



**UNIVERSITÉ
D'ORLÉANS**



ÉCOLE DOCTORALE
ÉNERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS
GROUPE DE RECHERCHES SUR L'ÉNERGÉTIQUE DES MILIEUX IONISÉS

THÈSE présentée par :
Huu Thien PHAM

Soutenue le : **29 septembre 2014**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**
Discipline : **Énergétique**

**Contribution à l'étude de la dépollution de
l'air chargé en composés organiques
volatils par un procédé associant un
plasma de décharge à barrière diélectrique
impulsionnelle et des catalyseurs**

THÈSE dirigée par :
Ahmed KHACEF

Ingénieur de Recherche CNRS, HDR, GREMI (Orléans)

RAPPORTEURS :

Anne GIROIR-FENDLER
Stéphanie OGNIER

Professeure, IRCELYON, Université Lyon 1
Maître de Conférences, HDR, IRCP/2MP, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

JURY :

Anne GIROIR-FENDLER
Stéphanie OGNIER

Professeure Université Lyon 1
Maître de Conférences, HDR, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

Stéphane PELLERIN
Jean-Marie CORMIER

Professeur Université d'Orléans
Professeur Université d'Orléans

Patrick DA COSTA
Ahmed KHACEF

Professeur Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)
Ingénieur de Recherche CNRS, HDR, GREMI (Orléans)

REMERCIEMENTS

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire GREMI (Groupe de Recherches sur l'Énergétique des Milieux Ionisés), une Unité Mixte de Recherche de l'Université d'Orléans et du CNRS (UMR 7344) sous la direction de Ahmed KHACEF, Ingénieur de Recherche CNRS, HDR. Je tiens à le remercier pour sa disponibilité, son encadrement et la confiance qu'il m'a témoignée. Je vous remercie tout particulièrement pour votre sympathie, vos conseils et les encouragements que vous m'avez témoignés lors de nos longues discussions et pour m'avoir permis de vivre cette thèse comme une belle aventure scientifique et humaine. Vous avez toujours su être présent quand j'en avais besoin, du début de la thèse jusqu'à la soutenance. Je vous suis aussi extrêmement reconnaissant d'avoir passé autant de temps à corriger ce mémoire. Enfin, je vous remercie de m'avoir donné l'opportunité d'assister à plusieurs conférences internationales.

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Michel POUVESLE pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire GREMI, qu'il dirigeait lors de mon arrivée, mais aussi l'actuelle directrice, Madame Chantal LEBORGNE.

J'adresse un très grand merci à Monsieur Patrick DA COSTA, professeur de l'université Pierre et Marie Curie Paris (VI) et chercheur au laboratoire IJLRA pour d'avoir accepté la présidence de mon jury et pour m'avoir accueilli dans son équipe. Il m'a permis d'évoluer dans de bonnes conditions de travail pour préparer les catalyseurs et de profiter de la vie à Versailles-Paris. Merci également à Mademoiselle Malgorzata ADAMOWSKA, docteur de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI, pour son aide expérimentale.

Je tiens à remercier chaleureusement Madame Anne GIGOIR-FENDLER, professeure à l'université Lyon 1 et chercheuse à l'IRCELYON et Madame Stéphanie OGNIER, Maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) et chercheuse à l'IRCP/2MP, pour avoir accepté de rapporter ma thèse.

Je remercie également Messieurs Jean-Marie CORMIER et Stéphane PELLERIN, tous deux Professeurs à l'université d'Orléans et chercheurs au GREMI pour l'honneur qu'ils m'ont fait pour juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Madame Anne FIROIR-FENDLER, à Mademoiselle Sonia GIL maître de conférences à l'Université de Lyon 1 et chercheuse à l'IRCELYON, à Messieurs Bruno AZAMBRE et Michael BADAWI, Maîtres de conférences à l'Université de Lorraine et chercheurs au LCPA2MC, pour leur aide à l'analyse et à la caractérisation des catalyseurs.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire GREMI aux côtés desquels j'ai eu un très grand plaisir à travailler durant ces trois années de thèse. Je tiens à remercier tout

particulièrement, Guy, Jacky, Sébastien, Bernard, Sylvie et Christophe pour leur aide de leur disponibilité.

A présent, je souhaite adresser tous mes remerciements aux membres de l'équipe "Chimie des Plasmas et Environnement" et j'adresse tous mes encouragements à Sivachandiran et Charles pour la poursuite de leurs travaux.

A l'heure de les quitter, j'ai une pensée particulière pour mes compagnons de tous les jours, doctorants et anciens doctorants et aussi post-docs : Hagop, Ibrahim, Amer, Stéphane, Perrine, Lucile, Thibault. Bonne continuation à toutes et à tous. J'adresse tous mes encouragements à Dai et à Delphine pour la fin de leurs thèses.

Je remercie également Madame Nicole NOURRY pour les corrections de grammaire et d'orthographe de ce manuscrit.

Je remercie mes amis vietnamiens : Duy, Hung, Nga, Linh, Dung, Son... pour leur aide et leurs encouragements.

Je dédie très sincèrement ce manuscrit de thèse à mes parents qui m'ont toujours soutenu tout au long de mes études et m'ont encouragé pour toujours aller plus loin.

Enfin, je remercie ma fille Linh-Dan et ma femme Xuan -Thuy pour leur amour et tout le reste.

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières

Introduction.....	3
Chapitre I: La pollution atmosphérique : contexte et état de l'art sur les procédés de traitements des composés organiques volatils (COV)	9
I. Nature et sources de la pollution atmosphérique	9
I.1. Introduction	9
I.2. Les principaux polluants atmosphériques	11
I.2.a. Les oxydes d'azote	11
I.2.b. Le dioxyde de soufre	11
I.2.c. Les particules	12
I.2.d. Les composés organiques volatils (COV)	12
II. Toxicité et nuisances environnementales	13
II.1. Effets directs	13
II.2. Effets indirects	14
II.2.a. La pollution photochimique.....	14
II.2.b. Effet de serre.....	15
III. La réglementation	16
IV. Les procédés "classiques" de réduction des émissions de COV	16
IV.1. Les techniques passives ou de récupération des COV	17
IV.1.a. Absorption	17
IV.1.b. Adsorption	18
IV.1.c. Condensation	19
IV.2. Les techniques actives ou destructives des COV	20
IV.2.a. L'oxydation thermique	20
IV.2.b. L'oxydation catalytique	21
IV.2.c. Le traitement biologique.....	23
V. La technologie plasma et plasma-catalyseur pour l'élimination des COV	24
V.1. Définitions - Généralités sur les plasmas	25
V.2. Décharges électriques à la pression atmosphérique	26
V.2.a. Décharges couronnes	26
V.2.b. Décharge à barrière diélectrique.....	28
V.3. Description des décharges filamenteuses	29

V.3.a. Théorie du mécanisme de Townsend	29
V.3.b. Théorie du mécanisme de formation des streamers.....	31
V.3.c. Streamers et micro-décharges.....	34
V.4. Réactivité chimiques des micro-décharges	35
V.4.a. Processus primaires : Impacts électroniques	36
V.4.b. Processus secondaire : post-décharge.....	38
V.5. Aspect chimique du plasma pour les processus de décomposition des COV	38
V.5.a. Oxydation par les radicaux O°	38
V.5.b. Oxydation par les radicaux OH°	39
V.5.c. Oxydation par les radicaux HO_2	39
V.5.d. Oxydation par O_2 et O_2^+	39
V.5.e. Oxydation par l'ozone O_3	40
V.5.f. Réaction avec le radical N°	40
V.5.g. Réaction avec l'ion N_2^+	41
V.5.h. Réaction avec les radicaux H° et CH_x°	41
V.5.i. Formation des oxydes d'azotes	41
V.5.j. Formation d'acides	42
V.6. Le couplage plasma-catalyseur	42
V.6.a. Les différents types de couplage	43
V.6.b. Type de catalyseurs et phases actives.....	44
V.6.c. Mécanismes plasma-catalyseur	45
V.6.d. L'association plasma-catalyseur pour l'oxydation des COV	46
V.6.e. Comparaison entre les deux configurations IPC et PPC	48
Chapitre II: Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation.....	51
I. Dispositif expérimental.....	51
I.1. Schéma général	51
I.2. Préparation du mélange réactionnel	52
I.3. Le réacteur plasma et sa caractérisation électrique	54
I.3.a. Le réacteur plasma.....	54
I.3.b. Le générateur électrique impulsionnel à fréquence ajustable.....	55
I.3.c. Caractérisation électrique du réacteur plasma	56
II. Diagnostics chimiques	58
II.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	58
III. Préparation des catalyseurs.....	62
III.1. Préparation des catalyseurs à base de Pd sur billes de Al_2O_3	63

III.2. Préparation des catalyseurs à base de Mn, Co, et Cu sur billes de Al_2O_3	63
IV. Caractérisations physico-chimique des supports et des catalyseurs	65
IV.1. Catalyseurs à base de Pd	65
IV.1.a. Analyse chimique	66
IV.1.b. Porosité et surface spécifique	66
IV.1.c. Diffraction des rayons X(DRX)	69
IV.1.d. Microscopie électronique (TEM/EDX)	69
IV.1.e. Spectroscopie par photoélectrons X (XPS)	70
IV.2. Catalyseurs à base de Pd, Mn, Cu, et Co	70
IV.2.a. Diffraction des rayons X.....	70
IV.2.b. Adsorption de CO et NO sur les catalyseurs au cuivre	70
V. Conditions expérimentales et modes opératoires.....	71
V.1. Conditions expérimentales	71
V.2. Modes opératoires	72
V.2.a. Programmation de température	72
V.2.b. Conditions de décharge plasma	74
VI. Grandeurs caractéristiques.....	74
Chapitre III: Oxydation catalytique du méthane, du propène, et du toluène sur des catalyseurs à base de palladium, manganèse, cuivre et cobalt supportés sur billes d'alumine.....	
I. Introduction.....	79
II. Catalyseurs à base de Pd supportés sur billes de Al_2O_3	80
II.1. Caractérisation des supports et des catalyseurs à base de palladium	81
II.1.a. Porosité et surface spécifique	81
II.1.b. Diffraction des rayons X (DRX)	83
II.1.c. Microscopie électronique (TEM/EDX)	84
II.1.d. Spectroscopie par photoélectrons X (XPS)	86
II.1.e. Adsorption de CO sur les catalyseurs à base de palladium	88
II.2. Oxydation catalytique de CH_4 , C_3H_6 , et C_7H_8 sur les supports de Al_2O_3	89
II.2.a. Influence du support de Al_2O_3 et de la concentration initiale du COV	89
II.2.b. Produits et sous-produits de réaction.....	91
II.3. Oxydation catalytique de CH_4 , C_3H_8 , et C_7H_8 sur Pd/ Al_2O_3	93
II.4. Conclusion	98
III. Catalyseurs à base de Mn, Co, et Cu supportés sur billes de Al_2O_3	99
III.1. Caractérisation des catalyseurs à base de Mn, Co, et Cu	99
III.1.a. Diffraction des rayons X (DRX)	99

III.1.b. Adsorption de CO et NO sur les catalyseurs au cuivre	101
III.2. Oxydation catalytique de C_7H_8 sur Mn/Al_2O_3 , Cu/Al_2O_3 et Co/Al_2O_3	103
III.2.a. Catalyseurs Mn/Al_2O_3	103
III.2.b. Catalyseurs Cu/Al_2O_3	104
III.2.c. Catalyseurs Co/Al_2O_3	106
III.3. Conclusion	107
Chapitre IV: Etude de la conversion du méthane, du propène et du toluène par DBD impulsionnelle et analyse des produits de réaction.....	111
IV. Comportement du méthane dans la décharge	111
IV.1. Température ambiante : Effet de l'énergie injectée.....	111
IV.2. Effet de la température et de l'énergie injectée	113
IV.2.a. Conversion de CH_4	113
IV.2.b. Sélectivité CO/CO_2	114
IV.2.c. Sous-produits de réaction	116
V. Comportement du propène dans la décharge	118
V.1. Conversion du propène	118
V.2. Sélectivité en CO, CO_2 , et autres composés carbonés	119
V.3. Sous-produits de réaction.....	121
VI. Comportement du toluène dans la décharge	126
VI.1. Conversion du toluène	126
VI.2. Sélectivité en CO, CO_2 , et autres composés carbonés	127
VI.3. Sous-produits de réaction.....	129
VII. Conclusion	132
Chapitre V: L'association plasma-catalyseurs à base de palladium, manganèse, cuivre et cobalt supportés sur alumine pour l'oxydation du méthane, du propène et du toluène.....	137
I. Plasma-catalyseur Pd/Al_2O_3 : Oxydation des 3 COV.....	138
I.1. Oxydation du méthane	138
I.1.a. Catalyseurs Al_2O_3 et Pd/Al_2O_3 dans la décharge plasma (IPC)	138
I.1.a.1. Effet de l'énergie déposée à la température ambiante	138
I.1.a.2. Effet de la température et de l'énergie déposée	141
I.1.b. Catalyseur Pd/Al_2O_3 en post-décharge plasma (PPC).....	144
I.2. Oxydation du propène	146
I.2.a. Catalyseur Pd/Al_2O_3 dans la décharge plasma (IPC)	146
I.2.b. Catalyseur Pd/Al_2O_3 en post-décharge plasma (PPC).....	150
I.3. Oxydation du toluène	152

I.3.a. Catalyseur Pd/Al ₂ O ₃ dans la décharge plasma (IPC)	152
I.3.a.1. Sélectivité en CO et en CO ₂ et autres composés carbonés.....	154
I.3.a.2. Synergie plasma/catalyseur pour l'oxydation du toluène	156
I.3.b. Catalyseur Pd/Al ₂ O ₃ dans la post-décharge plasma (PPC)	157
I.4. Comparaison des performances des différentes configurations.....	160
II. Plasma-catalyseurs Mn, Co, et Cu : Oxydation du toluène	164
III. Conclusion	169
Conclusion générale.....	173
Références bibliographiques	179

INTRODUCTION

Introduction

La pollution de l'air par les composés organiques volatils (COV), les oxydes d'azote (NO_x), les oxydes de soufre (SO_x) ainsi que par les gaz à effet de serre (GES: CO₂, O₃, CFC, ...) est un problème majeur et compte parmi les facteurs ayant le plus d'impact sur l'environnement et sur la santé humaine. Le rejet direct de ces composés dans l'atmosphère est soumis à des limites d'émission de plus en plus drastiques imposées par un ensemble de protocoles internationaux relatifs à la réduction de la pollution atmosphérique. Les enjeux liés à ces émissions polluantes dans l'atmosphère seront de plus en plus importants au regard du développement durable et de la qualité de l'air, leur maîtrise passera notamment par le développement de procédés à la fois efficaces en terme d'abattement de molécules et économiquement viables pour permettre leur diffusion. Les procédés classiques de traitement des effluents gazeux (oxydation thermique ou catalytique, réduction catalytique sélective) qui ont montré une grande efficacité restent selon le cas, inadaptés aux faibles teneurs en polluants ou économiquement très onéreux.

Une alternative à la voie purement thermique ou catalytique est l'utilisation de plasmas froids hors équilibre thermodynamique (ou plasmas non thermiques ou froids). Selon les applications recherchées différents types de plasmas à la pression atmosphérique sont développées. Parmi ces techniques, les plasmas créés par des décharges électriques (décharges couronnes, décharges à barrière diélectrique (DBD), décharges de surface) sont les plus utilisées pour le traitement d'effluents gazeux et le traitement de l'air intérieur.

Bien que l'efficacité des plasmas à oxyder les COV dans l'air à la température ambiante et avec une dépense énergétique minimale soit prouvée, il est maintenant admis que plasma utilisé seul n'est pas apte à éliminer complètement les polluants mais les transforme en une ou plusieurs autres espèces qui peuvent être tout aussi indésirable. Dans ce cas, l'association du plasma avec d'autres procédés comme la catalyse hétérogène (de surface) s'avère nécessaire et semble à l'heure actuelle être une voie très prometteuse ouvrant la voie à de nouvelles filières innovantes pour le traitement de l'air pollué. Des études récentes sur l'application des plasmas froids à la dépollution en général et à la dépollution de l'air en particulier ont montré qu'il existe un important effet de synergie lorsqu'un catalyseur solide est associé à un plasma non thermique pour les réactions d'oxydation totale des COV (en CO₂ et H₂O) contenus dans l'air dans des conditions précises de concentrations et de nature de polluants. Le développement d'un procédé plasma-catalyse, en véritable rupture par rapport aux technologies traditionnelles, pourra ainsi répondre à une partie des besoins exprimés par les industriels.

L'étude présentée dans ce manuscrit s'est inscrite dans le cadre de la collaboration entre le laboratoire de Catalyse de l'Institut des Sciences des Matériaux Appliqués de l'Académie des

sciences du Vietnam (IAMS-VAST) et le laboratoire GREMI. Les objectifs de ces travaux de recherche sont d'étudier expérimentalement l'oxydation de trois composés organiques volatils (méthane, propène et toluène) dans l'air à la pression atmosphérique dans d'une part un réacteur plasma DBD et un réacteur catalytique utilisés séparément et d'autre part, dans un réacteur associant le plasma aux catalyseurs dans les deux configurations : le catalyseur dans la décharge plasma et le catalyseur en post-décharge plasma. Les catalyseurs utilisés sont à base de métaux nobles (Pd) et de transition (Mn, Cu et Co) supportés sur bille d'alumine de différents diamètres. L'efficacité de conversion, la sélectivité en CO et en CO₂, ainsi que la nature et les concentrations des produits et sous-produits de réaction obtenus pour les trois molécules avec les trois systèmes seront systématiquement comparés. Cette étude devra permettre de réduire de façon significative les températures d'activation des différents catalyseurs pour oxyder à basse température le méthane, le propène, et le toluène et aussi à aider à une compréhension globale des phénomènes d'interaction physico-chimiques entre le plasma non-thermique et les catalyseurs.

Ce manuscrit de thèse est organisé en cinq chapitres. Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique sur la pollution atmosphérique en général, sur les procédés classiques de traitements des COV (absorption, adsorption, condensation, oxydation thermique, oxydation catalytique, traitement biologique), et sur les technologies innovantes (plasma et plasma-catalyseur) a été effectuée. Les techniques de génération des plasmas non-thermiques, la description des décharges filamenteuses à la pression atmosphérique ainsi que les principaux processus collisionnels responsables de la production des espèces actives dans le plasma lors de l'excitation du gaz et lors de la post-décharge seront décrits. Pour finir, le couplage plasma-catalyseur pour l'oxydation des COV est abordé avec ses différentes configurations et mécanismes.

L'ensemble des dispositifs expérimentaux (réacteurs, diagnostics électriques et chimiques, préparation des catalyseurs et leurs caractérisations) ainsi que les conditions expérimentales sont décrits dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré aux performances catalytiques des catalyseurs Pd/Al₂O₃ pour l'oxydation du méthane, du propène, et du toluène dans l'air et aux catalyseurs Mn/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, et Co/Al₂O₃ pour l'oxydation du toluène seulement. Cette étude est menée en fonction de la température pour différentes tailles des supports et teneurs en métal des catalyseurs.

Dans le chapitre quatre, nous présenterons une étude détaillée sur la dégradation des trois COV dans la décharge DBD impulsionnelle en fonction de la température du gaz et de l'énergie injectée dans le milieu. Les efficacités d'élimination du méthane, du propène, et du toluène seront comparées. Une étude minutieuse de l'évolution des sous-produits de décomposition de ces composés sera effectuée pour dégager les principaux mécanismes réactionnels impliqués dans les cinétiques de dégradation.

Dans le chapitre cinq l'étude du couplage plasma-catalyseur pour l'oxydation du méthane, du propène, et du toluène est effectué en fonction de la température du gaz, de la densité d'énergie plasma, et de la position du catalyseur par rapport à la décharge plasma. Dans la première configuration le catalyseur est placé dans la décharge (configuration IPC: *In-Plasma Catalysis*) alors que pour la deuxième, il est placé dans la post-décharge (configuration PPC: *Post-plasma Catalysis*). Les catalyseurs à base de Pd, Mn, Cu, et Co supportés sur Al_2O_3 sont utilisés. Les résultats obtenus dans les deux configurations (IPC et PPC) seront systématiquement comparés afin de déterminer la meilleure configuration pour une oxydation optimale des trois COV. Aussi, pour montrer l'effet de synergie entre le plasma et les catalyseurs utilisés, les systèmes plasma seul, catalyseur seul, et plasma-catalyseur seront comparés en termes d'efficacité d'oxydation et de sélectivité des sous-produits de réaction.

Enfin, une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus lors de cette étude ainsi que les perspectives constitue ce manuscrit.

**LA POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE : CONTEXTE ET ÉTAT DE L'ART
SUR LES PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES COMPOSÉS ORGANIQUES
VOLATILS (COV)**

Chapitre I:

LA POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE : CONTEXTE ET ÉTAT DE L'ART SUR LES PROCÉDÉS DE TRAITEMENTS DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV)

I. Nature et sources de la pollution atmosphérique

I.1. Introduction

La pollution atmosphérique est un phénomène connu de tout temps. La pollution de l'air constitue à la fois une atteinte à la qualité de vie et à la santé, mais elle est aussi néfaste pour l'environnement et le climat. L'échelle géographique d'analyse des phénomènes de pollution de l'air va du très local (odeurs, effets des particules, du benzène) à l'échelle mondiale (effet de serre dû aux émissions de dioxyde de carbone), en passant par des phénomènes régionaux ou continentaux (pluies acides ou pollution photochimique, formation d'ozone, ...).

L'origine de la pollution atmosphérique est multiple puisqu'elle fait intervenir aussi bien des sources biogéniques ou origine naturelles (éruptions volcaniques, poussières, émissions de composés organiques volatils provenant des plantes) que des sources anthropiques liées à l'activité humaine (transport, industrie, agriculture, ménages ...). Cette dernière s'étant considérablement développée depuis la première révolution industrielle. La pollution atmosphérique regroupe plusieurs familles de polluants classées selon leur nature et le degré de dispersion de leurs composants. On distinguera :

- Les polluants inorganiques : oxydes d'azote (NO_x) et de soufre (SO_x), l'ozone (O₃), sulfure d'hydrogène (H₂S), ammoniac (NH₃) ...,
- Les polluants organiques : hydrocarbures saturés, insaturés, cycliques, polycycliques, aldéhydes, cétones, soufrés, chlorés... Ces polluants organiques constituent pour la plupart les composés organiques volatils (COVs),
- Les aérosols (particules, suies, fumées ...).

La pollution de l'air a un impact négatif sur la santé, les végétaux, les écosystèmes et les bâtiments. Les effets sont nombreux et certains n'ont été que récemment documentés et pris en compte. Parmi ces effets on peut citer ceux relatifs à l'acidification, à la pollution photochimique, aux rejets de CO₂ et autres gaz à effet de serre sur le changement climatique, ou ceux des particules fines sur la santé. Il n'existe pas en général de seuil de nocivité mais plutôt une relation croissante entre les effets et les niveaux de pollution, parfois assortis de phénomènes cumulatifs, comme pour certaines expositions chroniques.

Pour tenter de préserver l'environnement terrestre et éviter sinon limiter les pathologies inhérentes à la pollution atmosphérique (problèmes pulmonaires, cardiaques, rénaux ou cancéreux), les Nations-Unies ont lancé des sommets et des conférences dont le but est d'établir une réglementation à l'échelle mondiale. Des traités internationaux tels que le protocole de Kyoto en 1997 et le protocole de Göteborg en 1999 ont été élaborés dans cet objectif. Par effet de cascade, les autorités législatives européenne puis française ont édicté des lois et des normes qui limitent certaines émissions polluantes dans l'atmosphère.

La pollution d'origine anthropique provient de sources d'émission qui peuvent être classées en plusieurs catégories d'importance relative :

- Installations industrielles fixes de combustion (centrales thermiques, installations de chauffage collectif et individuel,
- Stations d'incinération des déchets industriels et ménagers,
- Transports routiers,
- Installations chimiques et pétrochimiques.

La figure I.1 montre la répartition des émissions polluantes en France en 2013 classées par secteur d'activité.

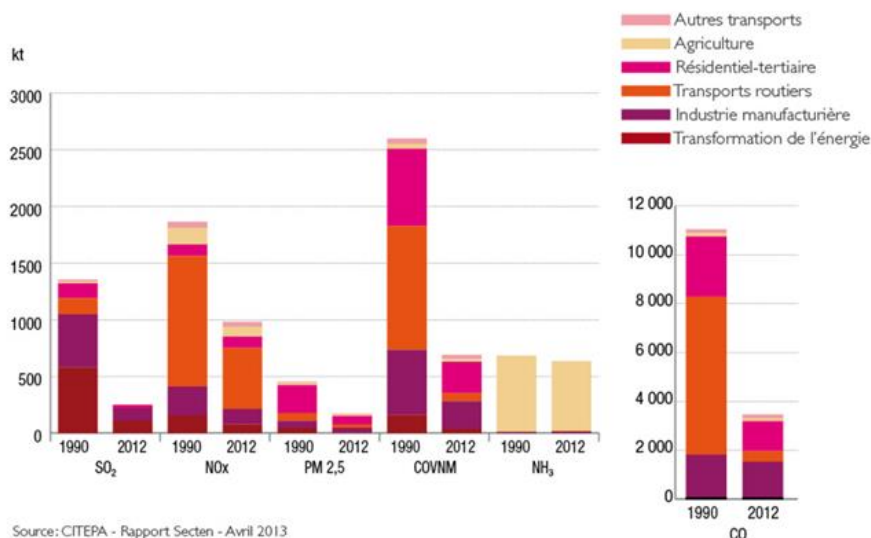


Figure I.1 - Répartition par secteurs d'activités des émissions de certains polluants en France pour l'année 2013. (COVNM = COV non métalliques, PM 2.5 = Particules de diamètre inférieur à 2.5 μm). [1]

De plus, comme nous passons la majorité de notre temps dans des espaces confinés, il est donc important de veiller à la qualité de l'air intérieur. Cet air peut être pollué, à de faible concentration, par les appareils domestiques, les produits d'entretien mais aussi les matériaux de construction, de décoration et d'ameublement. Parmi ces substances polluantes, les composés organiques volatils (COV) sont les plus étudiés puisqu'ils représentent un vaste et

important groupe de polluants. C'est ce type de composés que nous détaillerons un peu plus loin dans ce chapitre.

I.2. Les principaux polluants atmosphériques

Les polluants atmosphériques peuvent se présenter sous forme gazeuse ou solide avec une nocivité liée soit à leurs caractéristiques intrinsèques soit à celles des substances adsorbées à la surface des particules. En réalité c'est un cocktail de centaines de substances diverses qui se retrouvent dans l'atmosphère dont certaines en très faible quantité. Dans ce qui suit, nous ne présenterons que certains polluants primaires : les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO₂), les particules fines, et les composés organiques volatils (COV).

I.2.a. Les oxydes d'azote

Les oxydes d'azote ou NO_x, monoxyde d'azote (NO) et dioxyde d'azote (NO₂), sont les principaux oxydes d'azote présents dans l'atmosphère. Le trafic automobile produit la plus importante part de NO_x dans les pays industrialisés (près de 60 % des émissions totales). Étant donné les températures de combustion rencontrées dans les moteurs, le monoxyde d'azote NO représente environ 95% des oxydes d'azote émis. Celui-ci peut s'oxyder facilement par la suite en NO₂ pendant la phase d'échappement et dans l'atmosphère, jusqu'à atteindre un équilibre. Par ailleurs, l'oxyde nitreux N₂O peut se former, en faibles quantités, lors du traitement catalytique des gaz d'échappement.

Le NO₂ est un gaz irritant qui pénètre dans les plus fines ramifications des voies respiratoires. Il peut, dès 200 mg/m³, entraîner une altération de la fonction respiratoire, une hyper-réactivité bronchique chez l'asthmatique et un accroissement de la sensibilité aux infections des bronches chez l'enfant.

Vis-à-vis de l'environnement, le NO est rapidement oxydé par l'ozone et les radicaux tels que OH° et HO₂° en NO₂, HNO₂ et HO₂NO₂. La réaction conduit à la formation de HNO₃, composé qui contribue au phénomène des pluies acides. Ces précipitations acides perturbent profondément les écosystèmes aquatiques et participent, combinées à d'autres facteurs au dépérissement des forêts. Ils interviennent également dans le processus de formation d'ozone dans la basse atmosphère.

I.2.b. Le dioxyde de soufre

Le principal polluant atmosphérique soufré est le dioxyde de soufre (SO₂) qui résulte essentiellement de la combustion de matières fossiles contenant du soufre telles que le charbon, le fuel et le gazole et des procédés industriels. .

C'est un gaz irritant qui agit en synergie avec d'autres substances telles que les particules en suspension pour provoquer une altération de la fonction pulmonaire chez l'enfant et une exacerbation des symptômes respiratoires aigus chez l'adulte (toux, gêne respiratoire).

En présence d'humidité, il forme l'acide sulfurique qui contribue aux pluies acides sur les grandes agglomérations.

Les concentrations de SO₂ ont fortement baissé en France ces dernières années. Cette évolution récente s'explique notamment par l'amélioration des combustibles et carburants, la désulfuration des fumées des grandes installations de combustion, le traitement des fumées des usines d'incinération d'ordures ménagères ...

I.2.c. Les particules

Les sources d'émission des particules fines (PM : *particule mater*) sont nombreuses : transport routier, industries, combustion du bois ... Les particules sont classées par leur taille : PM_{2.5} et PM₁₀ pour les particules dont le diamètre est inférieur à 2.5 et 10 µm respectivement. La lutte contre cette forme de pollution est toutefois plus complexe du fait de la diversité des sources à considérer (sources directes comme les transports, l'industrie, la combustion du bois... mais aussi sources indirectes, les particules pouvant se former à partir de gaz émis dans l'atmosphère). Selon leurs tailles, les particules fines sont responsables de réactions inflammatoires dans l'appareil respiratoire jusqu'aux alvéoles pulmonaires.

I.2.d. Les composés organiques volatils (COV)

La définition d'un composé organique volatil (COV) repose à la fois sur des critères chimiques et physiques. Selon leur composition chimique, la définition de COV comprend tous les composés tels que le carbone (C), l'hydrogène (H).

Les COV sont des composés organiques, à l'exception du méthane, contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que, le phosphore, ...

Les composés organiques volatils (COV) font partie des principaux polluants atmosphériques. Ce sont des composés chimiques contenant du carbone et de l'hydrogène à l'exception du méthane, des oxydes de carbone et des carbonates. L'hydrogène peut-être partiellement ou totalement substitué par d'autres éléments (oxygène, azote, halogènes, soufre ...). Ils regroupent les composés ayant une pression de vapeur saturante supérieure à 13,3 Pa à une température de 25°C (US-EPA: *United States Environmental Protection Agency*) ou supérieure ou égale à 10 Pa à une température de 20°C (*Union Européenne*). Selon leur composition chimique, les COV peuvent être regroupés en quatre grandes familles différentes :

- Les composés oxygénés : aldéhydes, cétones, esters, alcool ...,
- Les hydrocarbures saturés ou insaturés : alcanes, alcènes, alcynes ...,
- les hydrocarbures aromatiques mono et polycycliques (HAP) : benzène, toluène, xylène, cyclohexane...,
- les chlorofluorocarbones (CFC) : dichlorométhane, chloroform ...

Dans l'atmosphère, certains COV (composés aromatiques, aldéhydes et oléfines...) sont photo-chimiquement réactifs. Sous l'effet des rayonnements ultraviolets (UV) solaires, ils réagissent avec les oxydes d'azote pour former de l'ozone troposphérique. Leur présence dans la troposphère est anormale et néfaste tant pour la santé humaine (toxicité, cancérogénicité) que pour l'environnement (brouillard, réchauffement climatique).

II. Toxicité et nuisances environnementales

Les émissions de COV génèrent deux types d'impact : un impact direct sur la santé de l'homme et un impact indirect sur l'environnement.

II.1. Effets directs

Les émissions de COV ont un impact direct sur la santé humaine. L'ampleur et la nature des effets des COV sur la santé humaine dépendent de nombreux facteurs, notamment du type de COV, du niveau, de la durée et de la voie d'exposition (ingestion, respiration, et absorption cutanée). La toxicité des COV varie largement en fonction de la nature du composé organique. Tandis que certains d'entre eux n'ont pas d'effet connu sur la santé, d'autres sont hautement toxiques. L'exposition aux COV peut entraîner un spectre de maladies qu'elles soient légères, telles que les irritations, ou très graves, comme le cancer. Les yeux et les voies respiratoires irrités sont parmi les symptômes aigus les plus fréquents qui apparaissent pendant ou peu après l'exposition à certains COV [2,3]. D'autres symptômes comme les maux de tête, les nausées, les étourdissements, la fatigue, les troubles visuels, les réactions cutanées allergiques, ainsi que les troubles de la mémoire peuvent aussi être ressentis. Le tableau I.1 présente un exemple de valeurs limites indicatives (VLE) de moyenne d'exposition (8 h/jour et 40 h/semaine) qu'il ne faut pas dépasser pour les travailleurs (source INRS).

Famille	Composé	VLE	Effet sur la santé
Hydrocarbures aromatique	Toluène	100 ppm	Irritations cutanées Troubles du système nerveux
	Benzène	1 ppm	Diminution de l'immunité cellulaire Atteinte du système nerveux
Aldéhydes	Formaldéhyde	0.5 ppm	Gêne olfactive
	Acétaldéhyde	100 ppm	Irritation des voies respiratoires
Cétones	Acétone	500 ppm	Troubles neurologiques et digestifs Irritations cutanées et olfactives
Hydrocarbures aliphatiques	Hexane	50 ppm	Irritation des voies respiratoires Troubles du système nerveux Irritations cutanées

Tableau I.1 - Principaux polluants: VLE et effets sur la santé (source INRS et CITEPA)

Beaucoup de COV n'ont pas de toxicité aiguë mais une exposition à faible dose à long terme peut avoir des effets chroniques et ainsi causer des dommages importants à certains organes (foie, reins et système nerveux central). Plusieurs rapports dans le domaine médical

mentionnent que les expositions aux hydrocarbures aromatiques polycycliques et aux aldéhydes augmentent le risque des maladies cardiovasculaires. Si certains COV comme par exemple, le formaldéhyde, le trichloréthylène (TCE), le dichloroéthylène, le perchloroéthylène et le chloroforme, sont soupçonnés de causer le cancer chez les humains, il est établi avec certitude que le benzène le provoque [4, 5].

II.2. Effets indirects

Différents phénomènes induits par les COV se produisent dans les deux couches les moins élevées de l'atmosphère et conduisent à un bouleversement des phénomènes naturels et à une pollution environnementale : la pollution photochimique observée dans la troposphère par production excédentaire de composés oxydants (ozone), la destruction de la couche d'ozone stratosphérique, dans le cas des composés chlorés, et l'effet de serre dû à une classe particulière de COV, les chlorofluorocarbures (CFC).

II.2.a. La pollution photochimique

La pollution photochimique désigne un ensemble de polluants formés dans la troposphère (basse atmosphère de 7 à 10 km d'altitude environ) à partir de réactions chimiques entre divers composés qualifiés de précurseurs (oxydes d'azote, COV, monoxyde de carbone) sous l'effet du rayonnement solaire de courte longueur d'onde. La pollution photochimique est une composante clé de la baisse de la visibilité dans l'atmosphère par les particules fines (smog photochimique) comme il est montré sur la figure I.2 [6].

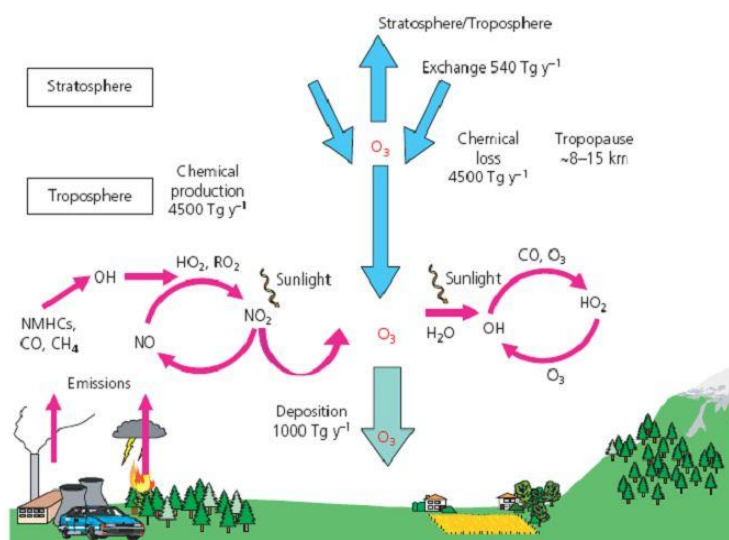


Figure I.2 - Processus chimiques conduisant à la formation d'ozone dans la troposphère [6]

Le principal polluant photochimique est l'ozone, gaz dont la production s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides et oxydantes. Brièvement, l'ozone se forme par combinaison d'une molécule d'oxygène et d'un atome d'oxygène provenant de la photodissociation du dioxyde d'azote NO_2 sous l'effet du rayonnement UV. La destruction de

l'ozone est due à sa réaction avec le monoxyde d'azote (NO) pour reformer le dioxyde d'azote. Ce cycle est appelé cycle de Chapman. En présence de COV, le cycle de Chapman est perturbé. Les radicaux générés par les COV oxydent NO pour former NO₂ et bloquent ainsi la capacité de NO à détruire l'ozone, ce qui a pour conséquence directe l'augmentation de l'ozone dans la troposphère. La production d'ozone s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides et oxydantes (aldéhydes, nitrates organiques, acide citrique, peroxyde d'hydrogène, ...) [7].

L'ozone peut être transporté par les vents et les courants atmosphériques, ce qui affecte les régions éloignées des sources originales et endommage ainsi les écosystèmes forestiers ainsi que les cultures agricoles dans les zones rurales [8, 9]. L'ozone est également un polluant préoccupant parce qu'il est associé à de vastes effets sur la santé, notamment en rapport avec le système respiratoire [10,11].

II.2.b. Effet de serre

Certains COV participent au réchauffement climatique de manière directe en absorbant une partie du rayonnement infrarouge émis à partir de la surface de la terre. Les COV, chimiquement réactifs dans la basse atmosphère, contribuent également indirectement à l'effet de serre, en participant à la production d'ozone photochimique (gaz à effet de serre), et influent sur le contenu de l'atmosphère en radicaux et en particulier par radical hydroxyle OH. Les principaux gaz à effet de serre sont le CO₂, le CH₄, le N₂O (protoxyde d'azote), l'ozone (O₃). Les gaz à effet de serre industriels regroupent les fluorocarbures incluant les CFC (chlorofluorocarbure), les hydrofluorocarbures (HFC), les perfluorocarbures (PFC), et l'hexafluorure de soufre (SF₆). La figure I.3 montre l'évolution des émissions à effet de serre en France depuis 1990 [12].

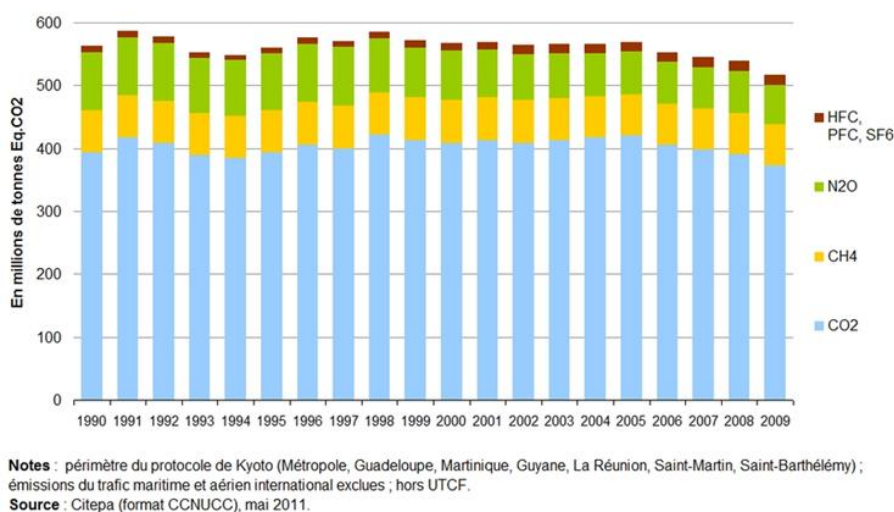


Figure I.3 - Les émissions de gaz à effet de serre en France [12]

III. La réglementation

La réglementation en matière d'émissions de COV dans l'atmosphère intervient à plusieurs niveaux (mondial, communautaire et national). Au niveau européen, le protocole de Göteborg signé en 1999 impose à chaque pays signataire un objectif de réduction des émissions sur une période de dix ans. A travers ce protocole, la France s'est engagée à diminuer de moitié ses émissions de COV entre 1998 à 2010 (de 2 300 à 1 100 kT). La grande majorité des diminutions de rejets est imputable à une diminution des émissions du transport routier. Dans le futur, une baisse des émissions doit être effective dans l'ensemble des secteurs, dont le secteur de l'industrie manufacturière.

