

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية و التجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 25369 A1

(51) Cl. internationale :
B01J 21/06

(43) Date de publication :
01.04.2002

(21) N° Dépôt :
26269

(22) Date de Dépôt :
17.07.2001

(71) Demandeur(s) :

- **BENJELLOUN NAJIBA, FACULTE DES SCIENCES, AIN CHOCK, KM 8, ROUTE EL JADIDA, BP 5366, MAARIF 20100 CASABLANCA (MA)**
- **ZOUITI RACHID, FACULTE DES SCIENCES, AIN CHOCK, KM 8, ROUTE EL JADIDA, BP 5366, MAARIF 20100 CASABLANCA (MA)**
- **EL AMRANI MOHAMMED KHALID, FACULTE DES SCIENCES, AIN CHOCK, KM 8, ROUTE EL JADIDA, BP 5366, MAARIF 20100 CASABLANCA (MA)**

(72) Inventeur(s) :

EL AMRANI MOHAMMED KHALID ; BENJELLOUN NAJIBA ; ZOUITI RACHID

(74) Mandataire :

BENJELLOUN NAJIBA

(54) Titre : **PREPARATION D'UN CATALYSEUR A BASE DE DIOXYDE DE TITANE FIXE SUR UN SUPPORT MINERAL FINEMENT DIVISE.**

(57) Abrégé : **PREPARATION D'UN CATALYSEUR A BASE DE DIOXYDE DE TITANE FIXE SUR UN SUPPORT MINERAL FINEMENT DIVISE.**

**PREPARATION D'UN CATALYSEUR A BASE DE DIOXYDE DE TITANE
FIXE SUR UN SUPPORT MINERAL FINEMENT DIVISE**

**Najiba Benjelloun, Rachid Zouiti, M.Khalid Elamrani.
Université Hassan II, Faculté des Sciences Ain Chock, Casablanca.
émail : najiba_benjelloun@yahoo.fr**

Résumé

Préparation d'un catalyseur à base de dioxyde de titane TiO_2 déposé sur des supports minéraux finement divisés. Une telle invention présente l'avantage d'obtenir un catalyseur à base de TiO_2 utilisable à l'échelle industrielle, gardant les propriétés catalytiques de TiO_2 en tant que tel et en particulier ses propriétés photo catalytiques qui sont appliquées dans de nombreux domaines et reconnues à l'échelle internationale, tout en éliminant les inconvénients technologiques dus à son emploi sous forme dispersée. Les catalyseurs faisant l'objet de cette invention sont caractérisés par :

- Une grande efficacité en photo catalyse notamment pour la photo dégradation de substances toxiques et persistantes.
- Une récupération du catalyseur par simple décantation en aval de la réaction.
- Une réutilisation sans aucun traitement préalable et sans diminution notable de l'activité catalytique.

25 369 NA
AVR 2001

26269 NA
JUL 2001

**PREPARATION D'UN CATALYSEUR A BASE DE DIOXYDE DE TITANE FIXE
SUR UN SUPPORT MINERAL FINEMENT DIVISE**

Najiba Benjelloun, Rachid Zouiti, M.Khalid Elamrani.

Université Hassan II, Faculté des Sciences Ain Chock, Casablanca.

émail : najiba_benjelloun@yahoo.fr

Objectif de l'invention

Préparation d'un catalyseur à base de dioxyde de titane TiO_2 déposé sur des supports minéraux finement divisés. Une telle invention présente l'avantage d'obtenir un catalyseur à base de TiO_2 utilisable à l'échelle industrielle, gardant les propriétés catalytiques de TiO_2 en tant que tel et en particulier ses propriétés photo catalytiques qui sont appliquées dans de nombreux domaines et reconnues à l'échelle internationale, tout en éliminant les inconvénients technologiques dus à son emploi sous forme dispersée. Les catalyseurs faisant l'objet de cette invention sont caractérisés par :

- Une grande efficacité en photo catalyse notamment pour la photo dégradation de substances toxiques et persistantes.
- Une récupération du catalyseur par simple décantation en aval de la réaction.
- Une réutilisation sans aucun traitement préalable et sans diminution notable de l'activité catalytique.

Etat de la technique

Le dioxyde de titane est un catalyseur très utilisé en catalyse hétérogène. C'est un produit non toxique, stable, disponible et peu onéreux. L'emploi par exemple de ce catalyseur en tant que photo catalyseur est très répandu pour l'élimination de micro polluants présents dans les rejets liquides ou gazeux, la réduction des métaux ou encore la désinfection de l'eau.

Jusqu'à présent, les travaux de photo catalyse publiés concernent le dioxyde de titane-essentiellement anatase- soit sous forme de poudre en suspension dans le milieu réactionnel soit déposé sur un support fixe.

