



Traitement du toluène présent à l'état de traces dans l'air, en présence de catalyseurs Cu-Bentonite (Treatment of toluene present in trace amounts in air, in the presence of Cu-catalysts Bentonite)

M. Idrissi¹, J.-F. Lamonier², D. Chlala², J.-M. Giraudon², M. Chaouch³,
Y. Miyah¹, F. Zerrouq¹

(1) QHSE-RG, Laboratoire de Catalyse, Matériaux et Environnement,

Université de Fès, Ecole Supérieure de Technologie, BP 2427 Fès Maroc farid.zerrouq@usmba.ac.ma

(2) Unité de Catalyse et de Chimie du Solide/UMR 8181, Université Lille1 Sciences et Technologies France

(3) Laboratoire LGME, FSDM, Université de Fès Maroc

Abstract

The air pollution is a problem that is becoming increasingly important, resulting in a significant development of research in the field of volatile compounds in general. Volatile Organic Compounds are dangerous pollutants for human health and harmful for the environment. The elimination of these compounds at low concentrations in the air by catalytic oxidation is a promising approach that allows their destruction selectively and at low temperatures. The search for new catalytic systems adapted to the nature of the VOC process is an important issue. The objective of this study was to compare the effectiveness of various solid catalysts for the removal of VOCs present in trace amounts in air. We examined the effect of the amount of copper oxide deposited on a Moroccan bentonite, treatment of trace toluene in air. The addition of increasing amounts of copper has a positive effect on the activity and selectivity of the catalyst. We have shown that it was not appropriate to file too much copper in bentonite and an amount of 5% CuO enough to oxidize toluene to CO₂ and H₂O at low temperature. These results are likely explained by a better dispersion of the copper oxide particles to the surface of the clay.

Key words: Catalysis, Oxidation, VOCs, Toluene, Copper, Clays.

Résumé

La pollution de l'air est un problème qui prend de plus en plus d'importance, entraînant un développement important de la recherche dans le domaine des composés volatils en général. Les Composés Organiques Volatils sont des polluants dangereux pour la santé humaine et néfastes pour l'Environnement. L'élimination de ces composés en faible concentration dans l'air par oxydation catalytique est une voie prometteuse qui permet leur destruction de manière sélective et à basse température. La recherche de nouveaux systèmes catalytiques adaptés à la nature du COV à traiter est un enjeu important. L'objectif de cette étude était de comparer l'efficacité de différents catalyseurs solides pour l'élimination des COV, présents à l'état de traces dans l'air. Nous avons examinés l'effet de la quantité d'oxyde de cuivre déposée sur une argile marocaine, sur le traitement de toluène en traces dans l'air. L'ajout de cuivre en quantité croissante a eu un effet positif sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. Nous avons montrés qu'il n'était pas opportun de déposer trop de cuivre sur la bentonite et qu'une quantité de 5% en CuO suffisait pour oxyder le toluène en CO₂ et H₂O à basse température. Ces résultats s'expliquent vraisemblablement par une meilleure dispersion des particules d'oxydes de cuivre à la surface de l'argile.

Mots clés : Catalyse, Oxydation, COV, Toluène, Cuivre, Argiles

1. Introduction :

Les composés organiques volatils (COV) sont parmi les polluants industriels environnementaux qui constituent une source majeure de la pollution directe (toxicité, odeur) ou indirecte (« smog » et réchauffement) de l'air. Un grand nombre d'études menées sur ces polluants montrent leurs effets toxiques et néfastes sur l'environnement et la santé humaine [1-2]. Conscient de l'existence de ce problème, il est nécessaire de traiter ces effluents chargés de polluants, dont l'objectif est de réduire l'émission des COVs, afin de diminuer leur impact sur la santé et l'environnement.

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 (ou incinération) 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.

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 [3]. 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 Cu, cobalt ou fer). Ces derniers sont très sélectifs dans les réactions d'oxydation et possèdent une bonne durée de vie [4].