Le texte de référence est la directive européenne 1999/13/CE du 11 mars 1999 à la réduction des émissions de COV dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations industrielles. Cette directive fixe des seuils d'émissions canalisées et diffuses pour 20 secteurs d'activités utilisant des solvants (imprimerie, revêtement de surface, imprégnation du bois, nettoyage de surface). Elle doit permettre une réduction de 57% des émissions des sources fixes en France entre 1997 et 2010. Cette directive est également en cours de révision et la France devra alors respecter un nouveau plafond, plus strict, pour 2020.

Suivant la quantité des rejets, les installations sont classées en différentes catégories et des valeurs limites d'émission (VLE) sont fixées suivant la quantité initiale de solvant et la présence ou non d'un dispositif de traitement des effluents. Ces textes législatifs prévoient néanmoins une souplesse quant au respect des valeurs limites d'émission dans le cadre d'un schéma de maîtrise des émissions (SME) de COV pour permettre de se conformer à une valeur limite équivalente fixée sur le flux total de COV émis. Un tel schéma garantit que le flux annuel émit n'excède pas ce qui serait obtenu par un strict respect des VLE. Il est à noter que cette alternative au respect des VLE n'est possible que pour les COV non définis comme très nocifs. Pour le cas particulier des COV cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction, des VLE spécifiques plus strictes sont fixées par la réglementation.

La directive cherche à favoriser un traitement à la source, par la réduction des quantités de solvant utilisées, plutôt qu'un traitement aval. Une telle démarche est généralement plus efficace, et elle est particulièrement favorable lorsqu'elle permet d'éviter l'incinération des solvants et donc l'émission de CO₂.

IV. Les procédés "classiques" de réduction des émissions de COV

Le traitement d'effluents gazeux issus d'installations industriels constitue un enjeu majeur pour les industriels qui doivent satisfaire les normes environnementales de plus en plus strictes quant aux émissions des polluants atmosphériques. Le procédé utilisé doit satisfaire aux exigences des normes anti-pollution mais aussi aux contraintes industrielles telles que le coût d'investissement, la consommation énergétique ou la souplesse d'utilisation.

Les procédés conventionnels ou classiques pour le traitement des COV peuvent être divisés en deux catégories. Le premier, dit "procédé passif", ne nécessite pas d'apport énergétique extérieur alors que pour le second, dit "procédé actif", un apport énergétique extérieur est nécessaire pour la transformation des COV, le plus souvent par oxydation. Le choix du procédé dépend essentiellement de facteurs tels que le type de COV à traiter, le flux ou le volume à traiter, la concentration et la quantité du COV, et l'efficacité de piégeage recherchée.

IV.1. Les techniques passives ou de récupération des COV

Il existe trois techniques pour la récupération des COV fondées sur le principe du piégeage des molécules polluantes au sein d'un support solide en vue d'une valorisation ultérieure:

- l'absorption: transfert des molécules de soluté de la phase vapeur vers la phase liquide par lavage avec un absorbant,
- l'adsorption: fixation des molécules de soluté sur un solide,
- la condensation: séparation des COV d'un flux d'incondensables par changement de phase.

IV.1.a. Absorption

L'absorption, ou lavage de gaz, consiste à transférer un ou plusieurs polluants (soluté) de la phase gazeuse vers la phase liquide (solvant). La vitesse de transfert est proportionnelle, d'une part, à la surface d'échange entre les deux phases et, d'autre part, au potentiel de transfert, qui est la différence entre la pression partielle en soluté dans la phase gazeuse et la pression d'équilibre avec le liquide.

Toute la difficulté réside ensuite dans le choix d'un liquide de lavage adéquat qui permette à la fois une solubilité maximale du polluant tout en étant lui-même peu volatil, non toxique, ininflammable et de faible coût. Pour les COV, l'absorbant étant en général coûteux, on utilise des procédés permettant de le régénérer dans la mesure du possible (figure I.4). Le type des tours d'absorption gaz-liquide, plus communément appelés laveurs de gaz, utilisées (à garnissage, à pulvérisation, à film, venturi) sera fonction d'un grand nombre de critères tels que les débits à traiter, les pertes de charges acceptables, la taille de l'installation, et l'efficacité recherchée.

Le solvant le plus utilisé est sans conteste l'eau. Cependant, d'autres liquides sont de plus en plus mis en œuvre car ils entraînent une meilleure solubilité des COV (solutions aqueuses, solutions organiques, ...). Le mode de contact entre les deux phases peut être de différents types: contre-courant, co-courant ou courants croisés.

L'efficacité d'une telle opération dépend essentiellement de la surface d'échange entre les deux phases, du temps de séjour dans le contacteur et des propriétés physico-chimiques et thermodynamiques du système polluant(s)-solvant.

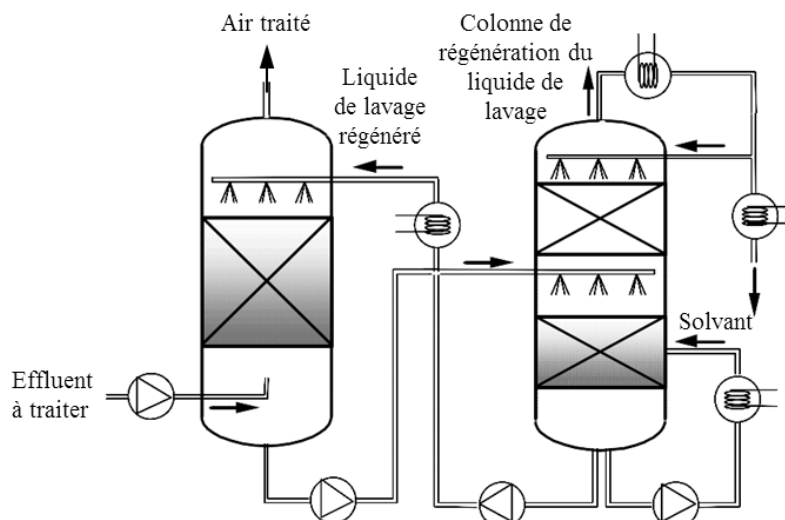


Figure I.4 - Schéma d'un procédé type de lavage de gaz par absorption avec régénération du liquide de lavage.

IV.1.b.Adsorption

L'adsorption est un phénomène de transfert d'une molécule depuis la phase gazeuse ou liquide vers la surface d'un solide. Elle est réversible (l'opération inverse s'appelle la désorption), exothermique et limitée par la saturation de la surface solide. La "capacité à adsorber" d'un solide étant limitée, l'adsorbant doit être renouvelé lorsqu'il parvient à saturation ou régénéré en partie par désorption, dans la plupart des cas par circulation de vapeur d'eau à travers le filtre contenant l'adsorbant (figure I.5).

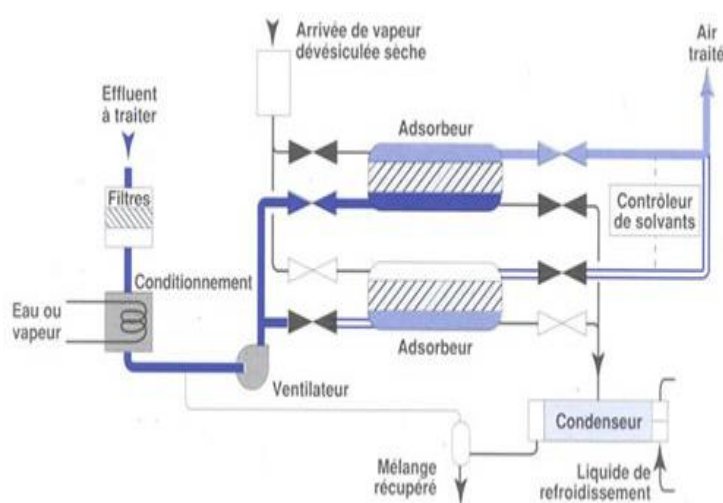


Figure I.5 - Schéma d'un procédé d'adsorption en lit fixe avec deux adsorbeurs [13].

L'adsorption dépend des propriétés chimiques (acidité, affinité pour les composés polaires,...) et physiques (porosité, surface spécifique, ...) de la surface solide, appelé adsorbant, et de la nature de la molécule adsorbée, appelée adsorbat. Les charbons actifs sous forme de granules, de poudre ou de fibres sont actuellement les matériaux adsorbants les plus couramment utilisés et les plus efficace pour le traitement des gaz chargés en COV. Cependant, l'usage des zéolithes, de l'alumine, ou des gels de silice tend à se développer, même si leur prix de revient reste beaucoup plus élevé.

La technique d'adsorption peut conduire à des efficacités de l'ordre de 95 %. Cette technique est applicable dans une très large gamme de débits ($100 - 100\,000\text{ m}^3/\text{h}$) et de concentrations en polluant ($1-50\text{ g/Nm}^3$). En revanche, cette technique présente des inconvénients dont les principaux sont l'empoisonnement de l'adsorbant, la présence éventuelle d'une réaction secondaire entre l'adsorbant et l'adsorbat et la sélectivité de l'adsorbant limitant la composition du mélange gazeux.

IV.1.c. Condensation

La technique de condensation repose sur l'équilibre liquide-vapeur du mélange air / COV. Elle est basée sur la réduction de la température du flux de gaz à un niveau suffisant pour la condensation des composés organiques volatils, permettant donc leur récupération dans la phase liquide. Cette transformation est exothermique et nécessite l'apport de frigories au système. Le traitement par condensation permet de récupérer les composés sans modification de composition. Cette méthode est utilisable pour des débits inférieurs à $2000\text{ Nm}^3/\text{h}$ et pour des effluents fortement concentrés en COV ($> 10\text{ g/m}^3$). Le taux de récupération des COV en condensation cryogénique peut atteindre 99% alors qu'il n'est que de 80 - 90% en condensation mécanique.

Le système n'étant pas sélectif, la condensation s'effectuera de manière multi-étagée où les premiers étages seront en général destinés à éliminer l'eau afin d'obtenir, au dernier étage, un condensat fortement concentré en COV qui sera ensuite récupéré et traité ultérieurement en vue de sa réutilisation. La diminution de température est obtenue par échange de chaleur avec un fluide de refroidissement de manière directe ou indirecte par l'intermédiaire d'un échangeur. Dans le cas d'un contact direct, le fluide de refroidissement utilisé est le plus souvent le condensat du mélange à traiter lui-même, permettant ainsi d'utiliser simultanément la condensation et l'absorption (figure I.6).

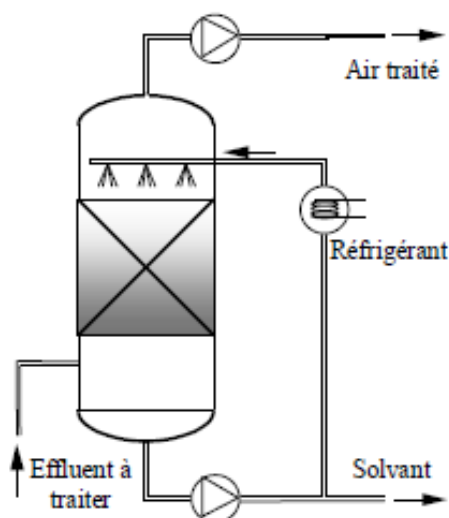


Figure I.6 - Schéma d'un procédé de traitement des COV par condensation à contact direct.

La technique de condensation présente l'inconvénient de la formation d'aérosols qui doivent être éliminés par des filtres. Un autre problème de la condensation apparaît lorsque des solvants sont utilisés : ils deviennent solides à la température ambiante, et peuvent bloquer le condenseur. Ensuite, le réfrigérant doit être utilisé à une température plus élevée, ce qui limite l'efficacité. Dans ce cas, une étape de traitement supplémentaire peut être utilisée [14, 15].

IV.2. Les techniques actives ou destructives des COV

Les procédés les plus utilisés sont des procédés de transformation chimique thermique ou catalytique. Les COV sont transformés par oxydation en composés inorganiques en utilisant l'oxygène de l'air comme oxydant. Selon la composition du COV à détruire, les produits de réaction sont soit uniquement du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O), soit un mélange de CO_2 , H_2O et d'autres produits d'oxydation (NO , HCl , SO_2 , polluants secondaires). Dans ce cas, un traitement en aval est éventuellement à prévoir.

Le procédé de traitement le plus adapté dépend du débit de l'effluent à traiter et de sa charge en COV (concentration).

IV.2.a. L'oxydation thermique

L'oxydation thermique s'opère à des températures supérieures à 700°C et, est adaptée pour des concentrations de COV élevées (5 à 20 g/m^3) garantissant des taux de conversion supérieurs à 95%. L'oxydation se produit dans une "chambre d'oxydation" qui doit, pour obtenir une réaction optimale, respecter la "règle des 3T":

- Température: suffisamment élevée pour permettre la réaction,
- Temps de séjour dans la chambre: généralement compris entre 0,5 et 2 s,
- Turbulence : teneur en oxygène aussi homogène que possible et suffisante (>16%). Mélange en flux turbulent dans la chambre de combustion.

Le choix de la température de traitement est le résultat d'un compromis entre d'une part l'efficacité de la dégradation des COV et l'oxydation de CO en CO₂ et d'autre part, la minimisation de la formation des oxydes d'azote (NO_x), le contrôle de la formation éventuelle de dioxine, et enfin du coût énergétique du procédé. Ce dernier peut être réduit par la récupération de chaleur en utilisant des échangeurs thermiques à contre-courant ou des lits de céramique comme le montre la figure I.7. Aussi, le lavage de l'effluent gazeux peut s'avérer nécessaire dans certains cas afin de contrôler les vapeurs d'acides dans le cas du traitement des COV halogénés [14, 15].

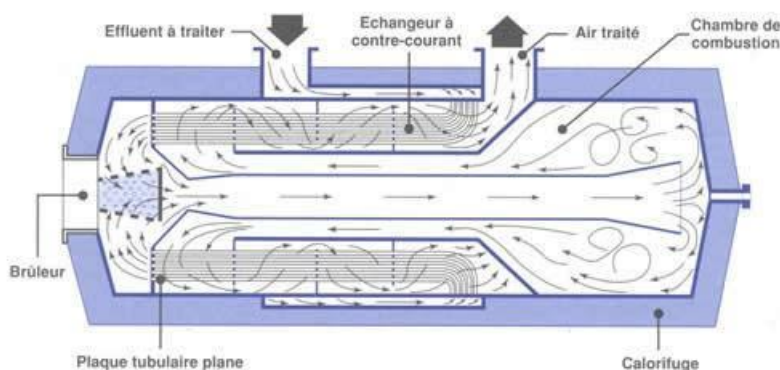


Figure I.7 - Schéma de principe de l'incinérateur thermique de récupération (avec des échangeurs de chaleur à l'intérieur) [13]

IV.2.b.L'oxydation catalytique

L'élimination des COV par oxydation catalytique est un procédé particulièrement attractif pour des concentrations moyennes de polluant (1-10 g/m³). Le principe est identique à l'oxydation thermique si ce n'est que l'énergie d'activation nécessaire du composé est diminuée par l'utilisation d'un catalyseur approprié à base de métaux précieux ou d'oxydes métalliques sous forme de nid d'abeilles ou de billes. La présence d'un catalyseur permet une réduction significative de la température de traitement des COV laquelle se situe dans la gamme 200-600°C (plus élevée pour les COV halogénés) tout en garantissant une dépollution efficace avec des rendement de destruction des COV supérieurs à 90% avec une formation minimale de NO_x, CO, et des aldéhydes.

Le procédé d'oxydation catalytique a lieu sur la surface du catalyseur chauffé. On distingue deux familles d'incinérateurs, qui se différencient par le mode de récupération de l'énergie: les incinérateurs récupératifs et les incinérateurs régénératifs (Figure I.8).

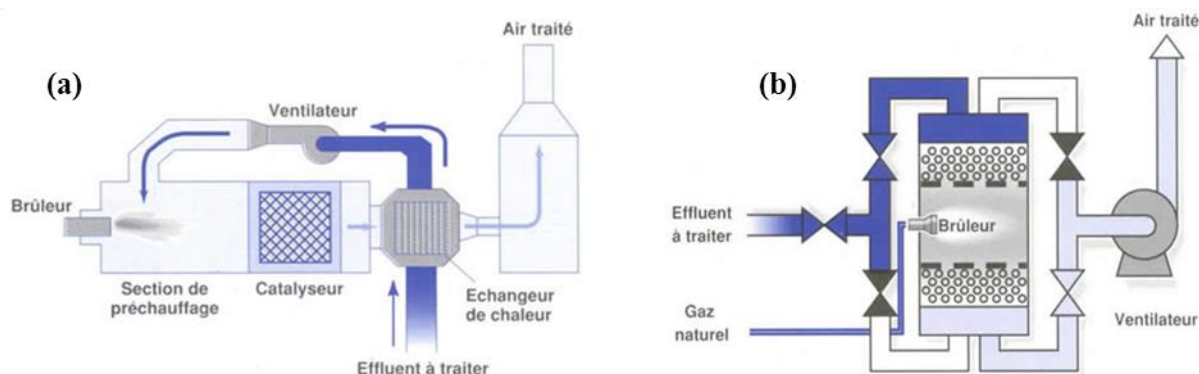


Figure I.8 - Schéma de principe d'un procédé d'oxydation catalytique récupérative (a) et régénérative (b) [13].

Les limites des procédés (catalytiques, photo-catalytiques, thermo-catalytiques) se situent dans le risque d'empoisonnement et de désactivation du catalyseur par les sous-produits d'oxydation. Même si dans certains cas la durée de vie du catalyseur peut être prolongée par des techniques de régénération énergétiquement onéreuses, dans d'autres cas l'empoisonnement devient irréversible. Dans le cas des métaux précieux, le recyclage est plus fréquent que la régénération. Un autre inconvénient de l'oxydation catalytique est sa sensibilité à la nature des COV. Dans ce cas, plusieurs catalyseurs de formulations et de fenêtres de températures de fonctionnement différentes peuvent être nécessaires pour une oxydation efficace d'un effluent gazeux contenant un mélange de plusieurs COV. Comme dans le cas de l'oxydation thermique, le traitement des COV halogénés conduit à la formation de vapeur d'acide qui peut être éliminé par lavage [14, 15].

Il existe différents mécanismes qui peuvent être impliqués dans le procédé d'oxydation catalytique des COV. Parmi ces mécanismes nous citerons :

- l'adsorption chimique (ou chimisorption)
- le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur.
- le mécanisme de type Eley-Rideal, entre une espèce adsorbée et une espèce non-adsorbée.
- la désorption des molécules formées au cours de la réaction.

L'adsorption chimique (ou chimisorption) correspond à la formation d'une liaison covalente entre la molécule et le catalyseur. La molécule devient alors plus réactive, et la transformation chimique est accélérée.

Le mécanisme de type Eley-Rideal (ER) met en jeu un atome de la phase gaz qui vient interagir avec un atome initialement adsorbé sur la surface [16-18]. Ces deux atomes se lient chimiquement et la molécule formée désorbe ensuite dans la phase gaz (le complexe surface et les deux atomes présente une durée de vie très brève, de l'ordre d'une vibration moléculaire).

Contrairement aux procédés d'adsorption, ce processus n'est pas toujours exothermique. Cette exothermicité dépend des énergies mises en jeu dans la liaison atome/surface et dans la liaison atome/atome qui dépendent du système étudié.

Le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood (LH) fait intervenir deux atomes préalablement adsorbés sur la surface [Langmuir 1922]. Ces deux atomes, en équilibre thermique avec la surface, peuvent diffuser et se recombiner. Comme précédemment, la molécule formée va désorber rapidement dans la phase gaz [19-22]. Cette réaction a lieu seulement si l'un des deux atomes possède suffisamment d'énergie pour franchir les barrières à la diffusion et migrer vers le site du second atome. Ce type de mécanisme est généralement activé dû à la présence de ces barrières à la diffusion et souvent endothermique puisque il nécessite la rupture de deux liaisons atome/surface (très énergétiques dans le cas de surface métallique) pour former une liaison diatomique.

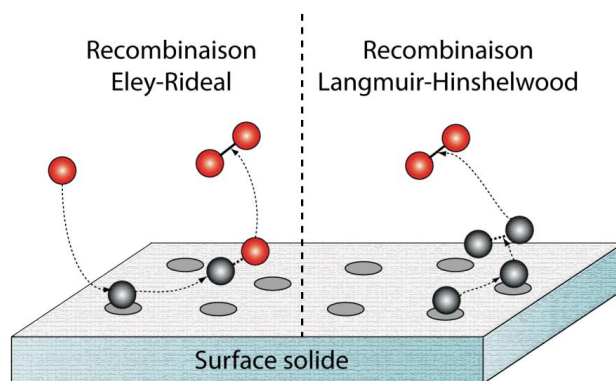
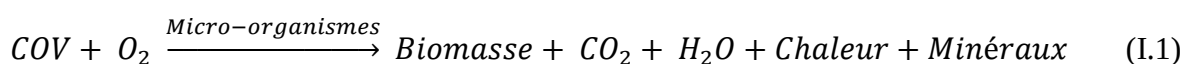


Figure I.9 - Principe schématique des processus de recombinaison de type Eley-Rideal et Langmuir-Hinshelwood

IV.2.c. Le traitement biologique

Le traitement biologique des COV consiste à mettre en contact l'effluent gazeux pollué avec des micro-organismes en suspension dans un liquide ou déposés sur un solide régulièrement arrosé. Les micro-organismes vont utiliser les composés organiques volatils comme substrat et les dégrader en une biomasse composée d'eau et de produits minéraux, de CO_2 et éventuellement de sous-produits d'oxydation (dans le cas d'une oxydation incomplète) selon la réaction présentée ci-dessous:



Cette technique n'est applicable que si les COV étudiés sont solubles dans l'eau, biodégradables et en faible concentration.

Cette méthode peut s'avérer très efficace (rendement de dégradation supérieur à 90%) toutefois, sa fragilité et difficulté et mise en place restent des freins majeurs à l'utilisation de ce procédé. La filtration biologique est un processus à basse température (20-40°C) et implique des coûts d'exploitation relativement faibles. Pour une filtration biologique réussie, la

conception de la filtration biologique doit assurer un environnement approprié pour les micro-organismes, y compris un contrôle assez strict de la température, de l'humidité, du pH, de l'alimentation en oxygène, de l'absence de matériaux toxiques, et de l'apport de nutriments inorganiques pour les micro-organismes [14,15]. Il existe trois types de procédés selon la mobilité ou non de la phase aqueuse et/ou de la biomasse (Figure I.10).



Figure I.10 - Traitement biologique de COV [13]

V. La technologie plasma et plasma-catalyseur pour l'élimination des COV

En réponse aux réglementations en matière de rejets atmosphériques de plus en plus contraignantes, scientifiques et industriels se sont mobilisés pour trouver des solutions alternatives aux procédés classiques de traitement des effluents gazeux. La technologie des plasmas non-thermiques semble être une solution attractive par sa réactivité chimique à basse température grâce à l'utilisation sélective de l'énergie pour générer des électrons très énergétiques (1-10 eV ; 1 eV=11 604 K) utiles pour la production d'espèces chimiquement actives (radicaux, ions, espèces excitées ...). D'un point de vue chimique, les cinétiques de réaction de ces espèces réactives associées à des températures dans la gamme 10^3 - 10^5 K peuvent être atteintes alors que la température du gaz reste proche de la température ambiante. En présence d'oxygène et/ou vapeur d'eau, des espèces avec un pouvoir oxydant élevée (radicaux oxygène et hydroxyle, ozone ...) sont formées.

Différents types de plasmas à pression atmosphérique sont utilisés selon les applications recherchées. Ces plasmas peuvent être produits par des décharges électriques (décharge couronne, décharge à barrière diélectrique (DBD) ou décharge silencieuse, décharge pré-ionisée, décharge continue) ou par des faisceaux d'électrons. Parmi ces techniques, les décharges couronnes et les DBD sont les plus utilisées.

Bien souvent le plasma seul n'est pas apte à détruire la molécule polluante mais la transforme en une autre espèce qui peut être tout aussi indésirable. Dans ce cas, l'association de plusieurs techniques s'avère nécessaire. L'utilisation simultanée d'une décharge électrique et de la catalyse hétérogène semble à l'heure actuelle une voie très prometteuse. De cette façon, la grande efficacité de l'activation non thermique fournie par plasma combinée à la forte sélectivité offerte par catalyse peut conduire à un effet de synergie [14, 23]. Il est évident que tous les plasmas utilisés doivent pouvoir fonctionner à la pression atmosphérique si on désire traiter des effluents gazeux industriels.

L'association plasma-catalyseur est à l'étude depuis une quinzaine d'années aussi bien pour la réduction des oxydes d'azote (NO_x) que pour l'oxydation des COV. Les résultats publiés dans la littérature ont montrés que cette technologie permet une grande efficacité de traitement de plusieurs types de molécules avec une dépense énergétique minimale.

V.1. Définitions - Généralités sur les plasmas

Un plasma désigne un état physique de la matière qui vient compléter les trois états classiques: l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. Ce milieu, quoique naturellement peu présent dans notre environnement direct, représente 99% de la matière dans l'Univers. Un plasma est un gaz ionisé obtenu en fournissant de l'énergie à la matière par adjonction d'un champ électrique ou magnétique, ou sous forme de chaleur. Bien qu'électriquement neutre d'un point de vue macroscopique, il comprend non seulement des atomes ou des molécules neutres, mais aussi des espèces excitées, des ions et des électrons. Le terme "plasma" a été introduit en 1928 par le physicien américain Irving Langmuir pour désigner, dans les tubes à décharges, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé.

Il existe de nombreux types de plasmas que l'on différencie selon différents critères. Parmi ces critères nous trouvons la densité électronique n_e et la température électronique T_e (ou énergie kT_e) ou la longueur de Debye λ_D . Cette dernière grandeur représente la limite de neutralité électrique du plasma: si λ_D est inférieur aux dimensions du plasma, celui-ci sera globalement neutre. λ_D est défini par la relation suivante :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}} \quad (I.2)$$

avec : ϵ_0 (permittivité du vide) = $8,84 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

k (constante de Boltzmann) = $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$

L'état thermodynamique des plasmas permet de les classer selon leur température et leur densité électroniques dans l'une des deux grandes familles de plasma qui sont, les plasmas dits "froids" et les plasmas dits "chauds".

- Les plasmas thermiques ou "chauds" sont des plasmas à l'équilibre thermodynamique. Les arcs électriques, les éclairs ainsi que le soleil sont quelques exemples de plasmas thermiques. Ces plasmas, dont la puissance varie de quelques kilowatts à quelques mégawatts, nécessitent la mise en jeu de courants importants et peuvent être générés de la pression atmosphérique jusqu'à plusieurs centaines de bar.
- Les plasmas non-thermiques ou "froids" sont des plasmas hors-équilibre thermodynamique. Les plus utilisés sont les plasmas créés par des décharges électriques. Ce sont des gaz partiellement ionisés dans lesquelles les neutres et les ions sont à faible température alors que la température des électrons peut atteindre 10^4 - 10^5 K . Les électrons très énergétiques sont à l'origine de la formation d'ions et

de radicaux très réactifs chimiquement dans les plasmas froids à pression atmosphérique.

La figure I.11 récapitule les différents types de plasmas selon les trois critères : kT_e , n_e et λ_D .

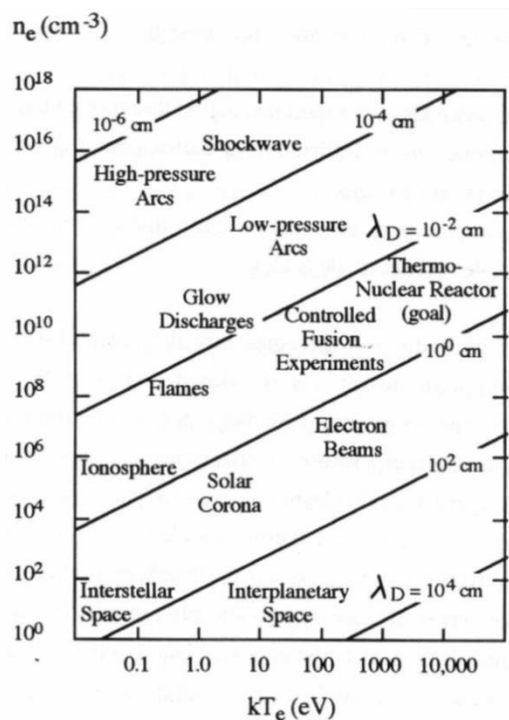


Figure I.11 - Classification des plasmas selon l'énergie électronique kT_e , la densité électronique n_e et la longueur de Debye λ_D [24].

Pour le traitement des effluents gazeux, la majorité des procédés utilisent des plasmas non-thermiques. Cette technologie offre l'avantage de la facilité de mise en œuvre des réacteurs, des faibles coûts d'installation et de maintenance, et de la possibilité de couplage avec d'autres procédés (catalyse, par exemple).

V.2. Décharges électriques à la pression atmosphérique

Les plasmas non-thermiques à pression atmosphérique peuvent être générés par les différentes technologies : faisceau d'électrons, rayonnement micro-onde ou une décharge électrique. La décharge électrique est intéressée dans cette étude.

Les décharges couronnes (corona) et les décharges à barrière diélectriques (DBD) sont deux principales technologies qui ont générées par la décharge électrique.

V.2.a. Décharges couronnes

Les décharges couronnes ou "corona" sont réalisées à l'aide de deux électrodes fortement dissymétrique. Du fait de cette dissymétrie, le champ électrique produit dans l'espace inter-électrodes est fortement inhomogène et les processus d'ionisation sont initiés dans la

région où le champ électrique est le plus intense correspondant au voisinage de l'électrode à fort rayon de courbure où naissent et se développent les avalanches électroniques. Les configurations de réacteurs couramment utilisées dans les expériences sont représentées sur la figure I.12. Le réacteur se compose d'une anode (fil, pointe, cylindre) et d'une cathode (plane ou cylindrique). L'appellation de décharge couronne vient du halo lumineux en forme de couronne qui apparaît autour de l'électrode à forte courbure lors de l'initiation de la décharge. La haute-tension appliquée à l'électrode à forte courbure est soit positive soit négative.



Figure I.12 - Systèmes d'électrodes couramment utilisés pour la production de décharges couronnes

Les décharges couronnes ont pour avantage d'être faciles à produire dans de bonnes conditions de stabilité et de reproductibilité. Suivant les applications envisagées, la haute tension, qui est généralement appliquée à l'électrode active, peut être pulsée, alternative ou continue de polarité positive ou négative. Les tensions de travail habituellement utilisées varient de quelques kilovolts à une centaine de kilovolts environ tandis que les puissances ne dépassent que rarement quelques kilowatts.

La difficulté principalement rencontrée avec ce type de décharge est la transition à l'arc électrique. Cette transition s'accompagne d'une forte augmentation du courant circulant dans la décharge et d'une hausse de la température du gaz. Le plasma généré est par conséquent proche de l'équilibre thermodynamique et la puissance injectée dans le gaz est majoritairement dissipée par effet joule. Dans la plupart des applications utilisant des décharges couronnes, on cherche à éviter le passage à l'arc pour ne pas détériorer les électrodes et pour optimiser les processus de formation d'espèces actives en fonction de l'énergie injectée. Plusieurs méthodes sont utilisées pour limiter le courant [25]:

- travailler en régime impulsif: la tension appliquée aux électrodes se présente sous la forme d'une impulsion ultra-courte inférieure au temps d'établissement d'un d'arc. La durée des impulsions doit être inférieure à la centaine de nanosecondes à la pression atmosphérique,
- Agir au niveau du circuit d'alimentation en insérant des résistances, capacités ou inductances pour limiter la quantité de charge ou pour contrôler la vitesse de variation de la tension et du courant,
- Pré-ioniser le gaz avant la décharge,
- Disposer une barrière diélectrique sur l'une au moins des deux électrodes.

V.2.b. Décharge à barrière diélectrique

Les décharges à barrière diélectrique (DBD), ou décharges silencieuses, se caractérisent par la présence d'un matériau diélectrique en contact avec la décharge. Le diélectrique peut être situé dans l'espace inter-électrode ou sur au moins l'une des électrodes. L'accumulation de charges à la surface de cette barrière diélectrique entraîne une chute de potentiel entre les deux électrodes et évite le passage à l'arc. L'utilisation d'une alimentation alternative est alors indispensable pour éviter que l'accumulation excessive des charges électriques à la surface du diélectrique ne neutralise la décharge. De très nombreuses géométries de DBD ont donc été imaginées pour répondre aux différentes applications. Les deux électrodes peuvent être planes (géométrie "plan-plan") comme le montre la figure I.13 ou présenter une configuration dissymétrique comme pour les décharges couronnes présentées précédemment (pointe/plan, multi-pointes/plan, fil/cylindre, coaxiale, etc...)

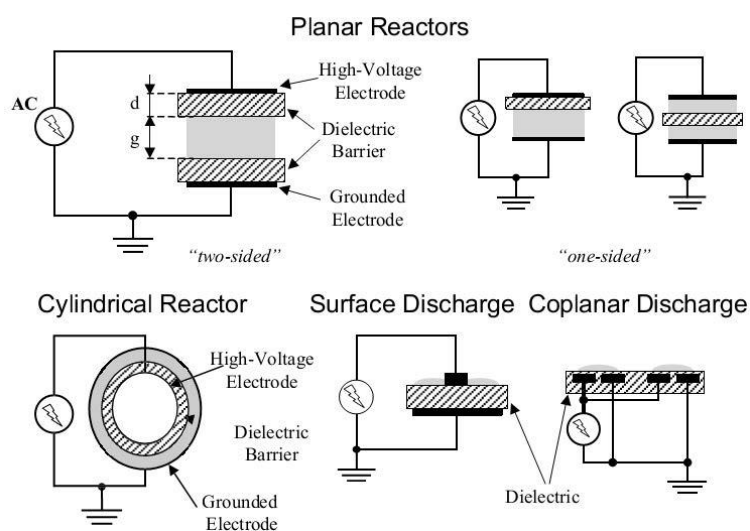


Figure I.13 - Exemples de configurations de décharges à barrière diélectrique [26].

Dans l'air à pression atmosphérique avec une distance inter-électrodes de quelques millimètres, le plasma est constitué d'une succession de filaments très fins (environ 100 μm de diamètre) qui traverse l'espace inter-électrode sur des temps très courts (quelques dizaines de nanosecondes).

La production d'ozone est la plus ancienne des applications des DBD et aujourd'hui elles sont utilisées aussi bien dans le traitement de surface, la génération de rayonnement ultra-violet dans les lampes excimères que dans le traitement d'effluents gazeux. Au regard de leurs propriétés intrinsèques et la grande souplesse de mise en œuvre, les réacteurs DBD sont bien adaptés aussi bien au traitement de faibles débits qu'au traitement des flux de gaz de quantité industrielle. Un autre avantage réside dans la possibilité de fonctionner à la pression atmosphérique ce qui permet de s'affranchir de systèmes de pompage.

V.3. Description des décharges filamenteuses

V.3.a. Théorie du mécanisme de Townsend

A la fin du XIX^e siècle, F. Paschen a établi une loi empirique portant son nom (Loi de Paschen) qui lie pour un gaz donné, la tension disruptive (tension à partir de laquelle une décharge est observée) à la valeur du produit de la pression du gaz et la distance inter-électrode (Figure I.14).

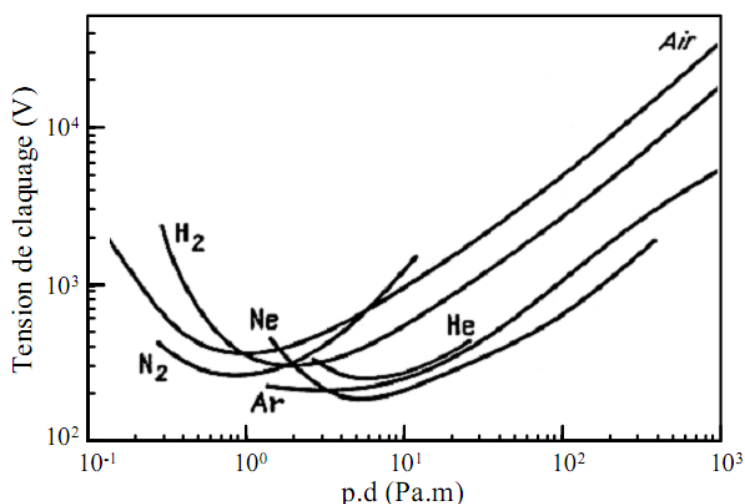


Figure I.14 - Courbes de Paschen pour différents gaz [27]

Afin de comprendre les mécanismes des décharges filamenteuses (forte valeur du produit $p.d$), il est indispensable de faire un bref rappel des notions de base de physique des décharges continues basse pression (faible valeur du produit $p.d$). Les premiers travaux sur les mécanismes d'initiation de ce type de décharge sont dus à J.S. Townsend. Ces travaux se sont focalisés sur l'étude des décharges obtenues entre deux électrodes planes soumises à une tension continue dans une enceinte à une pression de l'ordre de la centaine de Pascal. Il a établi les caractéristiques tension-courant (V-I) des différents régimes de décharges observés. Ceux-ci sont illustrés dans la figure I.15.

- Dans la zone A à B: les espèces chargées présentes naturellement dans l'espace inter-électrode sont collectées par les électrodes créant un courant extrêmement faible. Ces espèces sont produites par l'impact de rayons UV, cosmiques ou de particules issues de la désintégration naturelle spontanée (photons γ).
- Dans la zone de B à C: tous les ions et les électrons présents naturellement dans l'espace inter-électrode sont collectés aux bornes des électrodes. Une très faible élévation de la tension appliquée fait augmenter brusquement le courant jusqu'à la saturation (toutes les charges sont collectées). Dans cette région, les électrons n'ont pas assez d'énergie pour créer de nouveaux processus d'ionisation.

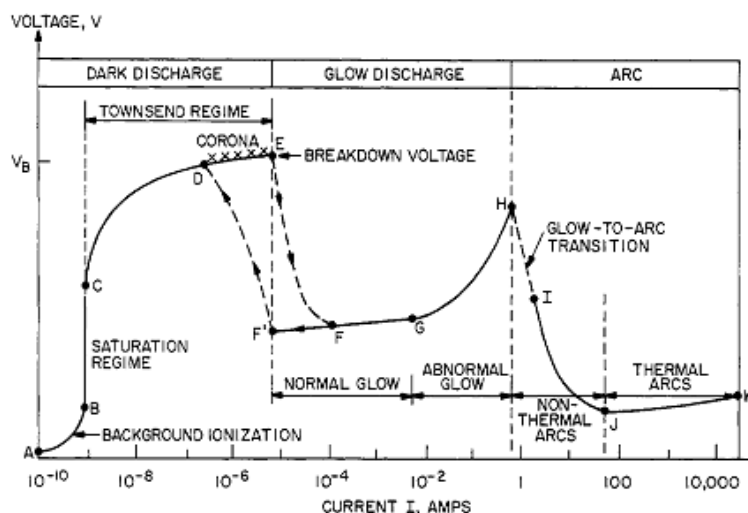


Figure I.15 - Caractéristiques courant-tension des décharges à courant continu et régimes associés [28].

