

Nouveaux catalyseurs métalliques supportés sur tissus de carbone activé à base de cellulose

Alain Perrard, Jean-Pierre Joly, Abdennour Bourane, Pierre Olry et Pierre Gallezot

Résumé Le développement des tissus de carbone activé (TCA) conduit à la conception de nouveaux catalyseurs métalliques supportés qui présentent certains avantages par rapport aux catalyseurs conventionnels déposés sur charbons actifs. Cet article décrit la préparation, à partir de cellulose, de tissus de carbone activé et donne des exemples de dépôts de différents métaux et d'applications à des hydrogénations catalytiques dans les domaines de la chimie fine et de l'environnement.

Mots-clés Tissu de carbone activé, cellulose, catalyseurs métalliques supportés, hydrogénation.

Abstract **New metallic catalysts supported on cellulose-based activated carbon cloths**
The development of activated carbon cloths (ACC) leads to the design of new supported metal catalysts showing a number of advantages compared with conventional catalysts deposited on activated carbons. This paper describes the preparation of ACC from cellulose precursor and gives some examples of metal deposition and of applications to catalytic hydrogenation reactions in the fields of fine chemistry and environment.

Keywords Activated carbon cloth, cellulose, supported metal catalysts, hydrogenation.

Les catalyseurs à base de métaux précieux supportés sur matériaux carbonés de grande surface spécifique, en forme de poudre, grains ou extrudés, sont bien connus et employés à l'échelle industrielle [1-2], l'utilisation du support « charbon actif » remontant à quelque 70 ans [3]. Les tissus de carbone modernes datent des années 1950, époque à laquelle des fibres de carbone de qualité acceptable ont été obtenues par pyrolyse de fibres de rayonne (cellulose régénérée). Dans les années 60-70, les développements ultérieurs portèrent sur les fibres acryliques (polyacrylonitrile) et les fibres obtenues par filage de brais, isotrope ou anisotrope, issus de houille ou de pétrole. De par leurs excellentes propriétés mécaniques, ces tissus de carbone sont utilisés comme renfort dans les matériaux composites à multiples applications [4]. Plus récemment, les fibres de carbone après activation ont été proposées comme supports de catalyseurs métalliques [5-10]. Les tissus de carbone activé (TCA) ex-cellulose donnés en exemple ont permis d'élaborer des catalyseurs métalliques supportés de forme nouvelle, aux propriétés intéressantes en hydrogénation.

différentes armures (toile, satin, sergé). Une autre possibilité est l'obtention de feutres plus ou moins denses, à porosité déterminée, après coupe, cardage, nappage et aiguilletage des fibres non filées.

Pyrolyse

Ces différentes étoffes sont ensuite carbonisées sous gaz neutre jusqu'à 700-900 °C. Au cours de cette opération, la cellulose est dégradée en polycellobioses, oligomères semi-cristallins de structure en fibrilles. Ceux-ci subissent des réactions de déshydratation, décarbonylation et déshydrogénation thermiques conduisant à la formation d'un réseau carbone hexagonal très distordu. Le carbone « turbostratique » résultant, très désorganisé, présente de nombreux pores internes et de surface. Après une nouvelle pyrolyse à 1 300 °C, les pores de surface se referment. Le taux de matières minérales (c'est-à-dire non carbonées) final est de 0,1 %.

Préparation et caractérisation des tissus de carbone activé ex-cellulose

Précurseur

Le précurseur de ces tissus de carbone est la rayonne, cellulose régénérée par le procédé viscosse. La cellulose est constituée par l'enchaînement d'un motif principal, correspondant à la structure du cellobiose, répété n fois (figure 1). Les fibres de cellulose, rassemblées sous forme de fils de grosseur (ou titre) déterminée, peuvent être tissées suivant

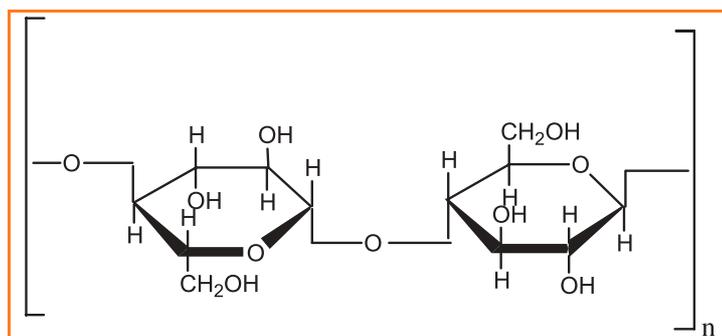


Figure 1 - Cellulose.

