



(51) Classification internationale des brevets :  
C02F 1/36 (2006.01) C02F 1/74 (2006.01)  
C02F 1/72 (2006.01) C02F 101/30 (2006.01)

Laurent Des Arbres (FR). **NIKITENKO, Sergueï**; 22 rue Magenta, F-84100 Orange (FR). **CHAVE, Tony**; 3 rue du Casino, F-30200 Bagnols Sur Ceze (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2013/066829

(74) Mandataires : **AUGARDE, Eric** et al.; Brevalet, 56 boulevard de l'Embouchure, B.P. 27519, F-31075 Toulouse Cedex 2 (FR).

(22) Date de dépôt international :  
12 août 2013 (12.08.2013)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1257870 20 août 2012 (20.08.2012) FR

(71) Déposants : **AREVA NC** [FR/FR]; 33 rue La Fayette, F-75009 Paris (FR). **COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25, rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 Rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR). **UNIVERSITE DE MONTPELLIER II** [FR/FR]; Pace Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5 (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(72) Inventeurs : **NAVARRO, Nathalie**; 365 Rue Anatole France, F-30133 Les Angles (FR). **POCHON, Patrick**; 162 Chemin de la Coste de l'Evesque, F-30126 Saint

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR BREAKING DOWN ORGANIC COMPOUNDS IN A LIQUID MEDIUM BY OXIDATION

(54) Titre : PROCÉDÉ DE DÉGRADATION PAR OXYDATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES CONTENUS DANS UN MILIEU LIQUIDE

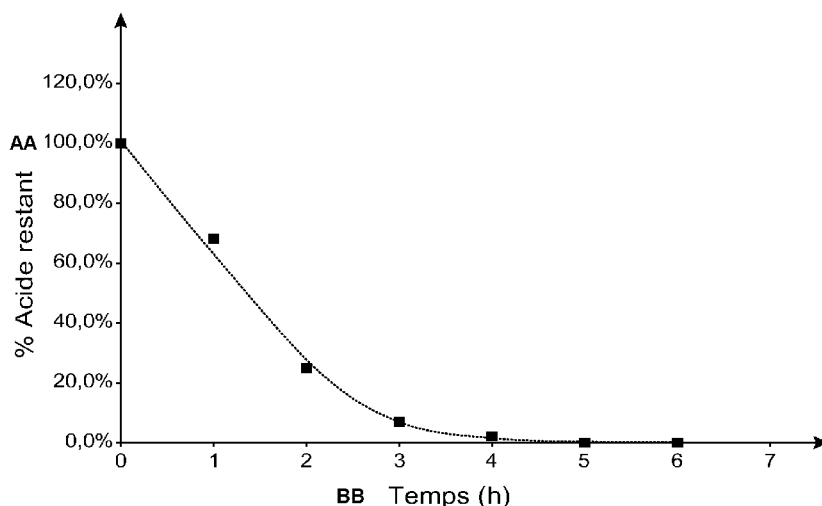


FIG.4

AA % of acid remaining  
BB Time (h)

(57) Abstract : The invention relates to a method for breaking down, by oxidation, at least one organic compound, such as a carboxylic acid, in a liquid medium at a high concentration, i.e. no lower than 0.05 mol/L, in which the liquid medium is placed in contact, at atmospheric pressure and at room temperature, with a gas that contains oxygen, in the presence of a solid catalyst that enables the breakdown of the organic compound by the oxygen, and the liquid medium is simultaneously subjected to ultrasonic waves.

(57) Abrégé : Procédé de dégradation par oxydation, d'au moins un composé organique, tel qu'un acide carboxylique, contenu dans un milieu liquide à une concentration élevée, à savoir supérieure ou égale à 0,05 mol/L, dans lequel on met en contact le milieu liquide, à la pression atmosphérique et à la température ambiante, avec un gaz contenant de l'oxygène, en présence d'un catalyseur solide permettant la dégradation du composé organique par l'oxygène, et simultanément on soumet le milieu li-

quide à l'action d'ultrasons.

**WO 2014/029655 A1**



---

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, **Publiée :**  
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

## **PROCÉDÉ DE DÉGRADATION PAR OXYDATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES CONTENUS DANS UN MILIEU LIQUIDE.**

### **DESCRIPTION**

#### **DOMAINE TECHNIQUE**

L'invention concerne un procédé de dégradation par oxydation de composés  
5 organiques contenus dans un milieu liquide.

L'invention s'applique notamment à l'élimination des composés organiques  
toxiques ou polluants contenus dans des effluents aqueux.

L'invention s'applique plus particulièrement à l'élimination des acides  
carboxyliques contenus dans des effluents aqueux.

#### **10 ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE**

La dégradation des composés organiques tels que les pesticides, les colorants,  
les acides carboxyliques, les composés chlorés et autres, a fait l'objet de nombreuses  
études depuis quelques décennies.

Les procédés de dégradation utilisés peuvent être classés en différentes  
15 catégories.

Une première catégorie de procédés est constituée par les procédés  
d'oxydation avancée (POA), qui mettent en jeu des radicaux hydroxyles OH, et qui sont  
capables de traiter des effluents aqueux peu concentrés en composés organiques, à  
savoir dont la concentration en composés organiques va généralement de quelques ppm  
20 jusqu'à une centaine de ppm, c'est-à-dire de quelques  $\mu\text{mol/L}$  à quelques  $\text{mmol/L}$ .

Parmi ces procédés, on peut citer les procédés de photochimie, de  
photocatalyse, le procédé Fenton, les procédés de sonochimie, ou encore les procédés de  
sonophotochimie.

L'ozonation permet également de détruire les composés organiques, mais ce  
25 procédé pose des problèmes de corrosion des équipements et de sécurité à cause de la  
toxicité de l'ozone.

Une deuxième catégorie de procédés est constituée par les procédés basés sur l'Oxydation par Voie Humide et sur l'Oxydation par Voie Humide Catalytique. Ces procédés sont capables de traiter des effluents plus concentrés en composés organiques, à savoir dont la concentration en composés organiques est généralement de quelques mmol/L à quelques dixièmes de moles/L.

Ces procédés présentent néanmoins l'inconvénient de travailler sous haute pression d'oxygène ou d'air (minimum 50 bar) et sous haute température (200-300°C).

Depuis une dizaine d'années, les procédés dits sonocatalytiques, c'est-à-dire les procédés associant les ultrasons à des catalyseurs solides pour la dégradation de composés organiques ont fait l'objet d'un nombre croissant d'études, comme cela est exposé dans le document [1].

Le plus souvent, ces études concernent des procédés pour la dégradation de composés organiques, tels que des colorants, qui associent un catalyseur tel que le  $\text{TiO}_2$  à des ultrasons basse fréquence, en présence ou non de peroxyde d'hydrogène.

Néanmoins, tous les procédés mentionnés dans ces études restent basés sur la dégradation des composés organiques par les radicaux hydroxyles formés suite à une irradiation par les ultrasons.

Or, ces radicaux hydroxyles sont formés en quantités très faibles et ces procédés ne peuvent donc être mis en œuvre que pour le traitement d'effluents aqueux peu concentrés, c'est-à-dire dont la concentration en composés organiques est par exemple de quelques centaines de ppm, ou quelques  $\mu\text{mol/L}$  à quelques mmol/L.

Des procédés qui associent les ultrasons avec des catalyseurs à base de métaux nobles supportés, tels que l'or ou le platine pour réaliser la dégradation de composés organiques sous flux d'argon ou d'air sont notamment décrits dans les documents [2] [3] et [4].

Cependant, ces procédés sont mis en œuvre pour traiter des solutions aqueuses faiblement concentrées en polluants organiques, et la destruction de ces derniers est expliquée par l'attaque des radicaux hydroxyles (documents [4], [5], et [6]).

Il apparaît donc, au regard de ce qui précède, qu'il n'est pas possible de détruire les polluants organiques en fortes concentrations par une action radicalaire générée par les ultrasons.

5 Ce problème se pose en particulier avec les acides carboxyliques, dont la stabilité est généralement importante, et qui, notamment, ne sont pas biodégradables.

Il existe donc un besoin pour un procédé de dégradation des composés organiques, et en particulier des acides carboxyliques, contenus à une concentration élevée dans un milieu liquide, tel qu'un effluent aqueux, qui permette d'obtenir à des températures et pressions peu élevées, une dégradation notable voire complète desdits  
10 composés organiques en une durée réduite.

Le but de la présente invention est entre autres de répondre à ce besoin.

Le but de la présente invention est encore de fournir un tel procédé qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des procédés de dégradation des composés organiques, tels que des acides carboxyliques, contenus dans  
15 un milieu liquide de l'art antérieur, et notamment des procédés sonocatalytiques de l'art antérieur.

## EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ce but, et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention, par un procédé de dégradation par oxydation, d'au moins un composé organique contenu dans  
20 un milieu liquide à une concentration supérieure ou égale 0,05 mol/L, dans lequel on met en contact le milieu liquide à la pression atmosphérique et à la température ambiante, avec un gaz contenant de l'oxygène, en présence d'un catalyseur solide permettant la dégradation du composé organique par l'oxygène, et simultanément on soumet le milieu liquide à l'action d'ultrasons.

25 Généralement la mise en contact du milieu liquide avec le gaz peut être réalisée par bullage d'un courant du gaz dans le milieu liquide.

Par bullage d'un courant du gaz dans le milieu liquide, on entend généralement que l'on injecte, introduit, force, un courant de gaz en dessous de la

surface libre du milieu liquide, au sein de ce milieu liquide, et que ce courant forme alors des bulles du gaz qui circule dans le milieu liquide.

Un tel bullage est généralement réalisé afin d'assurer la saturation du milieu liquide par l'oxygène contenu dans le gaz.

5 De manière connue, le courant de gaz de bullage est injecté dans le milieu liquide sous une pression suffisante pour vaincre la hauteur de liquide.

Le courant du gaz peut avoir un débit de 10 à 600 mL/min, par exemple de 100 mL/min.

10 Précisons que lorsque l'on indique que le milieu liquide est mis en contact avec un gaz à la pression atmosphérique, il s'agit là de la pression du gaz (par exemple oxygène dans un gaz vecteur, ou air ambiant) au dessus du milieu liquide (cette pression ne doit pas être confondue avec la pression d'injection dans le cas d'un bullage).

Précisons que par température ambiante, on entend généralement une température de 5°C à 40°C, de préférence de 10°C à 30°C, de préférence encore de 15°C à 15 25°C, par exemple de 20°C.

Le catalyseur étant solide et le milieu liquide, il s'agit donc d'un catalyseur hétérogène.

