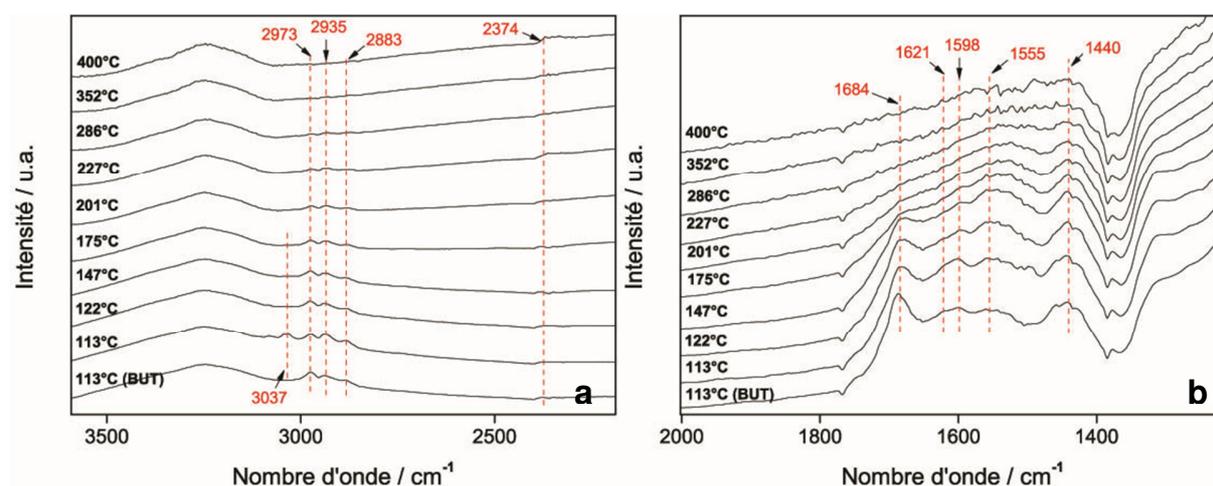
Les spectres IR relatifs à l'évolution du catalyseur PV durant la réaction d'oxydation sont reportés dans la figure 4.12. Tout d'abord, nous avons remarqué l'absence de la bande relative à



**Figure 4.12.** Spectres IR du catalyseur Pd5VTi (PV) obtenus au cours de la réaction d'oxydation du mélange butanone + toluène

la vibration des liaisons C-H du radical méthyle du toluène (encerclée en rouge) même en début de réaction (138°C). Ceci peut signifier que le méthyle n'est pas adsorbé sur l'échantillon, probablement à cause de sa participation dans les mécanismes de formation des sous-produits de la butanone (voir paragraphe 2.2.2). La diminution des trois bandes vers 2962, 2937 et 2890 (attribuées dans le paragraphe précédent à la butanone) avec l'augmentation de la température peut indiquer soit une désorption des composés contenant un groupement carbonyle de la surface du catalyseur soit une augmentation progressive de la réactivité de ce groupement qui fait que sa durée d'adsorption à la surface de l'échantillon diminue. Toutefois, ces bandes sont toujours présentes à 400°C mais avec de très faibles intensités, marquant ainsi la présence d'un dépôt de composés carbonés sur l'échantillon. De même, les intensités des quatre bandes observées entre 1700 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  diminuent au cours de la réaction, et celles présentes à 1680 et 1609  $\text{cm}^{-1}$  disparaissent vers 252°C et 184°C respectivement. Cette dernière observation pourrait être corrélée avec l'apparition d'une quantité de  $\text{CO}_2$  et/ou acétaldéhyde (les deux produits possèdent la même valeur  $m/z$ ) et d'acétone (ACT) détectée par spectrométrie de masse (SM). Les deux autres bandes (1529 et 1443  $\text{cm}^{-1}$ ) restent visibles avec l'apparition de nouvelles bandes (vers 1580 et 1420  $\text{cm}^{-1}$ ) de faible résolution. Cela peut être corrélé avec la formation de  $\text{CO}_2$  détectée par SM et le dépôt probable de composés et résidus carbonés sur PV. De même une bande d'absorption apparaît à partir de 252°C vers 2214  $\text{cm}^{-1}$ , et devient très intense à 400°C. Selon Coudurier et Lefebvre [20] et Ross [22], cette bande correspond à la vibration de la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$  asymétriques. Ainsi, l'augmentation des liaisons carbone-carbone et la diminution des liaisons C-H peut indiquer la formation de composés insaturés puis de coke sur le catalyseur en question.

L'étude « operando » de la réaction d'oxydation du mélange de COVs sur l'échantillon (PAN) est représentée sur les figure 4.13a et b. De même que pour PV, la bande à  $3037\text{ cm}^{-1}$  relative aux groupes méthyles présents dans le toluène disparaît dès les basses températures ( $175^\circ\text{C}$ ). Les bandes relatives aux groupes méthyles et éthyles de la butanone diminuent en intensité avec l'augmentation de la température. La participation importante de ces radicaux dans les mécanismes de formation de certains sous-produits de l'oxydation de la butanone pourrait expliquer cela. En effet, l'analyse par spectrométrie de masse (SM) montre la formation de plusieurs sous-produits contenant des liaisons méthyles et éthyles liés à un groupement carbonyle

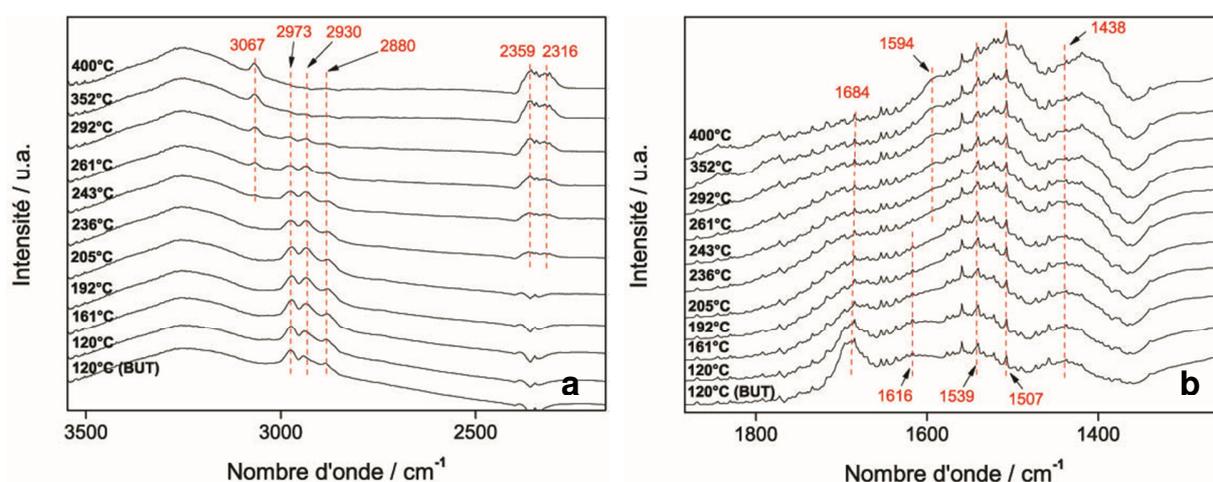


**Figure 4.13.** Spectres IR du catalyseur PdAu5NbTi (PAN) obtenus au cours de la réaction d'oxydation du mélange butanone + toluène

dont l'acétaldéhyde, l'acétone, la méthylvinylcétone et 1-pentèn-3-one. La bande observée à  $2374\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration du  $\text{CO}_2$  gazeux, détectée à partir de  $130^\circ\text{C}$  par SM. L'intensité des bandes observées sur la figure 4.13b diminue avec l'augmentation de la température. A  $400^\circ\text{C}$ , une bande large et de mauvaise résolution est visible. L'élargissement et la diminution en intensité peuvent être dus au dépôt de composés carbonés à la surface du catalyseur. Nous avons remarqué la disparition totale de la bande relative au groupement  $\text{C}=\text{O}$  des cétones aux alentours de  $227^\circ\text{C}$  et la réduction de l'intensité de la bande à  $1621\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration des liaisons  $\text{C}=\text{C}$ . Cela pourrait être corrélé avec l'apparition d'acétone, de  $\text{CO}_2$  et/ou d'acétaldéhyde et de benzène, mais surtout à l'apparition d'une quantité de 1-pentèn-3-one détectée par SM. Par la suite, la formation de coke à la surface du catalyseur

PAN est probable, ce qui pourrait expliquer la mauvaise définition de la bande IR située entre 1400 et 1800  $\text{cm}^{-1}$  à 400°C.

Les résultats du suivi par « operando » de l'oxydation du mélange butanone + toluène sur l'échantillon PT sont représentés sur les figure 4.14a et b. Sur la figure 4.14a, nous remarquons clairement le phénomène de compétitivité entre le toluène et la butanone. En effet, les bandes relatives à la butanone diminuent en intensité avec l'augmentation de la température jusqu'à presque disparaître à 400°C. L'intensité de la bande relative aux groupes méthyles du toluène



**Figure 4.14.** Spectres IR du catalyseur PdTi (PT) obtenus au cours de la réaction d'oxydation du mélange butanone + toluène

(3067  $\text{cm}^{-1}$ ) commence à augmenter vers 243°C en parallèle avec la diminution des bandes de la butanone. Ce résultat est en accord avec les résultats discutés dans les paragraphes 2.2.1 et 2.2.2 concernant l'oxydation de la butanone en premier, accompagnée ensuite par celle du toluène. Par contre cet effet a lieu à haute température alors que, dans les échantillons dopés, nous avons décelé la présence de cet effet à basses températures. Sur les spectres de masse, nous avons remarqué une diminution du toluène et simultanément, une augmentation de la présence de benzène. Cela pourrait indiquer une adsorption possible du toluène, puis la décomposition de cette molécule en benzène et radical méthyle. Les bandes observées à 2359 et 2316  $\text{cm}^{-1}$  correspondent selon Ross [22] à la vibration du  $\text{CO}_2$  gazeux (2349  $\text{cm}^{-1}$ ) et adsorbé sur un solide (2344  $\text{cm}^{-1}$ ) respectivement. Le décalage de la bande à  $\nu = 2344 \text{ cm}^{-1}$  vers les nombres d'onde plus bas peut indiquer que l'interaction entre  $\text{CO}_2$  et le catalyseur est plus forte. La disparition de

la bande relative aux liaisons C=O ( $1684\text{ cm}^{-1}$ ) sur la figure 4.14b est observée vers  $292^{\circ}\text{C}$ , température plus élevée que dans le cas des échantillons dopés. En effet, la diminution de cette bande est accompagnée par l'apparition d'une quantité d'acétaldéhyde, de 1-pentèn-3-one et d'acide acétique observée par spectrométrie de masse. La disparition de la bande à  $\nu = 1687\text{ cm}^{-1}$  est suivie par l'apparition des bandes d'absorption à (i)  $1594\text{ cm}^{-1}$  relative au  $\text{CO}_2$  adsorbé sur  $\text{Ti}^{4+}$  et (ii)  $1507\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration des liaisons C-C du cycle aromatique. Cette dernière peut être due à la formation de coke sur le catalyseur. L'apparition d'une autre bande large à  $\nu < 1438\text{ cm}^{-1}$  relative, à la fois, à l'élongation des liaisons C=C et C-O-H (planaire) [23] renforce la conclusion de formation de résidus carbonés ou sous-produits de la réaction d'oxydation. Selon les spectres de masse, cette bande peut être attribuée à l'adsorption du cycle benzénique et probablement de l'acide acétique à la surface du catalyseur.

Finalement, nous pouvons conclure que le dopage du titane peut favoriser l'effet compétitif entre les molécules de toluène et de butanone vis-à-vis de leur adsorption sur les sites actifs du catalyseur. Le dopage peut assurer aussi une meilleure oxydation des composés adsorbés à la surface du catalyseur dopé, ce qui pourrait améliorer l'activité de ce dernier dans l'élimination des COVs.

### **3 Conclusion**

Le tableau 4.2 récapitule quelques résultats obtenus dans le chapitre 4. En comparant tout les résultats présentés dans ce chapitre, nous pouvons tirer trois conclusions :

- le dopage du titane améliore l'activité de ce support catalytique vis-à-vis de l'oxydation des COVs ;
- le mélange de toluène et butanone crée une compétition entre ces deux molécule vis-à-vis de l'adsorption sur les sites actifs du catalyseur. Le dopage favorise cette compétition et la déplace vers les basses températures assurant ainsi une dégradation des COVs à plus basses températures ;
- le dépôt de résidus carbonés formés à l'issue de la réaction d'oxydation, sur le catalyseur à base de titane dopé est moins important que le dépôt de ces composés sur un catalyseur à

**Chapitre 4 : Etude de la performance catalytique de trois catalyseurs dans l'oxydation d'un mélange de COVs aromatique et oxygéné**

base de titane pur. De même cette déposition est moins importante sur les catalyseurs bimétalliques à base de titane dopé.

**Tableau 4.2.** Tableau récapitulatif des résultats les plus importants du chapitre 4

Echantillons		Pd5VTi (PV)	PdAu5NbTi (PAN)	PdTi (PT)
Surfaces spécifiques BET	Avant test	+	++	+++
	Après test toluène	++	+++	+++
	Après test butanone	+++	+	++
	Après test mélange	++	+++	+
Activité (T <sub>50</sub> )	Test toluène	+++	+	++
	Test butanone	+++	+	++
	Test mélange	++	+++	+
Teneurs en sous-produits durant l'oxydation de la butanone	Acétaldéhyde	+++	+	++
	Acétone	+	++	+++
	Diacétyl	+++	++	+
	Méthylvinylcétone	+	++	+++
Teneurs en sous-produits durant l'oxydation du mélange	Acétaldéhyde	+++	+	++
	Acétone	+	++	+++
	Diacétyl	+	+++	++
	Méthylvinylcétone	+++	++	+
	Benzène	+	++	+++

## Références bibliographiques

- [1] Methyl Ethyl Ketone (2-Butanone) - Technology Transfer Network Air Toxics Web Site, US Environmental Protection Agency (2000).
- [2] L.M. Gandía, S.A. Korili, A. Gil, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts Proceedings of the 8th International Symposium Volume 143 (2000) 527–535.
- [3] L.M. Gandía, A. Gil, S.A. Korili, Appl. Catal. B 33 (2001) 1–8.
- [4] E. McCullagh, N.C. Rigas, J.T. Gleaves, B.K. Hodnett, Appl. Catal. A 95 (1993) 183–195.
- [5] E. McCullagh, J.B. McMonagle, B.K. Hodnett, Appl. Catal. A 93 (1993) 203–217.
- [6] E. McCullagh, N.C. Rigas, J.T. Gleaves, B.K. Hodnett, Stud. Surf. Sci. Catal. Volume 82 (1994) 853–860.
- [7] G. Arzamendi, R. Ferrero, Á.R. Pierna, L.M. Gandía, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 9037–9044.
- [8] G. Arzamendi, V.A. de la Peña O'Shea, M.C. Álvarez-Galván, J.L.G. Fierro, P.L. Arias, L.M. Gandía, J. Catal. 261 (2009) 50–59.
- [9] M.C. Álvarez-Galván, V.A. de la Peña O'Shea, G. Arzamendi, B. Pawelec, L.M. Gandía, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B 92 (2009) 445–453.
- [10] V.R. Choudhary, G.M. Deshmukh, Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 1575–1581.
- [11] A. Gil, M.A. Vicente, J.-F. Lambert, L.M. Gandía, Catal. Today 68 (2001) 41–51.
- [12] T. Machold, W.Y. Suprun, H. Papp, J. Mol. Catal. A: Chem. 280 (2008) 122–130.
- [13] L. Yue, C. He, X. Zhang, P. Li, Z. Wang, H. Wang, Z.-P. Hao, (n.d.).
- [14] A. Bhan, E. Iglesia, Acc. Chem. Res. 41 (2008) 559–567.
- [15] H.L. Tidahy, T. Barakat, R. Cousin, C. Gennequin, V. Idakiev, T. Tabakova, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, S. Siffert, Stud. Surf. Sci. Catal. Volume 175 (2010) 743–746.
- [16] M. Guisnet, P. Dégé, P. Magnoux, Appl. Catal. B 20 (1999) 1–13.
- [17] M. Hosseini, S. Siffert, H.L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, A. Vantomme, M. Roussel, B.-L. Su, Catal. Today 122 (2007) 391–396.
- [18] C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand, Water Sci. Technol. 53 (2006) 107–115.
- [19] G. Vincent, A. Queffeuilou, P.M. Marquaire, O. Zahraa, J. Photochem. Photobiol., A 191 (2007) 42–50.
- [20] B. Imelik, J.C. Védrine, Les Techniques physiques d'étude des catalyseurs, Editions Technip, 1988.
- [21] M.E. Manríquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, J. Mol. Catal. A: Chem. 220 (2004) 229–237.
- [22] S.D. Ross, Inorganic Infrared and Raman spectra, McGraw-Hill, London; New York, 1972.
- [23] B.H. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, 1st ed., Wiley, 2004.

## **Conclusion générale**

## *Conclusion générale*

---

Dans ce travail, nos objectifs principaux étaient d'étudier les effets du dopage de l'oxyde de titane macro-mésoporeux par des oxydes métalliques, de la disposition noyau-enveloppe (core-shell) des métaux Pd / Au et de la nature des COVs (toluène – butanone) sur la performance catalytique des échantillons préparés.

Nous avons commencé par l'étude de l'influence de la nature du dopant sur l'activité des solides préparés. Ainsi l'oxyde de titane macro-mésoporeux a été dopé par 5% en masse de Nb, V, Ce, Fe, et Ni en utilisant deux méthodes de synthèse différentes. Les caractérisations physico-chimiques de ces matériaux ont montré de plus grandes valeurs de surface spécifique pour les échantillons dopés par le Nb et V ainsi qu'un diamètre moyen de pores plus petit et un volume poreux plus importants comparés aux autres solides. Les résultats des tests en UV-Visible ont montré la présence d'une interaction entre le dopant et le support titane, cette interaction étant plus importante pour les solides dopés par Nb et V. En comparant les valeurs de  $T_{50}$  des solides dans l'oxydation totale du toluène, il était clair que le dopage favorise la performance catalytique du support  $TiO_2$  macro-mésoporeux. En effet, la réaction est déplacée vers des températures plus basses, toutefois avec une augmentation de la formation de sous-produits de la réaction, notamment le CO. Nous avons aussi observé que le matériau dopé au V possède la meilleure activité ( $T_{50} = 294^\circ C$ ). Les  $T_{50}$  des solides dopés de Nb, Ce et Fe étaient presque égales alors que l'activité du Nb vis-à-vis de la conversion du toluène est plus importante. Pour cela, nous avons choisi de continuer les tests avec les solides 5NbTi et 5VTi. Une comparaison rapide entre trois différents pourcentages de ces dopants montre que l'activité augmente avec la teneur en dopant. Enfin, les résultats de l'analyse thermique des deux échantillons 5NbTi et 5VTi montrent que ces supports deviennent bien cristallisés après traitement thermique à  $400^\circ C$  et pour un palier de 4 heures.

Une fois les supports catalytiques choisis, nous avons déposé sur ces échantillons une phase active constituée d'un ou deux métaux nobles, Pd et/ou Au. Tout d'abord la présence de cette phase a été détectée par DRX, ce qui nous a permis d'identifier la présence des particules de palladium sous forme PdO et de l'or sous forme d'Au métallique. Les tests UV-Visible nous ont permis de spécifier que l'or existe sous forme de nanoparticules d'or métallique. Suite à la réduction des échantillons par  $H_2$ -RTP, nous avons remarqué la présence d'une interaction sous forme de transfert d'électrons du support dopé par le niobium vers la phase active, en particulier

## *Conclusion générale*

---

le palladium. Ce transfert assure la réduction d'une partie des particules PdO en surface et dans les pores et pourrait décaler le pic de réduction du reste de PdO non réduit vers les basses températures. Par contre, sur les supports dopés par du vanadium, nous avons remarqué que les particules d'or favorise la réduction du vanadium au profit de la réduction du palladium à la surface du catalyseur bimétallique. Une fois testés dans l'oxydation du toluène, les catalyseurs imprégnés de palladium ont montré la meilleure activité catalytique suivis par l'échantillon bimétallique supporté sur 5NbTi. La présence de métaux nobles a assuré une sélectivité totale pour le CO<sub>2</sub>, avec la formation de traces de benzène. Nous avons procédé à étudier la performance de ces catalyseurs une fois exposés à un débit constant de polluants à basses températures (conversion de l'ordre de 15 à 20%). L'échantillon Pd5NbTi s'est totalement désactivé vers presque 30 heures, alors que le Pd5VTi a maintenu une activité plus ou moins stable (entre 8 et 10 %) au bout de 30 heures. Toutefois, pour le catalyseur bimétallique, nous avons remarqué l'existence d'une activité plus ou moins cyclique constituée d'une augmentation faible, puis intense puis faible de la performance catalytique. Ces augmentations durent plusieurs heures et l'activité passe de 13 à 15 puis à 20% de conversion. Grâce aux analyses thermiques ATD/ATG nous avons remarqué que la quantité la plus faible de dépôt de composés carboné après test de vieillissement était présente sur l'échantillon PdAu5NbTi. Par contre, une perte importante de surface spécifique a été observée. Elle peut être majoritairement due au dépôt de coke sur les échantillons, mais aussi à un changement probable des paramètres de la maille détecté par le décalage des diffractogrammes des échantillons après test de vieillissement par rapport à ceux des échantillons frais. Finalement, nous avons choisi les catalyseurs Pd5VTi (PV) et PdAu5NbTi (PAN) (surtout grâce à leurs bons résultats) pour les étudier dans l'oxydation catalytique de la butanone et du mélange butanone-toluène.

En plus des catalyseurs PV et PAN, nous avons préparé un échantillon de référence Pd/TiO<sub>2</sub> macro-mésoporeux (PT) afin de montrer l'influence du dopage dans ces réactions. Une étude par spectrométrie de masse des effluents à la sortie du test montre la formation de sous-produits d'oxydation et de dégradation de la butanone. Plusieurs mécanismes de formation de ces produits ont été proposés. La sélectivité en ces sous-produits change d'un échantillon à l'autre selon les caractéristiques physico-chimique de ces échantillons. Durant le test d'oxydation de la butanone, nous avons remarqué la formation de grandes quantités de sous-produits comparées aux quantités

## Conclusion générale

---

formées sur les autres échantillons. Ces quantités étaient encore plus importantes quand on a étudié l'oxydation du mélange butanone-toluène. Ainsi nous avons conclu que la présence du toluène favorise la dégradation de la butanone en d'autres produits, ce qui augmente le rendement de la réaction à plus basses températures. En effet, l'échantillon Pd5VTi présente la meilleure activité dans l'oxydation de la butanone et du toluène. Mais dans le cas du mélange, le catalyseur bimétallique PAN dépasse PV en termes d'activité. Une étude de l'évolution *in-situ* des échantillons durant l'oxydation catalytique du mélange de COVs a été réalisée dans une chambre environnementale avec un suivi de l'évolution par DRIFT operando. A l'issue de cette étude nous avons observé la formation de résidus hydrocarbonés et leur dépôt à la surface des échantillons. Toutefois, cette formation était plus grande dans le cas de l'échantillon non dopé PT. De même, un phénomène de compétitivité entre le toluène et la butanone en termes d'adsorption sur les sites actifs des échantillons a été décelé. Cette compétition était plus importante à basses températures sur les échantillons dopés, alors qu'elle s'est produite vers 300°C sur l'échantillon PdTi (PT). Ces résultats sont en accord avec les tests d'activité et de sélectivité et montrent que l'activité plus importante des catalyseurs Pd5VTi (PV) et PdAu5NbTi (PAN) est due non seulement à une dégradation plus importante de la butanone suite à l'aspect compétitif entre toluène et butanone mais aussi à la faible adsorption des sous-produits de réaction à la surface de ces échantillons.

En perspective, l'existence de la disposition noyau-enveloppe des métaux nobles sur les supports a été discutée, mais une étude poussée par TEM pourrait donner plus de renseignements sur la disposition et la taille des particules de métaux nobles sur la surface des supports. De même, des évaluations par SPX avant et après test catalytique, et même après les tests de désactivation pourraient nous renseigner sur la nature des espèces participant dans la variation de l'activité des échantillons vis-à-vis de l'oxydation des COVs. Des tests de désactivation qui vont au-delà de 100h doivent être envisagés afin de vérifier l'évolution de l'effet cyclique observé pour le catalyseur PdAu5NbTi. Une étude cinétique détaillant la formation de sous-produits de l'oxydation de la butanone devrait aussi être réalisée en couplant un spectromètre de masse à la sortie du test catalytique et en effectuant plusieurs manipes accompagnées de changements dans les conditions de test. Ces études peuvent de même, nous renseigner sur la nature des composés carbonés déposés à la surface des échantillons. De même une étude toxicologique sur

### *Conclusion générale*

---

l'exposition de cellules pulmonaires aux sous-produits de dégradation de la butanone et du mélange toluène / butanone doit être menée. Cette étude permettra d'identifier les risques présents face à l'exposition aux concentrations de sous-produits issus de ces oxydations. Finalement, le catalyseur le plus performant et le plus durable en termes d'activité pourra être testé dans un micropilote industriel afin de simuler les conditions de la réaction d'oxydation des COVs dans l'industrie.

## **Annexe I**

### **Liste des publications**

1. Use and observation of the hydrotalcite “memory effect” for VOC oxidation  
C. Gennequin, **T. Barakat**, H.L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, et al.,  
Catal. Today. 157 (2010) 191–197.
2. Titanium oxide nanotubes as supports of Au or Pd nano-sized catalysts for total oxidation of VOCs  
H.L. Tidahy, **T. Barakat**, R. Cousin, C. Gennequin, V. Idakiev, T. Tabakova, et al., Stud.  
Surf. Sci. Catal. 175 (2010) 743–746.
3. Influence of shaping on Pd and Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts in total oxidation of VOCs  
**T. Barakat**, G. Finne, M. Franco, R. Cousin, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, et al., Adv.  
Mater. Res. 324 (2011) 162–165.
4. Noble-metal-based catalysts supported on zeolites and macro-mesoporous metal oxide supports for the total oxidation of volatile organic compounds  
**T. Barakat**, J.C. Rooke, H.L. Tidahy, M. Hosseini, R. Cousin, J.-F. Lamonier, et al.,  
ChemSusChem. 4 (2011) 1420–1430.
5. Catalytic performance of core-shell and alloy Pd-Au nanoparticles for total oxidation of VOC: The effect of metal deposition  
M. Hosseini, **T. Barakat**, R. Cousin, A. Aboukaïs, B.-L. Su, G. De Weireld, et al., Appl.  
Catal. B. 111 (2012) 218–224.
6. Pd and/or Au-loaded Nb and V-doped macro-mesoporous TiO<sub>2</sub> supports as catalysts for the total oxidation of VOCs  
**T. Barakat**, J.C. Rooke, M. Franco, R. Cousin, J.-F. Lamonier, J.-M. Giraudon, et al., Eur. J.  
Inorg. Chem. 2012 (2012) 2812–2818.
7. Total catalytic oxidation of toluene using Pd impregnated on hierarchically porous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supports,  
J.C. Rooke, **T. Barakat**, S. Siffert, B.-L. Su, Catal. Today. 192 (2012) 183–188.



## Use and observation of the hydrotalcite “memory effect” for VOC oxidation

C. Gennequin<sup>a,b</sup>, T. Barakat<sup>a,b</sup>, H.L. Tidahy<sup>a,b</sup>, R. Cousin<sup>a,b</sup>, J.-F. Lamonier<sup>a,1</sup>, A. Aboukaïs<sup>a,b</sup>, S. Siffert<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Univ Lille Nord de France, F-59000 Lille, France

<sup>b</sup> ULCO, UCEIV, E.A. 4492, F-59140 Dunkerque, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Available online 14 April 2010

#### Keywords:

VOC  
Oxidation  
LDH  
Cobalt  
Hydrotalcite

### ABSTRACT

Cobalt supported on calcined hydrotalcite catalysts were prepared using the memory effect of Mg–Al hydrotalcite. Mg–Al was calcined at different temperatures from 500 to 900 °C and dipped in a Co nitrate aqueous solution for surface hydrotalcite regeneration. The calcination at 500 °C of the sample Co/Mg–Al(700) leads to an interesting Co mixed oxide supported on calcined hydrotalcite with high specific area and highly active and selective for toluene oxidation. The surface Co hydrotalcite regeneration was observed especially by Infrared Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy combined with Energy Dispersive detection of emitted X-ray photons. The reconstruction of the layered structure influences positively the interaction between cobalt species and the support.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

VOC (Volatile Organic Compounds) are recognized as major contributors to air pollution mostly not only because of their malodorous, toxic and carcinogenic nature but also because of their tendency to induce ozone formation. Environmental legislations are imposing increasingly stringent emission levels in order to limit VOC emissions into the atmosphere. The best three abatement technologies judged as efficient in controlling VOC emissions are absorption, catalytic oxidation and thermal incineration. Thermal incineration is left aside as it requires temperatures higher than 1100 °C and produces toxic fumes such as dioxins and nitrogen oxides. Alternatively, heterogeneous catalytic oxidation is considered to be a promising technique for VOC elimination [1,2], since the reaction is operated at much lower temperatures (200–450 °C) than those required for thermal incineration. Two types of catalysts are used in this technique: noble metal based systems [3–6] and metal oxide based systems [7–9]. Supported noble metal systems present a high activity for the oxidation of a large variety of VOCs, with a high selectivity for carbon oxides [10,11]. Nevertheless, the main challenges in the use of these systems reside in their high cost and their deactivation in the presence of chlorinated compounds in the waste stream [12]. Manganese and cobalt oxides are considered to be the most active transition metal oxides for VOC catalytic oxida-

tion, although they are characterized by a low specific surface area and a poor thermal stability [8,9,11,13,14]. Supported cobalt catalysts are conventionally studied for hydrocarbon oxidation [15,16].

Furthermore, supports are also known for their important role in the improvement of catalytic activities, especially in oxidation reactions. Thus, hydrotalcite precursors provide a convenient means of obtaining supports with high specific areas, leading to well dispersed active phases and catalysts with interesting basic properties [17–20]. The structure of hydrotalcites can be derived from a brucite structure (Mg(OH)<sub>2</sub>) [21] in which a part of the Mg<sup>2+</sup> cations are substituted by a trivalent metal such as Al<sup>3+</sup>. Partial or total substitution of Mg<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> can be carried out by divalent cations (M<sup>2+</sup> = Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, ...) and trivalent cations (M<sup>3+</sup> = Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, ...), respectively. The positive charge of the metal hydroxide layers is compensated by interstitial layers built of anions (A<sup>m-</sup> = CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ...) and water molecules. Indeed, it has been shown that the calcination of layered double hydroxides (LDHs) at specific temperatures (depending on the particular cations in the layers and anions in the interlayer) leads to the formation of mixed oxides. These oxides are characterized by their structural homogeneity, absence of chemical segregation and their basic sites useful for catalysis [22,23]. The presence of acidic or basic sites on solids can affect the adsorption of VOC, and acidity plays a strong role in the catalytic oxidation. The acid–base properties of catalysts surface depend on the ionic or covalent character of metal oxygen bonds. Calcined mixed oxides (MgAlO) type exhibits various basic functionalities at the surface: weakly basic OH<sup>-</sup> groups, medium to medium strong sites connected to the oxygen of Mg<sup>2+</sup>–O<sup>2-</sup> pairs and strong basic sites related to isolated O<sup>2-</sup> anions. The fraction of medium–strong and strong sites increases with the Mg/Al ratio and a high temperature of calcination [20]. LDHs' ability to regenerate after moderate heating, often called “memory effect”, is thought to

\* Corresponding author at: Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant, Université du Littoral - Côte d'Opale, 145 Avenue Schumann, 59140 Dunkerque, France. Tel.: +33 03 28 65 82 56; fax: +33 03 28 65 82 39.

E-mail address: [siffert@univ-littoral.fr](mailto:siffert@univ-littoral.fr) (S. Siffert).

<sup>1</sup> Present address: USTL, UCCS, UMR CNRS 8181, F-59650 Villeneuve d'Ascq, France.

be one of the most interesting and useful properties. The formed mixed oxides are often amorphous, with a high specific surface area and an ability to recover the layered structure by simple contact with a water solution. Moreover, the reconstruction step of decomposed hydrotalcites and the exchange of counter anions have an impact on the basicity of the sample [20].

In one of our recent papers [25], cobalt based catalysts were synthesized using the “memory effect”. The noticed interesting catalytic behaviour towards VOC oxidation was explained by their representative structure. In the present paper, further investigations were conducted for this type of catalysts in order to observe the hydrotalcite “memory effect” directly related to VOC oxidation. Toluene was chosen as a probe molecule for VOC oxidation testing, because it is often found in industrial exhausts and presents high Photochemical Ozone Creation Potentials (POCP).

## 2. Experimental

The support Mg–Al (HT) was prepared with an Mg/Al atomic ratio of 3/1 with adequate aqueous solution of the precursor salts. A sodium carbonate solution was then added, and the pH of the solution was adjusted at 10 by adding an aqueous solution of sodium hydroxide. The resulting slurry was heated at 60 °C for 24 h. Then, the precipitate was filtered, washed several times with hot deionized water (50 °C) and dried at 60 °C for 48 h. The dried precipitate was calcined at various temperatures. These supports were denoted Mg–Al(*T*) with *T* (calcination temperature) = 500, 600, 700, 800 and 900 °C.

5 wt% of metallic Co was then deposited on each support by aqueous impregnating method using cobalt nitrate. The impregnated powders are dried overnight at 100 °C and calcined under airflow at 500 °C. The final products were called Co/Mg–Al(*T*)500.

Supports and catalysts were then characterized by several techniques: nitrogen adsorption–desorption, powder XRD, IR, SEM–EDX, H<sub>2</sub>-TPR. VOCs oxidation was then performed with cobalt containing catalysts (100 mg per sample) from ambient temperature to 500 °C (1 °C min<sup>-1</sup>) at atmospheric pressure. Before each test, the catalyst was reactivated in flowing air (2 L h<sup>-1</sup>) at 500 °C for 4 h. The flow of the reactant gases (100 mL min<sup>-1</sup> with 1000 ppm of C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> and balance with air) was adjusted by a Calibrage CALPC-5 apparatus constituted of a saturator and mass flow controllers. After reaching a stable flow, reactants passed through the catalyst bed and the temperature was increased from room temperature to 500 °C (1 °C min<sup>-1</sup>). The feed and the reactor outflow gases were analyzed on line by a micro-gas chromatograph (VARIAN CP4900).

BET surface areas of the solids were measured by nitrogen adsorption at –196 °C using thermo-Electron Q surf M1 apparatus. The samples were outgassed for 2 h at 300 °C.

The structure of solids was analyzed at room temperature by X-ray diffraction (XRD) technique in a Brüker D8 Advance diffractometer equipped with a copper anode ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). The scattering intensities were measured over an angular range of  $4^\circ < 2\theta < 80^\circ$  for all the samples with a step-size of  $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$  and a count time of 6 s per step. The diffraction patterns were indexed by comparison with the JCPDS files.

H<sub>2</sub>-Temperature-Programmed Reduction (TPR) of the calcined catalysts was carried out in an Altamira AMI 200 apparatus. Prior to the TPR experiments, samples (30 mg) were activated under argon at 150 °C for 1 h. The samples were then heated from ambient to 900 °C under H<sub>2</sub> flow (5 vol.% in argon–30 mL min<sup>-1</sup>) at a heating rate of 5 °C min<sup>-1</sup>.

Scanning Electron Microscopy analysis was performed on a 438 VP microscope (LEO Cambridge) equipped with an Energy Dispersive X-ray spectrometer (SEM EDX IXRF). Typical working

parameters were an accelerating voltage of 25 kV, and a beam current of 150 pA.

Fourier transform infrared absorption spectra were recorded using the KBr pellet technique on a FTIR Equinox 55 Brüker spectrometer in the range 4000–400 cm<sup>-1</sup> and a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>.

## 3. Results and discussions

Previous results using XRD analysis of supports Mg–Al(500, 600 and 700) (Fig. 1) showed that hydrotalcite like structure is not detected for all samples ( $2\theta = 11.27; 34.46^\circ$ , JCPDS 220700) but XRD patterns revealed the formation of mixed oxides which are Mg(Al<sup>3+</sup>)O solid solutions of MgO–periclase type in agreement with JCPDS file no. 450946 [26]. In the case of samples calcined at higher temperature (800 and 900 °C), very weak diffraction lines corresponding to MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel structure (JCPDS no. 211152) are detected [27].

For dried Mg–Al hydrotalcite, the surface area is sharply increased from 77 to a value higher than 100 m<sup>2</sup>/g after calcination (Table 1). The sample calcined at 500 °C (Mg–Al(500)) presents the highest surface area (214 m<sup>2</sup>/g), and it is clear that *S*<sub>BET</sub> value decreases gradually with increasing calcination temperature.

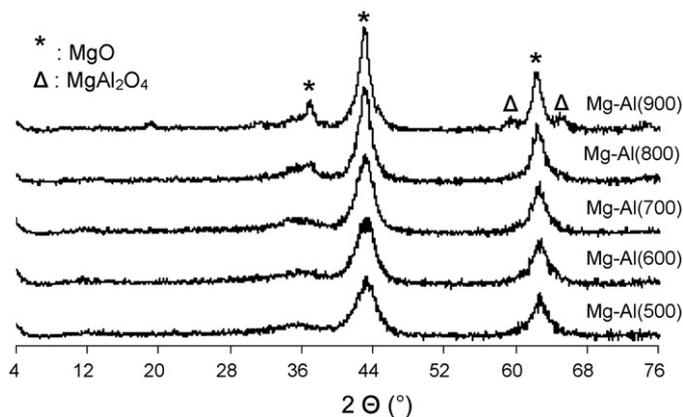


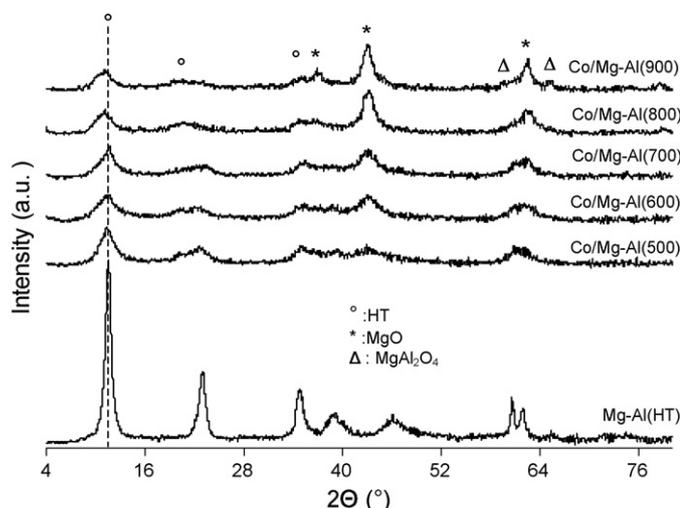
Fig. 1. XRD patterns of Mg–Al hydrotalcite calcined at 500–900 °C. Some patterns were already published in Ref. [24].