- Dans la zone de C à E: c'est le régime de Townsend. Les électrons acquièrent suffisamment d'énergie à partir du champ électrique entre les deux électrodes pour créer des mécanismes d'ionisation. Le courant augmente alors à peu près exponentiellement avec la tension pour diverger vers une valeur limite de tension qui correspond à la tension de disruption (ou de claquage). Dans cette zone, la décharge n'est pas autonome et nécessite une source d'ionisation extérieure (ionisation naturelle). Si cette source est supprimée, la décharge s'éteint. La zone de A à E est appelée décharge sombre car la décharge est invisible à l'œil (sauf pour les décharges couronnes et les étincelles).
- Dans la zone de E à F: la tension diminue et la décharge devient lumineuse (glow discharge) et autonome (indépendante des mécanismes d'ionisation naturelle). Le claquage induit une augmentation importante du courant qui n'est plus limité que par le circuit extérieur. On note la présence d'un phénomène d'hystérésis.
- Dans la zone de F (ou F') à G: Le courant augmente indépendamment de la tension car la décharge n'occupe pas toute la section de la cathode. La densité de courant reste constante alors que le courant augmente jusqu'à ce que la décharge occupe toute la surface de la cathode.
- Dans la zone de G à H: la décharge occupe toute la surface de l'électrode et le courant ne peut augmenter que par l'accroissement de la tension afin d'avoir une ionisation plus forte. C'est la décharge luminescente anormale.
- Dans la zone de H à J: la cathode s'échauffe à cause de la densité de courant qui est élevée, entraînant des émissions thermoélectriques de celle-ci. Le régime de fonctionnement change car avant l'émission des électrons se faisait par l'impact d'ions positifs sur la cathode. Maintenant, l'émission d'électron est gouvernée par

les émissions thermoélectriques et comme il n'est plus nécessaire d'accélérer les ions, la tension chute. C'est le régime d'arc hors équilibre thermodynamique local.

- Dans la zone de J à K: Le courant est suffisamment élevé pour assurer l'équilibre thermodynamique local. C'est le régime d'arc. La température des gaz devient très importante.

Limite du mécanisme de Townsend

Le modèle de Townsend présente cependant des limites lorsqu'on cherche à l'appliquer à de plus fortes valeurs du produit $p.d$ (>200 Torr.cm). A partir des années 40, les travaux menés par Loeb et Meek (USA) et par Raether (Allemagne) mettent en évidence des divergences entre la théorie et les résultats expérimentaux, notamment à la pression atmosphérique :

- Pour des valeurs de produit $p.d$ comprises entre 50 et 300 torr cm la tension disruptive ne dépend pas du matériau des électrodes (pour un même gaz). Par conséquent, l'émission d'électrons par bombardement d'ions positifs qui dépend du matériau utilisé (second coefficient de Townsend γ) n'est pas un mécanisme essentiel dans ce type de décharge.
- La durée des impulsions de courant pour ce type de décharge qui est de l'ordre de 100 ns est jusqu'à 100 fois plus faible que celle que prévoit la théorie de Townsend où la durée des impulsions de courant devrait être du même ordre de grandeur que le temps de dérive des ions entre les électrodes, soit quelques microsecondes.
- Le mécanisme de Townsend ne permet pas d'expliquer l'observation d'une couronne lumineuse à proximité de l'électrode à faible rayon de courbure.
- La présence des micro-décharges qui sont responsable de la forte inhomogénéité de ce type de décharge ainsi que les phénomènes de ramification ne peuvent pas être expliqués par le mécanisme de Townsend.

Par conséquent, Loeb et Meek font l'hypothèse que d'autres processus physiques sont à l'œuvre dans les décharges dans les gaz pour des valeurs de $p.d$ élevées [29]. Un nouveau modèle est proposé, permettant d'expliquer les observations précédentes par la formation d'électrons secondaires au sein du gaz et la constitution d'une charge d'espace importante : la théorie des streamers.

V.3.b. Théorie du mécanisme de formation des streamers

Loeb et Raether ont observé dans les décharges couronnes des filaments se propageant dans les zones où le champ électrique et le taux d'ionisation sont trop faibles pour pouvoir expliquer leurs existences. Ainsi pour eux, le seul moyen d'expliquer ce fait était qu'un autre champ électrique était généré par une charge d'espace importante. Leurs travaux expérimentaux ont permis de mettre en évidence deux types de mécanismes pour expliquer la

formation des décharges à haute pression : les avalanches électroniques qui sont responsables de l'initiation de la décharge et les ondes d'ionisation ou streamers qui permettent la propagation de la décharge.

Initiation par les avalanches électroniques:

Les avalanches électroniques ont déjà été mises en évidence par Townsend dans les décharges basse pression. Les électrons germes, naturellement présents dans l'espace inter-électrode, sont accélérés par le champ électrique appliqué. Ils acquièrent de l'énergie cinétique et collisionnent pour provoquer l'excitation, la dissociation ou l'ionisation de la molécule. L'ionisation va permettre la formation d'un nouvel électron dans l'espace inter-électrode qui à son tour va être accéléré et impacter de nouvelles molécules provoquant une augmentation exponentielle de la densité d'électrons et d'ion positifs. Si le champ électrique est suffisant, le nombre d'électrons N créé à partir d'un seul électron initial est donné par:

$$N = e^{(\alpha-\eta)x} \quad (I.3)$$

où α le premier coefficient d'ionisation, η le taux d'attachement de Townsend (important dans l'air du fait de l'électronégativité de O_2) et x la distance à la cathode.

Les électrons étant plus mobiles que les ions (leur masse est 1 000 fois plus faible que celles des molécules du gaz), l'avalanche est constituée d'un nuage dense d'électrons suivi d'une traînée d'ions (Figure I.16). Cette séparation forme un dipôle qui va créer un champ électrique inverse au champ extérieur.

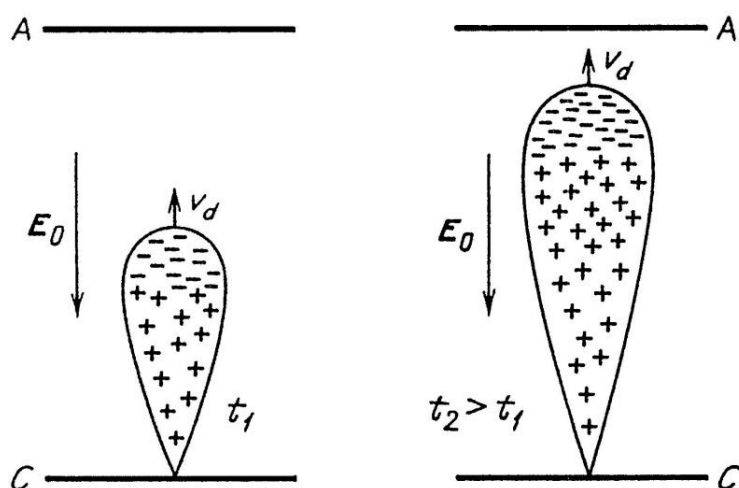


Figure I.16 - Forme et distribution des charges d'une avalanche électronique à deux instants consécutifs. Les flèches représentent la direction du champ extérieur E et V_d représente la vitesse de déplacement de la tête d'avalanche (A=anode, C=cathode) [27]

L'initiation et le développement d'une avalanche constituent toujours l'initiation et le développement du mécanisme de la formation d'une décharge filamentaire. Cependant, l'avalanche n'est pas considérée comme un plasma car il n'y a pas de neutralité [25].

Propagation d'un streamer et critère de Meek :

Pour qu'une avalanche primaire se transforme en streamer, il faut que celle-ci ait généré au moins 10^8 électrons. Dans ce cas, le champ induit créé par la charge d'espace à l'intérieur de l'avalanche va être équivalent au champ électrique extérieur : c'est le critère de Meek [30]. Dans ce cas, la décharge n'est pas gouvernée par le champ électrique extérieur mais par son propre champ de charge d'espace. Dès que l'avalanche atteint le critère de Meek, il va y avoir création d'un streamer. Un streamer est une onde d'ionisation.

Si la distance inter-électrode n'est pas trop importante ainsi que le champ extérieur (par rapport à la tension de disruption), la transformation avalanche-streamer se produit lorsque celle-ci aura atteint l'anode (ou le diélectrique). Dans ce cas, le streamer s'initie à la surface de l'anode et se propage vers la cathode. On parle de streamer positif ou de streamer cathodique. Si l'avalanche atteint le critère de Meek suffisamment proche de la cathode alors le streamer va se développer en direction de l'anode. Dans ce cas, on parle de streamer négatif ou de streamer anodique. Enfin, si le critère de Meek est atteint avant que l'avalanche n'ait traversé l'espace inter-électrode alors l'avalanche va se transformer en streamer qui va se développer vers les deux électrodes (streamer positif et négatif).

Le streamer positif : Un streamer positif va se propager de l'anode à la cathode, soit dans le sens contraire de la direction de dérive des électrons. Cela pose un problème d'interprétation dans le sens où les électrons nécessaires à l'entretien de l'ionisation ne peuvent provenir de la décharge. L'hypothèse la plus communément admise pour expliquer ce type de streamer est que l'apport d'électrons dans le streamer est dû à des phénomènes de photo-ionisation. Cela va créer des électrons issus d'une avalanche secondaire qui vont dériver vers la charge d'espace positive du streamer. Au sein de l'avalanche primaire (proche de l'anode), il va y avoir une production de photons suffisamment énergiques pour créer des avalanches secondaires proches de celle-ci. Les électrons issus des avalanches secondaires vont se diriger vers le streamer afin de former un plasma quasi neutre et participer à l'émission de nouveaux photons qui vont à leur tour créer de nouvelles avalanches secondaires et ainsi de suite comme illustré dans la figure I.17. La tête positive du streamer va se propager de proche en proche jusqu'à atteindre la cathode.

Cependant cette hypothèse pose des problèmes dans le cas de gaz purs. Comment un photon issu des états excités d'une molécule/atome de gaz pourrait avoir suffisamment d'énergie pour ioniser ces mêmes molécules/atomes ? L'une des hypothèses avancées est la présence d'impuretés dont la seule ionisation est inférieure à celui du gaz majoritaire.

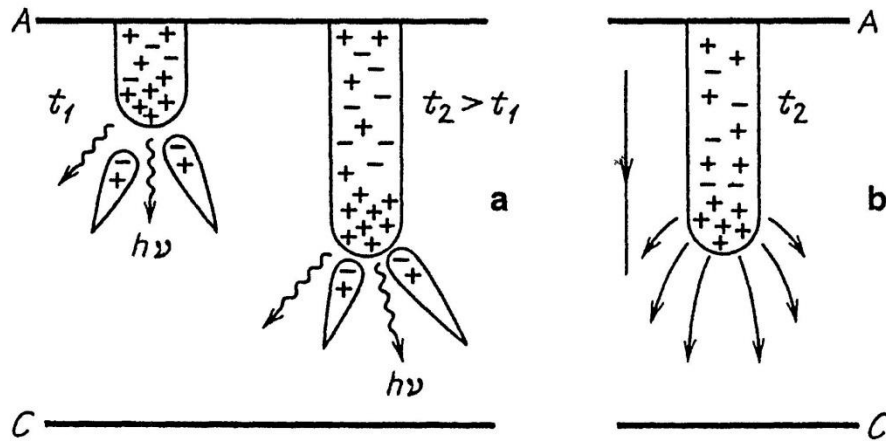


Figure I.17 - Mécanismes de propagation d'un streamer positif [27].

Le streamer négatif : Un streamer négatif va se propager de la cathode vers l'anode. Contrairement au streamer positif, les électrons se déplacent dans le même sens que l'onde d'ionisation. Comme la tête de ces streamers est composée d'électrons, leur vitesse de propagation sera plus élevée que celle des streamers positifs. En effet, la tête sera soumise au champ extérieur ainsi qu'au champ induit créé par la charge d'espace du streamer [30]. De plus, des avalanches secondaires peuvent être produites par photo-ionisation en aval de la tête comme dans le cas des streamers positifs (Figure I.18). Cependant ce dernier mécanisme n'est pas indispensable aux mécanismes de propagation du streamer négatif.

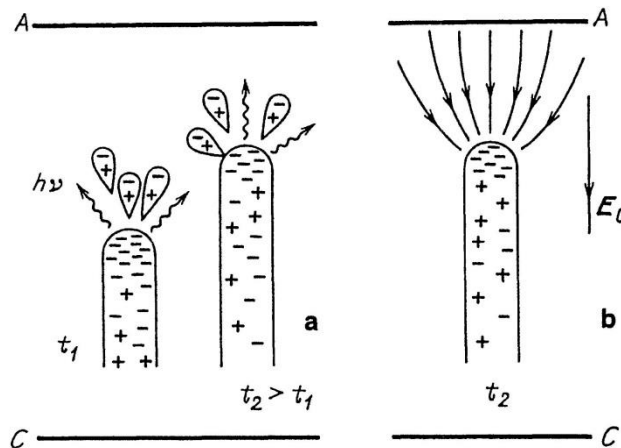


Figure I.18- Mécanismes de propagation d'un streamer négatif [27]

V.3.c. Streamers et micro-décharges

Il est important de clarifier les termes streamer et micro-décharge. Si une avalanche primaire atteint le critère de Meek, celle-ci va se transformer en une onde d'ionisation qui est aussi appelée streamer. Ce streamer va se développer dans l'espace inter-électrode de la DBD jusqu'à ce qu'il atteigne les deux électrodes. Une fois le pont créé entre les deux électrodes, il n'y a plus de streamer car il n'y a plus de propagation. Il se forme alors un canal conducteur faiblement ionisé. Un courant d'électrons traverse ce canal jusqu'à ce que le champ électrique

local induit par l'accumulation de charge sur le diélectrique l'écrante suffisamment pour que le canal conducteur disparaisse. L'ensemble des processus (ionisation, excitation, recombinaison...), se passant dans l'espace inter-électrode de l'avalanche jusqu'à l'extinction du canal conducteur, forme ce qu'on appelle une micro-décharge dont les ordres de grandeur de ses caractéristiques sont présents dans le tableau I.2. Ainsi une micro-décharge se compose d'un streamer mais un streamer n'est pas une micro-décharge [28, 29].

Paramètre	Valeur
Durée de vie (ns)	1-40
Durée d'une avalanche primaire (ns)	10
Durée d'un streamer positif (ns)	1
Durée du canal conducteur (ns)	30
Rayon (μm)	50-100
Énergie des électrons (eV)	1-10
Densité électronique (cm^{-3})	10^{14} - 10^{15}
Charge totale transportée (nC)	0.1-1
Pic de courant (A)	0.1
Densité de courant (kA cm^{-2})	0.1-1
Champ électrique réduit (Td) ($1 \text{ Td} = 10^{-23} \text{ V.m}^2$)	1-1000
Échauffement du gaz ($^{\circ}\text{C}$)	10

Tableau I.2 - Ordres de grandeur des caractéristiques d'une micro-décharge [31]

V.4. Réactivité chimiques des micro-décharges

Les applications environnementales utilisant les décharges électriques dans les gaz reposent sur la destruction des composés polluants par des réactions chimiques avec les espèces hautement réactives produites dans le plasma (atomes, radicaux, espèces excitées). Les espèces réactives produites au sein d'un réacteur DBD sont issues de nombreuses réactions générées au cours de la création et de la propagation des micro-décharges (processus primaires) et lors de la post-décharge (processus secondaires). Ces différents processus interviennent à des échelles de temps très différentes comme l'illustre la figure I.19.

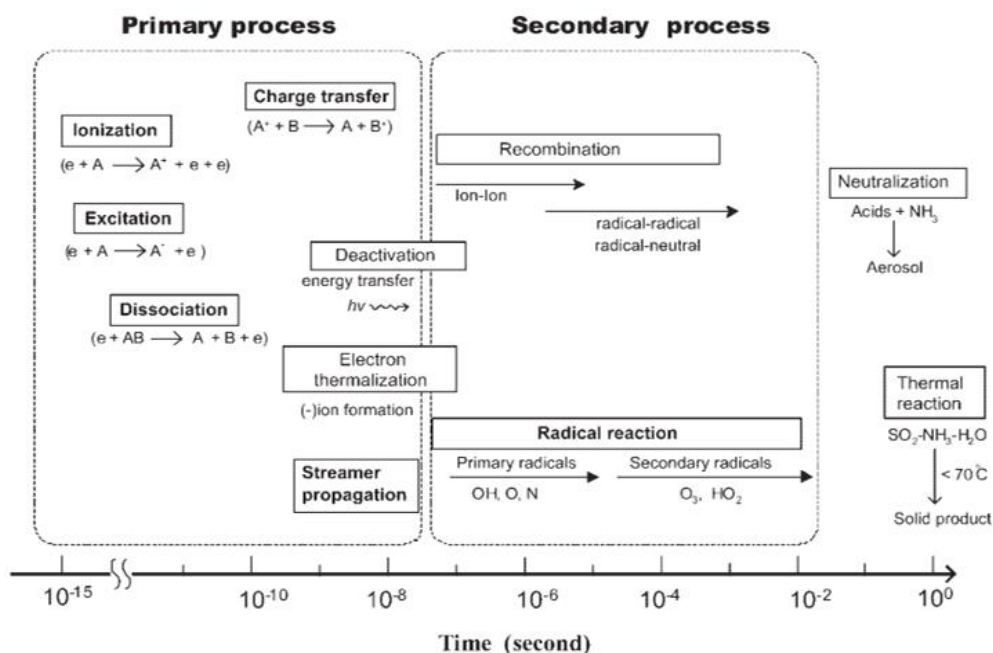


Figure I.19 - Principaux processus réactionnels dans un réacteur DBD [32]

V.4.a. Processus primaires : Impacts électroniques

Le rendement de création d'espèces réactives dans une décharge est fonction de l'énergie moyenne des électrons, elle-même fonction du champ électrique réduit E/N où est le champ électrique et N la densité de molécules de gaz. L'énergie électrique de la décharge est transférée aux électrons puis aux molécules du gaz par des collisions électroniques de type élastiques et inélastiques. Les collisions élastiques consistent en un transfert de la quantité de mouvements qui se traduit par une élévation de la température des espèces gazeuses. Les collisions inélastiques se traduisent par une modification de la distribution de l'énergie interne de l'espèce impactée et peut conduire à son ionisation, sa dissociation ou à son excitation. Les principaux types de collisions élastiques et inélastiques ayant lieu au sein d'une micro-décharge sont représentés dans le tableau I.3.

Excitation	$A + e \rightarrow A^* + e^-$
	$A + B^* \rightarrow A^* + B$
	$A + h\nu \rightarrow A^*$
Ionisation	$A + e \rightarrow A^+ + 2e^-$
	$A + e \rightarrow A^-$
	$A_2 + e \rightarrow A + A^-$
	$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e^-$
	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$
Dissociation	$A_2 + e \rightarrow A + A + e^-$
	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A$
Transfert de charge	$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$
Désexcitation radiative	$A^* \rightarrow A + h\nu$

Tableau I.3 - Principaux types de collisions élastiques et inélastiques au sein d'une micro-décharge.

Les processus primaires survenus dans les plasmas d'air font intervenir les électrons et les molécules d'oxygène et d'azote. Ils sont considérés dans le tableau suivant :

Réaction	Taux de réaction k [cm ³ .s ⁻¹]	Type de processus élémentaire
$e + N_2 \rightarrow e + N(^4S) + N(^4S, ^2D, ^2P)$	9×10^{-11}	Dissociation
$e + N_2 \rightarrow 2e + N^+ + N(^4S, ^2D)$	1.9×10^{-11}	Ionisation dissociative
$e + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2e$	1.1×10^{-9}	Ionisation
$e + N_2 \rightarrow e + N_2(A^3\Sigma_u^+)$	1.3×10^{-9}	Excitation à l'état métastable
$e + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow e + N_2$	1.0×10^{-8} (40 Td) 2.3×10^{-10} (70 Td)	Déexcitation par impact électronique (collision super-élastique)
$e + O_2 \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + e$	7.9×10^{-10}	Dissociation
$e + O_2 \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e$	2.3×10^{-9}	Dissociation
$e + O_2 \rightarrow O^- + O(^3P, ^1D)$	7.2×10^{-10}	Attachement dissociatif
$e + O_2 \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + e$	7.2×10^{-10}	Excitation
$e + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e$	8×10^{-10}	Ionisation
$e + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$	2.5×10^{-30} cm ⁶ s ⁻¹	Attachement électronique à trois corps
$e + O_2 + N_2 \rightarrow O_2^- + N_2$	1.6×10^{-31} cm ⁶ s ⁻¹	Attachement électronique à trois corps
$e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow e + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	1×10^{-9}	Déexcitation par impact électronique (collision super-élastique)
$e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_2^+ + 2e$	8×10^{-10}	Ionisation de molécule excitée
$e + O_2^+ \rightarrow O_2$	2×10^{-7}	Recombinaison

Tableau I.4 - Collisions par impact électronique se produisant dans les plasmas d'air. Taux de réaction à une température de 300 K et un champ électrique réduit (E/N) de 150 Td [33, 34].

Les coefficients des réactions de dissociation et d'ionisation par impact électronique dépendent fortement de l'énergie moyenne des électrons dans la décharge plasma et c'est cette dernière qui détermine la nature des espèces réactives créées dans la phase de décharge ainsi que le coût énergétique associé. La figure I.20 montre la puissance électrique consommée dans une décharge dans l'air sec pour chaque type de processus collisionnels par impact électronique qui conduisent à l'excitation vibrationnelle, à la dissociation, et à l'ionisation de N₂ et d'O₂ [34]. Pour de faibles énergies moyennes des électrons (< 5 eV), la majeure partie de puissance électrique injectée dans la décharge va être utilisée pour l'excitation vibrationnelle de N₂. La dissociation du dioxygène O₂, qui est la source primaire de production des radicaux oxygène, présente un optimum à une énergie moyenne d'environ 5 eV. Ces radicaux O joueront un rôle clé dans la génération d'ozone.

L'efficacité du processus primaire dépend principalement de la façon dont est injectée l'énergie, c'est-à-dire, du type de décharge utilisé (couronne, DBD, géométrie du réacteur...) et des caractéristiques de l'alimentation électrique (pulsée, continue, alternative, fréquence, tension,...). Les décharges couronnes, dont les mélanges contiennent majoritairement N₂ et O₂, conduisent essentiellement à l'excitation vibrationnelle de N₂ et à la dissociation d'O₂.

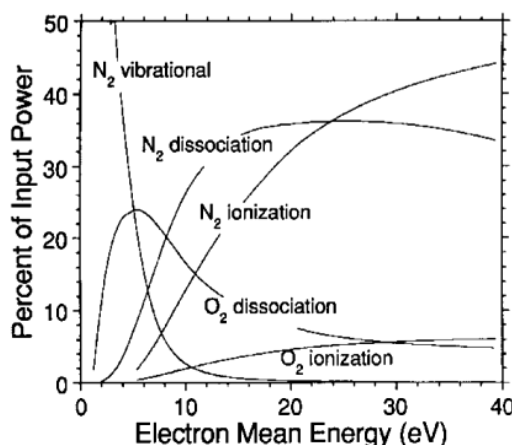


Figure I.20 - Puissance consommée dans les différents types de processus collisionnels dans le cas d'une décharge dans l'air sec à la pression atmosphérique [34].

V.4.b. Processus secondaire : post-décharge

Les espèces chimiques actives produites dans la phase de décharge (processus primaires) vont interagir entre elles et avec les molécules du gaz dans la phase de post-décharge (extinction de la décharge et relaxation du plasma) pour conduire à la formation d'espèces secondaires telles que les ions, les radicaux et les métastables (Figure I.21). Les échelles de temps faisant intervenir les processus secondaires vont de la nanoseconde à la milliseconde. D'autres processus secondaires sont responsables de la formation d'espèces à longue durée de vie comme O_3 , NO_x , HNO_3 , HNO_2 et H_2O_2 . Il est également possible que des radicaux à courte durée de vie, tel que OH , soient produits durant un temps assez long.

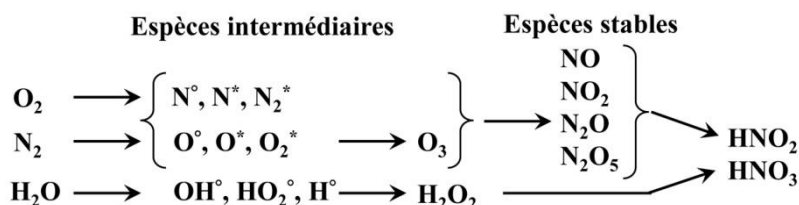


Figure I.21 Schéma réactionnel dans les plasmas Air - H_2O [35].

V.5. Aspect chimique du plasma pour les processus de décomposition des COV

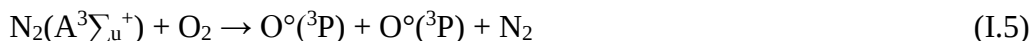
V.5.a. Oxydation par les radicaux O°

Les radicaux O° sont formés par la dissociation d' O_2 , principalement par impact électronique dissociatif [36,37].



$O^\circ(^3P)$ et $O^\circ(^1D)$ sont respectivement l'état fondamental et un état excité de l'atome d'oxygène.

$O(^3P)$ peut aussi provenir de la dissociation de O_2 par collision avec des états excités de N_2 :



$O(^1D)$ est plus réactif que $O(^3P)$, comme le montre par exemple l'oxydation de $HCHO$ par les radicaux O° [38]:



Selon de nombreux auteurs, l'oxydation par les radicaux O° est le canal le plus important de la décomposition de la plupart des COV comme par exemple: toluène [39], $HCHO$ [40], CH_4 [41], échappement de combustion [42].

V.5.b. Oxydation par les radicaux OH°

Les radicaux hydroxyles OH sont considérés comme les radicaux les plus réactifs. Ils sont formés par une réaction mettant en jeu O_2 et le radical H° :



En présence d'eau dans la décharge plasma, les radicaux H° et OH° peuvent se former selon le processus [36].



Toutefois, sa formation par impact de $O(^1D)$ sur H_2O est plus importante [34,37].



De même, l'état excité de l'azote $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ peut réagir avec H_2O pour former les radicaux OH° et H° :



Les réactions avec le radical OH° sont des canaux dominants de la destruction des COV, elles ont généralement des coefficients de réaction élevés ($k \sim 10^{-11}$ - $10^{-12} \text{ cm}^3.s^{-1}$).

V.5.c. Oxydation par les radicaux HO_2

Le radical hydroperoxyde est parmi les plus réactifs. Il peut être formé par une variété de canaux. Dans la réaction d'oxydation de $HCHO$, il peut réagir avec CHO pour former les radicaux OH° , H° et CO_2 [40, 42].



V.5.d. Oxydation par O_2 et O_2^+

L'oxygène moléculaire est un oxydant important pour les échappements automobile, le toluène, CCl_4 ;... [41-43]



L'ion moléculaire O^{2+} est formé par impact électronique à partir de O_2 et contribue à la formation des radicaux OH° par sa réaction avec les COV [34].

V.5.e. Oxydation par l'ozone O_3

L'ozone est produit à partir de la réaction à trois corps suivante [33, 45] :



La présence d'eau limite la formation de l'ozone. En effet, le radical OH° réagira avec l'ozone pour former HO_2 qui est aussi responsable de la destruction de l'ozone [44] :



Les NO_x (NO et NO_2) ont aussi un effet néfaste sur la formation de O_3 . Les réactions entre les NO_x et l'oxygène sont plus rapides que celle de la formation de l'ozone. Le résultat est qu'il y a une accélération de la recombinaison de l'oxygène, catalysée par la présence de NO et NO_2 [44, 45].



L'ozone se décompose thermiquement en oxygène selon l'équation :



Dans l'oxygène à la pression atmosphérique, la demi-vie de l'ozone est de 160 h, 210 s et 0.03s pour les températures de 25°C, 100°C et 250°C [46].

L'ozone est capable de détruire des liaisons hydrocarbonées insaturées, il est donc utile pour la décomposition de composés aromatiques ou insaturés.



V.5.f. Réaction avec le radical N°

Les radicaux N° sont issus de la dissociation par collision électronique d'espèce dominante N_2 [36, 37].



$\text{N}^\circ(^4\text{S})$ et $\text{N}^\circ(^2\text{D})$ sont respectivement l'état fondamental et un état excité de l'atome d'azote.

Les radicaux N° peuvent être réactifs avec certains COV comme CCl_4 , CH_2Cl_2 suivantes [41, 47] :



V.5.g. Réaction avec l'ion N_2^+

Des ions d'azote moléculaire sont formés principalement par impact électronique de N_2 (Tableau 1.4). Ils participent à des mécanismes de décomposition de certains COV comme le méthanol [47], par exemple :



V.5.h. Réaction avec les radicaux H° et CH_x°

Les radicaux H° et CH_x° ($x = 1-3$) sont formés lorsque le COV est dissocié. Le radical H° est aussi formé par la dissociation de l'eau. Il est fortement réactif pour décomposer le COV [43]. Par exemple le radical H° réagit avec le toluène selon la réaction suivante :



Les radicaux CH_x° ($x = 1-3$) ont tendance à se lier à d'autres radicaux et fragments d'hydrocarbures [48]. La réactivité des autres radicaux hydrocarbonés de type C_2 (éthyle), C_3 (propyle) et C_6 (phényle) est réduite en raison de leur taille. Ils se dissocient ou s'agglomèrent, en fonction de la température et de la présence d'autres radicaux.

V.5.i. Formation des oxydes d'azotes

Les principales réactions de formation des NO_x sont analogues à celles du mécanisme de Zel'dovich sauf qu'elles se passent à plus basse température grâce à la réactivité chimique des micro-décharges. Les principales réactions de formation sont [27, 49, 50] :

Formation NO :



Formation NO_2 :



Formation N_2O :



La présence d'hydrocarbures dans le mélange provoque une modification sensible de la cinétique d'oxydation de NO en NO₂. Les hydrocarbures facilitent l'oxydation du NO via les radicaux HO₂ et RO₂ (R : alkyl) produits dans la zone de décharge [37, 51, 52].



Au lieu de réagir avec NO, les radicaux OH et O vont préférentiellement réagir avec les hydrocarbures pour former les radicaux HO₂ et RO₂ et ainsi limiter la production d'acides (HNO₂, HNO₃).

V.5.j. Formation d'acides

Acides HNO₂ et HNO₃ sont les produits des processus d'oxydation de NO et NO₂ avec le radical OH°. Les réactions de formation de ces acides sont [51] :



Les acides HNO₂ et HNO₃ sont aussi observés dans en sortie de réacteur plasma lors du traitement des gaz d'échappement de véhicule Diesel par Khacef *et al* [53] et Hoard *et al* [54].

V.6. Le couplage plasma-catalyseur

Les technologies plasma non-thermiques à la pression atmosphérique sont très utilisées depuis de nombreuses années pour le traitement d'effluents gazeux faiblement chargés en polluants. Malgré des propriétés intrinsèques très intéressantes (génération d'électrons très énergétiques, fonctionnement dès la température ambiante, facilité de mise en œuvre ...) ces plasmas utilisés seuls pour le traitement de polluants présentent certaines limites parmi lesquelles on peut citer :

- la faible efficacité énergétique,
- la faible sélectivité en CO₂ (formation de CO en quantité élevée),
- la formation de sous-produits indésirables.

Comme pour le plasma non-thermique, les catalyseurs ont eux aussi des inconvénients comme leur température d'activation élevée et leur coût de fabrication. Pour surmonter toutes ces limitations, plusieurs études sur le couplage plasma-catalyseur ont été réalisées ces dernières années pour le traitement des COV et des NO_x (réduction sélective catalytique). Ce couplage peut permettre d'exploiter la réactivité des espèces actives (électrons, radicaux, métastables, photons) produites par le plasma pour activer le catalyseur dès les basses températures et crée ainsi un effet de synergie.

V.6.a. Les différents types de couplage

Deux configurations sont possibles dans le couplage entre un plasma non-thermique et un matériau catalytique. Dans une première configuration, le catalyseur est placé dans la zone de décharge ou *in-situ*. On parle ainsi de système à un étage ou selon les auteurs de "*In-Plasma Catalysis*" (IPC) [55-57] ou de "*Plasma-Driven Catalysis*" (PDC) [58-60]. Dans cette approche, on cherche alors à générer des effets de synergie entre les deux composantes du procédé, par l'activation des sites catalytiques du matériau à partir des espèces énergétiques du plasma avec souvent une diminution de la température réactionnelle. Ainsi, les espèces à courte et longue durée de vie (O, N, OH, O₃, radicaux, métastables, ...) peuvent être mises à contribution pour participer à la réaction avec les COV sur la surface du catalyseur et les décomposer. L'introduction du catalyseur dans la décharge va modifier les caractéristiques de la décharge (tension d'amorçage, densité et température électronique) ou le type de décharge en favorisant par exemple le développement de décharges de surface lors de l'utilisation d'un réacteur packed bed. Une étude comparative de l'efficacité entre un catalyseur placé dans la décharge (IPC) et un catalyseur placé en aval de la décharge (PPC) a été effectuée par Van Durme et al [55] pour la conversion du toluène et la destruction de l'ozone. Cette étude a montré que lorsque le catalyseur est placé dans la décharge, la destruction du COV est améliorée alors que l'ozone n'est pas affecté.

La deuxième configuration est une technique à deux étages ou le catalyseur est placé dans la post-décharge ou *ex-situ*. On parlera de "*Post-Plasma Catalysis*" (PPC), "*Plasma-Assisted Catalysis*" (PAC) ou de "*Plasma-Enhanced Catalysis*" (PEC) [55, 57, 61]. Dans cette configuration, seules les espèces stables ou à longue durée de vie générées dans la phase plasma (O₃, NO_x, hydrocarbures ...) permettent une interaction avec la surface du matériau catalytique où des réactions d'oxydation peuvent avoir lieu. Cette configuration est surtout utilisée pour le traitement des NO_x dans les effluents de moteurs automobiles. Dans cette configuration, le catalyseur n'a pas d'influence sur la décharge, et c'est la décharge elle-même qui influe sur le catalyseur par l'intermédiaire des espèces chimiques ayant une durée de vie suffisamment longue pour pouvoir atteindre sa surface. L'ozone est parmi ces espèces qui ont un effet important sur l'activité catalytique. En revanche, certaines espèces, comme CO par exemple, peuvent avoir un effet négatif sur le catalyseur en l'empoisonnant. Le catalyseur placé en post-décharge plasma donne certes une efficacité de conversion du toluène inférieure, mais permet un traitement efficace des sous-produits de la décharge comme l'ozone.

Pour les deux configurations, le catalyseur peut être introduit sous différentes formes dans le réacteur (billes, poudre, monolithe) et peut occuper totalement ou partiellement la zone de décharge comme le montre la figure I.22. On distinguera :

- Les réacteurs à lit fixe (packed bed reactor): le catalyseur est déposé sur des billes placées dans la décharge entre les électrodes. Ce type de réacteur entraîne une forte perte de charge et empêche le traitement de forts débits.

- Les réacteurs à lit fluidisé : le catalyseur et son support sont en mouvement entre les électrodes du fait du flux de gaz
- Les réacteurs avec électrodes catalytiques : le catalyseur est déposé à la surface des électrodes.

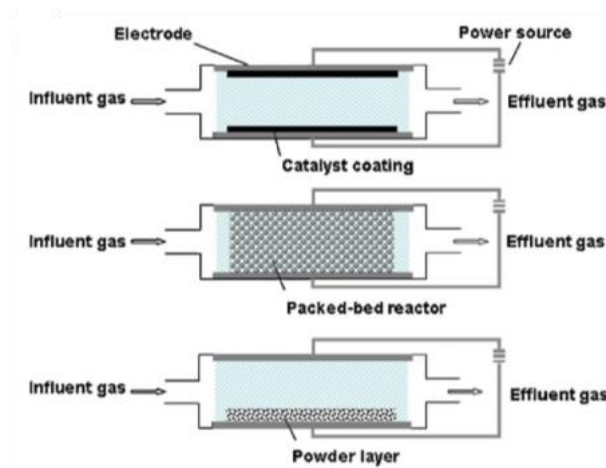


Figure I.22 - Différentes dispositions du catalyseur dans un réacteur plasma-catalyse dans la configuration IPC [55].

V.6.b. Type de catalyseurs et phases actives

Les matériaux habituellement utilisés pour le traitement des effluents gazeux chargés en polluants rentrent dans l'une des trois catégories suivantes :

- les matériaux poreux mais sans activité chimique intrinsèque (α et γ - Al_2O_3 , zéolithe, ...),
- les matériaux non poreux et inertes de faible (SiO_2) et de forte (BaTiO_3) permittivité diélectrique,
- les catalyseurs d'oxydation.

Les catalyseurs utilisés sont une association de matériaux possédant chacun une des trois caractéristiques citées ci-dessus. En général, ils sont constitués d'un support inorganique poreux (alumine, silice, céramique, zéolithe, ...) et d'une phase active à base de métaux nobles (Pt, Rh, Pd, Au) ou d'oxydes métalliques (à base de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Ni, ...) [58-61, 62-68]. Les catalyseurs d'oxydation, en particulier les catalyseurs à base de métaux nobles déposés sur des supports inorganiques ne présentent en principe d'activité chimique que lorsqu'ils sont chauffés à haute température (généralement entre 300 et 600°C). Une solution prometteuse serait donc celle qui permet une activation du catalyseur sans nécessiter de chauffage additionnel.

V.6.c. Mécanismes plasma-catalyseur

L'objectif de l'association d'un dispositif plasma avec un matériau catalytique est d'obtenir un effet de synergie, en termes d'élimination du COV et de sélectivité en CO₂, et de consommation énergétique, définissant l'efficacité globale du procédé. Ainsi, les résultats attendus doivent démontrer une efficacité globale supérieure à la somme des efficacités individuelles du plasma et du catalyseur. L'effet de synergie est observé dans plusieurs études couplant un plasma non-thermique et un catalyseur [57, 70] et peut provenir d'une forte réactivité de surface grâce aux espèces créées par le plasma. Les mécanismes expliquant cette synergie sont encore incertains mais plusieurs hypothèses sont avancées pour les décrire. Ainsi, le plasma pourrait augmenter l'efficacité de l'une ou de plusieurs des étapes nécessaires à la conversion catalytique que sont la diffusion des espèces réactives vers la surface, l'adsorption et la désorption des produits, ainsi que la réaction chimique. Ces processus d'activation du catalyseur impliquent le chauffage local dû au plasma, les phénomènes d'adsorption/désorption induit par le plasma ainsi que le rayonnement UV et les espèces en phase gazeuse (ozone, radicaux) et leur interaction avec les polluants adsorbés [59].

Lorsque les produits de réaction restent trop longtemps sur la surface, ils occupent des sites d'adsorption et ralentissent toute la chaîne réactionnelle. Un des effets du plasma pourrait être de libérer les sites d'adsorption en faisant désorber plus rapidement les produits. Kim et al [59] proposent un schéma réactionnel où deux types de réaction de surface sont considérés jouer un rôle dans les systèmes couplant un plasma à un catalyseur. Ce schéma réactionnel est montré dans la figure I.23. Dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH), les réactants (un radical généré par le plasma et un composé organique) sont adsorbés sur le catalyseur pour ensuite migrer sur un site actif. Dans le modèle Eley-Rideal (ER), une réaction de surface ne nécessite pas nécessairement que toutes les espèces qui réagissent soient adsorbées. Dans ce cas, les réactions ont lieu entre un réactant adsorbé et un réactant dans la phase gaz [71, 72]. Dans les systèmes plasma-catalyse, les espèces réactives de surface (O⁻ et O₂⁻ par exemple) peuvent être générées à partir de l'oxygène du réseau cristallin [73] ou à partir de l'ozone et de l'oxygène atomique produit par le plasma [57, 76]. Ces espèces réactives recombinent ou réagissent avec les COV adsorbés. Selon Kim et al [59, 75], ces réactions ont lieu principalement à la surface du support (TiO₂, γ-Al₂O₃, zéolite) plutôt que sur les catalyseurs métalliques supportés.

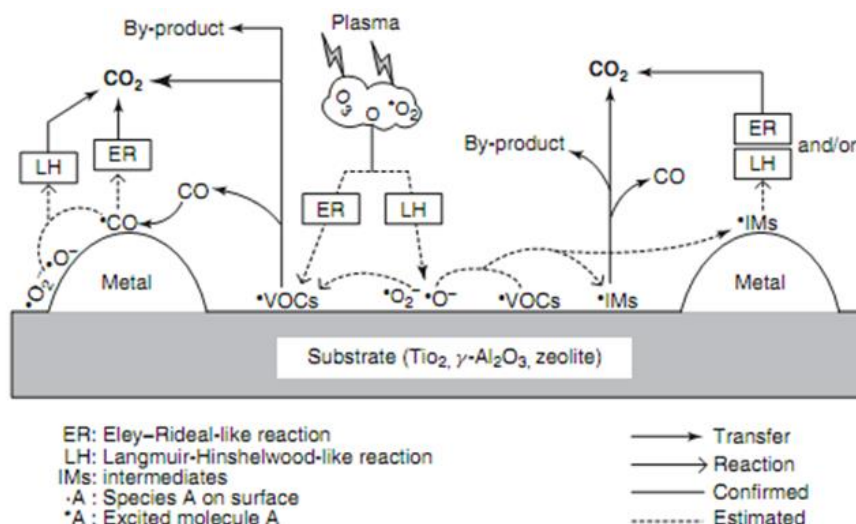


Figure I.23 - Chemins réactionnels dans le système plasma-catalyse (configuration IPC).
Les chemins en traits pleins sont basés sur des observations expérimentales [59].