Précisons tout d'abord que par dégradation d'un composé organique, on entend généralement, dans la présente, toute dégradation de l'édifice moléculaire, de la 20 structure moléculaire dudit composé pour donner un ou plusieurs composé(s) avec un édifice moléculaire, une structure moléculaire, plus simple.

La dégradation obtenue par le procédé selon l'invention peut être une dégradation totale, complète, c'est-à-dire que le composé organique est transformé en CO<sub>2</sub>, et éventuellement en composés organiques biodégradables. C'est généralement le 25 cas pour les « petites molécules » pour lesquelles on peut estimer que l'on aboutit à une élimination complète du carbone qu'elles contiennent.

Ou bien, la dégradation obtenue par le procédé selon l'invention peut être une dégradation partielle, c'est-à-dire que le composé organique est par exemple simplement coupé en molécules de plus petites tailles, mais sans que l'on aboutisse à une

élimination complète du carbone. C'est généralement le cas pour les « grosses molécules ».

Par dégradation partielle, on entend aussi la défonctionnalisation, c'est-à-dire l'élimination d'une fonction chimique d'une molécule, par exemple la destruction du principe actif d'une molécule.

Cette fonction chimique peut notamment être une fonction conférant une toxicité, une nocivité ou encore une coloration à la molécule.

Il a ainsi été mis en évidence que l'utilisation, dans le procédé selon l'invention, d'ultrasons de haute fréquence, par exemple d'une fréquence de 345 Hz associés à un catalyseur et notamment à un catalyseur à base de platine supporté par un oxyde métallique permettait la défonctionnalisation des « grosses molécules » sans toutefois aboutir à une élimination complète, totale du carbone, comme cela est observé pour les plus petites molécules (Exemple 9, Figure 8).

Avantageusement, le(s) composé(s) organique(s), tels que l'acide ou les acides carboxyliques, peut (peuvent) être contenu(s) dans le milieu liquide à une concentration de 0,05 mol/L à 5 mol/L, de préférence de 0,1 mol/L à 5 mol/L, de préférence encore de 0,1 mol/L à 1 mol/L.

De manière étonnante, il a été mis en évidence que le procédé selon l'invention permettait d'obtenir d'excellents résultats en termes de dégradation des composés organiques, tels que des acides carboxyliques, pour des concentrations en composé(s) organique(s) que l'on peut qualifier de concentrations élevées, à savoir pour des concentrations supérieures ou égales à 0,05 mol/L, voire supérieures ou égales à 0,1 mol/L, et se situant généralement dans les plages de 0,05 mol/L à 5 mol/L, de préférence de 0,1 mol/L à 5 mol/L, de préférence encore de 0,1 mol/L à 1 mol/L.

Avantageusement, le gaz contenant de l'oxygène peut contenir au moins 10% en volume d'oxygène par rapport au volume total de gaz, de préférence de 10% à 100% en volume d'oxygène par rapport au volume total du gaz, par exemple 20% en volume d'oxygène par rapport au volume total du gaz.

Avantageusement, le gaz contenant de l'oxygène peut comprendre de l'oxygène et au moins un autre gaz choisi parmi l'azote et les gaz rares.

Avantageusement, le gaz contenant de l'oxygène comprend de l'oxygène et de l'argon.

5 Dans une forme de réalisation du procédé selon l'invention, le gaz contenant de l'oxygène est l'air.

Dans une autre forme de réalisation du procédé selon l'invention, le gaz contenant de l'oxygène peut comprendre de 10 à 100% en volume d'oxygène, par exemple 20% en volume d'oxygène, par rapport au volume total du gaz, et de 90 à 0% en  
10 volume, par exemple 80% en volume, par rapport au volume total du gaz, d'au moins un gaz rare tel que l'argon.

Avantageusement, le catalyseur solide de la dégradation du composé organique, tel qu'un acide carboxylique, par l'oxygène peut être constitué par au moins un métal noble déposé sur un support en au moins un oxyde métallique.

15 Ce métal noble se présente généralement sous la forme de nanoparticules, d'une taille généralement de 1 à 50 nm, dispersées à la surface du support.

De préférence, le métal noble peut être choisi parmi, l'or, le platine, le palladium, le ruthénium, et leurs mélanges ; et l'oxyde métallique peut être choisi parmi le TiO<sub>2</sub>, le CeO<sub>2</sub>, le ZrO<sub>2</sub>, et leurs mélanges.

20 Le métal noble peut être déposé à une concentration de 0,1 à 5% en masse par rapport à la masse totale du catalyseur.

Ces catalyseurs peuvent être préparés par des procédés connus de l'homme du métier. Par exemple, le support peut être imprégné à sec par un sel du métal noble tel qu'un sel de platine, ou bien le support peut être imprégné par une solution d'un sel du  
25 métal noble tel qu'un sel de platine.

Suite à l'imprégnation, le catalyseur est activé, généralement par réduction du sel de métal noble, par exemple sous un flux d'hydrogène à 300°C pendant 2 heures.

Ces catalyseurs peuvent être également préparés par réduction sonochimique d'un sel de métal noble en présence du support.

Dans une forme de réalisation, le catalyseur peut être constitué par du platine déposé à une concentration de 3% en masse, par rapport à la masse totale du catalyseur, sur du  $\text{CeO}_2$  ou du  $\text{TiO}_2$  ou du  $\text{ZrO}_2$ .

5 Le  $\text{TiO}_2$  peut être sous sa forme anatase ou sous sa forme rutile ou peut comprendre un mélange de ces deux formes.

Avantageusement, la concentration du catalyseur solide de la dégradation du composé organique, tel qu'un acide carboxylique, par l'oxygène est de 0,2 à 5g/L du milieu liquide.

10 Les ultrasons peuvent être générés par une sonde à ultrasons ou par une cuve à ultrasons.

Avantageusement, les ultrasons ont une fréquence de 15 kHz à 1,5 MHz.

Les ultrasons peuvent être des ultrasons de basse fréquence d'une fréquence de 16 à 100 kHz, par exemple d'une fréquence de 20 kHz, et/ou des ultrasons de haute fréquence d'une fréquence de 200 à 1000 kHz, par exemple d'une fréquence de 345 kHz.

15 Avantageusement, les ultrasons ont une puissance acoustique de 0,1 à 1 kW/L dans le cas des ultrasons de basse fréquence, et de 0,1 à 0,5 kW/L dans le cas des ultrasons de haute fréquence.

Avantageusement, notamment dans le cas où les ultrasons sont des ultrasons de haute fréquence, le milieu liquide peut en outre être soumis à une agitation mécanique par exemple à raison de 200 à 2000 tours par minute.

20 Cette agitation mécanique peut être réalisée par un agitateur à pales, un agitateur à hélice, par un barreau magnétique ou même par bullage.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre de manière discontinue (« batch ») ou de manière continue.

25 La durée de la mise en contact peut être facilement déterminée par l'homme du métier, elle est déterminée par la nature du composé organique, sa concentration, la nature du catalyseur, la puissance acoustique utilisée et la fréquence ultrasonore.

Lorsque le procédé est mis en œuvre de manière discontinue, la durée de la mise en contact peut être de 1 à 24 heures, de préférence de 1 à 10 heures, par exemple de 2 à 6 heures.

5 Le milieu liquide est de préférence une phase aqueuse comprenant de l'eau en tant que solvant.

Il est à noter que l'eau n'est pas dégradée lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Avantageusement, le(s) composé(s) organique est (sont) choisi(s) parmi les composés organiques toxiques, et/ou nocifs, et/ou non-biodégradables tels que les colorants, les acides carboxyliques, et leurs mélanges.

En effet, notamment à des concentrations élevées, les acides carboxyliques ne peuvent pas être dégradés par les techniques classiques de dégradation mentionnées plus haut.

Le milieu liquide peut être notamment un milieu liquide radioactif.

15 Le procédé selon l'invention associe l'action de l'oxygène (oxygène moléculaire ou dioxygène, O<sub>2</sub>) et des ultrasons, en présence d'un catalyseur solide hétérogène afin de traiter, à température ambiante telle que définie plus haut, à pression atmosphérique, et en une courte durée, des milieux liquides qui contiennent des composés organiques, tels que des acides carboxyliques, et notamment des milieux  
20 liquides qui présentent une forte concentration en lesdits composés organiques.

Par forte concentration, on entend plus particulièrement, au sens de l'invention, une concentration en composés organiques supérieure ou égale à 0,05 mol/L voire supérieure ou égale à 0,1 mol/L. Un procédé de traitement de milieux liquides qui contiennent des composés organiques, tels que des acides carboxyliques, et notamment  
25 de milieux liquides fortement concentrés en lesdits composés organiques qui combine l'action de l'oxygène et des ultrasons, en présence d'un catalyseur, et qui opère à température modérée et à pression atmosphérique, n'a jamais été décrit dans l'art antérieur, et notamment dans les documents mentionnés plus haut.

Le procédé selon l'invention, ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des procédés sonocatalytiques de l'art antérieur et apporte une nette amélioration aux procédés catalytiques d'oxydation par voie humide.

5 Le procédé selon l'invention, ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des procédés de l'art antérieur et apporte une solution aux problèmes posés par les procédés de l'art antérieur.

Le procédé selon l'invention, que l'on peut définir comme un procédé de dégradation par oxydation, sous l'action d'O<sub>2</sub> (dioxygène), permet, de manière étonnante d'obtenir, même à pression atmosphérique et à température modérée voire à  
10 température ambiante, une dégradation notable, voire complète des composés organiques, tels que des acides carboxyliques, dans un milieu liquide, en une durée limitée, généralement inférieure ou égale à 24 heures, voire inférieure ou égale à 10 heures ou même à 6 heures, notamment de 2 à 6 heures.

Ainsi, à pression atmosphérique d'air ou de gaz oxydant, et à 40°C, il a été  
15 possible d'observer une dégradation notable, voire complète, des composés organiques, tels que des acides carboxyliques, en phase aqueuse, comme cela a été démontré par plusieurs essais de dégradation réalisés conformément au procédé selon l'invention sur des solutions d'acide formique et d'acide oxalique à une concentration respectivement de 0,1 mol/L et 0,05 mol/L dans l'eau (Exemples 4 et 10).

20 Ces essais sont d'autant plus probants que l'eau est un milieu peu propice à la dégradation des acides carboxyliques.

Dans le procédé selon l'invention, alors que les composés organiques présents dans le milieu liquide sont dégradés, le solvant du milieu liquide, tel que l'eau, n'est quant à lui pas dégradé.

25 Sans vouloir être lié par aucune théorie, le procédé selon l'invention repose, pour dégrader la matière organique, sur l'activation de l'oxygène (O<sub>2</sub>) par les ultrasons sur les sites actifs du catalyseur, en particulier sur les nanoparticules de platine déposées sur un oxyde métallique.