L'emploi du catalyseur en suspension comme par exemple le Degussa P25 offre une grande surface de contact et donne un bon rendement de photo réaction pour des solutions diluées mais nécessite une étape de filtration par procédé membranaire à la sortie du réacteur ; étape onéreuse et contraignante en raison de l'aspect colloïdal des fines particules du dioxyde de titane en milieu aqueux. Il est à signaler que dans de nombreux procédés, le catalyseur est rejeté avec la solution traitée. D'où l'utilisation de ce catalyseur en très faibles concentrations d'autant plus que son utilisation à des concentrations plus élevées peut entraîner un phénomène d'écran à la lumière dû toujours à l'aspect colloïdal du dioxyde de titane en milieu aqueux et par conséquent une perte en rendement photo chimique.

L'immobilisation du dioxyde de titane sur un support ou lit fixe pallie aux inconvénients cités précédemment. Plusieurs méthodes d'immobilisation de TiO_2 sur des supports fixes comme par exemple la méthode sol-gel, la méthode électrolytique ou l'insertion dans les membranes sont publiées. Cependant l'immobilisation restreint d'une façon conséquente la surface de contact du catalyseur et entraîne une baisse de son activité catalytique. Les résultats obtenus sont en général moins bons que ceux obtenus avec le dioxyde de titane en suspension tel que

le Degussa P25 . Par ailleurs la mise en œuvre d'un réacteur à lit catalytique fixe implique des contraintes quant à l'exposition à la lumière.

La présente invention concerne une méthode de préparation de catalyseurs à base de dioxyde de titane fixé sur un support mobile finement divisé et quelques tests d'efficacité. Le but de la présente invention est de mettre à la disposition des utilisateurs un catalyseur ayant l'efficacité de TiO_2 en poudre comme par exemple le Degussa P25 avec l'avantage d'être aisément récupérable en fin de réaction et pouvant être ainsi recyclé sans aucun traitement préalable dans un procédé fonctionnant en continu.

Un autre avantage est aussi la possibilité d'augmenter la quantité de catalyseur dans le milieu réactionnel, ce qui conduirait à traiter des solutions de concentrations plus élevées sans pour cela créer un phénomène d'opacité qui pourrait gêner l'absorption de la lumière.

Description de la méthode de préparation

La méthode de préparation décrite ci-dessous est caractérisée par l'obtention de catalyseurs d'efficacité semblable à celle du dioxyde de titane Degussa P25 avec les trois spécificités mentionnées à savoir, l'efficacité, la décantabilité et le recyclage.

Les auteurs de cette invention ont recherché des supports finement divisés tels que la silice ou la laine de verre par exemple et ont développé une méthode de fixation de TiO_2 sous la forme anatase sur ces supports. Le choix de tels supports est non exclusif.

L'efficacité des catalyseurs mentionnés est testée sur la photo dégradation d'un colorant en solution aqueuse. Il est à signaler que ces tests d'efficacité peuvent être appliqués à toute réaction de catalyse hétérogène ou le dioxyde de titane est actif notamment la photo dégradation de tout composé organique en solution ou la réduction de métaux .

Tous les catalyseurs faisant l'objet de cette invention donnent une décantabilité quasi immédiate après arrêt de l'agitation du milieu réactionnel. Par ailleurs, des tests successifs réalisés avec le même catalyseur recyclé sans aucun traitement préalable ne montrent pas de baisse d'activité significative.

La méthode générale de préparation des catalyseurs faisant l'objet de cette invention est basée sur le principe du frittage.

A titre d'exemple, les auteurs de cette invention présentent la préparation de catalyseurs avec un support de silice (SiO_2) et un support de laine de verre ordinaire. Bien entendu, cette méthode de préparation peut être étendue à tout autre support minéral finement divisé. Nous signalons que dans le cas du support laine de verre, les fibres sont cassées et broyées avant usage.

Un mélange de TiO_2 poudre/support finement divisé , dans une proportion déterminée est introduit dans un récipient. Afin d'obtenir un mélange le plus homogène possible, les poudres sont mouillées à l'eau distillée avec une quantité juste suffisante pour obtenir un mélange crémeux. La solution est ensuite chauffée à une température de l'ordre de 80°C sous agitation constante jusqu'à évaporation complète de l'eau. Une telle opération d'homogénéisation n'est pas exclusive et peut être obtenue à sec . Le mélange obtenu est séché dans un dessiccateur puis broyé afin d'obtenir une poudre très fine homogénéisée. Bien entendu, cette dernière étape n'est pas nécessaire si l'homogénéisation se fait à sec. La poudre est ensuite transformée en pastilles comprimées à 15 tonnes/cm^2 environ par exemple dans une pastilleuse manuelle classique. Les pastilles ainsi formées ont environ 1cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur – dimensions non exclusives - Cette seconde étape peut d'ailleurs être réalisée à l'aide de tout autre instrument de compression donnant des pastilles de tailles différentes- La troisième étape de la préparation consiste à porter les pastilles à haute température mais inférieure à la température de transition de TiO_2 anatase – TiO_2 rutile qui est de 1200°C . A titre d'exemple les pastilles sont portées à 800°C pendant une durée suffisamment longue de l'ordre de 6 à 8 heures puis refroidies dans le four éteint pour avoir un refroidissement lent. A température

ambiante, les pastilles sont broyées et tamisées (tamis AFNOR NFX 11504 ; 0,4 mm) pour obtenir une poudre dont la taille des grains est en moyenne 0,4 mm. La poudre ainsi préparée est lavée à l'eau distillée et filtrée sur papier filtre ordinaire . Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un filtrat parfaitement clair sans aucune trace de produit. La poudre recueillie sur papier filtre est à nouveau séchée dans un dessiccateur.