Activation ou oxydation ménagée

Cette opération est indispensable au développement des propriétés texturales – aire spécifique et système poreux – du carbone destiné à supporter le métal catalyseur. Il existe deux grands types de procédés d'activation : l'activation physique et l'activation chimique. L'activation physique peut être réalisée, après carbonisation, par l'action de CO_2 à $900\text{ }^\circ\text{C}$ ou celle de la vapeur d'eau à $800\text{ }^\circ\text{C}$. Dans le premier cas, se développe une microporosité (inférieure à 2 nm) qui s'étend vers le cœur de la fibre. Dans le cas de l'activation à la vapeur d'eau, se développe plutôt une mésoporosité (entre 2 et 50 nm) n'intéressant que la surface. L'activation chimique est effectuée directement par traitement thermique de la rayonne en présence d'un agent déshydratant (acide phosphorique à $500\text{ }^\circ\text{C}$ par exemple).

Texture

L'aire spécifique des TCA ex-cellulose peut atteindre $2\ 000\text{ m}^2/\text{g}$. La figure 2 présente, à titre d'exemple, une micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un tissu de carbone ex-rayonne carbonisé à $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ sous azote, puis activé à $900\text{ }^\circ\text{C}$ sous CO_2 jusqu'à un taux d'usure de 50% . Le matériau ainsi obtenu [11] est dénommé TCA_{Phys} ; il ne comporte que des micropores et présente une aire spécifique $\text{BET}^{(1)}$ de $1\ 300\text{ m}^2/\text{g}$. Les fils tissés de carbone sont constitués de fibres à section lobée d'environ $8\ \mu\text{m}$.



Figure 2 - Micrographie en MEB d'un tissu de carbone ex-cellulose activé à $900\text{ }^\circ\text{C}$ sous CO_2 .

Propriétés mécaniques

Les étoffes de carbone activé ex-cellulose sont souples et résistantes. Dans le cas de l'activation par CO_2 , la qualité du carbone de départ est conservée dans une certaine mesure par l'emploi d'additifs organosiliciés en cours de carbonisation. Ainsi, la résistance à la traction du TCA_{Phys} décrit ci-dessus reste égale à 400 MPa .

Chimie de surface

La chimie de surface ressemble beaucoup à celle de tous les autres matériaux constitués de feuillets graphitiques tels que les charbons actifs par exemple [12]. Ces matériaux sont amphotères [13] : en solution aqueuse, leur charge nette de surface dépend du pH de la solution. Le pH pour lequel cette charge est nulle est appelé pH de point de charge nulle, pH_{PCN} . Il est d'ailleurs possible de faire varier la valeur du pH_{PCN} par des traitements chimiques appropriés du carbone. Ainsi par exemple, les pH_{PCN} – déterminés par la méthode de Noh et Schwarz [14] – avant et après l'oxydation du TCA_{Phys} par NaOCl sont égaux à $8,30$ et $2,90$ respectivement. Un deuxième exemple concerne un tissu dénommé TCA_{Chim} [15] obtenu par activation chimique de la matière première : imprégnation avec H_3PO_4 , pyrolyse en l'absence d' O_2 entre 400 et $700\text{ }^\circ\text{C}$ et enfin élimination de l'agent activant. Le pH_{PCN} du matériau ainsi préparé est égal à $2,80$.

Dépôt de métaux

Principe

Parmi les techniques classiques de dépôt de métaux [16], citons l'imprégnation à sec, l'échange cationique et l'adsorption anionique. La première consiste en une précipitation du sel précurseur sur le support. Les deux dernières sont les plus utilisées pour obtenir une grande dispersion finale de la phase métallique [17]. Elles impliquent une interaction ionique entre le précurseur et des sites adéquats en surface du support. Celle-ci est régie par la position relative du pH de la solution du sel précurseur et du pH_{PCN} du carbone. Si le pH de la solution est supérieur au pH_{PCN} , alors la charge nette de surface est négative et on observe l'échange du contre-ion positif de surface avec le cation précurseur (échange cationique). Inversement, si le pH de la solution est inférieur au pH_{PCN} , alors la charge nette de surface est positive et on observe l'adsorption de l'anion précurseur sur les groupes portant ces charges (adsorption anionique). Ces considérations sont illustrées par les deux exemples de préparation d'un catalyseur bimétallique Pt-Ru/ TCA_{Phys} présentés ci-après.