Les catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition sont décrits comme les plus prometteurs. Parmi ces oxydes, ceux à base d'oxydes de cuivre (CuO) sont peu coûteux, non toxiques et peuvent être efficaces pour convertir le toluène à basse température [5]. Ce dernier est déposé sur un support possède une grande surface spécifique 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, le support utilisé sera à base d'argile (bentonite marocaine) [6]. L'objectif de cette étude était de développer et comparer l'efficacité de différents catalyseurs solides à base d'oxydes de cuivre pour l'élimination catalytique à basse température du toluène.

1. Matériels et méthodes

1.1. Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs à base d'oxyde de cuivre ont été préparés suivant un protocole [7-8] qui décrit la méthode d'imprégnation, c'est une technique qui permet d'obtenir des catalyseurs ayant une résistance mécanique importante et une bonne dispersion de la phase active.

Une solution aqueuse de sel métallique (nitrates de cuivre) est ajoutée au support (argile) préalablement mouillé dans un minimum d'eau.

La suspension est mise sous agitation magnétique à température ambiante pendant une heure et demie. L'évaporation à sec du mélange est effectuée au bain de sable en agitant constamment pendant 6 heures. La poudre résultante une fois séchée à l'étuve à 80°C pendant 16 heures puis broyée, est calcinée à 500°C sous un débit constant d'air durant 3 heures [8].

1.2. Caractérisation des catalyseurs.

Différentes techniques physico-chimiques ont été nécessaires pour caractériser nos catalyseurs et connaître ainsi leurs propriétés structurales et texturales. Les résultats obtenus par ces techniques permettent d'expliquer les changements dans l'évolution des activités et des sélectivités au cours de la réaction d'oxydation du toluène.

1.2.1. Diffraction de rayons X (DRX)

Les solides Cu/bentonite sont analysés à l'aide d'un diffractomètre X'Pert PRO sur poudre de Panalatycaal équipé d'un détecteur à scintillation X'Celerator Ultrarapide et d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu} = 0,154060$ nm). Les enregistrements sont effectués à température ambiante avec un pas de mesure de 0,04 ° et un temps d'intégration d'une seconde. L'attribution des différentes phases se fait par comparaison des données expérimentales avec celles répertoriées dans les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

1.2.2. Microscope Electronique A Balayage

L'analyse par Microscope électronique à balayage de la surface des différents échantillons a été effectuée à l'aide d'un appareil (Quanta 200 FEI équipé de sonde EDAX pour microanalyse de surfaces). Les poudres ont été pressées sous forme des pastilles.

1.3. Tests catalytiques

L'oxydation catalytique du toluène a été réalisée dans un microréacteur et étudié de la température ambiante à 450 °C (1 °C.min⁻¹). Le flux d'air a été ajusté à l'aide d'un débitmètre massique. Le toluène liquide est vaporisé directement et de manière continue dans l'air au moyen d'un pousse-seringue (2,6 mL toluène gazeux.min⁻¹). Les réactifs (toluène, O₂, N₂) et produits (CO et CO₂) de la réaction sont analysés par un chromatographe en phase gaz (Varian 3600) muni de deux colonnes et d'une double détection (TCD et FID). Ce dispositif expérimental permet l'évaluation du taux de conversion en toluène (TC) et de la sélectivité en CO₂ en fonction de la température de réaction.

2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

2.1. Caractérisation physico-chimique

2.1.1. Diffraction de rayons X (DRX)

L'analyse DRX nous a permis d'identifier les phases cristallines présentes dans nos matériaux. En effet, chaque substance a un diagramme de poudre caractéristique. Il est donc aisé, par comparaison des fiches A.S.T.M, d'identifier une substance au sein d'un mélange à partir du diagramme des raies de diffraction de ce dernier.