V.6.d. L'association plasma-catalyseur pour l'oxydation des COV

Les études sur l'activation par plasma de matériaux catalytiques ont véritablement commencé dans le début des années 1990 [76-78], avec l'utilisation de matériaux céramique de constante diélectrique élevée (BaTiO_3 par exemple) qui présentent l'intérêt d'un amorçage des décharges à des tensions beaucoup plus basses que dans le cas où aucun matériau n'est utilisé.

En présence de matériaux poreux même inactifs chimiquement, (alumine et silice), plusieurs auteurs [60, 70, 79] ont observé une amélioration significative de la conversion des COV et de la sélectivité en CO_2 . Rolland et al [56] ont montré que les espèces actives à très courte durée de vie (O , OH) peuvent être piégées à l'intérieur des micropores du catalyseur. De plus, l'ozone dont la décomposition sur Al_2O_3 conduit à une production supplémentaire d'oxygène atomique, joue un rôle important dans le processus. Un empoisonnement progressif des sites catalytiques par le CO_2 a été observé diminuant ainsi les performances du catalyseur. Cependant, un traitement plasma de l'alumine (dans la décharge) permet de restaurer en partie sa capacité à décomposer l'ozone. Dans des expériences de conversion du toluène, Song et al [80] ont mis en évidence le rôle joué par l'adsorption des COV sur les matériaux poreux dans le mécanisme global d'élimination du toluène. Dans ce cas, l'utilisation de billes de Al_2O_3 réduit fortement la production d'ozone et d'acide nitrique (HNO_3) par rapport à l'utilisation de billes en verre.

Les effets de synergie entre le plasma non-thermique et des catalyseurs d'oxydation à base de métaux nobles ont aussi été évalués par plusieurs équipes pour différents types de molécules (aldéhydes, alcool, hydrocarbures saturés ou insaturés, hydrocarbures aromatiques mono et polycycliques (HAP), chlorofluorocarbones (CFC)...). En utilisant un catalyseur à base de platine pour la conversion de l'isopropanol et du toluène, Demidiouk et Chae [81] ont montré que le plasma permettait d'augmenter sensiblement les performances du catalyseur à

basse température (150-250°C) et d'oxyder totalement le CO produit par la décharge à 210°C. Il est démontré aussi que l'ozone avait un rôle fondamental dans l'activation du catalyseur. En utilisant une décharge couronne pulsée suivie de catalyseurs à base d'oxydes de cuivre, de fer, ou de manganèse, Francke et al [82] ont obtenu des taux d'élimination du chloroéthène, du toluène, de l'éthyl-benzène, du xylène, du chlorure de vinyle, et du 1,2-dichloroéthylène supérieurs à 85% à une température de 90°C. En utilisant un réacteur DBD associé à un catalyseur MnO₂, Merican-Bourder [83] a montré qu'à une température de 20°C la conversion de l'éthanol atteint 78% (33% avec le plasma seul). Ayrault et al [84, 85] ont obtenu un taux d'élimination de 97 % de la 2-heptanone (à 200 J/L) en couplant une DBD à un catalyseur à base de platine (Pt) à température ambiante. La température d'activation du catalyseur est normalement de 200°C. En absence de sites catalytiques sur le monolithe de cordiérite (Mg₂Al₄Si₅O₁₈), l'élimination reste inférieure à 50%. Le catalyseur peut également se présenter sous la forme d'un revêtement à base de Pt/Rh placé sur les électrodes du réacteur de décharge. Des taux de conversion élevés ont été obtenus avec l'acétonitrile et le toluène, et la sélectivité du CO₂ est améliorée. Futamura et al [86] ont montré la possibilité d'activer un matériau photocatalytique (TiO₂) à partir des photons UV émis par la décharge plasma et l'augmentation du taux de destruction du benzène est expliquée par la création d'espèces actives de l'oxygène à la surface du catalyseur. Par contre, les travaux de Kim et al [60] ont montré que l'activation du TiO₂ par les UV de la décharge était un processus négligeable. Redolfi [87] a observé une augmentation de la production d'ozone et une amélioration de l'efficacité d'élimination de l'acétylène sur des billes de silice en présence de TiO₂, mais l'effet semble dû à une modification des mécanismes de la propagation de la décharge plutôt qu'à une activation du catalyseur.

On constate d'après l'étude bibliographique que le couplage d'un plasma et d'un catalyseur est plus efficace pour l'oxydation des COV que la catalyse classique sur tout le domaine de température étudié. La différence est d'autant plus remarquable à basse température, en-dessous du seuil d'activation thermique du catalyseur, où les processus d'activation du catalyseur par le plasma sont dominants. La différence entre les résultats obtenus avec le réacteur plasma-catalyseur et la catalyse classique est moins frappante [61, 62] à haute température dans la région où le catalyseur s'active thermiquement. Whitehead [68] a rapporté que plus de 30% d'économie d'énergie peut être obtenue en utilisant le plasma catalytique plutôt que le catalyseur classique.

Dans le domaine automobile, les problématiques de démarrage à froid et de fonctionnement des moteurs en mélange pauvre (excès d'oxygène) sont aussi d'actualité et des recherches pour le développement de nouveaux catalyseurs suffisamment actifs pour répondre aux normes requises et permettre un fonctionnement dans une fenêtre de température suffisamment large pour répondre aux variations de température liées aux niveaux de charge imposée au moteur du véhicule. Dans ce cadre l'association plasma-catalyseur est largement étudiée pour la réduction des oxydes d'azote (NO_x) ainsi que pour l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures imbrulés [88-91].

V.6.e. Comparaison entre les deux configurations IPC et PPC

Plusieurs études ont rapporté des comparaisons entre les résultats de l'élimination des COV dans les réacteurs plasma-catalyseur dans les deux configurations IPC et PPC. Harling et al. [62] ont utilisés des catalyseurs $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et Ag/TiO_2 pour la décomposition du benzène et du toluène dans un large domaine de température et ont mesurés une meilleure efficacité de conversion de ces molécules quand les catalyseurs sont positionnés dans le plasma (IPC). Un comportement similaire a été observé par van Durme et al. [92] avec des catalyseurs de TiO_2 dans une décharge corona.

Au contraire, des études sur l'oxydation du toluène dans l'air humide rapportent de meilleurs résultats quand le catalyseur $\text{CuO-MnO}_2/\text{TiO}_2$ se trouve dans la post-décharge plasma (PPC) [92]. D'autres travaux utilisant un catalyseur $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans la zone de décharge plasma n'ont montré aucune amélioration de la conversion du toluène par rapport aux résultats obtenus avec le plasma seul [93].

Roland et al [56, 94] ont montré que, dans la configuration PPC, la capacité du catalyseur à décomposer l'ozone est essentielle pour l'oxydation efficace des COV. Plusieurs hydrocarbures non volatils ont été décomposés avec succès en utilisant $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en aval du réacteur de plasma, tandis qu'en présence de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, du gel de silice, ou du quartz aucune conversion n'a été mesurée.

**DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET TECHNIQUES DE
CARACTÉRISATION**

Chapitre II:

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Dans ce chapitre, nous présenterons l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés au GREMI pour l'oxydation des composés organiques volatils dans l'air ainsi que les résultats de caractérisation du réacteur plasma et des différents catalyseurs préparés pour cette étude.

I. Dispositif expérimental

I.1. Schéma général

Le dispositif expérimental dédié à cette étude a été entièrement conçu et réalisé au laboratoire. Il se compose essentiellement de cinq principaux sous-ensembles qui sont :

- le réacteur plasma ainsi que son alimentation électrique et/ou réacteur catalytique,
- le circuit d'alimentation en gaz pour la préparation du mélange gazeux réactionnel
- le système de chauffage et son électronique de commande,
- les moyens de préparation des catalyseurs,
- les différents moyens de diagnostic physico-chimique et de caractérisation.

Une vue d'ensemble tel qu'il se présente dans sa forme définitive est montrée sur la figure II.1. Les différents éléments du dispositif seront décrits un peu plus en détail dans les paragraphes suivants.

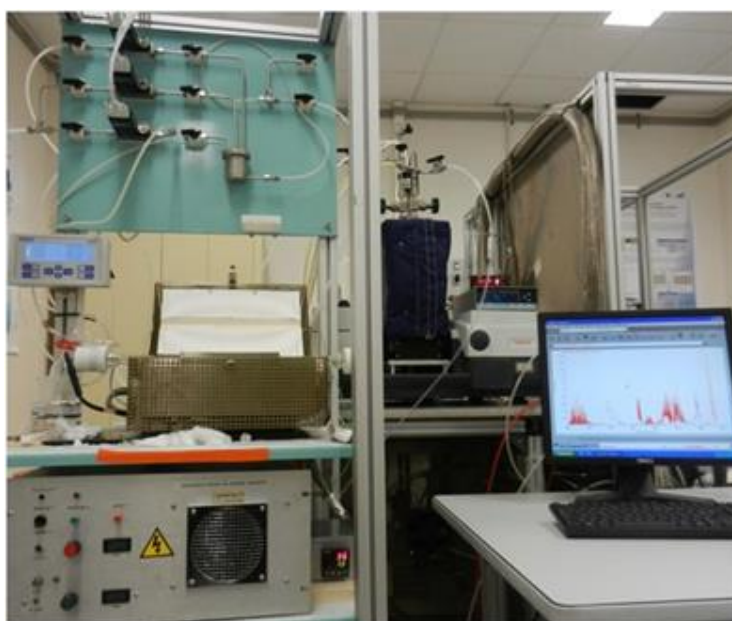


Figure II.1 - Photographie d'ensemble du dispositif expérimental.

I.2. Préparation du mélange réactionnel

La réaction d'oxydation des COV dans l'air a été effectuée en phase de gaz. Trois molécules modèles ont été choisies pour cette étude. Le choix de ces molécules modèle a été fait de façon à avoir plusieurs familles chimiques : un hydrocarbure saturé (méthane), un hydrocarbure insaturé (propène) et un hydrocarbure aromatique (toluène). A la température ambiante et à la pression atmosphérique, le méthane et le propène se présentent à l'état gazeux alors que le toluène est sous forme liquide. Ainsi, le dispositif de distribution et de conditionnement des gaz se présente sous deux formes selon la molécule à étudier. La description schématique du tableau mélangeur de gaz est donnée sur la figure II.2.

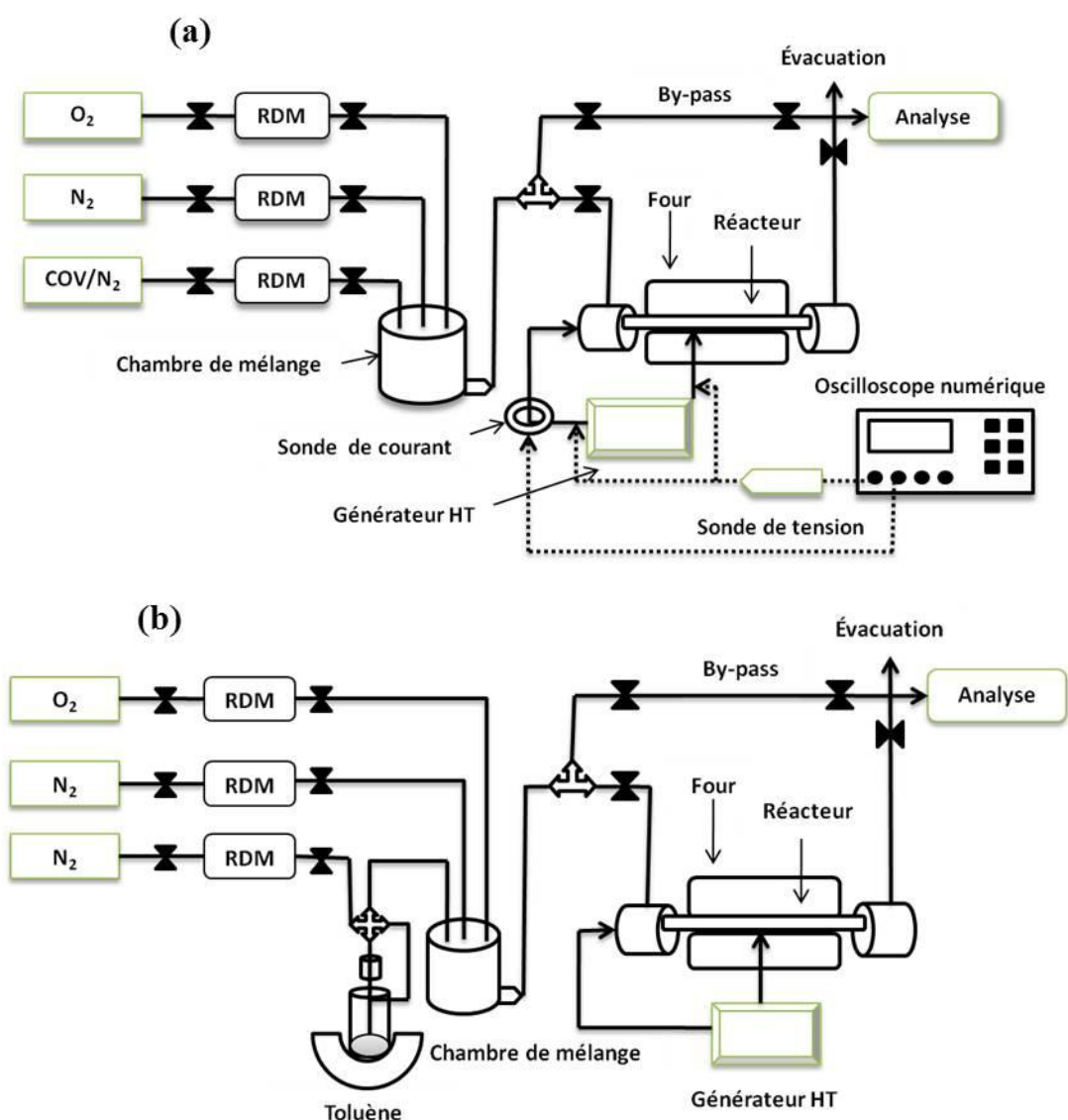


Figure II.2 - Schémas des dispositifs expérimentaux pour l'oxydation de (a) CH₄ et C₃H₆, et (b) C₇H₈.

Les gaz purs (N₂, O₂) ainsi que les COVs gazeux (CH₄ et C₃H₆) utilisés proviennent de bouteilles Air Liquide de pureté AlphagazTM1 et Crystal, respectivement. Le toluène (C₇H₈)

utilisé est de pureté supérieure à 99.9% et est fourni par la société Merck™. La pression de vapeur saturante du toluène à 20°C est de 21.837 mm Hg.

Le système d'injection des composés gazeux (N_2 , O_2 , CH_4 et C_3H_6) est constitué d'un ensemble de trois régulateurs de débit massique de marque Brooks (RDM, modèle 5850TR). Ces débitmètres fonctionnent sur des gammes de débits de 1, 0.5, et 0.2 L/min pour respectivement l'introduction de N_2 , de O_2 , et des polluants gazeux (CH_4 , C_3H_6 dans N_2) avec une précision à pleine échelle de $\pm 1\%$ pour les 3 débitmètres.

L'introduction du toluène (à l'état liquide dans les conditions normales de pression et de température) dans le système s'effectue grâce au passage d'un flux d'azote dans un flacon laveur contenant du toluène comme le montre la figure 2(b). La concentration en toluène est ainsi contrôlée par la température du bain de toluène et le débit d'azote qui assure aussi la dilution du mélange. Les éventuelles fluctuations de température peuvent conduire à de fortes variations de la concentration du polluant dans le gaz. Nous avons donc été amenés à ajuster la concentration du polluant en ajustant le débit du gaz porteur. D'un point de vue pratique, la température ambiante est donc relevée à chaque mesure et le débit d'azote est ajusté en fonction de la valeur de la température de manière à maintenir la concentration en polluant constante au cours de l'expérience. Pour éviter les phénomènes de condensation, les lignes de gaz ont été équipées de rubans chauffants.

Afin d'obtenir un mélange gazeux homogène dans le réacteur, les différents gaz transitent par une chambre de mélange situé en amont de celui-ci. Par ailleurs, le système de distribution des gaz est équipé d'une dérivation qui permet d'une part d'envoyer le gaz directement dans la cellule d'analyse du spectromètre infrarouge IRTF et d'autre part, d'éviter les problèmes de surpression dans le réacteur au début des expériences quand on ouvre les vannes.

La tuyauterie est réalisée en inox pour la partie servant à générer le mélange gazeux souhaité et en tube de polyamide pour la partie en aval du réacteur plasma. En dehors du temps d'expérience, l'ensemble du dispositif est maintenu sous vide primaire de manière à minimiser les concentrations des impuretés pouvant subsister dans le système (réacteur + tuyauterie).

Au cours de ces études, le débit total du mélange réactionnel a été fixé à 1 L/min et les concentrations des différentes molécules sont données dans le tableau ci-dessous.

Espèces	Concentrations
N_2	80%
O_2	20%
CH_4	500 et 1000 ppm
C_3H_6	500 et 1000 ppm
C_7H_8	1000 ppm

Tableau II.1 - Composition du mélange de gaz synthétique pour la réaction

I.3. Le réacteur plasma et sa caractérisation électrique

I.3.a. Le réacteur plasma

Le réacteur plasma utilisé est un réacteur à décharge à barrière diélectrique (DBD) dans la configuration fil-cylindre. Cette configuration cylindrique présente l'intérêt de la simplicité et de la symétrie. Une représentation schématisée du réacteur DBD utilisé est montrée sur la figure II.3. Le diélectrique est un tube en pyrex de diamètre intérieur égal à 15 mm et d'épaisseur 1.5 mm. L'électrode interne est une tige de tungstène de 0,9 mm de diamètre. Cette électrode est centrée à l'aide de deux perles en céramique et d'un raccord usiné qui joue aussi le rôle de connecteur électrique. Une grille en laiton recouvre le diélectrique et représente l'électrode externe. La longueur de cette électrode (100 mm dans notre cas) peut être ajustée et détermine ainsi le volume actif du réacteur ($\approx 18 \text{ cm}^3$ dans cette étude). Le réacteur DBD a été conçu afin de permettre l'ajout d'un catalyseur selon deux configurations. Dans la première configuration qu'on appellera configuration IPC (*In Plasma Catalysis*) le catalyseur est positionné dans la décharge plasma alors que dans la seconde appelée configuration PPC (*Post Plasma Catalysis*) le catalyseur est placé en post-décharge plasma. Dans cette étude, des catalyseurs à base de métal noble (Pd) et de métaux de transition (Mn, Cu, Co) supportés sur des billes d'alumine ont été utilisés dans les deux configurations.

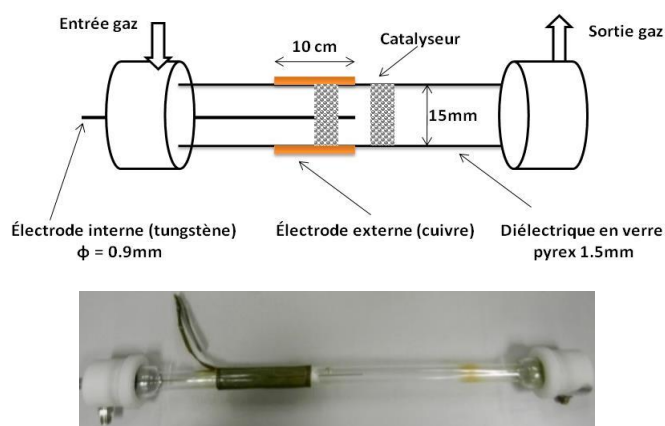


Figure II.3 - Schéma (a) et photographie (b) du réacteur plasma-catalyseur

Le réacteur plasma-catalyseur est placé dans un four tubulaire monté en demi-coquilles de 30 cm de long et 3 cm de diamètre intérieur fabriqué par la société ERALY. Le four est inséré dans une grille de protection qui permet aussi d'isoler le plasma (cage de Faraday) du milieu environnant. La figure II.4 montre une photographie de l'ensemble four et réacteur plasma-catalyseur.

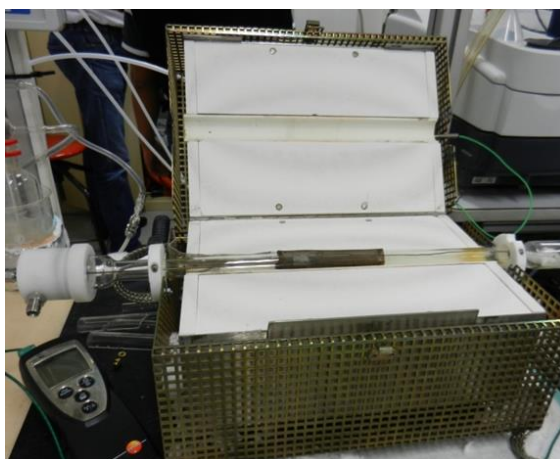


Figure II.4 - Photographie du four et du réacteur plasma-catalyseur.

La température du four est contrôlée par un régulateur programmateur de température West 6400. Chaque demi-coquille est équipée d'un tube d'alumine de 3 mm de diamètre, cimenté avec la résistance du four, qui débouche à chaque extrémité pour l'implantation du thermocouple de type K. Cette configuration permet d'une part le choix de la position du thermocouple (en général au milieu) et d'autre part d'apprécier l'homogénéité de la température sur la longueur du four. La température maximale possible avec ce four est de 750°C. Un exemple de profil de température dans le four est montré sur la figure II.5 pour une température de consigne de 300°C.

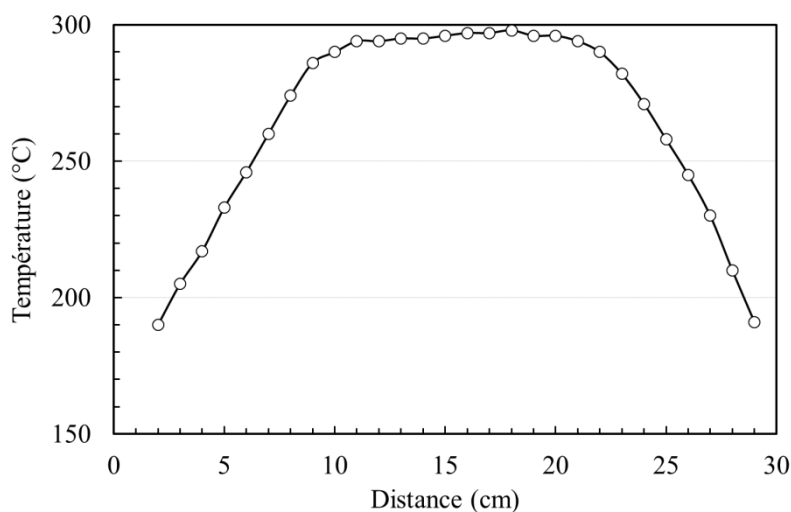


Figure II.5 - Exemple de profil de température mesuré dans l'air pour une température de consigne de 300°C.

I.3.b. Le générateur électrique impulsionnel à fréquence ajustable

Le générateur électrique constitue une partie essentielle du dispositif expérimental. Le générateur THT impulsionnel à déclenchement contrôlé a été développé au GREMI. Le système repose sur le stockage de l'énergie dans des condensateurs et son transfert à travers un commutateur rapide de type thyatron. Ce générateur permet de délivrer des impulsions de

tension pouvant atteindre 25 kV à une fréquence de répétition des impulsions comprise entre le régime mono-coup et 200 Hz. Le générateur électrique est caractérisé par la tension à ses bornes et le courant qu'il délivre.

Les mesures de tension sont effectuées à l'aide d'une sonde haute tension Tektronix P6015A (20 kV, 75 MHz de bande passante, rapport d'atténuation de 1000x). Le courant est mesuré par une sonde de type Rogowski de marque Pearson (modèle 4100, temps de montée 10 ns, 100 MHz de bande passante). Les signaux électriques provenant des différentes sondes sont collectés et enregistrés sur un oscilloscope numérique Tektronix DPO 3054 possédant une bande passante de 500 MHz couplé à un micro-ordinateur pour le stockage et le traitement des données.

Un exemple d'évolution temporelle de la tension aux bornes du réacteur et du courant le traversant est donné sur la figure II.6 pour une tension de charge de 19 kV. L'impulsion de tension est suivie d'un amortissement typique d'un circuit RLC représenté par l'ensemble réacteur/générateur d'impulsion. L'impulsion de courant présente un courant crête de l'ordre de 8 A.

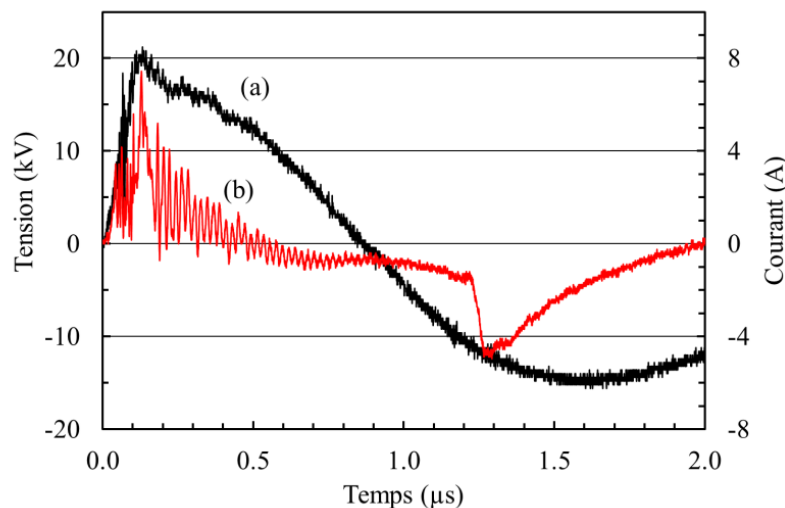


Figure II.6 - Exemple d'évolution temporelle de la tension (a) et du courant (b) pour une tension de charge de 19 kV.

I.3.c. Caractérisation électrique du réacteur plasma

La caractérisation énergétique de la décharge est une étape importante pour évaluer les performances du couplage générateur-réacteur. La mesure de l'évolution temporelle des signaux de tension et de courant est indispensable pour pouvoir calculer la puissance instantanée dans le circuit et l'énergie injectée dans la décharge.

Les trois principaux paramètres de la caractérisation électrique du plasma sont : la tension appliquée $u(t)$, l'intensité du courant dans le gaz $i(t)$ et la fréquence (f). La puissance instantanée $P(t)$ injectée dans la décharge est calculée en multipliant les signaux de courant $i(t)$ et de tension $u(t)$:

$$P(t) = u(t).i(t) \quad (II.1)$$

L'énergie déposée par impulsion $E_{Impulsion}$ est ensuite calculée en intégrant temporellement la puissance instantanée sur la durée de l'impulsion T:

$$E_{Impulsion} = \int_0^T u(t).i(t).dt \quad (II.2)$$

L'évolution temporelle de la puissance instantanée et de l'énergie par impulsion déposée dans le gaz est illustrée sur la figure II.7 dans le cas d'un plasma d'air. La puissance instantanée présente d'abord un pic de valeur maximale 140 kW à un temps d'une centaine de nanosecondes pendant l'initiation et la propagation des streamers. Une énergie d'environ 13 mJ est intégralement déposée dans le milieu gazeux en 0.9 μ s, soit une puissance moyenne d'environ 14 kW. On peut distinguer la phase d'initiation et de propagation de la décharge qui représente une énergie d'environ 6 mJ sur une durée de 0.15 μ s, soit une puissance moyenne de l'ordre de 40 kW. Dans la phase de jonction streamer-cathode environ 5 mJ sont déposés en 0.3 μ s ce qui correspond à une puissance moyenne d'environ 17 kW. En revanche, la phase de conduction est beaucoup moins énergétique (6 kW en moyenne), puisque la consommation est d'environ 3 mJ en 0.5 μ s.

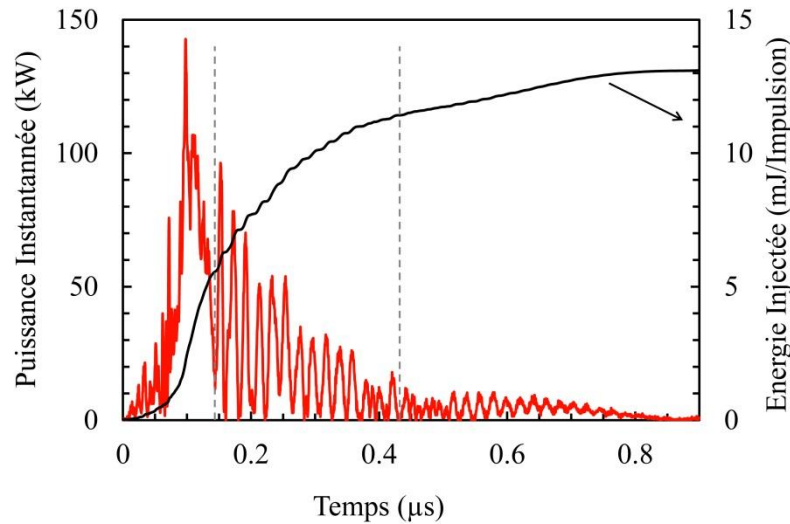


Figure II.7 - Évolution temporelle de la puissance instantanée et de l'énergie déposée dans une décharge dans l'air pour une tension de charge de 19 kV.

Dans sa configuration actuelle, le générateur électrique permet de déposer dans le gaz une énergie par décharge maximale d'environ 40 mJ pour une tension appliquée de 20 kV. Cette énergie par impulsion dépend fortement de la tension appliquée au milieu gazeux comme le montre la figure II.8.

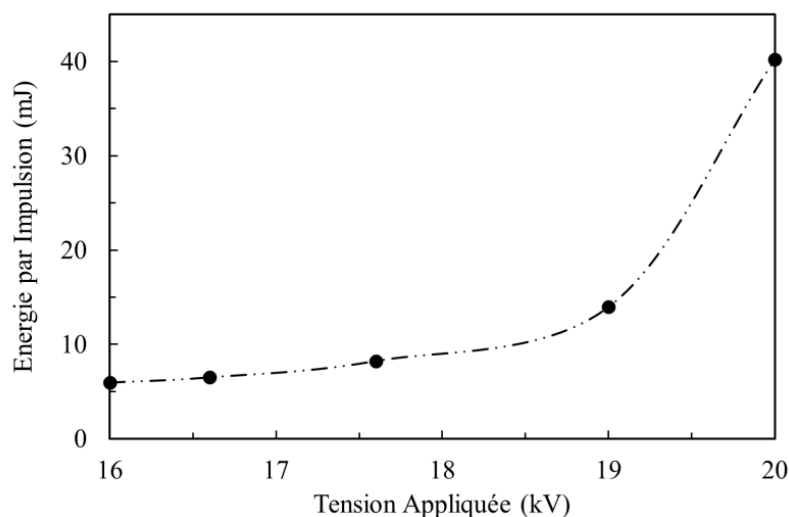


Figure II.8 - L'énergie par décharge en fonction de la tension appliquée (plasma d'air).

La densité d'énergie ou énergie spécifique est l'énergie déposée par unité de volume de gaz dans le réacteur plasma. Elle est définie par la formule :

$$E_d \left(\frac{J}{L} \right) = E_{impulsion} \cdot \frac{f}{Q} \quad (II.3)$$

où $E_{impulsion}$ est l'énergie par impulsion en J, f la fréquence en Hz, et Q le débit de gaz en L/s.

II. Diagnostics chimiques

II.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Dans le cadre de cette étude, les analyses chimiques des réactifs et des produits issus du réacteur catalytique ou du réacteur plasma couplé ou non au réacteur catalytique ont été effectués en ligne à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infra-rouge (IR) par les molécules à analyser. Dans le domaine du moyen infra-rouge de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25 μm ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), le rayonnement est absorbé par les molécules lorsque l'énergie des photons incidents est égale à l'énergie du mode de vibration de la molécule absorbante. L'intensité d'absorption dépend de la variation du moment dipolaire de la molécule. Ainsi, seules les molécules dipolaires absorbent dans l'infrarouge. Les atomes et les molécules diatomiques symétriques (O_2 , N_2 , H_2 , ...) y sont transparents. L'ensemble des bandes d'absorption permettent d'identifier les molécules présentes dans l'échantillon de gaz. La mesure de l'absorbance à une longueur d'onde donnée permet de déterminer la concentration d'un composé à partir de la loi de Beer-Lambert.

Le schéma de principe d'un spectromètre IR à transformée de Fourier est décrit sur la figure II.9. Celui-ci est généralement composé :

- d'une source infrarouge,

- d'un interféromètre de Michelson (lame séparatrice + miroir fixe + miroir mobile),
- d'une cellule contenant l'échantillon à analyser,
- d'un détecteur.

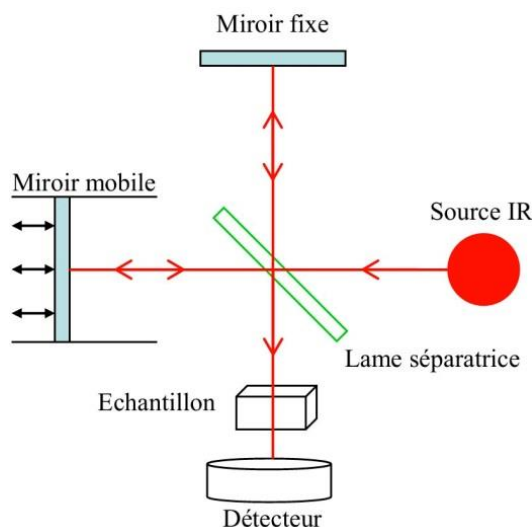


Figure II.9 - Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Le rayonnement infrarouge émis par la source est dirigé vers la lame séparatrice semi-transparente de l'interféromètre qui le divise en deux faisceaux identiques: l'un réfléchi vers le miroir fixe, l'autre transmis vers le miroir mobile (figure II.9). Du fait du déplacement du miroir mobile, un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe alors que l'autre parcourt un chemin optique de longueur variable. Lorsque les deux faisceaux se recombinent sur la lame séparatrice, il se crée des interférences constructives ou/et destructives suivant de la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe. Le signal de sortie de l'interféromètre de Michelson est appelé interférogramme et il comprend toutes les composantes en fréquence et en amplitude du rayonnement infrarouge provenant de la source. Le faisceau traverse ensuite la cellule contenant l'échantillon à analyser. La forme et l'amplitude de l'interférogramme va changer en fonction des molécules présentes dans l'échantillon. L'interférogramme atteint le détecteur et est converti en signal électrique. Enfin, un traitement mathématique est réalisé par une transformée de Fourier pour obtenir un spectre de transmittance ou en absorbance en fonction du nombre d'onde. Un exemple de spectres IRTF dans le cas de l'oxydation du propène dans l'air est montré sur la figure II.10.

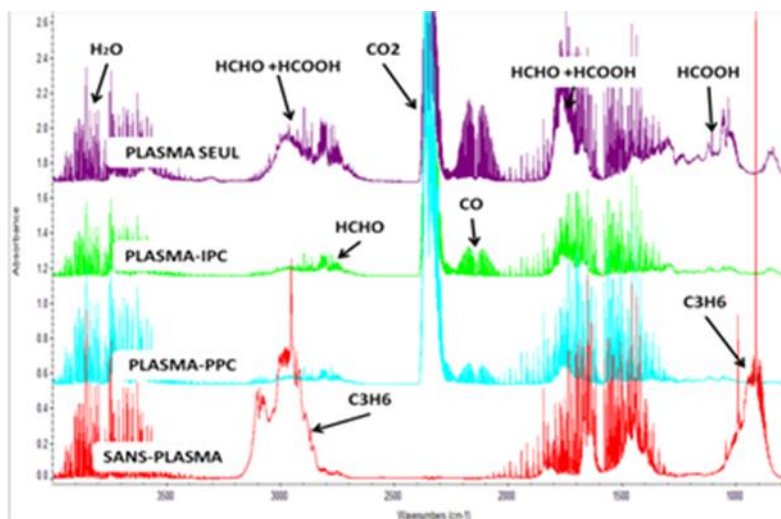


Figure II.10 - Exemple de spectres IRFT de l'oxydation du propène dans l'air.

L'appareil utilisé dans le cadre de notre étude est un spectromètre Nicolet (modèle Magna 550 série II, Thermo-Scientific). Il est composé d'une source infrarouge EverGlo et d'un détecteur MCT-A (Mercure-Cadmium-Tellure) refroidi à l'azote liquide permettant l'analyse des gaz dans le domaine infrarouge compris entre 2,5 et 15,4 μm ($4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$). Une cellule de gaz à réflexions multiples d'un volume de 2 litres équipée de deux miroirs permet d'obtenir un chemin optique de 10 m. Les miroirs utilisés sont en aluminium recouverts d'une couche d'or et les fenêtres de séparation sont en KBr (bromure de potassium). La cellule est placée à l'intérieure d'une jaquette chauffante permettant de maintenir la température des gaz à analyser à 110°C . Le but est de garantir que tous les produits injectés dans la cellule sont en phase gazeuse. L'acquisition et le traitement des spectres sont réalisés à l'aide du logiciel OMNIC.

Tous les spectres acquis sont la moyenne de 64 scans avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} . La durée d'acquisition de chaque spectre est d'environ 1 minute. Lors des tests, une partie du flux de gaz passe en continue au sein du spectromètre et la cellule de gaz est maintenu à une pression de 1 bar. Une macro développée à l'aide du logiciel OMNIC permet d'acquérir des spectres sans discontinuité lors des essais. Quand plusieurs composés sont en présence ils peuvent interférer l'un sur l'autre s'ils ont des domaines d'absorption communs. Et, un même composé peut-être analysé sur plusieurs régions spectrales au cours de la même analyse.

Chaque spectre acquis correspond à l'analyse du flux de gaz qui a traversé la cellule durant le temps d'acquisition. Au préalable un spectre de référence (background) est réalisé avec la cellule sous vide primaire. La figure II.11 montre un exemple de spectres d'absorption infrarouge typiques de quelques espèces mesurées au cours de cette étude.