Table 1

Specific surface area of the samples, *d*<sub>(003)</sub> parameter and corresponding  $2\theta$  angle of the solids.

Samples	$2\theta$ (°)	<i>d</i> <sub>(003)</sub> (Å)	Specific area (m <sup>2</sup> /g)
Mg–Al(HT)	11.38	7.76	77
Mg–Al(500)	–	–	214
Mg–Al(600)	–	–	188
Mg–Al(700)	–	–	132
Mg–Al(800)	–	–	122
Mg–Al(900)	–	–	112
Co/Mg–Al(500)	11.20	7.89	3
Co/Mg–Al(600)	11.58	7.63	4
Co/Mg–Al(700)	11.54	7.66	6
Co/Mg–Al(800)	10.24	8.63	82
Co/Mg–Al(900)	10.23	8.63	89
HT with Mg/Al = 2 <sup>a</sup>	–	7.552	–
HT with Mg/Al = 2.5 <sup>a</sup>	–	7.626	–
HT with Mg/Al = 3 <sup>a</sup>	–	7.778	–
HT with Mg/Al = 3.5 <sup>a</sup>	–	7.835	–
Co/Mg–Al(500)500	–	–	233
Co/Mg–Al(600)500	–	–	219
Co/Mg–Al(700)500	–	–	190
Co/Mg–Al(800)500	–	–	187
Co/Mg–Al(900)500	–	–	165

<sup>a</sup> Ref. [37].

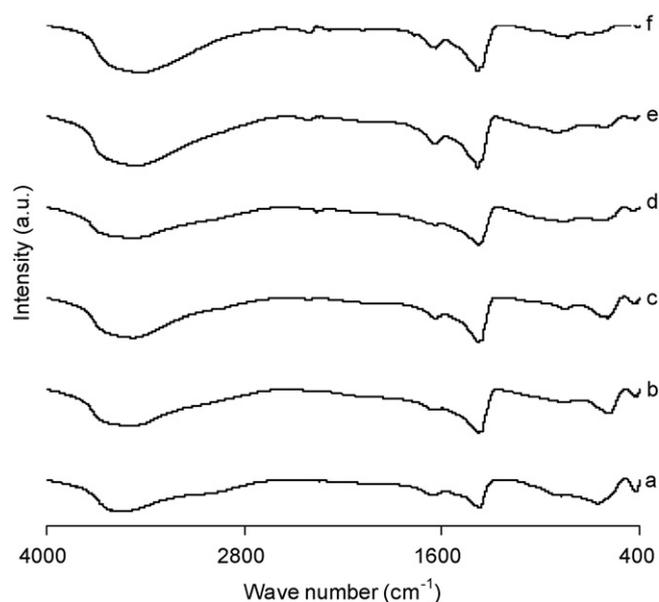


**Fig. 2.** XRD patterns of Mg–Al(HT) and Co/Mg–Al(*T*) (*T* = 500, 600, 700, 800 and 900 °C) dried samples. Some patterns were already published in Ref. [24].

This result can be related to the higher crystallization of sample treated at higher temperature. Many authors [27–29] have already discussed this variation of specific area after thermal treatment of hydrotalcite. In fact, Yang et al. [29] supposed a thermal evolution of hydrotalcite-type Mg–Al (ratio Mg/Al = 2) leading to an amorphous phase around 400–600 °C and a solid solution of MgO type + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. And Staminirova et al. [27] suggested a thermal evolution of Mg–Al hydrotalcite (Mg/Al = 3) leading to a “metahydrotalcite P periclasite amorphous” phase between 400 and 900 °C and a solid solution of MgO + MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. In our case, “metahydrotalcite P periclasite”, which is an amorphous phase, may be present in each sample after any calcination temperature. Thus, this amorphous phase can be partly responsible for the high specific surface of our oxides. However, after calcination at 800 °C and 900 °C, the decrease of specific surface area is related to particles sintering and the emergence of mixed oxides with spinel structure (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, JCPDS no. 211152).

XRD patterns of dried Co/Mg–Al(*T*) (Fig. 2) reveal three distinct crystalline phases: MgO (JCPDS 450946), hydrotalcite phase (JCPDS 220700) and cobalt oxyhydroxide (JCPDS 731213). MgO structure is detected in all samples. Its presence is due to Mg–Al hydrotalcite calcination. However, this phase is weakly shifted towards high value of 2θ due to aluminium ions insertion in the lattice of MgO. The presence of hydrotalcite phase is related to the regeneration capacity of hydrotalcite induced by the presence of water, CO<sub>2</sub> and nitrates (dissolved in aqueous solution) during cobalt impregnation. This regeneration in aqueous solution, called also “the memory effect” of the hydrotalcite, was already described by our group [25].

Ion exchange between the cation in the regenerating solution and Mg<sup>2+</sup> is also possible as suggested by Staminirova et al. [30]. Then after the reconstruction step, the chemical composition of octahedral layers of cobalt containing hydrotalcite is changed. This result is evidenced by the change of the “*a*” parameter value. In our case, this change is not obvious because solid reconstructions are only partial and XRD peak at 2θ = 60° giving the average distance cation–cation in the layer of brucite type is overlapped with a peak attributed to MgO phase. Nevertheless, XRD results can also give information about the layer thickness. Thus, the first peak shows a shoulder and a dissymmetry at a value of 2θ around 11.4° probably due to the thick layer’s heterogeneity of the regenerated hydrotalcite. During reconstruction process, anions like NO<sub>3</sub><sup>−</sup> (from cobalt salt) and OH<sup>−</sup> (from water) can be exchanged quantitatively with carbonate ions, and then a mixed anionic interstitial layer is created. The anionic composition is related to the composition of the regenerating solution and has a strong influence on the layer’s



**Fig. 3.** IR spectra of Mg–Al(HT) and Co/Mg–Al(*T*) (*T* = 500, 600, 700, 800 and 900 °C). (a) Mg–Al(HT); (b) Co/Mg–Al(500); (c) Co/Mg–Al(600); (d) Co/Mg–Al(700); (e) Co/Mg–Al(800) and (f) Co/Mg–Al(900).

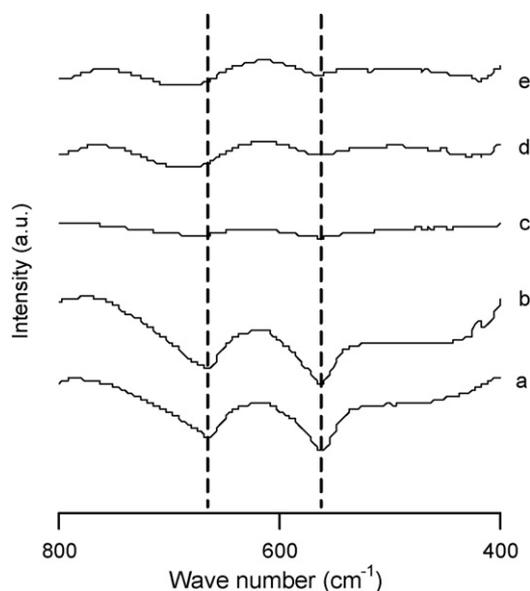
thickness, which becomes larger. Consequently, the shoulder at 11.4° can be related to the rearrangement of anions in different symmetries in the interlayer thickness. And reconstructed sample shows a shift of 2θ value compared to the XRD pattern of the parent hydrotalcite (Fig. 2), due to the change of the ratio M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> after reconstruction.

Table 1 summarizes 2θ and lattice parameters “*d*”, corresponding to (003) plane, of samples with Mg/Al ratio between 2 and 3.5. The value of parameter “*d*” increases with Mg/Al ratio, so 2θ is shifted to lower values. Thus, the reconstruction hypothesis of samples with a ratio M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> value different to 3 is quite probable because, in our case only partial reconstruction occurs whereas as part of the sample remains under the form of Mg(Al)O oxide. For Co/Mg–Al(800) and Co/Mg–Al(900) samples, 2θ shifts are more pronounced than those of samples calcined at lower temperatures; it is then possible that each reconstructed hydrotalcite has its own structure. Finally, regenerated structures possess Mg/Al ratio higher than 3 due to the presence of stable phase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, which does not participate to the reconstruction, only Mg(Al)O oxide type is concerned.

For a better understanding of the heterogeneity of the layer thickness of regenerated hydrotalcite, Infrared Spectroscopy was carried out. Fig. 3 shows IR spectra of Co/Mg–Al(*T*) catalysts, and for comparison purpose, Mg–Al (HT) spectrum is also shown. For the impregnated samples, the FT-IR spectra present the same profiles as the dried Mg–Al confirming the typical profiles of hydrotalcites. For the Co/Mg–Al(*T*) samples, small bands at 1365 and 1385 cm<sup>−1</sup> can be related to the vibration of carbonates and nitrates into the interlayer, respectively. Nitrates derive from cobalt salt during the reconstruction phase and compensate positive charges of metal hydroxide layers. This result is in agreement with XRD study.

The regenerated structure of hydrotalcite is characterized by the broad band at around 3600 cm<sup>−1</sup> and the band at 1645 cm<sup>−1</sup> corresponding to OH groups.

For Co/Mg–Al(500), Co/Mg–Al(600) and Co/Mg–Al(700), a vibration band at 590 cm<sup>−1</sup> is visible; its intensity is weaker for the support calcined at 700 °C. This band is an overlapping of vibrations attributed to Mg–O and Co–OH bonds [31]. The presence of Co–OH bond is quite probable since XRD results reveal the existence of CoOOH phase for these samples. Moreover, the absence of



**Fig. 4.** IR spectra of Co/Mg–Al(*T*)500 (*T*=500, 600, 700, 800 and 900 °C). (a) Co/Mg–Al(500)500; (b) Co/Mg–Al(600)500; (c) Co/Mg–Al(700)500; (d) Co/Mg–Al(800)500 and (e) Co/Mg–Al(900)500.

this band at 590  $\text{cm}^{-1}$  for Co/Mg–Al(800) and Co/Mg–Al(900) is in agreement with XRD results.

Therefore, the IR study proves (i) the existence of the hydroxalite reconstruction carried out in the presence of carbonates and nitrates (compensating anions) and (ii) the presence of “cobalt oxyhydroxide” phase for Co/Mg–Al(500), Co/Mg–Al(600) and Co/Mg–Al(700).

After that, IR of Co/Mg–Al(*T*) samples calcined at 500 °C is performed (Fig. 4). For all catalysts, two bands characterizing  $\text{Co}_3\text{O}_4$  phase are detected. Their intensity is lower for samples calcined at higher temperatures, Co/Mg–Al(700)500, Co/Mg–Al(800)500 and Co/Mg–Al(900)500, than that of Co/Mg–Al(500)500 and Co/Mg–Al(600)500. Preudhomme et al. observed similar results with peaks at 672 and 590  $\text{cm}^{-1}$  [32]. In our case, the latter band is shifted due to  $\text{Al}^{3+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$  dissolution in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [33].

The specific surface evolution of these solids after Co impregnation is quite interesting. A very significant decrease of the specific surface is observed for these samples compared with those obtained for the calcined supports (Table 1). Takehira et al. [34] explained that the formation of a dense layer of hydroxalite type on the support surface is considered to be the main cause of this decrease. They also proved that low calcination temperature of Mg–Al (HT) solid promotes rapid reconstruction of hydroxalite from the oxide phase “periclase” MgO. As a result, the regenerated hydroxalite forms a dense film on the surface of “periclase” particles, blocking the penetration of cobalt ions into the pore structure of the Mg(Al)O. At higher calcination temperatures, the reconstruction of hydroxalite is more difficult and takes place more slowly. In this case, the solution of cobalt nitrate can then diffuse into the pores of the oxide Mg(Al)O and spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . The calcination temperature of support plays a role in the regeneration of the hydroxalite structure and, consequently, on the distribution and interaction between the cobalt active phase and the support. However, the decrease of the specific surface area is less important for Co/Mg–Al(800) and Co/Mg–Al(900). These results can be explained by a less important reconstruction of the calcined support at high temperature. Moreover, the high surface area for the solid impregnated on calcined HT at 800 and 900 °C suggests that (i) reconstitution of hydroxalite takes place slowly and (ii)  $\text{Co}^{2+}$

**Table 2**

EDX results over Co/Mg–Al(700) samples (at% calculated for Mg, Al and Co).

Co/Mg–Al(700) element	Point A		Point B		Point C	
	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
Mg	26.33	65.65	18.73	65.70	2.98	12.28
Al	15.29	34.35	10.85	34.29	7.15	26.57
Co	–	–	–	–	35.93	61.15
Total	41.62	100	29.58	100	46.06	100

nitrate solution penetrates into the pores of Mg–Al periclase oxide and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel. These results are in accordance with the XRD observations (Fig. 2).

For a better understanding of the modification of solids related to the regeneration of the hydroxalite structure, the surface morphology of the samples was studied by SEM–EDX analysis. Scanning Electron Microscopy (SEM) gives mainly morphological information, but when combined with Energy Dispersive detection of emitted X-ray photons, it offers the advantage of determining the chemical homogeneity of the catalysts at a mesoscopic scale. A distribution of the elements may be obtained. The hydroxalite Mg–Al (HT) presents a platelet structure (Fig. 5a). After the calcination treatment, the morphology of the sample evolves, and the lamellar structure is significantly shrunken and broken (Fig. 5b). A significant change in the structure of solids occurs after impregnation of cobalt nitrate due to the reconstruction of the HT structure. Therefore, a disordered platelet structure forming irregular channel is observed (Fig. 5c).

The calcination then leads to an increase of the surface area observed by the porous aspect of the sample (Fig. 5d). The hydroxalite surface reconstruction can be observed for the first time by the SEM image of the sample Co/Mg–Al(700) (Fig. 6). This picture (made in large magnification) clearly highlights three areas of particular morphologies. A composition analysis by SEM–EDX was performed at three points A, B and C representing the identified areas. The percentages of relative atomic mass of Mg, Al and Co elements measured at these points are reported in Table 2. The analysis results obtained for point A show that this area is rich in magnesium and aluminium and does not contain cobalt. The composition for the area A is like of the Mg–Al support. Moreover, the SEM image shows that no reconstruction has taken place in this area. The composition observed on point B is similar to that of point A. Thus, the particle analyzed is a grain of support that emerged as a result of the crushing of the sample. The EDX analysis of point C provides a high content of cobalt, and the Scanning Electron Microscopy image shows the hydroxalite morphology. The formation of dense layer of cobalt enriched hydroxalite on the surface of the Mg–Al support is then observed and explains the BET results.

The increase of specific area after calcination at 500 °C is then due to the mixed Co oxides surface structure and the porous aspect of the solid (Fig. 5c). XRD patterns of Co/Mg–Al(*T*)500 with *T*=500, 600 and 700 samples are described in Ref. [25]. Diffraction peaks of MgO–periclase type and spinel structures  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and/or  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and/or  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  are observed. The presence of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  phase is probable for the impregnated solids, since cobalt oxyhydroxide phase is detected [25], and the calcination of this phase at 500 °C leads to the formation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel [35]. This result is in agreement with the IR study that reveals the presence of a band characteristic of Co–O bond of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel phase (Fig. 3). However, the formation of the other spinel phases is possible since during the impregnation, cobalt is exchanged with magnesium in the brucite layers meaning that after calcination at 500 °C some cobalt aluminate oxides such as  $\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_4$  and  $\text{Co}_x\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_4$  can be formed. For samples with support treated at higher temperatures (Co/Mg–Al(800)500 and Co/Mg–Al(900)500), XRD patterns are pre-

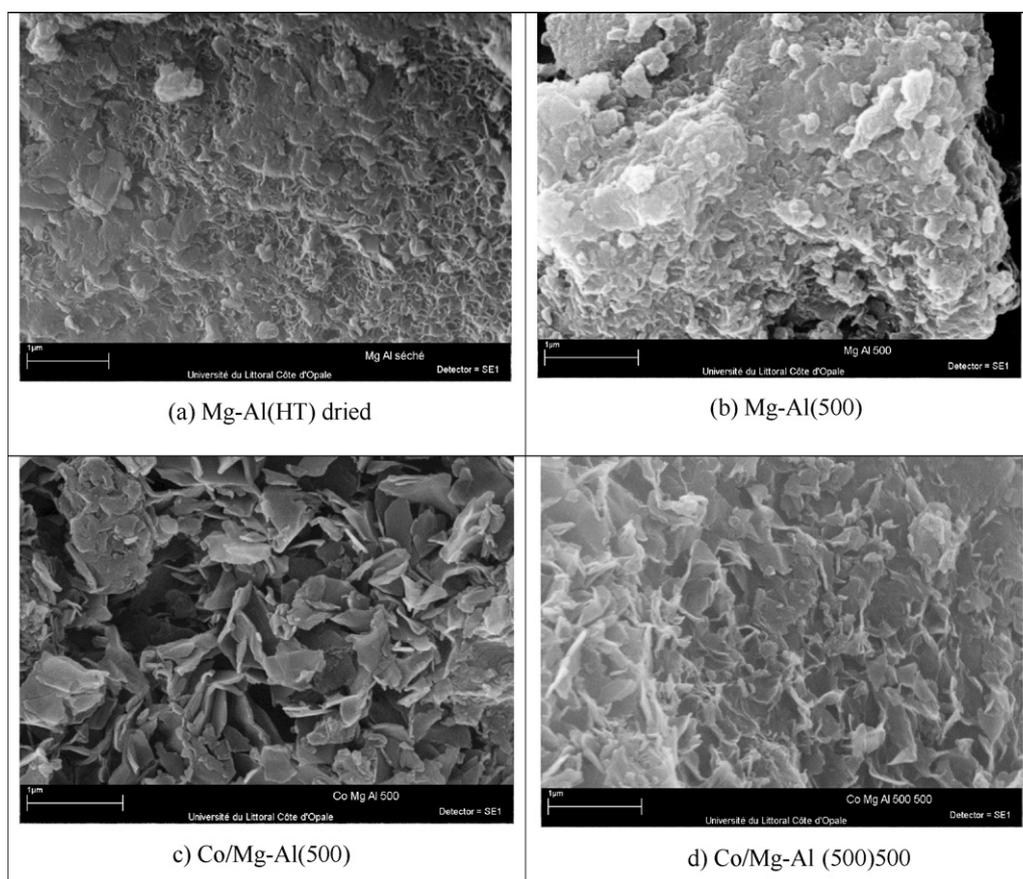


Fig. 5. SEM images of (a) Mg–Al(HT); (b) Mg–Al(500); (c) Co/Mg–Al(500) and (d) Co/Mg–Al(500)500.

sented in Fig. 7.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  phase is also detected with other phases described earlier.

$\text{H}_2$ -TPR analysis of catalysts provides more information regarding the reducibility of oxide species. Knowing that Mg–Al support is not easily reducible, the consumed hydrogen can be assigned only to the reduction of cobalt species. Thus, many peaks are observed corresponding to different cobalt oxides in interaction with Mg–Al support.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oxide type is reducible at low temperature (at around  $330^\circ\text{C}$ ) in two steps corresponding first to the reduction to CoO and then to metallic cobalt. However, it is not always easy to differentiate these steps. On the other hand,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  species, reduction occurs at higher temperature (around

$700^\circ\text{C}$ ). TPR profiles of Co/Mg–Al( $T$ )500 catalysts seem to be influenced by the calcination of the support. TPR results for the samples Co/Mg–Al(500)500, Co/Mg–Al(600)500 and Co/Mg–Al(700)500 are described elsewhere [25]. Two groups of reduction peaks are observed: a first group corresponding to the reduction of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  to metallic cobalt and a second one at higher temperature corresponding to the reduction of cobalt species having an interaction with Mg and Al in the spinel matrix. As for Co/Mg–Al(800)500 and Co/Mg–Al(900)500, TPR profiles are displayed in Fig. 8. The same behaviour is observed except that the second peak is larger and shifted to higher temperature than that of catalysts with supports calcined at 500, 600 and  $700^\circ\text{C}$ .

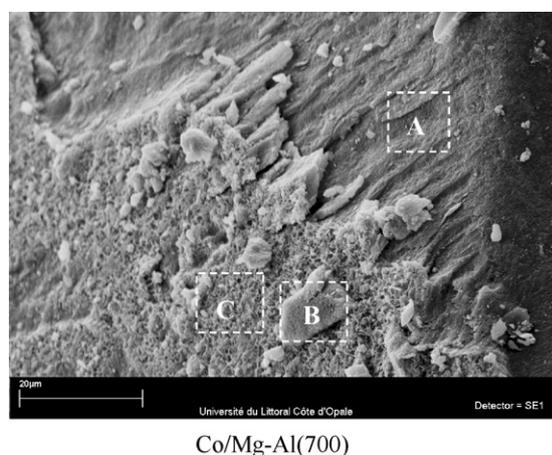


Fig. 6. SEM image of Mg–Al(700).

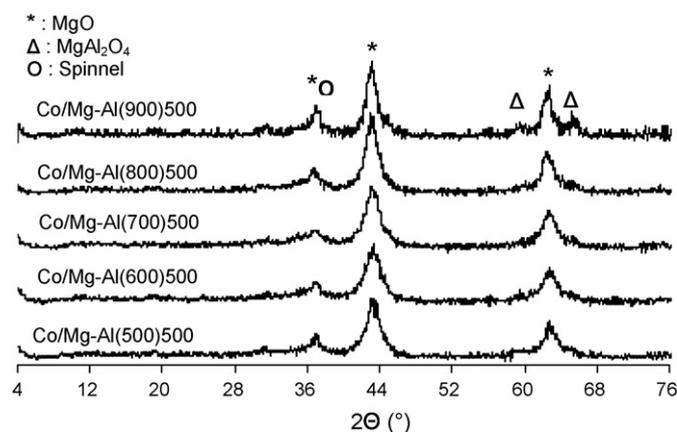


Fig. 7. XRD patterns of Co/Mg–Al( $T$ )500 ( $T = 500, 600, 700, 800$  and  $900^\circ\text{C}$ ) samples. Some patterns were already published in Ref. [24].

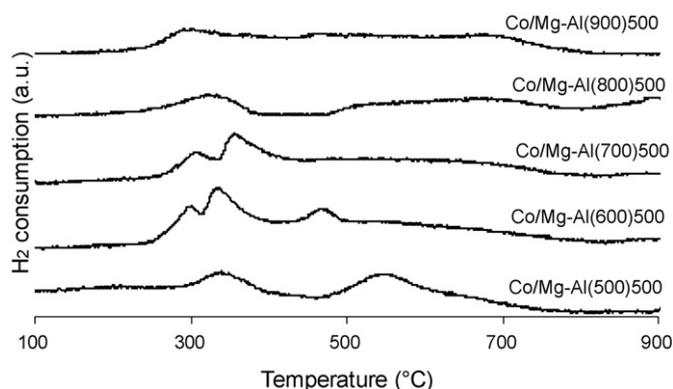


Fig. 8. TPR profiles of cobalt supported on Co/Mg–Al(*T*)500 (*T* = 500, 600, 700, 800, 900 °C). Some TPR profiles were already published in Ref. [24].

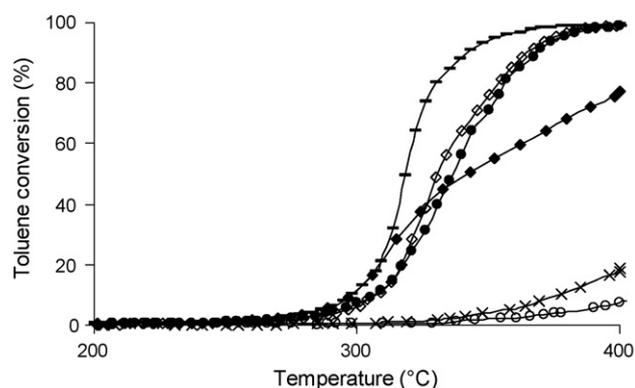


Fig. 9. Toluene conversion versus temperature for the samples: (x) Co/Mg–Al(500)500; (◆) Co/Mg–Al(600)500; (○) Co/Mg–Al(700)500, (■) Co/Mg–Al(800)500; (□) Co/Mg–Al(900)500; (Δ) Mg–Al(700). Some curves were already published in Ref. [24].

An increase of the hydrogen consumptions for peaks at lower temperature correlates with the existence of a higher amount of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  species than that of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

Furthermore, the shift of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  reduction peaks to lower temperature is due to the existence of smaller particles well dispersed without interaction with the support. And the reduction of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  species occurring at higher temperature can be correlated to a spinel phase containing magnesium.

Therefore, reducibility of cobalt species depends on the nature of cobalt oxides and their interaction with the support. The step of the reconstruction is very important, and the degree of Mg and Co exchange influences the nature and the dispersion of the cobalt species on the support and the interaction with Mg and/or Al.

Fig. 9 details the catalytic behaviour of the samples towards toluene oxidation. According to  $T_{50}$  values, the catalytic performance of the used samples can be summarized in the following order:

Co/Mg–Al(700)500 > Co/Mg–Al(800)500 = Co/Mg–Al(900)500 > Co/Mg–Al(600)500 > Co/Mg–Al(500)500 > Mg–Al(700)

These results show that the catalysts are active for toluene oxidation.  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  are the only products detected at 100% of conversion. The conversion of Mg–Al(700) compared to other catalysts presents a weaker activity with 10% of conversion at 400 °C. Thus, the use of cobalt has a beneficial effect on the activity. Moreover, the activity depends on calcination temperature of the support.

For example, a simple comparison between Co/Mg–Al(700)500 and Co/Mg–Al(500)500 samples reflects an interesting activity for

the former (with a complete conversion at 350 °C), and a lesser catalytic activity, possibly the worse, for the latter.

Calcination at 500 °C leads to the formation of cobalt aluminate species knowing that these species are reduced at a higher temperature at about 550 °C [36]. Thus, the differences between the solids activities are related to the nature of cobalt species reduced at low temperature [15]. The catalytic behaviour can be then related to the reducibility of cobalt oxides species: the higher is the reducibility the higher is the catalytic activity. The TPR profiles and the  $\text{H}_2$  consumption of Co/Mg–Al(800)500 and Co/Mg–Al(900)500 samples are similar and reflect the same catalytic activity. Besides, the samples Co/Mg–Al(600)500 and Co/Mg–Al(700)500 present similar hydrogen consumptions and catalytic behaviours at around 300 °C. However, a decrease in activity is noticed for temperatures higher than 300 °C for Co/Mg–Al(600)500. This result could be explained by a possible instability of the solid related to the presence of water during the catalytic test. The calcination at 600 °C is too low to obtain stable MgAlO, the presence of “metahydroxalcite P periclase amorphous” phase (XRD) confirming this result.

#### 4. Conclusion

The study has revealed that, even though calcined at high temperature, a Mg–Al mixed oxides support was partly rebuilt as a layered double hydroxide during the cobalt impregnation. That structural modification of the support is accompanied by a significant decrease in the specific area. Moreover, it has been shown that the calcination temperature of the support influences the reconstruction of the layered structure and, consequently, the interaction between cobalt species and the support. The hydroxalcite regeneration was shown by IR and SEM–EDX analysis. The latter has identified areas of reconstruction rich in cobalt. The calcination at 500 °C of Co/Mg–Al(700) leads to an interesting Co catalyst supported on calcined hydroxalcite with a high specific area and a high potential for toluene deep oxidation. Thus, the reconstruction of the support can generate high quantity of active surface cobalt species. And their activity can be correlated to their high reducibility at low temperature.

#### Acknowledgements

This work is supported by the “Région Nord Pas de Calais”, Interreg IV “Redugaz” project and the European Community (European Regional Development Fund). Dr. Lucie Courcot is also acknowledged for SEM–EDX analysis.

#### References

- [1] K. Everaert, J. Baeyens, J. Hazard. Mater. B 109 (2004) 113.
- [2] A. O'Malley, B.K. Hodnett, Catal. Today 54 (1999) 31.
- [3] G. Centi, J. Mol. Catal. A 173 (2001) 287.
- [4] J.-M. Giraudon, A. Elhachimi, F. Wyrwalski, S. Siffert, A. Aboukaïs, J.-F. Lamonier, G. Leclercq, Appl. Catal. B 75 (2007) 157.
- [5] C. Gennequin, M. Lamalle, R. Cousin, S. Siffert, F. Aïssi, A. Aboukaïs, Catal. Today 122 (2007) 301.
- [6] M. Hosseini, S. Siffert, H.L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, A. Vantomme, M. Roussel, B.-L. Su, Catal. Today 122 (2007) 391.
- [7] S.C. Kim, J. Hazard. Mater. B 91 (2002) 285.
- [8] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Loannides, X. Verykios, J. Catal. 178 (1998) 214.
- [9] C. Gennequin, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukaïs, Top. Catal. 52 (2009) 482.
- [10] J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, Appl. Catal. B: Environ. 51 (2004) 129.
- [11] H.L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, Catal. Today 119 (2007) 317.
- [12] F. Bertinchamps, C. Grégoire, E.M. Gaigneaux, Appl. Catal. B 6 (2006) 1.
- [13] M. Baldi, E. Finocchio, F. Millela, F. Busca, Appl. Catal. B 16 (1998) 43.
- [14] F.G. Duran, B.P. Barbero, L.E. Cadus, C. Rojas, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Appl. Catal. B 92 (2009) 194.
- [15] F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, S. Siffert, L. Gengembre, A. Aboukaïs, Catal. Today 119 (2007) 332.

- [16] P.-O. Larsson, H. Berggren, A. Andersson, O. Augustsson, *Catal. Today* 35 (1997) 137.
- [17] K. Jiratova, P. Cuba, F. Kovanda, L. Hilaire, V. Pitchon, *Catal. Today* 76 (2002) 43.
- [18] I. Dobrosz, K. Jiratova, V. Pitchon, J.M. Rynkowski, *J. Mol. Catal. A* 234 (2005) 187.
- [19] D. Tichit, C. Gérardin, R. Durand, B. Coq, *Top. Catal.* 39 (2006) 89.
- [20] D.P. Debecker, E.M. Gaigneaux, G. Busca, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 3920.
- [21] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [22] J. Sanchez Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J.-P. Besse, *J. Catal.* 189 (2000) 370.
- [23] A. Alejandro, F. Medina, X. Rodriguez, P. Salagre, Y. Cesteros, J.E. Sueiras, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 195.
- [24] A. Vaccari, *Catal. Today* 41 (1998) 53.
- [25] C. Gennequin, R. Cousin, J.-F. Lamonier, S. Siffert, A. Aboukais, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1639.
- [26] F. Millange, R.I. Walton, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1713.
- [27] T. Staminirova, I. Vergilov, G. Kirov, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4153.
- [28] F. Kovanda, K. Jiratova, J. Rymes, D. Kolousek, *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 71.
- [29] W. Yang, Y. Kim, P.K.T. Liu, M. Sahimi, T. Tsotsis, *Chem. Eng.* 57 (2002) 2945.
- [30] T. Staminirova, G. Kirov, *Appl. Clay Sci.* 22 (2003) 295.
- [31] J.T. Kloprogge, R.L. Frost, *Appl. Catal. A: Gen.* 184 (1999) 61.
- [32] J. Preudhomme, P. Tarte, *Spectrochim. Acta* 27A (1971) 1817.
- [33] L. Obalova, K. Jiratova, F. Kovanda, K. Pacultova, Z. Lacny, Z. Mikulova, *Appl. Catal. B: Environ.* 60 (2005) 289.
- [34] K. Takehira, T. Shishido, D. Shoro, K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takaki, *Appl. Catal. A* 279 (2005) 41.
- [35] Z.P. Xu, H.C. Zeng, *J. Mater. Chem.* 8 (11) (1998) 2499.
- [36] P. Arnould, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 93 (1985) 38.
- [37] Y.-J. Lin, D.-Q. Li, D.G. Evans, X. Duan, *Polym. Degrad. Stab.* 88 (2005) 296.

## Titanium oxide nanotubes as supports of Au or Pd nano-sized catalysts for total oxidation of VOCs

Haingomalala Lucette Tidahy<sup>a</sup>, Tarek Barakat<sup>a</sup>, Renaud Cousin<sup>a</sup>, Cédric Gennequin<sup>a</sup>, Vasko Idakiev<sup>b</sup>, Tatyana Tabakova<sup>b</sup>, Zhong-Yong Yuan<sup>c</sup>, Bao-Lian Su<sup>d</sup>, Stéphane Siffert<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Univ Lille Nord de France, ULCO, UCEIV, 145 avenue Maurice Schumann 59140 Dunkerque, France. \*siffert@univ-littoral.fr

<sup>b</sup>Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

<sup>c</sup>Institute of New Catalytic Materials Science, Nankai University, Tianjin 300071, China

<sup>d</sup>Laboratory of Inorganic Materials Chemistry, University of Namur (FUNDP) 5000 Namur, Belgium

### Abstract

Titanium oxide nanotubes (TNTs) have been synthesized via laboratory-made TiO<sub>2</sub> A and commercial TiO<sub>2</sub> P25. 1.5wt% gold or palladium were deposited on TNTA and TNTP25 supports and the catalytic activity was evaluated in propene, methyl ethyl ketone (MEK) and toluene total oxidation. The catalytic properties of supported TNT were correlated with the structural peculiarity and the nature of the TNT, but also with the nature of the noble metal and the kind of the VOC.

**Keywords:** titanium oxide nanotubes; gold; palladium; VOCs oxidation

### 1. Introduction

Volatile Organic Compounds (VOCs) are hazardous to human health and the environment. The deep catalytic oxidation of these pollutants to carbon dioxide and water is identified as one of the most efficient ways to destroy VOCs at low concentrations. In this paper, we report a study on the oxidation of propene, methyl ethyl ketone (MEK) and toluene in air over catalysts supported on TNTs. Those VOCs are commonly used as solvent in chemical industries and are then often found in industrial exhausts. Palladium catalysts are well known for high activity in oxidation reactions [1-4]. Moreover in the last decade gold catalysts show rapidly a large interest because it is possible to prepare gold nanoparticles deposited on metal oxide supports which exhibit high catalytic activity towards oxidation reactions [5-7]. Furthermore, it is found that the support plays an important role to obtain highly dispersed noble metal particles and catalysts with high performance. Various metal oxides including TiO<sub>2</sub> are investigated as gold and/or palladium supports in VOCs complete oxidation [1,6-8]. The potential of using the TNT materials as supports should be an interesting choice. The main goal of this work is then to study the oxidation of some different VOCs over gold or palladium catalysts supported on TNTs.

### 2. Experimental

#### 2.1. Synthesis of TiO<sub>x</sub> nanotubes and catalysts preparation

Titanium oxide nanotubes TNTA and TNTP25 are synthesized using a laboratory made and a commercial titania (TiO<sub>2</sub> A and TiO<sub>2</sub> P25). The preparations of materials are processed by the method described elsewhere [9]. After calcination of nanotubes in air at 400°C, gold or palladium are loaded. Gold is deposited on nanotubes by deposition-precipitation method, the preparation is the same as described in the previous paper [9].

Pd supported by TNTA and TNTP25 are prepared by aqueous impregnating method using palladium nitrate ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). The impregnated powders are dried at  $100^\circ\text{C}$  overnight. The catalysts are then denoted ATNTA, Pd/TNTA, ATNTP25 and Pd/TNTP25 with 1.5wt% Au and Pd contents after calcination in air at  $400^\circ\text{C}$  for 4 h.

### 2.2. Sample characterization

The structures of catalysts are analyzed by powder X-ray diffraction (XRD) technique at room temperature with a D8 Bruker diffractometer using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation. The specific surface areas of solids are determined by the BET method using a Quantasorb Junior apparatus, and the gas adsorbed at  $-196^\circ\text{C}$  is pure nitrogen.

### 2.3. Catalytic activity measurement

The activity of the catalysts (100 mg) is measured in a continuous flow system on a fixed bed reactor at atmospheric pressure. Before each test, the catalyst is reactivated in flowing air ( $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ) at  $400^\circ\text{C}$  for 4 hours. The flow of the reactant gases ( $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  with 1000 ppm of toluene or MEK or propene in air) is adjusted by a Calibrage apparatus and mass flow controllers. The feed and the reactor outflow gases are analyzed on line by a Varian CP4900  $\mu\text{GC}$ . The volume hourly space velocity (VHSV), calculated at ambient temperature and atmospheric pressure, is  $60\,000 \text{ h}^{-1}$ .

## 3. Results and discussion

Table 1 BET specific area of calcined catalysts and  $T_{50}$  value

Catalyst	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$T_{50}$ ( $^\circ\text{C}$ )		
		Propene	MEK	Toluene
ATNTA	132	332	310	395
ATNTP25	213	326	283	356
Pd/TNTA	117	186	256	261
Pd/TNTP25	165	192	251	255

Previous results [9] using TEM show that titania as prepared possesses a large quantity of tubular materials with nearly uniform diameters (around 8-10 nm) and calcination treatment does not change the shape of titania nanotubes. Fig. 1 shows the X-ray powder diffraction patterns of calcined samples. All catalysts show some broadened diffraction peaks due to the nanometer size of the tube and the bending of some atom planes of the tubes [9].

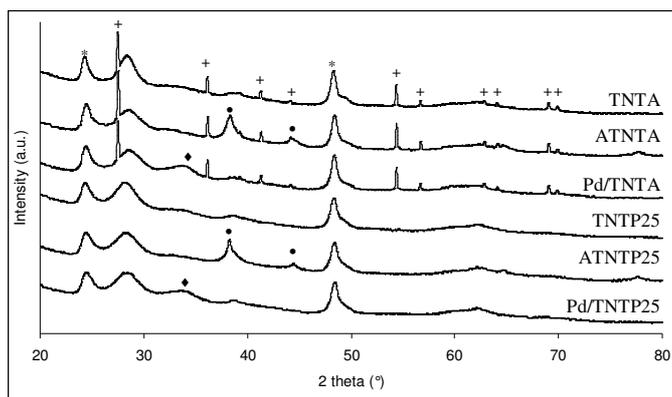


Fig. 1. XRD patterns of calcined samples: (+) rutile; (\*) anatase; (●) Au; (◆) PdO

Furthermore TNTP25 samples show anatase phase of titania and samples based on TNTA show a mixture of anatase and rutile phases (JCPDS 21-1272 and 21-1276) with higher proportion of rutile. The higher crystallization of TNTA after the calcination can explain the low surface area of the sample (Table 1). There are no significant differences in the XRD patterns of the samples after deposition of gold (ATNTA and ATNTP25) or palladium (Pd/TNTA and Pd/TNTP25) by comparison with titania. Gold catalysts show typical lines of Au at  $2\theta = 38.2^\circ$  (JCPDS 04-0784) and palladium catalysts present a broad band attributed to PdO phase (JCPDS 41-1107).