Le procédé selon l'invention est donc basé sur un principe qui est  
30 fondamentalement différent de celui des procédés de dégradation sonocatalytique de

composés organiques de l'art antérieur, tel que représenté notamment par les documents cités plus haut. En effet ces procédés de l'art antérieur utilisent les radicaux hydroxyles OH, formés par rupture homolytique des liaisons des molécules d'eau pour dégrader les composés organiques. Du fait que le rendement en radicaux hydroxyle est plus fort sous flux de gaz rare, la plupart de ces procédés de l'art antérieur opèrent en outre en présence d'argon, et non d'oxygène.

Ces procédés ne permettent le traitement que de milieux liquides peu concentrés.

En effet, la production de radicaux hydroxyles est trop faible pour permettre une dégradation notable de composés organiques à des concentrations élevées.

Par ailleurs, il a été montré que, notamment dans le cas des acides carboxyliques, le traitement de solutions aqueuses concentrées en composés organiques, par des ultrasons en présence de catalyseurs et sous flux d'argon ne conduisait à aucune dégradation des composés organiques, notamment des acides carboxyliques du milieu (Exemple 3).

Au contraire, l'utilisation d'un gaz contenant de l'oxygène comme gaz, notamment comme gaz de bullage, pour le traitement de solutions aqueuses concentrées en composés organiques, tels que des acides carboxyliques, conduit à une dégradation de ces composés, et l'utilisation d'oxygène pur comme gaz de bullage améliore encore très significativement l'efficacité du procédé.

Cela a été montré pour l'acide oxalique, avec une vitesse de réaction double pour un bullage d'oxygène pur par rapport à un bullage d'oxygène à 20 % dans l'argon, toutes autres conditions par ailleurs identiques.

Dans l'hypothèse d'une action des radicaux  $^{\circ}\text{OH}$ , l'effet d'un bullage d'oxygène aurait été faible, voire inverse.

Selon l'invention, la présence d'oxygène  $\text{O}_2$  est donc indispensable pour assurer une dégradation notable des composés organiques, tels que des acides carboxyliques, dans un milieu liquide tel qu'un effluent aqueux, notamment un milieu

liquide présentant une concentration élevée en ces composés, sous irradiation ultrasonore en présence d'un catalyseur.

En d'autres termes, dans le procédé selon l'invention, l'oxygène présent joue un rôle direct dans la dégradation des composés organiques, et les ultrasons améliorent l'activation de l'oxygène sur les sites actifs du catalyseur.

Du fait que, dans le procédé selon l'invention, c'est l'oxygène O<sub>2</sub>, qui joue un rôle majeur dans la dégradation des composés organiques, le procédé selon l'invention peut, de manière surprenante, utiliser avec succès de l'air en tant que gaz contenant de l'oxygène (Exemple 10). La mise en œuvre du procédé se trouve ainsi simplifiée et son coût abaissé.

En outre, les ultrasons, et notamment les ultrasons de basse fréquence, agissent dans le procédé selon l'invention comme source d'agitation du système catalytique (amélioration de la diffusion des espèces) et source de dispersion du catalyseur (augmentation de la surface de contact).

En effet, au cours de la réaction catalytique, plusieurs phénomènes peuvent être en compétition : à savoir des phénomènes physiques (diffusion et transport de la matière jusqu'aux sites actifs du catalyseur) et des phénomènes chimiques (réaction sur les sites actifs du catalyseur).

Les ultrasons mis en œuvre dans le procédé selon l'invention, et notamment les ultrasons de basse fréquence, par exemple d'une fréquence de 20 kHz, permettent d'obtenir une dégradation plus importante que sous agitation mécanique.

Ainsi, une série d'expériences réalisées avec des ultrasons d'une fréquence de 20 kHz, et sans ultrasons pour différentes vitesses d'agitation mécanique, montre que les ultrasons d'une fréquence de 20 kHz permettent d'obtenir une dégradation plus importante qu'une agitation mécanique à 1500 tours.min<sup>-1</sup> (Exemple 6).

Du fait que les ultrasons et notamment les ultrasons de basse fréquence, par exemple d'une fréquence de 20 kHz, constituent une puissante source d'agitation dans le procédé selon l'invention, celui-ci peut être utilisé pour le traitement de milieux liquides dans des domaines d'activité où les techniques d'agitation conventionnelles ne peuvent

être mises en œuvre, par exemple dans l'industrie nucléaire pour le traitement de milieux liquides, notamment d'effluents aqueux, radioactifs.

Dans le procédé selon l'invention, il a également été mis en évidence, de manière étonnante, qu'il existait une véritable synergie entre les ultrasons et le catalyseur.

En effet, il est clairement apparu que l'utilisation des ultrasons permettait d'augmenter l'activité catalytique d'une façon surprenante.

Ainsi, les vitesses apparentes de dégradation des composés organiques, tels que des acides carboxyliques, obtenues en mettant en œuvre le procédé selon l'invention, sous ultrasons, peuvent être par exemple de 3 à 4 fois plus grandes que celles obtenues par rapport à des essais équivalents réalisés sous agitation mécanique seule (Exemple 7).

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif, d'exemples de réalisation du procédé selon l'invention, et à titre comparatif, d'exemples de réalisation de procédés qui diffèrent par un ou plusieurs aspects du procédé selon l'invention.

Cette description est faite en référence aux dessins joints.

## BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

– La Figure 1 est un graphique qui montre la dégradation de l'acide formique dans une solution aqueuse d'acide formique 0,1 M, mise en contact à 40°C, en l'absence de catalyseur, avec de l'argon contenant 20% en volume d'oxygène, et soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 345 kHz et à une agitation mécanique à 1500 tours/min. (points ■), ou à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz (sans agitation mécanique) (points ▲), ou à une agitation mécanique seule à 1500 tours/min. (points ♦).

En abscisse est porté le temps (en heure), et en ordonnée est porté le pourcentage d'acide formique restant.

– La Figure 2 est un graphique qui montre la dégradation de l'acide oxalique dans une solution aqueuse d'acide oxalique 0,05 M, mise en contact à 40°C, en l'absence de catalyseur, avec de l'argon contenant 20% en volume d'oxygène, et soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 345 kHz et à une agitation mécanique à 1000  
5 tours/min. (points ■), ou à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz (sans agitation mécanique) (points ▲), ou à une agitation mécanique seule à 1000 tours/min. (points ♦).

En abscisse est porté le temps (en heures), et en ordonnée est porté le pourcentage d'acide oxalique restant dans la solution.

10 – La Figure 3 est un graphique qui montre :

- La dégradation de l'acide oxalique dans une solution aqueuse d'acide oxalique 0,05 M, mise en contact à 40°C, en présence d'un catalyseur 3%Pt sur TiO<sub>2</sub> à une concentration de 2 g/L, avec de l'argon, et soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz (points ■) ;

15 • La dégradation de l'acide formique dans une solution aqueuse d'acide formique 0,1 M, mise en contact à 40°C, en présence d'un catalyseur 3%Pt sur CeO<sub>2</sub> à une concentration de 0,5 g/L, avec de l'argon, et soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz (points ▲) ;

En abscisse est porté le temps (en heures), et en ordonnée est porté le  
20 pourcentage d'acide oxalique ou d'acide formique restant dans la solution.

– La Figure 4 est un graphique qui montre la dégradation de l'acide formique dans une solution aqueuse d'acide formique 0,1 M, mise en contact à 40°C, en présence d'un catalyseur 3%Pt sur CeO<sub>2</sub> à une concentration de 0,5 g/L, avec de l'argon  
25 contenant 20% en volume d'oxygène, et soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz (points ■).

En abscisse est porté le temps (en heure), et en ordonnée est porté le pourcentage d'acide formique restant.

– La Figure 5 est un graphique qui montre le suivi spectrophotométrique de la formation d' $\text{H}_2\text{O}_2$  lors de la sonolyse de 50 mL d'eau ultrapure en présence d'un catalyseur 3%Pt sur  $\text{TiO}_2$  à une concentration de 1 g/L, avec de l'argon contenant 20% en volume d'oxygène. L'eau est soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz.

5 Les courbes A, B, C, D, E, et F sont les spectres respectivement à 0 minute, et après 15 minutes, 30 minutes, 60 minutes, 120 minutes et 180 minutes de sonolyse.

En abscisse est portée la longueur d'onde  $\lambda$  (en nm), et en ordonnée est portée l'absorbance (sans unité).

10 – La Figure 6 est un graphique qui montre la dégradation de l'acide formique dans une solution aqueuse d'acide formique 0,1 M, mise en contact à 40°C, en présence d'un catalyseur 3%Pt sur  $\text{CeO}_2$  à une concentration de 0,5 g/L, avec de l'argon contenant 20% en volume d'oxygène, et soumise à une agitation mécanique à 300 tours/min. (courbe A), ou à une agitation mécanique à 600 tours/min. (courbe B), ou à  
15 une agitation mécanique à 1000 tours/min (courbe C), ou à une agitation magnétique (courbe D), ou à une agitation mécanique à 1500 tours/min. (courbe E), ou à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz (courbe F).

En abscisse est porté le temps (en heure), et en ordonnée est porté le pourcentage d'acide formique restant dans la solution.

20

– La Figure 7 est un graphique qui montre la dégradation de l'acide oxalique dans une solution aqueuse d'acide oxalique 0,05 M, mise en contact à 40°C, en présence d'un catalyseur 3%Pt sur  $\text{ZrO}_2$  à une concentration de 2 g/L, sous argon contenant 20% en volume d'oxygène, et soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence  
25 de 345 kHz et à une agitation mécanique à 1000 tours/min. (points ♦), ou à une agitation mécanique seule à 1000 tours/min. (points ■).

En abscisse est porté le temps (en heures), et en ordonnée est porté le pourcentage d'acide oxalique restant dans la solution.

– La Figure 8 est un graphique qui montre la défonctionnalisation du colorant Méthylorange dans une solution aqueuse de Méthylorange à 0,005 mol/L mise en contact à 40°C, en présence d'un catalyseur 3%Pt sur TiO<sub>2</sub> à une concentration de 2 g/L, avec de l'argon contenant 20% en volume d'oxygène, et soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 362 kHz .

En abscisse est porté le temps (en heures), et en ordonnée est porté le rapport Carbone Organique Total/ Carbone Organique Total initial (C/C<sub>0</sub>) (points ■), et le rapport de la concentration en Méthylorange sur la concentration en Méthylorange initiale (points ♦). L'évolution du COT est suivie à l'aide d'un COTmètre, et l'évolution de la concentration en Méthylorange est suivie par spectrophotométrie UV-Visible.

## EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

### EXEMPLES.

- Préparation des catalyseurs :

Les catalyseurs utilisés dans les exemples qui suivent ont été préparés par imprégnation à sec.

Un sel de platine (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) est déposé sur le support en TiO<sub>2</sub> (mélange des formes anatase (75 %) et rutile (25 %), ou en CeO<sub>2</sub>, ou en ZrO<sub>2</sub>.

L'activation du catalyseur est réalisée par réduction, en exposant le support sur lequel est déposé le sel de platine à un flux d'hydrogène à 300°C pendant 2 heures.

- Appareillage :

Dans le cas des expériences réalisées avec des ultrasons de basse fréquence, l'appareillage utilisé dans les exemples comprend un réacteur en verre à double enveloppe d'une capacité de 50 ml qui peut recevoir une solution à étudier (par exemple une solution contenant un composé organique, tel qu'un acide carboxylique, à dégrader), et éventuellement un des catalyseurs décrits plus haut. Ce réacteur est pourvu d'une alimentation en argon ou en un mélange d'argon et d'oxygène de façon à produire un bullage de gaz à un débit de 6 L/h, en dessous de la surface de la solution.

Ce réacteur est également équipé d'une sonde ultrasonore qui permet de soumettre la solution à l'action d'ultrasons de basse fréquence, à savoir d'une fréquence de 20 kHz. Cette sonde est reliée à un générateur d'ultrasons de basse fréquence, à savoir d'une fréquence de 20 kHz.

5 Un thermocouple est prévu pour mesurer la température de la solution ainsi que des débitmètres pour mesurer le débit du ou des gaz.

Dans le cas des expériences réalisées avec des ultrasons de haute fréquence, l'appareillage utilisé dans les exemples comprend un réacteur en verre à double enveloppe d'une capacité de 250 ml qui peut recevoir une solution à étudier (par  
10 exemple une solution contenant un composé organique, tel qu'un acide carboxylique, à dégrader), et éventuellement un des catalyseurs décrits plus haut. Ce réacteur est pourvu d'une alimentation en argon ou en un mélange d'argon et d'oxygène de façon à produire un bullage de gaz à un débit de 6 L/h, en dessous de la surface de la solution.

Ce réacteur est également équipé d'un émetteur piézoélectrique de fréquence  
15 qui permet de soumettre la solution à l'action d'ultrasons de haute fréquence, à savoir d'une fréquence de 345 kHz. Cette sonde est reliée à un générateur d'ultrasons de haute fréquence, à savoir d'une fréquence de 345 kHz.

Chacun des réacteurs est muni d'un septum assurant leur étanchéité, et au travers duquel des prélèvements de solution peuvent être effectués à l'aide d'une  
20 seringue.

Un thermocouple est prévu pour mesurer la température de la solution ainsi que des débitmètres pour mesurer le débit du ou des gaz.

Enfin, un cryostat est prévu pour contrôler la température des solutions placées dans les réacteurs.

25 • Protocole expérimental :

Les conditions opératoires des essais réalisés pour illustrer les performances du procédé sonocatalytique selon l'invention sont résumées dans le Tableau 1 suivant.

|                       |                             |                                                                                                                                                                                           |
|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                       | Température                 | 40°C                                                                                                                                                                                      |
|                       | Gaz                         | 20% O <sub>2</sub> /Ar ou air                                                                                                                                                             |
|                       | Débit gaz                   | 100 mL.min <sup>-1</sup>                                                                                                                                                                  |
|                       | Composés organiques étudiés | <ul style="list-style-type: none"> <li>– acide formique : 4,6 g/L ou 0,1 mol/L</li> <li>– acide oxalique : 4,5 g/L ou 0,05 mol/L</li> <li>– Méthylorange : 1,6 g/L ou 5 mmol/L</li> </ul> |
|                       | Catalyseurs                 | 3%Pt/CeO <sub>2</sub> à 0,5 g/L<br>3%Pt/TiO <sub>2</sub> à 1 g/L ou 2 g/L<br>3%Pt/ZrO <sub>2</sub> à 2g/L                                                                                 |
| Expériences à 20 kHz  | Volume solution (mL)        | 50                                                                                                                                                                                        |
|                       | Puissance acoustique (W/mL) | 0,3                                                                                                                                                                                       |
| Expériences à 345 kHz | Volume solution (mL)        | 250                                                                                                                                                                                       |
|                       | Puissance acoustique (W/mL) | 0,2                                                                                                                                                                                       |

**Tableau 1** : Conditions opératoires

5 Avant chaque test, un bullage de gaz est éventuellement effectué dans la solution pendant 30 minutes et le cryostat est mis en fonctionnement pour contrôler la température du milieu.

Le milieu est soumis aux ondes ultrasonores pendant 6 heures. Un prélèvement est effectué toutes les heures, d'un volume d'environ 750 µL pour ne pas  
 10 modifier de manière significative les conditions de l'expérience.

Les prélèvements sont assurés par une seringue de 2 mL munie d'une aiguille à travers un septum assurant l'étanchéité du réacteur.

Les prélèvements sont filtrés sur des filtres à seringue en PTFE d'une porosité de 0,2 µm afin de séparer le catalyseur de la solution.

15 Les échantillons sont ensuite dilués pour être analysés par chromatographie (HPLC et chromatographie ionique) et par COT-mètre (pour le dosage du Carbone

Organique Total), afin de suivre, en fonction du temps, l'évolution des différentes espèces présentes dans le milieu.

Les exemples 1 et 2 qui suivent montrent la nécessité de la présence d'un catalyseur pour obtenir une dégradation des composés organiques.

5

#### Exemple 1.

Dans cet exemple, on étudie la dégradation de l'acide formique dans une solution aqueuse d'acide formique 0,1 M, lors de la mise en contact de cette solution aqueuse à 40°C, en l'absence de catalyseur, avec de l'argon contenant 20% en volume d'oxygène. Simultanément à la mise en contact, cette solution aqueuse est soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 345 kHz avec agitation mécanique à 1500 tours/min pour homogénéiser le milieu, ou à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz, ou encore à une agitation mécanique seule à 1500 tours/min.

La dégradation de l'acide formique obtenue dans cet exemple est présentée sur la Figure 1.

#### Exemple 2.

Dans cet exemple, on étudie la dégradation de l'acide oxalique dans une solution aqueuse d'acide oxalique 0,05 M, lors de la mise en contact de cette solution aqueuse à 40°C, en l'absence de catalyseur, avec de l'argon contenant 20% en volume d'oxygène. Simultanément à la mise en contact, cette solution aqueuse est soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 345 kHz avec une agitation mécanique à 1000 tours/min, ou à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz, ou encore à une agitation mécanique seule à 1000 tours/min.

La dégradation de l'acide oxalique, obtenue dans cet exemple, est présentée sur la Figure 2.

Sans catalyseur, et seulement sous ultrasons, ou seulement sous agitation mécanique, aucune dégradation notable de l'acide formique ou de l'acide oxalique n'est observée dans des solutions aqueuses concentrées de ces acides.

En effet, comme le montrent les Figures 1 et 2, le pourcentage d'acide dégradé dans une solution aqueuse d'acide formique 0,1 M ou d'acide oxalique 0,05 M soumise aux ultrasons 20 kHz ou 345 kHz est faible, voire quasi-nul.

L'addition d'un catalyseur est donc indispensable pour obtenir une dégradation notable des composés organiques dans un effluent aqueux concentré en ces composés, sous irradiation ultrasonore.

Les exemples 3 et 4 qui suivent montrent le rôle crucial joué par l'oxygène dans la dégradation des composés organiques tels que les acides carboxyliques.

#### Exemple 3.

Dans cet exemple, on étudie la dégradation de l'acide oxalique dans une solution aqueuse d'acide oxalique 0,05 M, mise en contact à 40°C, en présence d'un catalyseur 3%Pt sur TiO<sub>2</sub> à une concentration de 2 g/L, avec de l'argon. Simultanément à la mise en contact, cette solution aqueuse est soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz.

On étudie également dans cet exemple la dégradation de l'acide formique dans une solution aqueuse d'acide formique 0,1 M, mise en contact à 40°C, en présence d'un catalyseur 3%Pt sur CeO<sub>2</sub> à une concentration de 0,5 g/L, avec de l'argon. Simultanément à la mise en contact, cette solution aqueuse est soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz.

Les dégradations de l'acide oxalique et de l'acide formique, obtenues dans cet exemple, sont présentées sur la Figure 3.

La Figure 3 montre que les expériences menées en soumettant la solution aqueuse à l'action d'ultrasons 20 kHz, en présence de catalyseurs et sous un flux d'argon, et non d'un gaz contenant de l'oxygène, n'aboutissent à aucune dégradation des acides formique et oxalique.

#### Exemple 4.

Dans cet exemple, on étudie la dégradation de l'acide formique dans une solution aqueuse d'acide formique 0,1 M, mise en contact à 40°C, en présence d'un

catalyseur 3%Pt sur CeO<sub>2</sub> à une concentration de 0,5 g/L, avec de l'argon contenant 20% en volume d'oxygène. Simultanément à la mise en contact, cette solution aqueuse est soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz.

La dégradation de l'acide formique, obtenue dans cet exemple, est présentée sur la Figure 4.

La Figure 4 montre que sous atmosphère oxydante 20% O<sub>2</sub>/Argon, 100% de l'acide formique est dégradé en soumettant la solution aqueuse à des ultrasons d'une fréquence de 20 kHz en présence du catalyseur 3%Pt/CeO<sub>2</sub>.

Les exemples 3 et 4 démontrent que la présence d'oxygène est donc indispensable pour obtenir une dégradation notable des composés organiques, tels que les acides carboxyliques, dans un effluent aqueux concentré en composés organiques, sous irradiation ultrasonore, en présence d'un catalyseur.

#### Exemple 5.

Cet exemple illustre le principe de l'activation de l'oxygène par les ultrasons.

Pour s'assurer que la présence d'oxygène n'influe pas sur la production des radicaux OH, le suivi de la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, issu de la recombinaison de 2 radicaux °OH, a été effectué lors de la sonolyse de 50 mL d'eau ultrapure en présence d'un catalyseur 3%Pt sur TiO<sub>2</sub> à une concentration de 1 g/L, avec de l'argon contenant 20% en volume d'oxygène. L'eau est en outre simultanément soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz.

Il s'avère que dans ces conditions, il n'y a pas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formé.

En effet, le suivi spectrophotométrique (Figure 5) de la formation de peroxyde d'hydrogène au cours de la sonolyse de l'eau en présence de catalyseurs, montre l'absence de bandes d'absorption à 411 nm, caractéristique de la présence d'eau oxygénée, par la méthode utilisée à savoir une méthode colorimétrique avec une solution de TiOSO<sub>4</sub>.