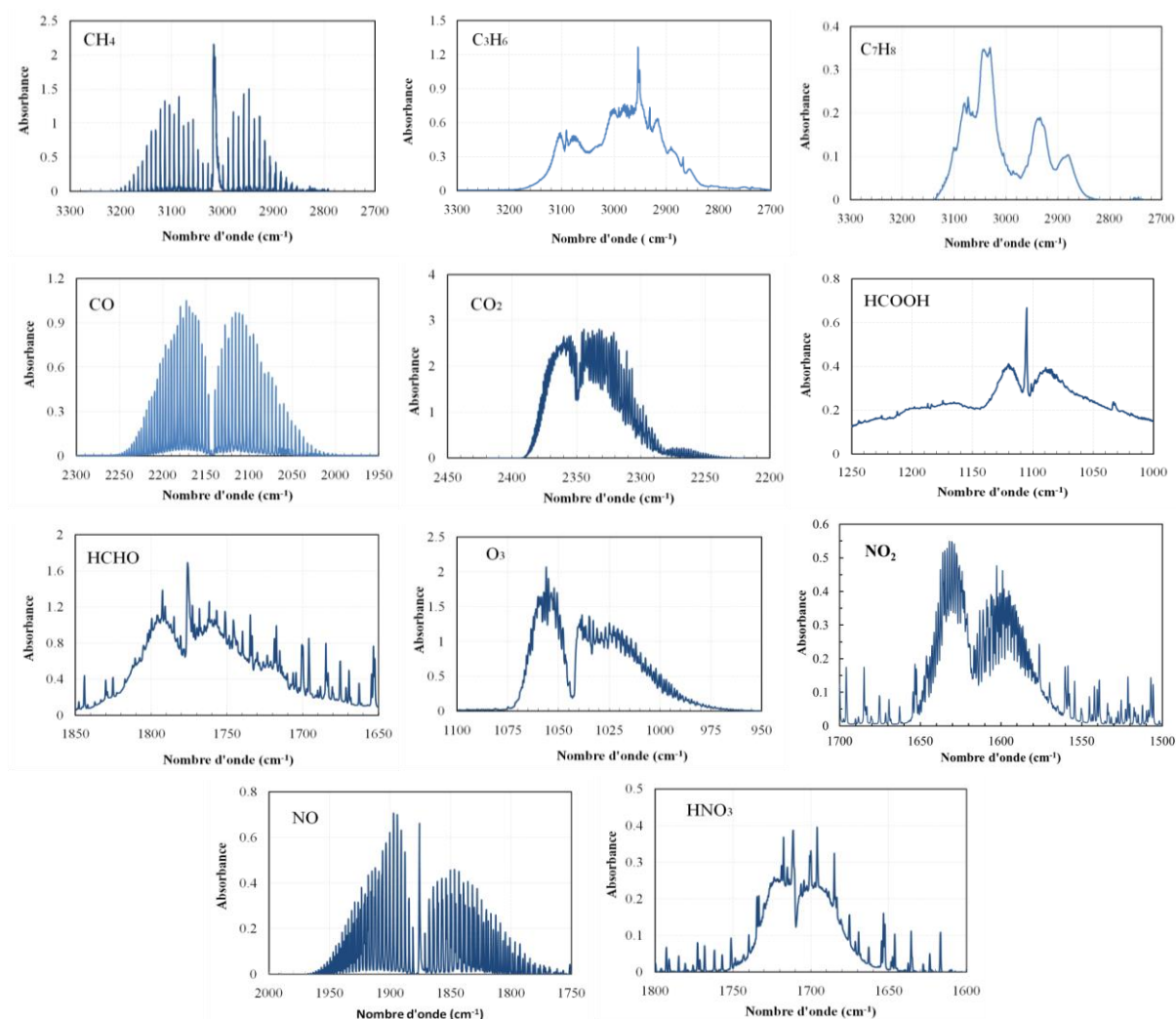


Figure II.11 - Exemples de spectres d'absorption IR de CH_4 , C_3H_6 , CO , CO_2 , HCHO , HCOOH , O_3 , CH_2O_2 , NO_2 , NO et HNO_3 .

L'analyse par infrarouge est une méthode de dosage relative et il faut établir une courbe d'étalonnage pour chaque composé à analyser. Les mélanges étalons ont été réalisés dans la cellule IRTF à partir de gaz purs dilués dans l'azote. Les concentrations des différents composants, déterminées par les pressions partielles mesurées dans la cellule, permettent la calibration de la méthode de mesure. En effet l'aire des bandes d'absorption infrarouge des différentes molécules est proportionnelle à leurs concentrations. L'étalonnage est effectué à l'aide du logiciel TQ Analyst (Thermo-Scientific). Les courbes d'étalonnage pour CH_4 , C_3H_6 , C_7H_8 , CO , CO_2 ont été effectuées et les courbes correspondantes sont montrées sur la figure II.12. Les courbes d'étalonnage ne sont pas nécessairement représentées par une droite, mais souvent par un polynôme de régression d'ordres 2 ou 3.

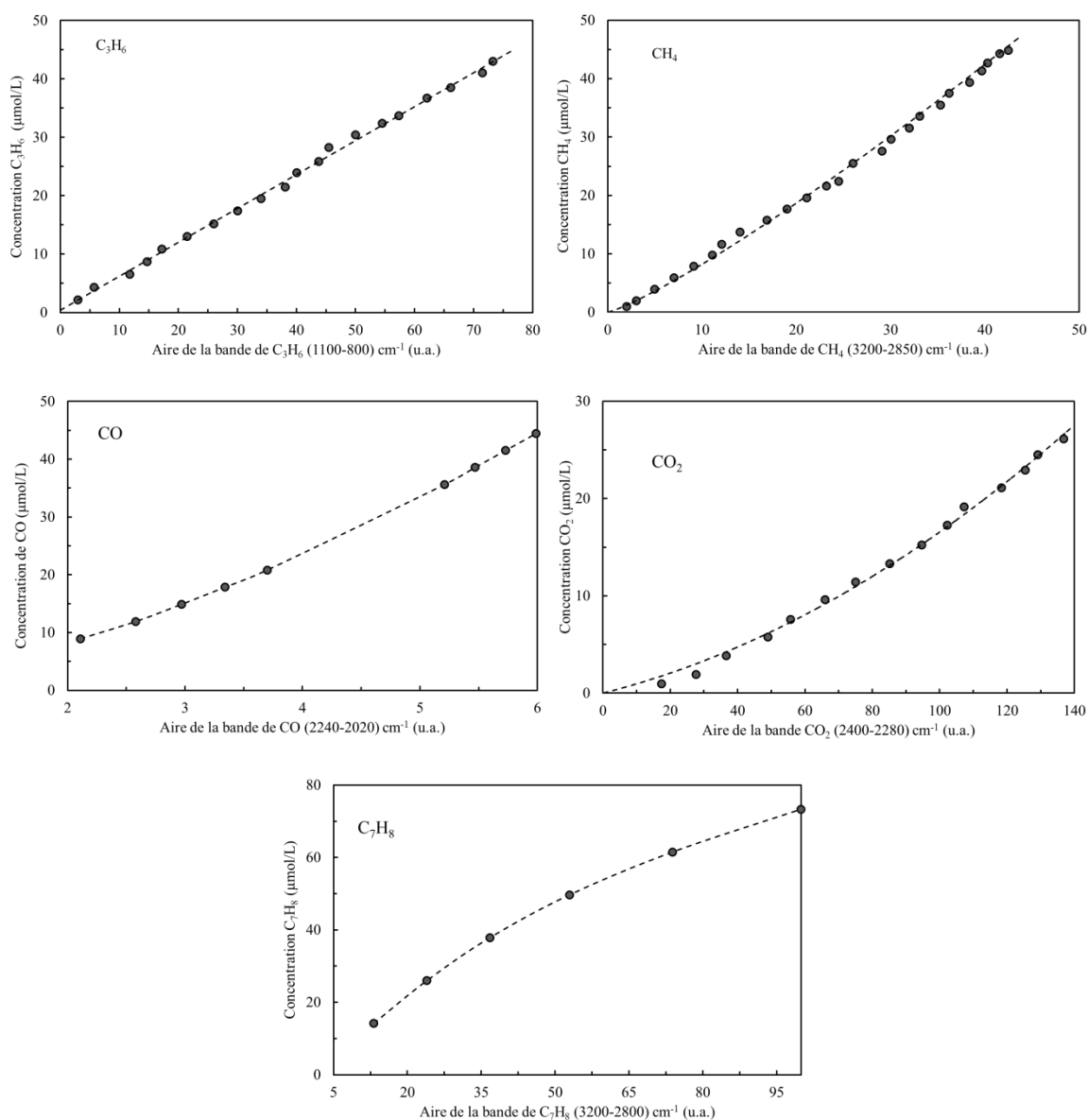


Figure II.12 - Exemples de courbes d'étalonnage pour C_3H_6 , CH_4 , CO , CO_2 , et C_7H_8 .

Pour les autres composés issus de la réaction et détectés par la spectroscopie infrarouge tels que HCHO , HCOOH , HNO_3 , O_3 , NO_2 , NO , ... nous avons fait une semi-quantification. Cette semi-quantification consiste à calculer les aires des pics d'absorption des différentes espèces et les résultats sont exprimés en unités arbitraires. Les valeurs des aires ainsi déterminées dans les mêmes conditions de température et de pression sont proportionnelles aux concentrations des espèces considérées.

III. Préparation des catalyseurs

L'étude bibliographique a montré [95, 96] que les propriétés des catalyseurs à base de métal peuvent être différentes selon le mode de dépôt du métal, le précurseur et la nature du support utilisés.

Dans cette partie nous décriront les méthodes de préparation des différents catalyseurs utilisées dans cette étude. Les catalyseurs à base de palladium ont été réalisés au sein de l'équipe "Fluides Réactifs et Turbulence" de l'Institut Jean Le Rond d'Alembert (UMR 7190, Université Pierre et Marie Curie - CNRS) à Saint Cyr l'École tandis que les catalyseurs à base de métaux transitions (Mn, Cu, Co) supportés sur billes d'alumine ont été préparés au laboratoire GREMI.

III.1. Préparation des catalyseurs à base de Pd sur billes de Al_2O_3

Les catalyseurs à base de palladium supporté ont été préparés par imprégnation de billes d'alumine (Al_2O_3 , diamètres 1.0 et 1.8 mm, pureté 97.8%, Sasol Germany GmbH,) en présence d'une solution aqueuse de précurseur métallique (nitrate de palladium ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$; STREM Chemicals Inc.) en tant que sel précurseur métallique [97, 98]. La concentration du précurseur a été calculée à partir de la charge de métal souhaitée pour le catalyseur final (0,5 et 1% Pd en masse dans notre cas). La suspension a été maintenue sous agitation pendant 3h à la pression atmosphérique et une température de 50°C . Après l'élimination complète de l'eau par évaporation sous une pression réduite, les échantillons imprégnés ont été séchés à 120°C pendant 24 heures puis calcinés à une température de 500°C pendant 4 h sous flux d'air (débit d'air $3^\circ\text{C}/\text{min}$) pour éliminer les groupements fonctionnels.

Dans cette étude, quatre catalyseurs avec des teneurs en Pd et des tailles de supports différents ont été préparés. Il s'agit des catalyseurs 0.5 et 1 wt% Pd/ Al_2O_3 supportés sur des billes de Al_2O_3 de diamètres 1.0 et 1.8 mm. La figure II.13 montre une photographie d'échantillons de ces catalyseurs.

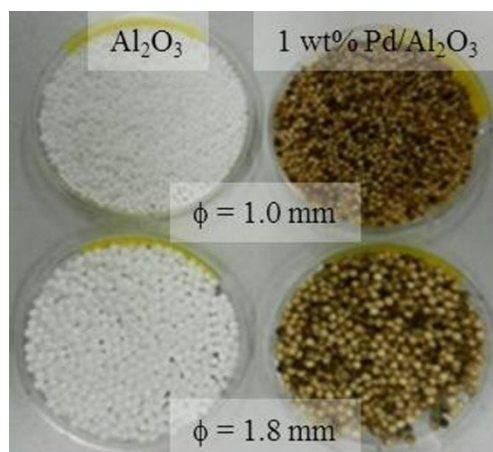


Figure II.13 - Photographie d'échantillons de catalyseurs Al_2O_3 et Pd/ Al_2O_3 .

III.2. Préparation des catalyseurs à base de Mn, Co, et Cu sur billes de Al_2O_3

Les catalyseurs à base de métaux de transition Mn, Cu, et Co supportés sur des billes d'alumine de diamètre 1.8 mm ont aussi été préparés en utilisant la méthode d'imprégnation. La solution aqueuse de nitrate de sel ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ou $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a été chauffée à 70°C jusqu'à ce que tout le précurseur soit complètement dissous. Les billes d' Al_2O_3 , dont la masse a été calculée pour obtenir la teneur désirée en métal (5 ou 10% dans ce

cas) ont été ensuite ajoutées à la solution. L'ensemble a ensuite été chauffé à environ 80-100°C et agité constamment jusqu'à l'évaporation totale de l'eau. L'échantillon a ensuite été séché à 120°C pendant 12h. Selon la nature du catalyseur, les échantillons ont été traités dans des conditions différentes.

Les catalyseurs à base d'oxyde de manganèse tels que Mn_3O_4 [99], Mn_2O_3 [100], ou MnO_2 [101] sont connus pour présenter une activité élevée pour l'oxydation des hydrocarbures ou pour décomposer l'ozone dans le cas de MnO_2 [102]. Selon la littérature, à 500°C, la phase active peut-être Mn_2O_3 [103], ou Mn_2O_3 et MnO_2 [104]. Pour des températures comprises entre 500 et 600°C, MnO_2 est converti en Mn_2O_3 et au-dessus de 890°C à Mn_3O_4 [105]. Pour ces raisons, nous avons calciné sous air à des températures de 400 et de 500°C pendant 5h les catalyseurs à base de Mn afin d'obtenir soit la phase MnO_2 soit les phases MnO_2 et Mn_2O_3 . Ces catalyseurs dont des échantillons sont montrés sur la figure II.14 sont de trois types:

- 5 wt%Mn-500°C : Catalyseur calciné à 500°C dans l'air pendant 5h.
- 5 wt%Mn-400°C : Catalyseur calciné à 400°C dans l'air pendant 5h.
- 10 wt%Mn-400°C : Catalyseur calciné à 400°C dans l'air pendant 5h.

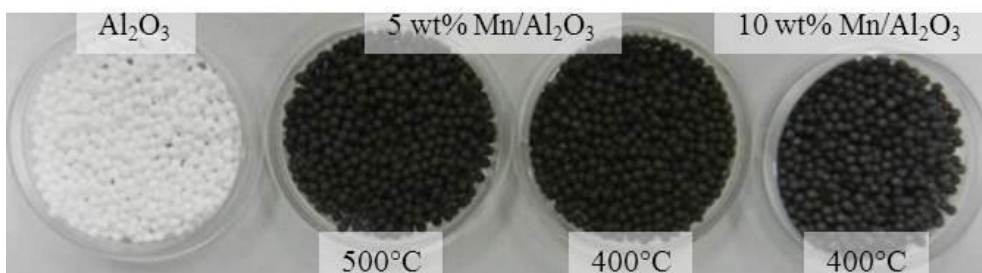


Figure II.14 - Photographie d'échantillons de catalyseurs Al_2O_3 , 5 et 10 wt% Mn/ Al_2O_3 calciné à 400 et 500°C.

Pour les catalyseurs à base de Cu supporté sur alumine, les travaux antérieurs rapportés dans la littérature [106-108] ont montrés que la phase CuO présente une activité élevée pour l'oxydation des COV. Cette phase CuO est formée par la réduction des sels de cuivre sur le support sous air à la température comprise entre 450 et 500°C.

Les catalyseurs à base de Cu ont été calcinés dans l'air et dans l'azote à des températures de 500°C et de 600°C pendant 5h. Une observation qualitative montre des couleurs différentes selon la température et le gaz porteur : vert-bleu pour 500°C dans l'air et bleu pour 600°C dans l'azote (figure II.15). La couleur bleu montre l'existence d'ions Cu^+ et Cu^{2+} bien dispersés sur le support ou de phases amorphes contenant Cu(II) . Ces observations seront discutées plus en détail dans la partie caractérisation. Ces catalyseurs dont des échantillons sont montrés sur la figure II.15 sont de trois types:

- 5 wt% Cu-500°C : Catalyseur calciné à 500°C dans l'air pendant 5h.
- 5 wt% Cu-600°C : Catalyseur calciné à 600°C dans l'azote pendant 5h.

c) 10 wt% Cu-500°C : Catalyseur calciné à 500°C dans l'air pendant 5h.

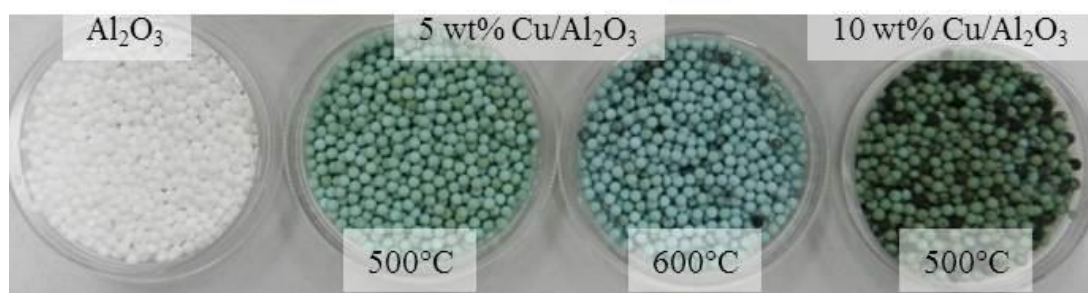


Figure II.15 - Photographie d'échantillons de catalyseurs Al_2O_3 , 5 et 10 wt% Cu/ Al_2O_3 calciné à 500 et 600°C.

Pour les catalyseurs à base de Co supporté sur alumine, la température de calcination dépend de la nature du support utilisé. Ainsi, pour les supports en nanotubes de carbone [109], ZnO_2 [110], et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [111] la phase active Co_3O_4 est observée à des températures de 400, 450, et 600°C respectivement.

Dans notre étude, les catalyseurs à base de Co ont été calcinés dans l'air à des températures de 500°C et de 600°C pendant 5h. Ces catalyseurs dont des échantillons sont montrés sur la figure II.16 sont de trois types:

- a) 5 wt%Co-500°C : le catalyseur calciné à 500°C dans l'air pendant 5h.
- b) 5 wt%Co-600°C : le catalyseur calciné à 600°C dans l'air pendant 5h.
- c) 10 wt%Co-500°C : le catalyseur calciné à 500°C dans l'air pendant 5h.

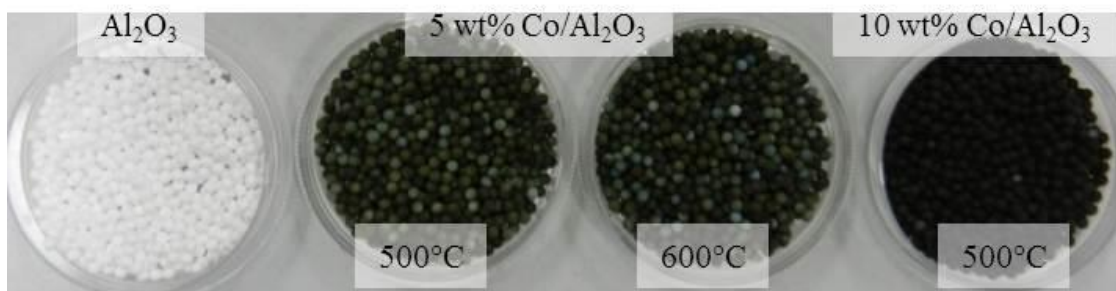


Figure II.16 - Photographie d'échantillons de catalyseurs Al_2O_3 , 5 et 10 wt% Co/ Al_2O_3 calciné à 500 et 600°C.

IV. Caractérisations physico-chimique des supports et des catalyseurs

Suite à leur préparation, les échantillons de catalyseurs produits dans cette étude sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse physico-chimiques pour connaître leurs propriétés structurales et texturales.

IV.1. Catalyseurs à base de Pd

Les caractérisations des catalyseurs à base de palladium ont été réalisées par le service d'analyse de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON,

UMR 5256 Université Lyon 1 - CNRS). Différentes techniques de caractérisation ont été employées pour étudier ou vérifier :

- La composition des matériaux préparés : analyse élémentaire en utilisant la spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma inductif (ICP-OES),
- La structure de la surface des matériaux par diffraction de rayons X (DRX),
- La texture des matériaux (BET),
- La composition de la surface des matériaux par spectrométrie de photoélectrons X (XPS),
- La taille des particules par microscopie électronique à transmission couplée à l'analyse dispersive en énergie des rayons X (TEM-EDX)

Les informations récoltées de la caractérisation des catalyseurs nous aideront par la suite à comprendre et à comparer les performances catalytiques dans les réactions d'oxydation des COV.

IV.1.a. Analyse chimique

Le palladium a été dosé par spectrométrie d'émission atomique à plasma d'argon et couplage inductif (OES-ICP : *Optical Emission Spectroscopy – Inductively Coupled Plasma*). Le spectromètre utilisé est un ACTIVA de chez HORIBA Jobin Yvon. La mise en solution des échantillons de catalyseurs (0.5 g) passe par une attaque chimique dans une solution d'acide fort (H_2SO_4 : HNO_3 : HCl) à chaud (150-300°C) suivie d'une évaporation maximale et d'une nouvelle dissolution dans l'eau régale (2/3 HCl + 1/3 HNO_3). Les résultats sont exprimés en pourcentage massique pour chaque élément dosé.

IV.1.b. Porosité et surface spécifique

La texture des solides a été caractérisée, par adsorption et désorption physique d'azote, en utilisant un analyseur TRISTAR 3000. Celui-ci utilise les principes de l'adsorption physique et de la condensation par capillarité afin d'obtenir des informations sur l'aire spécifique et la porosité d'un matériau solide.

Avant de réaliser les mesures, les échantillons doivent être désorbés afin d'éliminer l'air et l'eau présents dans les pores. Ils sont dégazés sous vide secondaire (5.10^{-3} Torr) à 300°C pendant 3h. Après être refroidi à la température de l'azote liquide (-196°C), l'échantillon est exposé à une série de pressions précisément mesurées d'azote gazeux. A chaque augmentation d'incrément de pression, le nombre de molécules adsorbées à la surface augmente. La pression d'équilibre (P) est comparée à la pression de saturation (P_0) et le rapport de pression relatif (P/P_0) est rapporté à la quantité de gaz adsorbée par l'échantillon à chaque pression d'équilibre. Au fur et à mesure que l'adsorption avance, l'épaisseur du film adsorbé augmente. Tous les micropores sont d'abord remplis, ensuite la surface libre devient complètement couverte, et finalement les pores les plus grands sont remplis par condensation capillaire. Ce procédé peut

continuer jusqu'au point de condensation en masse du gaz d'analyse. Alors, le procédé de désorption peut commencer dans lequel la pression est systématiquement réduite aboutissant à la libération des molécules adsorbées. Comme pour le procédé d'adsorption, la quantité de gaz échangée à la surface du solide est quantifiée à chaque pression d'équilibre décroissante. Ces deux séries décrivent les isothermes d'adsorption et de désorption. L'analyse de la forme des isothermes d'adsorption-désorption, codifiées par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), donne des informations sur la surface et sur les caractéristiques internes des pores du matériau. La forme des isothermes d'adsorption-désorption montrées sur la figure II.17, indique la nature de la porosité. Celles-ci peuvent être regroupées suivant six classes [112]. Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI.

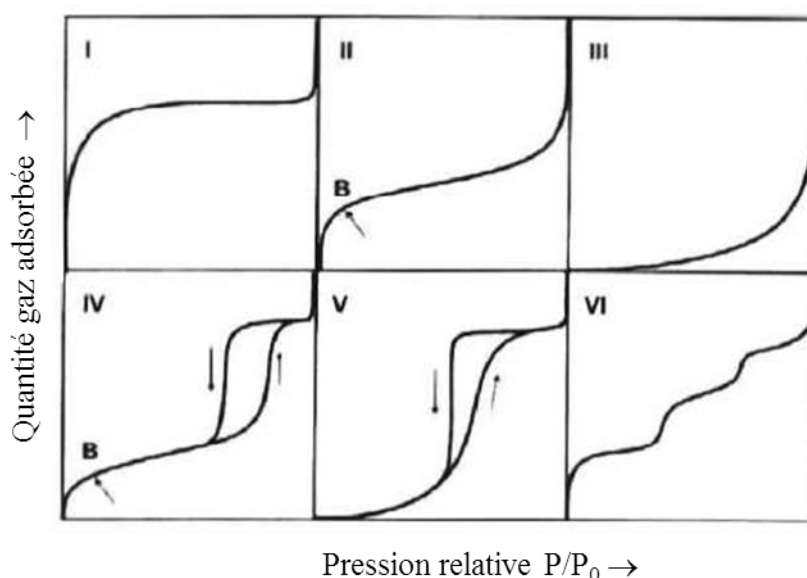


Figure II.17 - Les principaux types d'isothermes de physisorption selon la classification UIPAC [112].

- Isothermes de type I pour les échantillons microporeux (rayons de pores < 2 nm). La caractéristique principale d'une telle isotherme est le long plateau qui indique une faible formation de multicouche. Les pores ont alors des dimensions voisines de celle de la molécule d'azote adsorbée et sont remplis dès les basses pressions.
- Isothermes de type II pour les échantillons non poreux ou macroporeux (rayons de pores > 50 nm) pour lesquels il y a formation d'une monocouche suivie de celle de multicouches. Dans le cas du type II les multicouches sont formées dès les basses pressions.
- Isothermes de type III pour les échantillons macroporeux. Les multicouches sont formées dès les basses pressions du fait des fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat (N_2).

- Isothermes de type IV pour les échantillons mésoporeux ($2 \text{ nm} < \text{rayons de pores} < 50 \text{ nm}$). Comme dans le cas du type II, il y a formations de monocouches et de multicouches. Elles présentent une boucle d'hystérésis généralement associée au remplissage des mésopores par condensation capillaire et à leur vidage.
- Isothermes de type V pour les échantillons mésoporeux. Comme dans le cas du type III, les multicouches sont formées dès les basses pressions. Elles présentent également une boucle d'hystérésis.
- Isothermes de type VI. Elles sont associées à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme.

Le diamètre et la distribution des tailles des pores sont évalués en utilisant la méthode de mesures Barret, Joyner et Halenda (BJH). La détermination des surfaces spécifiques (BET) est basée sur la méthode de Brunauer Emmett et Teller [113]. Le modèle BET est basé sur trois hypothèses principales :

- L'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celles de la première couche est égale à l'enthalpie de liquéfaction Q_L ,
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- Le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante.

Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard. L'équation BET est utilisée en pratique sous la forme :

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{(C-1)}{V_m C} P/P_0 + \frac{1}{V_m C} \quad (\text{II.4})$$

La pression P correspond à la pression d'azote appliquée et le volume V au volume d'azote adsorbé. La représentation graphique de $\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)}$ en fonction de la pression relative P/P_0 conduit à une droite pour des valeurs de pression relative comprises entre 0,05 et 0,30. La pente de cette droite ($\frac{(C-1)}{V_m C}$) et son ordonnée à l'origine ($\frac{1}{V_m C}$) permettent de calculer le volume de la monocouche V_m et la constante C . Celle-ci, fonction de l'enthalpie d'adsorption de la monocouche et de l'enthalpie de liquéfaction, décroît lorsque l'adsorption multicouche se produit à plus basses pressions. On peut ainsi obtenir la surface spécifique S_{BET} en multipliant le nombre de molécules adsorbées (nécessaires à la monocouche) par la surface occupée par une molécule adsorbée ($0,162 \text{ nm}^2$ pour l'azote à -196°C) [114]. Si V_m est exprimé en cm^3 de gaz. g^{-1} et S_{BET} en $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, on peut écrire :

$$S_{\text{BET}} = 4.35 V_m \quad (\text{II.5})$$

IV.1.c. Diffraction des rayons X(DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse structurale non-destructive qui permet de caractériser des matériaux cristallins. C'est une technique basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné. Ainsi, elle permet d'identifier et quantifier les phases cristallines, de déterminer la structure cristallographique de ces phases, de mesurer des contraintes résiduelles et d'estimer la taille des cristallites. Les analyses DRX ont été menées sur un diffractomètre Brücker D5005 qui émet le rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=0.154$ nm) à une tension de 50 kV et un courant de 35 mA. Les échantillons, au préalable finement broyés, sont déposés en couche mince sur un support PVC ou PMMA. Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire allant de 4 à 80° (2 θ) avec un pas de 0.02° pour une durée d'acquisition de 2 secondes par pas.

Selon la géométrie du système cristallographique et des atomes qui la composent, des phases cristallines présenteront des figures de diffraction ou diffractogrammes avec des angles de diffraction et des intensités spécifiques à chaque phase cristalline. Ces diffractogrammes sont répertoriés dans des bases de données comme celle de l'International Center for Diffraction Data (ICDD). Il est ainsi possible d'attribuer des phases cristallines en comparant le diffractogramme obtenu aux références des bases de données. Les phases cristallines attribuées, il est possible de calculer leurs paramètres de maille à partir des angles de diffraction et de la géométrie de la maille.

Ainsi, la taille moyenne (d_i) des cristallites du support Al_2O_3 et des catalyseurs de palladium supporté peut-être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM: *Full Width at Half Maximun*) des pics de diffraction en utilisant l'équation de Debye-Scherrer:

$$d_i = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (II.6)$$

où:

- d_i = taille moyenne (en Å) des cristallites (Al_2O_3 , et/ou PdO et Pd⁰),
- λ = longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda_{K\alpha} = 1.54\text{\AA}$),
- β = largeur à mi-hauteur de la raie (en radian)
- θ = angle de diffraction de Bragg (en radian),
- K = facteur de forme (≈ 0.9).

IV.1.d. Microscopie électronique (TEM/EDX)

Les observations en microscopie électronique à transmission (MET) et les analyses par énergie dispersive X-ray (EDX : *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*, Oxford Instrument) ont été réalisées sur un JEOL 2010 (filament LaB6). Pour la poudre, l'échantillon est observé en direct après mise en suspension dans de l'éthanol, puis dispersée sous ultrasons. Une goutte de cette suspension est ensuite déposée sur une grille porte échantillon constituée par un tamis

en cuivre, recouverte d'un film très fin de carbone transparent aux électrons (<10 nm) et séché sous une lampe à rayonnement infrarouge.

La microscopie électronique en transmission permet une visualisation de l'échantillon à l'échelle nanométrique et nous renseigne sur la taille des particules. Les échantillons solides sont traversés par un faisceau d'électrons émis par une cathode. Ensuite, l'image se forme sur un écran fluorescent dont le contraste dépend du nombre d'électrons qui viennent le frapper.

IV.1.e. Spectroscopie par photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie par photoélectrons X est une technique d'analyse de surface particulièrement adaptée à l'étude des catalyseurs car elle permet de recueillir des informations sur l'environnement chimique des différents éléments (distinction entre un métal et ses oxydes), le degré d'oxydation, la composition chimique et les concentrations relatives des différents constituants de l'échantillon. Les spectres XPS ont été enregistrés avec un spectromètre Axis Ultra DLD de chez Kratos Analytical équipé d'une source monochromatique de photons X provenant de la radiation Al ($K\alpha$) (énergie de 1486,6 eV).

IV.2. Catalyseurs à base de Pd, Mn, Cu, et Co

Ces analyses avaient pour but d'obtenir des informations sur la structure et l'identification des phases des matériaux préparés (DRX) ainsi que sur l'état d'oxydation et les réductibilités (par rapport à CO) des différents métaux supportés. Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelle des Milieux Complexes (LCPA2MC) de l'Université de Lorraine (site de Saint Avold).

IV.2.a. Diffraction des rayons X

La structure et l'identification des phases des matériaux préparés a été étudiée avec un diffractomètre Rigaku-MiniflexII (Japon) en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre (tension 30 kV, courant 15 mA). Le porte échantillon est en verre et possède une profondeur d'environ 1 mm. Les échantillons sont broyés, tassés dans la cavité et arasés avec une lame de verre pour obtenir une surface bien plane dans le plan du porte échantillon. Les diffractogrammes ont été effectués avec un pas de 0.02° , un temps d'acquisition de 1 s, et pour des valeurs de 2θ comprises entre 20 et 75° . Les pics ont été attribués en utilisant la base de données du "Joint Committee on Powder Diffraction Standards".

IV.2.b. Adsorption de CO et NO sur les catalyseurs au cuivre

Ces analyses avaient pour but d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation et les réductibilités (par rapport à CO) des différents métaux supportés.

Les spectres IR en réflexion diffuse ont été enregistrés avec un spectromètre Varian Excalibur 4100 équipé d'un accessoire optique Graseby-Specac (The Selector), d'une chambre d'environnement "Spectra-Tech" et d'un détecteur MCT. Un schéma de principe de la

spectroscopie infra rouge à réflexion diffuse (DRIFTS : *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) est montré sur la figure II.18.

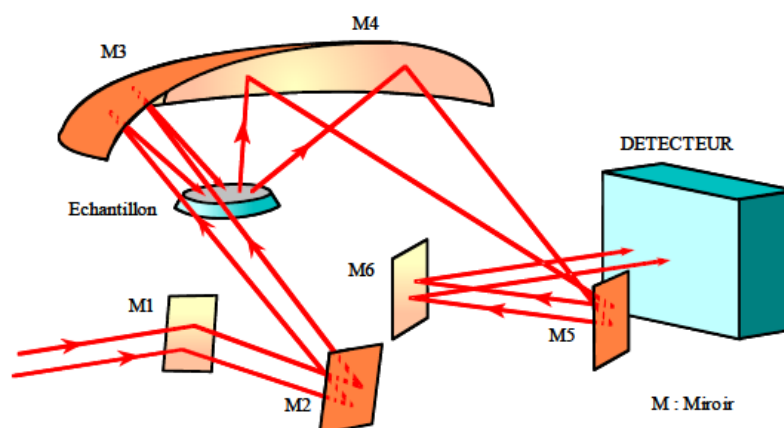


Figure II.18 - Schéma de l'accessoire optique DRIFTS utilisé

Les catalyseurs finement broyés sont introduits dans une coupelle d'analyse dont la surface est nivelée avec une lame de verre. Avant l'adsorption, ils sont activés sous flux d'hélium (60 mL/min) de 35 à 350°C (5°C/min) pendant 60 minutes. Les échantillons ont ensuite été refroidis à 30°C sous hélium. Le CO (1000 ppm) ou NO (2000 ppm) a ensuite été introduit avec un débit de 70 mL/min. Le temps $t=0$ min coïncide avec l'introduction des molécules sondes puis des spectres sont enregistrés à des temps croissants jusqu'à saturation du matériau. La référence (background) a été enregistrée à 30°C sur le matériau dégazé afin d'étudier uniquement les bandes d'absorption due à l'adsorption des molécules sondes.

D'une façon générale, le comportement spectroscopique de ces "sondes moléculaires" est sensible à l'environnement électronique propres aux supports (influencé notamment par l'acidité) ainsi qu'à la phase présente (cation dispersé, clusters MO_x , phases cristallines...). Certaines espèces donnent des complexes stables à température ambiante et d'autres des complexes stables qui ne sont pas ou peu observables.

Pour les catalyseurs au cuivre, seuls les ions Cu^+ (et Cu métal) peuvent être caractérisés à la température ambiante par adsorption de CO. Parallèlement, seuls les ions Cu^{2+} peuvent être mis en évidence par adsorption de NO dans les mêmes conditions, les deux analyses étant donc complémentaires.

V. Conditions expérimentales et modes opératoires

V.1. Conditions expérimentales

L'oxydation du méthane, du propène et du toluène dans l'air synthétique à la pression atmosphérique a été étudiée par catalyseur seul, par plasma seul, et par le système couplant le réacteur plasma et le réacteur catalytique dans les deux configurations IPC et PPC. Plusieurs tests expérimentaux ont été réalisés. Ils correspondent à différentes conditions de concentration initiale des polluants, de température de réaction, de type de catalyseur et sa teneur en métal,

de type et de nature du support, et d'énergie plasma déposée dans le milieu. Le tableau II.2 donne une liste détaillée des conditions expérimentales de ces études.

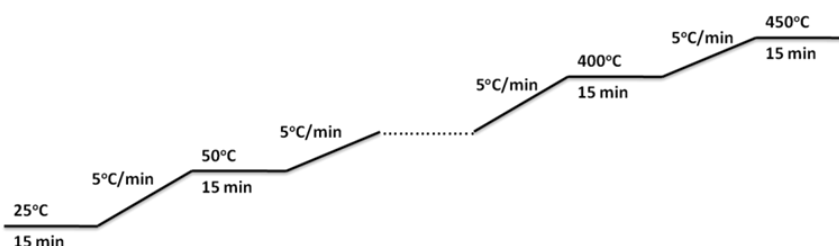
Polluant		CH ₄		C ₃ H ₆		C ₇ H ₈	
Concentration (ppm)		500	1 000	500	1 000	1000	
Catalyseur		Pd				Mn, Cu, et Co	
Support		Billes Al ₂ O ₃ (1.0 et 1.8 mm)				Billes Al ₂ O ₃ (1.8 mm)	
Teneur Catalyseur (%)		0.5 et 1.0				5 et 10	
Débit Gaz (L/min)		1					
VVH (h ⁻¹)		15 000 et 21 500			15 000	30 000	
Température (°C)	Oxydation Catalytique	20 - 500					
	Plasma-Catalyseur	20 et 200 - 400	20 - 300			20 - 400	
Énergie Plasma (J/L)		24 - 456	23 - 148			60	
Plasma seul		Oui					
Plasma-Catalyseur		IPC	IPC et PPC				

Tableau II.2 - Conditions expérimentales.

V.2. Modes opératoires

V.2.a. Programmation de température

Dans le cas des catalyseurs à base de palladium, la réaction d'oxydation catalytique des trois polluants a été étudiée pour des températures comprises entre la température ambiante et 500°C avec une montée de 5°C/min et suivi de palier de 15 min selon le protocole schématisé ci-dessous. Le prélèvement et l'analyse par IRTF des échantillons gazeux s'effectuent à la fin de chaque palier de température.

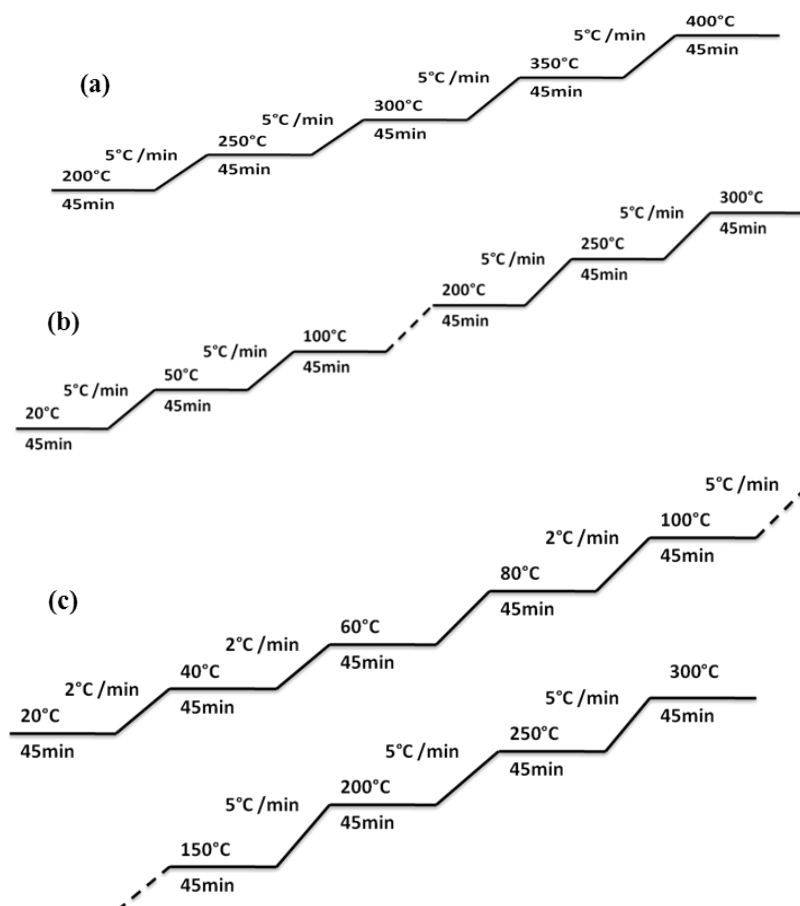


Pour les catalyseurs à base de métaux de transition (Mn, Cu, Co), seule la réaction d'oxydation dans l'air du toluène à une concentration initiale de 1000 ppm a été réalisée. La

programmation de la température est réalisée en continu entre la température ambiante et 500°C avec une vitesse de 5°C/min. Les prises de mesure sont effectuées toutes les 5 minutes et la durée d'une analyse est de 54 secondes.

Les expériences de l'oxydation des COV dans l'air par plasma et plasma-catalyseur ont été effectuées dans des conditions de températures différentes selon la molécule visée. L'oxydation du méthane par plasma seul et par plasma-catalyseur à base de palladium supporté sur billes d'alumine a été étudiée à la température ambiante et pour des températures dans le domaine 200 - 400°C. Dans le cas du propène et du toluène, les études ont été réalisées pour des températures comprises entre la température ambiante et 300°C avec des paliers de stabilisation de température de 45 minutes à la fin desquels les analyses sont effectuées. La rampe de montée en température est fixée à 5°C/min sauf dans le cas du toluène où elle a été fixée à 2°C/min entre 20 et 100°C. Ce changement a été effectué pour pouvoir observer les phénomènes d'absorption/désorption du toluène ayant lieu à basse température dans le cas où le catalyseur est placé dans la décharge plasma (configuration IPC).

Le protocole ci-dessous schématise la programmation de la température pour les expériences de l'oxydation du méthane (a), du propène (b), et du toluène (c).