The ignition curves for propene, MEK and toluene total oxidation over gold and palladium catalysts are shown in Figs. 2 (A, B, C). For propene oxidation the observed products are only carbon dioxide and water, indicating complete combustion occurring during the reaction. However it is found that toluene and MEK oxidations to  $\text{CO}_2$  are accompanied with formation of by products, like benzene during toluene oxidation and partially oxidized products during MEK oxidation, mainly acetaldehyde but also methyl vinyl ketone. According to several authors acid base character of the catalyst plays an important role in the oxidation of MEK. Acid catalysts facilitate oxidative scission reaction giving C2 by-products, principally acetaldehyde and basic catalysts lead to the formation of by-products with C4 hydrocarbons like methyl vinyl ketone [3,10]. By-products are observed only at temperatures where the conversion of the VOC is still incomplete. The activity for both propene, MEK and toluene oxidation given by  $T_{50}$  value (Table 1) follows the same order  $\text{Pd/TNTP25} \geq \text{Pd/TNTA} > \text{ATNTP25} > \text{ATNTA}$ . This clearly shows that Pd catalysts are more active than gold catalysts. The highest activity of palladium based catalysts can be related to the easiest accessibility and reducibility of palladium particles (PdO) [1], which are probably outer the surface. However gold particles (Au) are more difficult to access and in our case some of them are inserted into the tube hollows [9]. The nature of the support plays also a key role in the reaction thus catalysts prepared on TNTP25 give higher performance than catalysts prepared on TNTA. This result can be related to the high surface area of TNTP25 (Table 1), leading to well dispersed palladium and gold particles. The trend for the rate of oxidation of VOCs over palladium catalysts is propene > MEK > toluene: the more the molecule is small the more it is easier to oxidize. Whereas with gold catalysts, the trend appears to be different: MEK > propene > toluene. The reactivity of oxygenated molecules seems to be more important with the gold catalysts and VOC oxidation is governed by the polarity of VOC molecule. Minico et al. [11] attributed this behaviour to the ability of highly dispersed gold to activate the oxygen in which oxygenated VOC was strongly adsorbed. Consequently alcohols and ketones showed higher reactivity than aromatics during reactions investigated on Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples [11]. It can be deduced that oxidation mechanisms over palladium and gold catalysts are quite different.

#### 4. Conclusion

Propene, MEK and toluene total oxidation are studied with palladium or gold based catalysts (1.5wt%) supported on titanium oxide nanotubes (TNTA and TNTP25) with high surface areas. Palladium catalysts are more active than gold catalysts. The trend for the rate of oxidation of VOCs over palladium catalysts is propene > MEK > toluene: the more the molecule is small the more it is easier to oxidize. Whereas with gold catalysts, MEK is easier to oxidize, the reactivity of oxygenated molecules seems to be more important with the gold catalysts. The nature of the support plays also a key role in the

reaction, thus catalysts prepared on TNTP25 give higher performance than catalysts prepared on TNTA.

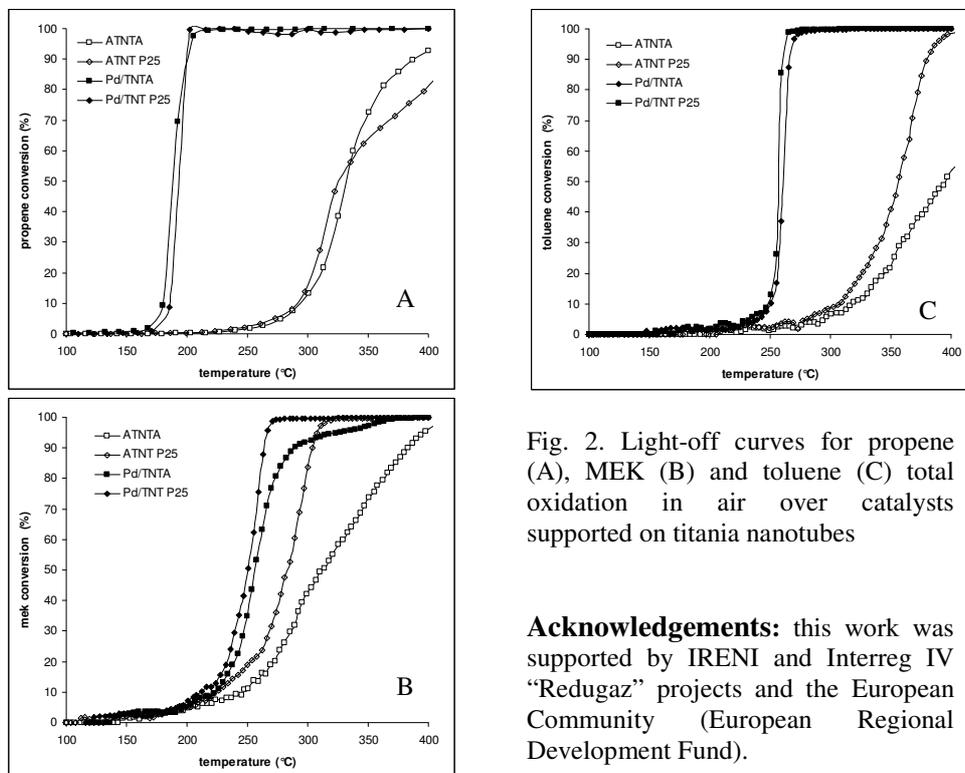


Fig. 2. Light-off curves for propene (A), MEK (B) and toluene (C) total oxidation in air over catalysts supported on titania nanotubes

**Acknowledgements:** this work was supported by IRENI and Interreg IV “Redugaz” projects and the European Community (European Regional Development Fund).

## References

- [1] H.L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, Z.-Y. Yuan, A. Vantomme, B.-L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, T.B. N’Guyen, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal. A* 310 (2006) 61
- [2] H.L. Tidahy, M. Hosseini, S. Siffert, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, *Catal. Today* 137 (2008) 335
- [3] G. Arzamendi, V.A. de la Peña O’Shea, M.C. Álvarez-Galván, J.L.G. Fierro, P.L. Arias, L.M. Gandía, *J. Catal.* 261 (2009) 50
- [4] M. Paulis, L.M. Gandía, A. Gil, J. Sambeth, J.A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal. B* 26 (2000) 37
- [5] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Appl. Catal. A* 267 (2004) 191
- [6] M. Hosseini, S. Siffert, H. L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, A. Vantomme, B.-L. Su, *Catal. Today* 122 (2007) 391
- [7] C. Gennequin, M. Lamalle, R. Cousin, S. Siffert, F. Aïssi, A. Aboukaïs, *Catal. Today* 122 (2007) 301
- [8] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J.L. Blin, L. Gigot, B.L. Su, *Appl. Catal. A* 243 (2003) 25
- [9] V. Idakiev, Z.-Y. Yuan, T. Tabakova, B.-L. Su, *Appl. Catal. A* 281 (2005) 149
- [10] Y. Takita, K. Inokuchi, O. Kobayashi, F. Hori, N. Yamazoe, T. Seiyama, *J. Catal.* 90 (1984) 232
- [11] S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 245

## Influence of shaping on Pd and Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts in total oxidation of VOCs

Tarek Barakat<sup>1,2</sup>, Gauthier Finne<sup>4</sup>, Manuel Franco<sup>1,3</sup>, Renaud Cousin<sup>1,2</sup>,  
Jean-Marc Giraudon<sup>1,3</sup>, Jean-François Lamonier<sup>1,3</sup>, Diane Thomas<sup>4</sup>,  
André Decroly<sup>4</sup>, Guy DeWeireld<sup>4</sup>, and Stéphane Siffert<sup>1,2,a,\*</sup>

<sup>1</sup>Université Lille Nord de France, 59000 Lille, France

<sup>2</sup>Université du Littoral Côte d'Opale, Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) E.A. 4492, 145, avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

<sup>3</sup>Unité de Catalyse et de Chimie du Solide UMR 8181, USTL, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

<sup>4</sup>Laboratoire de Thermodynamique, Université de Mons, 31 boulevard Dolez, 7000 Mons, Belgium

<sup>a</sup>Stéphane.Siffert@univ-littoral.fr

**Keywords:** Shaped titania, VOCs oxidation, noble metal based catalysts.

**Abstract.** The catalytic performance of a commercial TiO<sub>2</sub> was investigated towards the total oxidation of toluene. A variety of two titania supports was used in this work, shaped (pellets) and non-shaped (powder) materials. 0.5wt% Pd or Pt were impregnated onto both types of titania supports using the wet impregnation method. A decrease in the surface area of the obtained catalysts was noticed after the catalytic test, although it was still much higher than that of classical titania supports. The catalysts were tested in the total oxidation of toluene, and a major decrease in activity was noticed for Pt impregnated “shaped” supports.

### Introduction

Volatile Organic Compounds (VOCs) are recognized as major contributors to air pollution, either directly through their toxic nature, or indirectly as ozone and smog precursors. In the past two decades, many international, European and national environmental legislations have been put to action in order to limit VOCs emissions through different abatement techniques. The catalytic oxidation of VOCs is a promising method in accomplishing this objective [1]. There are two types of catalysts for the oxidation of VOCs: supported noble metals and metal oxide based catalysts. Supported noble metals (Pd, Pt) are commonly used in the oxidation reaction due to their higher activity, compared to that of metal oxides [2]. These metals, especially palladium and platinum, offered the highest activity in the total oxidation of toluene [3-5]. However, it was found that the support's nature also influences the catalyst's performance [6-9]. Many studies revealed that porous oxide materials are considered to be the most effective ones in this type of reaction, due to the high oxygen content of the support as well as its porosity [8,10,11]. It was proved that a more diverse porosity means a better dispersion of the noble metal on the support's surface, meaning a better activity of the obtained catalyst. Titanium oxide is one of these materials; many studies put forth the use of a hierarchically structured titania and mixed titania based oxide supports in the total oxidation of VOCs. Even though this support is fully crystallized, it illustrates a high surface area and a low T<sub>50</sub> (temperature at 50% conversion of the VOC).

In this work, we investigated the activity of two types of titania supports: powder and shaped titania. The catalytic performance was also evaluated after deposition of palladium and platinum onto both supports, in the total oxidation of VOCs. Toluene was chosen as a probe molecule because (i) alkenes and aromatics are present in industrial and automobile exhaust gases and (ii) because of their photochemical ozone creation potential (POCP) [8].

### Experimental

TiO<sub>2</sub> supports were provided by Alfa Aesar, and were shaped into pellets at the University of Mons (UMONS), Belgium. 0.5wt% Pd or Pt were impregnated onto these supports using the wet impregnation method. The obtained catalysts were dried for 24 hours and then calcined at 400°C for

4 hours under an air flow of 2 L.h<sup>-1</sup> and at a rate of 1°C.min<sup>-1</sup>. In the text, TiO<sub>2</sub> supports will be referred to as Ti(pe) for shaped titania and Ti(po) for powder titania. Noble metal impregnated titania supports will be referred to as Pd/Ti(pe), Pd/Ti(po), Pt/Ti(pe) and Pt/Ti(po).

The samples were characterized by thermal analysis, specific area analysis, X-ray diffraction (XRD) and H<sub>2</sub> temperature programmed reduction (TPR).

The structures of the solids were analyzed by powder XRD technique at room temperature with a Bruker diffractometer using Cu K $\alpha$  radiation scanning 2 $\theta$  angles ranging from 10 to 80°.

TPR experiments were carried out in an Altamira AMI-200 apparatus. The TPR profiles were obtained by passing a 5% H<sub>2</sub>/Ar flow (30 mL.min<sup>-1</sup>) through the calcined sample (about 100 mg). The temperature was increased from 40 to 800°C at a rate of 5°C.min<sup>-1</sup>. The hydrogen concentration in the effluent was continuously monitored by a thermo conductivity detector (TCD).

The specific areas of solids were determined by BET method using a Quantasorb Junior apparatus and the gas adsorbed at 196°C is pure nitrogen.

The oxidation of toluene was carried out in a conventional fixed bed microreactor and studied between 25 and 400°C (1°C.min<sup>-1</sup>). Before the catalytic test, the solid (100 mg) was calcined under a flow of air (2 L.h<sup>-1</sup>) at 400°C (1°C.min<sup>-1</sup>) and reduced under hydrogen flow (2 L.h<sup>-1</sup>) at 200°C (1°C.min<sup>-1</sup>).

## Results and Discussion

In this work, we mainly focused on studying the catalytic activity of the Pd / Pt impregnated commercial TiO<sub>2</sub> under both its forms (shaped and non-shaped) in the total oxidation of toluene. The obtained results are briefly shown in table 1. Pt/Ti(po) offers the highest surface area value compared to the other catalysts. A mild decrease in the surface area values is noted for all samples after the total oxidation of toluene. This decrease can be related to the deposition of byproducts formed during the catalytic reaction. Hosseini et al. [8] proved the existence of the coke deposition phenomenon onto macro-mesoporous TiO<sub>2</sub> based catalysts, even after enhancing the catalysts' performance by impregnating two noble metals onto it. XRD patterns of these catalysts (Fig. 1) reveal the presence of a predominant anatase phase with a major rutile phase for shaped supports and a lesser one for non-shaped supports. Moreover, a special peak at about 2 $\theta$ =23° was detected in shaped titania supports. It is correlated to "bentonite", a clay used as a binder in the synthesis of shaped solids. It is important to note that XRD patterns for each pair of samples were done in a different lab with different detectors and resolution parameters. After characterizing the catalysts' morphologies, their activity was investigated in the oxidation of aromatic VOCs as to determine which one is the best performing catalyst.

Table 1: Specific surface areas, T<sub>50</sub> in toluene oxidation and H<sub>2</sub>-TPR consumption for noble metal based titania.

Sample	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]		T <sub>50</sub> [°C]	H <sub>2</sub> consumption [μmol.g <sup>-1</sup> ]	
	Before test	After test		Noble metal	Support
<b>Pd/Ti(po)</b>	138	134	240	-	431
<b>Pd/Ti(pe)</b>	134	129	230	-	192
<b>Pt/Ti(po)</b>	151	130	195	46	832
<b>Pt/Ti(pe)</b>	141	122	221	37	135

The performance of the prepared catalysts was investigated in the total oxidation of toluene. Although the shaped and non-shaped titania supports came from the same product provided by Alpha Aesar, a great difference in the order of activity of these catalysts was noticed. Moreover, after the impregnation of palladium or platinum, these materials presented an inverse order of activity compared to that of the supports (Fig. 2). The order of activity, according to the T<sub>50</sub> values, is the following Pt/Ti(po) > Pt/Ti(pe) > Pd/Ti(pe) > Pd/Ti(po) > Ti(po) > Ti(pe), with Pt/Ti(po) illustrating the lowest T<sub>50</sub> at around 195°C. So after the impregnation of titania supports with noble

metals, two major changes have occurred (i) shaped supports became more active than non-shaped ones and (ii) a total selectivity for CO<sub>2</sub> has been achieved (especially for non-shaped materials), knowing that CO is one of the formed byproducts. In addition to that, and from a quantitative point of view, the same weight percentage of Pt and Pd was impregnated onto the supports. Knowing that the molar mass of Pt is twice as that of Pd, it is obvious that the quantity of Pt is half the one for Pd which means that Pt based catalysts are more active than Pd based ones. On the other hand, shaping the support renders it more active when it is impregnated with Pd, whereas for Pt impregnated supports, shaping reduces the activity of the catalyst.

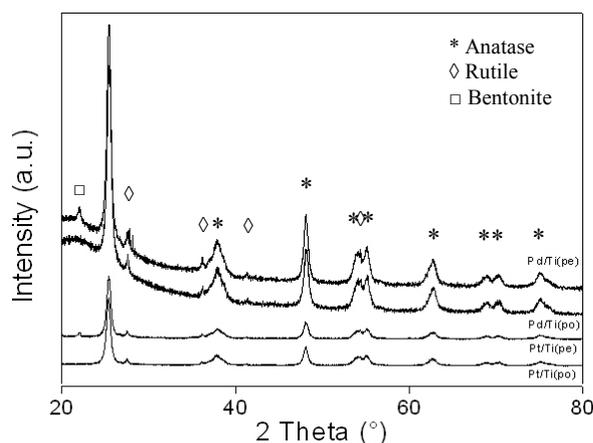


Fig. 1: XRD patterns of shaped and non-shaped titania supports impregnated with noble metals

In order to clearly understand the evolution of the catalytic performance, the catalysts were investigated in TPR, as to study their reducibility in the oxidation of VOCs. The experiment was conducted on Pd and Pt based catalysts, because of the narrow differences in their activity towards toluene oxidation (Fig. 3). In previous works, Tidahy et al. [4] studied the reducibility of palladium impregnated catalysts in sub-ambient TPR. They revealed that the reduction of PdO particles occurs at very low temperatures, around -10°C. They also stated that the existence of a negative peak illustrates a hydrogen desorption onto palladium particles and affirms the total reduction of PdO particles to metallic Pd particles. In this work, the starting temperature of the TPR experiment was 28°C, so the profiles of Pd/Ti catalysts in figure 3 only show the reduction of the support (TiO<sub>2</sub>). As said earlier, the negative peak observed in figure 3 at around 70°C affirms that the reduction of PdO particles has already occurred. Whereas for platinum based catalysts, two peaks are clearly visible at temperatures lower than 200°C marking the reduction of PtO particles into metallic Pt. Since the difference between both peaks is very low, the first peak can be correlated to the reduction of small PtO particles, whereas the second one refers to the reduction of greater particle sizes. As for the H<sub>2</sub> consumption during the experiment, it is noticeable that a higher quantity of H<sub>2</sub> is consumed by the platinum based non-shaped catalyst. This means that

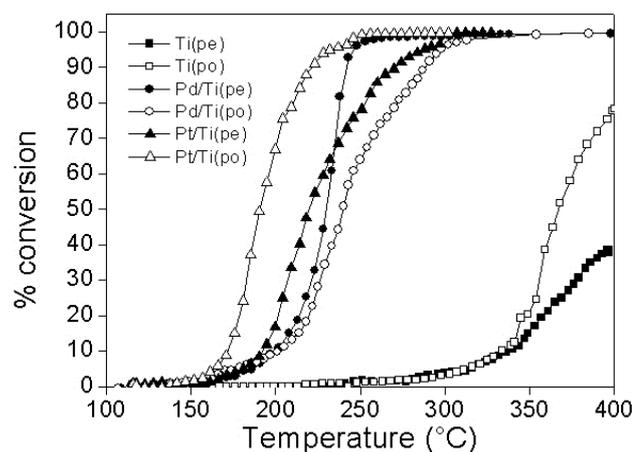


Fig. 2: Total oxidation of toluene over Pt or Pd/TiO<sub>2</sub> supported catalysts

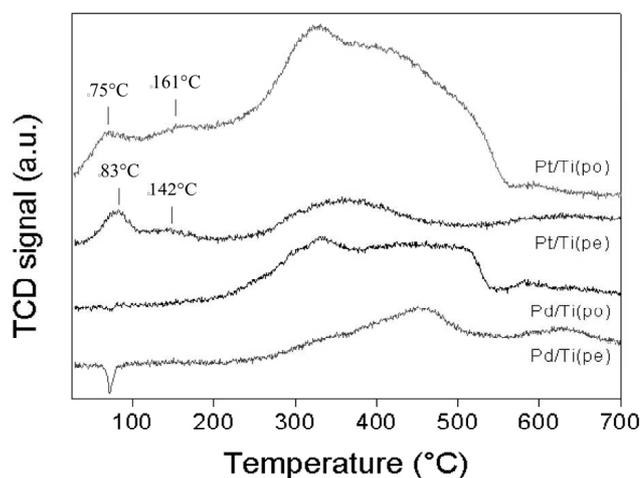


Fig. 3: H<sub>2</sub>-TPR profiles of shaped and non-shaped titania supports impregnated with noble metals

As said earlier, the negative peak observed in figure 3 at around 70°C affirms that the reduction of PdO particles has already occurred. Whereas for platinum based catalysts, two peaks are clearly visible at temperatures lower than 200°C marking the reduction of PtO particles into metallic Pt. Since the difference between both peaks is very low, the first peak can be correlated to the reduction of small PtO particles, whereas the second one refers to the reduction of greater particle sizes. As for the H<sub>2</sub> consumption during the experiment, it is noticeable that a higher quantity of H<sub>2</sub> is consumed by the platinum based non-shaped catalyst. This means that

Pt/Ti(po) contains a higher quantity of reducible platinum particles thus explaining the higher activity of this catalyst. The signals starting at around 300°C correspond to the reduction of the support. Large signals such as the ones for Pd/Ti(po) and Pt/Ti(po) are correlated with a higher consumed quantity of H<sub>2</sub>. This means that these supports are more easily reduced than the others, revealing that shaped catalysts illustrate a higher stability towards a reductive process. On the other hand, the catalytic activity of shaped titania towards toluene oxidation is either approximately the same as powder titania (Pd/Ti) or slightly lower (Pt/Ti). This is either due to the higher reducible character of Pt and/or a better dispersion of these particles compared to that of Pd particles. Nevertheless, since our main objective was to test the catalysts efficiency in industrial uses, the high stability towards a reduction process noted for shaped TiO<sub>2</sub> supports is considered to be very promising. In fact, this stability means that this catalyst might have a longer lifespan, an important argument in terms of sustainability in the usage of such catalysts in industrial applications.

### Conclusion

Shaped and non-shaped titania supports were impregnated with 0.5%wt palladium or platinum and then investigated in the total oxidation of toluene. XRD patterns show that both supports are well crystallized after thermal treatment at 400°C under air, with a predominant anatase phase. They also detect the presence of the binder used in the shaping of TiO<sub>2</sub> pellets, as well as the existence of a greater rutile phase in shaped supports. Pt/Ti(po) proved to be the most active catalyst in the oxidation of toluene with a T<sub>50</sub> of 195°C. This test also revealed that shaping titania has a negative effect on the activity of the Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts, whereas it presents an interesting effect on the activity of Pd/TiO<sub>2</sub>. TPR results confirmed the presence of a greater reducible quantity of platinum onto non-shaped supports than on shaped ones. Moreover, it seems that shaped titania is more stable towards a reduction process than non-shaped TiO<sub>2</sub>. This means that this catalyst might have a longer lifespan, which is an important point for future industrial application.

### Acknowledgments

The authors thank IRENI and the European Union through an Interreg IVa REDUGAZ France-Wallonie-Flandre project for financial support.

### References

- [1] J.J. Spivey, J.B. Butt, *Catal. Today* 11 (1992) 465-500.
- [2] H. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J. Lamonier, A. Aboukaïs, *Catal. Today* 119 (2007) 317-320.
- [3] J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J. Órfão, J. Figueiredo, *Appl. Catal. B* 57 (2005) 117-123.
- [4] H. Tidahy, S. Siffert, J. Lamonier, E. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, Z. Yuan, A. Vantomme, B. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, T. N'Guyen, J. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal. A* 310 (2006) 61-69.
- [5] J. Giraudon, T. Nguyen, G. Leclercq, S. Siffert, J. Lamonier, A. Aboukaïs, A. Vantomme, B. Su, *Catal. Today* 137 (2008) 379-384.
- [6] H. Tidahy, S. Siffert, J. Lamonier, E. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, Z. Yuan, A. Vantomme, B. Su, X. Canet, G. Deweireld, M. Frère, *Stud. Surf. Sci. Catal. Volume 160* (2007) 201-208.
- [7] H. Tidahy, S. Siffert, J. Lamonier, E. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, B. Su, X. Canet, G. Deweireld, M. Frère, J. Giraudon, G. Leclercq, *Stud. Surf. Sci. Catal. Volume 160* (2007) 209-216.
- [8] M. Hosseini, S. Siffert, H. Tidahy, R. Cousin, J. Lamonier, A. Aboukaïs, A. Vantomme, M. Roussel, B. Su, *Catal. Today* 122 (2007) 391-396.
- [9] M. Hosseini, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukaïs, Z. Hadj-Sadok, B. Su, *C. R. Chim.* 12 (2009) 654-659.
- [10] H.L. Tidahy, T. Barakat, R. Cousin, C. Gennequin, V. Idakiev, T. Tabakova, Z. Yuan, B. Su, S. Siffert, *Stud. Surf. Sci. Catal. Volume 175* (2010) 743-746.
- [11] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J.L. Blin, L. Gigot, B. Su, *Appl. Catal. A* 243 (2003) 25-39.

## **Advances in Innovative Materials and Applications**

10.4028/www.scientific.net/AMR.324

## **Influence of Shaping on Pd and Pt/TiO<sub>2</sub> Catalysts in Total Oxidation of VOCs**

10.4028/www.scientific.net/AMR.324.162

# Noble-Metal-Based Catalysts Supported on Zeolites and Macro-Mesoporous Metal Oxide Supports for the Total Oxidation of Volatile Organic Compounds

Tarek Barakat,<sup>[a, b]</sup> Joanna C. Rooke,<sup>[c]</sup> Haingomalala Lucette Tidahy,<sup>[a, b]</sup> Mahsa Hosseini,<sup>[a, b]</sup> Renaud Cousin,<sup>[a, b]</sup> Jean-François Lamonier,<sup>[b, d]</sup> Jean-Marc Giraudon,<sup>[b, d]</sup> Guy De Weireld,<sup>[e]</sup> Bao-Lian Su,<sup>\*[c]</sup> and Stéphane Siffert<sup>\*[a, b]</sup>

The use of porous materials to eliminate volatile organic compounds (VOCs) has proven very effective towards achieving sustainability and environmental protection goals. The activity of zeolites and macro-mesoporous metal-oxide supports in the total oxidation of VOCs has been investigated, with and without noble-metal deposition, to develop highly active catalyst systems where the formation of by-products was minimal. The first catalysts employed were zeolites, which offered a good activity in the oxidation of VOCs, but were rapidly deactivated by coke deposition. The effects of the acido-basicity and ionic exchange of these zeolites showed that a higher basicity was related to exchanged ions with lower electronegativities,

resulting in better catalytic performances in the elimination of VOCs. Following on from this work, noble metals were deposited onto macro-mesoporous metal-oxide supports to form mono and bimetallic catalysts. These were then tested in the oxidation of toluene to study their catalytic performance and their deactivation process. PdAu/TiO<sub>2</sub> and PdAu/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>80/20 catalysts demonstrated the best activity and life span in the oxidation of toluene and propene and offered the lowest temperatures for a 50% conversion of VOCs and the lowest coke content after catalytic testing. Different characterization techniques were employed to explain the changes occurring in catalyst structure during the oxidation of toluene and propene.

## 1. Introduction

One of the major concerns of the modern world is the increase in atmospheric pollution arising from anthropogenic activities. Many studies have been conducted to develop efficient remediation technologies, which can limit the emissions of toxic fumes and gases, such as volatile organic compounds (VOCs), from industrial processes by degrading pollutants into more benign compounds.<sup>[1]</sup> Thermal oxidation is often the principle technique used in the elimination of VOCs. However, this method has many drawbacks, chiefly the release of dioxins and furans, which are extremely toxic by-products. Different types of filters have been tested for the elimination of such compounds, yet they do not provide 100% effectiveness. Hence new, cleaner, and environmentally friendly elimination methods are desirable for a more sustainable development. The main criterion is to eliminate pollutants without creating further toxic by-products. As catalysts can accelerate this process by speeding up the transformation/degradation (increasing conversion rate) or by altering the kinetics and thus allowing different reaction pathways previously unfavorable, catalysis has become one of the most researched themes in elimination strategies, with the aim of improving the durability and efficiency of catalytic systems and developing sustainable chemical processes.<sup>[2,3]</sup> In this Minireview, recent work in the development of high-performance catalysts, able to oxidize VOCs, with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as the only reaction products, is summarized. Knowing that it is impossible to study the oxidation of every single VOC, probe molecules have to be chosen. Pro-

pane and toluene oxidation were thus selected as representatives of alkenes and aromatics, respectively.<sup>[4–10]</sup> These products are toxic and carcinogenic gases that induce the formation of ozone in the lower layers of the atmosphere (troposphere). They are mainly released by automobile exhaust pipes and industrial chimneys.

[a] T. Barakat, Dr. H. L. Tidahy, Dr. M. Hosseini, Dr. R. Cousin, Prof. S. Siffert  
Université du Littoral Côte d'Opale, Unité de chimie environnementale  
et interactions sur le vivant (UCEIV). A. 4492  
145 Avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque (France)  
Fax: (+33) 3 28 65 82 39  
E-mail: siffert@univ-littoral.fr

[b] T. Barakat, Dr. H. L. Tidahy, Dr. M. Hosseini, Dr. R. Cousin,  
Prof. J.-F. Lamonier, Dr. J.-M. Giraudon, Prof. S. Siffert  
Université Lille Nord de France  
1bis rue Georges Lefèvre, 59044 Lille (France)

[c] Dr. J. C. Rooke, Prof. B.-L. Su  
Laboratory of Inorganic Materials Chemistry  
University of Namur (FUNDP)  
61 Rue de Bruxelles, 5000 Namur (Belgium)  
Fax: (+32) 81 72 45 31  
E-mail: bao-lian.su@fundp.ac.be

[d] Prof. J.-F. Lamonier, Dr. J.-M. Giraudon  
Université Lille 1, Unité de Catalyse et Chimie du Solide  
UMR CNRS 8181, 59625 Villeneuve d'Ascq (France)

[e] Prof. G. De Weireld  
Université de Mons, Laboratoire de Thermodynamique  
31 Boulevard Dolez, 7000 Mons (Belgium)

There are two types of catalysts for VOC oxidation: supported noble metals and metal-oxide-based catalysts. Supported noble metals (Pd, Pt, Au) are commonly used in oxidation reactions owing to their higher activities compared to those of metal oxides.<sup>[9]</sup> Ideally, the noble metal should be supported on active high-surface-area solids, which contribute to the performance of the catalytic system and minimize the amount of expensive noble metals required. Therefore, porous materials are often chosen as these high-performance supports owing to their large surface areas. In this paper, two categories of catalytic supports, zeolites and hierarchically structured porous metal oxides, have been analyzed, and their catalytic activity for the oxidation of VOCs has been compared.

Conventional zeolites, microporous materials commonly used in catalysis, have pore diameters, which are often too narrow for the structure to remain stable under an ongoing flow of reactants. Micropores are known to lead to increased coke formation, which poisons the catalyst. Classic metal oxides are often non-porous and thus have low active surface areas on which noble metal nanoparticles can be supported. Hence, hierarchically structured zeolites and metal oxides have recently been implemented on account of their multimodal porosities and modifiable pore sizes, as well as their capacity to withstand the effects of oxidation reactions at high temperatures.

In this Minireview, progress in the total oxidation of VOCs through the use of porous materials will be reviewed. Principally, the Minireview will be divided into two parts. The first section deals with the use of zeolites as catalytic supports, and the second section is concerned with the use of hierarchical porous metal oxides. In both cases, the emphasis will be on synthetic methods as well as giving an overview of the performances of such catalytic systems in the elimination of VOCs.

## 2. Zeolites for the Catalytic Oxidation of VOCs

Zeolites are crystalline aluminosilicate-based microporous minerals known for their high surface area, acid–base properties, and adsorption capacity, as well as other properties, such as reproducible synthesis and thermal stability. The Si/Al ratio of the zeolite can vary, resulting in a general molecular formula of  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$  ( $x, y = [2;10]$ ,  $z = [2;7]$  and  $n$  is the valency of M), in which M refers to an exchangeable cation, that is, an ionic metal (alkaline, alkaline earth metal, or transition metal), ammonium, or a proton. M is considered to be the atom responsible for the adjustable Brønsted and Lewis acid–base properties of zeolites.

Zeolites have been meticulously analyzed in literature by researchers, such as Breck,<sup>[11]</sup> Rabo,<sup>[12]</sup> Jacobs,<sup>[13]</sup> and Guisnet and Gilson.<sup>[14]</sup> This Minireview is mainly centered on the catalytic activity of zeolites in VOC oxidation.

One of the first studies into the catalytic activity of zeolites was conducted in 1971 by Mochida et al.<sup>[15]</sup> They investigated the activity of zeolites ion-exchanged with 12 types of transition metals for the partial oxidation of olefins and found that Pd- and Pt-exchanged zeolites provided the best catalytic activities. In 1997, Becker and Förster studied the total oxidation

of toluene, benzene, and xylene over ion-exchanged Y-type zeolites.<sup>[16–18]</sup> They discovered that PdY zeolites offered the best performance in the oxidation of these three VOCs, with H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> as the only products of this reaction. They also discussed the negative effect of water on the conversion ratio at low temperatures, as water is known to partially deactivate zeolites. Guisnet et al. investigated the oxidation of xylene over a Pd/HFAU zeolite with a Si/Al ratio of 17, between 150 and 320 °C and at different values of time-on-stream (TOS).<sup>[19]</sup> The observed formation of coke in the pores of the zeolite at low temperatures had a maximum amount of formation at 230 °C. Total conversion of xylene into CO<sub>2</sub> was achieved at 290 °C and at TOS > 30 min. They also determined the chemical composition of the coke at TOS = 60 min and at different reaction temperatures and how to prevent the deactivation of acid zeolites by coke deposition.<sup>[20]</sup> In a sister study, Magnoux et al. investigated the influence of the reaction temperature and the crystallite size on HBEA zeolite deactivation by coke.<sup>[21–24]</sup> They proved that a large crystallite size enhanced coke formation, that is, the deactivation of HBEA zeolites. Also, the chemical composition of coke was defined as a function of reaction temperature. At Dégé et al. proved that 1) pre-reducing Pd or Pt/HFAU catalysts enhanced their activity towards xylene oxidation, and that 2) faster VOC oxidation and lower coke formation occurred at higher Si/Al ratios, irrespective of the metal deposited onto the zeolite.<sup>[25,26]</sup> To better understand the role of the zeolites' characteristics (e.g., acidity, basicity, pore structure, and pore size), Pinard et al.<sup>[27]</sup> and Beauchet et al.<sup>[28,29]</sup> studied effects of the acidobasicity and pore structure on the catalytic performance for the oxidation of multiple VOCs over different zeolites (FAU, X, and Y zeolites). Conversely, Davis mainly focused on the effect of the changes in basicity of zeolites used as catalysts and catalytic supports.<sup>[30]</sup>

Cs<sup>+</sup>-, H<sup>+</sup>-, and Na<sup>+</sup>-exchanged BEA and FAU zeolites were studied to investigate how the acido-basicity of the support affected the total oxidation of VOCs.<sup>[4,5]</sup> First, these materials were characterized, and then Pd particles were deposited onto these materials by using the wet impregnation method. The resultant catalytic systems were tested for their activity in propene and toluene oxidation. Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area measurements showed a decrease in the supports' specific areas after ion exchange, especially for FAU zeolites. XRD patterns confirmed these results, showing a sharp decrease in peak intensity for ion-exchanged FAU zeolites and a less pronounced decrease for ion-exchanged BEA zeolites. This confirmed that a partial breakdown of the framework occurred after ion exchange. After impregnating Pd into both supports, important differences in surface area measurements were noted (Table 1). The order for Pd dispersion was as follows: Pd/CsBEA > Pd/NaBEA > Pd/HBEA and Pd/CsFAU > Pd/HFAU > Pd/NaFAU. The order of Pd dispersion for BEA supports is somewhat surprising, knowing that the specific surface area decreases upon ion exchange. Conversely, the same order as the surface area values is followed for FAU supports. This might suggest that the partial breakdown of the framework creates new larger pores capable of holding Pd particles, thus increasing their dispersion on Cs<sup>+</sup>- and Na<sup>+</sup>-exchanged supports. The

**Table 1.** Areas, average pore diameters, Pd dispersion and particle size, and  $T_{50}$  for BEA and FAU zeolites.<sup>[4]</sup>

Samples	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Pore diameter [nm]	Pd dispersion [%]	Pd particle size [nm]	$T_{50}$ (toluene) [°C] <sup>[a]</sup>
Pd/HBEA	590	4.5	18	6.2	159
Pd/NaBEA	550	4.5	19	5.8	177
Pd/CsBEA	500	4.5	28	3.9	230
Pd/HFAU	589	1.13	21	9.9	162
Pd/NaFAU	714	1.13	25	4.4	155
Pd/CsFAU	414	1.13	12	5.3	152
0.5Pd/ZrO <sub>2</sub> classical	88	–	15	7.4	196

[a] The catalyst (100 mg) was heated under 100 mLmin<sup>-1</sup> flow of air+toluene (1000 ppm of toluene) from room temperature to 400 °C at a rate of 1 °Cmin<sup>-1</sup>.

electronegativity of the exchanged cation also plays a role in retaining Pd particles. The highest Pd-dispersion values were seen for the CsBEA zeolite, with Cs<sup>+</sup> being the least electronegative ion compared to Na<sup>+</sup> and H<sup>+</sup>. Nevertheless, the best activity towards the oxidation of propene was observed for the sample having the lowest dispersion rate of Pd: Pd/CsFAU.

The same order of activity was observed in the oxidation of toluene, with a considerably better activity for Pd/HBEA. There was also deposition of coke onto these catalysts, especially onto the more acidic supports (Pd/HFAU, Pd/NaFAU, Pd/HBEA).<sup>[4,31]</sup> This result can be correlated with the high adsorption energy of toluene onto Pd/HFAU. Also, the low electronegativity of Cs<sup>+</sup> was accompanied by a decrease in the adsorption energy of VOCs over the catalyst and a better dispersion of Pd particles.<sup>[4,5]</sup> Temperature-programmed reduction (TPR) profiles showed that the quantity of reduced PdO particles between 20 and 25 °C is directly related to the activity of the supports. For FAU zeolites, the quantity of reduced PdO particles increased from Pd/HFAU to Pd/NaFAU to Pd/CsFAU, which explains the high catalytic performance of Pd/CsFAU.

Furthermore, the deposition of noble metals onto catalytic supports is more advantageous than that of transition metals for the total oxidation of VOCs.<sup>[5,9]</sup> It has also been proven that, in this same process, zeolites tend to be more active than classical metal-oxide supports once the zeolites are impregnated with Pd.

To study the catalytic behavior of supports of different nature (porous oxides or zeolites), NaFAU and ZrO<sub>2</sub> supports were impregnated with 5 wt% Cu and 0.5 wt% Pd. The catalytic performance of the resulting catalysts was investigated for the total oxidation of toluene; 0.5 Pd/NaFAU was far better than 0.5Pd/ZrO<sub>2</sub>, whereas 5Cu/ZrO<sub>2</sub> was more active than 5Cu/NaFAU. The difference in activity is related to the dispersion of metals:

The better Pd particles are dispersed in Pd-supported catalysts the higher the activity. As NaFAU has a higher surface area, Pd particles are well-dispersed and even present within the pores. In addition, smaller particles are deposited on NaFAU, which indicates that these particles could be more easily reduced thus enhancing the catalytic properties of the support;

For Cu-supported catalysts, the opposite developed above applies. The presence of Cu clusters (a mixture of Cu<sup>2+</sup> ions

and CuO species) on the surface of ZrO<sub>2</sub> renders it easy to be reduced at lower temperatures, leading to a better activity towards toluene oxidation.

