

*Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92 - 2005
ISBN 2-910239-66-7, Ed. SFGP, Paris, France*

Régénération de zéolithes hydrophobes par ozonation sélective de COV

MONNEYRON Pierre^a, MANERO Marie-Hélène^b, MATHE Stéphane^b

^a Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Laboratoire Transferts Ecoulements Fluides et
Energétique

Esplanades des Arts et Métiers, 33405 Talence, France

^b Institut National des Sciences Appliquées, Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement
135, avenue de Rangueil, 31077 Toulouse, France

Résumé

Un procédé hybride innovant couplant adsorption et ozonation in situ a été envisagé comme procédé alternatif de traitement des effluents gazeux industriels pollués en Composés Organiques Volatils (COV) à des teneurs représentatives de l'ordre du ppm. Une étude préliminaire a permis d'identifier les différentes interactions entre l'ozone gazeux et deux tamis moléculaires siliceux adsorbants, une faujasite Y (Fau Y) et une silicalite de type ZSM-5 (Sil Z), et mis en évidence la conservation des propriétés des solides après leur contact avec l'ozone. Ici, l'adsorption physique de l'ozone sur Sil Z a été clarifiée. Puis, l'oxydation de deux solvants industriels classiques comme COV modèles, méthyléthylcétone (MEC) et toluène (TOL), a été obtenue sur chaque zéolithe et suivie par les profils de température au sein du lit et par détection des sous produits d'oxydation. La régénération totale du lit fixe saturé en COV a été parfaite grâce à une concentration d'ozone type de 18g/m^3 . De plus, une minéralisation totale a été réalisée. La détection et l'identification des traces de sous-produits par spectrométrie de masse a permis de proposer une espèce oxydante majoritaire. En outre, un bilan massique sur l'oxygène a montré que tout l'ozone injecté a été utilisé pour l'oxydation des composés organiques. Enfin, à partir de la sélectivité intrinsèque des zéolithes hydrophobes vis-à-vis d'un mélange binaire caractérisée dans une étude préalable, une oxydation sélective des COV a été obtenue, permettant la séparation et la récupération du composé minoritaire. En vue d'une application industrielle, la grande efficacité et le caractère innovant de ce procédé ont été mis en évidence dans le cas d'effluents gazeux représentatifs.

Mots-clés : Adsorption, Oxydation, Réacteur multifonctionnel – Traitement des effluents

1. Introduction

Les Composés Organiques Volatils (COV) sont considérés comme des polluants atmosphériques majeurs issus pour une grande partie des vapeurs de solvants de procédés industriels. La purification de ces effluents apparaît donc comme un enjeu important pour le génie des procédés, et une des principales techniques aujourd'hui disponibles pour traiter les émissions diluées est l'adsorption sur un matériau poreux, comme le charbon actif ou les zéolithes hydrophobes (Le Cloirec, 1998). Outre leur grande capacité d'adsorption, les zéolithes siliceuses (HSZ) présentent également une faible dépendance à l'humidité de l'effluent, une stabilité chimique et thermique jusqu'à plus de 1000°C (Otten et al., 1992) et sont ininflammables. De plus, les HSZ ont des propriétés de sélectivité intéressantes qui peuvent souvent être décrites qualitativement par analogie avec la distillation (Claude et al., 1998 ; Meininghaus et Prins, 2000) et prédites quantitativement par une approche thermodynamique (Valenzuela et Myers, 1989 ; Garrot et al., 2002 ; Monneyron et al., 2003a) ou statistique (Ruthven, 1984). Le procédé d'adsorption est généralement conduit en deux étapes, puisque le matériaux adsorbant saturé nécessite une phase de régénération. En vue de restaurer ses propriétés d'adsorption tout en préservant sa structure poreuse originelle, le charbon actif est généralement régénéré par un procédé de désorption par le vide ou par vapeur d'eau conduisant à un effluent liquide secondaire à traiter. De plus, la structure carbonée du charbon actif rend les techniques d'oxydation impropres à sa régénération, comme observé par

Dusenbury et Cannon (1996) et Masuda (2001) lors de la mise en évidence de l'effet de piège à ozone du charbon actif.