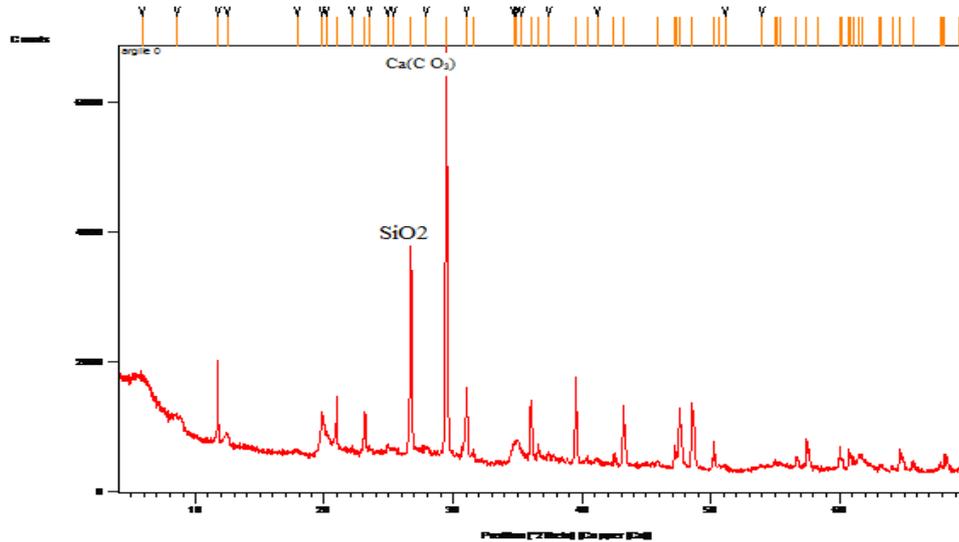


Figure 1: Spectre DRX de l'Argile

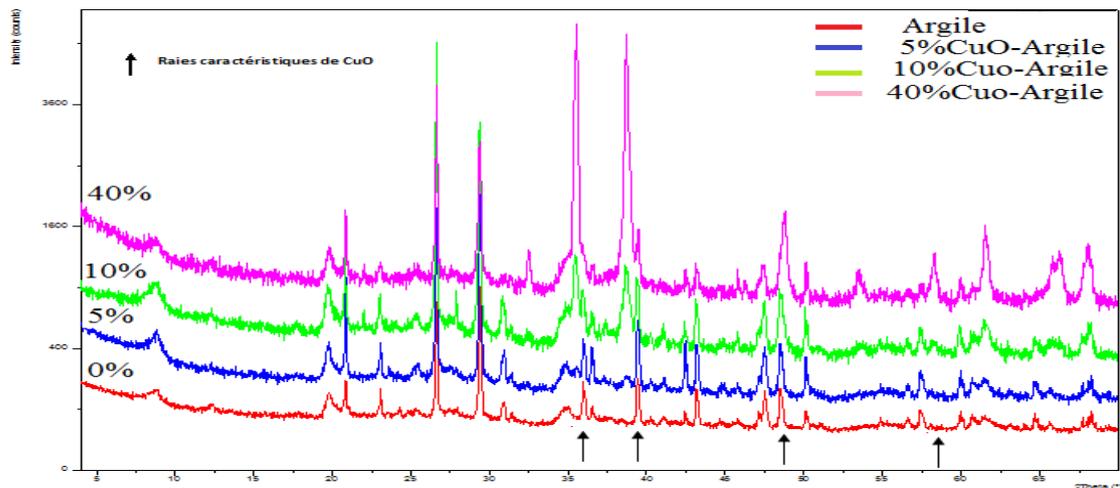


Figure 2: Spectre DRX des catalyseurs Cu-Argile

Les diffractogrammes des rayons X regroupés dans la figure révèle que la phase d'oxyde métallique CuO est identifiée pour la phase imprégnée ainsi Ca C O3 pour le support [9].

L'ensemble des catalyseurs étudiés montrent l'existence de petits pics correspondants aux oxydes de métal. Ces pics augmentent lorsque la teneur en métal augmente [10].

Les raies caractéristiques d'oxydes CuO (Ténorite, monoclinique) sont peu intenses, ce qui peut être lié à la présence de faible taille des particules, c'est la raison pour laquelle on a préparé un catalyseur en forte teneur en Cu pour l'apparition de la phase d'oxyde métallique CuO. On note cependant la présence des raies intenses attribuées au support utilisé.