In this first part of the review, the use of zeolites as catalytic supports for the total oxidation of VOCs was investigated. Palladium particles were deposited onto these supports, and were considered as the active phase of the resulting catalysts. The structural properties of the zeolites proved to have a direct effect on their catalytic performance.

For BEA zeolites, a lower electronegativity of the exchanged ion favors a higher dispersion rate of the active phase, thus enhancing the catalyst activity, whereas the opposite occurred for FAU zeolites (in terms of ion electronegativity). Moreover, the basicity of the zeolite affected its activity. Its value was directly related to the exchanged ion's electronegativity. The results showed that a higher basicity for FAU zeolites (achieved, for example, through a lower electronegativity of the exchanged ion) played an important role in decreasing the adsorption energy of VOCs and consequently reducing coke formation over the catalyst surface. It is also known that the porous structure of a support plays an important role in modifying its catalytic performance. The highest Pd dispersion and oxidation rate were achieved with basic ion-exchanged zeolites, which is remarkable because of the low oxidation temperatures used in the presence of these materials, enhancing the catalyst's activity towards VOC oxidation.<sup>[4,5,20,27]</sup>

However, the use of zeolites in the total oxidation of VOCs proved to have certain drawbacks, mainly poisoning and deactivation of the catalysts. Water, a major product of the oxidation reaction, is considered as a primary hindrance to maintain the zeolites' catalytic activity. Coke, known to be another product of this reaction, also plays a major role in reducing these materials' efficiency. Coke molecules tend to develop in the microstructure of the zeolite lattice. Thus, the recurrent existence of micropores in the lattice (in conventional and hierarchically structured zeolites) increases coke deposition, consequently amplifying the zeolite poisoning rate.

Because of these drawbacks, attention shifted to the use of hierarchically structured porous materials, in particular oxide and mixed-oxide supports. These solids offered a multi-modal porous structure, as well as the capability of varying this structure, to enhance catalytic activity towards the oxidation of toluene.

### 3. Hierarchically Porous Metal Oxides for Catalytic Oxidation of VOCs

Traditionally, finely divided metal oxides have been used as supports in catalysis, particularly in the removal of VOCs. Non-porous oxide supports, such as SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub>, have been the primary catalytic supports employed. The main

reason backing the use of metal oxides instead of zeolites for the removal of VOCs is their perfectly crystalline structure deprived of micropores after thermal treatment. Even if a porous structure exists, it is mainly comprised of macropores, thus reducing the catalysts' poisoning rate arising from coke deposition within the micropores. Many authors analyzed the efficiency of metal oxides as catalysts in the total oxidation of VOCs. For example, Hubbard et al. compared the activity of non-porous, Pt-impregnated  $ZrO_2$  and  $\gamma-Al_2O_3$  in the oxidation of propane.<sup>[32]</sup> The oxidation reaction was twice as fast over Pt/ $ZrO_2$  than over Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ . Okumura et al. compared a wider range of Pd-impregnated metal oxides ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Nb_2O_5$ , and  $WO_3$ ) in the oxidation of toluene.<sup>[33]</sup> They concluded that the acid–base properties of a metal-oxide support controls and affects the interaction between the support and the Pd particles, thus controlling the activity of Pd in the oxidation of toluene. Following the results obtained through the use of metal oxides, authors such as Delimaris and Ioannides studied mixed-metal-oxide materials in VOC-oxidation reactions.<sup>[34]</sup> They compared different compositions of mixed manganese and cerium oxides in the removal of toluene, ethyl acetate, and ethanol.

However, the lack of porosity limits the activity of non-porous oxides owing to low surface areas. And as a higher surface area implied, to a certain extent, a better activity of the catalyst in question, porous metal oxides were synthesized and tested in the oxidation of VOCs. For example, Kapoor et al.<sup>[35]</sup> used Pd-supported mesoporous  $TiO_2$  as a support for methanol decomposition, whereas Ilieva et al.<sup>[36]</sup> studied the reduction behavior of gold supported on mesoporous  $TiO_2$  and mesoporous  $ZrO_2$  in the complete oxidation of benzene. Tanev et al. studied the catalytic activity of titanium silicalite in the oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol to its corresponding quinone and in the conversion of benzene to phenol.<sup>[37]</sup> Conversely, Stone Jr. et al. synthesized mesoporous  $TiO_2$  and mesoporous  $Nb_2O_5$  and tested these oxides in the photocatalytic oxidation of 2-propanol.<sup>[38]</sup> They also characterized their catalysts by testing the effect of surfactant removal and the degree of crystallization on the oxidation reaction. These studies revealed that there was an increase in the catalysts' activities as well as in the dispersion of particles of the active phase (for example noble metals), owing to a gain in surface area through the presence of a porous structure.

Even though porous materials have higher surface-area values, and even though the deposited active phase (Pd, Au, Pt particles) penetrates into the pores, the reaction is mainly occurring at the surface of the catalyst. Also, active phase clusters are often formed at the mouth of the pore during calcination, thus rendering the catalysts' activity smaller than expected. This motivated researchers to search for alternative methods to avoid the blocking of pores. This has led to the discovery of hierarchically structured materials, in other words multimodal porous metal oxides. Their main advantage is the possibility to tailor the pore size, consequently leading to the synthesis of solids with higher specific surface areas. Ren et al. synthesized hierarchically structured  $TiO_2$  supports and noticed that both, the shell layers and the macroporous framework of

the core, have wormhole-like mesoporous structures formed by the agglomeration of  $TiO_2$  nanoparticles.<sup>[39]</sup> They also proved that the textural mesopores and intrinsic interconnected-pore systems of macrostructures efficiently transported guest species to framework binding sites. This implies that bulky molecules formed after deposition of an active phase can be broken down into smaller fragments that then enter the mesopores. This interpretation was verified in many studies, in which nanoparticles of an active phase were deposited into the mesopores.<sup>[10]</sup>

The main drawback of using these materials is their low stability at high temperatures. It was shown that at high temperatures, micro- and mesopores were more likely to collapse, thus rendering the structure mainly macroporous.<sup>[40,41]</sup> The particle size of the deposited active phase is another drawback in using hierarchical supports, especially as particles larger than 50 nm can block the mesopores, consequently reducing the surface area of the supports. However, despite these drawbacks, the discovery of multimodal porous oxides has led to the synthesis of hierarchical versions of traditional metal-oxide-catalyst supports.<sup>[42–62]</sup>

A preparation method of hierarchically structured metal oxides will be discussed in the next section, and then experimental results of VOC removal by using hierarchical single- and mixed-metal-oxide supports will be presented in a further section of the Minireview.

### 3.1 Preparation of hierarchically porous metal oxides through a self-formation process

The synthesis of porous metal oxides can be achieved in a simple and facile way from metal alkoxides (metals bonded to organic ligands through an ester linkage). Metal alkoxides react with water to undergo hydrolysis and polycondensation [Eqs. (1) and (2)].



The key point of this synthesis process is the rate at which the metal alkoxides react in aqueous solutions. To obtain porous molecules, fast reaction rates are required. To produce this porosity, liquid-state metal alkoxides are added dropwise into an aqueous solution. On contact with the water, the molecules react and form an oxide crust around the alkoxide drop. Alcohol and water molecules [Eqs. (1) and (2)] are continuously generated in the interior of the drop as the reaction progresses. These molecules increase in quantity as the reaction progresses because one metal alkoxide molecule can liberate several alcohol and water molecules during hydrolysis and condensation, dependent on the number of ligands associated with the central metal atom. As the pressure builds within the drop, these molecules are forced outwards, carving out channels in the forming oxide (Figure 1).

Thus, these small molecules can be considered as “porogenes” in the generation of metal oxides with well-oriented funnel-like straight macrochannels and interconnected meso-

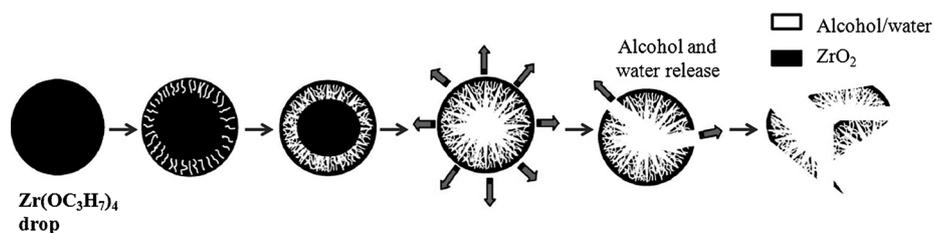


Figure 1. Self-formation of the macro-mesoporosity during the synthesis of hierarchical  $\text{ZrO}_2$

porous walls. The process could be used to target new functional materials with very sophisticated architectures. Besides alcohol or water molecules as the self-generated porogene, it is possible to imagine other by-products, which can be liberated during a reaction, acting as porogene molecules in liquid and even in gas form, such as the release of methane bubbles upon the reaction of trimethylaluminum with water.<sup>[63]</sup> A more complete discussion on the formation mechanism of these meso-macroporous structures is beyond the scope of this Minireview and an in-depth discussion can be found in recent papers.<sup>[64,65]</sup>

Such metal oxides with a hierarchical meso-macroporous network have additional benefits in catalysis as a result of the enhanced access to the mesopores, imparted by the regular macrochannel array, compared to mesoporous oxides.<sup>[66]</sup> Furthermore, several reaction parameters can be altered to improve the quality of the material in terms of catalysis. One such factor is the use of a surfactant. Traditionally, surfactants can also help in the formation of pores and, more specifically, can increase the surface area of the final product.

This method is used to synthesize macro-mesoporous metal oxides (Figure 2), such as  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , binary systems (mixed

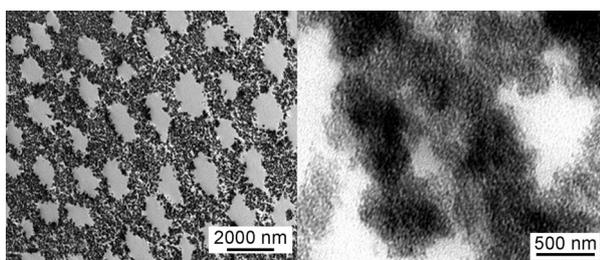


Figure 2. TEM images of a macro-mesoporous mixed oxide.<sup>[7,40,64,66]</sup>

$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ), as well as metal-oxide doped macro-mesoporous  $\text{TiO}_2$  (examples include  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ , and  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ ).

In the next section, we describe the development of a variety of macro-mesoporous oxide supports (with and without noble-metal impregnation), their efficiency in VOC removal, and the effect of various other parameters on the oxidation reaction.

## 3.2 Hierarchically structured porous single-metal oxides for the catalytic oxidation of VOCs

### 3.2.1 Macro-mesoporous $\text{ZrO}_2$

Shortly after the discovery of stable, hierarchically structured oxide supports, we started working on macro-mesoporous  $\text{ZrO}_2$ , testing its efficiency in the total oxidation of toluene. These

supports were synthesized using the self-formation technique, which led to the formation of regular arrays of macropores of 300–500 nm in diameter. Disordered wormhole-like arrays of micro-mesopores were formed in the macroporous framework, yielding a support with a high surface area and an amorphous structure. However, after calcination at 400 °C, XRD patterns (Figure 3) revealed a crystallization of the support and a transition from the amorphous to the tetragonal phase. After calci-

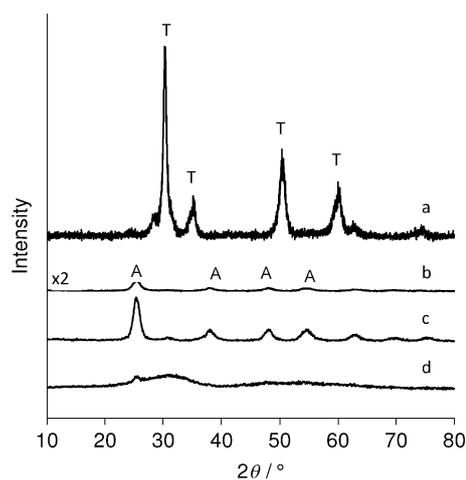


Figure 3. XRD patterns of porous materials: a)  $\text{ZrO}_2$  calcined at 400 °C, b) untreated  $\text{TiO}_2$ , c)  $\text{TiO}_2$  calcined at 400 °C, and d)  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  calcined at 400 °C.<sup>[7]</sup> A corresponds to anatase and T to the tetragonal phase.

nation at 600 °C, a mix of monoclinic and tetragonal symmetries were detected, indicating that another phase change had occurred. This change was followed by a dramatic decrease in the surface area of  $\text{ZrO}_2$ . This phenomenon was caused by the partial destruction of the lattice attributable to the crystallization of the walls separating the mesopores, suggesting an instability of the materials at high temperature.<sup>[4,6–8]</sup>

To study its catalytic properties, 0.5 wt% Pd was impregnated into the support. There was a slight decrease in the surface area of the catalyst, whereas the pore diameters remained the same. This implied that Pd particles were well dispersed on the surface and also in the macropores of the support. TPR profiles offered new results: three positive reduction peaks were detected. The first peak, detected at low temperatures, illustrated a reduction of Pd particles on the surface; the second peak indicated a reduction of bulky Pd particles. The third peak de-

ected at approximately 100 °C correlated with the reduction of Pd particles found within the pore channels. These particles were reduced at high temperatures as if they were protected from direct reduction by a coating of ZrO<sub>2</sub>. This result confirmed that a partial destruction of the lattice occurred and revealed interactions between Pd particles and oxygen atoms. To understand the importance of support reduction, the catalyst was tested for the oxidation of toluene by varying just one parameter: for the second test, the catalyst was pre-reduced under a flow of 5% H<sub>2</sub> diluted in Ar. As a result, the T<sub>50</sub> (the temperature, at which 50% conversion is achieved) of the reduced catalyst, Pd<sup>0</sup>, was considerably lower than that of the unreduced one, Pd<sup>II</sup>, which implied that reducing the catalyst before testing enhanced its catalytic activity. Furthermore, an interaction between Pd<sup>2+</sup> and O<sup>2-</sup> is needed just before the oxidation of toluene; the stronger the interaction, the higher the amount of oxidation. To achieve a strong interaction, PdO was pre-reduced to Pd<sup>0</sup>, which was then re-oxidized to Pd<sup>2+</sup> by air so that it can directly oxidize toluene molecules present in the air-VOC mixture.<sup>[6]</sup>

Although ZrO<sub>2</sub> was proved to be an efficient catalyst, the main drawback was a certain instability detected after thermal treatment. As noted earlier in this section, this instability is mainly caused by the partial destruction of the ZrO<sub>2</sub> lattice at high temperatures. As the whole oxidation process is investigated at temperatures reaching 400 °C, it is necessary to consider new types of oxide support that are more stable at these temperatures.

### 3.2.2 Macro-mesoporous TiO<sub>2</sub>

Macro-mesoporous TiO<sub>2</sub> was also prepared by using a self-formation technique using a cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) solution as surfactant and titanium ethoxide as Ti precursor. The prepared support presented multiple morphologies owing to the fast polymerization of the Ti precursor, a disordered wormhole-like assembly of mesopores within each particle, and an average particle diameter between 1–10 μm.<sup>[4,7]</sup> Also, 50% of TiO<sub>2</sub> particles were spherical. XRD patterns showed that this support already had some degree of crystallinity prior to thermal treatment, predominately 99% anatase phase with a maximum of 1% brookite phase (an amorphous phase). After calcination, XRD measurements revealed an increase in crystallinity, whereas a reduction in the surface area was detected by using BET surface area measurements (Table 2); these changes are caused by crystallization of the remaining amorphous phases in the support.

To test for the total oxidation of toluene and chlorobenzene, the support was first impregnated with 0.5 wt% Pd.<sup>[7,10]</sup> The catalyst was then reduced by H<sub>2</sub> prior to testing. The reduced Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst offered the best result in the oxidation of toluene, whereas in the presence of chlorobenzene (a molecule with a high adsorption enthalpy), a structural change occurred within the Pd/TiO<sub>2</sub> sample at 600 °C, resulting in a 40% decrease in S<sub>BET</sub> and the appearance of a rutile phase. At 530 °C, this catalyst was the best as there was no by-product formation.<sup>[4,7,67]</sup> ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (TZ) used in the same reaction

**Table 2.** Areas, average pore diameters, and T<sub>50</sub> for oxide and mixed-oxide supports.<sup>[8,10]</sup>

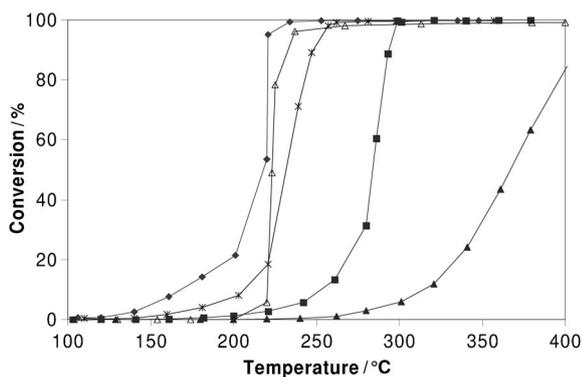
Samples	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Pore diameter [nm]	T <sub>50</sub> [°C]	
			Propene <sup>[a]</sup>	Toluene <sup>[b]</sup>
0.5Pd/TiO <sub>2</sub> macro-meso	173	5.88	250	230
0.5Pd/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 80/20	317	3.1	263	251
0.5Pd/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 50/50	270	2.0	272	256
0.5Pd/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 20/80	273	2.2	280	280
1Au/TiO <sub>2</sub> macro-meso	153	5.89	332	367
1Au/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 80/20	120	5.3	320	340
1Au/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 50/50	132	4.0	327	319
1Au/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 20/80	138	4.4	330	309
1Au0.5Pd/TiO <sub>2</sub>	127	5.85	275	286
1Au0.5Pd/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 80/20	328	2.9	242	242
1Au0.5Pd/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 50/50	241	2.2	244	246
1Au0.5Pd/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 20/80	244	2.2	250	250
0.5Pd1 Au/TiO <sub>2</sub>	151	5.89	208	219
0.5Pd1 Au/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 80/20	158	3.5	193	202
0.5Pd1 Au/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 50/50	146	2.9	207	216
0.5Pd1 Au/TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 20/80	127	2.4	215	218

[a] The catalyst (100 mg) was heated under 100 mL min<sup>-1</sup> flow of air+propene (3000 ppm of propene) from room temperature to 400 °C at a rate of 1 °C min<sup>-1</sup>. [b] The catalyst (100 mg) was heated under 100 mL min<sup>-1</sup> flow of air+toluene (1000 ppm of toluene) from room temperature to 400 °C at a rate of 1 °C min<sup>-1</sup>.

presented no structural changes. Finally, electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy was used to detect the presence of coke deposited on the catalyst. Nevertheless, Pd/TiO<sub>2</sub> has remained the most efficient catalyst to date.

Studying the effect of Pd deposition on oxide supports promoted the idea of impregnating a second noble metal. Three arguments back this idea: adding a second metal can favor the reduction of the first one, it can increase the dispersion of a metal that has a tendency to form large particles, and it can reduce fritting. There are two ways to deposit two noble metals onto an oxide support: either one after the other, causing a core-shell effect, or simultaneously. In this study, the core-shell effect of 0.5 wt% Pd and 1 wt% Au over TiO<sub>2</sub> supports was investigated. 0.5Pd1 Au/TiO<sub>2</sub> displayed the best performance in the catalytic oxidation of toluene (Figure 4, Table 2).<sup>[8,10,68]</sup> Enache et al. studied the influence of Au/Pd ratios on the conversion and selectivity of the oxidation reaction of different VOCs.<sup>[69,70]</sup> Au-H and Pd-H bonds formed during the oxidation reaction, and these species played an important role in controlling the selectivity of the oxidation reaction. The high activity for the oxidation of H<sub>2</sub> into H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over PdAu/classical TiO<sub>2</sub> catalysts was attributed to a core-shell morphology with a gold-rich core and a Pd-rich surface.<sup>[71]</sup> Thus, it was assumed that the high performance offered by our PdAu/TiO<sub>2</sub> catalyst was a result of similar morphologies.

To understand the changes occurring in our catalysts after total oxidation of toluene, different characterization techniques were used, which could provide additional information about the catalyst surfaces, reducibility of the impregnated metal, light absorptivity, and interactions with its surroundings. BET surface area measurements showed a decrease in S<sub>BET</sub> after



**Figure 4.** Conversion of toluene over (x) 0.5% Pd/TiO<sub>2</sub>, (♦) 0.5% Pd-1% Au/TiO<sub>2</sub>, (▲) 1% Au/TiO<sub>2</sub>, (■) 1% Au-0.5% Pd/TiO<sub>2</sub>, and (△) 1.5% Pd/TiO<sub>2</sub>.<sup>[10]</sup>

loading Au onto TiO<sub>2</sub>, whereas it was unchanged after Pd impregnation, showing that Pd was essentially deposited onto the Au particles as opposed to the TiO<sub>2</sub> support. TPR measurements revealed a reduction of both PdO (clusters and small well-dispersed particles) and oxygen atoms bonded to Au particles at temperatures lower than 160 °C. The reduction of small PdO particles at lower temperatures, coupled with a higher amount of PdO in the catalyst, enhanced the performance of the bimetallic catalyst. A reduction of the oxide support was also observed. The presence of noble metals shifted the reduction to higher temperatures (300–450 °C). A mixture of brookite and anatase phases in mesoporous TiO<sub>2</sub> explains this phenomenon: brookite hinders the reduction of TiO<sub>2</sub>, hence its occurrence at temperatures higher than 300 °C.<sup>[10]</sup>

The evolution of VOC oxidation over these samples by using the diffuse reflectance infrared Fourier transform (“operando DRIFT”) technique was also studied. Measurements after propene and toluene tests revealed an increase in the wavenumber of the C=C bond for bimetallic catalysts compared to  $\tilde{\nu}_{C=C}$  for monometallic catalysts. This implies that a charge transfer from the catalyst to the adsorbed molecules occurred, thus strengthening the pollutants’ C=C bond. In other words, these bimetallic catalysts presented an electron-donor effect towards the adsorbed molecule. This effect evolves in the same manner as the catalytic activity.<sup>[8,10]</sup>

The deposition of coke on the TiO<sub>2</sub> based catalysts was less than that obtained for ZrO<sub>2</sub> based catalysts. EPR and differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA/TGA) measurements illustrate the presence of two types of coke molecules: light coke, mainly composed of monoaromatic molecules, and heavy coke, which is a mixture of polyaromatic compounds (caused by aromatic substitutions).<sup>[10,72]</sup> Coupled with the operando DRIFT test results, it could be seen that oxidation of the carbonated residues (especially light coke) and/or desorption of these compounds had occurred. The DTA/TGA techniques showed that the quantity of light coke decreased significantly between 300 and 400 °C, whereas desorption of heavy coke occurred mainly around 500 °C. These results prove the efficiency of the macro-mesoporous TiO<sub>2</sub> support in the oxidation of VOCs.

After reviewing the performances of both TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, both solids were combined in one mixed-oxide support to determine whether the advantages of each material could be combined and exploited in catalytic reactions, whilst aiming to reduce or eliminate their weak points.

### 3.3. Hierarchically structured porous mixed-metal oxides for the catalytic oxidation of VOCs

#### 3.3.1 Macro-mesoporous-mixed TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

It is well known that the characteristics of the support, as well as the deposition of noble metals onto this support, play a major role in determining the performance of a catalyst. Two major characteristics have to be taken into consideration: the percentage and dispersion of noble metal particles deposited onto the solid. The support’s interaction with these particles can also play an important role in enhancing the catalysts’ performance.

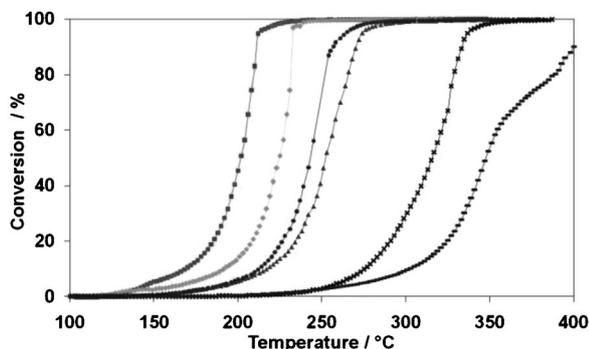
Many scientific studies have investigated a multitude of mixed-oxide-based catalysts in the removal of VOCs.<sup>[73–76]</sup> Vu et al. tested a CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst in the oxidation of chlorobenzene.<sup>[73]</sup> They were able to achieve a total conversion of the chlorinated VOCs at 350 °C with the formation of a small amount of HCl and traces of CO. Whereas de Rivas et al. studied the thermal deactivation of a series of Ce/Zr mixed oxides and tested them in the elimination of 1,2-dichloroethane and trichloroethylene.<sup>[74,75]</sup> The thermal stability of mixed oxides was the major advantage that promoted their use in catalysis.

In our study, the main focus was the use of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> supports. These solids have been used in several applications.<sup>[77–80]</sup> As-synthesized TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides were investigated for their performance in the elimination of VOCs. Three supports were prepared with varying TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> ratios: 20, 50 and 80% Ti (T<sub>20</sub>Z<sub>80</sub>, T<sub>50</sub>Z<sub>50</sub>, and T<sub>80</sub>Z<sub>20</sub> respectively). The structure of the prepared supports consisted of arrays of macropores composed of nanoparticles with accessible and interconnected worm-hole-like arrays of mesopores. The main remarkable criterion regarding TZ supports was their amorphous structure. Even after thermal treatment at 400 °C for 4 h, TZ maintained its amorphous structure regardless of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> ratio. Another noticeable difference was the absence of absorption bands referring to the TiO<sub>2</sub> anatase phase ( $\lambda = 212, 304, \text{ and } 329 \text{ nm}$ ) and the ZrO<sub>2</sub> tetrahedral geometry ( $\lambda = 209 \text{ nm}$ ) in the UV/Vis spectra.

As with the study of macro-mesoporous TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solids were primarily tested for toluene oxidation. Au and/or Pd were deposited onto these supports to prepare mono- and bimetallic catalysts, which were then tested in toluene oxidation reactions. The core-shell effect of bimetallic catalysts was investigated through the preparation of two different samples: one with a Au core and a Pd shell, the other with a Pd core and a Au shell.<sup>[8]</sup>

Mono (Pd/TZ and Au/TZ) and bimetallic (PdAu/TZ and AuPd/TZ) catalysts were prepared and subsequently tested for the total oxidation of toluene to study their catalytic performance and understand their behavior during this reaction.

Clearly, PdAu/TZ had the best catalytic performance regardless of the  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  ratio. As for the different  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  weight percentages, PdAu/ $\text{T}_{80}\text{Z}_{20}$  revealed the highest activity (Figure 5).<sup>[8]</sup> This was attributable to the core (Au)–shell (Pd) effect present in macro-mesoporous  $\text{TiO}_2$  supports. This theory



**Figure 5.** Conversion of toluene over (■) PdAu/ $\text{T}_{80}\text{Z}_{20}$ , (◆) 1.5Pd/ $\text{T}_{80}\text{Z}_{20}$ , (●) AuPd/ $\text{T}_{80}\text{Z}_{20}$ , (▲) Pd/ $\text{T}_{80}\text{Z}_{20}$ , (×) Au/ $\text{T}_{80}\text{Z}_{20}$ , (–)  $\text{T}_{80}\text{Z}_{20}$ .<sup>[8]</sup>

was first validated by Enache et al., revealing that PdAu/TZ presented the best activity as its morphology consisted of a gold-rich core and a Pd-rich surface, whereas the lower performance of the AuPd/TZ sample was caused by the inverse core–shell morphology.<sup>[69,70]</sup> Idakiev et al.<sup>[81]</sup> observed the same effect for Au– $\text{V}_2\text{O}_5$  catalysts during the complete oxidation of benzene, consequently strengthening Enache’s theory. The following conclusion could be deduced: the lower the interactions between toluene and the catalyst, the better the catalytic activity. This is caused by electron transfers between the support and the impregnated noble metals, yielding a strong support–metal interaction. Such strong support–metal interactions imply better catalytic performances.

To confirm this hypothesis, operando DRIFT measurements were used to study the behavior of atomic bonds (for toluene and the catalyst) over the duration of the total oxidation of toluene. Operando DRIFT spectra revealed sharper and more intense bands at  $\tilde{\nu} = 1498 \text{ cm}^{-1}$ , implying an increase in absorption by the C=C bonds of toluene. This value decreased with increasing  $\text{ZrO}_2$  content. This decrease can be coupled to the difference in the catalytic activity. When the interaction or adsorption between the catalyst and the aromatic ring decreased, the electronic density of the aromatic ring of toluene increased, thus implying that an increase in the catalytic activity induced an increase in the wavenumber in the operando DRIFT spectra.<sup>[8,10]</sup> Paulis et al.<sup>[82]</sup> and Ordóñez et al.<sup>[83]</sup> also studied the adsorption of VOCs over supported noble-metal catalysts as well as the influence of the adsorption processes of hydrocarbons on the oxidation reaction. A better catalytic activity does not eliminate the probability of coke deposition onto our catalyst. The formation of coke was displayed in the Operando DRIFT spectra by absorption bands at  $\tilde{\nu} = 1661 \text{ cm}^{-1}$ , as well as in EPR measurements ( $g = 2.003$ ). C–H bonds were identified through their respective absorption bands at  $\tilde{\nu} = 3025$  (methyl groups on toluene) and  $3065 \text{ cm}^{-1}$  (aromatic ring of toluene or

aromatic intermediates).<sup>[8]</sup> The bands’ intensities increased until a maximum was reached at  $250^\circ\text{C}$ . As the temperature increased, the intensity of the bands decreased and eventually disappeared, thus proving that most of the deposited coke was ultimately oxidized. Notably, two types of coke were adsorbed, as illustrated by the DTA/TGA curves: 1) Light coke, mainly consisting of monoaromatic hydrocarbons and usually oxidized at low temperatures, and 2) heavy coke, consisting mainly of polyaromatic hydrocarbons. Its oxidation occurs at higher temperatures than that of light coke.

This identification was justified by the works of Li et al., who studied the chemical composition and location of coke deposited onto Pd-supported catalysts.<sup>[84]</sup> They proved that the content, chemical composition, structure, and nature of the coke depended on two factors: TOS and the section of the catalyst bed. They also claimed that these two types of coke can be oxidized between  $300$  and  $600^\circ\text{C}$ .

Of the three prepared TZ catalysts documented here,  $\text{T}_{80}\text{Z}_{20}$  was the most efficient, followed by macro-mesoporous  $\text{TiO}_2$  (Table 2). However, although there was a decrease in the formation of by-products and a reduction in catalyst deactivation for porous oxide supports as compared to zeolites, the search for an efficient, inexpensive, and highly stable catalyst for the oxidation of VOCs is far from over. Knowing that most of our work was based on metal-oxide materials, and as  $\text{TiO}_2\text{–ZrO}_2$  supports presented good results compared to other hierarchically structured materials, an interest in the use of mixed metal oxides in the total oxidation of VOCs has developed. Gennequin et al.<sup>[85]</sup> and Lamallem et al.<sup>[86,87]</sup> are a few examples of studies based on the catalytic performance of mixed metal oxide supports. These authors investigated the catalytic activity of Au deposited onto  $\text{CeO}_2\text{–TiO}_2$  (CT) supports for the total oxidation of propene. As opposed to TZ results, the activity of CT was influenced by the  $\text{CeO}_2$  content of the support; the higher the  $\text{CeO}_2$  content, the better the catalytic performance. These studies focused on the use of high performance catalysts for VOC oxidation by using non-porous supports; however, the synthesis of the same types of supports with macro-mesopores is a new challenge and should lead to better catalysts for the elimination of VOCs.

### 3.3.2 Hierarchically structured metal oxides doped with other metals

Because hierarchically structured metal-oxide supports, particularly mixed-metal oxides, provided higher catalytic performances compared to that of porous and non-porous materials, an interest grew in “doping” metal oxides with other metals, instead of mixing them together to form mixed oxides. The main idea was the incorporation of a smaller quantity of the second metal oxide into the support’s lattice, thus hoping to achieve a better activity and to reduce the cost for synthesizing efficient catalysts for the removal of VOCs.

Many researchers investigated this preparation process. For instance, Han et al. used a sol–gel route under a reductive atmosphere to synthesize Pd/SBA-15 nanocomposites and then tested the prepared catalyst in the Suzuki and Heck coupling

reactions.<sup>[88]</sup> The final product consisted of well-dispersed Pd nanoparticles within the mesopore channels of SBA-15, which exhibited a high catalytic activity and reuseability in the cited reactions. Chytil et al. also used SBA-15 and doped it with prepared Pt nanoparticles by using the inclusion method, and then tested the resulting catalyst in toluene hydrogenation.<sup>[89]</sup> Surprisingly, agglomerates of Pt particles were found in the prepared catalyst, which was less active than Pt/SBA-15 prepared by using the wet impregnation method. Contrarily, Bendahou et al. investigated the effects of doping mesoporous SBA-15 with La.<sup>[31]</sup> They impregnated the prepared solid with Pt or Pd and studied its activity in the oxidation of toluene. Although it was less active than the Pd- or Pt-impregnated pure SBA-15, a better dispersion of the active phase onto the doped catalyst was noted. However, because of its relatively high porosity and its strong acidic character, the La/SBA-15 catalyst showed a high resistance towards deactivation caused by deposition of carbonaceous compounds and pore blocking. The authors concluded that this catalyst is more suitable for acid-demanding reactions, such as cracking of large hydrocarbon molecules.

Owing to the good catalytic performance offered by macro-mesoporous TiO<sub>2</sub> supports, our focus has recently shifted towards the synthesis and study of new metal-oxide-doped TiO<sub>2</sub> supports.<sup>[90]</sup> Experiments are conducted on mesoporous Ce–Ti–O, Nb–Ti–O, and V–Ti–O supports to be used in the total oxidation of toluene. Au and Pd have been deposited onto these mixed oxides to form mono- and bimetallic catalysts. Our main objectives are 1) to determine whether the new preparation method used in the synthesis of these materials offers better results in terms of structure and dispersion of the doped metals, and 2) to determine the best catalytic support in terms of activity and durability.

## 4. Conclusion

The use of porous multimodal oxide materials as supports for the preparation of noble metal-based catalysts offered not only a higher activity in the oxidation of VOCs, but also better reaction conditions that could avoid the formation of by-products and the deposition of coke onto the catalysts, compared to non-porous materials. The hierarchical nature of the porous network provides a larger surface area for a better dispersion of the deposited active phase (in this case, Pd and Au particles). It also offers the possibility to obtain smaller particle sizes. Layers of noble-metal nanoparticles were formed and interacted with one another, causing a core-shell effect. These interactions enhanced the reducibility of the catalyst, thus increasing its ability to completely oxidize toluene at low temperatures, while reducing the chances of its deactivation by deposition of coke onto its surface and into its pores.

However, the stability of hierarchically structured supports is still a problem if reactions are performed at high temperatures. A significant loss of surface area was noticed after thermal treatment at temperatures higher than 500 °C. This treatment proved to be devastating for the micro- and mesoporosity of these supports. Moreover, independent of the method, parti-

cles of the active phase deposited onto the supports were mainly larger than the micro- and mesopore diameters. A reduction in surface area was detected after impregnation with Pd or deposition of Au particles owing to the blocking of some pores in the support framework.

Nevertheless, it has been shown that hierarchically structured porous oxide materials are strong contenders for a future generation of catalysts used to effectively remove of VOCs. Moreover, attention has focused on sustainability and green chemistry in recent years. In the search for a highly active catalyst, it is extremely important to study the toxic effects arising from the synthesis of these materials.

## 5. Outlook

The use of hierarchically structured materials has proven promising for future studies in the removal of VOCs. These solids provide many characteristics missing in non-porous and even unimodal porous materials. The challenge now is to combine the advantages of conventional zeolites with those of hierarchically structured porous materials to synthesize hierarchically porous zeolites as catalyst supports. Recent studies have demonstrated the feasibility of preparing hierarchical zeolites with micro-, meso-, and macroporosity and improved catalytic activity compared to their microporous zeolite-nanocrystal analogues.<sup>[45,91]</sup> The pore sizes of the zeolite nanocrystals are generally too small to admit bulky reactants, thus hindering their widespread use in catalytic applications. However, by integrating the zeolite nanocrystals within a meso-macroporous aluminosilicate, it is possible to induce porosity on three length scales within one body. Such materials combine the benefits of microporous aluminosilicates, such as high (hydro)thermal stabilities, high selectivities, and high acidities, with an improvement in material transport throughout the catalytic system. Consequently, we managed to synthesize hierarchically structured porous zeolites, and future studies will use such materials as supports for noble metals to test what improvements could be potentially imparted to the total oxidation of VOCs. It is also planned to investigate the presence of an active phase consisting of noble metals, such as Pt, Pd, and Au, on these supports. For instance, one main objective is to insert Au/Pd/Pt particles into hierarchical zeolites by using ion exchange to investigate their influence on the activity of these supports. We also plan to develop doped hierarchical supports and try to determine the best dopants in terms of activity and stability. Parallel to that, it is important to synthesize and investigate single-phase hierarchical metal oxides previously used as dopants (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Nb, Ta, Ce, and Mo), to compare their performances with doped and mixed-oxide supports.

## Acknowledgements

The authors thank the European Community through an Interreg IVa REDUGAZ France-Wallonie-Flandre project and IRENI for financial support.