En parallèle, les procédés d'oxydation avancés ont été étudiés comme techniques directes de traitement des effluents gazeux (Shen et Ku, 1999), pour lesquels les supports minéraux comme les zéolithes peuvent fournir un environnement intéressant pour la photocatalyse hétérogène (Yoneyama et Torimoto, 2000 ; Monneyron et al., 2003b), pour l'ozonation (Zlotopol'sky et Smolenskaya, 1996) et dans une étude récente pour la photolyse V-UV à l'aide d'une lampe à excimère (Monneyron et al., 2003c). Cette dernière étude a montré l'effet de synergie entre photolyse UV et ozone produit in situ à partir de l'oxygène de l'air.

En vue de parvenir à une oxydation des COV adsorbés sur une zéolithe, une étude préliminaire a clarifié la réactivité de l'ozone sur deux HSZ, une faujasite Y désaluminée (Fau Y) et une silicalite (Sil Z). Deux phénomènes différents sont apparus : une décomposition de l'ozone sur les groupements silanol de la Fau Y issus de l'étape de désaluminisation, et une adsorption physique de l'ozone dans la porosité de la silicalite (Monneyron et al., 2003d). Il est également apparu que les propriétés d'adsorption, en terme de capacités et de sélectivité, n'ont pas été modifiées de façon significative par le contact avec l'ozone.

Dans cette étude, après une clarification de l'adsorption physique de l'ozone sur Sil Z, un procédé hybride AD-OZ couplant adsorption et oxydation par un courant d'air ozoné de deux COV (toluène (TOL) et méthyléthylcétone (MEC) a été conduite sur deux HSZ, en terme de régénération de l'adsorbant, identification des sous produits, et bilan massique de l'oxydation.

2. Matériel et méthodes expérimentales

2.1 Solvants et zéolithes

La butan-2-one (99,5%) et le toluène (99%) ont été achetés et utilisés sans purification supplémentaire. Les deux zéolithes commerciales, une faujasite Y désaluminée (Fichtner-Smittler et al., 1990) et une silicalite (Olson et al., 1980), utilisées dans cette étude, ont été obtenues chez TOSOH Corp., sous forme d'extrudés. Les granulés sont composés de microcristaux de zéolithes assemblés par un liant argileux. Le tableau 1 résume les principales propriétés physico-chimiques des adsorbants. Avant chaque expérience, les zéolithes ont été chauffées à 500 K pendant une nuit, et conservées dans un dessiccateur afin d'empêcher l'humidité ambiante d'interférer avec les matériaux.

Table 1. Propriétés physico-chimiques des zéolithes

HSZ nom commercial	HSZ-390HUD3C	HSZ-890HOD1C
Type (Symbole)	Faujasite (Fau Y)	ZSM-5 (Sil Z)
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol mol ⁻¹)	360	1880
Na ₂ O (%m)	0,02	< 0,01
Teneur en liant (%m)	25	20
Diamètre extrudés (mm)	3,0	1,5

2.2 Unité pilote expérimentale d'adsorption - ozonation

Une représentation schématique du montage expérimental du lit fixe est donnée dans la figure 1. La colonne contenant l'adsorbant est haute de 20 cm et a un diamètre interne de 8 cm. Les différents courants gazeux peuvent être injectés alternativement ou simultanément en bas de réacteur. Le mélange air / COV obtenu par un système de barbotage est dilué avec un air sec afin d'atteindre des concentrations industrielles typiques de 1 à 5 g/m³.

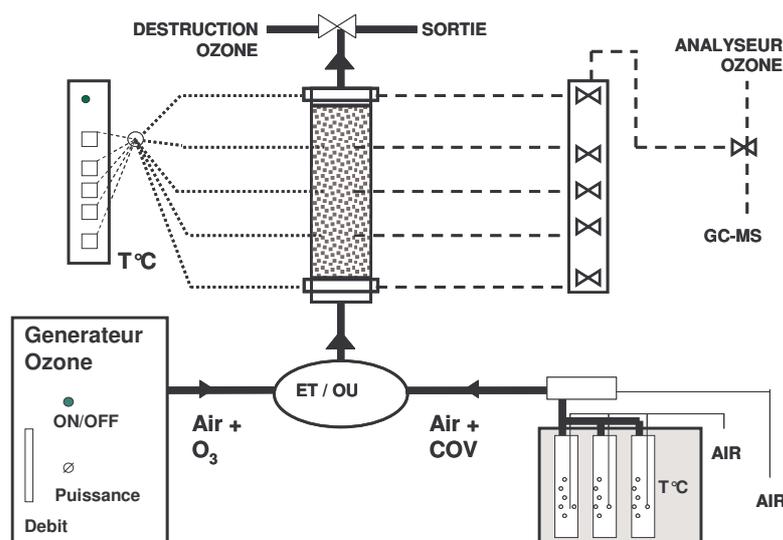


Figure 1. Unité pilote du procédé AD-OZ.