Les catalyseurs à base de métaux de transition (Mn, Cu, Co) supportés sur billes d'alumine ont été utilisés seulement pour l'oxydation du toluène (voir tableau II.2). La température d'étude augmente de la température ambiante à 300°C à une vitesse de 5°C/min avec des paliers de 15 min au bout desquels les analyses sont effectuées.

V.2.b. Conditions de décharge plasma

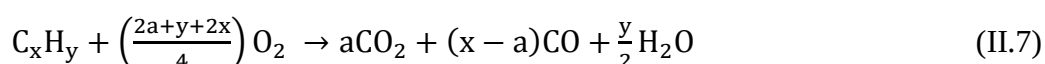
L'oxydation du méthane, propène et toluène dans l'air par plasma et par plasma associé à des catalyseurs à base de palladium supportés sur bille d'alumine, a été explorée en fonction de la température pour différentes valeurs de la densité d'énergie. Dans le cas du méthane qui est difficile à oxyder à basse température, nous avons utilisé une densité d'énergie plus élevée pour les expériences à la température ambiante que pour celles effectuées à plus haute température. Ainsi, à la température ambiante, la densité d'énergie est comprise entre 24 et 456 J/L ce qui correspond à une tension aux bornes des électrodes de 20 kV et une fréquence comprise entre 10 et 190 Hz. Pour la réaction à plus haute température (200-400°C), la tension est abaissée à 19 kV ce qui donne une densité d'énergie comprise entre 23 et 148 J/L pour le même domaine de fréquence. Ces dernières conditions sont aussi celles utilisées dans le cas de l'oxydation du propène et du toluène.

L'oxydation du toluène dans l'air par plasma et par plasma associé à des catalyseurs à base de Mn, Cu, et Co supportés sur billes d'alumine a été étudiée pour une densité d'énergie de 60 J/L correspondant à une tension aux bornes des électrodes de 18.5 kV et une fréquence de 100 Hz.

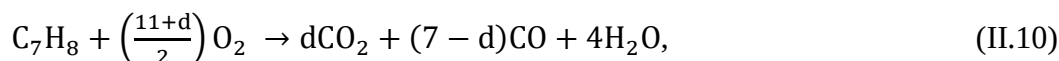
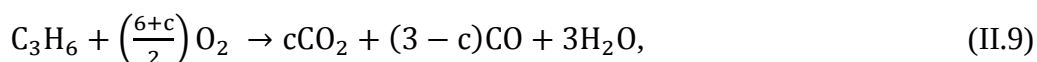
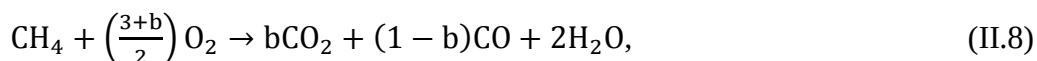
VI. Grandeurs caractéristiques

L'oxydation de méthane, du propène et du toluène dans l'air a été étudiée pour les différents systèmes : catalyseur seul, plasma seul et plasma-catalyseur. Les résultats pour l'ensemble des expériences, ont été présentés en fonction de différents paramètres. Ces paramètres sont définis ci-dessous :

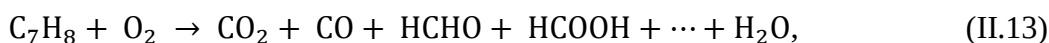
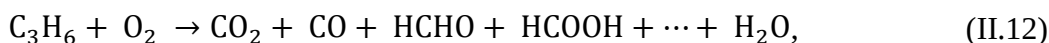
Dans la configuration catalyseur seul, les produits des réactions d'oxydation sont CO₂, CO et H₂O. En générale, ces réactions peuvent s'écrire selon les équations suivantes :



Par exemple :



Dans la configuration plasma seul ou plasma-catalyseur, l'oxydation des COV conduit, en plus de CO, CO₂, et H₂O, à la formation d'autres produits de réaction comme NO, NO₂, O₃, et HNO₃ dans le cas du méthane auxquels viennent s'ajouter HCHO et HCOOH dans le cas propène ou du toluène. En général, ces réactions peuvent être décrites par les équations suivantes :



Le volume du catalyseur joue un rôle important dans l'efficacité du traitement des polluants. Pour atteindre un taux de conversion donné, il faut maintenir les polluants dans le catalyseur durant un temps optimal. Ce temps dépendra du volume du catalyseur et du débit de gaz. La vitesse volumique horaire (VVH) qui représente le temps de contact du gaz avec le catalyseur est définie par :

$$\text{VVH (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Débit de gaz (mL.h}^{-1}\text{)}}{\text{Volume de catalyseur (mL)}} \quad (\text{II.14})$$

Les produits réaction sont analysés par un spectromètre IRTF. L'utilisation du spectromètre IRTF permet d'avoir des informations sur le comportement des composées en sortie du réacteur. On peut calculer les taux de conversion des COV ainsi que la sélectivité en CO et CO₂ à partir de ces informations. La conversion des hydrocarbures (C_xH_y : méthane, propène, toluène) a été calculée sur la base de la consommation C_xH_y :

$$\tau_{\text{C}_x\text{H}_y}(\%) = \frac{[\text{C}_x\text{H}_y]_0 - [\text{C}_x\text{H}_y]_f}{[\text{C}_x\text{H}_y]_0} \quad (\text{II.15})$$

Avec:

- [C_xH_y]₀ : la concentration initiale,
- [C_xH_y]_f : la concentration finale.

La sélectivité en CO et CO₂ permet de déterminer le pourcentage d'atomes de carbone se trouvant sous la forme de CO ou de CO₂ parmi tous ceux issus de la décomposition de la molécule cible. La sélectivité tient compte du taux de conversion et du nombre de carbone composant la molécule cible. La sélectivité est définie par:

$$S_{\text{CO}}(\%) = \frac{[\text{CO}]}{x([\text{C}_x\text{H}_y]_0 - [\text{C}_x\text{H}_y]_f)} \quad (\text{II.16})$$

$$S_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{[\text{CO}_2]}{x([\text{C}_x\text{H}_y]_0 - ([\text{C}_x\text{H}_y]_f))} \quad (\text{II.17})$$

Les concentrations des composées tels que CH₄, C₃H₆, C₇H₈, CO, CO₂, HCHO, HCOOH, HNO₃, NO, NO₂ et O₃ sont déterminées par les aires sous la courbe d'absorption délimitée par les nombres d'onde correspondant à la bande l'absorption de l'espèce considérée. Les régions des spectres étudiés ont été sélectionnées dans les zones où il n'y a pas de recouvrement de spectres de composés chimiques différents.

Les taux de conversion des COV sont généralement liés à l'énergie injectée dans le milieu (densité d'énergie ou énergie spécifique) pour évaluer la consommation ou le coût énergétique du procédé. L'énergie déposée dans le milieu est donnée par:

$$E_d \left(\frac{J}{L} \right) = \frac{E_{Impulsion} (J) \cdot fréquence (Hz)}{Débit de gaz \left(\frac{L}{s} \right)} \quad (II.18)$$

**OXYDATION CATALYTIQUE DU MÉTHANE, DU PROPÈNE, ET DU
TOLUÈNE SUR DES CATALYSEURS À BASE DE PALLADIUM,
MANGANÈSE, CUIVRE, ET COBALT SUPPORTÉS SUR DES BILLES
ALUMINE**

Chapitre III:

OXYDATION CATALYTIQUE DU MÉTHANE, DU PROPÈNE, ET DU TOLUÈNE SUR DES CATALYSEURS À BASE DE PALLADIUM, MANGANÈSE, CUIVRE ET COBALT SUPPORTÉS SUR BILLES D'ALUMINE

I. Introduction

Les catalyseurs à base de métaux précieux (Pd, Pt, Au, ...) montrent une activité élevée pour l'oxydation des COV. En raison de leur rareté et de leur coût élevé, l'attention s'est concentrée sur des catalyseurs d'oxydes métalliques transitionnels. Afin d'assurer une activité maximale avec un coût abordable, les recherches se sont focalisées sur les performances catalytiques des métaux nobles à de faibles charges massiques et sur les métaux de transition (Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu, V). Ces métaux sont utilisés comme phase active sur des supports oxydes tels que Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, et SiO₂. L'oxydation catalytique des COVs est largement discutée dans la littérature [95, 96, 108, 115].

Les réactions de catalyse ont lieu à la surface uniquement. Une grande épaisseur de catalyseur est donc inutile (quelques centaines de nm suffisent). La réaction sera en revanche fonction de la surface de contact, une plus grande surface de contact entraînerait une efficacité plus importante. Pour augmenter la surface de contact, le matériau catalyseur est finement divisé et déposé sur un support. Les supports poreux comme l'alumine sont souvent employés car ils maximisent la surface pour un volume équivalent. Une réaction de catalyse est une succession de plusieurs étapes.

La première étape est la phase d'activation du catalyseur par un processus d'adsorption de la molécule de réactant sur la surface du catalyseur. Cette étape porte le nom d'adsorption chimique (ou chimisorption). La phase d'activation implique la création d'une liaison chimique entre le réactant et la surface du catalyseur. Du fait de cette liaison, le processus sera spécifique à un couple réactant-catalyseur. L'adsorption n'est possible que pour un seul réactant par site de réaction. Lorsque tous les sites sont occupés, le catalyseur devient inefficace. Au final, la molécule chimisorbée possède une réactivité plus importante. Un autre phénomène peut intervenir lors de la première étape, à savoir l'adsorption physique (ou physisorption). Chaque molécule peut réagir avec une surface par l'intermédiaire des forces de Van der Waals. La physisorption n'active pas le catalyseur mais peut servir de précurseur à un processus de chimisorption.

La seconde étape est constituée par les réactions en surface du catalyseur. Ces réactions en surface peuvent être réalisés selon le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood ou bien

selon le mécanisme de type Rideal-Eley comme détaillé dans le chapitre I. Le premier mécanisme est bien plus probable que le second, dans la mesure où les mécanismes d'interaction gaz-surface sont extrêmement rapides.

La dernière étape est l'étape de désorption de la surface : le produit quitte la surface du catalyseur et repasse dans la phase gazeuse.

L'étude bibliographique montre que l'activité catalytique dépend de facteurs différents tels que: la phase active, la taille des particules, la teneur en métal, le précurseur, le support, la température de calcination, le prétraitement de catalyseur, et des conditions de réaction.

La première partie de ce chapitre présente les performances des catalyseurs à base de palladium supporté sur des billes d'alumine pour la dégradation du méthane, du propène et du toluène dans l'air. Le palladium est choisi pour son activité et les supports sous forme de billes d'alumine pour leur nature mésoporeuse (diamètre des pores compris entre 5 et 50 nm). L'étude de l'oxydation catalytique de ces COV est menée en considérant leur taux de conversion qui dépend du composé dégradé et évolue également en fonction de la température du gaz. Les résultats concernant les différentes caractérisations ainsi que les activités catalytiques du support d'alumine et du catalyseur Pd/Al₂O₃ seront présentés et comparés pour chaque COV en fonction de la taille du support (1.0 et 1.8 mm), de la teneur massique en Pd (0.5 et 1.0%), et de la concentration initiale de CH₄, C₃H₆, et C₇H₈ (500 et 1000 ppm). Ces différents COV ont été choisis en fonction de la composition des rejets industriels, et sont représentatifs de différentes familles chimiques. Ensuite, une étude des produits formés lors de la réaction d'oxydation est proposée pour chaque COV.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'oxydation catalytique de C₇H₈ dans l'air par des catalyseurs à base de manganèse, cobalt et cuivre supportés sur billes d'alumine. L'influence de la teneur massique en métal sur le taux de conversion et sur la formation d'éventuels sous-produits issus de l'oxydation est alors considérée pour une seule taille du support d'alumine (1.8 mm).

Pour toutes les expériences effectuées, les résultats obtenus lors de l'oxydation catalytique seront systématiquement comparés à ceux de l'oxydation thermique.

II. Catalyseurs à base de Pd supportés sur billes de Al₂O₃

L'oxydation catalytique du méthane, du propène, et du toluène dans l'air synthétique par des catalyseurs à base de palladium supportés sur des billes d'alumine a été étudiée pour différentes conditions expérimentales. L'étude a été menée pour deux concentrations initiales des COV (500 et 1000 ppm), deux teneurs massiques en palladium (0.5 et 1.0% en masse), deux tailles du support d'alumine (1.0 et 1.8 mm), et deux valeurs de la vitesse volumique horaire (VVH).

Les caractérisations de ces catalyseurs concernent l'analyse élémentaire par spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma inductif (ICP-OES), l'analyse de la nature des phases cristallines présentes dans l'échantillon par diffraction de rayons X (DRX), l'analyse de la surface spécifique et de la porosité (BET), et l'analyse de la composition chimique et de la concentration relative des différents échantillons et l'environnement chimique des différents éléments (distinction entre un métal et ses oxydes) par spectrométrie de photoélectrons X (XPS), et l'analyse de l'état d'oxydation et les réductibilités (par rapport à CO) des différents métaux supportés par spectroscopie infra rouge à réflexion diffuse (DRIFTS).

Trois composés modèles ont été choisis pour cette étude. Le choix de ces composés modèle a été fait de façon à avoir plusieurs familles chimiques : un hydrocarbure saturé (le méthane), un hydrocarbure insaturé (le propène), et un hydrocarbure aromatique (le toluène).

Des expériences préliminaires ont été effectuées sans matériaux (alumine et catalyseurs) uniquement en chauffant le mélange gazeux pour voir l'effet de la température sur l'oxydation des différentes molécules dans l'air. Les résultats de ces expériences n'ont montrés aucune oxydation thermique de CH₄, C₃H₆, et C₇H₈ dans l'air pour des températures inférieures à 450°C. Bien que le toluène et le propène s'oxydent plus facilement que le méthane, cette oxydation apparaît généralement à des températures beaucoup plus élevées comme il a été rapporté dans la littérature [116-118]. Dans le cas du méthane, du toluène et du propène la température d'oxydation thermique suit l'ordre suivant : $T_{C_3H_6} < T_{C_7H_8} < T_{CH_4}$.

II.1. Caractérisation des supports et des catalyseurs à base de palladium

II.1.a. Porosité et surface spécifique

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ et les distributions de taille des pores avant et après la réaction sont présentées sur les figures III.1 et III.2. Ces résultats sont caractéristiques de l'isotherme de type IV (Figure II.17), montrant un cycle d'hystérésis dû à la condensation capillaire représentatif d'un matériau mésoporeux. Les tailles moyennes des pores des catalyseurs 0.5 wt% Pd/Al₂O₃ et 1.0 wt% Pd/Al₂O₃ sont d'environ 8,6 nm pour les supports de diamètre 1.0 mm et 7.5 nm pour les supports de diamètres de 1,8 mm, respectivement (Figure III.2). Ces résultats confirment encore la nature mésoporeuse de ces matériaux selon le standard de l'IUPAC. Ces données montrent également qu'après réaction les surfaces spécifiques évoluent avec une diminution du volume des pores. Cette obstruction partielle du volume poreux peut être due à un dépôt de réactifs ou de produits à l'entrée des pores.

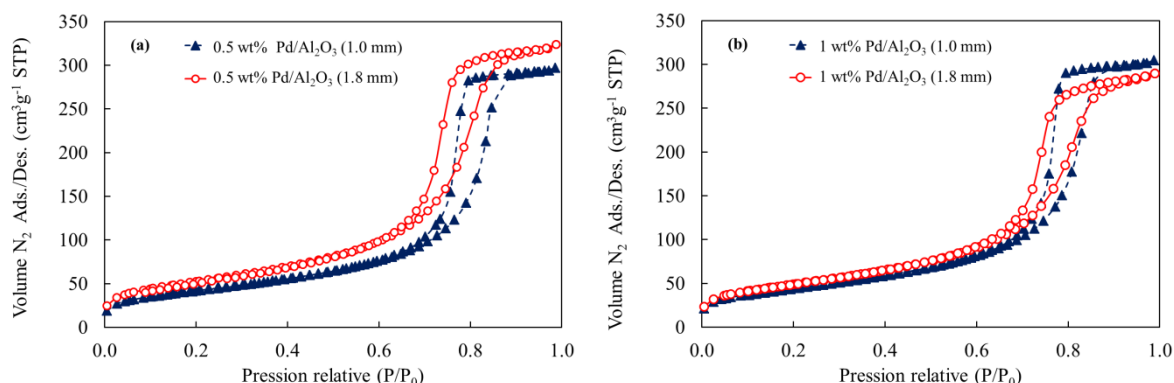


Figure III.1 - Isothermes de physisorption de N₂ associées aux catalyseurs (a) 0.5 wt% Pd/Al₂O₃ et (b) 1.0 wt% Pd/Al₂O₃ pour les supports de diamètres 1.0 et 1.8 mm.

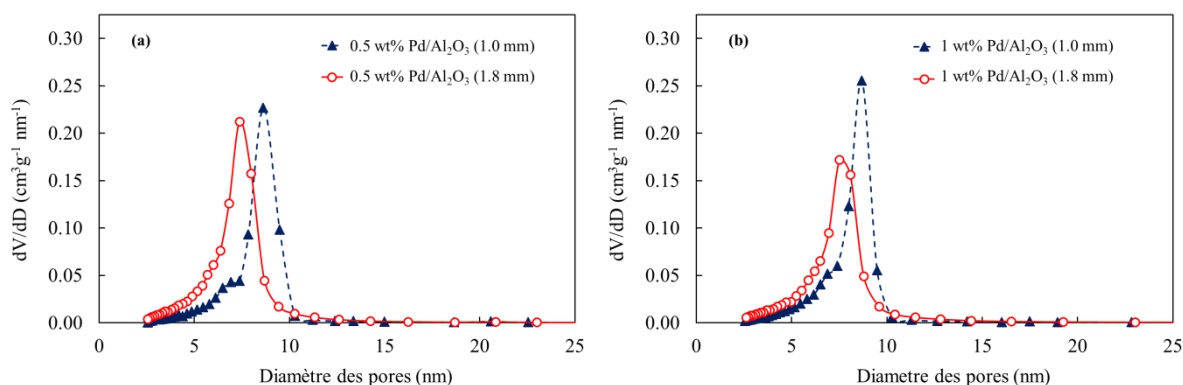


Figure III.2 - Distribution des tailles des pores associées aux catalyseurs (a) 0.5 wt% Pd/Al₂O₃ et (b) 1.0 wt% Pd/Al₂O₃ pour les supports de de diamètres 1.0 et 1.8 mm.

Les tableaux III.1 et III.2 résument les résultats des analyses obtenus pour les supports d'alumine et les catalyseurs à base de palladium supporté sur billes d'alumine.

Supports	Al ₂ O ₃	
	1.0 mm	1.8 mm
Diamètre médian ϕ (mm)	1.06	1.78
Densité apparente (g ml ⁻¹)	0.77	0.55
Surface spécifique BET (m ² g ⁻¹)	163	205
Volume total des pores (cm ³ g ⁻¹)	0.52	0.74
Diamètre moyen des pores (nm)	8.7	7.6
Teneur d'Al ₂ O ₃ (%)	97.8	99

Tableau III.1 - Propriétés physico-chimiques des supports

Les diamètres moyens des supports d'alumine mesurés sont en accord avec les données du fournisseur (écart inférieur à 6%). Par contre, les teneurs massiques en palladium, dosées par spectroscopie d'émission optique à couplage plasma inductif (OES-ICP), présentent une

grande différence par rapports aux valeurs théoriques utilisées pour la préparation des catalyseurs. Un écart d'environ 28% est observé entre la théorie et l'expérience. Nous observons qu'après incorporation du métal, la surface spécifique et le volume poreux diminuent. Cette diminution est certainement due à l'obstruction ou l'occupation d'une partie du volume des pores par les espèces de palladium. L'analyse des propriétés texturales (Tableau III.2), réalisée par physisorption d'azote, montre que les catalyseurs Pd/Al₂O₃ présentent des caractéristiques similaires en termes de surface spécifique, volume poreux et diamètre moyen de pores.

Supports	Échantillons	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{pores} (cm ³ g ⁻¹)	Diamètre moyen des pores (nm)	Teneur en Pd (% en masse) (theor./exp. ¹)	d _{PdO} (nm) (DRX ²)	d _{Pd} (nm) (DRX ²)
Al ₂ O ₃ (1.0 mm)	0.5 wt% Pd/Al ₂ O ₃	153	0.46	8.6	0.5/0.36	3.8	5.2
	1 wt% Pd/Al ₂ O ₃	162	0.47	8.7	1.0/0.73	4.8	6.3
Al ₂ O ₃ (1.8mm)	0.5 wt% Pd/Al ₂ O ₃	191	0.45	7.4	0.5/0.35	4.1	5.6
	1 wt% Pd/Al ₂ O ₃	178	0.50	7.6	1.0/0.72	5.4	6.5

¹Teneur réelle de Pd déterminé par l'analyse ICP-OES

²Les tailles moyennes de particules de Pd déterminées par DRX pour la demi-largeur des pics principaux de PdO et Pd°.

Tableau III.2 - Propriétés texturales des catalyseurs Pd supportés sur alumine.

II.1.b. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des différents catalyseurs à base de Palladium supportés sur des billes d'alumine avant réaction sont présentés sur la figure III.3. Ces diffractogrammes montrent les différentes raies caractéristiques de Al₂O₃, PdO, et Pd⁰. La phase alumine est présente avec les pics caractéristiques d'une phase γ -alumine à 19.4°, 37.2°, 45.6° et 66.9° en accord avec la base de données du *Joint Committee of Powder Diffraction Standards Standard* (JCPDS-ICDD carte N° 00-010-0425) et en adéquation avec les résultats décrits par Lippens et coll. [119]. A partir des pics de plus forte intensité, le calcul de la taille moyenne des cristallites a été effectué (équation de Debye-Scherrer) et les résultats montrent que la taille moyenne des cristallites des échantillons de catalyseurs 0,5 et 1.0 wt% Pd/Al₂O₃ sont respectivement d'environ 5.2 nm et 6.3 nm pour les supports de diamètre 1.0 mm et, 5.6 et 6.5 nm pour un diamètre de 1.8 mm (Tableau III.2). Ces résultats de DRX montrent également une orientation préférentielle des plans (111) des nanoparticules de Pd à la surface de l'alumine. Les pics observés à 39.4°, 46.6° et 67.8° correspondent aux plans (111), (200) et (220) d'un palladium métallique (JCPDS-ICDD carte no 87-0638) de type cubique centré [114]. On identifie également sur les spectres de DRX des pics à 32.9° et 60.5° caractéristiques d'une phase oxyde de palladium (PdO).

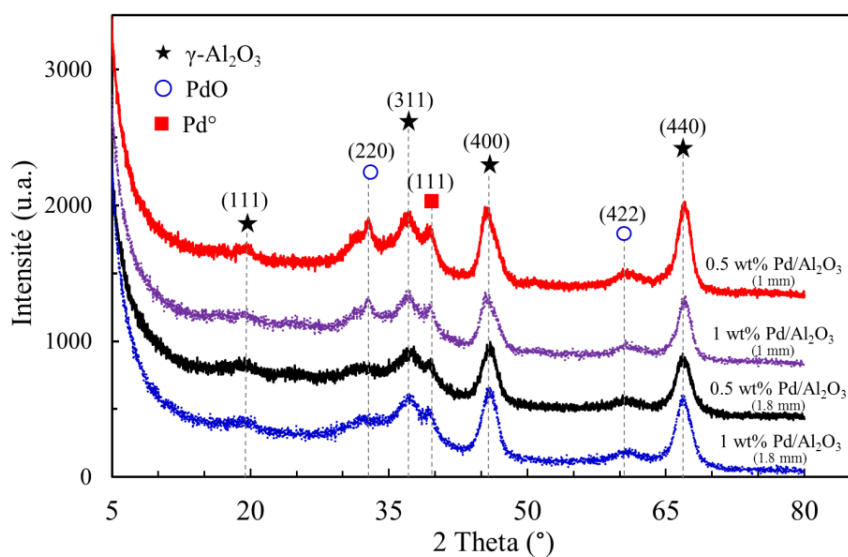


Figure III.3 - Diffractogrammes DRX d'échantillons de catalyseurs 0.5 et 1.0 wt% Pd/Al₂O₃ (supports de 1.0 et 1.8 mm de diamètre) montrant les raies caractéristiques de Al₂O₃ (★-), PdO (○) et Pd⁰ (■).

Les spectres de DRX après la réaction d'oxydation totale du méthane montrent que les pics liés au palladium métallique sont plus étroits et plus intenses, ce qui suggère que la taille des particules Pd est plus grande après l'oxydation du méthane. Les valeurs obtenues ont été reportées dans le tableau III.2. Ainsi, les tailles moyennes des particules de Pd après oxydation du méthane des échantillons des catalyseurs 0,5 et 1.0 wt% Pd/Al₂O₃ sont respectivement de 6.2 nm et 7,7 nm. La réaction d'oxydation, favorise ainsi le frittage des particules de palladium.

II.1.c. Microscopie électronique (TEM/EDX)

La microscopie électronique en transmission permet une visualisation de l'échantillon à l'échelle nanométrique et nous renseigne sur la taille des particules. Un exemple de clichés de microscopie électronique en transmission est présenté sur les figures III.4 (a) et III.4 (b) pour les échantillons des catalyseurs 0.5 et 1.0 wt% Pd/Al₂O₃ pour deux grossissements différents.

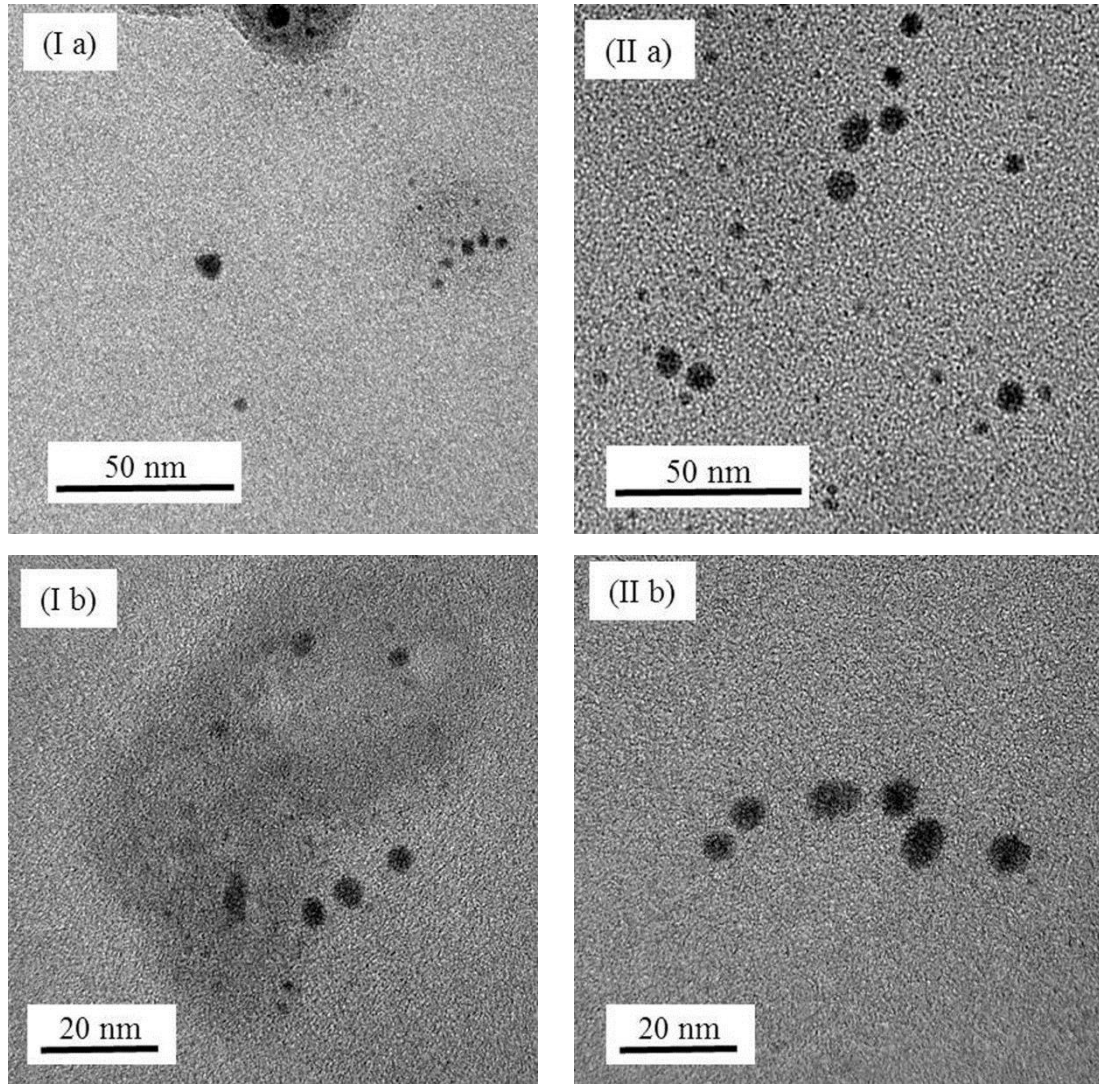


Figure III.4 - Clichés de microscopie électronique à transmission des échantillons de catalyseurs 0.5 wt% Pd/Al₂O₃ (I) et 1.0 wt% Pd/Al₂O₃ (II): (a) faible grandissement et (b) fort grandissement.

La taille moyenne des particules Pd a été estimée par comptage de plus de 300 particules à l'aide de l'équation suivante :

$$\bar{d}_{Pd} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (III.1)$$

Dans ce travail, la taille des particules de Pd a été estimée en considérant les particules sphériques. Les images à faible grandissement (Figure III.4 (a)) confirment la présence de particules de Pd nanométriques (diamètre < 10 nm) bien dispersées, de morphologie sphérique pseudo-aléatoire. La distribution des tailles de particules calculée à partir des clichés de microscopie est illustrée par la figure III.5 et les valeurs des diamètres moyens sont résumées dans le tableau III.2 présenté précédemment.

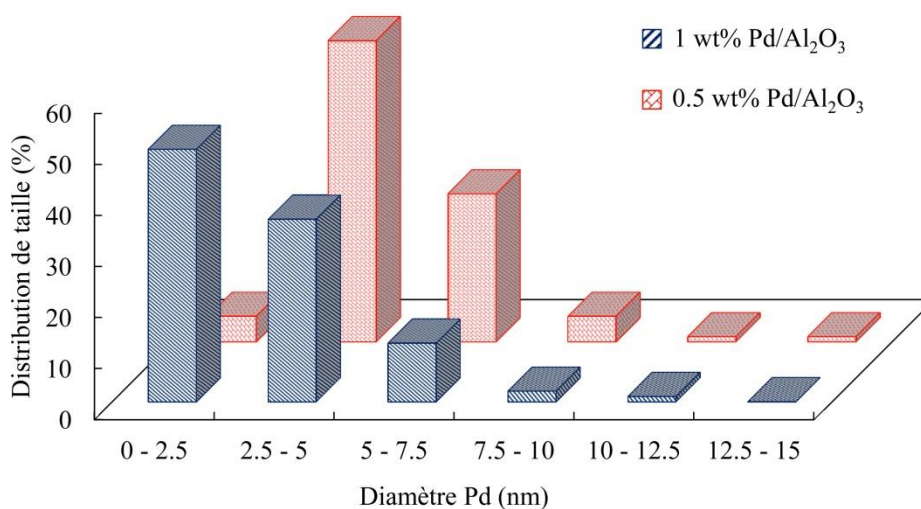


Figure III.5 - Distribution de taille des particules de palladium associée aux catalyseurs 0.5 et 1.0 wt% Pd/Al₂O₃.

La densité de particules est plus importante lorsque la teneur massique en palladium croît. Pour les deux systèmes catalytiques 0,5 et 1.0 wt% Pd/Al₂O₃, nous observons une double distribution des tailles de particules. Pour le catalyseur 0.5 wt% Pd/Al₂O₃, les diamètres moyens se situant majoritairement dans la gamme de taille comprise entre 5 et 8 nm, et 2.5 à 7.5 nm pour le catalyseur 1.0 wt% Pd/Al₂O₃. Les diamètres moyens étant proches des valeurs obtenues par DRX (voir les données du tableau III.2).

II.1.d. Spectroscopie par photoélectrons X (XPS)

Un exemple de spectres XPS relatifs aux échantillons de catalyseurs 0.5 et 1.0 wt% Pd/Al₂O₃ pour un support de 1.0 mm de diamètre est montré sur la figure III.6. Les spectres XPS obtenus pour ces deux échantillons montrent que l'état principal du palladium est Pd²⁺, un doublet avec des pics à 336,7 et 341,8 eV correspondants à la phase PdO. On peut s'attendre à ce que l'échange ou l'équilibrage ait lieu à la surface de PdO pour des températures inférieures étant donnée la bonne stabilité de PdO qui ne change pas facilement l'état d'oxydation du métal [120]. Les résultats XPS montrent aussi la formation d'espèces de palladium dans un état d'oxydation plus élevé, probablement PdO₂ (à ~ 338 eV), en accord avec les travaux de Otto et al [121].

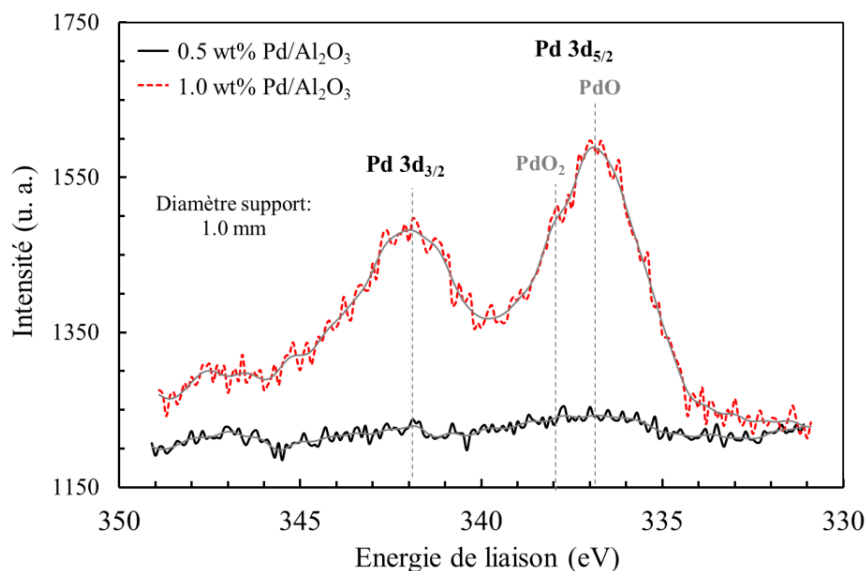


Figure III.6 - Spectres XPS de la région associée 3d_{Pd}. Échantillons 0.5 wt% Pd/Al₂O₃ (traits pleins) et 1.0 wt% Pd/Al₂O₃ (lignes en pointillés).

Les résultats des analyses XPS sont regroupés dans le tableau III.3.

Echantillons	Energie de liaison (eV) Pd 3d _{5/2}		Composition de la surface de la phase de Pd (at. %)		Rapport de surface Pd/Al (at.%/at. %)
	PdO	PdO ₂	PdO	PdO ₂	
0.5%Pd/Al ₂ O ₃	336.5	338.5	63.6	36.4	0.0003
1%Pd/Al ₂ O ₃	336.6	338.6	77.6	22.4	0.0037

Tableau III.3 - Données XPS pour les échantillons de catalyseurs Pd/Al₂O₃ (diamètre du support égal à 1.0 mm).

Ces résultats sont en accord avec les résultats rapportés par différents auteurs [120, 122, 123] qui montrent que la décomposition des oxydes de palladium PdO a lieu à des températures supérieures à 700°C. A partir de spectres XPS à haute résolution obtenus avec des catalyseurs Pd/Al₂O₃ et Pd/CO₃O₄ avant la réduction, Li et al. [122] ont montrés que le palladium se trouve principalement dans d'état Pd²⁺ avec peu ou pas de PdO₂ ou Pd⁰. Fujimoto et al. [123] ont également observés des raies de diffraction de PdO pour des catalyseurs palladium traités dans l'air à 500°C. De plus, plusieurs auteurs [124, 125] ont montrés que même dans des conditions oxydantes ou réductrices, la décomposition ou la réduction complète de l'oxyde de palladium en palladium métallique nécessitent des conditions spécifiques. Par exemple, Datye et al. [124] ont démontré, à partir d'analyses XRD et XPS, que PdO est la seule phase détectée dans les catalyseurs Pd/Al₂O₃ calciné et réduit à 400°C puis chauffé dans l'air à 770°C. D'autres travaux [126] ont également montrés, à partir d'analyses de microscopie TEM et de diffraction des rayons X (XRD), que seule la phase PdO est présente dans les catalyseurs Pd/SiO₂ calcinés et réduits à la température ambiante sous un flux d'hydrogène-argon (H₂/Ar = 5/95). Dans ce cas,

la réduction complète de PdO en palladium métallique par l'hydrogène n'est atteinte qu'à la température de 600°C.

Par conséquent, la phase PdO pourrait être définie comme la phase majoritaire pour tous les catalyseurs où la taille des particules cristallites peut être calculée par diffraction des rayons X comme montré dans le tableau III.2. Cette analyse montre que la taille moyenne des particules PdO pour les catalyseurs 0.5 et 1.0 wt% Pd/Al₂O₃ est respectivement d'environ 3.8 et 4.8 nm pour le support de diamètre 1.0 mm alors qu'elle est d'environ 4.1 et 5.4 nm dans le cas de supports de diamètre 1.8 mm. De la même façon, la taille des particules de Pd pour les catalyseurs 0.5 et 1.0 wt% Pd/Al₂O₃ est respectivement d'environ 5.2 et 6.3 nm dans de supports de diamètre de 1.0 mm alors qu'elle est d'environ 5.6 et 6.5 nm dans le cas de supports de diamètre 1.8 mm. Les résultats obtenus montrent que la taille des particules PdO et de Pd⁰ augmente avec la charge de métal et la surface spécifique.

II.1.e. Adsorption de CO sur les catalyseurs à base de palladium

La caractérisation par adsorption de CO a été réalisée sur deux échantillons de catalyseurs 1.0 wt% Pd/Al₂O₃. Le premier catalyseur a été traité sous air à 500°C alors que le second a d'abord été traité par le plasma à 30°C puis sous air à 500°C. La figure III.7 montre les spectres obtenus pour l'échantillon traité sous air à 500°C en fonction du temps.

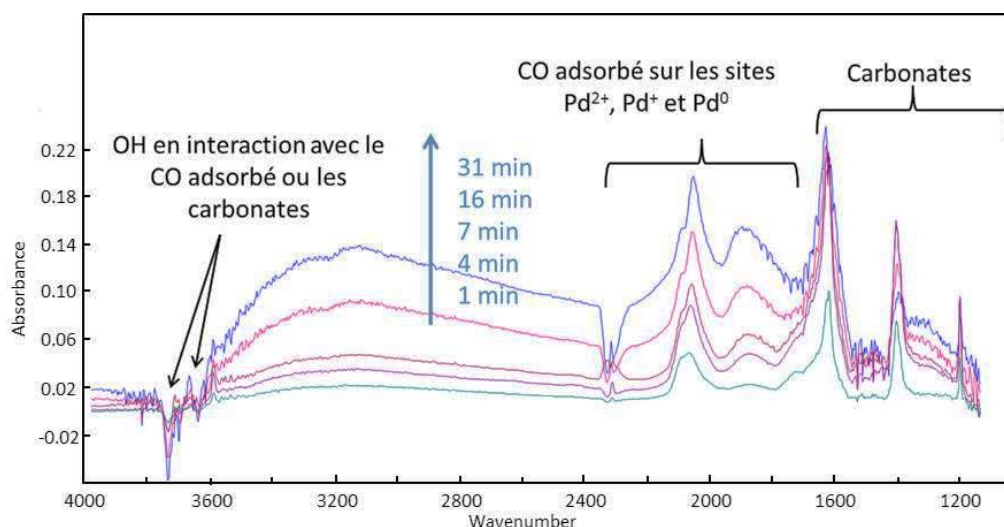


Figure III.7 - Spectres d'adsorption de CO sur l'échantillon 1.0 wt% Pd/Al₂O₃ traité sous air à 500°C en fonction du temps.