**Keywords:** heterogeneous catalysis · mesoporous materials · oxidation · palladium · zeolites

- [1] P. Le Cloirec, *Les Composés Organiques Volatils (COV) Dans L'environnement*, Tec & doc-Lavoisier **1997**.
- [2] A. O'Malley, B. K. Hodnett, *Catal. Today* **1999**, *54*, 31–38.
- [3] T. Garcia, B. Solsona, D. Cazorla-Amorós, Á. Linares-Solano, S. H. Taylor, *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *62*, 66–76.
- [4] H. L. Tidahy, S. Siffert, J. Lamonier, R. Cousin, E. Zhilinskaya, A. Aboukais, B.-L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, J. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, *70*, 377–383.
- [5] X. Canet, J. Nokerman, M. Frère, H. Tidahy, S. Siffert, B.-L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 225–232.
- [6] H. L. Tidahy, M. Hosseini, S. Siffert, R. Cousin, J. Lamonier, A. Aboukais, B.-L. Su, J. Giraudon, G. Leclercq, *Catal. Today* **2008**, *137*, 335–339.
- [7] H. L. Tidahy, S. Siffert, J. Lamonier, E. Zhilinskaya, A. Aboukais, Z. Yuan, A. Vantomme, B.-L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, T. N'Guyen, J. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *310*, 61–69.
- [8] M. Hosseini, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukais, Z. Hadj-Sadok, B.-L. Su, *C. R. Chim.* **2009**, *12*, 654–659.
- [9] H. L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J. Lamonier, A. Aboukais, *Catal. Today* **2007**, *119*, 317–320.
- [10] M. Hosseini, S. Siffert, H. L. Tidahy, R. Cousin, J. Lamonier, A. Aboukais, A. Vantomme, M. Roussel, B.-L. Su, *Catal. Today* **2007**, *122*, 391–396.
- [11] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, R. E. Krieger **1984**.
- [12] J. A. Rabo, *Zeolite Chemistry and Catalysis, Vol. 171*, American Chemical Society, Washington **1976**.
- [13] P. A. Jacobs, *Carbionogenic Activity of Zeolites*, Elsevier Scientific **1977**.
- [14] M. Guisnet, J.-P. Gilson, *Zeolites for Cleaner Technologies*, Imperial College Press **2002**.
- [15] I. Mochida, S. Hayata, A. Kato, T. Seiyama, *J. Catal.* **1971**, *23*, 31–37.
- [16] L. Becker, H. Förster, *Appl. Catal. B: Environ.* **1998**, *17*, 43–49.
- [17] L. Becker, H. Förster, *J. Catal.* **1997**, *170*, 200–203.
- [18] L. Becker, H. Förster, *Appl. Catal. A: Gen.* **1997**, *153*, 31–41.
- [19] M. Guisnet, P. Dégé, P. Magnoux, *Appl. Catal. B: Environ.* **1999**, *20*, 1–13.
- [20] M. Guisnet, P. Magnoux, *ACS National Meeting Book of Abstracts* **2005**, 229, FUEL-128.
- [21] P. Magnoux, A. Rabeharitsara, H. S. Cerqueira, *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *304*, 142–151.
- [22] K. Moljord, P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal. A: Gen.* **1995**, *121*, 245–259.
- [23] K. Moljord, P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal. A: Gen.* **1995**, *122*, 21–32.
- [24] D. Rohan, C. Canaff, P. Magnoux, M. Guisnet, *J. Mol. Catal. A: Gen.* **1998**, *129*, 69–78.
- [25] P. Dégé, L. Pinard, P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal. B: Environ.* **2000**, *27*, 17–26.
- [26] P. Dégé, L. Pinard, P. Magnoux, M. Guisnet, *C. R. Chim.* **2001**, *4*, 41–47.
- [27] L. Pinard, J. Mijoin, P. Magnoux, M. Guisnet, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 457–463.
- [28] R. Beauchet, P. Magnoux, J. Mijoin, *Catal. Today* **2007**, *124*, 118–123.
- [29] R. Beauchet, J. Mijoin, P. Magnoux, *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, *88*, 106–112.
- [30] R. J. Davis, *J. Catal.* **2003**, *216*, 396–405.
- [31] K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H. Tidahy, H. Benaïssa, A. Aboukais, *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *351*, 82–87.
- [32] C. P. Hubbard, K. Otto, H. S. Gandhi, K. Y. S. Ng, *J. Catal.* **1993**, *139*, 268–276.
- [33] K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka, M. Niwa, *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, *44*, 325–331.
- [34] D. Delimaris, T. Ioannides, *Appl. Catal. B: Environ.* **2008**, *84*, 303–312.
- [35] M. P. Kapoor, Y. Ichihashi, K. Kuraoka, Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A: Gen.* **2003**, *198*, 303–308.
- [36] L. Ilieva, J. W. Sobczak, M. Manzoli, B.-L. Su, D. Andreeva, *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, *291*, 85–92.
- [37] P. Tanev, M. Chibwe, T. Pinnavaia, *Nature* **1994**, *368*, 321–323.
- [38] V. Stone Jr., R. Davis, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1468–1474.
- [39] T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Colloids Surf. A* **2004**, *241*, 67–73.
- [40] S. H. Hakim, B. H. Shanks, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *135*, 105–115.
- [41] D. M. Antonelli, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *33*, 209–214.
- [42] X. Y. Yang, A. Léonard, A. Lemaire, G. Tian, B.-L. Su, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2763–2786.
- [43] A. Lemaire, J. C. Rooke, L. H. Chen, B.-L. Su, *Langmuir* **2011**, *27*, 3030–3043.
- [44] P. Y. Dapsens, S. H. Hakim, B.-L. Su, B. H. Shanks, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8980–8982.
- [45] Z. Y. Yuan, B.-L. Su, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 663–677.
- [46] Z. Y. Yuan, A. Vantomme, A. Leonard, B.-L. Su, *Chem. Commun.* **2003**, 1558–1559.
- [47] J. L. Blin, A. Leonard, Z. Y. Yuan, L. Gigot, A. Vantomme, A. K. Cheetam, B.-L. Su, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2978–2981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2872–2875; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2872–2875.
- [48] Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, B.-L. Su, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1462–1465.
- [49] A. Léonard, J. L. Blin, B.-L. Su, *Chem. Commun.* **2003**, 2568–2569.
- [50] T. Z. Ren, Z. Y. Yuan, B.-L. Su, *Langmuir* **2004**, *20*, 1531–1534.
- [51] A. Léonard, B.-L. Su, *Chem. Commun.* **2004**, 1674–1675.
- [52] A. Vantomme, Z. Y. Yuan, B.-L. Su, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1083–1085.
- [53] T. Z. Ren, Z. Y. Yuan, B.-L. Su, *Chem. Commun.* **2004**, 2730–2731.
- [54] Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, B.-L. Su, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5096–5106.
- [55] B.-L. Su, A. Leonard, Z. Y. Yuan, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 713–726.
- [56] Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, A. Azioune, J. J. Pireaux, B.-L. Su, *Catal. Today* **2005**, *105*, 647–654.
- [57] Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, A. Azioune, J. J. Pireaux, B.-L. Su, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1753–1767.
- [58] T. Z. Ren, Z. Y. Yuan, A. Azioune, J. J. Pireaux, B.-L. Su, *Langmuir* **2006**, *22*, 3886–3894.
- [59] B.-L. Su, A. Vantomme, L. Surahy, R. Pirard, J. P. Pirard, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3325–3333.
- [60] F. Xu, P. Zhang, A. Navratsky, Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, M. Halasa, B.-L. Su, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5680–5686.
- [61] X. Y. Yang, Y. Li, G. Van Tendeloo, B.-L. Su, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1368–1372.
- [62] T. Z. Ren, Z. Y. Yuan, B.-L. Su, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 46–49.
- [63] Y. Li, X.-Y. Yang, G. Tian, A. Vantomme, J. Yu, G. Van Tendeloo, B.-L. Su, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3251–3258.
- [64] A. Léonard, B.-L. Su, *Colloids Surf. A* **2007**, *300*, 129–135.
- [65] A. Vantomme, A. Léonard, Z. Yuan, B.-L. Su, *Colloids Surf. A* **2007**, *300*, 70–78.
- [66] X. Yang, Y. Li, A. Lemaire, J. Yu, B.-L. Su, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2265–2307.
- [67] M. Hosseini, H. Tidahy, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukais, B.-L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2008**, *174*, 1323–1326.
- [68] H. L. Tidahy, T. Barakat, R. Cousin, C. Gennequin, V. Idakiev, T. Tabakova, Z. Yuan, B.-L. Su, S. Siffert, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2010**, *175*, 743–746.
- [69] D. I. Enache, J. K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Science* **2006**, *311*, 362–365.
- [70] D. I. Enache, D. Barker, J. K. Edwards, S. H. Taylor, D. W. Knight, A. F. Carley, G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2007**, *122*, 407–411.
- [71] J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Catal.* **2005**, *236*, 69–79.
- [72] G. Caeiro, J. M. Lopes, P. Magnoux, P. Ayrault, F. Ramôa Ribeiro, *J. Catal.* **2007**, *249*, 234–243.
- [73] V. H. Vu, J. Belkouch, A. Ould-Driss, B. Taouk, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169*, 758–765.
- [74] B. de Rivas, R. López-Fonseca, C. Sampedro, J. I. Gutiérrez-Ortiz, *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, *90*, 545–555.
- [75] B. de Rivas, R. López-Fonseca, M. Á. Gutiérrez-Ortiz, J. I. Gutiérrez-Ortiz, *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *101*, 317–325.
- [76] F. Kovanda, K. Jiráková, *Catal. Today* **2011**, DOI: 10.1016/j.cattod.2011.02.002.
- [77] D. Das, H. K. Mishra, A. K. Dalai, K. M. Parida, *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *243*, 271–284.
- [78] D. Das, H. K. Mishra, N. C. Pradhan, A. K. Dalai, K. M. Parida, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *80*, 327–336.
- [79] M. E. Manríquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *220*, 229–237.
- [80] S. Y. Lai, W. Pan, C. F. Ng, *Appl. Catal. B: Environ.* **2000**, *24*, 207–217.

- [81] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J. L. Blin, L. Gigot, B.-L. Su, *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *243*, 25–39.
- [82] M. Paulis, L. M. Gandía, A. Gil, J. Sambeth, J. A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal. B: Environ.* **2000**, *26*, 37–46.
- [83] S. Ordóñez, L. Bello, H. Sastre, R. Rosal, F. V. Díez, *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**, *38*, 139–149.
- [84] C. L. Li, O. Novaro, E. Muñoz, J. L. Boldú, X. Bokhimi, J. A. Wang, T. López, R. Gómez, *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *199*, 211–220.
- [85] C. Gennequin, M. Lamalle, R. Cousin, S. Siffert, F. Aïssi, A. Aboukais, *Catal. Today* **2007**, *122*, 301–306.
- [86] M. Lamalle, H. El Ayadi, C. Gennequin, R. Cousin, S. Siffert, F. Aïssi, A. Aboukais, *Catal. Today* **2008**, *137*, 367–372.
- [87] M. Lamalle, R. Cousin, R. Thomas, S. Siffert, F. Aïssi, A. Aboukais, *C. R. Chim.* **2009**, *12*, 772–778.
- [88] P. Han, X. Wang, X. Qiu, X. Ji, L. Gao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *272*, 136–141.
- [89] S. Chytil, W. R. Glomm, E. Vollebakk, H. Bergem, J. Walmsley, J. Sjöblom, E. A. Blekkan, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *86*, 198–206.
- [90] C. Gennequin, M. Lamalle, R. Cousin, S. Siffert, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Aboukais, B.-L. Su, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 6654–6662.
- [91] F. Xiao, L. Wang, C. Yin, K. Lin, Y. Di, J. Li, R. Xu, D. Su, R. Schlögl, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3162–3165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3090–3093.

---

Received: June 6, 2011

Published online on September 28, 2011



## Catalytic performance of core–shell and alloy Pd–Au nanoparticles for total oxidation of VOC: The effect of metal deposition

M. Hosseini<sup>a,b,\*</sup>, T. Barakat<sup>a</sup>, R. Cousin<sup>a</sup>, A. Aboukais<sup>a</sup>, B.-L. Su<sup>c</sup>, G. De Weireld<sup>d</sup>, S. Siffert<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), Université Lille Nord de France, ULCO, E.A. 4492, F-59140 Dunkerque, France

<sup>b</sup> Department of Chemistry, University of Texas at El Paso, 500 W. University Ave., El Paso, TX 79968-0513, USA

<sup>c</sup> Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, Facultés Universitaires Notre Dame de la Paix, 61 rue de Bruxelles, 5000 Namur, Belgium

<sup>d</sup> Laboratoire de Thermodynamique Physique-Mathématique, Université de Mons, 31 boulevard Dolez, 7000 Mons, Belgium

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 14 May 2011

Received in revised form

28 September 2011

Accepted 4 October 2011

Available online 10 October 2011

#### Keywords:

VOC oxidation

Palladium

Gold

Mesoporous TiO<sub>2</sub>

Core–shell

Alloy

UV–vis diffraction

Operando DRIFT

TPR

### ABSTRACT

The catalytic properties of palladium and gold nanoparticles deposited on mesoporous TiO<sub>2</sub> are investigated in toluene and propene oxidation. The catalysts, containing Pd and Au deposited on mesoporous TiO<sub>2</sub> have been prepared by different order of metal deposition (Pd(shell)–Au(core)/TiO<sub>2</sub>, Pd–Au(alloy)/TiO<sub>2</sub> and Au(shell)–Pd(core)/TiO<sub>2</sub>). For both toluene and propene oxidation reactions, the catalytic activity was found significantly higher when palladium is deposited on already-deposited gold (Pd(shell)–Au(core)/TiO<sub>2</sub>). This enhanced activity could be explained by the core–shell morphology (Pd–shell and Au–core) observed by UV–vis spectra, TPR profiles and XPS spectra. It was suggested that the oxidation reaction follows a Langmuir–Hinshelwood mechanism where the molecules of oxygen and VOC are in competition for adsorption on the surface of catalyst. Operando DRIFT spectroscopy was carried out to test the catalytic activity in a mixture of volatile organic compounds (toluene and propene). It was demonstrated that there is a competition between the molecules of VOC for adsorption but also the toluene has an inhibition effect for oxidation of propene.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are the common air pollutants emitted by motor vehicles as well as the chemical and petrochemical industries. Control of VOCs emission is a major concern of the industries' commitment towards the environment and human health. In recent years, many studies have been focused on the catalytic oxidation of VOCs [1–3]. A catalytic system combusts these compounds at temperatures lower than those of thermal oxidation (about 300–400 °C) [4]. This system that reduces the combustion energy requirements is well suited to low VOC concentration range (100–2000 ppm).

Many studies have revealed the high catalytic activity of Noble metals (Pd, Pt, Ru, Au, etc.) supported on different oxides in a number of oxidation reactions [5–8]. It has also been reported that it is possible to modify the monometallic catalyst by adding a second metal to improve the dispersion, adsorption and activity towards the oxidation of hydrocarbons [9]. Another effective method of enhancing catalytic activity is the core–shell construction of nano-sized bimetallic particles [10]. The Au–Pd is one of the core–shell systems that have gained considerable attention [11,12]. Several investigations show that depending on the preparation method and treatment, particles with a homogeneous alloy [13,14] and core–shell morphology [10,15] have been identified. The catalytic performance could change with the different structural properties and electronic configuration of core–shell and alloy nanoparticles [16,17]. Other studies show that catalytic properties of bimetallic nanoparticles are correlated to the difference between the adsorption of the molecules of reactive on core–shell and alloy structure [18,19].

In an earlier paper concerning the synthesis of Pd–Au, we showed that catalysts based on core–shell Au–Pd supported on titania can provide a significantly improved activity in the oxidation

\* Corresponding authors at: Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), Université Lille Nord de France, ULCO, E.A. 4492, F-59140 Dunkerque, France. Tel.: +33 328658256.

E-mail addresses: [mhosseini@utep.edu](mailto:mhosseini@utep.edu) (M. Hosseini), [siffert@univ-littoral.fr](mailto:siffert@univ-littoral.fr) (S. Siffert).

reaction of VOCs compared with the Au-pure and Pd-pure catalysts [20]. In this study, we extend our initial results and report a detailed investigation of core-shell and also alloy Au-Pd catalysts supported on mesoporous TiO<sub>2</sub>. This support was chosen because it was considered as one of the most promising supports for the total oxidation of VOCs, especially after depositing Pd [21,22] and gold [23,24], also due to its stability and high surface area [25].

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation of catalyst

Mesoporous TiO<sub>2</sub> was used as support essentially for its high surface area. It was prepared by Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in the presence of surfactant CTMABr as described elsewhere [26].

Two monometallic Pd/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> and three bimetallic catalysts Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub>, Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub> and Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub> have been synthesized.

The samples, Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub> and Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub> were prepared by the different deposition order of Pd and Au.

In the case of sample Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub>, 0.5 wt% Pd was deposited onto the surface of previously prepared 1% Au/TiO<sub>2</sub>, where for the sample Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub>, 1 wt% of gold was added to previously prepared 0.5%Pd/TiO<sub>2</sub> [27].

1 wt% of gold was deposited through a chemical interaction of HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in aqueous solution, under complete control of all parameters, temperature, pH, stirrer speed, using deposition-precipitation method. The precipitation was performed for 4 h at 80 °C, filtered and washed until an absence of Cl<sup>-</sup> ions. Then, the deposited samples were dried at 80 °C over night.

0.5 wt% of palladium was introduced via impregnation with aqueous solution of PdNO<sub>3</sub> for 2 h and samples were dried at 60 °C in rotary evaporator. All the samples were calcined in air at 400 °C for 4 h after each metal deposition.

The third sample Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub>, was prepared by adding the aqueous solution of PdNO<sub>3</sub> and HAuCl<sub>4</sub> to the colloid of support (mesoporous TiO<sub>2</sub>) at the same time. This deposition was performed using deposition-precipitation method. After filtering, washing and drying, the sample was calcined under air at 400 °C for 4 h.

Through these techniques, we prepared three different catalysts. For the first two techniques, only core-shell catalysts should be obtained according to the work of Hutchings and co-workers [28–31].

### 2.2. Catalyst characterization

The catalyst specific surface areas were measured by N<sub>2</sub> adsorption-desorption at -196 °C with a volumetric adsorption analyzer Sorptomatic 1990 manufactured by Thermo Finnigan. Prior to measurement, samples were out gassed at 120 °C.

Elemental analysis of the catalysts was performed in analytical center of France CNRS (Vernaison) by using an inductively coupled plasma optical emission spectroscopy and mass spectroscopy (ICP/OES/MS) after dissolution of sample on a mixture of HF and HNO<sub>3</sub> solution.

UV-vis diffuse reflectance (UV-vis-DR) spectra were recorded with a Cary 5000 Scan (Varian) spectrophotometer in the spectral range of 200–800 nm.

The X-ray diffraction (XRD) pattern was recorded in a D8 Advanced Bruker AXS diffractometer with a Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Diffraction patterns were recorded over a  $2\theta$  range from 20° to 80°.

**Table 1**  
BET surface area, elemental analysis (gold and palladium content) of solids.

Samples	BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Metal (wt%)	
		Pd	Au
Pd/TiO <sub>2</sub>	173	0.46	–
Au/TiO <sub>2</sub>	153	–	0.96
Pd(shell)-Au(core)/TiO <sub>2</sub>	151	0.39	0.80
Au(shell)-Pd(core)/TiO <sub>2</sub>	127	0.37	0.79
Pd-Au(alloy)/TiO <sub>2</sub>	149	0.37	0.81

The temperature programmed reduction (TPR) profiles were recorded using an Altamira AMI-200 apparatus. Samples (100 mg) were heated from -40 up to 500 °C at a heating rate of 5 °C min<sup>-1</sup> in a flow of 5% H<sub>2</sub>/Ar (30 mL min<sup>-1</sup>) and hydrogen consumption was monitored and integrated using thermal conductivity (TC) detection over the whole temperature range.

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was performed using a Perkin-Elmer ESCA Phi 560 system with Mg K $\alpha$  radiation. XPS spectra were acquired after ultrahigh vacuum (UHV) recovery and stabilization below 10<sup>-8</sup> torr. These last experiments were obtained in the University of Texas at El Paso.

### 2.3. Catalytic activity

The catalytic activity of 100 mg impregnated catalyst was examined by measuring the conversion of 1000 ppm toluene and 3000 ppm of propene in air. The oxidation reaction was carried out in a fixed bed microreactor between 25 and 400 °C (1 °C min<sup>-1</sup>) under 100 mL min<sup>-1</sup> flow of gas mixture (air + toluene and air + propene). Prior the oxidation reaction, the catalyst were calcined under a flow of air (2 L h<sup>-1</sup>) at 400 °C (1 °C min<sup>-1</sup>) and then reduced under hydrogen flow (2 L h<sup>-1</sup>) at 200 °C (1 °C min<sup>-1</sup>).

The catalytic test for oxidation of a mixture of toluene and propene has been carried out and followed by Operando Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) spectroscopy in the same condition as described above for the normal test. The Operando DRIFT spectroscopy was performed in the 1000 and 4000 cm<sup>-1</sup> range using an Equinox 55 Bruker spectrometer equipped with a liquid nitrogen cooled mercury-cadmium-telluride (MCT) detector.

## 3. Results and discussion

Table 1 presents the BET specific surface areas measured after calcinations at 400 °C and the elemental analysis of the mono and bimetallic samples. All solids show a high specific surface area with the amount of metals close to those expected and equivalent for the three samples (0.4 wt% Pd and 0.8 wt% Au). The results demonstrate that the sample Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub>, with the deposition of Pd on gold particles has a higher specific surface area. The addition of gold on the palladium resulted in reduce of the surface area (173 to 127 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) while the sample Au/TiO<sub>2</sub> was not really affected by deposition of palladium (153 to 151 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). The solid Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub> shows a surface area close to Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub>.

All synthesized samples present the anatase phase with a low part of brookite phase for the mesoporous TiO<sub>2</sub>, as determined by X-ray powder diffractometry (graph not shown). The metallic gold and/or palladium or their oxides were not detected by XRD experiment. This could be due to the fact that (i) noble metal content of our samples is low and that (ii) Pd and/or Au particles are well-dispersed onto the support. These are the main two reasons behind the absence of noble metals specific XRD peaks.

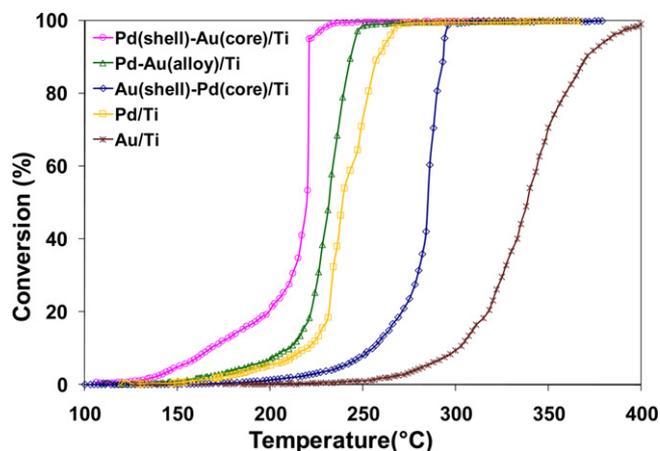


Fig. 1. Conversion of toluene on Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub>, Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub>, Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub>.

Figs. 1 and 2 show the conversion of toluene and propene, respectively, as a function of the reaction temperature for Pd/TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub>, Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub>, Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub> and Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub> catalysts.

Bimetallic Pd(core)Au(shell)/TiO<sub>2</sub> and Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub> show a higher activity than Pd/TiO<sub>2</sub>, where the Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub> sample has a lower activity than pure Pd. In the case of Pd(core)Au(shell)/TiO<sub>2</sub>, Enache et al. [30] and Corma and co-workers [32–34] stated that Au-H and Pd-H species are formed in the oxidation of benzyl alcohol onto bimetallic systems. They stated that these species play an important role in the oxidation of these products and the formation of toluene. Enache et al. [31] also confirmed through another work that in Pd(shell) Au (core) systems, gold acts as an electronic promoter for Pd, all of which should explain the better activity for Pd(shell)Au(core)/TiO<sub>2</sub> catalyst. However, the catalytic activity for both toluene and propene total oxidation, was significantly higher with the Pd(shell)-Au(core) structure, schematized in Fig. 3a.

The oxidation reaction curves affirm that the catalytic activity of all three bimetallic catalysts depends on the latter's surface structure and is obviously related to the order of deposition of metals. For Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub> and Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub> samples, a three-layer morphology consisting of support, first deposited metal-core and second deposited metal-shell are formed (Fig. 3a and b). In the case of Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub> a random structure containing an alloy of Pd and Au is proposed (Fig. 3c). It should be noted that Fig. 3 schemes are illustrations used only to describe the differences between these three morphologies and are not based on characterization tests.

The formation of Pd(shell)-Au(core) structure has been reported previously in the preparation of bimetallic nanoparticles [35]. Takatani et al. [36] also found that Pd(shell)-Au(core) particles were more active for the selective partial hydrogenation than

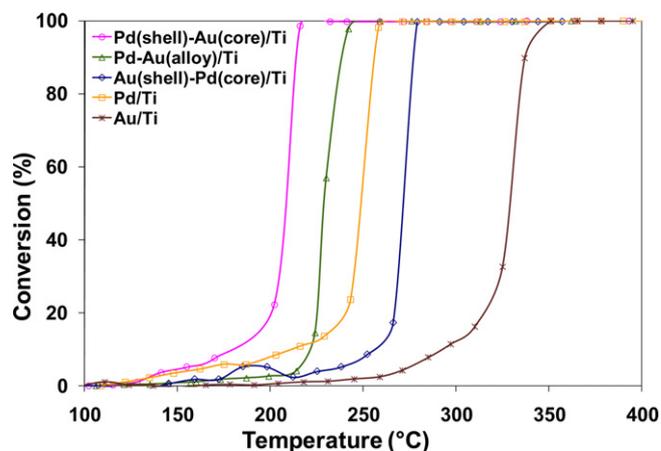


Fig. 2. Conversion of propene on Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub>, Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub>, Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub>.

a random mixture of Pd and Au. Interestingly, the sample with Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub> reported in our study was found to be the most active and the catalyst Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub> was more active than Au(shell)/Pd(core)/TiO<sub>2</sub>. Idakiev et al. [37] have found a similar core-shell effect for gold-vanadium catalysts deposited on mesoporous TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> in oxidation of benzene. The authors reported that for both series of the supports the high activity was observed when the gold was the first loaded metal.

UV-vis spectroscopy and temperature programmed reduction were used to confirm the existence of the layer of Au over Pd particles for Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub>.

The UV-vis spectra for Pd(shell)-Au(core), Au(shell)/Pd(core) and Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub> are presented in Fig. 4. The spectral zone between 200 and 350 nm corresponds to the electron transition of Ti<sup>4+</sup> and a ligand of oxygen [38]. These are characteristics of anatase phase [39]. The spectrum of Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub> shows a broad band around 560 nm with a shoulder at 622 nm. In the literature [40,41], the peak observed around 550 nm was attributed to the surface plasmon resonance (SPR) of spherical nanoparticles of metallic gold. In some studies after observation by transmission electron microscopy, it was reported that the split of the SPR absorption into two bands corresponds to the oscillation of the free electrons along and perpendicular to the long axis of the rod-shaped gold nanoparticles [42,43]. However, in our samples, no rod-shaped particles were observed by TEM, on the contrary, TEM pictures show clearly the existence of spherical particles of gold loaded onto TiO<sub>2</sub> support [20]. Moreover, since this resonance is on the interface of the metal and the external medium (air or metal oxide for example), these oscillations are very sensitive to metal-external medium interaction. As the gold deposited on the support does not form only a monolayer of atoms, there exist not only an interface between atoms of gold and support (atoms of edge), but also a free surface of the particles being in contact with air (atoms of surface) (Fig. 5).

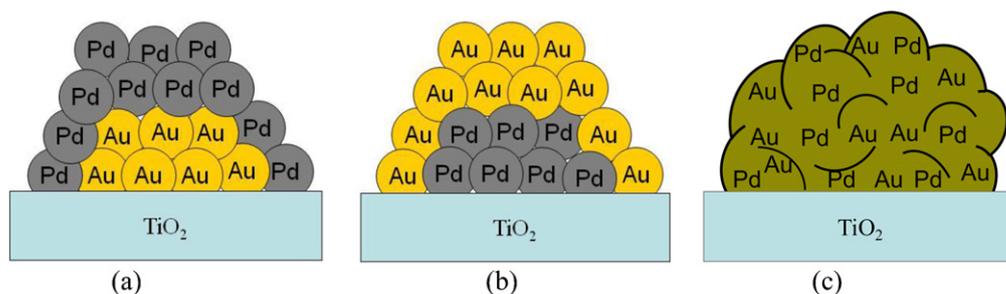
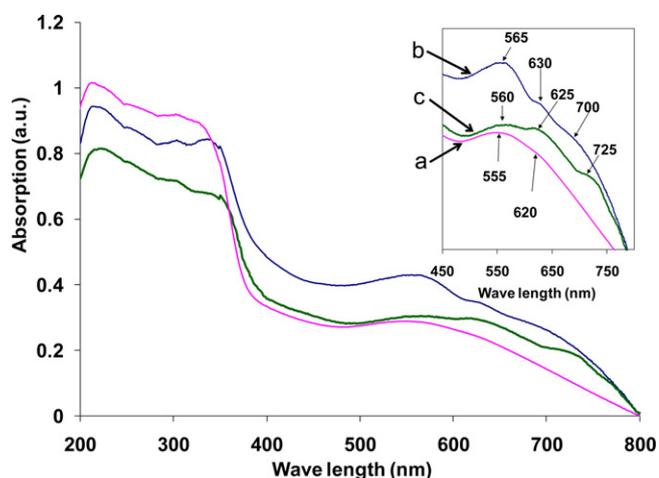


Fig. 3. Models proposed for: (a) Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub>, (b) Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub> and (c) Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub>.



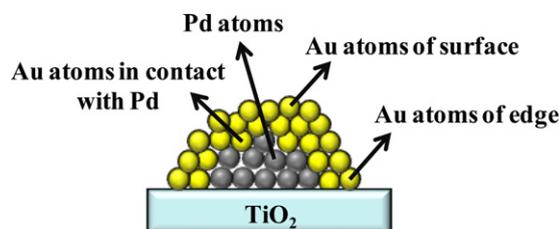
**Fig. 4.** DR-UV-vis spectra of: (a) Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub>, (b) Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub> and (c) Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub>.

In this case, the first band around 560 nm could be attributed to the resonance of the atoms of surface in interaction with air and the second band around 630 nm could correspond to the atoms of edge that are in strong interaction with the support.

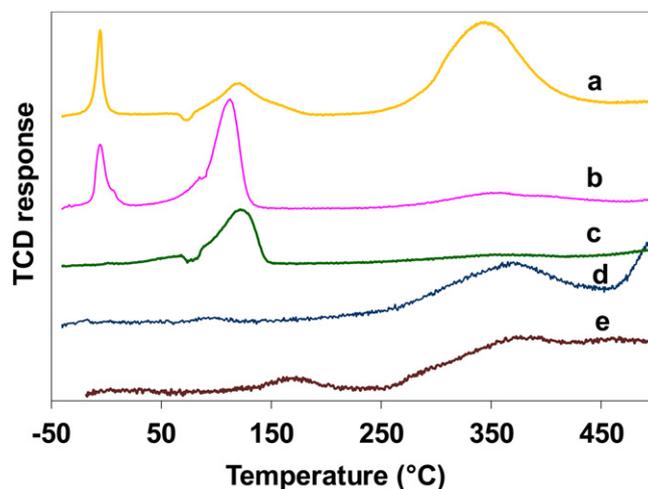
The same behavior was observed for the catalyst Au(shell)/Pd(core)/TiO<sub>2</sub> and Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub> with an additional shoulder at around 700 and 720 nm, respectively. This one could correspond to the atoms of gold that are in interaction with atoms of palladium.

The decrease in the intensity of peaks in Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub> compared to those of Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub>, could be explained by the development of a core-shell structure for the metal particles on the catalyst. The absorbance of gold atoms in the core was then attenuated due to the presence of Pd shell. For the Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub> a layer of Pd over the previously deposited Au, is considered. The inverse position is then suggested for Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub>.

Temperature programmed reduction profile for Pd-Au and Au-Pd/TiO<sub>2</sub> (Fig. 6) confirm the results obtained by UV-vis spectra. Since the catalysts have been in contact with air and their oxidation was limited to the surface, an oxide layer should have chemisorbed on the surface of the metal. The positive peaks observed in these profiles are then assigned to the reduction of metal oxides. The TPR profiles for Pd/TiO<sub>2</sub> and Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub> show two strong peaks at around -10 and 150 °C and a broad peak around 300 °C. Previously we reported that the first peak of hydrogen consumption around -10 °C is attributed to the reduction of small particles of palladium oxide located on the surface of catalyst [26]. The second positive peak (~150 °C) also could correspond to the reduction of large particles of palladium oxide or those within the pores. The integration of two first peaks in these samples shows that the experimental hydrogen consumption value for reduction of palladium oxide (166 μmol g<sup>-1</sup>) is higher than those of theoretical (69 μmol g<sup>-1</sup>). Therefore, this is possible that the second peak



**Fig. 5.** Model for the core-shell morphology of Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub>.



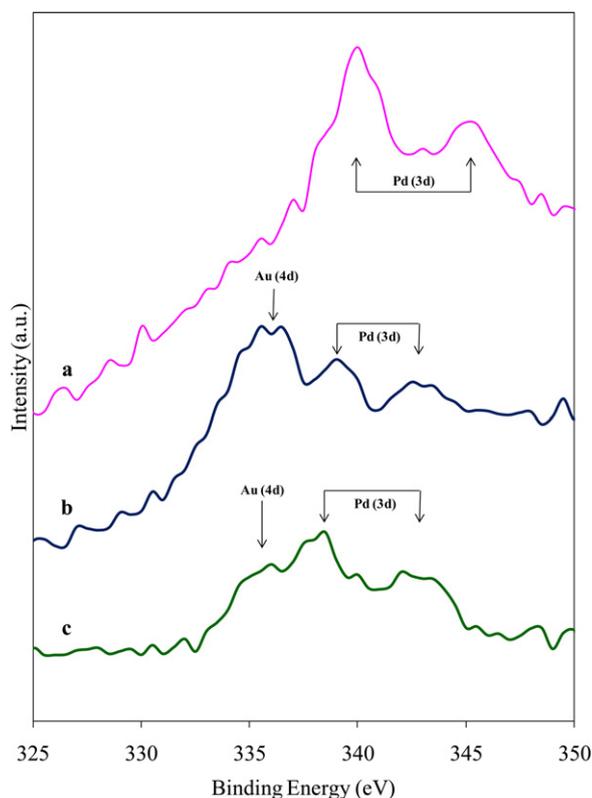
**Fig. 6.** H<sub>2</sub>-TPR profile of calcined catalysts: (a) Pd/TiO<sub>2</sub>, (b) Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub>, (c) Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub>, (d) Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub>, (e) Au/TiO<sub>2</sub>.

assigned either to the reduction of some part of mesoporous TiO<sub>2</sub> in interaction with noble metal. Moreover, the first intense positive peak of palladium oxide was not observed for Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub> compared to Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub> TPR profile. This is mainly due to the change in the chemistry of palladium when the latter is present in an alloy (Pd-Au). The reduction of Ti<sup>4+</sup> at lower temperature in the presence of Pd has been also reported by Li et al. [44]. This early reduction could be explained by the diffusion of adsorbed and dissociated hydrogen on the palladium to the TiO<sub>2</sub> which results in reduction of Ti<sup>4+</sup> to Ti<sup>3+</sup>. The third broad peak is then attributed to the reduction of support. The TPR profile of Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub> (d) shows very small peaks below 150 °C corresponding to the reduction of palladium oxide. The weakness of these peaks indicates that the particles of palladium are covered by gold and are not accessible. It should be noted that the gold particles are stable under oxidation and reduction treatment and no peak corresponding to the reduction of these species is observed. In the case of Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub>, a very weak peak was observed at low temperatures and a broad peak at around 150 °C. These peaks attributed to the reduction of palladium, are attenuated because of less accessibility of palladium in this sample due to the random position of palladium in the particle. In general, these TPR profiles show the existence of core-shell and alloy morphology for our samples.

The surface properties and the chemical states of the two metals were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. The experimental spectra are shown in Fig. 7 for bimetallic samples.

The Pd 3d spectra of the Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub> sample (a), characterized by the two spin-orbit components Pd 3d<sub>5/2</sub> and Pd 3d<sub>3/2</sub> separated by 5.5 eV, exhibit two doublets indicating that Pd is in highly ionic Pd<sup>2+</sup> state [45]. For the sample Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub> (b) and Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub> (c), the peak appeared at 335.5 eV is attributed to the presence of Au 4d<sub>5/2</sub>, in agreement with literature data [29]. Gold binding energy is typical of metallic state [46,47]. The lower intensity of this peak in the case of Pd-Au(alloy) is due to the random position of gold and less availability of gold on the surface compared to Au(shell)-Pd(core).

However, the origin of the higher catalytic activity of Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub> is not really clear. It could arise from a number of possibilities, including higher adsorption of oxygen due to: (a) lower ability of Au to polarize oxygen bound than those of Pd; and (b) higher binding energy O-Pd(shell)-Au(core) than those for O-Au(shell)-Pd(core). In fact, the reaction follows the Langmuir-Hinshelwood mechanism, in which there is a



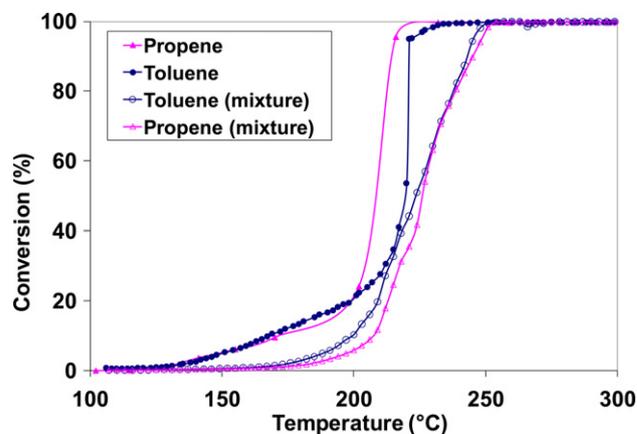
**Fig. 7.** XPS spectra of (a) Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub>, (b) Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub> and (c) Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub>.

competition between oxygen and VOC molecules for adsorption. Oxygen adsorbs first on the surface and then partially oxidizes the metallic surface and forms a complex which interacts with the adsorb VOC molecule. In the mixture of toluene and propene, the oxidation reaction follows the same mechanism in which oxygen molecules adsorb in the first step and then there is a preferential adsorption of toluene.

The lower activity of Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub> could be either related to the lower affinity of this solid for adsorption of oxygen due to the lower ability of Au to polarize oxygen molecule. Although certain authors reported that gold did not chemisorb oxygen [48], but Kul'kova and Levchenko [49] found that oxygen chemisorption takes place in the temperature range 50–400 °C. Berndt et al. [50] also reported a dissociative oxygen adsorption on gold. It has been also reported that adsorption of oxygen on the metal needs a spin polarization provided by metal [51]. The low adsorption of oxygen on gold may be related to the high stability of gold and lower ability to polarize the O=O bond.

According to our previous study on adsorption of the VOC molecules over noble metal [26] we suggest a Langmuir-Hinshelwood mechanism for oxidation reaction in which there is a competition for adsorption between molecular oxygen and VOC molecules. In the case of Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub> the adsorption of oxygen causes the formation of a [Pd-O] complex. The interaction between adsorbed VOC molecules and this complex result in conversion of organic compound to CO<sub>2</sub> and water.