Les radicaux hydroxyles ne peuvent donc pas expliquer les résultats observés. L'oxygène présent joue donc un rôle direct sur la dégradation des composés organiques.

Les ultrasons sont également nécessaires à l'activation de l'oxygène sur les sites actifs du catalyseur.

#### Exemple 6.

5 Cet exemple illustre l'utilisation des ultrasons d'une fréquence de 20 kHz comme source d'agitation d'un système catalytique.

Dans cet exemple, on étudie la dégradation de l'acide formique dans une solution aqueuse d'acide formique 0,1 M, mise en contact à 40°C, en présence d'un catalyseur 3%Pt sur CeO<sub>2</sub> à une concentration de 0,5 g/L, avec de l'argon contenant 20%  
10 en volume d'oxygène. Simultanément à la mise en contact, cette solution aqueuse est soumise à une agitation mécanique à 300 tours/min., ou à une agitation mécanique à 600 tours/min., ou à une agitation mécanique à 1000 tours/min., ou à une agitation magnétique, ou à une agitation mécanique à 1500 tours/min, ou à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz.

15 La dégradation de l'acide formique obtenue dans cet exemple est présentée sur la Figure 6.

La Figure 6 montre que les ultrasons d'une fréquence de 20 kHz permettent d'obtenir une dégradation plus importante qu'une agitation mécanique à 1500 tours.min<sup>-1</sup>.

20

#### Exemple 7.

Cet exemple montre l'augmentation de l'activité catalytique due à l'utilisation des ultrasons et la synergie entre les ultrasons et le catalyseur dans le procédé de l'invention.

25 Dans cet exemple, on étudie la dégradation de l'acide oxalique dans une solution aqueuse d'acide oxalique 0,05 M, mise en contact à 40°C, en présence d'un catalyseur 3%Pt sur TiO<sub>2</sub> à une concentration de 2 g/L, avec de l'argon contenant 20% en volume d'oxygène. Simultanément à la mise en contact, cette solution aqueuse est soumise seulement à une agitation mécanique à 1000 tours.min<sup>-1</sup>, ou à l'action

d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz, ou à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 345 kHz et à une agitation mécanique à 1000 tours.min<sup>-1</sup>.

Les résultats de cette étude sont portés dans le Tableau 2 ci-dessous qui donne la vitesse initiale apparente de disparition de l'acide oxalique.

5 Le Tableau 2 montre que la vitesse initiale apparente de dégradation est 3 fois plus importante lors de l'expérience menée sous l'action des ultrasons d'une fréquence de 20 kHz, et 4 fois plus grande lors de l'expérience menée sous l'action des ultrasons d'une fréquence de 345 kHz et agitation mécanique à 1000 tours.min<sup>-1</sup>, que lors de l'expérience menée avec seulement une agitation mécanique à 1000 tours.min<sup>-1</sup>.

10 A noter que sous l'action d'ultrasons seuls, en absence de catalyseur, (exemple 2, Figure 2), aucune dégradation de l'acide oxalique n'est observée.

|                                                           | Vitesse initiale apparente de disparition de l'acide oxalique (mmol.h <sup>-1</sup> .g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Agitation mécanique 1000 tours.min <sup>-1</sup>          | 8                                                                                                                    |
| US 20 kHz                                                 | 25                                                                                                                   |
| US 345 + Agitation mécanique 1000 tours.min <sup>-1</sup> | 32                                                                                                                   |

15 **Tableau 2** : Augmentation de l'activité catalytique grâce à l'utilisation des ultrasons 20 kHz et 345 kHz. Exemple de la dégradation de l'acide oxalique 0,05 M, 40°C, 20%O<sub>2</sub>/Ar, catalyseur 3%Pt/TiO<sub>2</sub> à 2g.L<sup>-1</sup>.

#### Exemple 8.

20 Cet exemple montre que le procédé selon l'invention peut aussi être mis en œuvre avec succès avec un catalyseur dont le support est de la zircone ZrO<sub>2</sub>.

25 Dans cet exemple, on étudie la dégradation de l'acide oxalique dans une solution aqueuse d'acide oxalique 0,05 M, mise en contact à 40°C, en présence d'un catalyseur 3%Pt sur ZrO<sub>2</sub> à une concentration de 2 g/L, sous argon contenant 20% en volume d'oxygène. Simultanément à la mise en contact, cette solution aqueuse est soumise seulement à une agitation mécanique à 1000 tours.min<sup>-1</sup>, ou à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 345 kHz et à une agitation mécanique à 1000 tours.min<sup>-1</sup>.

La dégradation de l'acide oxalique obtenue dans cet exemple est présentée sur la Figure 7.

La Figure 7 montre qu'une dégradation de l'acide oxalique est aussi obtenue avec ce catalyseur dont le support est de la zircone.

5

#### Exemple 9.

Cet exemple illustre la défonctionnalisation de molécules grâce aux ultrasons d'une fréquence de 345 kHz (Haute Fréquence) en présence de catalyseurs.

Dans cet exemple, on étudie la dégradation du Méthylorange (Orangé III).

10

En effet, ce type de composés de la famille des colorants azoïques, est souvent utilisé comme modèle pour les études de dépollution des effluents industriels, notamment issus de l'industrie du textile comme l'indique le document [4].

15

La dégradation du Méthylorange est étudiée dans une solution aqueuse de Méthylorange à 5 mmol/L, mise en contact à 40°C, en présence d'un catalyseur 3%Pt sur TiO<sub>2</sub> à raison de 2 g/L, avec de l'argon contenant 20% en volume d'oxygène. Simultanément à la mise en contact, cette solution aqueuse est soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 362 kHz.

20

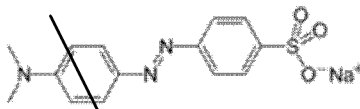
On observe une décoloration progressive de la solution aqueuse de Méthylorange après 3 heures et 6 heures de réaction (c'est-à-dire de mise en contact avec l'argon oxygéné en présence du catalyseur et action simultanée des ultrasons).

Cette décoloration est le signe d'une dégradation rapide de la molécule, bien que l'abattement en carbone organique total soit faible (Figure 8).

Après 6 heures de réaction, plus de 97% du méthylorange est dégradé (Figure 8).

25

Une rupture de la double liaison azote-azote de la molécule est ici suspectée :



La constante cinétique calculée à partir de la courbe de Figure 8 est de 0,0077 min<sup>-1</sup>.

Il est à noter que pour un colorant analogue, l'Orange II, le document de Wang Y et *al.* [4] indique que l'on obtient, en combinant une sonolyse avec une catalyse, une constante de dégradation de seulement 0,0014 min<sup>-1</sup>, pour une concentration initiale en colorant également plus faible (de 5.10<sup>-5</sup> à 10<sup>-3</sup> M dans le document [4] contre 5.10<sup>-3</sup> M dans la présente).

Outre le fait qu'un catalyseur différent (0,5% Au/TiO<sub>2</sub> à 1 g/L) et une fréquence différente (40 kHz) soient utilisés dans le document [4], les mécanismes de destruction seraient également différents.

En effet, dans le document [4], il est démontré que la dégradation du colorant est causée exclusivement par les radicaux OH et H générés par sonolyse du milieu.

Cette prépondérance de l'activité sonochimique par rapport à l'activité catalytique est confirmée par les moins bonnes performances obtenues sous air.

#### Exemple 10.

Dans cet exemple, on montre que la dégradation sonocatalytique de composés organiques, qui sont des acides carboxyliques, par le procédé selon l'invention est tout à fait envisageable en utilisant de l'air en tant que gaz contenant de l'oxygène.

On étudie la dégradation de l'acide oxalique dans une solution aqueuse d'acide oxalique à 0,05 M, mise en contact à 40°C, en présence d'un catalyseur 3%Pt sur TiO<sub>2</sub> à raison de 2 g/L, avec de l'argon contenant 20% en volume d'oxygène ou bien avec de l'air. Simultanément à la mise en contact, cette solution aqueuse est soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz.

On étudie également dans cet exemple la dégradation de l'acide formique dans une solution aqueuse d'acide formique à 0,1 M, mise en contact à 40°C, en présence d'un catalyseur 3%Pt sur CeO<sub>2</sub> à raison de 0,5 g/L, avec de l'argon contenant 20% en volume d'oxygène ou bien avec de l'air. Simultanément à la mise en contact, cette solution aqueuse est soumise à l'action d'ultrasons d'une fréquence de 20 kHz.

Le Tableau 3 ci-dessous compare les vitesses initiales apparentes de disparition des acides formique et oxalique obtenues sous l'action des ultrasons d'une fréquence de 20 kHz, sous air et sous flux de 20% O<sub>2</sub>/Argon.

5 Les vitesses initiales apparentes de disparition des acides formique et oxalique sont seulement 30% plus faibles sous air que sous un flux de 20% O<sub>2</sub>/Argon. Ces vitesses sont néanmoins plus de deux fois plus élevées que celles en l'absence d'ultrasons.

|                        | Vitesse initiale apparente de disparition (mmol.h <sup>-1</sup> .g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> ) |                |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
|                        | Acide Formique                                                                                   | Acide Oxalique |
| 20% O <sub>2</sub> /Ar | 2414                                                                                             | 25             |
| Air                    | 1599                                                                                             | 17             |

10 **Tableau 3** : Comparaison des vitesses initiales apparentes de disparition des acides formique et oxalique obtenues sous air et sous 20%O<sub>2</sub>/Argon (40°C, 20kHz, catalyseur 3%Pt/TiO<sub>2</sub> à 2g.L<sup>-1</sup> (acide oxalique) et 3%Pt/CeO<sub>2</sub> à 0,5g.L<sup>-1</sup>(acide formique)).