A $t = 1$ min, deux bandes non résolues sont observées à 2121 et 2097 cm⁻¹, attribuées aux complexes linéaires Pd⁺-CO et Pd⁰-CO. Cependant, la largeur des absorptions observées suggère la présence d'autres espèces, notamment Pd²⁺-CO vers 2150-2140 cm⁻¹. Les carbonates (voir le paragraphe sur le cuivre) sont observés dès le début de l'analyse. Ils proviennent de la réduction des espèces Pd(II) par CO et de l'adsorption du CO₂ formé par oxydation. Ces observations montrent que la nature des spectres est conforme à celle décrite

dans la littérature pour d'autres catalyseurs Pd/alumine. De plus, le palladium est très facilement réductible par CO sur le support alumine, ce qui est aussi très classique. Par analogie avec d'autres catalyseurs au Pd, ces résultats peuvent être interprétés par l'existence de phases/clusters PdO/PdOx sur la surface de l'alumine.

Pour l'échantillon traité par plasma à 30°C et ensuite sous air à 500°C, l'analyse montre que globalement les mêmes espèces que pour le catalyseur précédent sont observées. Les fréquences et les intensités relatives correspondant aux espèces Pd⁺-CO et Pd⁰-CO varient peu après le traitement plasma. Au cours du temps, une légère réduction du Pd oxydé en Pd métal est observée, mais il y a déjà une quantité significative de Pd métallique dès le début (t = 1 min). Ceci peut montrer que : soit les espèces Pd sont légèrement plus réductibles après le traitement plasma, ou le traitement plasma a peut-être favorisé la réduction des espèces Pd (initialement à l'état oxydé).

D'après les intensités relatives observées pour ces deux échantillons, il semblerait qu'il y ait légèrement moins de sites accessibles pour le catalyseur prétraité au plasma. Ce qui pourrait indiquer une moins bonne dispersion après le traitement plasma.

II.2. Oxydation catalytique de CH₄, C₃H₆, et C₇H₈ sur les supports de Al₂O₃

II.2.a. Influence du support de Al₂O₃ et de la concentration initiale du COV

L'évaluation des performances catalytiques des billes d'alumine pour l'oxydation du méthane, du propène et du toluène a été étudiée en fonction de la taille pour une VVH de 15000 h⁻¹. Ces supports ont une composition qui regroupe les phases α , β , δ , γ , et θ de Al₂O₃ (source SASOL Germany GmbH). Cependant, les analyses par diffraction des rayons X (DRX) de ces billes avant réaction montre que la phase d'alumine principale est présente avec les pics caractéristiques d'une phase alumine γ . Parmi les phases de l'alumine, la phase γ -Al₂O₃ est la plus active. Cependant, cette phase γ -Al₂O₃ n'est pas la plus stable aux températures élevées et se transforme en α -Al₂O₃ à partir de 800°C [127]. L'alumine γ est beaucoup utilisée comme support à des catalyseurs à base de métal pour la décomposition des COV par la technique d'oxydation catalytique. L'activité catalytique élevée du γ -Al₂O₃ pour l'oxydation des COV est attribué au caractère acide de ces supports catalytiques et leur capacité à former des liaisons de type Al-M (où M est le métal) dans la structure du catalyseur [127, 128, 129].

Les billes d'alumine de diamètres 1.0 et 1.8 mm utilisées seules n'ont montrées aucune activité catalytique pour la conversion du méthane dans l'air pour des températures inférieures à 450°C. Ce résultat est en accord avec ceux publiés dans la littérature [130] où il est montré qu'une activité catalytique acceptable n'est atteinte qu'à partir d'une température de 600°C.

La situation est différente dans le cas du propène et du toluène car nous observons que la conversion du propène sur l'alumine commence à des températures beaucoup plus faibles, à

partir de 250°C. Les courbes de conversion du propène en fonction de la température pour les supports d'alumine sont présentées dans la figure III.8.

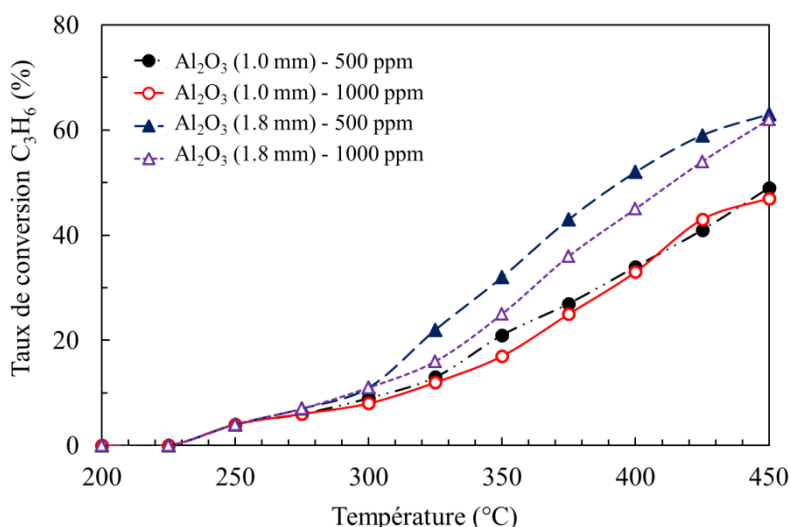


Figure III.8 - Conversion du propène sur les supports d'alumine (diamètres 1.0 et 1.8 mm) en fonction de la température du gaz pour des concentrations initiales de C₃H₆ de 500 et 1000 ppm.

Ces résultats montrent que la conversion du propène dans l'air croît avec la température du gaz quelques soient les tailles des billes d'alumine (1.0 et 1.8 mm) et les concentrations initiales de propène (500 et 1000 ppm) utilisées. Pour une concentration initiale donnée, nous mesurons une nette amélioration de l'activité des catalyseurs d'alumine seule de diamètre 1.8 mm vis-à-vis de la conversion de C₃H₆. Cette amélioration de la conversion de C₃H₆ commence à partir d'une température de 325°C. Ainsi, le maximum de conversion de C₃H₆ est obtenu à une température de 450°C et il est d'environ 42 et 63% pour des catalyseurs d'alumine seule de diamètres 1.0 et 1.8 mm, respectivement.

Cette amélioration de l'activité catalytique obtenue avec les supports de plus grand diamètre peut s'expliquer par la plus grande surface spécifique BET de ces échantillons comme le montre le tableau III.4 donnant les caractéristiques physiques des billes d'alumine utilisées. Ainsi, à partir de ces résultats on peut conclure que la surface spécifique influence de façon significative l'activité catalytique.

Al ₂ O ₃	1.0 mm	1.8 mm
Surface spécifique BET (m ² g ⁻¹)	163	205
Volume total des pores (cm ³ g ⁻¹)	0.52	0.74
Teneur d'Al ₂ O ₃ (%)	97.8	99

Tableau III.4 - Propriétés physico-chimiques des supports

Pour une taille de billes de Al_2O_3 donnée, la conversion de C_3H_6 ne semble dépendre que faiblement par rapport à sa concentration initiale. Toutefois, la meilleure conversion est obtenue pour la concentration initiale la plus faible.

Dans le cas du toluène, les courbes de conversion en fonction de la température pour les deux tailles des billes d'alumine et une concentration initiale C_7H_8 de 1000 ppm sont présentées dans la figure III.9. Comme ce qui a été montré auparavant, la conversion du toluène dans l'air croît avec la température du gaz quel que soit le diamètre de l'échantillon d'alumine utilisé.

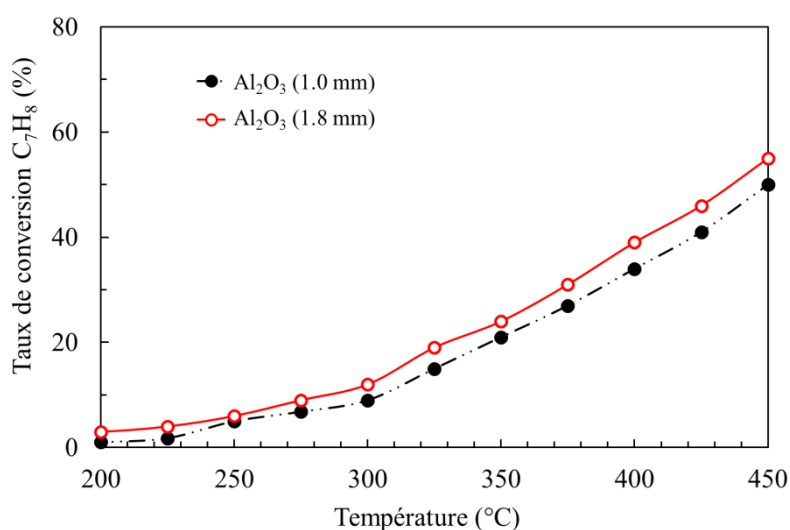


Figure III.9 - Conversion du toluène sur les supports d'alumine de diamètres 1.0 et 1.8 mm en fonction de la température du gaz pour une concentration initiale de C_7H_8 de 1000 ppm.

Contrairement au cas du propène où l'on a mesuré un gain de conversion d'environ 20% avec les supports d'alumine de plus grand diamètre (1.8 mm), la conversion du toluène ne montre pas de différence significative pour les deux échantillons de diamètre 1.0 et 1.8 mm utilisés. La conversion de toluène commence à une température de 250°C pour atteindre une valeur maximale d'environ 58% à 450°C.

II.2.b. Produits et sous-produits de réaction

Comme il a été vu précédemment, les conversions du propène et du toluène sur les supports d'alumine seule sont relativement élevés avec des taux qui dépassent les 50% à une température de 450°C. Un suivi par spectroscopie infrarouge (IRTF) des espèces produites lors de la réaction montre que l'oxydation du propène et du toluène n'est pas totale car en plus de CO_2 et de H_2O , nous mesurons CO avec une sélectivité élevée. Il est à noter qu'aucun autre hydrocarbure n'est détecté dans nos conditions expérimentales. La figure III.10 montre un exemple de spectres d'absorption infrarouge obtenu lors de l'oxydation du propène et du toluène sur le catalyseur d'alumine à une température de 400°C.

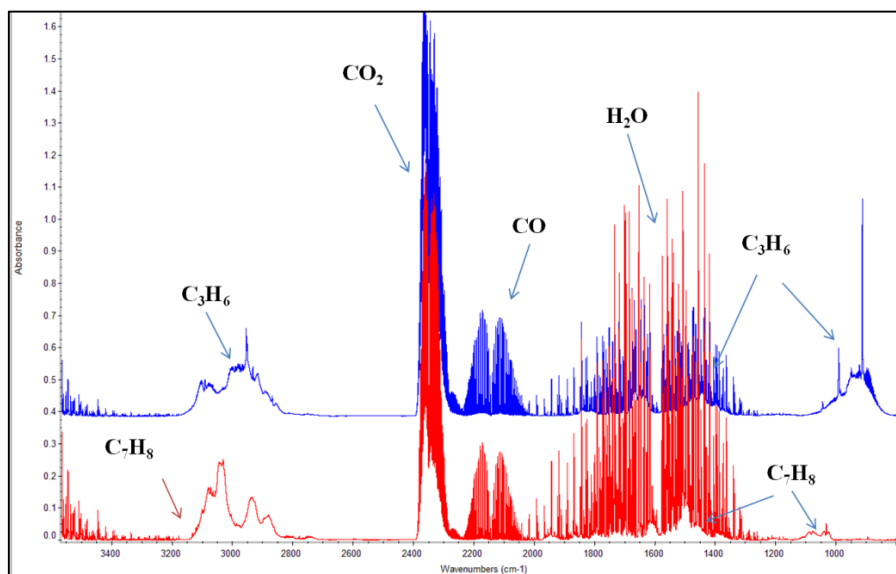


Figure III.10 - Exemple de spectres d'absorption infrarouge obtenus pour l'oxydation de C_3H_6 et de C_7H_8 dans l'air sur les supports Al_2O_3 à une température de 400°C .

Les sélectivités en CO et en CO_2 obtenus dans le cas de l'oxydation du propène (concentration initiale de 500 et 1000 ppm) et du toluène (concentration initiale de 1000 ppm) sur les différents échantillons d'alumine sont montrées sur les figures III.11 et III.12.

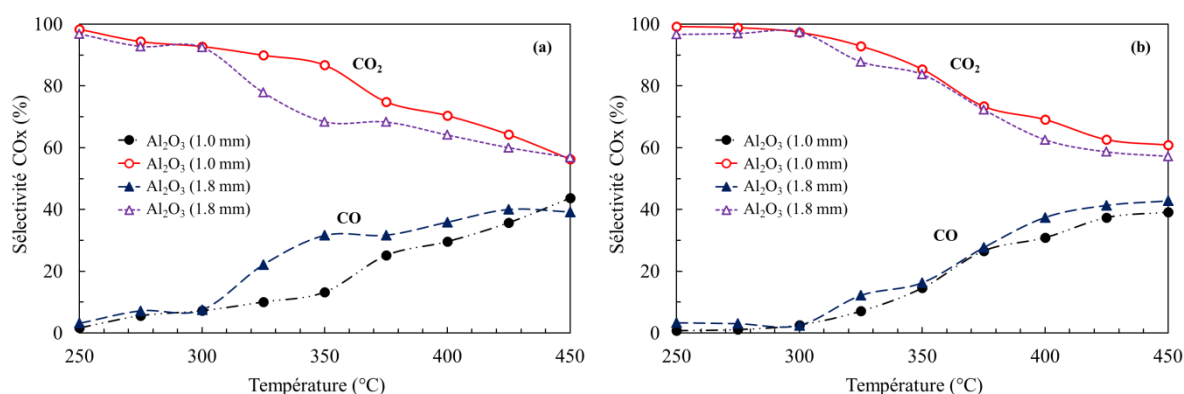


Figure III.11 - Sélectivités CO/ CO_2 pour l'oxydation du C_3H_6 sur les supports d'alumine (diamètres 1.0 et 1.8 mm) en fonction de la température du gaz pour une concentration initiale de C_3H_6 de (a) 500 ppm et (b) 1000 ppm.

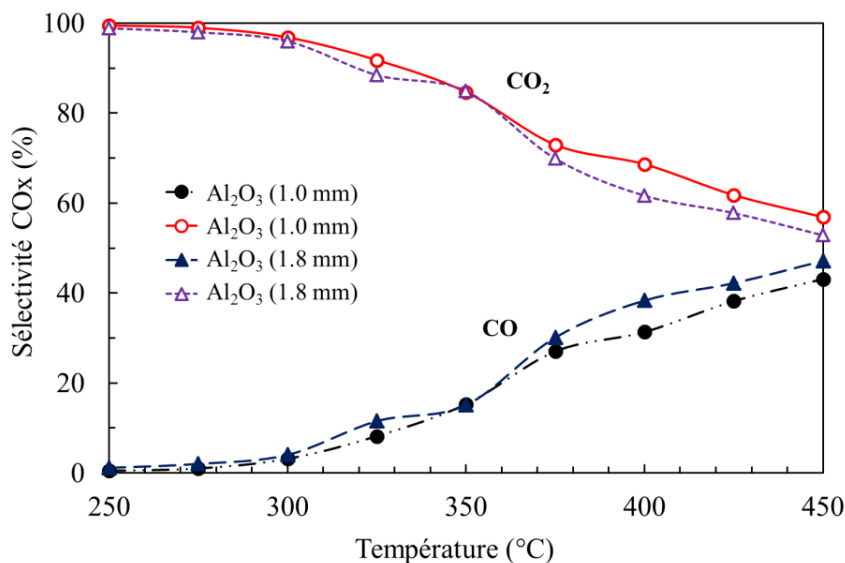


Figure III.12 - Sélectivités CO/CO₂ pour l'oxydation du toluène sur les supports d'alumine (diamètres 1.0 et 1.8 mm) en fonction de la température du gaz pour une concentration initiale de C_7H_8 de 1000 ppm.

Comme le montrent les figures III.11 et III.12, quelle que soit la température dans le domaine 250-450°C, la sélectivité en CO est toujours plus faible que celle en CO₂ même si la conversions correspondantes de C_3H_6 et C_7H_8 sont différentes. La sélectivité en CO₂ diminue tandis que celles en CO augmente avec la température du gaz (ou avec la conversion du propène ou du toluène). Ce résultat indique que malgré que l'alumine peut convertir efficacement le propène et le toluène, son activité catalytique n'est pas suffisante pour oxyder totalement CO en CO₂.

II.3. Oxydation catalytique de CH_4 , C_3H_8 , et C_7H_8 sur Pd/Al₂O₃

L'oxydation catalytique du méthane, du propène et du toluène sur les catalyseurs Pd/Al₂O₃ a été étudiée dans les mêmes conditions de température, de débit de gaz et de pression que celles utilisées pour l'alumine seule. Les teneurs massiques en palladium ont été fixées à 0.5 et 1% en masse et les expériences ont été effectuées à différentes vitesses volumiques horaires (VVH) en fixant soit le volume, soit la masse du catalyseur. Ainsi, une série d'expériences a été réalisée pour un volume de catalyseur fixé à 4 ml ce qui correspond à une VVH de 15 000 h⁻¹. Dans ce cas, la masse de catalyseur est de 2.20 g pour les supports d'alumine de 1.8 mm de diamètre et de 3.08 g pour les supports de 1.0 mm. L'autre série d'expériences a été effectuée pour une masse de catalyseur fixée à 2.20 g ce qui correspond à une VVH de 21 500 h⁻¹ pour les supports de 1.0 mm et 15 000 h⁻¹ pour les supports de 1.8 mm.

Les courbes de conversion du méthane, du propène et du toluène sur les catalyseurs Pd/Al₂O₃ en fonction de la température sont présentées dans les figures III.13, III.14, et III.15.

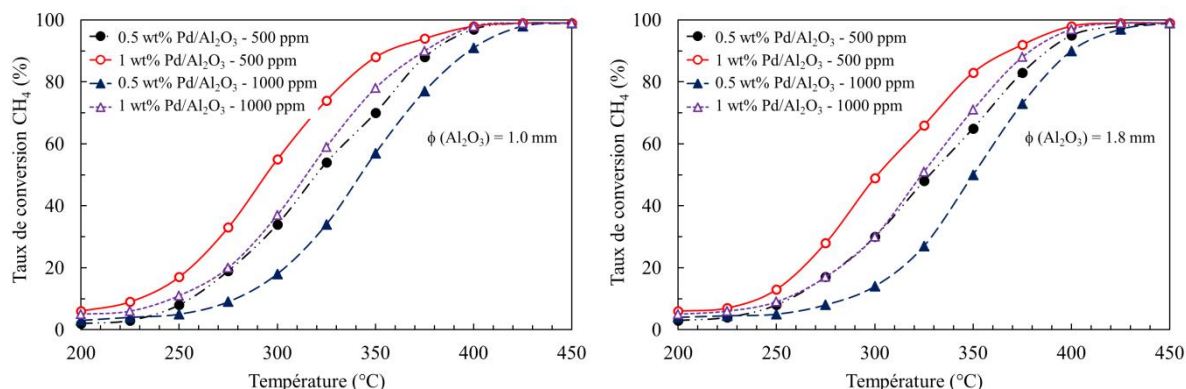


Figure III.13 - Conversion de CH_4 sur les catalyseurs 0.5 et 1.0 wt% Pd/ Al_2O_3 en fonction de la température : deux concentrations de CH_4 et deux supports différents ($\text{VVH} = 15\,000 \text{ h}^{-1}$)

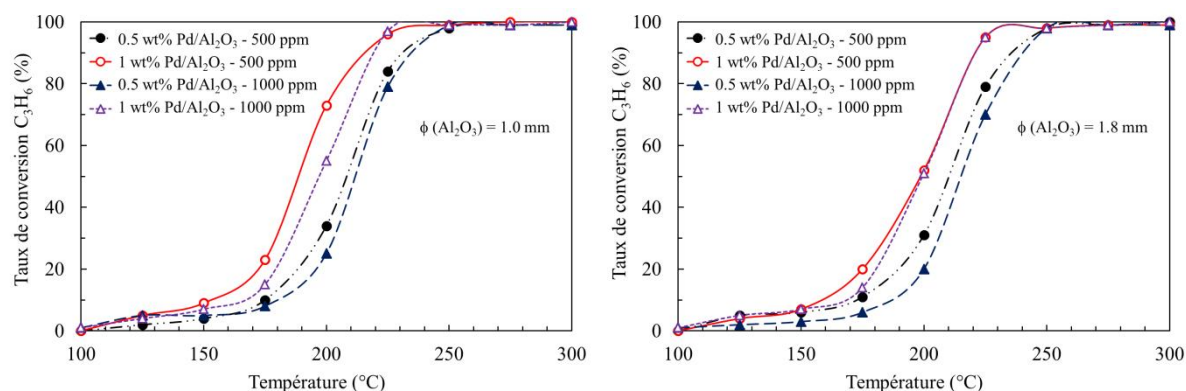


Figure III.14 - Conversion de C_3H_6 sur les catalyseurs 0.5 et 1.0 wt% Pd/ Al_2O_3 en fonction de la température : deux concentrations de CH_4 , et deux supports différents ($\text{VVH}=15\,000 \text{ h}^{-1}$)

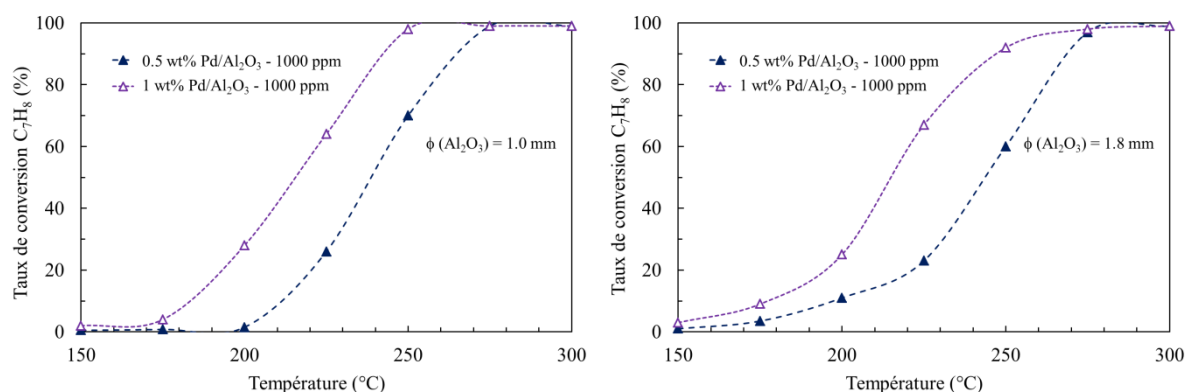


Figure III.15 Conversion de C_7H_8 sur les catalyseurs 0.5 et 1.0 wt% Pd/ Al_2O_3 en fonction de la température : deux concentrations de CH_4 , et deux supports différents ($\text{VVH}=15\,000 \text{ h}^{-1}$)

Il apparaît de ces courbes que quel que soient le COV considéré, sa concentration initiale, la taille du support, ainsi que la teneur massique en palladium, le taux de conversion augmente avec la température. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en présence du support Al_2O_3 seul, montre clairement l'effet promoteur de la présence du palladium sur le

support d'alumine. En effet, l'ajout du Pd sur l'alumine permet d'une part une nette amélioration de l'activité des catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation du méthane, de propène et du toluène et d'autre part, une diminution sensible de la température d'oxydation de ces composés. Les résultats obtenus avec l'alumine seule ont montrés qu'à la température de 450°C, la conversion de CH₄, de C₃H₆, et de C₇H₈ était respectivement de 0%, 55%, et 60% respectivement. Avec les catalyseurs Pd/Al₂O₃, cette conversion dépasse 95% à des températures beaucoup plus faibles : 400, 225, et 240°C pour les mêmes composés.

Pour les catalyseurs 0.5 et 1.0 wt% Pd/Al₂O₃, l'oxydation du propène commence à une température la plus faible (~ 100°C) comparativement à celles correspondants à l'oxydation du méthane (~ 200°C) et du toluène (~ 150°C). Contrairement aux courbes relatives au méthane et au toluène, la conversion du propène croît de façon beaucoup plus abrupte en fonction de la température. Par exemple, la conversion du propène sur le catalyseur 1.0 wt% Pd/Al₂O₃ augmente de 40% à 80% pour un changement de la température inférieur à 20°C. L'oxydation totale du propène sur ce catalyseur est atteinte à 225°C.

L'activité des catalyseurs croît avec l'augmentation de la teneur massique en palladium de 0.5 à 1%. Cette amélioration de l'activité catalytique se traduit par le déplacement des courbes de conversion de CH₄, de C₃H₆, et de C₇H₈ vers les plus basses températures en passant d'un processus de dégradation purement thermique à une réaction d'oxydation catalytique (les processus d'oxydation thermique et catalytique peuvent être cumulés en présence de catalyseur). Par exemple, à la température de 225°C, le taux de conversion du toluène augmente de 23 à 67% quand la teneur massique en palladium sur l'alumine passe de 0.5 à 1%. Un comportement similaire est observé pour le méthane et le propène.

Les mesures effectuées dans des conditions expérimentales similaires ont montré que la conversion des COV testés diminuait avec l'augmentation de leurs concentrations initiales. Selon le cas, cette baisse de conversion peut atteindre 20% lorsque la concentration initiale passe de 500 à 1000 ppm.

Les performances des différents catalyseurs pour l'oxydation des COV peuvent être classées par la comparaison de leur température T_η définie comme la température pour laquelle de η% de conversion est achevée. Généralement, on utilise la température T₅₀ pour laquelle une conversion de 50% est obtenue mais dans le cas où les valeurs de T₅₀ sont trop proches l'une de l'autre pour en tirer une conclusion claire, la température T₉₀ (90% de conversion) sera utilisée.

Les tableaux III.5, III.6, et III.7 résument les valeurs de T₁₀, T₃₀, T₅₀, et T₉₀ correspondants à des taux de conversion de 10, 30, 50, et 90% obtenus lors de l'oxydation des différents COV sur les catalyseurs Pd/Al₂O₃ pour les différentes conditions de taille des supports, teneur massique en Pd, masse de catalyseur, VVH, et concentration initiale du COV. Il apparait de ces résultats et au regard des valeurs T_η que la taille du support semble avoir un effet important

sur l'activité des catalyseurs et cela pour les deux valeurs de la VVH étudiées (15 000 ou 21 000 h⁻¹). Pour une masse de catalyseur donnée (2.20 g), le catalyseur Pd supporté sur des billes d'alumine de plus grand diamètre présente une meilleure activité pour l'oxydation du méthane comparée à celle obtenue avec un support de taille plus faible. Dans le cas de l'oxydation du propène et le toluène la taille du support ne semble avoir qu'un effet marginal.

Lorsque l'on compare l'activité des échantillons des catalyseurs pour une VVH constante (15 000 h⁻¹), ce qui correspond à un volume de catalyseur constant pour un débit de gaz donné, les résultats montrent que le catalyseur de palladium supporté sur l'alumine de 1.0 mm de diamètre présente une meilleure conversion du méthane et du toluène comparée à celle obtenue avec le même support mais de diamètre plus grand (1.8 mm). Par exemple, pour une concentration initiale de CH₄ et C₇H₈ de 1000 ppm, la température T₅₀ pour les catalyseurs 1 wt% Pd supportés sur l'alumine de diamètre 1.8 et 1.0 mm est réduite d'environ 10°C dans le cas du méthane et de 20°C dans celui du toluène. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que la masse du catalyseur Pd supporté sur l'alumine de diamètre 1.0 mm environ 0.3 fois plus élevée que celle supportée sur l'alumine de diamètre 1.8 mm, ceci malgré une surface spécifique plus faible (163 m²/g comparé à 205 m²/g). Ces résultats peuvent être attribués à une meilleure dispersion des particules de palladium sur le support de petit diamètre. Cette dispersion, qui est la clé d'une bonne activité catalytique, augmente avec la diminution de la taille des particules de Pd comme cela a été montré par la diffraction des rayons X (Tableau III.2). En effet, par cette technique, il a été montré que les tailles moyennes des particules de palladium (Pd et PdO) sont légèrement plus petites pour le support de plus petit diamètre. Pour les mêmes catalyseurs, aucune différence significative n'est observée en ce qui concerne les températures T₅₀ dans le cas de la conversion du propène.

En résumé, pour tous les cas étudiés, le gain minimum de la T₅₀ est de 26°C dans le cas du méthane, 12°C dans le cas du propène, et de 15°C dans le cas du toluène. Pour les catalyseurs Pd/Al₂O₃, la surface spécifique du support ainsi que la taille des particules Pd et PdO sont deux éléments importants pour influencer sur l'activité catalytique pour l'oxydation des COV.

Pour l'oxydation du méthane, du propène, et du toluène dans l'air (VVH = 15 000 h⁻¹), l'activité catalytique suit la séquence suivante : 1 wt% Pd/Al₂O₃ (1.0 mm) > 1 wt% Pd/Al₂O₃ (1.8 mm) ~ 0,5 wt% Pd/Al₂O₃ (1.0 mm) > 0,5 wt% Pd/Al₂O₃ (1.8 mm).

[CH ₄] ₀ (ppm)	Φ (Al ₂ O ₃) (mm)	Teneur en Pd (%)	Masse (g)	VVH (h ⁻¹)	Activité des catalyseurs			
					T ₁₀	T ₃₀	T ₅₀	T ₉₀
					(°C)			
500	1.8	0	2.20	15 000	-	-	-	-
	1.0		3.08		-	-	-	-
	1.8	0.5	2.20		257	300	328	387
	1.0		3.08		256	294	320	378
	1.8	1.0	2.20		241	278	301	369
	1.0		3.08		228	271	294	355
	1.0	2.20	21 500		247	282	307	374
	1000	1.8	0		2.20	15 000	-	-
1.0		3.08		-	-		-	-
1.8		0.5	2.20	286	329		350	400
1.0			3.08	277	320		342	398
1.8		1.0	2.20	255	300		324	379
1.0			3.08	246	291		315	375
1.0		2.20	21 500	265	305		331	384

Tableau III.5 - Températures requises pour la conversion de 10, 30, 50, et 90% de méthane dans l'air pour les différentes conditions expérimentales de cette étude.

[C ₃ H ₆] ₀ (ppm)	Φ (Al ₂ O ₃) (mm)	Teneur en Pd (%)	Masse (g)	VVH (h ⁻¹)	Activité des catalyseurs			
					T ₁₀	T ₃₀	T ₅₀	T ₉₀
					(°C)			
500	1.8	0	2.20	15 000	297	345	394	-
	1.0		3.08		306	385	452	-
	1.8	0.5	2.20		173	199	210	235
	1.0		3.08		175	197	208	231
	1.8	1.0	2.20		159	185	198	221
	1.0		3.08		153	179	189	215
	1.0	2.20	21 500		172	188	201	220
	1000	1.8	0		2.20	15 000	294	361
1.0		3.02		313	391		465	-
1.8		0.5	2.20	187	206		215	240
1.0			3.08	180	203		212	234
1.8		1.0	2.20	169	187		200	221
1.0			3.08	168	186		197	219
1.0		2.20	21 500	178	190		200	223

Tableau III.6 - Températures requises pour la conversion de 10, 30, 50, et 90% de propène dans l'air pour les différentes conditions expérimentales de cette étude.

[C ₇ H ₈] ₀ (ppm)	Φ (Al ₂ O ₃) (mm)	Teneur en Pd (%)	Masse (g)	VVH (h ⁻¹)	Activité des catalyseurs			
					T ₁₀	T ₃₀	T ₅₀	T ₉₀
1000	1.8	0	2.20	15 000	285	372	437	-
	1.0		3.08		305	385	450	-
	1.8	0.5	2.20		197	231	244	269
	1.0		3.08		212	228	239	265
	1.8	1.0	2.20		178	204	235	247
	1.0		3.08		183	202	216	242
	1.0		2.20		194	215	228	249
				21 500				

Tableau III.7 - Températures requises pour la conversion de 10, 30, 50, et 90% de toluène dans l'air pour les différentes conditions expérimentales de cette étude.

Contrairement aux résultats obtenus avec le support d'alumine seule pour lequel la réaction de conversion du méthane, du propène et du toluène était une réaction d'oxydation partielle, l'oxydation de ces molécules sur les catalyseurs Pd/Al₂O₃ est totale quelle que soit la température de réaction dans le domaine 200 - 450°C. Ainsi, les produits majoritaires issus de l'oxydation totale du méthane, du propène et du toluène sont le dioxyde de carbone (CO₂) et l'eau (H₂O) comme le montre l'exemple des spectres d'absorption infrarouge de la figure III.6. Ce résultat est en accord avec plusieurs études sur l'oxydation catalytique des COV [131, 132] qui ont montré que l'oxydation de CO en CO₂ sur les catalyseurs Pd/Al₂O₃ est très efficace.

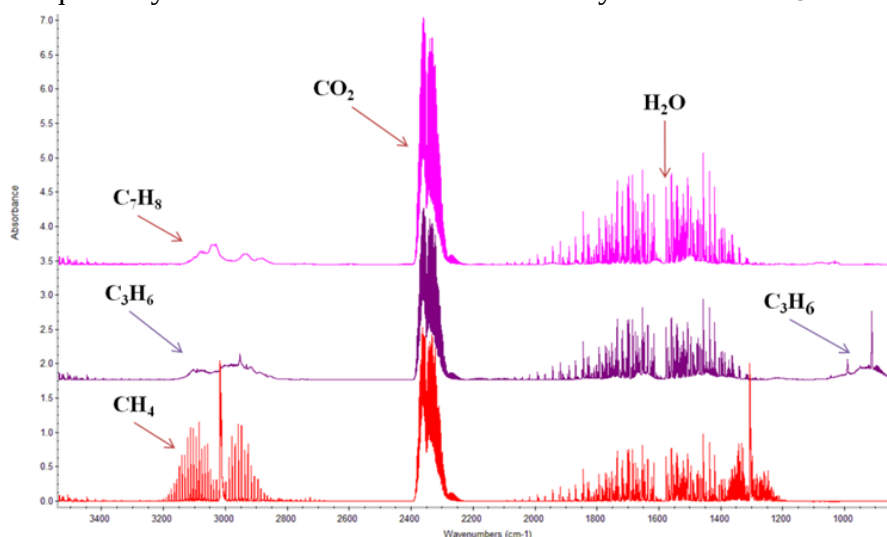


Figure III.16 - Exemple de spectres d'absorption infrarouge obtenus pour l'oxydation de CH₄, C₃H₆ et de C₇H₈ dans l'air sur des catalyseurs Pd/Al₂O₃ à une température de 300°C pour le méthane et 200°C pour le propène et le toluène.

II.4. Conclusion

L'oxydation catalytique du méthane, propène et toluène en faibles concentrations dans l'air sur des catalyseurs à base de palladium supporté sur des billes d'alumine a été étudiée en fonction de la température du gaz, de la taille du support, de la teneur massique en Pd, et de la

concentration initiale des composés. Les COV choisis sont représentatifs des familles des hydrocarbures saturés (méthane), insaturés (propène) et aromatiques (toluène). Dans nos conditions expérimentales où la température du mélange gazeux n'excédait pas 450°C, l'oxydation thermique de ces hydrocarbures n'a pas été détectée.

L'oxydation catalytique du propène et du toluène sur les supports d'alumine a été bien effective et des taux conversions d'environ 60% ont été obtenus à 450°C avec CO, CO₂ et H₂O comme produits de réaction. Par contre, aucune activité catalytique des mêmes supports n'a été mesurée pour l'oxydation du méthane.

Les expériences avec les catalyseurs à base de palladium supporté sur alumine γ ont clairement montré l'effet promoteur de la présence du palladium sur l'oxydation totale du méthane, du propène et du toluène. Ainsi, en plus d'une nette amélioration de l'activité des catalyseurs Pd/Al₂O₃ vis-à-vis de l'oxydation du méthane, du propène et du toluène, nous avons observé une diminution sensible de leur température d'oxydation. Il ressort de ces études que les éléments importants qui influencent l'oxydation catalytique des COV sont en plus de la température, la surface spécifique des supports, la taille des particules de palladium ainsi que sa teneur massique. L'oxydation thermique des hydrocarbures insaturés intervient à des températures beaucoup plus basses que celles pour les hydrocarbures saturés. Dans le cas du méthane, du toluène et du propène la température d'oxydation thermique suit l'ordre suivant: $T_{C_3H_6} < T_{C_7H_8} < T_{CH_4}$.

III. Catalyseurs à base de Mn, Co, et Cu supportés sur billes de Al₂O₃

III.1. Caractérisation des catalyseurs à base de Mn, Co, et Cu

III.1.a. Diffraction des rayons X (DRX)

La structure et l'identification des phases des matériaux préparés ont été étudiées avec un diffractomètre Rigaku-Miniflex II (Japon) en utilisant la radiation K α du cuivre. Les échantillons sont broyés, tassés et arasés avec une lame de verre pour obtenir une surface bien plane dans le plan du porte échantillon. Les diffractogrammes ont été effectués avec un pas de 0.02°, un temps d'acquisition de 1s, et pour des valeurs de 2 θ comprises entre 20 et 75°. Les pics ont été attribués en utilisant la base de données du "*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*".

Les diffractogrammes des échantillons de Al₂O₃ et de 5 wt% Cu/Al₂O₃ (traité sous air ou sous azote) sont présentés sur la figure III.7. Ces diffractogrammes sont identiques et sont conformes à celui de l'alumine-gamma. Pour les 3 échantillons au cuivre testés (supporté sur billes), aucune correspondance avec les phases suivantes contenant du cuivre n'a été établie : Cu, CuO, Cu₂O, Al₂CuO₄.

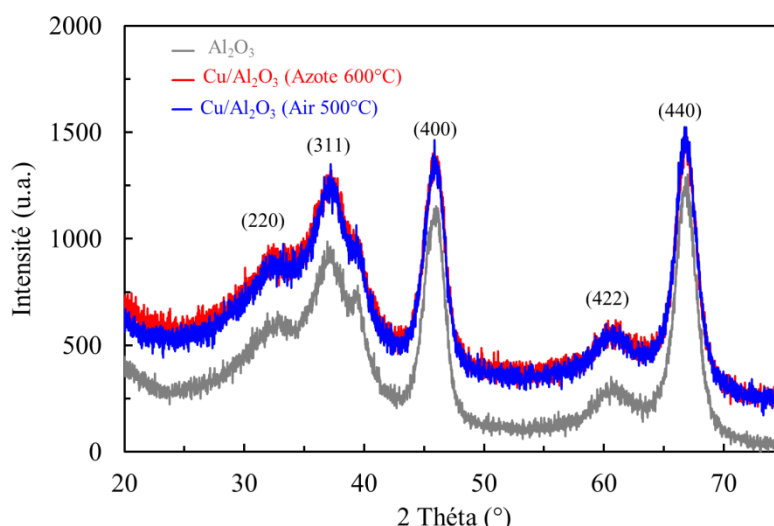


Figure III.17 - Diffractogrammes DRX des échantillons d'alumine, 5 wt% Cu/Al₂O₃ (traité sous air à 500°C), et 5 wt% Cu/Al₂O₃ (traité sous azote à 600°C).

Pour l'échantillon au cobalt (5 wt% Co/Al₂O₃ traité sous air à 500°C), un petit pic supplémentaire à ceux de l'alumine apparaît, mais les tentatives d'identification d'une nouvelle phase ont échouées. En revanche, des pics supplémentaires à ceux de γ -Al₂O₃ sont observés pour l'échantillon au manganèse (5 wt% Mn/Al₂O₃ traité sous air à 500°C) comme le montrent les diffractogrammes de la figure III.18. Ces pics sont attribuables à la phase β -MnO₂. D'après ces analyses, il n'y aurait donc pas de phase formée suite à une quelconque agrégation des ions métalliques sur les catalyseurs étudiés, excepté pour l'échantillon au manganèse.