To study the competition for adsorption on the surface and also, as industrial waste gas streams commonly contain a mixture of several VOCs, we followed the oxidation of a mixture of toluene and propene. Fig. 8 presents the conversion of each component (toluene and propene) separately and of simple mixtures in the presence of Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub> catalyst. A comparison between  $T_{50}$  (temperature for 50% of conversion) of toluene and propene oxidation reaction shows that propene oxidizes at lower temperature than



**Fig. 8.** Conversion of toluene and propene separately and in the mixture on Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub>.

toluene. In the mixture, the  $T_{50}$  corresponding to the propene oxidation increases by 15 °C while these temperatures for toluene are close. It was observed that the presence of toluene modifies the catalytic activity of this catalyst for oxidation of propene, where the presence of propene has no significant effect on toluene oxidation. The results revealed then, the existence of a mixture effect in the form of inhibition of the oxidation of propene in the presence of toluene. Such inhibiting effects could be attributed to competitive adsorption of the VOCs molecules on the surface of catalyst.

It is known that the oxidation of a VOC in a mixture generally differs from its single oxidation due to the interaction of the different species with the catalyst [52]. Ordenez et al. [53] also shown that hexane oxidized at lower temperature than those of benzene and toluene, but in a mixture, benzene and toluene inhibit the oxidation of hexane. This phenomenon was explained by the preferential adsorption of toluene and benzene on the surface of the catalyst. In the case of our catalyst, it seems also that there is a preferential adsorption of toluene on the surface of catalyst and the oxidation of propene does not happen until the toluene is not converted.

In order to understand the competition for adsorption of toluene and propene molecules on the catalyst, the catalytic performance was also followed by Operand DRIFT under the same conditions as the normal test. Fig. 9 shows the IR spectra obtained in the presence of catalyst Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub> and a mixture of toluene and propene at 100, 150, 200, 260, 310, 350 and 400 °C. The results have shown the decrease and disappearance of some bands and also the appearance of new bands corresponding to the formation of intermediate compounds during the oxidation reaction. The adsorptions observed at 1644, 1510 and 1420 cm<sup>-1</sup> correspond to the vibration of aromatic C=C of toluene adsorbed on the surface of catalyst.

The band at 1644 cm<sup>-1</sup> decreases after 150 °C and then disappears at 260 °C by total conversion of toluene. In addition, the intensity of the bands at 1510 and 1420 cm<sup>-1</sup> increases after 150 °C until 310 °C and then decrease. The variation of the intensity could correspond to the formation of substituted aromatics and then combustion of these compounds between 300 and 400 °C. This kind of variation has been observed in the toluene test (spectra not shown) while in the case of propene these byproducts form simultaneously [20]. The difference could be explained by the fact that the formed hydrocarbon residues during propene conversion tend to resist oxidation. The band at 1589 cm<sup>-1</sup> that presents a maximum at 200 °C and then a decrease, could be attributed to the vibration of C=C bond of aromatic cycle. This band that was not observed for the oxidation of propene, forms during the oxidation of the mixture and disappears at high temperatures. The same evaluation of this band was observed for the oxidation of toluene. The temperature of  $T_{50}$  obtained by the oxidation test and the results

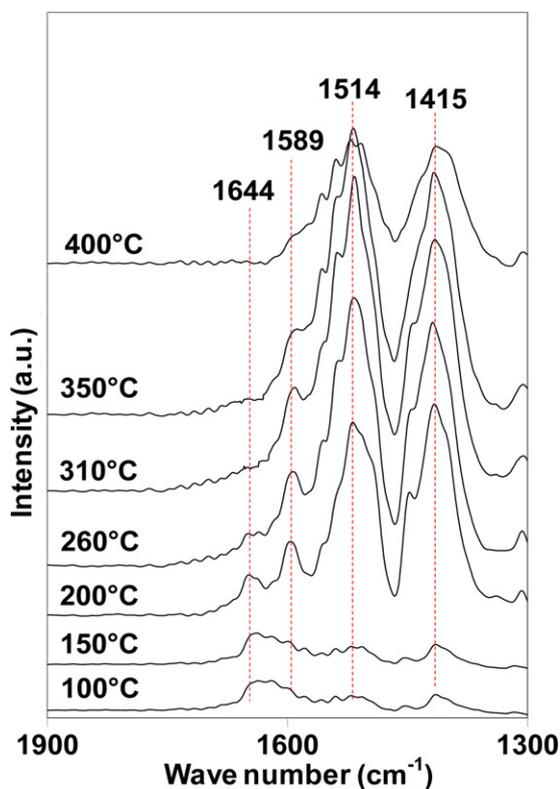


Fig. 9. Operando DRIFT spectra of mixture of toluene and propene on Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub>.

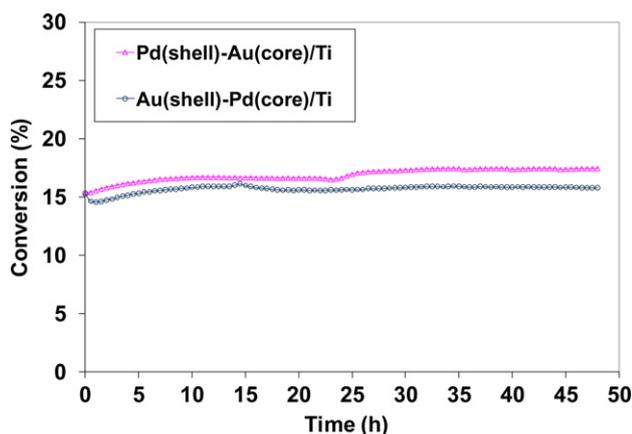


Fig. 10. Long-term activity test for Pd(shell)-Au(core) and Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub>.

obtained by the spectra of Operando DRIFT during the test of mixture have confirmed the previously adsorption of toluene compared to propene.

Since the formation of intermediate compounds was observed by Operando DRIFT and DTA-TGA analysis [26], it is interesting to analyze the behavior of the catalysts for a long-term application. The used catalysts were tested under toluene flow at a temperature corresponding to 15% of reaction for 50 h. The results (Fig. 10) show that the catalysts are active and stable during the test. As a result, formation and deposition of unwanted reaction products do not appear to have an effect on the efficiency and activity of catalyst.

#### 4. Conclusion

This work investigates the preparation and activity of Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub>, Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub> and

Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub> catalysts for the total oxidation of VOC. The catalysts Pd(shell)-Au(core) and Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub> have been synthesized by different order of deposition of metal. The sample Pd-Au(alloy)/TiO<sub>2</sub> was prepared by depositing Pd and Au at the same time. The higher activity of Pd(shell)-Au(core)/TiO<sub>2</sub> was obtained for toluene and propene oxidation compared to those of Au(shell)-Pd(core) and Pd-Au(alloy). The UV-vis and XPS spectra and also TPR profiles confirmed the presence of core-shell morphology for the particles of gold and palladium. The results obtained by characterization and catalytic test allow to better understand the mechanism of oxidation reaction in the presence of toluene and propene. It has been suggested that the mechanism of oxidation reaction proceeds through the preferential adsorption of oxygen molecules on the surface of catalysts where there is a competition for adsorption between the molecules of oxygen and VOC. The difference of catalytic activity observed for these catalysts could be related to their core-shell and alloy morphology. It was found that catalytic activity is significantly higher with Pd-shell and Au-core morphology. Moreover, the lower activity of Au(shell)-Pd(core)/TiO<sub>2</sub> could also be correlated to its lower affinity for adsorption of oxygen due to the lower ability of Au to polarize oxygen molecule.

The catalytic test in the presence of gases streams containing mixtures of toluene and propene molecules has shown that in the mixture propene oxidize at a higher temperature compared to those of separated. We evidenced by Operando DRIFT that not only the inhibition effect of toluene for oxidation of propene but also the competition for adsorption between toluene and propene molecules. Moreover, because the formation of unwanted products was observed by operando DRIFT, the used catalysts have been tested under toluene flow. The catalysts were found stable and active after 50 h.

#### Acknowledgements

The authors thank IRENI and the European community through an Interreg IIIa and IV (Redugaz) France-Wallonie-Flandre projects and Walloon Region for financial supports.

#### References

- [1] R.K. Sharma, B. Zhou, S. Tong, K.T. Chuang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 4310.
- [2] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* 113 (2006) 178.
- [3] M.D. Robbins, M.A. Henderson, *J. Catal.* 238 (2006) 111.
- [4] J.J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2165.
- [5] C. Gennequin, M. Lamalle, R. Cousin, S. Siffert, F. Aïssi, A. Aboukais, *Catal. Today* 122 (2007) 301.
- [6] R. Gopinath, N. Lingaiah, N.S. Babu, I. Suryanarayana, P.S. Sai Prasad, A. Obuchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 223 (2004) 289.
- [7] S. Minico, S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, *Appl. Catal. B: Environ.* 28 (2000) 245.
- [8] J. Hong, C. Wei, M. Chen, X. Wang, T. Zhang, *Catal. Commun.* 8 (2007) 593.
- [9] M.A.C. Nascimento, *Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis*, vol. 8, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston, MA, 2001.
- [10] C. Kan, W. Cai, C. Li, L. Zhang, H. Hofmeister, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) 1609.
- [11] Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, T.A. Yamamoto, R. Oshima, Y. Nagata, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7033.
- [12] S. Marx, A. Baiker, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6191.
- [13] D. Wang, A. Villa, F. Porta, L. Prati, D. Su, *J. Phys. Chem. C* 112 (23) (2008) 8617.
- [14] Y.W. Lee, N.H. Kim, K.Y. Lee, K. Kwon, M. Kim, S.W. Han, *J. Phys. Chem. C* 112 (17) (2008) 6717.
- [15] D. Jana, A. Dandapat, G. De, *J. Phys. Chem. C* 113 (21) (2009) 9101.
- [16] R.W.J. Scott, O.M. Wilson, S.-K. Oh, E.A. Kenik, R.M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (47) (2004) 15583.
- [17] A.A. Herzog, A.F. Carley, J.K. Edwards, G.J. Hutchings, C.J. Kiely, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1492.
- [18] H. Falsig, B. Hvolbaek, I.S. Kristensen, T. Jiang, T. Bligaard, C.H. Christensen, J.K. Angew. Norskov, *Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 4835.
- [19] I.N. Remediakis, N. Lopez, J.K. Norskov, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 13.
- [20] M. Hosseini, S. Siffert, H.L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukais, A. Vantomme, B.-L. Su, *Catal. Today* 122 (2007) 391.

- [21] W.-J. Shen, M. Okumura, Y. Matsumura, M. Haruta, *Appl. Catal. A: Gen.* 213 (2001) 225.
- [22] B. Xie, Y. Xiong, R. Chen, J. Chen, P. Cai, *Catal. Commun.* 6 (2005) 699.
- [23] X. Lai, T.P. St. Clair, M. Valden, D.W. Goodman, *Prog. Surf. Sci.* 59 (1998) 25.
- [24] F. Sun, S. Zhong, *J. Nat. Gaz. Chem.* 15 (2006) 45.
- [25] M.P. Kapoor, Y. Ichihashi, K. Kuraoka, Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 198 (2003) 303.
- [26] M. Hosseini, S. Siffert, R. Cousin, A. Boukais, Z. Hadj-Sadok, B.-L. Su, C. R. Chim. 12 (2009) 654.
- [27] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kegeyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 144 (1993) 175.
- [28] J. Graham, *Hutchings, Catal. Today* 138 (2008) 9.
- [29] J.K. Edwards, B.E. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *J. Catal.* 236 (2005) 69.
- [30] D.I. Enache, D. Barker, J.K. Edwards, S.H. Taylor, D.W. Knight, A.F. Carley, G.J. Hutchings, *Catal. Today* 122 (2007) 407.
- [31] D.I. Enache, J.K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A.F. Carley, A.A. Herzing, M. Watanabe, C.J. Kiely, D.W. Knight, G.J. Hutchings, *Science* 311 (2006) 362.
- [32] A. Abad, P. Concepcion, A. Corma, H. Garcia, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44 (2005) 4066.
- [33] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10657.
- [34] A. Corma, M.E. Domine, *Chem. Commun.* (2005) 4042.
- [35] H. Takatani, F. Hori, M. Nakanishi, R. Oshima, *Aust. J. Chem.* 53 (2003) 1025.
- [36] H. Takatani, H. Kago, Y. Kobayashi, F. Hori, R. Oshima, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 28 (2003) 871.
- [37] V. Idakiev, L. Ilijeva, D. Andreeva, J.-L. Gigot, B.-L. Su, *Appl. Catal. A: Gen.* 243 (2003) 25.
- [38] M. Cozzolino, M. Di Serio, R. Tesser, E. Santacesaria, *Appl. Catal. A: Gen.* 325 (2007) 256.
- [39] H. Nur, *Mater. Sci. Eng. B* 133 (2006) 49.
- [40] J.-E. Park, T. Momma, T. Osaka, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5914.
- [41] K. Esumi, M. Nawa, N. Aihara, K. Usui, *New J. Chem.* (1998) 719.
- [42] M.B. Mohamedi, K.Z. Ismail, S. Link, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9370.
- [43] B.M.I.V.D. Zande, M.R. Böhmer, L.G.J. Fokkink, C. Schönenberger, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 852.
- [44] Y. Li, Y. Fan, H. Ynag, B. Xu, L. Feng, M. Yang, Y. Chen, *Chem. Phys. Lett.* 372 (2003) 160.
- [45] S. Devarajan, P. Bera, S. Sampath, *J. Colloid Interf. Sci.* 290 (2005) 117.
- [46] D. Dalacu, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Surf. Sci.* 472 (2001) 33.
- [47] A.M. Venezia, V. La Parola, G. Deganello, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 215 (2003) 317.
- [48] W.R. MacDonald, K.E. Hayes, *J. Catal.* 18 (1970) 115.
- [49] N.V. Kul'kova, L.L. Levchenko, *Kin. Katal.* 6 (1965) 688.
- [50] H. Berndt, I. Pitsch, S. Evert, K. Struve, M.-M. Pohl, J. Radnik, A. Martin, *Appl. Catal. A: Gen.* 224 (2003) 169.
- [51] M.N. Huda, A.K. Raya, *Eur. Phys. J. B* 43 (2005) 131.
- [52] T. Garcia, B. Solsona, D.M. Murphy, K.L. Antcliff, S.H. Taylor, *J. Catal.* 229 (2005) 1.
- [53] S. Ordenez, L. Bello, H. Sastre, R. Rosal, F.V. Diez, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 139.

# Pd- and/or Au-Loaded Nb- and V-Doped Macro-Mesoporous TiO<sub>2</sub> Supports as Catalysts for the Total Oxidation of VOCs

Tarek Barakat,<sup>[a]</sup> Joanna C. Rooke,<sup>[b]</sup> Manuel Franco,<sup>[c]</sup> Renaud Cousin,<sup>[a]</sup> Jean-François Lamonier,<sup>[c]</sup> Jean-Marc Giraudon,<sup>[c]</sup> Bao-Lian Su,<sup>\*[b]</sup> and Stéphane Siffert<sup>\*[a]</sup>

**Keywords:** Titanium oxide / Niobium oxide / Vanadium oxide / Oxidation / Gold / Palladium

Two sets of hierarchically structured titania (TiO<sub>2</sub>) supports were doped with group V metal oxides, one with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and the other with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. It was noted that before thermal treatment the prepared materials were amorphous, whereas after calcination at 400 °C the XRD patterns showed well-defined peaks that indicated that the materials were a crystalline anatase phase. Treating these supports at high temperatures was followed by a decrease in their Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area values. The catalytic performance of these materials and their corresponding noble metal (Pd and Au) loaded catalysts was investigated in the total oxidation of toluene. It was clear that after noble-metal loading, the activity was much higher than that of the unloaded sup-

ports, with Pd5VTi and PdAu3NbTi offering the best performances in the oxidation reaction. XRD patterns of the noble-metal-loaded catalysts showed peaks associated with the presence of metallic gold particles and palladium species on the supports; diffuse-reflectance UV/Vis spectra also showed the presence of these noble metals, as well as a reduction in the intensities of the bands relative to those in the spectra of the unloaded doped titania supports, which is due to the metal–support interactions. Spectra obtained with this characterization technique also showed a shift of the Au bands to higher wavelengths, which should be correlated to changes in the size of the gold particles.

## Introduction

In the past three decades, volatile organic compound (VOC) emissions reached the highest levels in the history of humanity. In fact, VOCs are mainly products and by-products of industrial processes and are also found in automobile exhaust pipe emissions. The National Health Organization regards them as highly noxious, carcinogenic and mutagenic gases, and major contributors in the formation of tropospheric ozone. This fact led to calls for strict measures to control VOC emissions in order to ensure clean air for future generations to breathe, and so many environmental regulations were put in place.

Multiple VOC removal techniques have been described in the scientific literature,<sup>[1]</sup> but our focus, as represented by the work report herein, was on the total oxidation of VOCs, the main criterion being the elimination of pollutants without the creation of additional toxic by-products. In order

to accomplish this objective successfully, the catalytic performance of many materials was investigated for the removal of toluene, a probe molecule for aromatic VOCs, from air.<sup>[2–4]</sup> One variety of materials used for the elimination of VOCs from air is metal oxide supports. In fact, many reported scientific works discuss the efficiency of these supports in oxidation reactions. For example, Okumura et al.<sup>[5]</sup> studied the acid/base properties, in the oxidation of toluene, of different metal oxide supports (e.g. MgO, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>) loaded with Pd. Nevertheless, the small surface areas of these oxide supports led to limited activity and high deactivation rates in the oxidation reactions studied. Consequently, researchers focused on developing materials with large structures to boost the performance of these supports in oxidation processes. So porous oxide supports, then hierarchically structured ones, were synthesized and investigated for the removal of VOCs from air.<sup>[6,7]</sup> Since noble metals are best known for their high activity and selectivity in catalytic reactions, many researchers have loaded them onto their supports to act as active phases in oxidation reactions.<sup>[8–12]</sup> For instance, Kim and Shim<sup>[13]</sup> studied the properties and performance of 1 wt.-% Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the oxidation of benzene, toluene, and *o*-xylene, whereas Idakiev et al.<sup>[14]</sup> studied the effect of Au-V/TiO<sub>2</sub> in the complete oxidation of benzene. Moreover, Tidahy et al.<sup>[15–17]</sup> and Hosseini et al.<sup>[18–20]</sup> investigated the performance of hierarchically structured TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> loaded with noble metals (Pd and Au) in the total oxidation

[a] Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) E.A. 4492, Université du Littoral Côte d'Opale, 145 avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France  
Fax: +33-3-28658239

E-mail: Stephane.Siffert@univ-littoral.fr

[b] Laboratory of Inorganic Materials Chemistry, University of Namur (FUNDP), 61 rue de Bruxelles, 5000 Namur, Belgium  
Fax: +32-81-724531

E-mail: bao-lian.su@fundp.ac.be

[c] Unité de Catalyse et Chimie du Solide UMR CNRS 8181, Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

of toluene and propene. They used gold and palladium to prepare monometallic and dimetallic Pd(shell)-Au(core) and Pd(core)-Au(shell) catalysts, and noticed higher activity for dimetallic TiO<sub>2</sub>-supported catalysts compared to other samples, with a total selectivity for CO<sub>2</sub>. Hosseini et al.<sup>[21,22]</sup> also studied the catalytic activity of hierarchically structured titania/zirconia mixed-metal oxides in an attempt to combine the properties of both materials in one oxide support. The catalytic performance of mixed metal oxides in the total oxidation of ethanol was also investigated by Kovanda and Jirátoová.<sup>[23]</sup> The highest activity towards ethanol oxidation was attributed to their Ni-Cu-(Mn)-Al sample. Furthermore, group V metal (Nb, V) oxides proved to be good promoters of a catalyst's performance in VOC removal from air. In fact, Machold et al.<sup>[24]</sup> investigated the activity of VO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> samples in the partial oxidation of methyl ethyl ketone (MEK) to give acetic acid. They proved that the highest selectivity for acetic acid formation is achieved with catalysts comprising titania supports with vanadium loadings of 4–6 wt.-%. Moreover, Parvulescu et al. compared the promoting effects of Nb and V in Nb-, V-, V-Ti- and Nb-Ti-modified molecular sieves in the oxidation of styrene, benzene and toluene.<sup>[25]</sup>

In this work, a hierarchically structured TiO<sub>2</sub> support was doped with group V metal oxides, namely niobium oxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and vanadium oxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), at different weight percentages in order to obtain two groups of materials: *x*Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> and *y*V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> (*x* = 1, 3, 5 wt.-% Nb; *y* = 1, 2.5, 5 wt.-% V). The catalytic performance of these supports in the total oxidation of toluene was investigated. A noble-metal active phase (Au, Pd) was loaded onto these supports to form mono- and dimetallic Pd(shell)-Au(core) catalysts that were characterized and investigated in VOC oxidation reactions. The main objective was to investigate the effect of Nb and V doping of the macro-mesoporous TiO<sub>2</sub> supports on the activity of Pd and Au in the oxidation of toluene.

## Results and Discussion

Thermogravimetric and differential thermal analysis (TG/DTA) profiles for the NbTi and VTi supports are presented in Figure 1. In the TG curves large peaks are visible at low temperatures that are followed by weight losses that can be correlated to the release of water and other products (possibly residues of reagents used in the preparation of the supports) from the surfaces of the materials. Peaks seen at high temperatures (around 430 °C) followed by no additional weight losses are probably associated with the crystallization of the supports. This assumption was backed by XRD patterns of these materials recorded before and after calcination at 400 °C; these are shown in Figure 2. In fact, XRD patterns recorded after thermal treatment of 5NbTi show well-defined peaks that were specific to an anatase phase; originally this material was amorphous. This crystallization was followed by a decrease in the surface area (*S*<sub>BET</sub>) of the material (Table 1); however, *S*<sub>BET</sub> values

for all the supports were still higher than that of a hierarchically structured titania used in earlier works (*S*<sub>BET</sub> = 153 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>).<sup>[18–20]</sup> However, the DTA profile of 2.5VTi was different from the others. One broad peak was noted at around 230 °C, whereas the peak associated with the crystallization of the support was situated at around 460 °C, 30 °C higher than that of the other supports. Moreover, the BET surface area value for 2.5VTi was approximately twice as high as those of the other samples. A lower crystallization rate of this support could be considered as a possible explanation for the obtained results. Nevertheless, results for the V- and Nb-doped supports recorded after thermal treatment are similar: after calcination at 400 °C, they changed from having amorphous structures to being highly crystalline. Compared to pure hierarchically structured TiO<sub>2</sub><sup>[16]</sup> that is highly crystalline even before calcination, doped titania has a highly amorphous structure before thermal treatment. This shows that group V metal oxides offer a promoting effect to the hosts onto which they are doped.

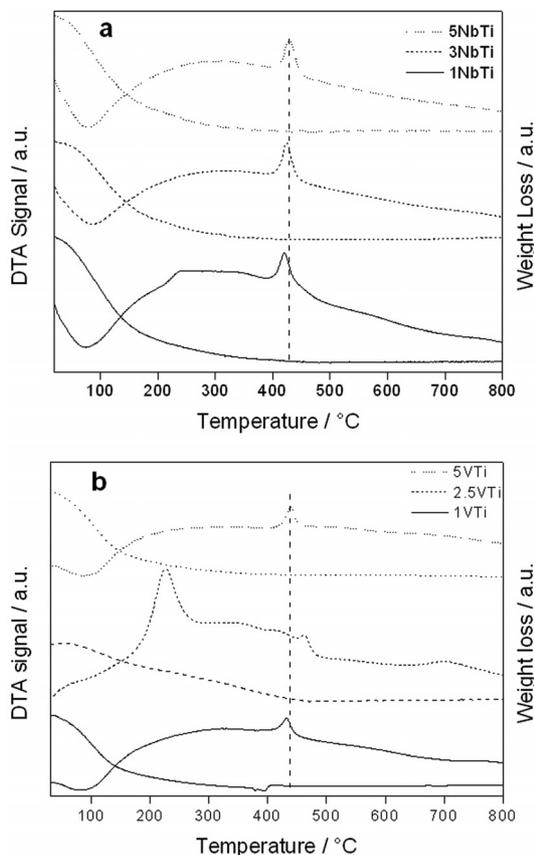


Figure 1. TG/DTA profiles of hierarchically structured (a) *x*NbTi and (b) *y*NbTi supports (*x* = 1, 2.5, 5 wt.-% V; *y* = 1, 3, 5 wt.-% Nb).

Figure 3 shows XRD patterns of the dimetallic NbTi and VTi catalysts. These patterns mainly show peaks related to the anatase phase, whereas one peak is associated with the brookite phase. It was noted that this peak appears after thermal treatment of the samples. Peaks related to the noble metals loaded onto these supports are also present in these patterns, even though the loaded weight percentages of Au

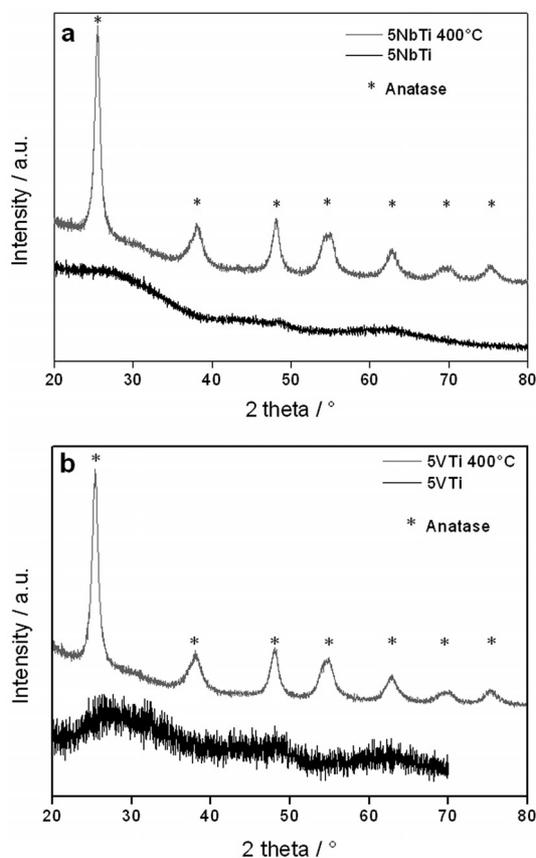


Figure 2. XRD patterns of (a) 5NbTi and (b) 5VTi before and after calcination at 400 °C.

Table 1. Specific surface areas before and after calcination and  $T_{50}$  values for pure  $x$ NbTi and  $y$ VTi supports.

Samples	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]		$T_{50}$ [°C]
	Before calcination	After calcination	
1NbTi	379	161	341
3NbTi	418	178	325
5NbTi	344	189	322
1VTi	451	191	343
2.5VTi	798	295	312
5VTi	425	199	294

and Pd were quite low (Table 2). In fact, Au-specific peaks are visible at  $2\theta = 44.5$ ,  $64.6$  and  $77.6^\circ$  in all patterns, except for that for 1VTi, which contains a very low percentage of Au. The pattern of PdAu<sub>2.5</sub>VTi showed gold peaks that were more intense compared to those in the patterns of the other catalysts, suggesting the possible formation of bulk Au on the surface or in the porous structure of this catalyst. As for palladium particles, specific XRD peaks for these were clearly visible in all patterns at  $2\theta = 33.5^\circ$ . The intensity of these peaks varied with the degree of dispersion of the Pd particles on the supports. Loading of the noble metals onto the doped materials was followed by a small decrease in the specific surface area values of the materials. This can be correlated to the deposition of noble metal particles into the porous structure, or at the openings of the pores, thus temporarily blocking them.<sup>[22]</sup> The catalytic per-

formance of all prepared samples in the total oxidation of toluene was then tested in order to determine the effects of (i) noble metal loading onto these supports and (ii) doping of hierarchically structured TiO<sub>2</sub> with group V metal oxide promoters.

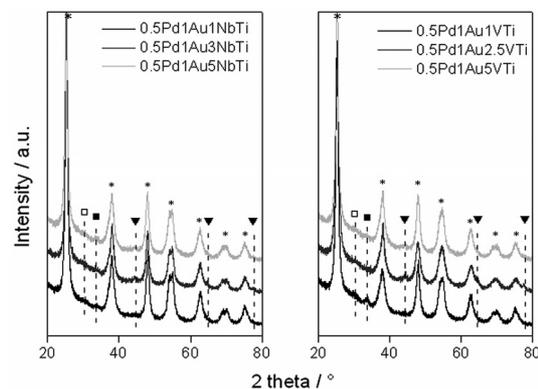


Figure 3. XRD patterns of dimetallic NbTi and VTi catalysts; asterisks refer to anatase, empty squares to brookite, triangles to gold, filled squares to palladium.

Table 2. Noble metal content, BET surface areas and  $T_{50}$  values of the best performing catalysts from this study and for previously studied Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts.

Sample	Noble metal wt.-%		$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]		$T_{50}$ [°C]
	Pd	Au	Before test	After test	
Pd/TiO <sub>2</sub> (np) <sup>[a]</sup>	0.60	–	138	134	240
Pd/TiO <sub>2</sub> (mm) <sup>[b]</sup>	0.46	–	173	154	230
Pd5NbTi	0.49	–	177	132	210
PdAu3NbTi	0.48	0.36	160	126	204
Pd5VTi	0.51	–	127	53	201

[a] np = non-porous. [b] mm = macro-mesoporous.

Figure 4 presents a comparison of the results obtained for the total oxidation of toluene over 5VTi and 5NbTi and their corresponding mono- and dimetallic catalysts. This comparison proves that the catalytic performance of the doped porous materials is enhanced after they are loaded with Pd or Pd-Au, whereas after Au loading the activity decreases dramatically, becoming lower than that of pure supports. This result applies for both series of samples, namely the NbTi and VTi supported catalysts. Figure 5 shows the percentage conversion vs. temperature curves for the catalysts with the highest activity rates of those studied. Their corresponding  $T_{50}$  and  $S_{\text{BET}}$  values are presented in Table 2 along with those for previously tested Pd-loaded macro-mesoporous (mm) TiO<sub>2</sub> and Pd-loaded nonporous (np) TiO<sub>2</sub> catalysts.<sup>[9,19,22]</sup> Even though Pd5VTi possesses the smallest surface area of all the systems studied, its activity is much higher than that of Pd5NbTi, and it is slightly more active than PdAu3NbTi. The PdAu3NbTi catalyst is by far the best dimetallic catalyst of the whole series, with a  $T_{50}$  value that is 18 °C lower than that of the second best dimetallic catalyst PdAu1VTi (222 °C).

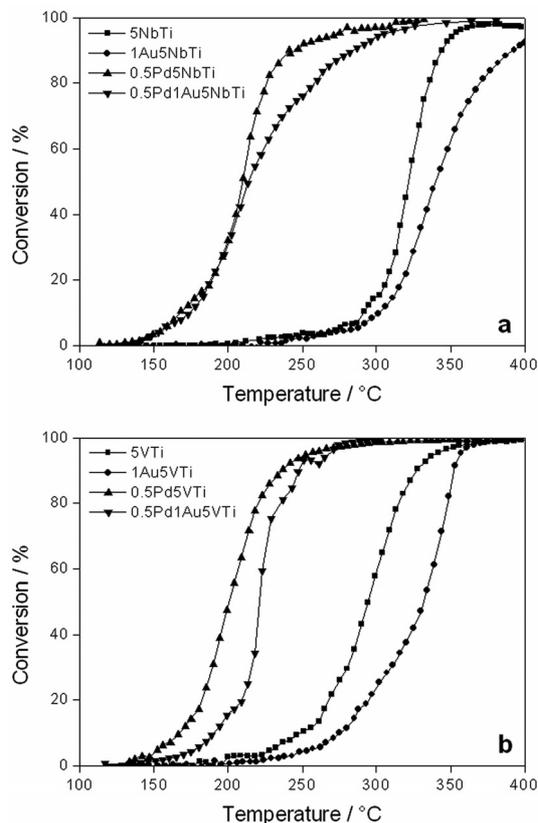


Figure 4. Percentage conversion vs. temperature curves for the total oxidation of toluene over (a) 5NbTi and (b) 5VTi supported catalysts.

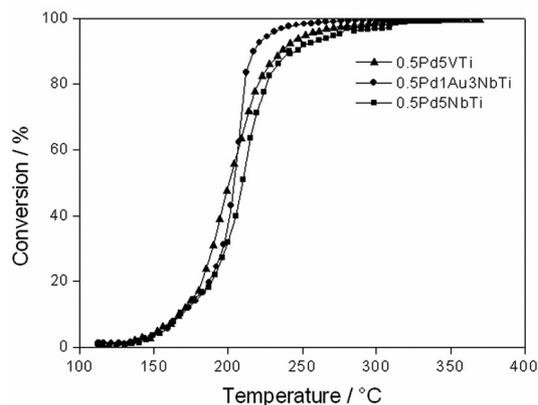


Figure 5. Percentage conversion vs. temperature curves for the total oxidation of toluene over the best-performing catalysts.

XRD patterns of the Pd5VTi catalyst show a small peak associated with the presence of PdO species on this catalyst. Furthermore, the intensity of this peak is lower than that observed in the patterns of Pd2.5VTi and Pd1VTi, which is suggestive of better dispersion of the Pd species on 5VTi than on 2.5VTi and 1VTi. As for catalysts supported with 2.5VTi, their activity was the worst, especially after Au loading. Even though this material retained the highest percentage of gold, both corresponding gold-based mono- and dimetallic catalysts showed a lower activity towards toluene

oxidation compared with the other samples. It was also noted that before noble-metal deposition, CO was a major product of the oxidation reaction along with CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and benzene. After noble-metal deposition, 100% selectivity for CO<sub>2</sub> was noted, rendering CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as the only major products of the reaction. Benzene formation as a by-product of the oxidation of toluene was shown to occur over limited experimental temperature ranges that are indicated by the zones surrounding the lower inflection points of the conversion curves (Figure 4a and b), and in few cases extended until  $T_{100}$  (temperature at which 100% conversion is achieved). Furthermore, a decrease in the  $S_{\text{BET}}$  values (Table 2) was noted for all samples after they were subjected to catalytic tests. This can be attributed to the adsorption of carbonaceous compounds onto the surface of the support and most probably into the pores, as seen in earlier reported works.<sup>[21]</sup> Nevertheless, the results for our catalysts were impressive compared to those for macro-mesoporous Pd/TiO<sub>2</sub> and nonporous Pd/TiO<sub>2</sub>. Indeed, even though the Pd-based catalysts offered better activity than the dimetallic catalysts, the promoting effect obtained by doping TiO<sub>2</sub> with Nb or V was clearly visible in terms of the percentage in toluene conversion. In fact, for these catalysts, for the same Pd weight percentage and the same macro-mesoporous TiO<sub>2</sub>, there was a minimum difference of only 20 °C in the  $T_{50}$  values, and a maximum of 29 °C for Pd5VTi. Furthermore, a brief comparison between the  $T_{50}$  values for 5NbTi, 5VTi and a macro-mesoporous TiO<sub>2</sub> clearly shows the effect of doping. In fact,  $T_{100}$  was not reached in the oxidation reaction over the macro-mesoporous TiO<sub>2</sub> used in earlier works, and  $T_{50}$  for this material was around 365 °C, whereas  $T_{50}$  for the doped supports were around 322 and 294 °C for 5NbTi and 5VTi, respectively. Hence, doping TiO<sub>2</sub> with group V metal oxides Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enhanced the catalytic performance of the support towards the removal of toluene from air.

Further investigations were conducted in order to study changes in the surface characteristics of the best-performing catalysts. Temperature-programmed reduction (TPR) profiles for the samples listed in Table 2 are shown in Figure 6. TPR experiments were performed in sub-ambient mode in order to study the reduction of the Pd species and its effect on the supporting material; as Pd is often reduced at very low temperatures, peaks seen in the curves at around 0 °C are associated with Pd reduction.<sup>[5,26]</sup> These peaks were visible in the curves for the Pd/TiO<sub>2</sub> and Pd5VTi samples, whereas they were absent in the curves for the NbTi supported materials. Moreover, negative peaks are detected at ca. 100 °C in the curves, which are linked to the decomposition of Pd hydrides (PdH<sub>x</sub>) that are formed at room temperature.<sup>[26,27]</sup> Both results informed us that Pd reduction had occurred. Furthermore, Tauster et al.<sup>[28]</sup> demonstrated by spectroscopic measurements the existence of interactions between an inorganic support and group VIII metal particles dispersed on it. They explained that the support's surfaces could be reduced to form cations with low valences (in our case a reduction of Nb<sup>5+</sup> to Nb<sup>4+</sup>). This cation can then transfer an electron to a metal particle (in our case Pd)

situated on the support, hence reducing the metal particle. Therefore, it is clear that the absence of reduction peaks at low temperatures in the TPR curves, and the decrease in the PdO reduction peaks at around 100 °C is due to the interaction between the Nb and Pd species.

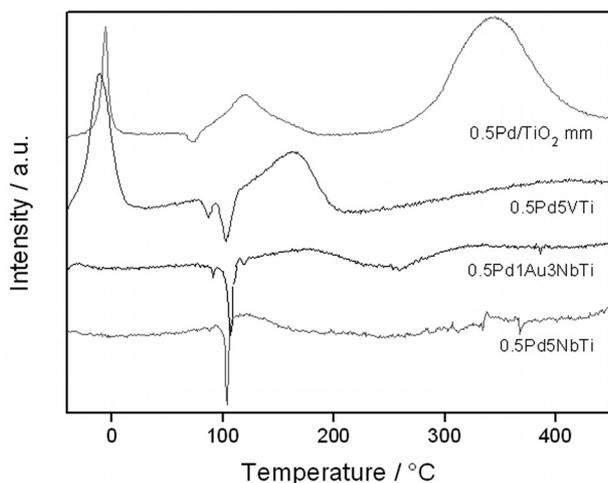


Figure 6. Temperature-programmed reduction (TPR) profiles of the best-performing catalysts.