2.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie externe des matériaux a été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les figures 2 et 3 présentent respectivement les images MEB du support et des catalyseurs.

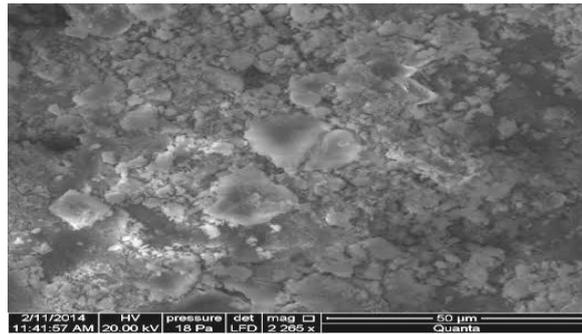
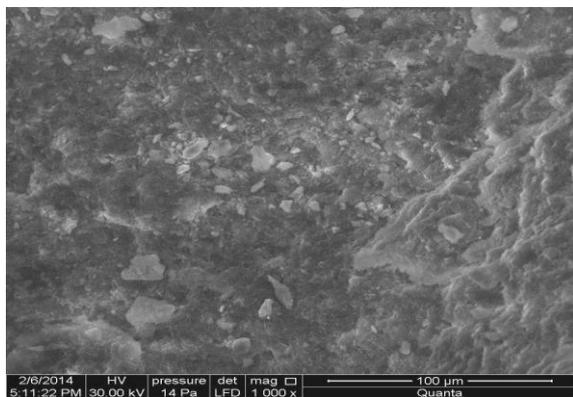
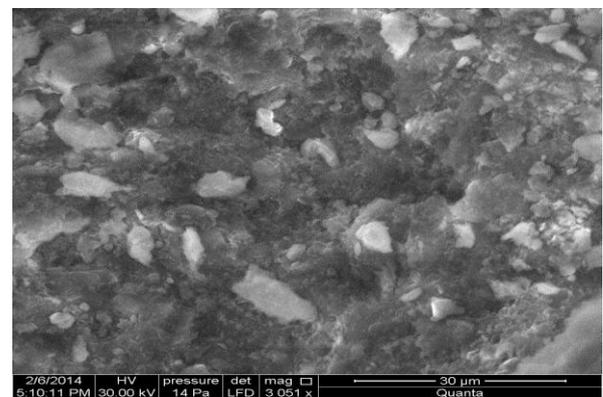


Figure 3 : Argile brute en MEB (X 1726)

L'argile, au microscope MEB apparaît comme un fond grisé et sur ce fond d'allure amorphe se montre quelques particules très fines équidimensionnelle qui manifeste la présence d'une faible quantité d'illite.



A: 2, 5%Cu-bentonite X 1000



B: 2,5%Cu-bentonite X 3051

Figure 4 : Photos A et B de catalyseur 2,5%Cu- bentonite obtenus par MEB à différents grossissements

Les images MEB des catalyseurs ont été utilisées pour étudier l'avantage de la distribution des oxydes de cuivre et la teneur en cuivre sur la surface de l'argile [12]. Afin de s'assurer que le cuivre se trouve bien dispersé sur l'argile, nous avons effectués pour le catalyseur 2,5%Cu-bentonite, un grand nombre de clichés à des grossissements différents par microscope électronique à balayage. Les photos montrent qu'il n'y a pas de phase qui apparaît après imprégnation du cuivre sur argile. Ainsi, il se représente sous forme de particules fines dispersées sur argile.