## REFERENCES

- [1] Y.L. Pang et al., *Desalination*, 277, 1-14, 2011.
- [2] M.A. Abu-Hassan et al., *Topics in Catalysis*, 33, 1-4, 2005.
- [3] S. Anandan et al., *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 316-320, 2009.
- [4] Y. Wang et al., *Environmental Science Technology*, 42, 6173-6178, 2008.
- [5] M. Kubo et al., *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 263-269, 2005.
- [6] R. Chand et al., *Separation and Purification Technology*, 67, 103-109, 2009.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de dégradation par oxydation, d'au moins un composé organique contenu dans un milieu liquide à une concentration supérieure ou égale à 0,05 mol/L, dans lequel on met en contact le milieu liquide, à la pression atmosphérique et à la température ambiante, avec un gaz contenant de l'oxygène, en présence d'un catalyseur solide permettant la dégradation du composé organique par l'oxygène, et simultanément on soumet le milieu liquide à l'action d'ultrasons.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la mise en contact du milieu liquide avec le gaz est réalisée par bullage d'un courant du gaz dans le milieu liquide.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le(s) composé(s) organiques est(sont) contenu(s) dans le milieu liquide à une concentration de 0,05 mol/L à 5 mol/L, de préférence de 0,1 mol/L à 5 mol/L, de préférence encore de 0,1 mol/L à 1 mol/L.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le gaz contenant de l'oxygène contient au moins 10% en volume d'oxygène par rapport au volume total du gaz, de préférence de 10% à 100% en volume d'oxygène par rapport au volume total du gaz, par exemple 20% en volume d'oxygène par rapport au volume total du gaz.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le gaz contenant de l'oxygène comprend de l'oxygène et au moins un autre gaz choisi parmi l'azote et les gaz rares.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le gaz contenant de l'oxygène comprend de l'oxygène et de l'argon.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le gaz contenant de l'oxygène est l'air.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le gaz contenant de l'oxygène comprend de 10 à 100% en volume d'oxygène, par exemple 20% en volume d'oxygène, par rapport au volume total du gaz, et de 90% à 0% en volume, par exemple 80% en volume, par rapport au volume total du gaz, d'au moins un gaz rare tel que l'argon.

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur solide de la dégradation du composé organique par l'oxygène est constitué par au moins un métal noble déposé sur un support en au moins un oxyde métallique.

15 10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le métal noble est choisi parmi l'or, le platine, le palladium, le ruthénium, et leurs mélanges ; et l'oxyde métallique est choisi parmi le  $\text{TiO}_2$ , le  $\text{CeO}_2$ , le  $\text{ZrO}_2$ , et leurs mélanges.

20 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, dans lequel le métal noble est déposé à une concentration de 0,1% à 5% en masse par rapport à la masse totale du catalyseur.

25 12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le catalyseur est constitué par du platine, déposé à une concentration de 3% en masse par rapport à la masse totale du catalyseur, sur du  $\text{CeO}_2$  ou du  $\text{TiO}_2$  ou du  $\text{ZrO}_2$ .

30 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la concentration du catalyseur solide de la dégradation du composé organique par l'oxygène est de 0,2 g/L à 5 g/L du milieu liquide.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les ultrasons ont une fréquence de 15 kHz à 1,5 MHz.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel les ultrasons sont des ultrasons de basse fréquence d'une fréquence de 16 à 100 kHz, par exemple d'une fréquence de 20 kHz, et/ou des ultrasons de haute fréquence d'une fréquence de 200 à 1000 kHz, par exemple d'une fréquence de 345 kHz.

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel les ultrasons ont une puissance acoustique de 0,1 à 1 kW/L dans le cas des ultrasons de basse fréquence, et de 0,1 à 0,5 kW/L dans le cas des ultrasons de haute fréquence.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le procédé est mis en œuvre de manière discontinue (« batch ») ou de manière continue.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le procédé est mis en œuvre de manière discontinue, et la durée de la mise en contact est de 1 à 24 heures, de préférence de 1 à 10 heures, par exemple de 2 à 6 heures.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le milieu liquide est une phase aqueuse.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le(s) composé(s) organique(s) est (sont) choisi(s) parmi les composés organiques toxiques, et/ou nocifs, et/ou non-biodégradables tels que les colorants, les acides carboxyliques, et leurs mélanges.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le milieu liquide est un milieu liquide radioactif.