Diffuse-reflectance (DR) UV/Vis profiles of 5NbTi and its corresponding mono- and dimetallic catalysts are shown in Figure 7a. The absorption bands between 200 and 400 nm are specific to titania. These bands present two maxima at two different wavelengths, 252 and 325 nm, in the profile of 5NbTi. The decrease in the intensity of these bands after noble-metal loading is due to noble metal–support interactions.<sup>[29]</sup> Moreover, the narrowing of these bands that is evidenced by shifting of their maxima to lower wavelengths, which is caused by shifting of the absorption edge, is due to an increase in the size of the titania crystallites due to the better crystallization of the support after noble-metal deposition.<sup>[30]</sup> The curve related to 5NbTi shows an absorption band at approximately 435 nm that is specific to the electronic transitions within the niobium particles. The intensity of this band decreased after noble-metal deposition, and in certain spectra it is overlapped by a Pd absorption band. This finding implied the existence of interactions between the deposited metals. A third absorption band specific to gold particles is observed in the profiles for Au5NbTi and PdAu5NbTi in the spectral zone between 500 and 800 nm, with the band in the PdAu5NbTi profile displaying decreased intensity and a smaller  $\lambda_{\max}$  value relative to the band in the profile for Au5NbTi [ $\lambda_{\max}(\text{Au5NbTi}) = 575 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\max}(\text{PdAu5NbTi}) = 558 \text{ nm}$ ]; this shift to lower wavelengths could be caused by an increase in the size of the spherical Au particle.<sup>[31]</sup> Indeed, the crystallite sizes of the Au particles were calculated with the Debye–Scherrer equation that was applied to the first gold peak at  $2\theta = 44.5^\circ$  in the XRD patterns of Au- and Pd-Au-loaded 5NbTi and 5VTi; before Pd impregnation, the sizes of the Au particles were 2.97 nm for Au5NbTi and 3.02 nm for Au5VTi, whereas after Pd loading the Au particle sizes

became 3.19 and 5.63 nm for PdAu5NbTi and PdAu5VTi, respectively. This increase in Au crystallite size could be due to a decrease in the Au–Au spacing, which suggests movement of the Au particles after Pd loading, which is possibly caused by the additional interaction between the Pd and Au particles, and between Pd and the support.

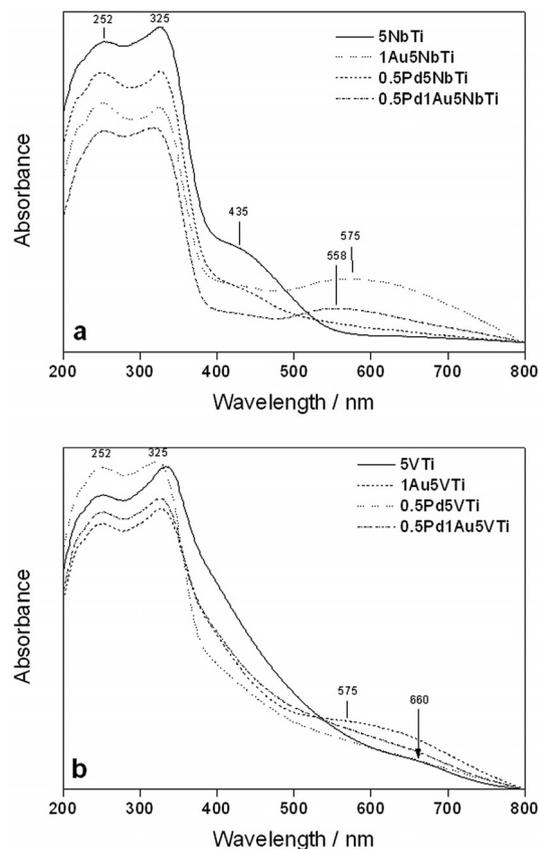


Figure 7. Diffuse-reflectance UV/Vis spectra of (a) 5NbTi and (b) 5VTi and their corresponding mono- and dimetallic catalysts.

DR UV/Vis spectra for the 5VTi supports and their corresponding mono- and dimetallic catalysts are shown in Figure 7b. Just as in the NbTi profiles, the same absorption bands specific to  $\text{TiO}_2$  are clearly seen in the spectral zone between 200 and 400 nm. A large absorption band between 620 and 720 nm is visible in the 5VTi spectrum. This band could be specific to vanadium. An Au absorption band is not visible in the Au5VTi spectrum, whereas one is seen in the PdAu5VTi spectrum with a maximum at 575 nm. Nevertheless, this result did not favor the catalyst, as PdAu5VTi was far less active than the best-performing catalyst Pd5VTi. Finally, Pd absorption bands are not visible in the spectra, which can be explained by good dispersion of the Pd species rendering their probability of detection very low.

## Conclusions

The activity in the total oxidation of toluene of group V metal oxide doped hierarchically structured titania was investigated. TG/DTA profiles for both sets of supports

showed the presence of exothermic peaks at around 450 °C accompanied by no weight loss, which indicated that changes had occurred in the crystalline structure of the supports. XRD patterns showed that these changes are in fact due to crystallization of the originally amorphous doped titania supports. This crystallization was followed by a loss in the specific surface areas of the supports due to partial destruction of the walls separating the mesopores. After noble-metal loading onto these supports, some of the peaks in the XRD patterns corresponding to Pd and Au were not visible, mainly because of the low weight percentage loading of the noble metals deposited onto the doped supports. It might also be due to good dispersion of these metals on the surface, and in the pores of the supports. DR UV/Vis profiles of the prepared catalysts show shifting of the absorption edges after noble-metal loading, which is indicative of an increase in the size of the crystallites comprising the support. They also show a decrease in the intensity of the absorption bands that are specific to titania, which indicated the existence of interactions between the supports and the noble metals. Total oxidation of toluene was conducted over these catalysts. The results showed that the Pd5NbTi and Pd5VTi supports were the best-performing catalyst of the series of samples investigated. Compared to a Pd-loaded macro-mesoporous TiO<sub>2</sub>, Pd5NbTi and Pd5VTi offered higher activity towards toluene oxidation. Moreover, the doped supports also offered better performances in the removal of toluene from air compared to macro-mesoporous TiO<sub>2</sub>. These results not only prove that loading metal oxide supports with noble metals enhances their performance in the removal of VOC from air, but also that doping a hierarchically structured titania support with Nb and V enhances the catalytic activity of the support in the oxidation of VOCs.

## Experimental Section

**Preparation of Hierarchically Structured Doped Materials:** Macro-mesoporous niobium- and vanadium-doped titania supports were synthesized by the self-formation method at the laboratory of Inorganic Materials Chemistry, Namur. A homogeneous mixture of the alkoxide precursors Ti(OiPr)<sub>4</sub> and Nb(OEt)<sub>5</sub> based on a 1, 3, 5% atomic ratio of Nb to Ti, were added dropwise to water basified with NH<sub>3</sub>OH (pH = 12). The oxide that formed and the reaction liquid were transferred into an autoclave and subjected to thermal treatment (80 °C for 24 h). The product was then recovered by filtration, then washed and dried at 60 °C prior to characterization. The thus prepared supports were named 1NbTi, 3NbTi and 5NbTi. The same procedure was used for the preparation of V-doped titania supports, with OV(OEt)<sub>3</sub> as the vanadium precursor, the amount of which used was based on a 1, 2.5 and 5% atomic ratio of V to Ti. The prepared supports were labeled 1VTi, 2.5VTi and 5VTi.

**Preparation of Catalysts:** After treatment of the synthesized supports at 400 °C, the materials were loaded with gold and/or palladium. Gold-based catalysts were prepared by loading 1 wt.-% of Au onto the prepared supports by the deposition/precipitation (DP) method with HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O as the Au precursor. The required amount of TiO<sub>2</sub> was dispersed into a solution containing HAuCl<sub>4</sub>,

which was then heated to 80 °C. The solution's pH was adjusted to 8 by adding NaOH dropwise. The mixture was stirred at 80 °C for 4 h. After DP, samples were washed with water (60 °C) six times, and dried at 80 °C for 24 h. Palladium-based (0.5 wt.-%) catalysts were prepared by an aqueous impregnation (IMP) method with Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as the Pd precursor. The as-prepared catalysts were dried at 80 °C for 24 h, and all samples were calcined at 400 °C (1 °C min<sup>-1</sup>) under flowing air (2 L h<sup>-1</sup>) for 4 h. Dimetallic catalysts were synthesized by the consecutive application of the DP and IMP techniques: DP of 1% Au then IMP of 0.5% Pd onto the support material. This method ensures the synthesis of Pd(shell)-Au(core) loaded catalysts, similar to those synthesized and tested by Enache et al.<sup>[32–34]</sup>

**Catalyst Characterization:** The specific surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) of the catalysts were measured by the BET method with an ANKERSMIT Surface Area Analyzer apparatus. The adsorption of a 30% N<sub>2</sub> + 70% He mixture was carried out at -196 °C. Rapid heating of the sample resulted in desorption of the gaseous nitrogen that was then quantized with a thermal conductivity detector (TCD). Elemental analysis of the catalysts was performed at the analytical center of the CNRS (Vernaison, France) by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy and mass spectrometry (ICP/OES/MS). The samples were prepared by dissolving the catalysts in a mixture of HF and HNO<sub>3</sub>. TG/DTA analyses were performed from room temperature to 1000 °C, at a heating rate of 5 °C min<sup>-1</sup>, with a NETZSCH STA 409 apparatus with the sample kept under flowing air (75 mL min<sup>-1</sup>). X-ray diffraction (XRD) experiments were performed at ambient temperature with a BRUKER D8 Advance diffractometer using Cu-K<sub>α</sub> radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) and a LynxEye detector. Diffraction patterns were recorded over a  $2\theta$  range of 20–80° and indexed by comparison of the data with files from the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Temperature-programmed reduction (TPR) experiments were carried out in an Altamira AMI-200 apparatus. The TPR profiles were obtained by passing flowing 5% H<sub>2</sub>/Ar (30 mL min<sup>-1</sup>) through the calcined sample (about 100 mg). The temperature was increased from -40 to 500 °C at a rate of 5 °C min<sup>-1</sup>. The hydrogen concentration in the effluent was continuously monitored by a thermoconductivity detector (TCD). Diffuse-reflectance (DR) UV/Vis spectra were recorded with a CARY 5000 Scan (Varian) spectrophotometer in the spectral range of 200–800 nm.

**Catalytic Activity:** The activity of each catalyst (100 mg) was determined by measuring the conversion of toluene (1000 ppm) in flowing air (flow rate = 100 mL min<sup>-1</sup>). The oxidation reaction was carried out in a fixed-bed microreactor operating between 25 and 400 °C (1 °C min<sup>-1</sup>). Prior to the oxidation reactions the catalysts were calcined at 400 °C (1 °C min<sup>-1</sup>) in flowing air (2 L h<sup>-1</sup>), and then reduced by flowing hydrogen (2 L h<sup>-1</sup>) at 200 °C (1 °C min<sup>-1</sup>).

## Acknowledgments

The UCEIV participates in the Institut de Recherche en Environnement Industriel (IRENI) financed by the Communauté Urbaine de Dunkerque, the Nord-Pas de Calais region, the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the European Regional Development Fund (ERDF). The authors would also like to thank the European Union through an INTERREG IV-REDU-GAZ project for financial support.

[1] J. J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 2165–2180.

- [2] K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H. L. Tidahy, H. Benaïssa, A. Aboukaïs, *Appl. Catal. A* **2008**, *351*, 82–87.
- [3] P.-O. Larsson, A. Andersson, L. R. Wallenberg, B. Svensson, *J. Catal.* **1996**, *163*, 279–293.
- [4] H. L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, *Catal. Today* **2007**, *119*, 317–320.
- [5] K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka, M. Niwa, *Appl. Catal. B* **2003**, *44*, 325–331.
- [6] T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Colloids Surf. A* **2004**, *241*, 67–73.
- [7] A. Vantomme, A. Léonard, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Colloids Surf. A* **2007**, *300*, 70–78.
- [8] R. Beauchet, P. Magnoux, J. Mijoin, *Catal. Today* **2007**, *124*, 118–123.
- [9] T. Barakat, G. Finne, M. Franco, R. Cousin, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, D. Thomas, A. Decroly, G. DeWeireld, S. Siffert, *Adv. Mater. Res.* **2011**, *324*, 162–165.
- [10] D. I. Enache, D. Barker, J. K. Edwards, S. H. Taylor, D. W. Knight, A. F. Carley, G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2007**, *122*, 407–411.
- [11] J.-M. Giraudon, T. B. Nguyen, G. Leclercq, S. Siffert, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, A. Vantomme, B.-L. Su, *Catal. Today* **2008**, *137*, 379–384.
- [12] M. Guisnet, P. Dégé, P. Magnoux, *Appl. Catal. B* **1999**, *20*, 1–13.
- [13] S. C. Kim, W. G. Shim, *Appl. Catal. B* **2009**, *92*, 429–436.
- [14] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J. L. Blin, L. Gigot, B.-L. Su, *Appl. Catal. A* **2003**, *243*, 25–39.
- [15] H. L. Tidahy, T. Barakat, R. Cousin, C. Gennequin, V. Idakiev, T. Tabakova, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, S. Siffert, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2010**, *175*, 743–746.
- [16] H. L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier, E. A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, Z.-Y. Yuan, A. Vantomme, B.-L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, T. B. N'Guyen, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal. A* **2006**, *310*, 61–69.
- [17] H. L. Tidahy, M. Hosseini, S. Siffert, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, B.-L. Su, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Catal. Today* **2008**, *137*, 335–339.
- [18] M. Hosseini, T. Barakat, R. Cousin, A. Aboukaïs, B.-L. Su, G. De Weireld, S. Siffert, *Appl. Catal. B* **2011**, DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.10.002.
- [19] M. Hosseini, S. Siffert, H. L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, A. Vantomme, M. Roussel, B.-L. Su, *Catal. Today* **2007**, *122*, 391–396.
- [20] M. Hosseini, H. L. Tidahy, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukaïs, B.-L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2008**, *174*, 1323–1326.
- [21] M. Hosseini, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukaïs, Z. Hadj-Sadok, B.-L. Su, *C. R. Chim.* **2009**, *12*, 654–659.
- [22] T. Barakat, J. C. Rooke, H. L. Tidahy, M. Hosseini, R. Cousin, J.-F. Lamonier, J.-M. Giraudon, G. De Weireld, B.-L. Su, S. Siffert, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1420–1430.
- [23] F. Kovanda, K. Jiráťová, *Catal. Today* **2011**, DOI: 10.1016/j.cattod.2011.02.002.
- [24] T. Machold, W. Y. Suprun, H. Papp, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *280*, 122–130.
- [25] V. Parvulescu, C. Anastasescu, C. Constantin, B. L. Su, *Catal. Today* **2003**, *78*, 477–485.
- [26] G. Neri, M. G. Musolino, C. Milone, D. Pietropaolo, S. Galvagno, *Appl. Catal. A* **2001**, *208*, 307–316.
- [27] K.-I. Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, *J. Catal.* **1998**, *179*, 431–442.
- [28] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker, J. A. Horsley, *Science* **1981**, *211*, 1121–1125.
- [29] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* **2005**, *232*, 96–101.
- [30] M. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J. Odriozola, *Appl. Catal. A* **2002**, *234*, 65–78.
- [31] J.-E. Park, T. Momma, T. Osaka, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5914–5923.
- [32] D. I. Enache, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Catal. Lett.* **2005**, *103*, 43–52.
- [33] D. I. Enache, J. K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Science* **2006**, *311*, 362–365.
- [34] G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2008**, *138*, 9–14.

Received: November 4, 2011  
Published Online: March 5, 2012



# Total catalytic oxidation of toluene using Pd impregnated on hierarchically porous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supports

J.C. Rooke<sup>a,\*</sup>, T. Barakat<sup>b</sup>, S. Siffert<sup>b</sup>, B.-L. Su<sup>a,c,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie de Matériaux Inorganiques (CMI), University of Namur (FUNDP), 61 rue de Bruxelles, B5000 Namur, Belgium

<sup>b</sup> Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), Université Lille Nord de France, Université du Littoral-Côte d'Opale (UCL), E.A. 4492, F-59140 Dunkerque, France

<sup>c</sup> State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, 122 Hongshan Luoshui Road, 430070 Wuhan, China

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 20 July 2011

Received in revised form

21 September 2011

Accepted 9 October 2011

Available online 6 November 2011

### Keywords:

VOC mitigation

Hierarchically porous materials

Niobium and tantalum oxide

Catalysis

## ABSTRACT

A series of supported Pd catalysts were elaborated using hierarchically porous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> materials, synthesised with and without a non-ionic surfactant. The deposition of Pd nanoparticles was achieved using the wet impregnation method on calcined supports. The catalytic systems were pre-reduced in hydrogen and investigated for their efficiency in the total oxidation of toluene and found to have increased activity in comparison to a series of reference catalysts based on hierarchically porous TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, with minimal benzene formation. Results have shown how activities are dependent on the support material, synthesis conditions and chemical composition.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Through industrial progress and increased transportation, volatile organic compounds (VOCs) have become prolific in today's society, having detrimental effects on air quality and human health. Remediation strategies are thus essential for a more sustainable development. Ideally VOCs should not only be scrubbed from the atmosphere but also be transformed into benign products that no longer pose a great risk to human health and the environment. This can be achieved through catalytic oxidation of the VOC, into H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> say, using supported noble metals such as Au [1,2], Pd [3,4] or Pt [5,6]. The catalyst support not only lends mechanical strength and an increased surface area to a catalytic system but also influences the efficiency of the metal catalyst [7–10]. This can clearly be observed by a decrease in *T*<sub>50%</sub>, the temperature at which a 50% conversion has been accomplished, for a given catalytic reaction over identical catalysts impregnated onto different supports [11]. For this reason supports with known catalytic activity, such as

niobium oxide based systems, are often chosen to promote a reaction, thereby reducing reaction temperatures and thus energetic costs during the desired reaction [12–14]. Hydrated Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> displays unusually high surface acidity making it an ideal solid acid catalyst as it improves activity in acid catalysed reactions [14]. The acidity of a support can sometimes help the oxidation reaction by firstly cracking the VOC before oxidation by a metal catalyst proceeds. It can also affect metal–support interactions through electronic transfers, modifying the properties of the metals. Furthermore transition metals have the ability to adopt variable oxidation states, unlike aluminium and silicon oxides, useful for redox processes [15].

The selectivity of a catalyst is often improved when employing (micro)mesoporous materials owing to the confinement effect arising from narrow pore widths; whilst the increased chance of contact between reactant and catalyst can improve efficiency. However mass transport in such systems is often a limiting step, as is catalyst deactivation caused by a build up of coke within micropore networks. Therefore the concept of hierarchical porosity is the key to increasing accessibility within a catalytic system as it reduces the resistance to diffusion [16]. The introduction of arterial macropores within metal oxides, which act as conduits to the (micro)mesopores where the reaction takes place, can facily be achieved through the spontaneous reaction of metal alkoxides with aqueous solutions, without the need for templating agents [16–18]. It is well known that as a metal alkoxide drop hits an aqueous solution,

\* Corresponding author at: Laboratoire de Chimie de Matériaux Inorganiques (CMI), University of Namur (FUNDP), 61 rue de Bruxelles, B5000 Namur, Belgium. Tel.: +32 81 724520; fax: +32 81 725414.

\*\* Corresponding author. Tel.: +32 81 724531; fax: +32 81 725414.

E-mail addresses: [joanna.rooke@fundp.ac.be](mailto:joanna.rooke@fundp.ac.be) (J.C. Rooke), [bao-lian.su@fundp.ac.be](mailto:bao-lian.su@fundp.ac.be) (B.-L. Su).

polymerisation reactions occur instantaneously, forming an oxide crust around the sphere. Hydrolysis and polycondensation reactions can continue in the interior, in this case liberating water and ethanol molecules within the group  $V_b$  ethoxide drop. This can cause pressure to build inside the drop; hence such molecules would be forced outwards, carving out macrochannels as they go [19].

The use of a surfactant serves to increase surface area by improving the mesoporosity of the forming oxide. It has been shown that non-ionic polyethylene glycol surfactants, such as Brij 56, can be used to self-assemble metal oxide nanoparticles through the interactions occurring between the pre-formed micelles and inorganic precursor droplets [20,21]. Static hydrothermal treatments can lead to the formation of supermicelles through coalescence of the micelles, which after extraction of the surfactant results in funnel like macropores. The high surface areas of such materials are maintained through a network of interconnecting (micro)mesopores within the macropore walls.

Antonelli et al. have worked on the synthesis of a meso(macro)porous niobium oxide by a ligand assisted vesicle templating strategy resulting in macropores of around 200–300 nm and mesopores of 2 nm, stating their potential importance in, amongst other applications, catalysis [22]. Similarly work in our group has shown the feasibility of fabricating hierarchically porous  $Nb_2O_5$  and  $Ta_2O_5$  in a facile manner from an alkoxide precursor [16]. The work herein reveals how such materials can be used as catalytic supports through the impregnation and reduction of a palladium salt to yield Pd nanoparticles. The promoter effect of Nb and Ta in the catalytic oxidation of toluene is also reported.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis of hierarchically porous $Nb_2O_5$ and $Ta_2O_5$

Hierarchically porous niobium and tantalum oxide supports were fabricated using the concept of auto-formation [16–21]. In the case of supports A and B, a micellar solution was prepared from 10 wt% Brij 56 (Aldrich), a neutral surfactant, in  $NH_4OH$  (pH 12) by first heating the mix to 60 °C to dissolve the surfactant then maintaining the solution at 60 °C under gentle agitation (<150 rpm) for several hours. The solution was decanted into a dish to increase the accessible surface area and the alkoxide precursor, either  $Nb(OEt)_5$  (2.5 g, Aldrich, 99.95%) or  $Ta(OEt)_5$  (2 g, Aldrich, 99.98%) was added dropwise to this micellar solution. After 15 min the solution and the oxide precipitate were transferred to a Teflon lined autoclave and subjected to a hydrothermal treatment at 80 °C for 24 h. After cooling the surfactant was extracted with ethanol using the Soxhlet technique for ca. 72 h and the product was recuperated and dried at 60 °C overnight. The supports were finally calcined at 400 °C for 4 h with a ramp rate of 1 °C min<sup>-1</sup> prior to catalyst preparation.

Supports C and D were simply synthesised via the addition of the ethoxide precursors,  $Nb(OEt)_5$  or  $Ta(OEt)_5$ , into a 50 mL  $NH_4OH$  (pH 12) solution, within a shallow dish that maximised the surface of the aqueous solution, and under gentle agitation at room temperature. No hydrothermal treatment was undertaken. The samples were dried at 60 °C overnight prior to calcination at 400 °C for 4 h with a ramp rate of 1 °C min<sup>-1</sup>.

### 2.2. Elaboration of palladium catalysts

Pd catalysts supported by hierarchically porous  $Nb_2O_5$  and  $Ta_2O_5$  were prepared using the aqueous impregnation method. A pre-determined amount of  $Pd(NO_3)_2$  solution (Alfa Aesar, 99.9%) was mixed with the support for 30 min such that the target impregnation was 0.5 wt% Pd. The water was then removed by

rotovaporation and the sample calcined under air (2 L h<sup>-1</sup>) at 400 °C for 4 h with a ramp rate of 1 °C min<sup>-1</sup>. Prior to catalytic testing a known quantity of sample was reduced under flowing 5% hydrogen (2 L h<sup>-1</sup>) mixed with Argon at 200 °C for 2 h.

### 2.3. Catalytic testing

The complete oxidation of a test pollutant, toluene, over 100 mg of each catalytic system described in Section 2.2 was carried out in a conventional fixed bed reactor with a temperature rise of 1 °C min<sup>-1</sup>. The flow of toluene was set at 1000 ppm in a flow of air (total flow of 100 mL min<sup>-1</sup>). The products formed during combustion were analysed and quantified via gas chromatography using a CP-4900 microGC (Varian) with injections taken every 3 min. From these measurements conversion graphs were constructed to determine the temperature at which a 50% conversion had taken place, which was then compared to a series of previously published hierarchically porous  $TiO_2$ – $ZrO_2$  catalyst supports with identical palladium loadings [23].

### 2.4. Characterisation techniques

Textural properties of the materials were analysed via adsorption–desorption of nitrogen at –196 °C using a Micromeritics Tristar 3000 with prior outgassing to  $\sim 10^{-4}$  bar, low-angle powder X-ray diffraction (PXD) using a PANalytical X'pert PRO, scanning electron microscopy (SEM) using a Hitachi S-4800 and via transmission electron microscopy (TEM) using a Philips Tecnai 10 with an accelerating voltage of 80 kV. Thermogravimetric analysis–differential scanning calorimetry (TG–DSC) was carried out under air with a heating rate of 1 °C min<sup>-1</sup> using a Setaram TG-DSC 111 on the catalytic systems post-test.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Support characterisation

The support materials display a multimodal porosity which has been revealed by  $N_2$  sorption measurements (Fig. 1) in conjunction with scanning electron microscopy (SEM). The porosities of these group  $V_b$  metal oxides are spontaneously generated owing to the polymerisation kinetics of the alkoxide precursors in contact with aqueous media.

The specific surface areas of the supports (Table 1) were calculated using the BET (Brunauer–Emmett–Teller) equations and the

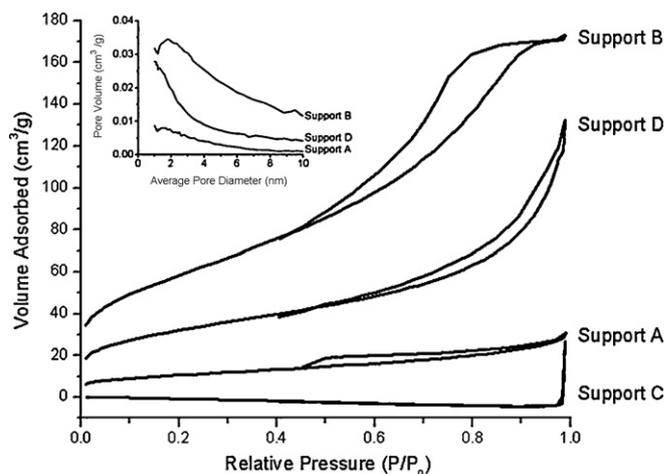


Fig. 1.  $N_2$  adsorption–desorption isotherms and pore size distributions (inset) of the 4 catalytic supports prior to Pd impregnation.

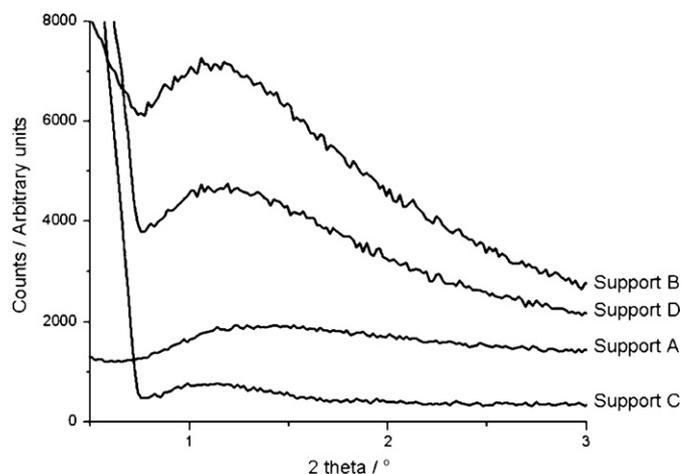
**Table 1**  
Composition, textural properties of the various catalytic supports.

Sample	Support composition	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{BJH}}/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
Support A	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , surfactant	37.5	0.05
Support B	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , surfactant	211	0.27
Support C	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , no surfactant	–	–
Support D	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , no surfactant	114	0.21

porosity was calculated using the BJH (Barrett–Joyner–Halenda) method. The isotherms in Fig. 1 for supports A and B, synthesised in the presence of a neutral surfactant, are of type IV according to IUPAC classifications. The hysteresis is indicative of capillary condensation occurring within mesopores. In contrast, support D has a type II isotherm with the onset of a hysteresis at  $P/P_0 > 0.5$ . This is indicative of macropores present in an adsorbant with strong affinities, where saturation is not reached. The shape of a hysteresis can reveal information about the mesoporosity of the sample. In the presence of surfactant (A and B) a H2 hysteresis is observed, which suggests pores with both wide and narrow sections and interconnecting channels, whereas for support D an H3 hysteresis is observed, indicative of slit like pores. In contrast there is no significant adsorption–desorption in support C such that no calculations could be made about the textural properties. For this reason this support was not tested in the complete oxidation of toluene.

The surface area and pore volumes are significantly higher for the Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based supports (B and D) despite the use of a surfactant in the elaboration of support A, suggesting that the auto-formation of a porous network in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> materials is dependent on other reaction conditions such as pH or temperature. Previous work based on similar reaction conditions has shown how greater surface areas can be achieved in acidic media [16]. When comparing support B and D one can see that the use of surfactant (B) has substantially increased the specific area of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. This is probably through a templating effect which facilitates the formation of additional mesoporosity as the forming tantalum-based nanoparticles aggregate around the surfactant micelles [20,21].

Low angle powder X-ray diffraction (PXRD) analyses have revealed a broad peak between  $0.5 < 2\theta < 2.5$  for Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supports (B and D) confirming that these samples are porous (Fig. 2). As this peak is not well defined it implies that the pore structure is disordered, in other words there is no long range ordering or orientation of the pores. A broad peak may also indicate that the pores are multimodal in size, suggesting hierarchical porosity has been achieved.



**Fig. 2.** Low angle powder X-ray diffraction profiles of the 4 catalytic supports prior to Pd impregnation, where supports A, B and D have each been offset by 1000 counts for clarity.

In contrast to this, the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> samples have just a weak peak in the same region highlighting that these materials are poorly porous.

In Fig. 3 are a series of SEM images of the supports prior to impregnation with Pd. Images a and b reveal that there is indeed macroporosity in the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sample fabricated in the presence of surfactant and that these macrochannels are often straight and aligned in parallel. As the specific area found through N<sub>2</sub> sorption measurements was low, this may indicate that there is limited mesoporosity within the bulk of the sample in contrast to the Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> samples. The Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sample synthesised without surfactant presents a similar morphology with perhaps less frequency of macropores (Fig. 3e and f). The close up image of one of these pores (Fig. 3f) reveals an agglomeration of nanoparticles whose interparticular distance could give rise to a certain degree of mesoporosity in the walls of the macrochannels though it appears that this macropore could be blind, such as an inkwell type pore, and does not traverse the bulk of the sample present in the image. Such saccate-like pores may explain why this material has low porosity, as seen by the sorption isotherm.

Both Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> samples have little to no evidence of macroporosity (Fig. 3c, d, g and h), despite the N<sub>2</sub> sorption measurements giving rise to a type II isotherm for support D. Faint streaking does appear on the surface of sample B, as seen in Fig. 3d. Also there does appear to be clusters of mesopores on the surface of both samples, which is more visible in the case of sample D (Fig. 3h). This sample reveals a morphology that is comprised of an aggregation of nanoparticles resulting in a degree of mesoporosity. As this is the case for both samples B and D, these types of mesopores may form independently of any micelle–precursor/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> interaction. As explained in Section 1, the proposed mechanism of pore formation through the act of a porogen starts with the formation of an oxide crust around the alkoxide droplet [19]. The surface of the Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> may have rested intact during this process if the pressure did not increase substantially. In order to verify the interior of the bulk, it is possible to carry out transmission electron microscopy on ultrathin dissections of the sample bound in a polymeric resin. This was carried out on support D, a sample whose porosity is believed to arise from an auto-formation process (without surfactant). The results can be seen in Fig. 4.

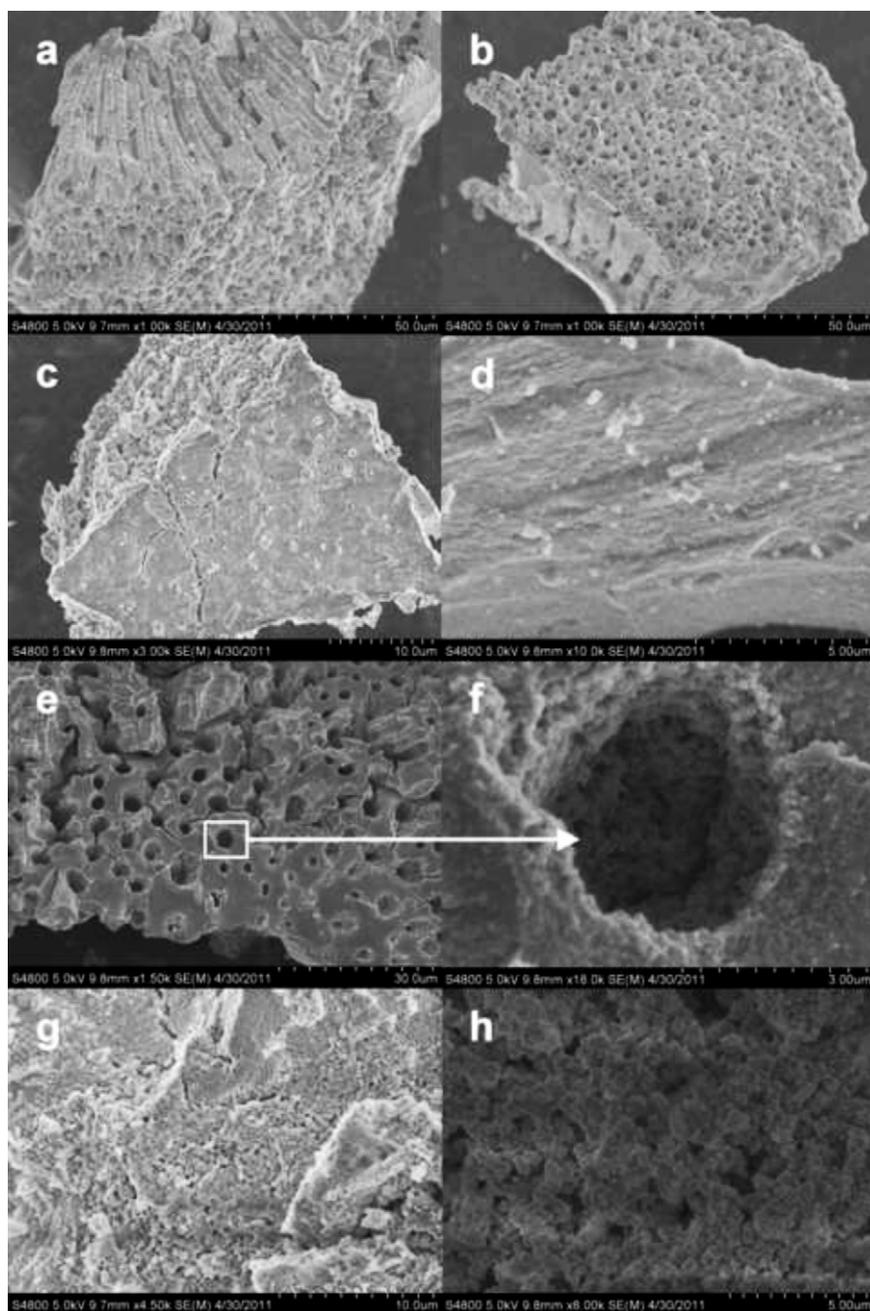
Fig. 4 shows the aggregation of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles which gives rise to the macroporosity observed in the N<sub>2</sub> isotherm rather than the formation of cylindrical channels as seen in the SEM images of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> materials. There is also evidence of disordered wormlike mesopores, again arising from the aggregation of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> particles.

### 3.2. Elaboration of palladium catalysts

Supports A, B and D were impregnated with Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and subsequently reduced to obtain Pd nanoparticles (0.5 wt% loading). During the process of impregnation the supports were subjected to several calcinations at 400 °C as well as a reduction under H<sub>2</sub>. In total, 10 h were spent at this temperature, however from wide-angle PXD data (Fig. 5) it can be seen that no distinct crystalline phase can be seen, thus 400 °C is below the temperature of crystallisation of either niobium or tantalum oxide. Furthermore it may suggest that the palladium catalysts are in the nanosized-range, such that the size of the lattice is too small to be considered as infinite and thus too small to cause diffraction effects.

### 3.3. Catalytic oxidation of toluene

The elaborated catalysts were used in catalytic testing to test their efficiency in the total oxidation of a test pollutant, toluene. In Fig. 6 are graphs representing the level of conversion of toluene with increasing temperature, over various catalytic systems reported herein. The benchmark catalysts used were based on



**Fig. 3.** Scanning electron microscopy images of the 4 catalytic supports prior to Pd impregnation; (a and b) support A, (c and d) support B, (e and f) support C, (g and h) support D.

hierarchically porous  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  supports, impregnated with identical loadings of Pd [11,24]. These reference supports were also synthesised by exploiting the liberation of small molecules, i.e.  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{R-OH}$ , during the hydrolysis and condensation of an alkoxide precursor, which act as porogens in the formation of macropores within the metal oxides synthesised.

The catalytic activity of the samples can be assessed by comparing the temperature at which 50% of toluene oxidation has occurred, the so called  $T_{50\%}$ . These results suggest that  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  synthesised at pH 12, with or without surfactant, is more active than the  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  support synthesised at the same pH as  $T_{50\%}$  results were as follows: Pd/A 232 °C, Pd/B 214 °C and Pd/D 208 °C. This is probably related to the significant increase in surface area. However it must be noted that the  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sample synthesised without surfactant, which naturally had a lower surface area, was more

active than its counterpart synthesised in the presence of surfactant. This could suggest that there may have been residual amounts of organic surfactant present in the sample that upon subsequent calcinations resulted in coke formation on the surface, which could poison the catalytic system to a certain degree. The results for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  are an improvement over the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  supports, with the best reference support having an identical  $T_{50\%}$  as for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (support A).

The temperature at which 100% conversion took place was also improved, as the conversion curves were, in general, steeper. Finally, on analysing the data from the GC, only trace amounts of benzene were detected, with the amount of benzene over Pd/D < Pd/B < Pd/A. The conversion was thus primarily  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ , or in other words near total oxidation of toluene had been achieved. The amount of coke that was deposited on the catalysts

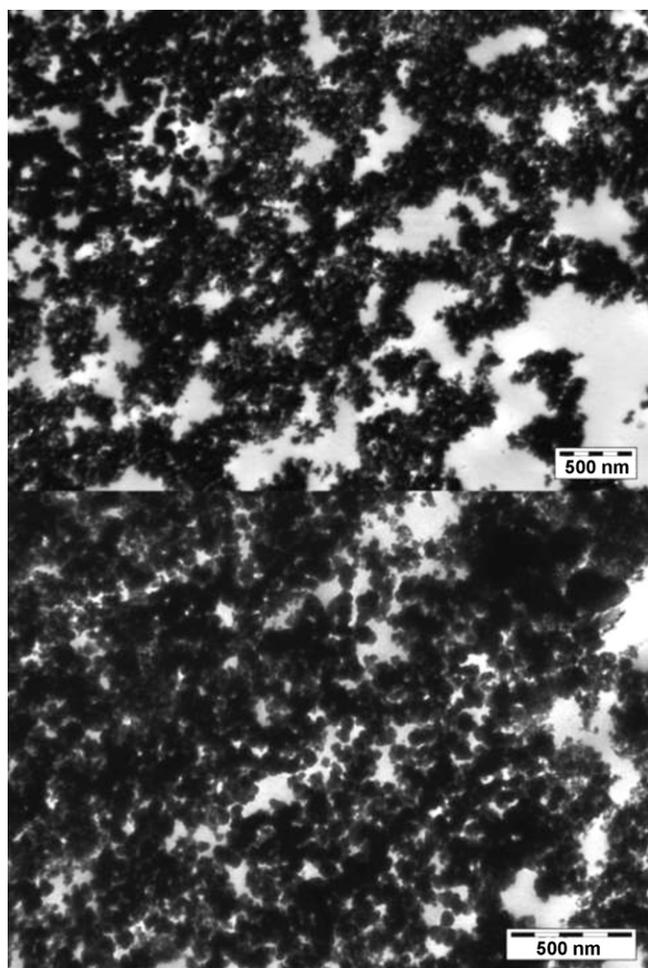


Fig. 4. Transmission electron microscopy images of the catalyst support D prior to Pd impregnation.