2.1.3. Caractérisation par EDX (Energy Dispersive X-ray).

Les résultats par analyse EDX sont regroupés dans les figures suivantes :

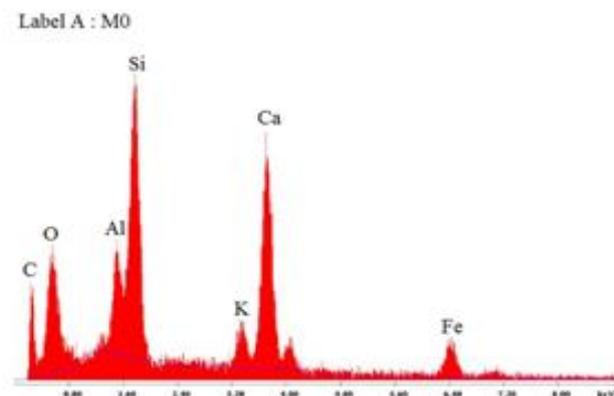


Figure 5 : Résultats par analyse EDX de l'argile

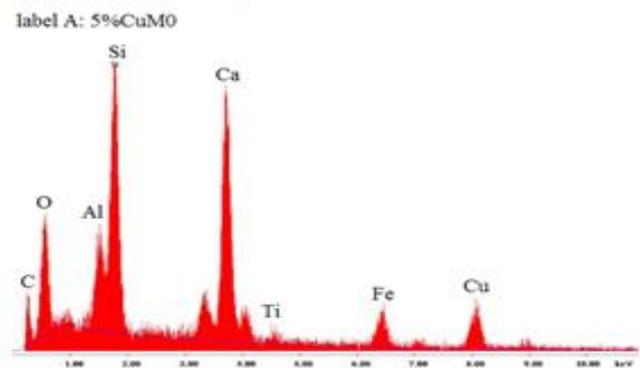


Figure 6 : Résultats par analyse EDX de 2,5%Cu-Argile

Les analyses montrent bien la bonne dispersion du cuivre dans l'échantillon. Si l'on compare l'échantillon 2,5%Cu-bentonite avec le support bentonite brute, on voit bien que le cuivre est présent dans l'échantillon donc l'imprégnation est bonne.

2.1.4. Surface spécifique BET des catalyseurs

Dans le but de savoir si l'imprégnation du métal a un effet sur la valeur de la surface spécifique, un calcul de celle-ci est effectué par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller), employant l'adsorption-désorption de l'azote à 77K. Les résultats sont consignés dans le tableau :

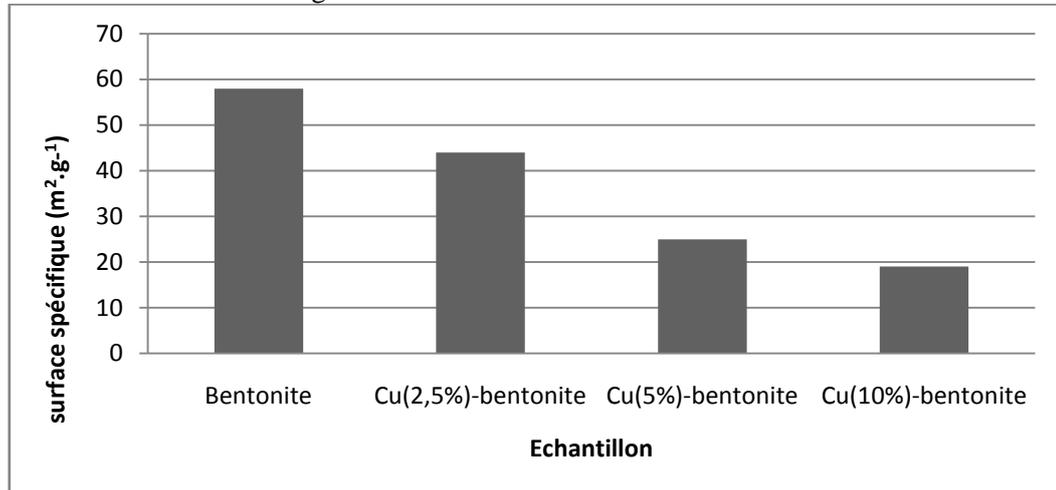


Figure 7 : Valeurs de la surface spécifique des catalyseurs Cu-bentonite

Nous remarquons que la surface spécifique des catalyseurs a diminuée quand la teneur en métal augmente par rapport au support [12]. Cette diminution pourrait être attribuée soit à une modification de la structure du support soit à l'encombrement des pores par le métal, ce qui est en accord avec les résultats de Azalim et al [11-9].