Pour assurer un bon contact solide/liquide pendant les étapes d'oxydation et de charge en métal, le tissu a été fixé sur un support prismatique hexagonal en verre, placé entre l'ancre de l'agitateur et la paroi intérieure du réacteur (figure 3).

Échange cationique

Le TCA est oxydé par une solution de NaOCl pour augmenter la concentration en groupements carboxyliques superficiels [18]. Ensuite, la solution ammoniacale des sels précurseurs des deux métaux est mise en contact avec le tissu afin de réaliser le coéchange cationique du contre-ion NH_4^+ par les cations $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. Enfin, les complexes cationiques en surface sont décomposés et réduits thermiquement sous H_2 , puis le catalyseur est passivé sous O_2 très dilué dans N_2 .

Adsorption anionique

Les deux métaux peuvent également être déposés par coadsorption anionique des anions précurseurs PtCl_6^{2-} et RuCl_4^- en milieu hydrochlorhydrique, suivie d'une réduction en phase liquide et milieu alcalin (HCHO/KOH).

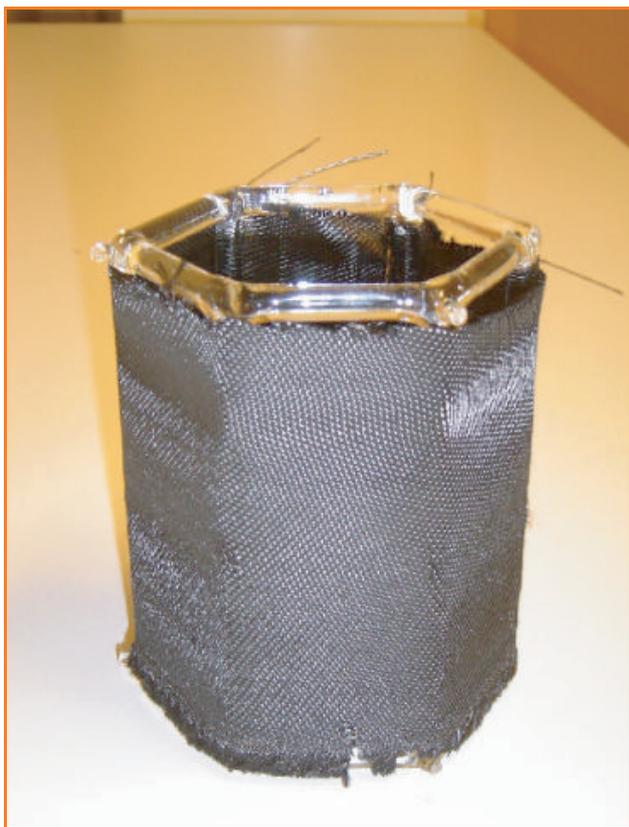


Figure 3 - Tissu de carbone fixé sur son support de verre.

Évolution des caractéristiques texturales du tissu de carbone au cours de la préparation du catalyseur

Le *tableau I* rassemble les résultats texturaux [19] obtenus lors des étapes de préparation par échange cationique d'un catalyseur chargé à 10 % de platine sur TCA_{Phys} . L'oxydation par NaOCl réduit l'aire spécifique et le volume microporeux, et une nouvelle diminution de ces caractéristiques est observée pour le catalyseur fini. La surface spécifique finale reste cependant importante et la taille des micropores n'est pas modifiée.

Tableau I - Évolution des caractéristiques texturales au cours de l'élaboration, par échange cationique, d'un catalyseur à 10 % de platine sur un tissu de carbone activé physiquement (TCA_{Phys}).