Le mélange air / ozone est obtenu à partir d'un générateur d'ozone commercial (modèle 5LO de Trailgaz), et puisque la production d'ozone est fonction de la pression de l'air ($p = 0,7$ bar), du débit ($D = 0,25$ m³/h), et de la puissance appliquée, P (W), la concentration d'ozone en entrée est reproduite avec une précision de $\pm 0,5$ g/m³. Des prises d'échantillon positionnées en entrée et en sortie de colonne et tous les 5 cm, permettent d'envoyer l'échantillon gazeux vers un analyseur UV d'ozone BMT, ou vers un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse Perkin-Elmer pour la quantification des COV, l'identification des sous-produits d'oxydation, et l'observation des profils de concentration des produits de minéralisation (CO₂ et H₂O). Des capteurs de température sont également placés aux mêmes hauteurs afin de connaître l'élévation de température au sein du lit. La colonne capillaire utilisée pour la séparation est une CP-Select 624 CB (Varian) avec une phase stationnaire WCOT fused silica et une épaisseur de film de 1,4 μ m. L'ionisation électronique à 70 eV a été utilisée dans la source du spectromètre. Le mode *Selected Ion Recording* (SIR) a été employé pour quantifier le composé modèle initial. La courbe de calibration a été réalisée d'une part avec le système de génération de COV par barbotage, et d'autre part avec une injection gazeuse manuelle, afin de générer une faible concentration de manière précise ($< 0,01$ g/m³). Les deux méthodes ont conduit à des résultats similaires, avec un écart typique inférieur à 5%. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 2.

Table 2. Conditions expérimentales pour le procédé dynamique AD-OZ

	Fau Y	Sil Z
Densité du lit (kg/L)	0,42	0,66
Masse d'adsorbant (g)	150 - 400	200 - 600
Température (K)		298
Débit Air / COV (m ³ .h ⁻¹)		5
Vitesse Air / COV (m.s ⁻¹)		0,275
Humidité relative de l'air (%)		0 sauf spécification
Débit Air / O ₃ (m ³ .h ⁻¹)		0,25
Concentration O ₃ (g.m ⁻³)		0 - 30

3. Résultats et discussion

3.1 Adsorption physique de l'ozone sur ZSM-5

Dans une précédente étude, les interactions de l’ozone gazeux avec des zéolithes hydrophobes à température ambiante ont été caractérisées (Monneyron et al., 2003a), indiquant que dans le cas d’une zéolithe de type ZSM-5, des phases consécutives d’adsorption et de décomposition sont observées. Ici, des conditions expérimentales différentes sont testées afin de clarifier les phénomènes successifs. L’évolution de la concentration en ozone en sortie de lit lors de la mise en contact d’un air ozoné à différentes concentrations avec la Sil Z vierge est présentée sur la figure 2.