1/4

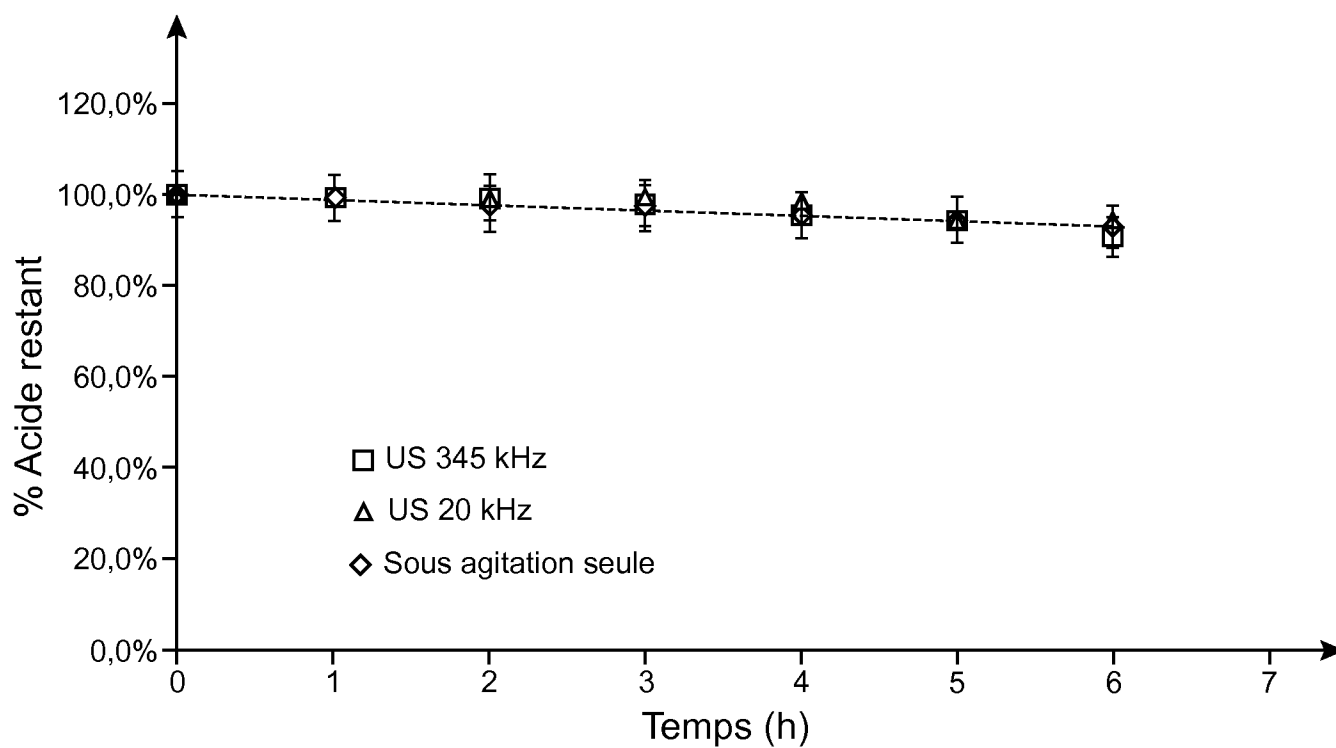


FIG.1

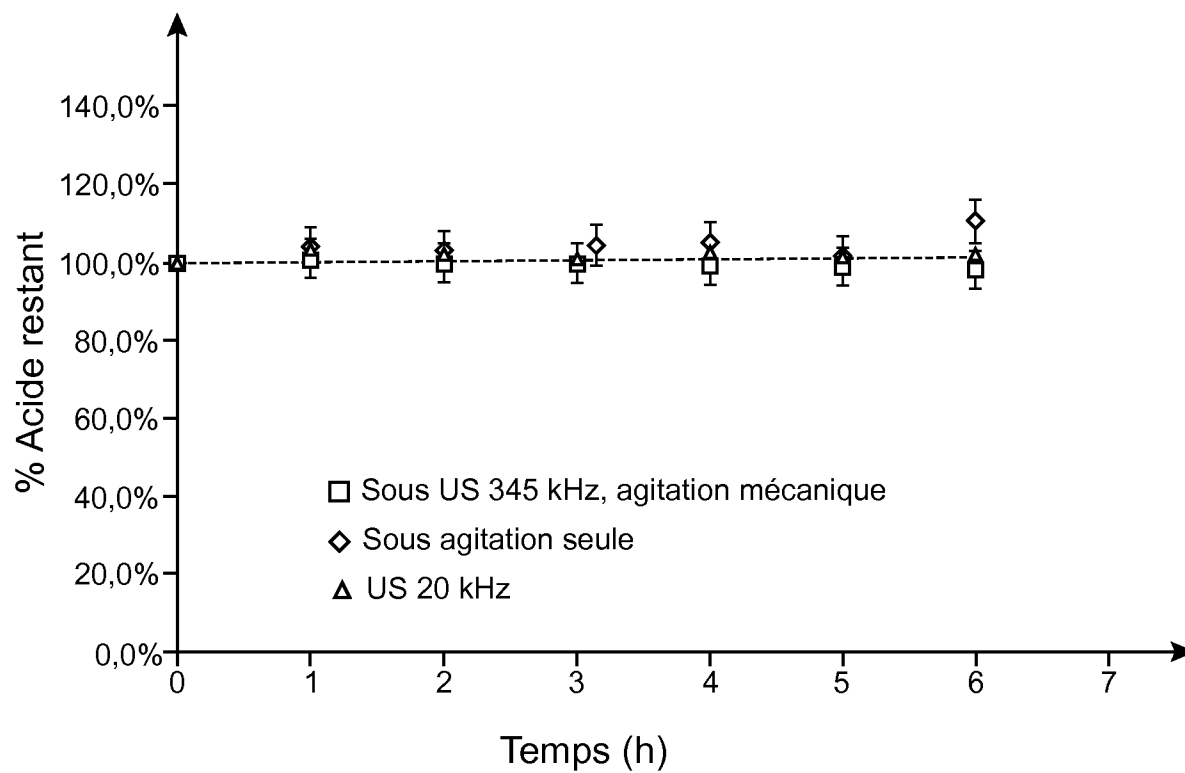


FIG.2

2/4

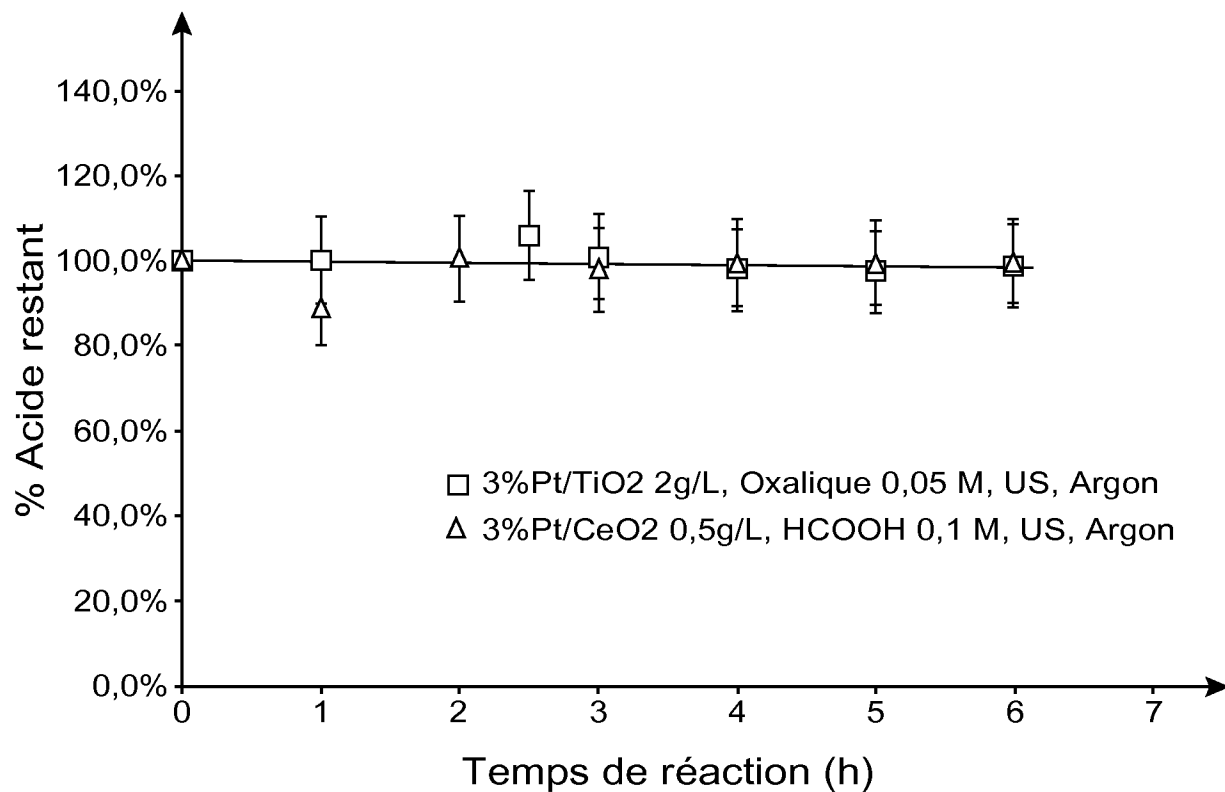


FIG.3

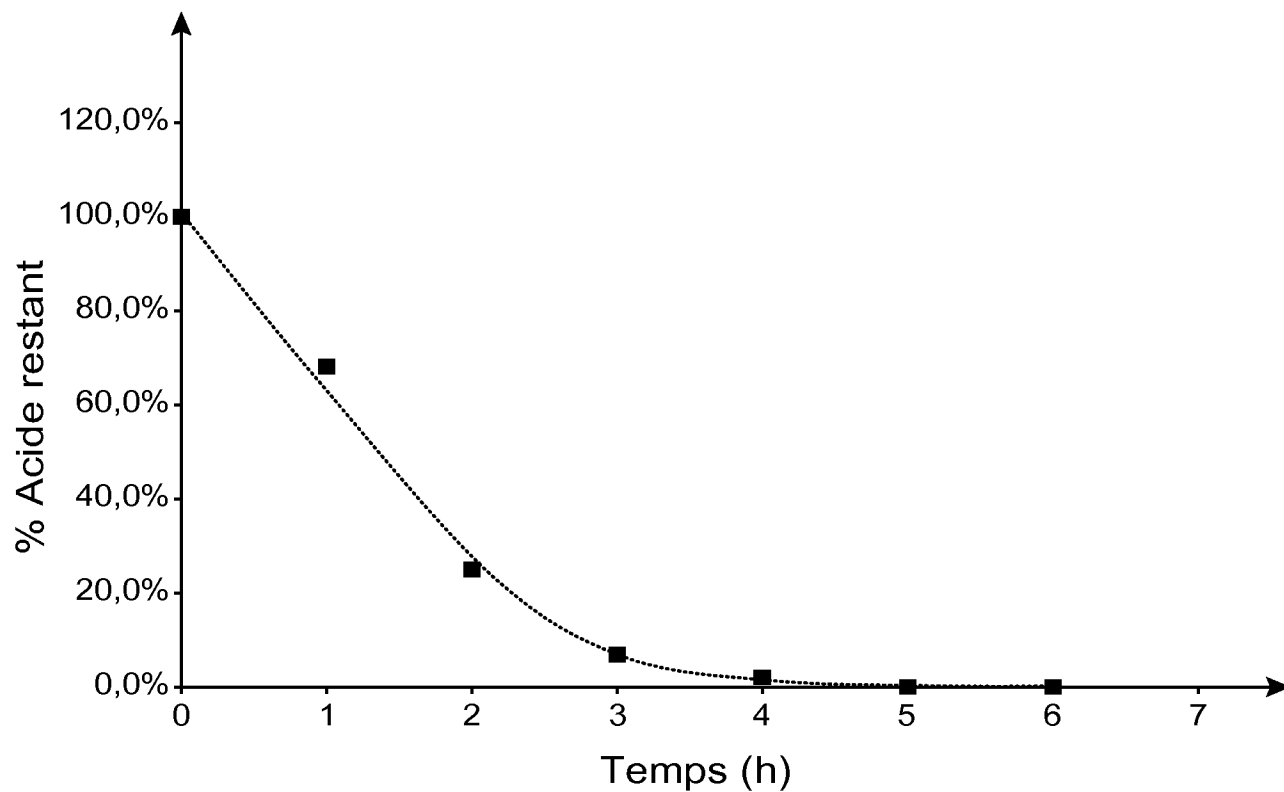


FIG.4

3/4

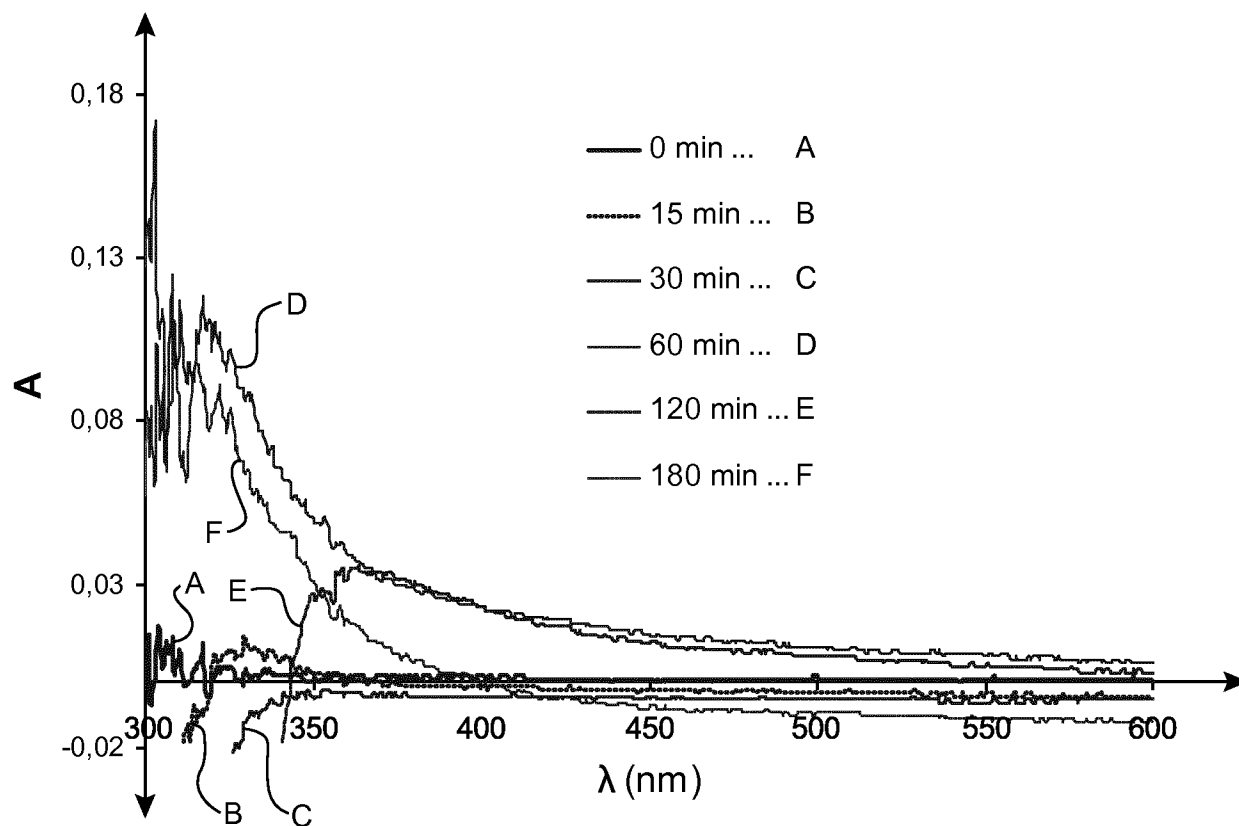


FIG.5

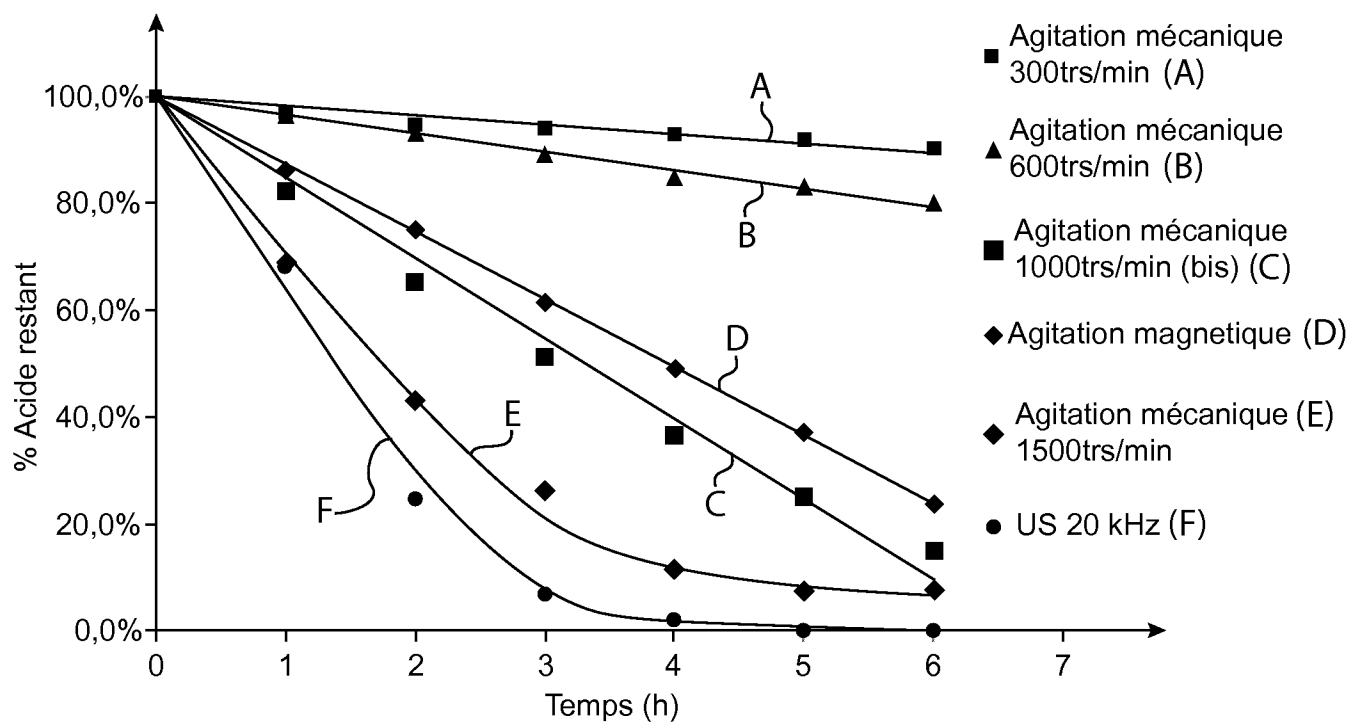


FIG.6

4/4

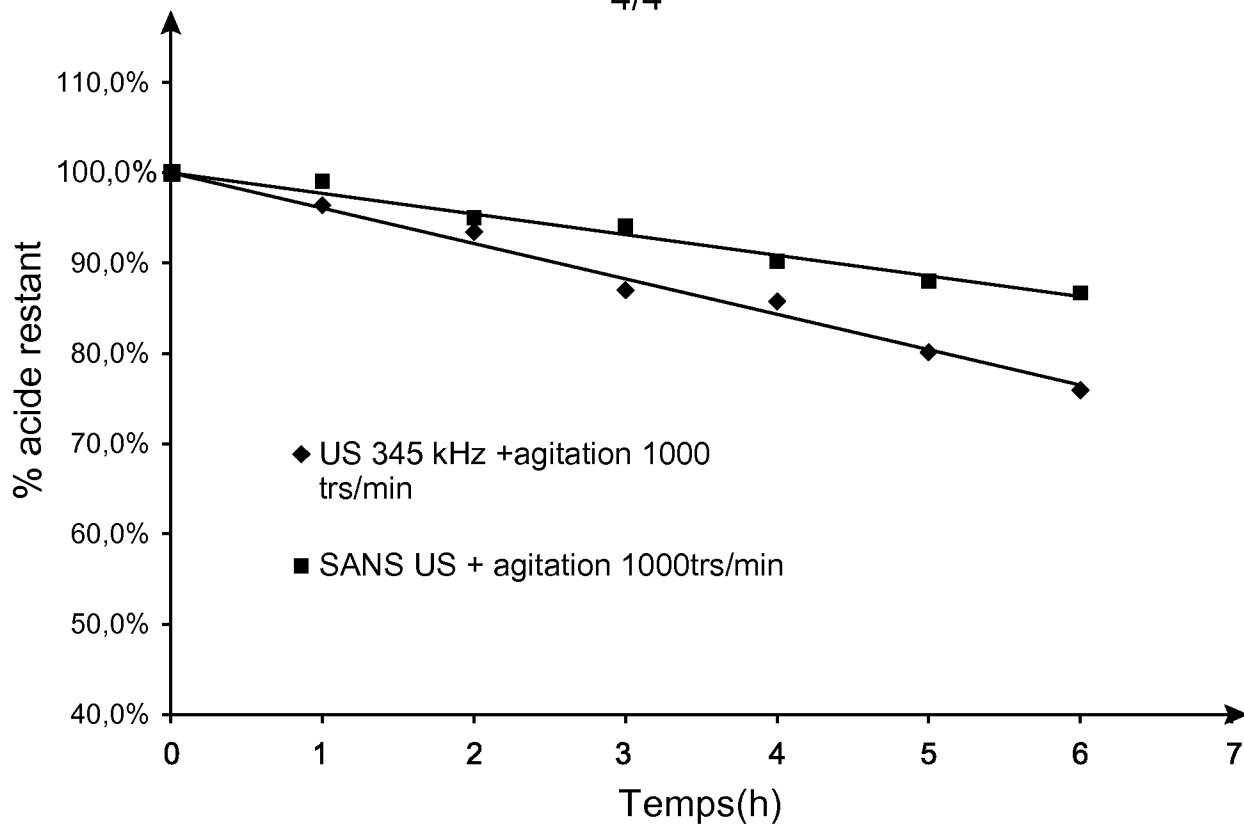


FIG.7

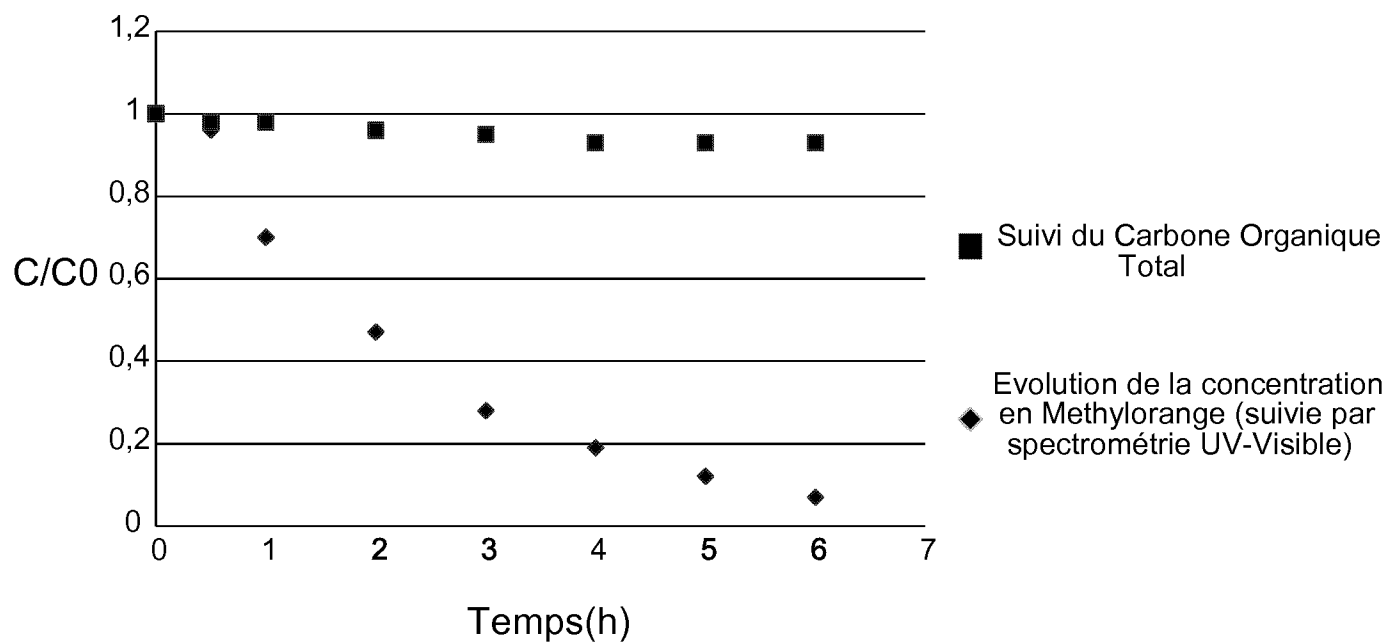


FIG.8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/066829

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C02F1/36 C02F1/72  
 ADD. C02F1/74 C02F101/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | <p>KUBO M ET AL: "Kinetics of ultrasonic degradation of phenol in the presence of TiO<sub>2</sub> particles",<br/>           ULTRASONICS: SONOCHEMISTRY,<br/>           BUTTERWORTH-HEINEMANN, GB,<br/>           vol. 12, no. 4,<br/>           27 February 2004 (2004-02-27), pages<br/>           263-269, XP027738398,<br/>           ISSN: 1350-4177<br/>           [retrieved on 2005-03-01]<br/>           cited in the application<br/>           page 263 - page 266</p> <p style="text-align: center;">-----<br/>           -/-</p> | 1-21                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 2013

Date of mailing of the international search report

18/09/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Châtellier, Xavier

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/066829

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                       |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
| X                                                    | <p>CHAND R ET AL: "Phenol degradation using 20, 300 and 520kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals",<br/>SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 67, no. 1, 18 May 2009 (2009-05-18), pages 103-109, XP026058951, ISSN: 1383-5866, DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2009.03.035 [retrieved on 2009-03-27] cited in the application page 104 - page 105</p> <p>-----</p> | 1-21                  |
| X                                                    | <p>YIFENG WANG ET AL: "Enhanced Sonocatalytic Degradation of Azo Dyes by Au/TiO<sub>2</sub>",<br/>ENVIRONMENTAL SCIENCE &amp; TECHNOLOGY, vol. 42, no. 16, 16 July 2008 (2008-07-16), pages 6173-6178, XP055060807, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/es800168k page 6174 - page 6175</p> <p>-----</p>                                                                                                                                      | 1-21                  |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/066829