Tests d'efficacité

Le test d'efficacité a été réalisé en choisissant à titre d'exemple la dégradation photo catalytique du colorant textile RR141 dans un photo réacteur de laboratoire à double paroi en pyrex muni d'un agitateur magnétique et d'une lampe à vapeur de mercure immergée équipée d'un système de refroidissement. Le choix du réacteur est non exclusif de même que la source lumineuse qui peut être solaire. Les catalyseurs mentionnés dans cette invention peuvent être utilisés dans un réacteur quelconque continu ou discontinu fonctionnant même à l'échelle industrielle . A titre d'exemple toujours, les résultats présentés sur le **tableau 1** concernent les catalyseurs suivants : (avec un pourcentage en poids).

Cat 1 (TiO₂ 60% - SiO₂ 40%)

Cat 2 (TiO₂ 60% - laine de verre 40%)

Les rendements en dégradation photo catalytique sont obtenus par mesure de l'absorbance des solutions avant et pendant le traitement à des intervalles de temps réguliers.

tableau 1 catalyseur	Rendement en photo dégradation après 1 heure	Rendement en photo dégradation après 2 heures	Rendement en photo dégradation après 4 heures
Cat 1 165 mg / l		53 %	93 %
Cat 2 165 mg / l		52 %	77 %
Cat 1 500 mg / l	53 %	98 %	

Avantageusement, les rendements en réaction photo catalytique sont augmentés d'une façon considérable par augmentation de la quantité de catalyseur dans la solution à traiter comme nous pouvons le constater ci-dessus.

Avantageusement, les catalyseurs faisant l'objet de cette invention décantent d'une façon quasi immédiate après arrêt de l'agitation de la solution à traiter. Ce qui permet de les récupérer aisément par élimination du surnageant puis les réutiliser dans un autre cycle de traitement. A titre d'exemple, nous présentons sur le **tableau 2** les résultats du recyclage du **cat1** (TiO₂ 60 %, SiO₂ 40 %) sans aucun traitement préalable et dans les mêmes conditions que précédemment.

tableau 2 catalyseur	Rendement de dégradation après 2 heures		
	1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle	3 ^{ème} cycle
Cat 1 165 mg / l	53 %	53 %	52%

Nous ne constatons effectivement aucune baisse significative du rendement après trois cycles de traitement.

Bibliographie

- 1) **Abe Mariko et al.** European Patent n° 0668100A1 ; BOIJ 21/08, C07C 67/08.
23/06/95 Bulletin 95/34.
- 2) **J.A. Byrne, B.R. Eggins, N.M.D. Brown, B.Mc Kinney, M.Rouse.** Applied catalysis B :Environmental 17 ; 1998 , 25-36.
- 3) **M.Blake.** NREL/TP – 570 – 26797 . Springfield,VA 22 161, USA , 1999.
- 4) **J.M. Hermann.** Industrial Applications of Solar Chemistry. CIEMAT Editor 33 – 62, 2000.
- 5) **Kycong Youl Jung ,Seung Bin Park.** Applied catalysis B :Environmental 25 : 4 249 – 256, 2000 .

Revendications

- 1) La préparation de catalyseurs à base de dioxyde de titane TiO_2 fixé sur un support minéral finement divisé par frittage.
- 2) La préparation de catalyseurs selon la revendication 1 par compression et traitement thermique à une température inférieure à la température de transition de TiO_2 anatase – TiO_2 rutile.
- 3) Préparation selon les revendications 1 et 2 caractérisée en ce que le support est sous forme de poudre finement divisée comme par exemple la silice ou la laine de verre.
- 4) Le procédé de préparation des dits catalyseurs selon les revendications 1 à 3 concernent un rapport de TiO_2 sur support variant dans un large domaine de composition. A titre d'exemple nous avons donné dans ce qui précède quelques résultats obtenus avec **Cat 1 et Cat 2**.
- 5) Les catalyseurs selon les revendications de 1 à 4 et dont quelques exemples sont décrits précédemment concernent le dioxyde de titane principalement sous sa forme anatase et non exclusivement.
- 6) Les catalyseurs mentionnés dans cette invention et selon les revendications 1 à 5 peuvent être appliqués à toute réaction de catalyse en présence de TiO_2 et notamment la photo dégradation de micro polluants persistants existants dans les eaux usées.
- 7) Les dits catalyseurs selon les revendications 1 à 6 peuvent être avantageusement utilisés dans des procédés industriels continus ou discontinus avec possibilité de recycler le catalyseur sans aucun traitement préalable.