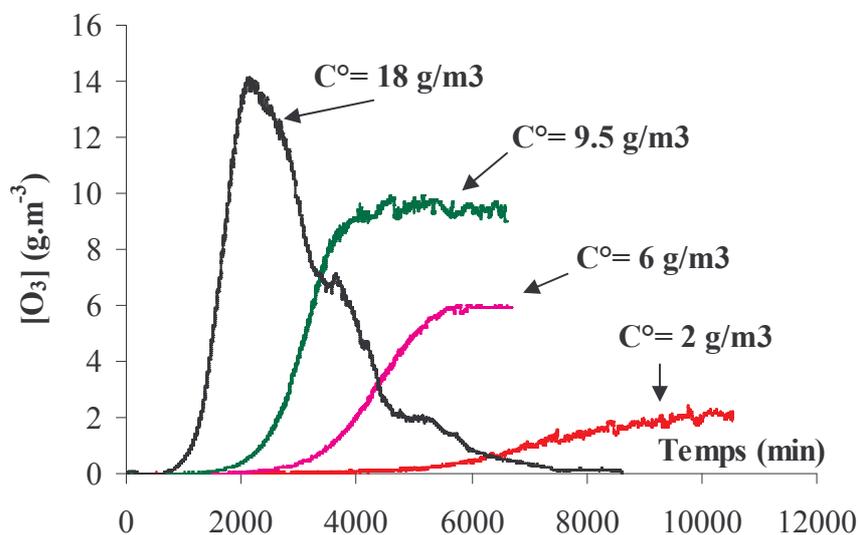


Figure 2. Evolution de la concentration en ozone en sortie de lit lors de l’adsorption de l’ozone sur Sil Z à 298K (vitesse superficielle $U = 0,01$ m/s).

Pour les trois concentrations les plus faibles, des courbes de percée classiques ont été obtenues. Par contre pour une concentration d’entrée en ozone de 18 g/m³, la percée de l’ozone est suivie par une diminution jusqu’à 0 de façon stable de la teneur en ozone en sortie. Ce comportement particulier a également été observé pour une concentration plus forte (27 g/m³) dans l’étude précédente. D’après ces profils, les quantités d’ozone adsorbé ont pu être calculées ou estimées lorsque la courbe est tronquée, et les résultats sont reportés dans la figure 3 en tant qu’isotherme d’adsorption classique bien que l’adsorption n’ait pas eu lieu dans des conditions isothermes réellement, puisque des profils de températures ont été observés.

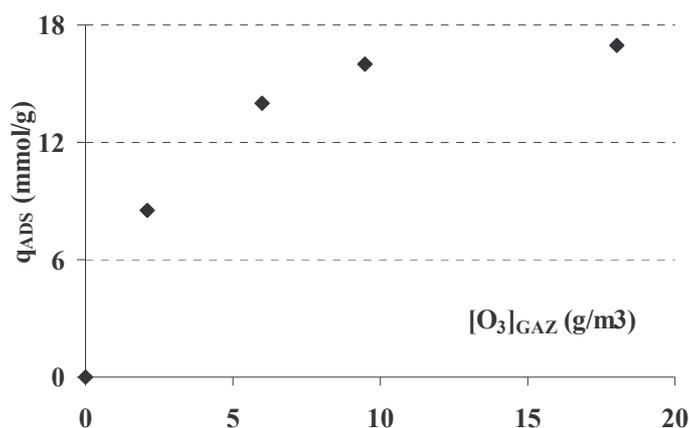


Figure 3. Isotherme d’adsorption de l’ozone sur Sil Z vers 300K.

Ce graphique donne des informations intéressantes afin d’expliquer la décomposition de l’ozone aux fortes concentrations. En effet, il indique que pour des concentrations supérieures à 10 g/m³, la quantité

d'ozone adsorbé et donc la concentration locale en ozone, est stable, et qu'alors ce paramètre n'est pas l'unique paramètre critique induisant la décomposition de l'ozone. Ainsi, l'élévation de température au sein du lit est directement proportionnelle à la concentration d'ozone en entrée, pour ce qui concerne la phase d'adsorption. En effet, dans ces conditions expérimentales, cette élévation de température est de $1,8 \text{ K/m}^3 \cdot \text{gO}_3$ exprimant l'équilibre entre la production/ diffusion dans les micropores de la chaleur issue de l'enthalpie d'adsorption, proportionnelle en première approximation à la quantité adsorbée par unité de temps, et le refroidissement par la convection intergranulaire qui peut être considérée comme identique pour des conditions hydrodynamiques de fonctionnement similaires. Alors, la décomposition de l'ozone peut être considérée comme un effet thermocatalytique contrôlé par la concentration locale en ozone couplée à la température au niveau des micropores. L'influence spécifique de la chimie de surface des solides (défauts cristallins, aluminium résiduel intra et extra réseau) doit être considérée en plus de la forte température locale, puisque l'ozone gazeux est stable jusqu'à 250°C (Dhandapani et Oyama, 1997). La concentration élevée en ozone (18 g/m^3) a été sélectionnée préférentiellement pour l'étape d'oxydation des COV.