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. C02F1/36 C02F1/72  
ADD. C02F1/74 C02F101/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
C02F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                                                                                                            | no. des revendications visées |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| X          | KUBO M ET AL: "Kinetics of ultrasonic degradation of phenol in the presence of TiO <sub>2</sub> particles",<br>ULTRASONICS: SONOCHEMISTRY,<br>BUTTERWORTH-HEINEMANN, GB,<br>vol. 12, no. 4,<br>27 février 2004 (2004-02-27), pages<br>263-269, XP027738398,<br>ISSN: 1350-4177<br>[extrait le 2005-03-01]<br>cité dans la demande<br>page 263 - page 266<br>-----<br>-/-- | 1-21                          |



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 septembre 2013

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/09/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Châtellier, Xavier

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                               |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | no. des revendications visées |
| X                                               | <p>CHAND R ET AL: "Phenol degradation using 20, 300 and 520kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals",<br/>SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 67, no. 1, 18 mai 2009 (2009-05-18), pages 103-109, XP026058951, ISSN: 1383-5866, DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2009.03.035 [extrait le 2009-03-27] cité dans la demande page 104 - page 105</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 1-21                          |
| X                                               | <p>YIFENG WANG ET AL: "Enhanced Sonocatalytic Degradation of Azo Dyes by Au/TiO<sub>2</sub>",<br/>ENVIRONMENTAL SCIENCE &amp; TECHNOLOGY, vol. 42, no. 16, 16 juillet 2008 (2008-07-16), pages 6173-6178, XP055060807, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/es800168k page 6174 - page 6175</p> <p style="text-align: center;">-----</p>                                                                                                                             | 1-21                          |