Échantillon	S (BET) (m ² /g)	S (α_S) (m ² /g)	V _P (α_S) (cm ³ /g)	V _P (DR) (cm ³ /g)	d _P (DR) (nm)	2 V _P (α_S)/S (BET) (nm)
TCA_{Phys}	1 300	1 630	0,57	0,54	1,1	0,9
$TCA_{Phys} + NaOCl$	680	780	0,30	0,26	1,1	0,9
10 % Pt/ TCA_{Phys}	580	620	0,26	0,22	1,4	0,9

La *figure 4* montre la micrographie en microscopie électronique à transmission (MET) d'une coupe obtenue au moyen d'un ultramicrotome de ce catalyseur. La taille moyenne des cristallites, uniformément réparties dans tout le volume de la fibre, est estimée à 5 nm, ce qui conduit à une dispersion de 25 % en supposant ces cristallites en forme de cubo-octaèdres : le quart des atomes de platine sont sur la surface du métal. La catalyse appliquée à la chimie fine ou à l'environnement nécessite généralement des teneurs

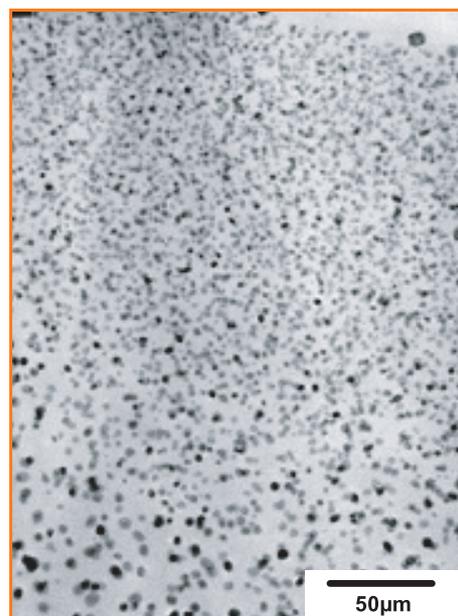


Figure 4 - Micrographie en MET montrant la répartition du métal pour un catalyseur à 10 % de platine sur tissu de carbone activé.

métalliques bien moins élevées que pour ce catalyseur destiné à des électrodes de piles à combustible. Des catalyseurs préparés dans cet objectif avec une teneur en platine de 1 à 3 % en poids présentent des particules de 1 à 2 nm.

Applications à la catalyse

Chimie fine

Un premier exemple concerne l'hydrogénation du glucose en sorbitol. Industriellement, cette réaction est menée à bien en autoclave sur catalyseurs nickel de Raney. Le sous-produit principal est le mannitol. Le sorbitol, dont la production mondiale est estimée à un million de tonnes/an en 2005, trouve de nombreuses applications dans les domaines alimentaire, cosmétique et pharmaceutique.

A l'échelle du laboratoire, cette réaction a été menée à 100 °C sous 80 atm H₂ dans un autoclave [9]. La charge était une solution aqueuse de glucose à 40 % et le catalyseur, préparé par adsorption anionique sur TCA_{Chim} , présentait une teneur en ruthénium de 0,39 %. La conversion du glucose atteint 100 % au bout de 30 heures et la sélectivité en sorbitol reste supérieure à 99 %. L'activité obtenue, ramenée au gramme

de Ru, est le double de celle d'un catalyseur à 5 % de ruthénium déposé sur un charbon actif pulvérulent. D'autres préparations de catalyseurs Ru/ TCA_{Phys} par les deux techniques d'échange cationique et d'adsorption anionique se sont également révélées très actives et sélectives [9].

L'hydrogénation de la glucosone en fructose est une réaction apparentée dans la chimie des carbohydrates. Les sous-produits principaux sont le glucose, le mannose et des déoxyhexoses. Cette réaction a été menée à 80 °C sous

80 bars H_2 sur un catalyseur à 2,5 % de palladium sur TCA_{Chim} préparé par adsorption anionique. La sélectivité en fructose, de 70 %, et l'activité du catalyseur sont comparables à celles obtenues avec un catalyseur à 1 % de palladium sur charbon actif pulvérulent. La séparation en fin de réaction n'est néanmoins pas nécessaire avec le tissu [9].

Un troisième exemple concerne l'étude cinétique de l'hydrogénation de l'*ortho*-Crésol en deux stéréoisomères *cis* et *trans* du 2-méthylcyclohexanol.

La figure 5 montre l'évolution des rendements en 2-méthylcyclohexanone et en 2-méthylcyclohexanols en fonction de l'avancement de la réaction menée à 80 °C et sous 85 atm sur un catalyseur à 2,2 % de ruthénium déposé par échange cationique sur TCA_{Phys} . L'allure des courbes obtenues est typique d'un schéma réactionnel formel triangulaire (figure 6). Un mécanisme plus détaillé de ces transformations a été donné par Takagi *et al.* [20].