3.2 Procédé AD-OZ : Adsorption des COV et régénération par ozonation

3.2.1 Adsorption dynamique des COV

La première partie du procédé consiste en une saturation partielle de l'adsorbant suite à une dépollution de l'effluent gazeux. Ici, l'objectif principal étant la mise en évidence et l'étude des mécanismes d'oxydation comme méthode de régénération, la saturation complète des adsorbants a été effectuée. Le comportement spécifique d'adsorption de chaque zéolithe est présenté sur la figure 4, où la concentration relative en toluène (C_s/C°) est tracée en fonction du volume de gaz traité par unité de masse d'adsorbant pur (sans liant).

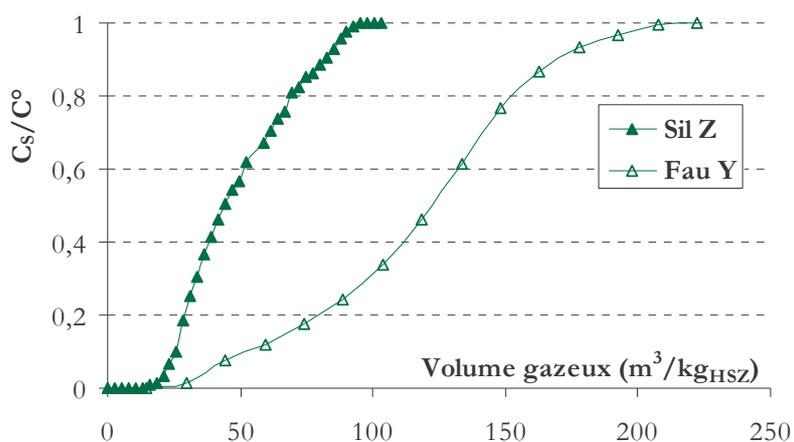


Figure 4. Courbe de percée du toluène (TOL) sur les deux zéolithes ($C^\circ = 1 \text{ g/m}^3$ – vitesse superficielle $U_s = 0,275 \text{ m/s}$)

Les profils de concentration en COV obtenus confirment les propriétés d'adsorption différentes des deux zéolithes, avec un front de percée plus vertical dans le cas de la Sil Z qui présente une adsorption favorable (isotherme de type I selon la classification IUPAC). En outre, les quantités dynamiques adsorbées à saturation (q) ont été calculées à partir de l'intégration classique des profils de percée exprimée par :

$$q = \frac{U_s \cdot S \cdot C^\circ}{m} \int_0^\infty \left(1 - \frac{C_s(t)}{C^\circ}\right) dt \quad (1)$$

avec U_s , vitesse superficielle (m/s), S , section de la colonne (m²), C° concentration d'entrée en COV (1 g/m^3 pour le TOL et $2,15 \text{ g/m}^3$ pour la MEC).

Les résultats obtenus pour le toluène $\{0.54 \text{ mol/kg}_{\text{SiZ}} \text{ et } 1.41 \text{ mol/kg}_{\text{FauY}}\}$ et la méthyléthylcétone $\{1.50 \text{ mol/kg}_{\text{SiZ}}\}$ sont en bon accord avec les résultats précédents obtenus par une méthode de volumétrie $\{0.53 \text{ mol/kg}_{\text{SiZ}} \text{ et } 1.48 \text{ mol/kg}_{\text{FauY}} \text{ pour TOL et } 1.68 \text{ mol/kg}_{\text{SiZ}} \text{ pour la MEC}\}$ (Monneyron et al., 2003b).

3.2.2 Ozonation des COV adsorbés

Après la saturation complète de l'adsorbant par un COV, un courant d'air sec ozoné à une concentration de 18 g/m^3 a été injecté en bas de réacteur, alors qu'en sortie les concentrations en ozone et en composés organiques étaient déterminées. Pour les deux zéolithes et les deux COV, une réaction fortement exothermique conduisant à la formation de sous produits organiques et à une forte concentration en eau et en dioxyde de carbone, alors qu'aucune trace d'ozone résiduel n'a été détectée. L'oxydation sur les deux zéolithes a été évaluée en termes d'effet thermique associé, et de bilans massiques sur le composé principal et sur l'ozone. La figure 5 présente deux exemples superposés de profils de concentration de COV en sortie de réacteur lors d'un cycle discontinu adsorption – ozonation sur Sil Z conduisant à une régénération supérieure à 95%.