3.2. Tests catalytiques

Afin d'étudier l'influence du pourcentage du cuivre sur la performance catalytique de bentonite, ces derniers ont été testés dans l'oxydation totale du toluène. Les courbes de conversion du toluène en CO₂ sont représentées sur la figure 8.

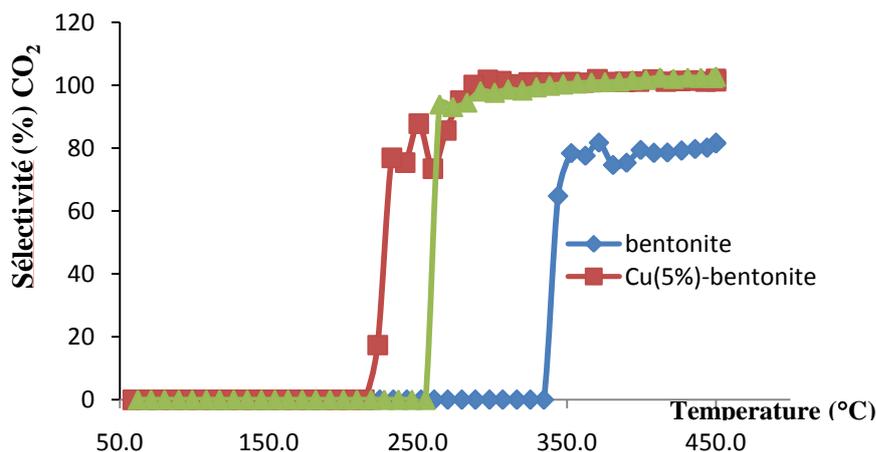


Figure 8 : Sélectivité de la réaction d'oxydation du toluène en CO₂

La figure 8 donne l'évolution du taux de conversion en toluène en fonction de la température de réaction pour différents pourcentage d'oxydes de métaux CuO. En effet nous avons comparés le potentiel catalytique de la bentonite seule avec différent pourcentage de Cu supporté sur la bentonite.

Il est tout d'abord intéressant de noter que pour Cu (10%) et Cu (5%) une sélectivité de 100 % en CO₂ a été observée à 260°C. En revanche, pour la bentonite le monoxyde de carbone CO a été produit au cours de la réaction (maximum de 11,5 %). Rappelons qu'une sélectivité totale en CO₂ est recherchée en vue d'une application industrielle.

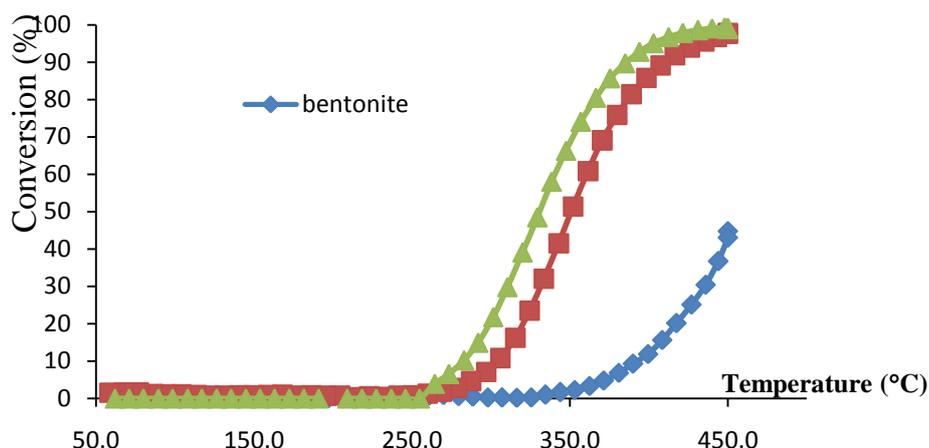


Figure 9 : Taux de conversion en fonction de la température pour les catalyseurs a base d'oxyde de cuivre : bentonite – Cu (5%)-bentonite – Cu (10%)-bentonite