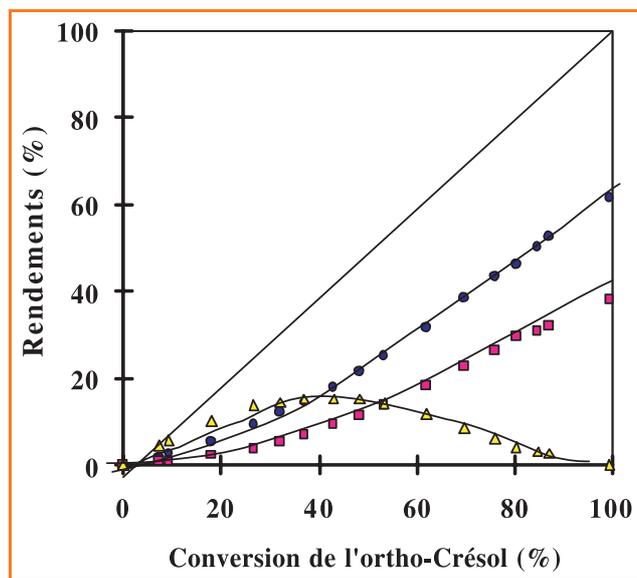


Figure 5 - Hydrogénation de l'*ortho*-Crésol à 80 °C, sous 85 atm d'hydrogène en présence de catalyseur (Ru dispersé sur TCA_{Phys}). Rendements en produits: ▲: 2-m: 2-m; ▲: 2-m: 2-m; ■: (E)-2-méthylcyclohexanol; ●: (Z)-2-méthylcyclohexanol.

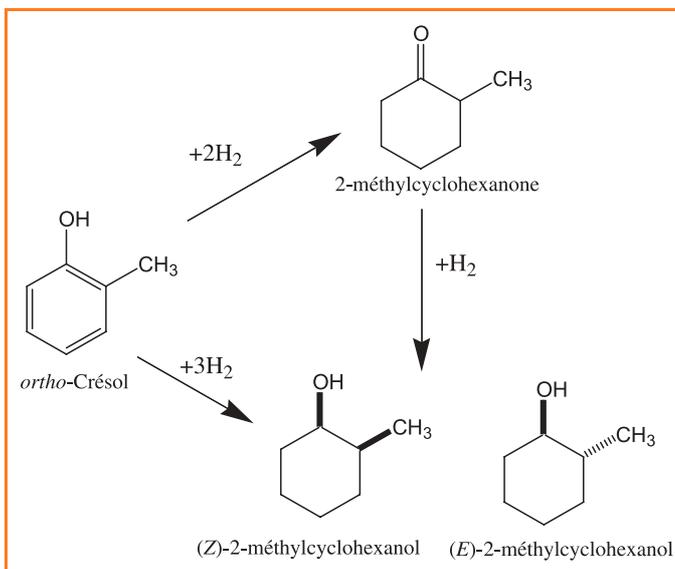


Figure 6 - Schéma réactionnel formel de l'hydrogénation de l'*ortho*-Crésol.

Environnement

L'hydrogénation catalytique a été proposée pour résoudre le délicat problème de l'élimination sélective de traces de nitrites et de nitrates présents dans l'eau potable :



Des catalyseurs à base de palladium dopé au cuivre et supportés sur alumine ou silice semblent prometteurs pour cette application. Le rapport atomique Pd/Cu doit être ajusté à environ 4/1 [21]. Des essais d'élimination de 250 ppm de nitrates dans l'eau ont été réalisés à température ambiante et pression atmosphérique avec un réacteur semi-statique. Les catalyseurs étaient du palladium déposé sur TCA_{Phys} à 1,8 % d'une part et à 1,3 % d'autre part, ce dernier étant dopé à 0,8 % en cuivre. Le premier catalyseur a été préparé par échange cationique, ainsi que le deuxième avant sa recharge en cuivre par imprégnation à sec. Les résultats ont montré que le catalyseur non dopé est efficace pour la réaction (1) à condition que le pH de l'eau reste voisin de 6 (figure 7). Le cuivre est apparu nécessaire pour mener à bien