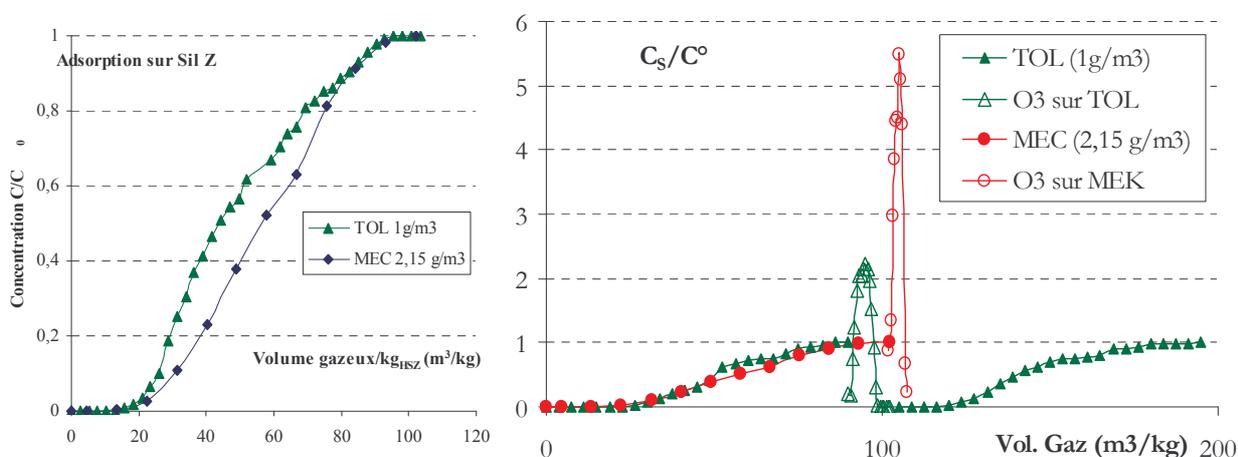


Figure 5. Profil de concentration en COV lors d'un cycle discontinu adsorption – ozonation sur Sil Z

La figure de gauche (Fig 5a) représente la seule phase d'adsorption et la Figure 5b montre le cycle complet adsorption-ozonation. Une forte augmentation de la teneur en COV de l'effluent de sortie est observée à la suite de la courbe de percée du COV. Ceci provient d'une thermodesorption induite par l'effet exothermique de l'oxydation. En effet, comme l'indique la figure 6, l'élévation de température de la phase gazeuse dans le lit lors de l'ozonation peut atteindre 120°C , indiquant des températures locales bien plus importantes. Cet effet secondaire n'apparaît pas cependant comme un facteur limitant dans une application réelle puisqu'une saturation partielle de l'adsorbant serait alors utilisée, ainsi qu'un possible recyclage en entrée de lit.

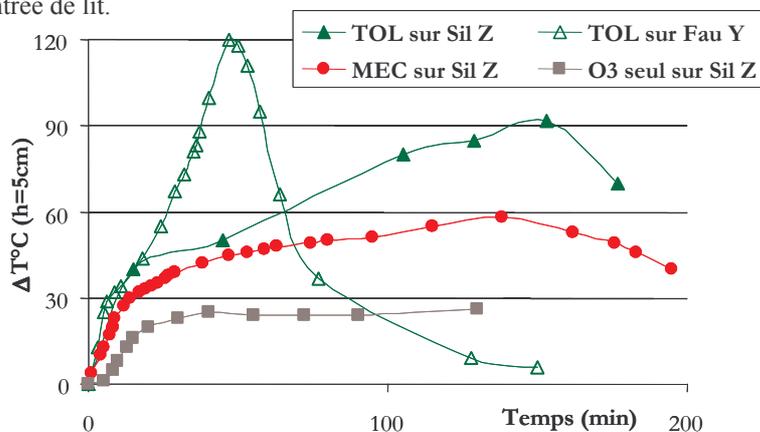


Figure 6. Profil de température à l'intérieur du lit lors de l'ozonation de zéolithe vierge et saturée en COV

La différence d'effet thermique constatée entre les deux zéolithes (Sil Z et Fau Y) pour l'oxydation du TOL peut s'expliquer notamment par deux facteurs : tout d'abord la structure cristalline de la Fau Y possède un plus grand volume poreux et possède donc une plus grande quantité de COV adsorbé favorisant donc des cinétiques rapides. En outre, cette même structure est caractérisée par des diamètres de pore élevé (13Å) par rapport à la Sil Z (5-6 Å) favorisant également la diffusion des espèces, réactifs et produits. De plus, sur la Sil Z, les élévations thermiques sont plus faibles dans le cas de la MEC, due à une oxydation incomplète, à la formation d'un sous-produit relativement stable, et à une thermodesorption plus importante (45% pour la MEC contre 25% pour le TOL).