On peut observer que l'efficacité de la réaction (donc la conversion) augmente en fonction de la teneur en cuivre et de la température. A 350 °C, le catalyseur Cu (10%) possède un taux de conversion élevé (voisin de 100 %) tout comme Cu (5%). L'ajout du cuivre en quantité croissante a eu un effet positif sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. L'argile se compare donc très favorablement à l'oxyde de cuivre qui possède déjà de réelles capacités catalytiques dans les réactions d'oxydation [13]. Finalement les deux courbes d'activité (Cu5% et Cu10%) sont à peu près similaires et ce résultat indique que les espèces d'oxydes de cuivre, actives dans la réaction d'oxydation du toluène, sont bien régénérées. En effet il est généralement admis que les réactions d'oxydation totale sur des oxydes de métaux de transition se déroulent suivant un mécanisme redox [14] dans lequel les oxydes de cuivre peuvent être réduits par le toluène puis réoxydés par l'oxygène de la phase gaz.

Conclusion

Cette étude a révélée le bon potentiel catalytique de l'argile en tant que catalyseur d'oxydation du toluène. La quantité de cuivre au sein de l'échantillon sous la forme CuO détermine l'activité et probablement la sélectivité de la réaction. L'ajout de cuivre en quantité croissante a eu un effet positif sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. Nous avons montré qu'il n'était pas opportun de déposer trop de cuivre sur la bentonite et qu'une quantité de 5% en CuO suffisait pour oxyder le toluène en CO₂ et H₂O à basse température. Ces résultats s'expliquent vraisemblablement par une meilleure dispersion des particules d'oxydes de cuivre à la surface de la bentonite.

Références

1. Carpentier J., Lamonier J.F., Siffert S., Zhilinskaya E.A., Aboukaïs A., *Applied Catalysis A: General*, 234 (2002) 91.
2. Salvatore Scirè S., Simona M., Carmelo C., Signorino G., *Catalysis Communications*, 2 (2001) 229-232.
3. Franco Finol M., Rooke J., Bao-Lian S., Trentesaux M., Giraudon J.M., Lamonier J.F., *Catalysis Today*, 192 (2012) 154.
4. Palacio L.A., Silva E.R., Catalão R., Silva J.M., Hoyos D.A., Ribeiro F.R., Ribeiro M.F., *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 628-634.
5. Hing-Huei Wang, Shioh-Shyung Lin, Hung-Shan Weng, *Chemosphere*, 64 (2006) 503-509.
6. Gandía L.M., Vicente M.A., Gil A., *Applied Catalysis B: Environmental*, 38 (2002) 295-307.
7. Tidahy H.L., Hosseni M., Siffert S., Cousin R., Lamonier J.-F., Aboukaïs A., Su B.-L., Giraudon J.-M., Leclercq G., *Catalysis Today*, 137 (2008) 335-339.
8. Zerrouq F., Thèse de l'Université SMBA de Fès, (2002).
9. Jiancai FANG, Xiao CHEN, Qibin XIA, Hongxia XI, Zhong LI, *Catalysis Today*, 17 (2009) 767-772.
10. Palacio L.A., Silva E.R., Catalão R., Silva J.M., Hoyos D.A., Ribeiro F.R., Ribeiro M.F., *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 628-634.
11. S. Azalim, R. Brahmî, M. Agunaou, A. Beaurain, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, *Chemical Engineering Journal*, 223(2013) 536-546.
12. Rey-May Liou, Shih-Hsiung Chen, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 498-506.
13. H.L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, *Catalysis Today*, 119 (2007) 317-320.
14. Madona Labaki, Stéphane Siffert, Jean-François Lamonier, Elena A. Zhilinskaya, Antoine Aboukaïs, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (2003) 261-271.

(2014) ; <http://www.jmaterenvirosnci.com>