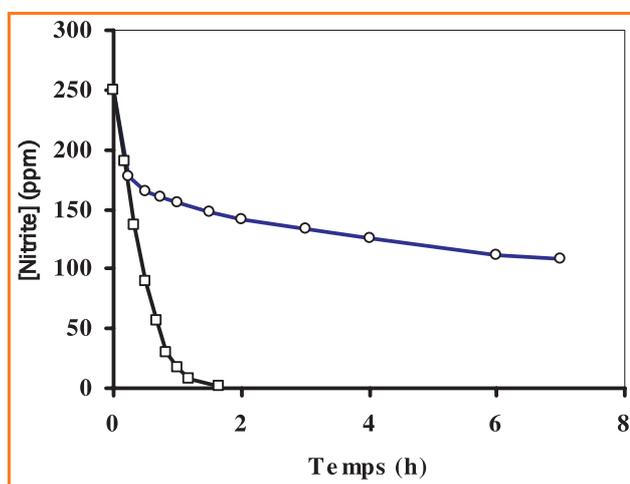


Figure 7 - Évolution de la concentration en ions nitrites au cours de l'hydrogénation à température ambiante avec un catalyseur au palladium déposé sur tissu de carbone activé. O : à pH non contrôlé, □ : à pH réglé à 6.

la réaction (2) (figure 8). Ainsi, le support « tissu de carbone » est un candidat intéressant pour la fabrication de ce type de catalyseur.

Conclusion

Les catalyseurs métalliques supportés sur tissus de carbone ex-cellulose présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux catalyseurs conventionnels : une vitesse de transfert de masse élevée, même en phase liquide, due à leur porosité ouverte vers l'extérieur, une facilité de recyclage évidente ne nécessitant aucune décantation ou filtration contrairement aux poudres, une grande flexibilité permettant d'adapter leur forme à la géométrie particulière des réacteurs et une bonne tenue mécanique. L'utilisation de ces catalyseurs en réacteur agité fermé ou continu nécessite une charpente de géométrie bien étudiée pour les soutenir fixement et optimiser l'occupation du volume disponible. Enfin, le prix de ces tissus de carbone, activés de façon chimique ou physique, est beaucoup plus élevé que celui des extrudés de

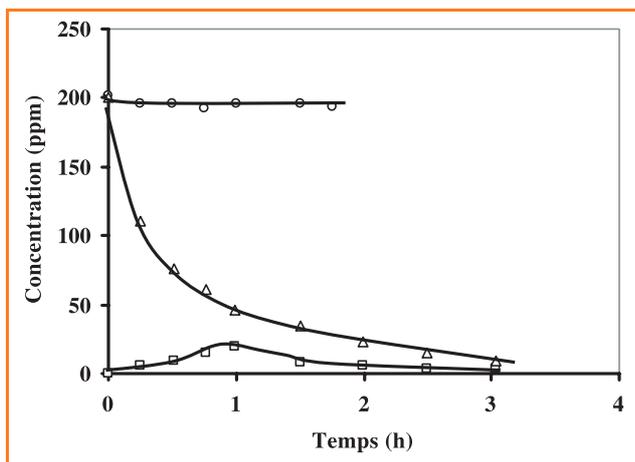


Figure 8 - Hydrogénation des nitrates à température ambiante et à pH = 6.

○ : nitrate sur 1,8 % Pd/TCA_{Phys}; ▲ : nitrate sur 1,3 % Pd-0,8 % Cu/TCA_{Phys}; □ : nitrite produit sur 1,3 % Pd-0,8 % Cu/TCA_{Phys}.

charbon actif. Bien que le prix du catalyseur ne représente généralement qu'une part modique du coût du procédé, un effort devrait cependant être envisagé pour diminuer le coût de fabrication des tissus de carbone activé ex-cellulose.