Afin d'évaluer la consommation en ozone d'un tel procédé, un bilan massique sur l'oxygène a été effectué et est présenté dans le tableau 3 pour la silicalite. Compte tenu des imprécisions sur les concentrations de COV (5%) et de l'oxydation partielle notamment dans le cas de la MEC, ce bilan montre qu'en première approximation tout l'ozone envoyé a été utilisé pour l'oxydation des COV sur Sil Z. Cependant dans le cas de la Fau Y, la régénération n'a pas été totale avec seulement 75% de régénération. Cette différence de comportement a été attribuée au lieu de décomposition de l'ozone, qui selon les travaux de Huchings (1987) semble être la surface externe des cristaux, conduisant à la formation des radicaux de faibles durée de vie par rapport au temps de diffusion des espèces adsorbées au sein des cristaux.

Table 3. Bilan massique d'oxydation de COV sur Sil Z.

COV	Qadsorbée (g)	Q non désorbée (g)	Qenvoyée O ₃ (g)	Stoechiométrie expé. (mol _{O₃} /mol _{COV})	Stoechiométrie minéralisation (mol _{O₃} /mol _{COV})
MEC	15	8,2 (55%)	18 (4h)	3,3	3,66
TOL	8	6 (75%)	18 (4h)	5,75	6

Enfin, en ce qui concerne les sous-produits d'oxydations, alors que dans le cas du TOL seules des traces d'acides oxalique, acétique, formique et d'acétaldéhyde ont été observées, dans le cas de la MEC, deux sous-produits principaux ont été identifiés, la butan-2,3-dione et l'acide acétique. Ces derniers ont également été identifiés dans les travaux de Wren et Glowa (2000) lors de la dégradation de la MEC en milieu aqueux aéré sous radiolyse gamma, suite à une attaque par le radical hydroxyle OH[•]. L'importance de ces radicaux issus de la réaction entre l'eau et l'oxygène atomique a également été observé par Büchel (2001) lors de la régénération sous ozone de solide mésoporeux de type MCM et par Leichsenring (1996) lors de l'oxydation catalytique sur zéolithe de dioxines et furanes. Dans notre cas, l'adjonction d'eau à travers une humidité relative de 80% de l'air ozoné a conduit à un échelon de température immédiat de 30°C semblant confirmer la présence de ces radicaux.

3.2.3 Séparation et oxydation sélective.

Un exemple d'oxydation sélective a été réalisé sur un mélange MEC/TOL (75:25) dans le but de récupérer le composé minoritaire ici le TOL et de dégrader l'autre composé. Lors de la phase d'adsorption, le TOL perce avant la MEC, pouvant ainsi être récupéré sur un autre lit aval. Dès le début de la percée de la MEC, l'adsorption est stoppée et la phase d'ozonation est débutée. Les profils de températures obtenus sont présentés dans la figure 7, montrant une oxydation de la MEC principalement.

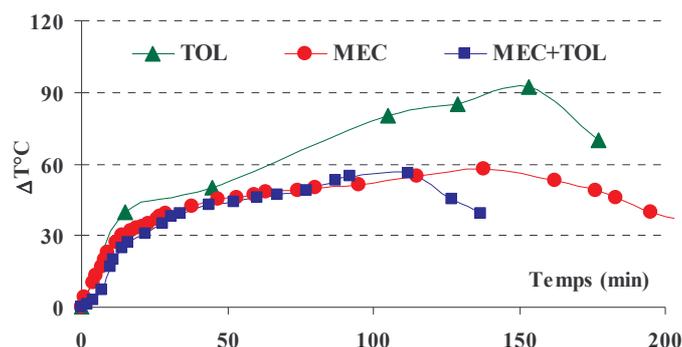


Figure 7. Profil de température à l'intérieur du lit lors de l'ozonation de zéolithe après séparation d'un mélange binaire TOL/MEC.