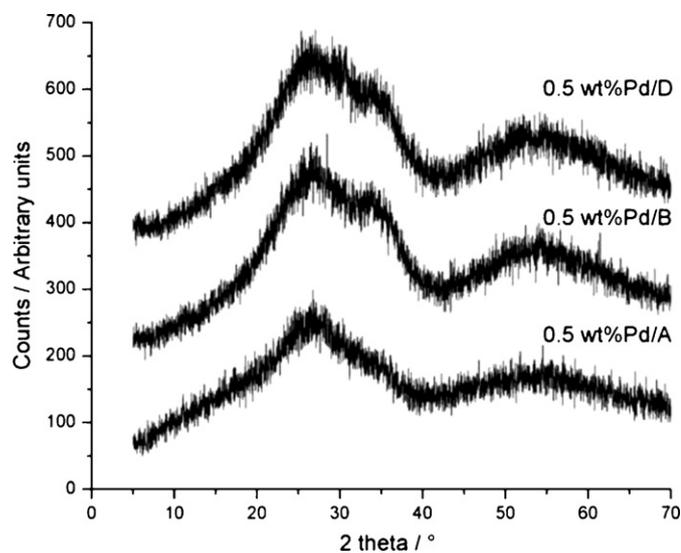


Fig. 5. Wide angle PXD patterns of the catalyst systems 0.5 wt% Pd/A, 0.5 wt% Pd/B and 0.5 wt% Pd/D. Profiles have been offset for clarity.

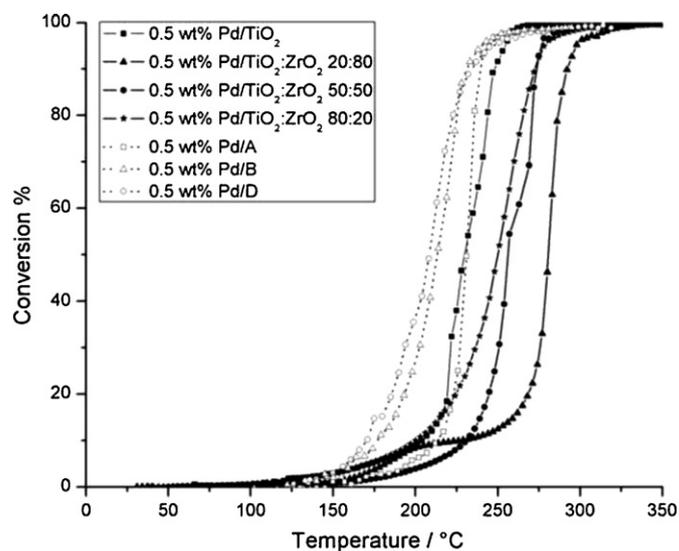


Fig. 6. Conversion of toluene over catalyst systems A, B and D (0.5 wt% Pd) using hierarchically porous titania and titania–zirconia supports impregnated with 0.5 wt% Pd as reference graphs (Fig. 2 in [11]).

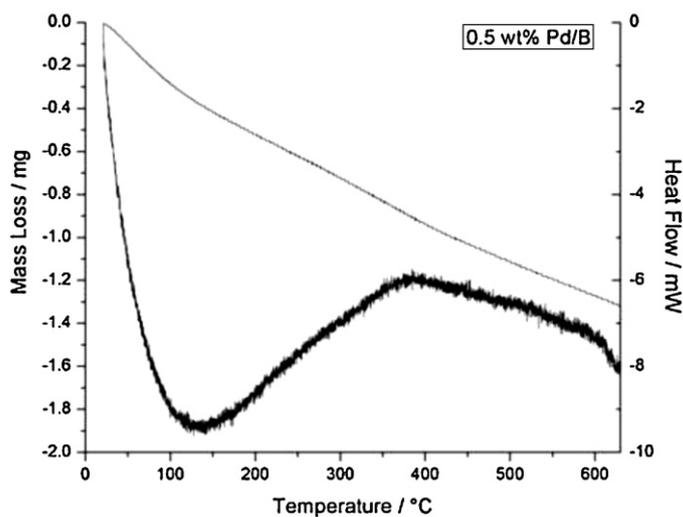
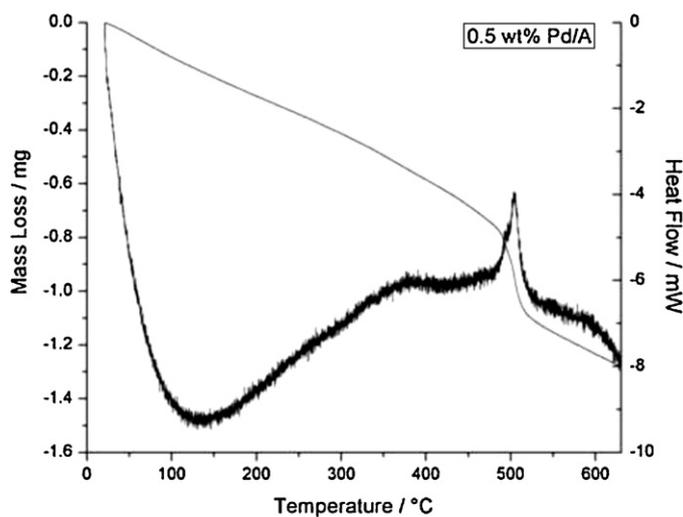


Fig. 7. TG-DSC plot of Pd/A and Pd/B after total oxidation of toluene catalytic testing, heating under air at 1 °C min<sup>-1</sup>.

was measured using thermogravimetric analysis–differential scanning calorimetry (TG–DSC).

These results (Fig. 7) show an initial loss in mass over a long range which corresponds to the loss of water adsorbed onto a metal oxide surface. The general mass loss between 150 °C and 600 °C has been calculated at 7.0% for 0.5 wt% Pd/A and 6.3% for 0.5 wt% Pd/B, which cannot be easily attributed to one particular product. It is likely to be a combination of water chemisorbed onto the terminal hydroxyl groups of the oxide support alongside a mixture of carbonaceous products deposited onto the support during the test. Nevertheless what is of interest is the peak at around 500 °C in support A which corresponds to a significant loss of 2% of the initial mass. This did not happen in the case of either Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supports. Again this is most likely due to the combustion of coke deposited on the catalyst during testing; however as niobium oxide is more acidic than tantalum oxide there could be a likelihood that cracking can take place in preference to oxidation thus resulting in a greater deposit of coke on the catalytic system after testing.

#### 4. Conclusion

Hierarchically porous niobium and tantalum oxides have been synthesised using an auto-formation process based on the hydrolysis and condensation kinetics of the metal ethoxide precursors, or a self-assembly process using a non-ionic polyethylene glycol template. The results presented here have shown how multimodal porosities can be facilely incorporated into niobium and tantalum oxides. Therefore increasing accessibility and limiting diffusion within the materials. The surface area can be increased via an interconnecting network of (micro)mesopores.

The hierarchical materials described in this work were used successfully as catalytic supports, with palladium loadings of 0.5 wt%, in the complete oxidation of a test pollutant, toluene. The activity of tantalum oxide was found to be superior to niobium oxide, with the results for tantalum based supports being an improvement over hierarchically porous titania and titania–zirconia supports synthesised in a similar fashion, highlighting the promoting effect of Nb and Ta. A more in depth study is currently in progress dealing with varying the synthesis conditions of the support material to optimise the catalytic systems. Although energy can be conserved in VOC mitigation using Nb or Ta supports, consideration needs to be paid to the price and scarcity of tantalum and niobium compared to titanium. One potential solution is to dope titania and zirconia based supports with small quantities of Nb and Ta, harnessing the benefits of these catalytic promoters but reducing costs.

#### Acknowledgements

This work was realised in the framework of “Redugaz”, an Interreg IV (France–Wallonia) project funded by the European Union and the Walloon Region. B.L. Su acknowledges the Chinese Central Government for an “Expert of the State” position in the program of “Thousands Talents” and the Chinese Ministry of Education for a “Changjiang Scholar” position at the Wuhan University of Technology. The authors thank the members of the Laboratory of Living Materials in Wuhan, China for their technical assistance.

#### References

- [1] C. Gennequin, M. Lamalle, R. Cousin, S. Siffert, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Aboukais, B.L. Su, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 6654–6662.
- [2] C. Cellier, S. Lambert, E.M. Gaigneaux, C. Poleunis, V. Riaux, P. Eloy, C. Lahousse, P. Bertrand, J.-P. Pirard, P. Grange, *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 406–416.
- [3] H.L. Tidahy, S. Siffert, J.F. Lamonier, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukais, Z.Y. Yuan, A. Vantomme, B.L. Su, X. Canet, G.D. Weireld, M. Frère, T.B. N’guyen, J.M. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal. A: Gen.* 310 (2006) 61–69.
- [4] S.C. Kim, W.G. Shim, *Appl. Catal. B: Environ.* 92 (2009) 429–436.
- [5] M.P. Pina, S. Irusta, M. Menéndez, J. Santamaría, R. Hughes, N. Boag, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4557–4566.
- [6] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, *Appl. Catal. B: Environ.* 45 (2003) 117–125.
- [7] K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka, M. Niwa, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 325–331.
- [8] G. Dong, J. Wang, Y. Bao, S. Chen, *Catal. Lett.* 58 (1999) 37–41.
- [9] M.P. Kapoor, Y. Ichihashi, W.-J. Shen, Y. Matsumura, *Catal. Lett.* 76 (2001) 139–142.
- [10] W. Lin, L. Lin, Y.X. Zhu, Y.C. Xie, K. Scheurell, E. Kemnitz, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 226 (2005) 263–268.
- [11] M. Hosseini, S. Siffert, H.L. Tidahy, R. Cousin, J. Lamonier, A. Aboukais, A. Vantomme, M. Roussel, B.-L. Su, *Catal. Today* 122 (2007) 391–396.
- [12] I. Nowak, M. Ziolek, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603–3624.
- [13] M. Ziolek, *Catal. Today* 78 (2003) 47–64.
- [14] T. Ushikubo, *Catal. Today* 57 (2000) 331–338.
- [15] D.M. Antonelli, A. Nakashira, J.Y. Ying, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3126–3136.
- [16] A. Vantomme, A. Léonard, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Colloid Surf. A* 300 (2007) 70–78.
- [17] A. Vantomme, A. Léonard, Z.Y. Yuan, B.L. Su, *Key Eng. Mater.* 336–338 (2007) 1933–1938.
- [18] P.Y. Dapsens, S.H. Hakim, B.-L. Su, B.H. Shanks, *Chem. Commun.* 46 (2010) 8980–8982.
- [19] A. Vantomme, B.L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 165 (2007) 235–238.
- [20] J.L. Bliin, A. Léonard, Z.-Y. Yuan, L. Gigot, A. Vantomme, A.K. Cheetham, B.-L. Su (Eds.), *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 2872–2875.
- [21] Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, B.-L. Su, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1462–1465.
- [22] D.M. Antonelli, *Micropor. Mesopor. Mater.* 33 (1999) 209–214.
- [23] M. Hosseini, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukais, Z. Hadj-Sadok, B.-L. Su, C. R. Chim. 12 (2009) 654–659.
- [24] T. Barakat, J.C. Rooke, H.L. Tidahy, M. Hosseini, R. Cousin, J.F. Lamonier, J.M. Giraudon, G. De Weireld, B.L. Su, S. Siffert, *ChemSusChem* 4 (2011) 1420–1430.

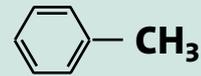
## **Annexe II**

### **Fiches toxicologiques**

## FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 74

# Toluène


 $C_7H_8$ 
**Numéro CAS**  
108-88-3

**Numéro CE (EINECS)**  
203-625-9

**Numéro Index**  
601-021-00-3

**Synonyme**  
Méthylbenzène

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS  
(N. Bonnard, M.-T. Brondeau, M. Falcy, D. Jargot, D. Lafon, B. La Rocca,  
O. Schneider)

## CARACTÉRISTIQUES

### UTILISATIONS [1 à 3]

- Intermédiaire de synthèse pour la fabrication de nombreux produits : benzène et xylènes, phénol, nitrotoluène, diisocyanate de toluylène (TDI), chlorure de benzyle, benzaldéhyde, acide p-toluènesulfonique, vinyltoluène, etc.
- Solvant pour peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles, cires, etc. ; solvant d'extraction dans l'industrie cosmétique, l'industrie pharmaceutique.

Par ailleurs, le toluène est utilisé, non isolé, en mélange avec le benzène et les xylènes, comme additif de carburants pour en améliorer l'indice d'octane. Il est présent dans certains produits pétroliers.

Depuis le 1<sup>er</sup> décembre 2010, l'étiquette doit être conforme au règlement (CE) n° 1272/2008 dit « règlement CLP ».



### TOLUÈNE

#### DANGER

- H 225 – Liquide et vapeurs très inflammables.
- H 361d – Susceptible de nuire au fœtus.
- H 304 – Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.
- H 373 – Risque présumé d'effets graves pour les organes.
- H 315 – Provoque une irritation cutanée.
- H 336 – Peut provoquer somnolence ou vertiges.

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement 1272/2008.

203-625-9

Selon le règlement CLP.



F - Facilement inflammable



Xn - Nocif

### TOLUÈNE

- R 11 – Facilement inflammable.
- R 38 – Irritant pour la peau.
- R 48/20 – Nocif : risques d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation.
- R 63 – Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.
- R 65 – Nocif : peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.
- R 67 – L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges.
- S 36/37 – Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
- S 62 – En cas d'ingestion, ne pas faire vomir. Consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.

203-625-9 – Étiquetage CE.

Selon la directive 67/548/CEE.

## FICHE TOXICOLOGIQUE

# FT 49

# Benzène



$C_6H_6$

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS  
(N. Bonnard, M. Falcy, D. Jargot, E. Pasquier)

**Numéro CAS**  
71-43-2

**Numéro CE**  
200-753-7

**Numéro Index**  
601-020-00-8

## CARACTÉRISTIQUES

### UTILISATIONS [1]

La vente et l'emploi de benzène sont strictement réglementés.

Le benzène et les préparations en renfermant plus de 0,1 % en poids ne doivent pas être mis à la disposition du public (usage contrôlé réservé aux professionnels).

Les carburants échappent à ces limitations ; toutefois la teneur autorisée en benzène dans l'essence sans plomb a été réduite de 5 % à 1 % en volume en 2000.

En milieu professionnel, il est interdit d'employer des dissolvants ou diluants renfermant plus de 0,1 % en poids de benzène sauf lorsqu'ils sont utilisés en vase clos.

Le benzène est largement utilisé dans l'industrie comme intermédiaire de synthèse :  
– principalement éthylbenzène, cumène, cyclohexane ;

Depuis le 1<sup>er</sup> décembre 2010, l'étiquette doit être conforme au règlement (CE) n° 1272/2008 dit « règlement CLP ».



### BENZÈNE

#### DANGER

- H 225 – Liquide et vapeurs très inflammables.
- H 350 – Peut provoquer le cancer.
- H 340 – Peut induire des anomalies génétiques.
- H 372 – Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.
- H 304 – Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.
- H 319 – Provoque une sévère irritation des yeux.
- H 315 – Provoque une irritation cutanée.

Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

200-753-7

Selon le règlement CLP.



F - Facilement inflammable



T - Toxique

### BENZÈNE

- R 45 – Peut causer le cancer.
- R 46 – Peut causer des altérations génétiques héréditaires.
- R 11 – Facilement inflammable.
- R 36/38 – Irritant pour les yeux et la peau.
- R 48/23/24/25 – Également toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
- R 65 – Nocif : peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.
- S 53 – Éviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.
- S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

200-753-7 – Étiquetage CE.

Selon la directive 67/548/CEE.

## FICHE TOXICOLOGIQUE

# FT 14

# Butanone ou Méthyléthylcétone



Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS  
(N. Bonnard, M.-T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, O. Schneider)

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

**Numéro CAS**  
78-93-3

**Numéro CE (EINECS)**  
201-159-0

**Numéro Index**  
606-002-00-3

**Synonymes**  
Éthylméthylcétone  
2-Butanone  
MEK  
MEC

## CARACTÉRISTIQUES

### UTILISATIONS [1 à 5, 8]

La butanone est principalement utilisée comme :

- solvant dans la fabrication d'adhésifs et de revêtements (en particulier vinyliques, nitrocellulosiques et acryliques) ;
- agent de déparaffinage des huiles minérales ;
- agent d'extraction de produits alimentaires ;
- intermédiaire de synthèse.

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 8]

La butanone est un liquide limpide, incolore, volatil, dont l'odeur forte et plutôt sucrée rappelle celle de l'acétone et peut être détectée dès 5,4 ppm.

Elle est très soluble dans l'eau (275 g/l) et miscible à de nombreux solvants organiques usuels, éthanol et éther diéthylique notamment.



F - Facilement inflammable



Xi - Irritant

### BUTANONE

- R 11 – Facilement inflammable.  
R 36 – Irritant pour les yeux.  
R 66 – L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.  
R 67 – L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges.  
S 9 – Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.  
S 16 – Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles – Ne pas fumer.  
201-159-0 – Étiquetage CE.

Selon la directive 67/548/CEE  
et l'arrêté du 20 avril 1994 modifié.



### BUTANONE

#### DANGER

- H 225 – Liquide et vapeurs très inflammables.  
H 319 – Provoque une sévère irritation des yeux.  
H 336 – Peut provoquer somnolence ou vertiges.  
EUH 066 – L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

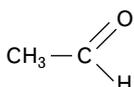
201-159-0

Selon le règlement CE n° 1272/2008  
intégrant les critères du SGH.

La butanone est souvent désignée dans l'industrie sous le nom de méthyléthylcétone ou l'abréviation MEK.

# Aldéhyde acétique

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS



## Numéro CAS

N° 75-07-0

## Numéro CE (EINECS)

N° 200-836-8

## Numéro INDEX

N° 605-003-00-6

## Synonymes

Acétaldéhyde  
Ethanal

## Caractéristiques

### Utilisations [1, 2]

L'aldéhyde acétique est essentiellement utilisé en synthèse organique, notamment pour la fabrication de l'acide acétique, de l'anhydride acétique et du 1-butanol.

Il peut également intervenir dans les industries des parfums, matières plastiques, colorants...

### Propriétés physiques [1 à 8]

L'aldéhyde acétique est un liquide incolore, mobile, très volatil, d'odeur fruitée agréable, perceptible à l'odorat à des teneurs de l'ordre de 0,05 ppm. Cette odeur devient piquante et suffocante à forte concentration.

Il est miscible à l'eau et à la plupart des solvants organiques.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 44,05

Point de fusion : - 123,5 °C

Point d'ébullition : 20,16 °C à la pression atmosphérique

Densité ( $D_4^{20}$ ) : 0,7780

Densité de vapeur (air = 1) : 1,52

Indice d'évaporation (acétate de n-butyle = 1) : 49,1

Tensions de vapeur :

44 kPa à 0 °C

279,4 kPa à 50 °C

1014 kPa à 100 °C

Points d'éclair

en coupelle fermée : - 38 °C

en coupelle ouverte : - 50 °C

Température d'auto-inflammation : 165 °C

Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) :

Limite inférieure : 4

Limite supérieure : 60,5

### Propriétés chimiques [1 à 8]

L'aldéhyde acétique est un produit très réactif susceptible de donner lieu à de nombreuses

réactions de polymérisation, condensation et addition. Il peut être oxydé ou réduit facilement.

Il se polymérise facilement, en particulier en présence d'acides ou de bases. La réaction est exothermique et peut causer une élévation dangereuse de pression dans les récipients fermés. La polymérisation aboutit notamment, selon les conditions, au paralaldéhyde (trimère liquide qui bout à 125 °C à pression atmosphérique) ou au métaldéhyde (tétramère solide qui fond à 246 °C).

L'aldéhyde acétique s'oxyde facilement à l'air avec formation d'acide acétique, anhydride acétique et acide peroxyacétique instable qui peut exploser spontanément.

L'aldéhyde acétique peut réagir violemment avec de nombreux produits : produits oxydants, halogènes, ammoniac, aminés, alcools, cétones, phénols, anhydrides d'acides, sulfure d'hydrogène, cyanures...

Il se décompose à des températures supérieures à 400 °C, formant principalement du méthane et de l'oxyde de carbone.

À l'état pur, l'aldéhyde acétique n'est pas corrosif vis-à-vis des métaux usuels. Toutefois, il peut se produire une attaque par l'acide acétique qui se forme lors de son oxydation. Par ailleurs, avec le cuivre, l'aldéhyde acétique peut former des composés explosifs.

### Récipients de stockage

L'aldéhyde acétique est généralement stocké dans des récipients en acier inoxydable réfrigérés à une température inférieure à 20 °C ou sous pression sous atmosphère inerte (azote).

Les contacts avec le cuivre, ses alliages et les caoutchoucs sont proscrits.

### Valeurs limites d'exposition professionnelle

Des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérée (8h/jour; 40h/semaine) et des valeurs limites indicatives d'exposition

(\*) Mise à jour partielle de l'édition 1991.

	
F+ - Extrêmement inflammable	Xn - Nocif
<b>ACÉTALDÉHYDE</b>	
R 12	— Extrêmement inflammable.
R 40	— Effet cancérigène suspecté — preuves insuffisantes.
R 36/37	— Irritant pour les yeux et les voies respiratoires.
S 16	— Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles — Ne pas fumer.
S 33	— Éviter l'accumulation de charges électrostatiques.
S 36/37	— Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
200-836-8 — Étiquetage CE.	

## FICHE TOXICOLOGIQUE

## FT 3

# Acétone

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

## CARACTÉRISTIQUES

### UTILISATIONS

- Solvant (industrie des peintures, vernis, encres et colles).
- Intermédiaire de synthèse.
- Solvant de l'acétylène.

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 3]

L'acétone est un liquide incolore, très volatil, d'odeur suave et pénétrante détectable à environ 13 ppm.

Elle est totalement miscible avec l'eau et avec un grand nombre de solvants organiques, notamment l'éthanol, l'oxyde de diéthyle et les esters. D'autre part, c'est un excellent solvant d'un grand nombre de produits organiques et minéraux.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

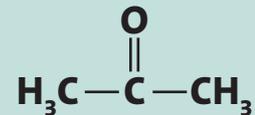
Masse molaire	58,08
Point de fusion	- 94,6 °C
Point d'ébullition	56,1 °C
Densité ( $D_{20}^{20}$ )	0,783
Densité de vapeur (air = 1)	2,0
Tensions de vapeur	24,7 kPa à 20 °C 54,6 kPa à 40 °C 112,0 kPa à 60 °C 226,6 kPa à 80 °C
Points d'éclair	- 18 °C en coupelle fermée - 9,4 °C en coupelle ouverte
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume)	
limite inférieure	2,15 %
limite supérieure	13 %
Température d'auto-inflammation	538 °C
Taux d'évaporation (oxyde de diéthyle = 1)	1,9

À 25 °C et 101 kPa, 1 ppm = 2,374 mg/m<sup>3</sup>.

### PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1, 5]

L'acétone est stable dans les conditions usuelles.

Elle peut réagir vivement avec les agents oxydants puissants comme l'acide chromique, l'acide nitrique chaud, le permanganate de potassium (en milieu alcalin), les mélanges sulfonitriques, les peroxydes, notamment le peroxyde d'hydrogène, etc.



Numéro CAS  
67-64-1

Numéro CE (EINECS)  
200-662-2

Numéro INDEX  
606-001-00-8

Synonymes  
Diméthylcétone  
2-Propanone



F - Facilement inflammable



Xi - Irritant

### ACÉTONE

- R 11 – Facilement inflammable.  
R 36 – Irritant pour les yeux.  
R 66 – L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.  
R 67 – L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges.  
S 9 – Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.  
S 16 – Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles – Ne pas fumer.  
S 26 – En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

200-662-2 – Étiquetage CE.

SGH : voir § Réglementation – Classification et étiquetage.

(\*) Mise à jour partielle de l'édition 2003.

## **Annexe III**

### **Abstract**

Over the past half-century the number of industrial processes has risen sharply. Although these developments may have obvious benefits, the noxious gases released into the atmosphere from such processes have reached a point that is both dangerous to our environment as well as our health. Consequently, legislation has been drawn up and put in place which defines the limits on gas emissions for both companies and countries as a whole. This has ultimately forced a reduction in these emissions through pre or post-process techniques. Multiple volatile organic compounds (VOCs) removal techniques have been described in the scientific literature, but our focus was on the use of catalytic processes to achieve the total oxidation of VOCs, our main objective being the elimination of pollutants without the creation of additional toxic by-products. In order to accomplish this objective the catalytic performance of many materials was investigated for the removal of toluene and butanone, probe molecules for aromatic and oxygenated VOCs, from air.

There are two types of catalysts for VOC oxidation: supported noble metals and transition metal oxide based catalysts. However, even though most transition metals offer good results in oxidation reactions, many studies prove that noble metals possess better selectivity and higher performances with lower oxidation temperature values, whether in the oxidation of CO or VOCs. Ideally, the noble metal should be supported on active high surface area solids which contribute to the performance of the catalytic system in order to minimize the amount of expensive noble metals required. Therefore, porous materials are often chosen as these high-performance supports owing to their large surface areas. Doping these materials with metal oxides proved to have provided a greater interaction with both the support and the active phase and, a higher mobility for oxygen species. These changes played an important role in enhancing the catalytic performance of the resulting materials in the removal of VOCs.

In this work, the effects of doping of a hierarchically structured TiO<sub>2</sub> support were studied. Then, an investigation of noble metal doped supports was achieved along with a study of the lifespan of the best performing catalysts in the oxidation of toluene. Finally, the oxidation of butanone and a mixture of toluene and butanone has been achieved, accompanied by a study of the catalysts' evolution process during the oxidation reaction. Our main objective was not only to study the advantage of noble metal loading but also that of mixing two different VOCs and its effect on the formation and deposition of carbonaceous compounds onto the used catalysts.

Chapter one of this work exposes the problem of atmospheric pollution and the remediation technique used to resolve it. It discusses scientific works and advancements done by researchers on the subject of the use of noble metal supported porous metal oxide support for the removal of VOCs. It also provides useful details and specifications of the apparatus used in achieving this work.

Chapter 2 of this thesis focuses on investigating the doping of titania with different metal oxides. Five doped supports were synthesized using two different techniques, the low-temperature hydrothermal treatment method (5FeTi, 5CeTi, and 5NiTi) and the self-formation technique (5NbTi, 5VTi and TiO<sub>2</sub>). Prepared solids were then tested in the oxidation of toluene and characterized before and after catalytic testing. After thermal treatment at 400C for 4 hours, XRD patterns showed that prepared solids were well-crystallized, with the dominance of the titania anatase phase and the existence of traces of brookite. It has also been found that the self-formation technique provides higher pore volume and lower pore diameter values. It has also provided higher BET surface area values. However, the low-temperature hydrothermal treatment method provided lower titania crystal size values particularly for 5FeTi and 5CeTi samples. These values are in agreement with UV-Visible test results, where we noticed a shifting of the absorption-edge of the anatase phase specific absorption band of the other catalysts to lower wavelengths, meaning an increase in titania crystal sizes. TPR results showed that the reducibility of prepared solids depends on the nature of the dopant. 5FeTi support showed the highest reducibility with an overconsumption in experimental hydrogen consumption values possibly related to the reduction of a part of the support. The catalytic performance of doped and pure titania samples was then investigated in the total oxidation of toluene. T<sub>50</sub> (temperature at which 50% conversion of toluene is achieved) values for doped supports were lower than that of pure macro-mesoporous titania. This proves that doping of titania increased the activity of this catalytic support towards VOC removal. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O were the major products of the reaction. However, non negligible amounts of CO and traces of benzene were formed before reaching a 100% conversion rate. Nevertheless, 5VTi and 5NbTi showed the highest catalytic performance, with T<sub>50</sub> values as low as 294°C for 5VTi. Therefore, we decided to investigate the effect of the dopant content of titania on the resulting support's activity.

A macro-mesoporous titania support was doped with different weight percentages of niobia (1, 3 and 5wt%) and vanadia (1, 2.5 and 5wt%) and resulting solids were characterized and tested in the removal of toluene. We first noticed a sharp decrease in BET surface area values after thermal treatment. This was correlated with a possible destruction of micropores and a part of the mesoporous structure due to the crystallization of the originally amorphous support. When tested in the oxidation of toluene, we noticed that lower  $T_{50}$  values were reached with a higher dopant content of titania and the best results were seen for 5NbTi (322°C) and 5VTi (294°C). Consequently, these two solids were loaded with noble metals with noble metals as to prepare mono and bimetallic catalysts and further test were conducted in order to study the effect of noble metal loading on the catalytic performance of prepared catalyst. Table 1 summarizes the most significant results obtained for solids used in the first part of this work. In this table, ratings given to test results are related to the ability of a result to enhance the performance of the catalytic support (i.e. the highest surface area values and lowest crystal size and  $T_{50}$  values were given the highest rating).

**Table 1.** Summary of the most significant test results obtained in chapter 2

Samples	BET surface area		TiO <sub>2</sub> crystal size	Average pore diameter	Pore volume	Reducibility	Activity (T <sub>50</sub> )
	Before test	After test					
5NbTi	+++	+++	++	+++	+++	++	++
5VTi	+++	++	++	+++	+++	++	+++
5FeTi	+	+	+++	++	++	+++	++
5CeTi	++	++	+++	+	++	+	++
5NiTi	+	+	+	+	+	++	+
TiO <sub>2</sub>	++	++	+	+++	++	+	+
1NbTi	+	+	+	++	++	-	+
3NbTi	++	++	++	+++	+++	-	++
5NbTi	+++	+++	+++	+++	+	-	+++

### *Annexe III : Abstract*

---

1VTi	+	+	+	+	++	-	+
2,5VTi	+++	+++	+++	+++	+++	-	++
5VTi	++	++	++	++	+	-	+++

In chapter 3, noble metal loaded catalysts were investigated in the oxidation of toluene. XRD results show the existence of metallic gold nanoparticles and PdO particles on loaded supports. They also showed an increase in the crystal sizes of TiO<sub>2</sub> particles after noble metal loading. UV-Visible results showed a possible varying interaction between noble metals and the support itself whereas TPR results defined this interaction in niobia doped samples as an electron transfer between the support and the active phase. This transfer might be ensured by niobia species, thus reducing surface PdO species as noted in sub-ambient TPR profiles of Pd5NbTi and PdAu5NbTi (Annexe I publication 6). Gold was found to enhance the reducibility of vanadium species in vanadia doped supports. Finally, bimetallic catalysts offered the best results in Pd dispersion and particle sizes. This can be due to the core-shell effect present in these catalysts, with a gold rich core and a palladium rich envelop. This effect was studied by many researchers and was found to enhance the activity of the catalyst itself in oxidation reactions. When tested in the oxidation of toluene, Pd loaded catalysts offered slightly higher performances than bimetallic ones (lower T<sub>50</sub> values). As for the formation of reaction products, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O were the major products and 100% selectivity for CO<sub>2</sub> was noted. Negligible amounts of benzene were also formed before reaching a 100% conversion rate of toluene.

Pd5VTi, Pd5NbTi and PdAu5NbTi showed the best activities compared to other doped supports. The life duration of these catalysts was therefore studied under 100h of exposure to toluene (same classical test conditions) and at a conversion rate of approximately 15%. Results were compared with those of another doped catalyst, 1.5Pd5CeTi. Results show a sharp decrease in the activity of Pd5NbTi after only 30h, whereas Pd5VTi and 1.5Pd5CeTi samples maintained a nearly constant conversion rate throughout the whole 100h. However, PdAu5NbTi sample showed a cycle-like activity, with the alternation of a small increase followed by a sharp increase in its catalytic activity, reaching a maximum of 20% in toluene conversion rate. DTA/TGA showed the deposition of carbonaceous compounds onto supports tested for 100h, with the

smallest amount corresponding to PdAu5NbTi. This result might indicate a possible regeneration of this support under test conditions. These 4 catalysts endured further deactivation tests, including exposure to a water saturated air flow under thermal treatment at 500°C (5°C.min<sup>-1</sup>). The activities of all supports, except PdAu5NbTi, decreased. It seemed the presence of water has a negative effect on the catalysts' activities towards the removal of VOCs (chap.3 ref. 39). However, PdAu5NbTi showed a higher catalytic activity than that of a classical toluene oxidation test, meaning that water enhanced its performance. This can be due to the presence of gold onto this catalyst. A similar result was discussed by Diemant et al. who found that water enhanced the activity of Au/TiO<sub>2</sub> in the oxidation of CO (chap.3 ref. 40). As for characterization results after both deactivation tests, we noticed a sharp decrease in BET surface area values and an increase in TiO<sub>2</sub> crystal size values. This proves that test conditions altered the structures of tested catalysts. However, even under these extreme conditions, PdAu5NbTi and Pd5VTi supports maintained a relatively high catalytic activity. Consequently, we decided to test these catalysts along with PdTi in the total oxidation of butanone and a mixture of butanone and toluene as to further investigate their performances. Significant results from chapter 3 are summarized in table 2.

In chapter 4, the activities of three samples (Pd5VTi, PdAu5NbTi and PdTi) were investigated in the total oxidation of butanone then a mixture of butanone and toluene. The oxidation tests were monitored by a mass spectrometer as to identify the presence of major reaction by-products formed throughout the oxidation process of butanone (chap.4 ref. 4-6 and 12). Butanone oxidation test results showed the formation of many byproducts including acetic acid, acetaldehyde, acetone, diacetyl and methylvinylketone. Mass spectra showed that butanone was the last oxidized compound except in Pd5VTi, where acetic acid was the last oxidized compound. Selectivity curves showed that byproduct yields vary with the nature of the used catalyst. However, great amount of acetaldehyde are formed when Pd5VTi is used, reaching nearly 50% of the initial quantity of butanone. This is an indication of the possible breaking of the ethyl-carbonyl bond. This result might explain the higher performance of this catalyst in the oxidation reaction. When the oxidation of the mixture of VOCs was conducted, we noticed an increasing amount of byproduct formation. We also noticed that benzene was the last oxidized

compound, and that butanone was eliminated even before the total oxidation of all its byproducts. This can be due to a competitive aspect existing between toluene and butanone.

**Table 2.** Summary of the most significant test results obtained in chapter 3

Samples	BET surface area			TiO <sub>2</sub> crystal size			Average of diameter of Pd particles	Pd dispersion	Activity (T <sub>50</sub> )
	Before test	After catalytic test	Deactivation 100h	Before test	Deactivation 100h	Forced Deactivation			
PdAu5NbTi	++	+++	-	+++	-	-	+++	+++	++
PdAu5VTi	++	+++	-	+++	-	-	+++	+++	+
Pd5NbTi	+++	++	-	++	-	-	++	++	++
Pd5VTi	+	+	-	+	-	-	++	++	+++
PdTi	++	+++	-	+++	-	-	+	+	+++
PdAu5NbTi	+++	-	+++	++	+	++	-	-	+++
Pd5NbTi	++	-	++	++	+	++	-	-	++
Pd5VTi	+	-	+	+	++	+	-	-	+
1,5Pd5CeTi	+++	-	+++	+++	+++	+++	-	-	++

This competitive aspect resides in the adsorption of both VOCs molecules and their possible degradation onto the used catalysts. Moreover, BET surface measurements showed a greater decrease in the surface area of PdAu5NbTi after butanone oxidation, which might suggest a possible deposition of carbonaceous compounds. In-situ studies of the oxidation reaction of the gaseous mixture were conducted in a special environmental chamber, and were monitored by FTIR measurements in order to investigate the deposition of carbonaceous residues onto used catalysts. Results of these tests showed the adsorption of VOC molecules onto the surface of used catalysts. However, this adsorption varied when toluene was added to the mixture. In fact, for doped support, toluene decreased the intensity of butanone related IR absorption bands, thus suggesting once more the existence of a competition between both VOC molecules. However, with increasing temperature, we noticed the deposition of carbonaceous residues onto the catalysts. At 400°C and under the same test conditions, a greater amount of carbonaceous compounds was loaded onto the non-doped PdTi catalyst. The lower adsorption noted for doped catalysts can be due to the presence of the dopant as well as the presence of an interaction between the dopant and the active phase. Furthermore, an absorption band related to methyl C-H contained in toluene appeared at around 3000 cm<sup>-1</sup> on PdTi. This band increased in intensities while that related to butanone decreased with increasing temperatures. This same effect was seen at low temperatures with doped catalysts, which suggest that doping enhances the oxidation rate of deposited carbonaceous residues. Finally we can conclude that mixing butanone and toluene enhances the oxidation rate of both VOCs at lower temperatures. We can also conclude that doping enhanced even more the oxidation of both VOCs as well as carbonaceous residues formed by their degradation. Results from this chapter are summarized in table 3.

In the end, doping of macro-mesoporous titania provided a greater interaction between this support and the noble metal based active phase loaded onto it. The porous structure of the support, doping of this same support and loading an active phase onto it provided a greater activity towards the oxidation of toluene, butanone and both VOCs contained in one mixture. The parameters also ensure a higher performance towards the oxidation of adsorbed carbonaceous residues formed throughout the oxidation reaction.

**Table 3.** Summary of the most significant results obtained in chapter 4

<b>Samples</b>		<b>Pd5VTi (PV)</b>	<b>PdAu5NbTi (PAN)</b>	<b>PdTi (PT)</b>
<b>BET surface area</b>	<b>Before test</b>	+	++	+++
	<b>After toluene test</b>	++	+++	+++
	<b>After butanone test</b>	+++	+	++
	<b>After gaseous mixture test</b>	++	+++	+
<b>Activity (T<sub>50</sub>)</b>	<b>Toluene test</b>	+++	+	++
	<b>Butanone test</b>	+++	+	++
	<b>Gaseous mixture test</b>	++	+++	+
<b>Byproduct yields during the butanone oxidation test</b>	<b>Acetaldehyde</b>	+++	+	++
	<b>Acetone</b>	+	++	+++
	<b>Diacetyl</b>	+++	++	+
	<b>Methylvinylketone</b>	+	++	+++
<b>Byproduct yields during the gaseous mixture oxidation test</b>	<b>Acetaldehyde</b>	+++	+	++
	<b>Acetone</b>	+	++	+++
	<b>Diacetyl</b>	+	+++	++
	<b>Methylvinylketone</b>	+++	++	+
	<b>Benzene</b>	+	++	+++