Note et références

- (1) Aire spécifique BET : aire de la surface développée totale par unité de masse, déterminée par la méthode d'usage très courant proposée par Brunauer, Emmet et Teller.
- [1] Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T., Carbons as supports for industrial precious metal catalysts, *Appl. Catal. A: General*, **1998**, 173, p. 259.
- [2] Radovic L.R., Rodríguez-Reinoso F., Carbon materials in catalysis, *Chemistry and Physics of Carbon*, P.A. Thrower (ed), Marcel Dekker, New York, **1997**, 25, p. 243-363.
- [3] Dunkel M., Dorrer E., Breuers W., brevet US 1965956, 10/07/1934.
- [4] Delhaes P., Olry P., Fibres de carbone et matériaux composites, *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 42.
- [5] Macías Pérez M.C., Salinas Martínez de Lecea C., Linares Solano A., Platinum supported on activated carbon cloths as catalyst for nitrobenzene hydrogenation, *Appl. Catal. A: General*, **1997**, 151, p. 461.
- [6] Schindler Y., Matatov-Meytal Y., Sheintuch M., Wet hydrodechlorination of *p*-chlorophenol using Pd supported on activated carbon cloth, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, p. 3301.
- [7] Joannet E., Horny C., Kiwi-Minsker L., Renken A., Palladium supported on filamentous active carbon as effective catalyst for liquid-phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol, *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, 57, p. 3453.
- [8] Matatov-Meytal Y., Schindler Y., Sheintuch M., Cloth catalysts in water denitrification III. pH inhibition of nitrite hydrogenation over Pd/ACC, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2003**, 45, p. 127.
- [9] Perrard A., Gallezot P., Highly efficient metal catalysts supported on activated carbon cloths, *Catalysis of Organic Reactions*, J.R. Sowa (ed), Taylor & Francis, New York, **2005**, p. 53-57.
- [10] Parmentier P., Joly J.-P., Perrard A., brevet WO 9926721, Messier-Bugatti, France, 24/11/1998.
- [11] Loison S., Olry P., brevet FR 2664624, Société Européenne de Propulsion, France, 13/07/1990.
- [12] Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon*, L.R. Radovic (ed), Marcel Dekker, New York, **2000**, 27, p. 227-405.
- [13] Morlay C., Laidin I., Chesneau M., Joly J.-P., Charbons actifs et traitement des eaux, *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 95.
- [14] Noh J.S., Schwarz J.A., Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons, *Carbon*, **1990**, 28, p. 675.
- [15] Parmentier P., Fontarnou V., Ouvre L., brevet WO 9841678, Messier-Bugatti, France, 12/03/1998.
- [16] Marcilly C., Préparation des catalyseurs métalliques supportés, *Catalyse par les métaux*, B. Imelik, G.A. Martin, A.J. Renouprez (eds), CNRS, Paris, **1984**, p. 121-150.
- [17] Gallezot P., Giroir-Fendler A., Richard D., Selectivity control in cinnamaldehyde hydrogenation by metal catalysts of precise structure and morphology, *Catalysis of Organic Reactions*, W.E. Pascoe (ed), Marcel Dekker, New York, **1992**, 47, p. 1-17.
- [18] Donnet J.-B., Hueber F., Reitzer C., Oddoux J., Riess G., Étude de l'action chimique des oxydants sur le noir de carbone, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1962**, 294, p. 1727.
- [19] Py X., Cagnon B., Guillot A., Le contrôle de la microporosité des charbons actifs : méthodes expérimentales et modélisation, *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 100.
- [20] Takagi Y., Nishimura S., Taya K., Hirota K., The hydrogenation of *o*-, *m*- and *p*-cresols with a rhodium catalyst, *J. Catal.*, **1967**, 8, p. 100.
- [21] Hörold S., Vorlop K.D., Tacke T., Sell M., Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water, *Catal. Today*, **1993**, 17, p. 21.



A. Perrard



J.-P. Joly



P. Olry



P. Gallezot

Alain Perrard* (auteur correspondant)

est chargé de recherche à l'Institut de Recherches sur la Catalyse (IRC)¹.

Jean-Pierre Joly

est professeur à l'Université Claude Bernard-Lyon 1 (UCBL)².

Abdenour Bourane

est post-doctorant au Kansas State University, Department of Chemical Engineering (États-Unis)³.

Pierre Olry

est expert émérite en fibres et textures au sein du Groupe technique de l'établissement de Bordeaux-Le Haillan de Snecma Moteurs⁴.

Pierre Gallezot**

est directeur de recherche à l'IRC¹.

¹ IRC, UPR CNRS 5401, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

* Tél. : 04 72 44 53 85. Fax : 04 72 44 53 99. Courriel : alain.perrard@catalyse.cnrs.fr

** Courriel : pierre.gallezot@catalyse.cnrs.fr

² Laboratoire d'application de la chimie à l'environnement (LACE), UMR 5634, UCBL, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

Courriel : jean-pierre.joly@univ-lyon1.fr

³ Courriel : abourane@ksu.edu

⁴ Snecma Moteurs, Les 5 Chemins, 33185 Le Haillan. Courriel : pierre.olry@sneema.fr