Références

- Büchel G., R. Denoyel, P.L. Llewellyn, et J. Rouquerol, 2001, In situ surfactant removal from MCM-type mesostructures by ozone treatment, *J. Materials Chemistry*, 11, 589-593.
- Clausse, B., B. Garrot, C. Cornier, C. Paulin, M.H. Simonot-Grange, et F. Boutros, 1998, Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic faujasite : correlation between the thermodynamic and kinetic properties and the prediction of air cleaning, *Microporous and Mesoporous Materials*, 25, 169-177.
- Dhandapani, B., et S.T. Oyama, 1997, Gas phase ozone decomposition catalysts, *Applied catalysis B: Environmental*, 11(2), 129-166.
- Dusenbury, J.S., et F.S. Cannon, 1996, Advanced oxidant reactivity pertaining to granular activated carbon beds for air pollution control, *Carbon* 34(12), 1577-1589.
- Garrot, B., G. Couderc, M.H. Simonot-Grange, et F. Stoeckli, 2002, Co-adsorption of 1,2-dichloroethane and 1-bromo-2-chloroethane on zeolite ZSM-5 from the liquid and vapour phases, using Myers-Prausnitz-Dubinin model, *Microporous and Mesoporous Materials*, 52, 199-206.
- Le Cloirec, P., 1998, Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, Eds, Lavoisier Tec&Doc, Paris.
- Leichsenring S., D. Lenoir, H.G. May, A. Kettrup, 1996, Catalytic oxidation of chloroaromatic trace contaminants adsorbed on Wessalith Day by ozone, *Chemosphere*, 33(2), 343-352.
- Masuda, J., J. Fukuyama, et S. Fujii, 2001, Ozone injection into an activated carbon bed to remove hydrogen sulphide in the presence of concurrent substances, *Journal of Air and Waste Management Association*, 51, 750-755.
- Meininghaus, C.K.W., et R. Prins, 2000, Sorption of volatile organic compounds on hydrophobic zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36, 349-365.
- Monneyron, P., M.H. Manero, et J.N. Foussard, 2003a, Measurement and modeling of single and multicomponent adsorption equilibria of VOC on high silica zeolites, *Environmental Science and Technology*, 30(11), 2410-2414.
- Monneyron, P., M.H. Manero, J.N. Foussard, F. Benoit-Marquié, et M.T. Maurette, 2003b, Heterogeneous photocatalysis of butanol and methylethylketone, *Chemical Engineering Science*, 58, 750-755.
- Monneyron, P., DeLaGuardia A., M.H. Manero, E.Oliveros, M.T. Maurette, et F. Benoit-Marquié, 2003c, Co-treatment of industrial airstreams using AOP and adsorption processes, *International Journal of Photoenergy*, 5, 167-174.
- Monneyron, P., S. Mathé, M.H. Manero, et J.N. Foussard, 2003d, Regeneration of HSZ via advanced oxidation processes—A preliminary study about adsorbent reactivity toward ozone, *Trans IChemE*, 81(A), 1193-1197.
- Otten, W., E. Gail, et T. Trey, 1992, *Chem. Ind. Tech.*, 64(10), 915-925.
- Ruthven, D., 1984, Principles of adsorption and adsorption processes, Eds., John Wiley and Sons, New York.
- Shen, Y.S., et Y. Ku, 1999, Treatment of gas phase volatile organic compounds (VOC) by UV/O₃ process, *Chemosphere*, 38(8), 1855-1866.
- Valenzuela, D.P. et A.L. Myers, 1989, *Adsorption equilibrium data handbook*, Prentice Hall: Englewood cliffs : NJ.
- Wren J.C., et G.A. Glowa, 2000, A simplified kinetic model for the degradation of 2-butanone in aerated aqueous solutions under steady state gamma radiolysis, *Radiation physics and chemistry*, 58, 341-356.
- Yoneyama, H., et T. Torimoto, 2000, Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysts for photodestruction of organic substances of dilute concentrations, *Catalysis Today*, 58, 133-140.

Remerciements

Nous voudrions remercier l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie et le Conseil Régional Midi-Pyrénées pour leur support financier.