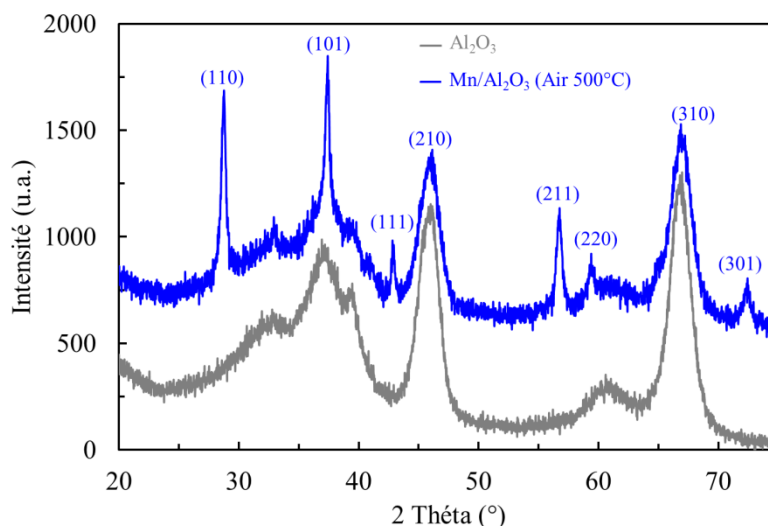


Figure III.18 - Diffractogrammes DRX des échantillons d'alumine et de 5 wt% Mn/Al₂O₃ traité sous air à 500°C.

III.1.b.Adsorption de CO et NO sur les catalyseurs au cuivre

Comme pour les échantillons au palladium, ces analyses avaient pour but d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation et les réductibilités (par rapport à CO) des différents métaux supportés. Les spectres infrarouge en réflexion diffuse (DRIFTS: *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) ont été enregistrés avec un spectromètre Varian Excalibur 4100 équipé d'un accessoire optique Graseby-Specac (The Selector), d'une chambre d'environnement Spectra-Tech et d'un détecteur MCT. Les catalyseurs finement broyés sont introduits dans une coupelle d'analyse dont la surface est nivelée avec une lame de verre. Avant l'adsorption, ils sont activés sous flux d'hélium (60 mL/min) de 35 à 350°C (5°C/min) pendant 60 minutes. Les échantillons ont ensuite été refroidis à 30°C sous hélium. Le CO (1000 ppm) ou NO (2000 ppm) a ensuite été introduit avec un débit de 70 mL/min. Le temps $t=0$ min coïncide avec l'introduction des molécules sondes puis des spectres sont enregistrés à des temps croissants jusqu'à saturation du matériau. La référence (background) a été enregistrée à 30°C sur le matériau dégazé afin d'étudier uniquement les bandes d'absorption due à l'adsorption des molécules sondes.

D'une façon générale, le comportement spectroscopique de ces "sondes moléculaires" est sensible à l'environnement électronique propres aux supports (influencé notamment par l'acidité) ainsi qu'à la phase présente (cation dispersé, clusters MO_x, phases cristallines...). Certaines espèces donnent des complexes stables à température ambiante et d'autres des complexes stables qui ne sont pas ou peu observables.

Les interprétations des spectres obtenus ont été réalisées sur la base des reviews publiées [133, 134] et des études réalisées précédemment au LCPA2MC à Saint Avold sur d'autres catalyseurs.

Pour les catalyseurs au cuivre, seuls les ions Cu⁺ (et Cu métal) peuvent être caractérisés à la température ambiante par adsorption de CO. Parallèlement, seuls les ions Cu²⁺ peuvent être mis en évidence par adsorption de NO dans les mêmes conditions, les deux analyses étant donc complémentaires.

Les spectres d'adsorption de CO (1000 ppm) sur l'échantillon 5 wt% Cu/Al₂O₃ traité sous azote à 600°C en fonction du temps à 30°C sont donnés sur la figure III.19 avec un "zoom" sur la région spectrale correspondant au CO adsorbé sur les sites Cu⁺.

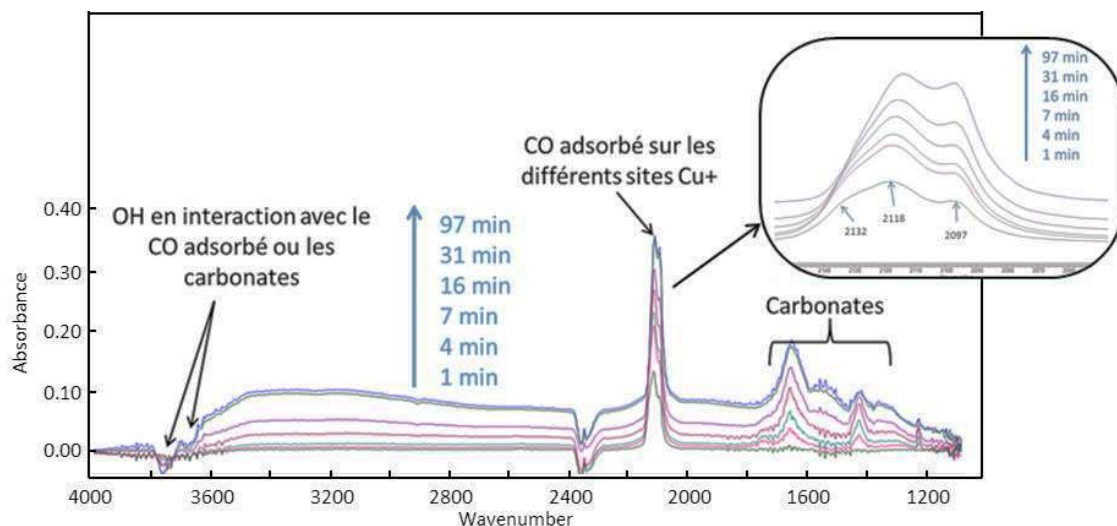


Figure III.19 - Spectres d'adsorption de CO sur l'échantillon 5 wt% Cu/Al₂O₃ traité sous azote à 600°C en fonction du temps à 30°C.

Les bandes observées à des fréquences supérieures à 2110 cm⁻¹ sont attribuées sans ambiguïté à des espèces carbonyles de type Cu⁺-CO, car les complexes Cu²⁺-CO ne sont pas stables à la température ambiante et absorbent à des fréquences plus élevées. Dans notre cas, les fréquences sont concordantes avec l'existence d'ions Cu⁺ dispersés ou de clusters/phases contenant du Cu(I) supportées sur les oxydes.

De plus, la présence de bandes à 1659, 1430 et 1224 cm⁻¹ ainsi que l'existence d'épaulements dans la zone 1700-1000 cm⁻¹ témoignent de l'accumulation de différents types d'espèces carbonates adsorbés (voire peut être formates et carboxylates). La présence de carbonates implique d'une part l'oxydation de CO en CO₂ (qui s'adsorbe surtout sur l'alumine ou peut-être sur des phases CuO) et d'autre part, la réduction d'espèces Cu(II) en Cu(I) voire Cu(0). Cette observation est assez classique avec les catalyseurs Cu supportés sur alumine quand l'adsorption de CO est réalisée à la température ambiante.

La bande basse fréquence (2097 cm⁻¹) est plus compliquée à interpréter car elle a été attribuée dans la littérature à la fois à des espèces Cu(I) et Cu(0). Dans notre cas, les évolutions des rapports d'intensité suggèrent une réduction lente de certaines espèces Cu(I) (ayant pour origine l'épaulement à 2132 cm⁻¹) en Cu(0) au cours de l'exposition à CO.

En résumé, la DRIFTS du CO adsorbé montre l'existence d'espèces supportées dans différents degrés d'oxydation.

Pour l'échantillon de catalyseur 5 wt% Cu/Al₂O₃ traité sous air à 500°C, les fréquences et les évolutions des bandes sont identiques à celles observées précédemment. La seule différence est la présence beaucoup plus marquée de l'épaulement à 2132 cm⁻¹ (observé uniquement aux faibles temps d'exposition et attribué à des espèces Cu(I) très réductibles - provenant de la réduction préalable de Cu²⁺).

Il semble donc que nature de l'atmosphère utilisée pour le traitement (azote ou air) influence la proportion des différentes espèces présentes. La présence de bandes de fréquences et stabilités différentes à 2132 et 2118 cm⁻¹ semble indiquer l'existence de deux types d'espèces cuivre supportées sur l'alumine, l'une étant plus facilement réductible que l'autre. Globalement, les intensités relatives sont plus fortes avec le catalyseur 5 wt% Cu/Al₂O₃ traité sous azote à 600°C comparé au même catalyseur mais traité sous air à 500°C. Ceci montre que le nombre de sites Cu(I) et Cu⁰ accessibles à la sonde est apparemment supérieur après le traitement azote.

Les observations des spectres d'adsorption de NO sur les catalyseurs 5 wt% Cu/Al₂O₃ traité sous azote à 600°C ou sous air à 500°C montrent l'existence d'espèces Cu²⁺ plus ou moins dispersées en accord avec la couleur bleutée des échantillons. Comme pour l'adsorption de CO, il y aurait plus d'ions Cu²⁺ accessible à la sonde après le traitement sous air comparé au traitement sous azote.

III.2. Oxydation catalytique de C₇H₈ sur Mn/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃ et Co/Al₂O₃

L'oxydation catalytique de 1000 ppm de toluène dans l'air sur les catalyseurs à base de manganèse, de cuivre et de cobalt supportés sur des billes d'alumine de 1.8 mm de diamètre a été étudiée pour des teneurs massiques en métaux de transition de 5 et 10%, des températures comprises entre 20 et 500°C, et une VVH de 30 000 h⁻¹ pour une masse de catalyseur de 1.1 g.

III.2.a. Catalyseurs Mn/Al₂O₃

Les catalyseurs à base de manganèse avec des phases d'oxydes telles que Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂, et MnO sont connus pour présenter une activité élevée pour l'oxydation des hydrocarbures [101-103]. Les courbes de conversion du toluène sur les catalyseurs à base de manganèse en fonction de la température sont présentées sur la figure III.20. Nous observons clairement l'effet promoteur en termes d'activité offert par le dépôt de manganèse sur le support d'alumine. Ainsi, la conversion totale du toluène est atteinte à une température de 425°C pour le catalyseur 5 wt% Mn/Al₂O₃ alors qu'elle n'est que de 25% à 500°C pour le support Al₂O₃ seul. La température de calcination du catalyseur 5 wt% Mn/Al₂O₃ ne semble avoir d'effet sur la conversion du toluène qu'à partir de 380°C. Le catalyseur calciné à 400°C sous air présente une activité élevée comparée à celle obtenue avec le même catalyseur calciné à 500°C. Plusieurs auteurs [104-105] ont identifiés MnO₂ et Mn₂O₃ comme étant les phases actives du manganèse quand la température de calcination est comprise entre 400 et 500°C. Dans le cadre de notre étude, seule la phase β-MnO₂ a été identifiée par les analyses de diffraction des rayons X.

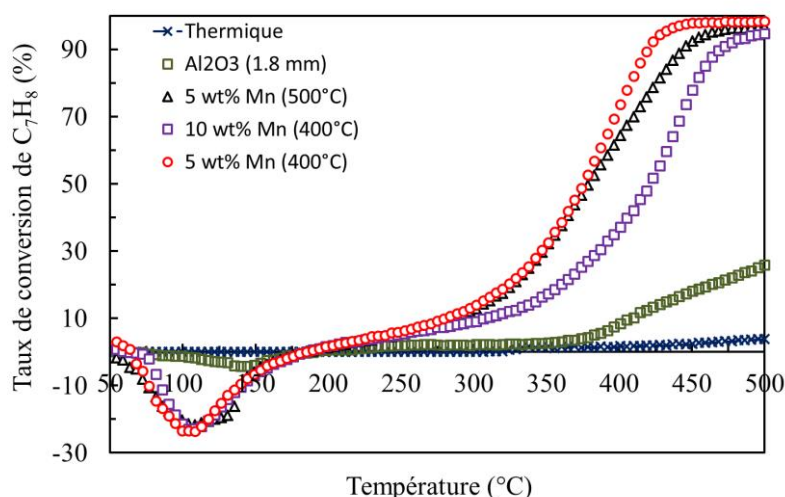


Figure III.20 - Conversion du toluène sur les catalyseurs à base de manganèse en fonction de la température.

La comparaison des résultats obtenus avec les catalyseurs 5 wt% et 10 wt% $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ montre que le catalyseur à forte teneur en manganèse présente une activité catalytique moins importante. En effet, les températures T_{50} et T_{90} relatives au catalyseur 10 wt% $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont augmentés de 54°C (de 374 à 428°C , et de 419 à 473°C respectivement) par rapport à celles relatives au catalyseur 5 wt% $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cette diminution peut être due à une mauvaise dispersion et à une agglomération importante de Mn sur la surface de Al_2O_3 . D'autres études ont aussi montré une baisse de l'activité catalytique pour les catalyseurs à fortes teneurs en manganèse pour l'oxydation du toluène [103] et l'oxydation du benzène [135]. Ces auteurs insistent sur le fait qu'une bonne dispersion des espèces actives sur la surface du solide était la clé d'une bonne activité catalytique. Dans notre cas, cette dispersion est probablement perdue à haute teneur en Mn.

A basse température (entre 50 et 200°C), l'adsorption puis la désorption du toluène de la surface des catalyseurs testés sont observées avec un optimum autour de 100°C . Ces phénomènes sont aussi observés pour l'alumine mais sont d'ampleur beaucoup moins importante.

III.2.b. Catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Les courbes de conversion du toluène sur les catalyseurs à base de cuivre en fonction de la température sont présentées sur la figure III.21. Il est observé que la totalité du toluène est converti à partir d'une température de 480°C et que le cuivre ajouté sur l'alumine peut ainsi être considéré comme site actif dans la réaction d'oxydation du toluène (25% de conversion en présence du support Al_2O_3 seul à 500°C).

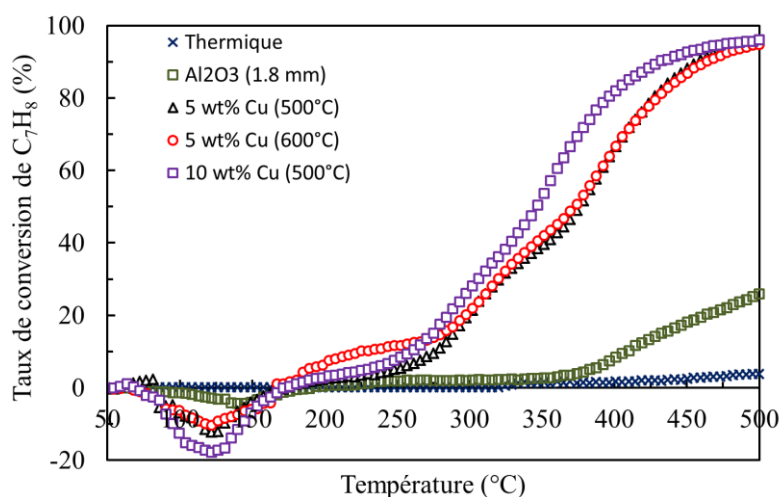


Figure III.21 - Conversion du toluène sur les catalyseurs à base de cuivre en fonction de la température.

Contrairement au cas des catalyseurs à base de manganèse, l'activité des catalyseurs Cu/Al₂O₃ croît avec l'augmentation de la teneur en cuivre. La température T₅₀ relative au catalyseur 10 wt% Cu/Al₂O₃ est réduite d'environ 27°C (de 374 à 347°C) par rapport à celle relative au catalyseur 5 wt% Cu/Al₂O₃.

L'analyse des résultats obtenus avec les échantillons de catalyseur 5 wt% Cu/Al₂O₃ calcinés à 500 et 600°C montre qu'aux températures supérieures à 300°C l'activité catalytique est la même pour les deux catalyseurs. Pour des températures comprises entre 180°C et 300°C, le catalyseur calciné à 600°C montre une conversion du toluène plus élevée que celle obtenue avec le même catalyseur mais calciné sous air à 500°C.

L'analyse DRX pour le catalyseur 5 wt% Cu/Al₂O₃ montre qu'aucune correspondance avec les phases suivantes contenant du cuivre n'a été établie: Cu, CuO, Cu₂O, CuAl₂O₄. Ce qui indique une bonne dispersion du cuivre sur le support bille d'alumine. L'analyse d'adsorption de CO et NO par le DRIFTS indique les espèces Cu(I) ou Cu(II) dans les catalyseurs (voir la partie III.1.b).

Comme pour les catalyseurs Mn/Al₂O₃, nous observons des phénomènes d'adsorption/désorption du toluène à la surface des catalyseurs Cu/Al₂O₃ à basse température (50-150°C) avec un optimum autour de 150°C. Ces phénomènes sont plus importants pour le catalyseur à forte teneur en cuivre.

Plusieurs études [108, 136] montrent que grâce à la bonne dispersion des phases actives, les catalyseurs avec une teneur massique en métal de 5% peuvent présenter des conversions des hydrocarbures aromatiques plus élevée que celles obtenues avec des teneurs de 10%. Dans notre étude et pour le cuivre, la meilleure conversion du toluène est obtenue avec le catalyseur

10 wt% $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calciné à 500°C . Ce résultat suggère la présence de la phase CuO pour les catalyseurs à forte teneur en Cu [108, 110].

III.2.c. Catalyseurs $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Les courbes de conversion du toluène sur les catalyseurs à base de cobalt en fonction de la température sont présentées sur la figure III.22. Comme pour les catalyseurs à base de manganèse et de cuivre, le cobalt déposé sur un support d'alumine présente une activité catalytique élevée pour des températures comprises entre 300 et 500°C . L'augmentation de la teneur en cobalt de 5 à 10% augmente considérablement l'activité de ces catalyseurs. Ce résultat est en accord avec les travaux de Solsona et al [137] pour l'oxydation du propane sur des catalyseurs à base de Co avec différentes teneurs.

Les températures T_{50} et T_{90} relatives au catalyseur 10 wt% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont diminués de 60°C (de 405 à 342°C) et 81°C (de 473 à 392°C) par rapport à celles relatives au catalyseur 5 wt% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La conversion totale du toluène sur le catalyseur avec une teneur en cobalt de 10% est atteinte à une température de 400°C alors qu'elle est réalisée à 500°C pour le catalyseur avec une teneur de cobalt de 5%.

Contrairement aux catalyseurs à base de Mn et de Cu précédemment étudiés, la température de calcination du catalyseur à base de Co a un effet important sur la conversion du toluène. La température de calcination la plus faible (500°C) conduit à de meilleurs résultats quant à la conversion du toluène. Ainsi, pour le catalyseur 5 wt% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calciné dans l'air à une température de 500°C , la conversion du toluène est totale à 500°C . Pour la même température, cette conversion n'est que de 70% pour le même catalyseur mais calciné à une température plus élevée (600°C).

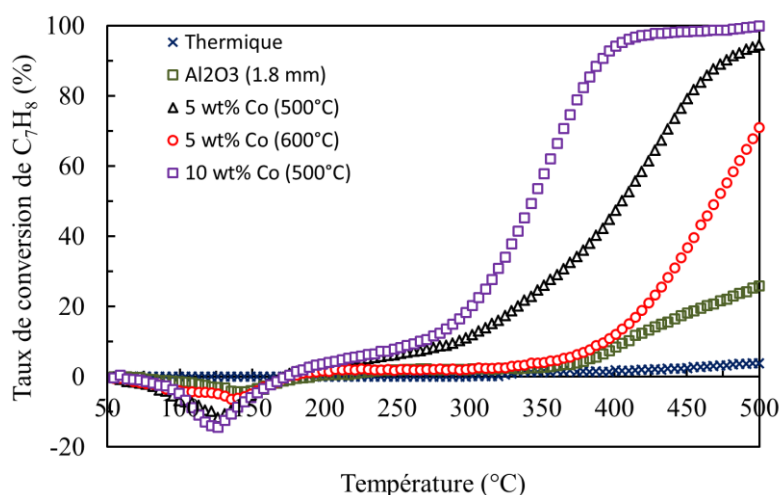


Figure III.22 - Conversion du toluène sur les catalyseurs à base de cobalt en fonction de la température.

III.3. Conclusion

L'oxydation catalytique du toluène en faibles concentrations dans l'air sur des catalyseurs à base de métaux de transition (Mn, Cu, et Co) supportés sur des billes d'alumine de diamètre 1.8 mm a été étudiée en fonction de la température pour deux teneurs massiques métal (5 et 10%).

Un effet promoteur en termes d'activité est observé quand les supports d'alumine ont été imprégnés de métaux Mn, Cu, et Co. L'augmentation de la teneur en métal de 5 à 10% augmente sensiblement l'activité des catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais fait diminuer celle de $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Pour une teneur massique de métal de 5%, le catalyseur à base de Mn présente une meilleure activité comparée à celle mesurée pour Cu et Co. Le classement par activité des différents catalyseurs est le suivant : 5 wt% $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5 \text{ wt}\% \text{ Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5 \text{ wt}\% \text{ Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sur l'alumine, l'oxydation du toluène est partielle avec une sélectivité élevée en CO lorsque la température de réaction augmente. Par contre lorsque les supports d'alumine sont imprégnés par Mn, Cu, ou Co, la conversion totale du toluène à des températures de 425, 480, et 500°C respectivement conduit à une sélectivité en CO_2 de 100%. À plus basse température, la sélectivité en CO est dans tous les cas inférieure à 3%. La figure III.23 qui montre un exemple de spectres IRTF obtenus lors de l'oxydation du toluène sur l'alumine, et sur les catalyseurs Mn, Cu et Co supportés sur alumine illustre ces résultats.

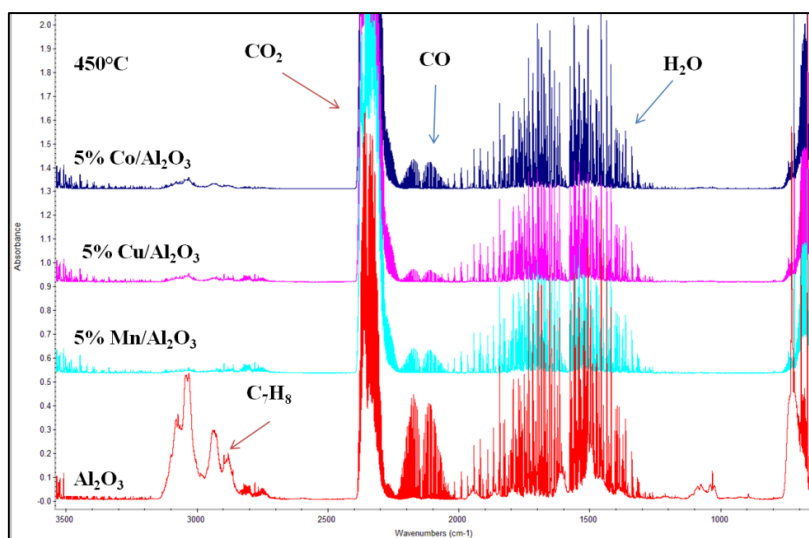


Figure III.23 - Exemple de spectres d'absorption infrarouge obtenus pour l'oxydation de C_7H_8 dans l'air à $T=450^\circ\text{C}$: catalyseurs à base de Mn, Cu, Co supporté sur alumine.

Pour des températures inférieures à 200°C , l'adsorption puis la désorption du toluène de la surface des catalyseurs est observée avec une intensité beaucoup plus importante que dans le cas de l'alumine seule. Les billes d'alumine de 1.8 mm de diamètre qui présente un volume de pores élevé ($0.74 \text{ cm}^3/\text{g}$) adsorbent le toluène dès la température ambiante pour l'éliminer par la suite quand la température augmente. La modification de la taille des pores par

l'imprégnation de l'alumine par le manganèse, le cuivre, ou le cobalt entraîne l'augmentation de la désorption du toluène de la surface des catalyseurs.

**ÉTUDE DE LA CONVERSION DU MÉTHANE, DU PROPÈNE ET DU
TOLUÈNE PAR DBD IMPULSIONNELLE ET ANALYSE DES PRODUITS
DE RÉACTION**

Chapitre IV:

ÉTUDE DE LA CONVERSION DU MÉTHANE, DU PROPÈNE ET DU TOLUÈNE PAR DBD IMPULSIONNELLE ET ANALYSE DES PRODUITS DE RÉACTION

Cette étude porte sur la conversion des trois COV : le méthane, le propène et le toluène. Le choix de ces molécules modèle a été fait de façon à avoir plusieurs familles chimiques : un hydrocarbure saturé (méthane), un hydrocarbure insaturé (propène) et un hydrocarbure aromatique (toluène).

IV. Comportement du méthane dans la décharge

IV.1. Température ambiante : Effet de l'énergie injectée

Les expériences à la température ambiante ont été effectuées à des densités d'énergie comprise entre 24 et 456 J/L correspondant à une tension aux bornes du réacteur de 20 kV et une fréquence de répétition se situant dans la gamme 10-200 Hz. Dans ces conditions expérimentales, la conversion de CH₄ dans l'air est très faible et est comprise entre 2 et 3.6%.

La figure IV.1 montre un exemple de spectre d'absorption infrarouge caractéristique d'un plasma d'air-CH₄ obtenu pour une énergie déposée dans le milieu de 168 J/L. Dans ces conditions de richesse en oxygène élevée (~ 21%), une fraction importante de l'énergie est dissipée dans la dissociation des molécules de O₂ qui est le processus dominant car la dissociation de O₂ est beaucoup plus efficace que celle de N₂ dans ces conditions énergétique. Un suivi par spectroscopie infrarouge (IRTF) montre qu'en plus de CO, CO₂, et CH₄ non converti, le traitement plasma conduit à la formation d'ozone O₃ (950-1100 cm⁻¹), du protoxyde d'azote N₂O (2130-2300 cm⁻¹), d'acide nitreux et nitrique HNO₂ (1263 cm⁻¹, 852 cm⁻¹, 790 cm⁻¹) et HNO₃ (1750-1625 cm⁻¹, 879 cm⁻¹), et des composés de type R-NO_x comme le nitrate de méthyl CH₃NO₃ dont les principales bandes d'absorption sont centrées autour de 1724, 1307, 1037 et 852 cm⁻¹. La présence des acides est due aux réactions entre les oxydes d'azote (NO et NO₂) et les radicaux OH. D'autres bandes d'absorption, de faibles intensités, sont observées entre 1090 et 1160 cm⁻¹ mais n'ont pas pu être identifiées avec certitude. Elles pourraient correspondre à un composé oxygéné comme le méthanol comme rapporté par Lin Chen et al [138] lors de l'étude de l'oxydation du méthane dans l'air par plasma-catalyse.

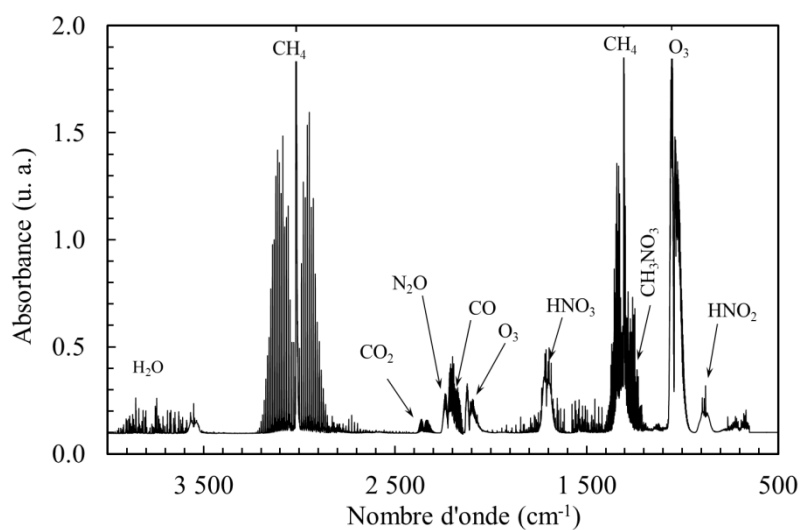


Figure IV.1 - Exemple de spectre d'absorption infrarouge obtenu dans le cas de l'oxydation du méthane dans l'air par la décharge plasma (168 J/L) à la température ambiante.

Les autres sous-produits caractéristiques des décharges électriques dans l'air sont les oxydes d'azote. Dans ces conditions expérimentales, aucun signal significatif de NO ou de NO₂ n'a été détecté par spectrométrie infrarouge après la décharge. La formation de sous-produits tels que N₂O, HNO₃ et CH₃NO₃ peut être expliquée par le schéma simplifié donné dans la figure IV.2. Les mécanismes de formation de NO, NO₂, et N₂O font intervenir les atomes d'azote et d'oxygène issus de la dissociation des molécules de N₂ et de O₂ par le plasma (réactions I.27 - I.33) ainsi que O₃ produit selon une réaction à trois corps entre l'oxygène atomique et l'oxygène moléculaire (réaction I.14).

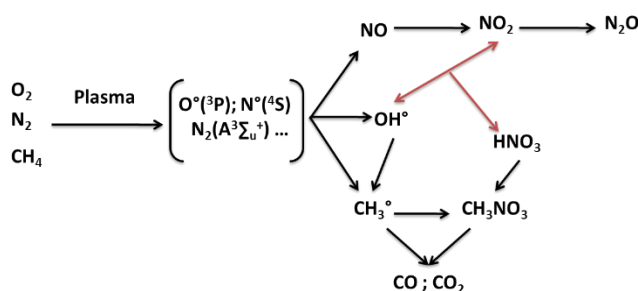


Figure IV.2 - Schéma réactionnelle simplifié de l'oxydation par un plasma d'air-CH₄

La formation du nitrate de méthyle est principalement due à l'addition du dioxyde d'azote au radical méthoxy selon un processus à trois corps;



Les mécanismes cinétiques menant au radical CH₃O° sont complexes, mais différentes études cinétiques [139] indiquent que l'oxydation d'hydrocarbures conduit à la formation du radical méthyle CH₃°, qui est un précurseur du CH₃O°:



CH₃ONO₂ peut aussi être formé par la réaction entre le HNO₃ et CH₃OH comme :



Un autre composé organo-azoté, le nitrite de méthyle (CH₃ONO), peut aussi être formé dans les mêmes conditions par addition du monoxyde d'azote au radical CH₃O°.

Plusieurs travaux [140-142] indiquent que les principaux produits issus de l'oxydation du méthane dans l'oxygène sont CO, CO₂, H₂O et H₂. Le méthanol, l'éthanol et les hydrocarbures (C₂-C₄) sont identifiés comme des sous-produits à des concentrations inférieures à 0.5%. Bayet et al [143] montre une conversion de méthane dans l'air à la température ambiante d'environ 6% pour une énergie déposée de 1458 J/L avec un rapport CO/CO₂ qui dépend des facteurs comme le rapport CH₄/O₂, l'énergie déposée, et la température du gaz.

IV.2. Effet de la température et de l'énergie injectée

IV.2.a. Conversion de CH₄

Pour ces expériences la température maximale était fixée à 400°C ce qui correspond à la température d'oxydation totale du méthane dans l'air avec le système plasma-catalyseur dans les deux configurations IPC et PPC. La combinaison du chauffage du gaz et du plasma a conduit à une diminution de l'énergie injectée dans le réacteur par un facteur 3 en comparaison des expériences réalisées sans chauffage de gaz. Dans ce cas, l'énergie injectée se situe entre 23 et 148 J/L correspondant à une tension aux bornes du réacteur de 19 kV et une fréquence comprise entre 10 et 200 Hz.

L'augmentation de la température du gaz entraîne une amélioration significative de la conversion du méthane. La figure IV.3 montre l'évolution de cette conversion pour des températures comprises entre 200 et 400°C et une énergie injectée dans le milieu comprise entre 23 et 148 J/L. Pour une température donnée, la conversion du méthane augmente avec la densité d'énergie. Pour une densité d'énergie de 148 J/L, la conversion maximale du méthane n'est que de 4.8% à la température de 200°C alors qu'elle atteint plus de 66% à 400°C.

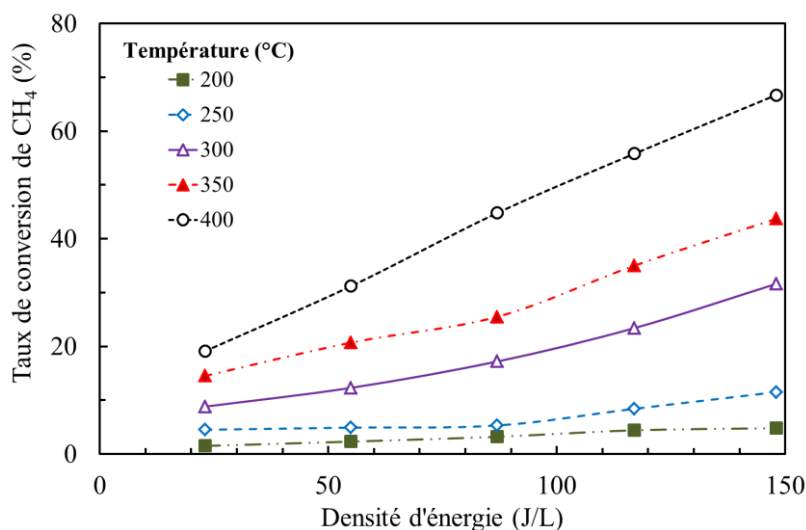


Figure IV.3 - Taux de conversion de CH₄ dans l'air par décharge plasma en fonction de la densité d'énergie avec la température en paramètre : Plasma seul.

IV.2.b.Sélectivité CO/CO₂

L'évolution des concentrations de CO et CO₂ produits par le traitement plasma du mélange air-méthane (1000 ppm) est montrée sur la figure IV.4 pour différentes densités d'énergie. Pour une densité d'énergie donnée, les concentrations de CO et de CO₂ augmentent avec la température du gaz. Cette augmentation est d'autant plus élevée que l'énergie injectée est élevée. La décomposition du méthane par plasma favorise la conversion en CO sur celle en CO₂. A titre d'exemple, à une température de 300°C, le rapport CO/CO₂ varie entre 8 et 3 quand la densité d'énergie augmente de 23 à 148 J/L. Ce résultat est d'accord avec ceux obtenus par Pietruszka et Heintze [142].

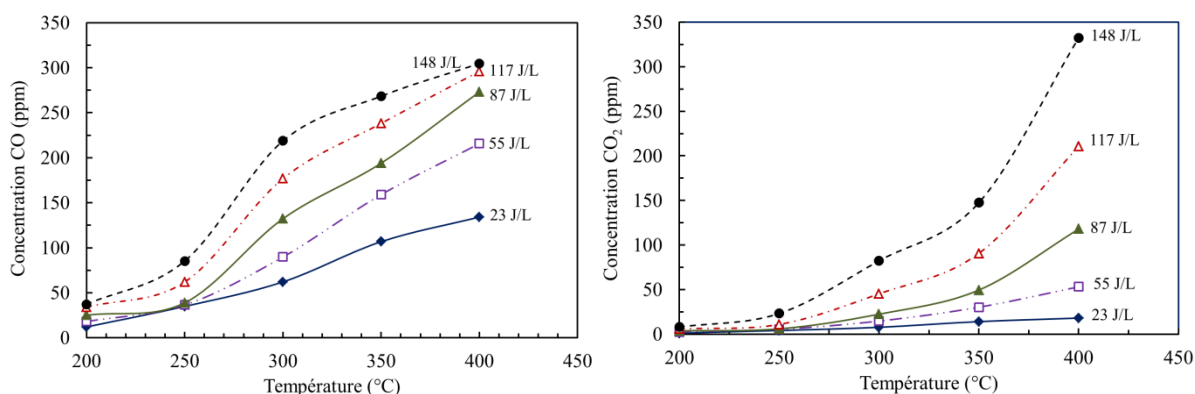


Figure IV.4 - Concentrations de CO et de CO₂ produits par la décharge plasma en fonction de la température avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma seul.

Les sélectivités en CO et CO₂ sont montrées sur la figure IV.5 dans les mêmes conditions que précédemment. Bien que la sélectivité en CO₂ augmente avec la densité

d'énergie, le plasma reste peu sélectif en CO_2 . Une sélectivité maximale de 50% a été mesurée pour une température de 400°C.

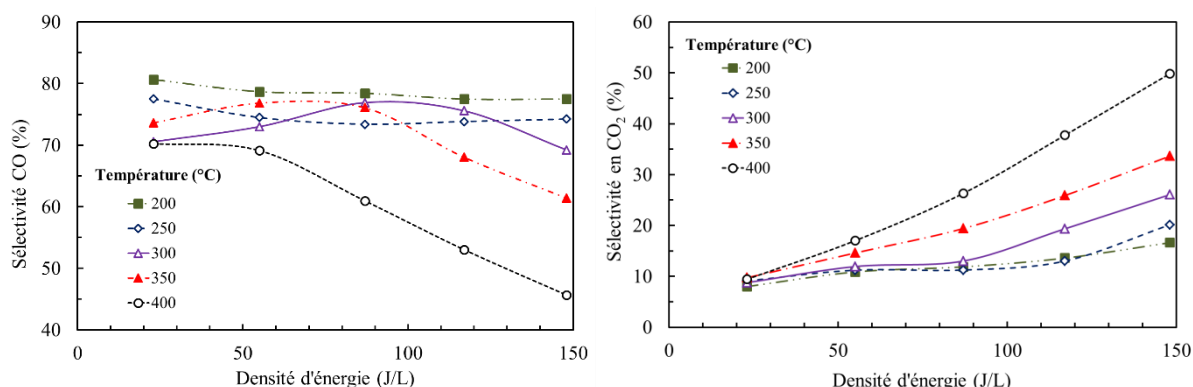


Figure IV.5 - Sélectivité CO/CO_2 en fonction de la densité d'énergie avec la température en paramètre : Plasma seul.

La conversion du méthane ainsi que la production de CO_x ($\text{CO} + \text{CO}_2$) en fonction de la densité d'énergie et de la température du gaz sont données sur la figure IV.6. Le bilan carbone représentant le rapport entre la quantité d'équivalent carbone consommée (CH_4) et la quantité d'équivalent carbone produite (CO et CO_2) est vérifié dans tous les cas sauf pour les expériences à la température de 400°C où l'écart est d'environ 10%. Ce déficit en carbone peut être attribué aux espèces de type R-NO_x comme le nitrate de méthyle (CH_3NO_3) et le nitrométhane (CH_3NO_2) qui n'ont pas été pris en compte dans le bilan.

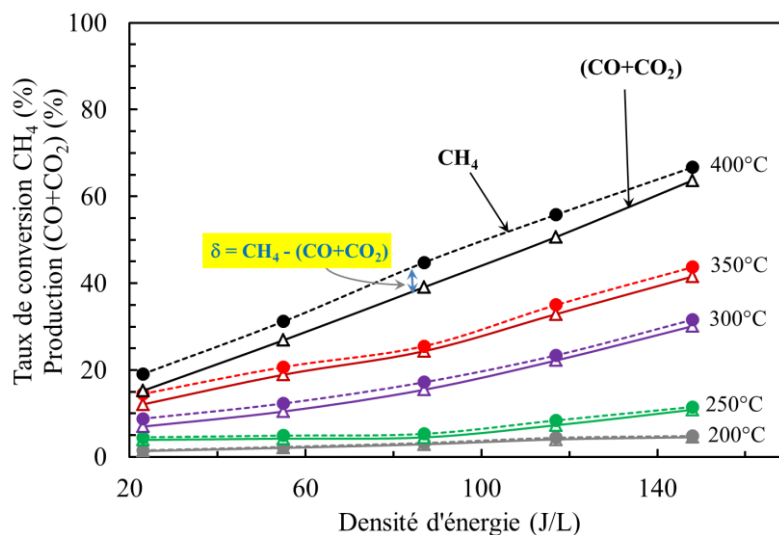


Figure IV.6 - Conversion du méthane et production de CO et CO_2 en fonction de la densité d'énergie avec la température en paramètre : Plasma seul.

IV.2.c. Sous-produits de réaction

Pour des températures supérieures à 200°C la conversion du méthane par plasma conduit, en plus des sous-produits déjà observés à la température ambiante (HNO_3 , HNO_2 , O_3 , N_2O , CH_3NO_3), à la production du monoxyde et dioxyde d'azote (NO et NO_2). Les bandes d'absorption se situent entre 1760 et 1980 cm^{-1} pour NO et entre 1540 et 1660 cm^{-1} pour NO_2 . Les spectres de la figure IV.7 montrent l'évolution de CO , CO_2 et ces sous-produits en fonction de la densité d'énergie pour deux températures fixées à 200 et 300°C. La production de NO_x (NO et NO_2) commence à partir d'une température de 250°C et augmente avec la densité d'énergie. Pringle et al [144] rapportent que dans l'oxydation de CH_4 (0.1%) dans l'air par DBD, les principaux produits de réaction à une température de 130°C sont CO , CO_2 , H_2O , N_2O , NO , NO_2 . HNO_3 n'a pas été détecté à cette température. Pour Baylet et al [143] l'oxydation du méthane (1 et 0.3%) par DBD dans un mélange $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ conduit à CO comme produit majoritaire à 200° et 1823 J/L avec un rendement compris entre 29 et 49%.

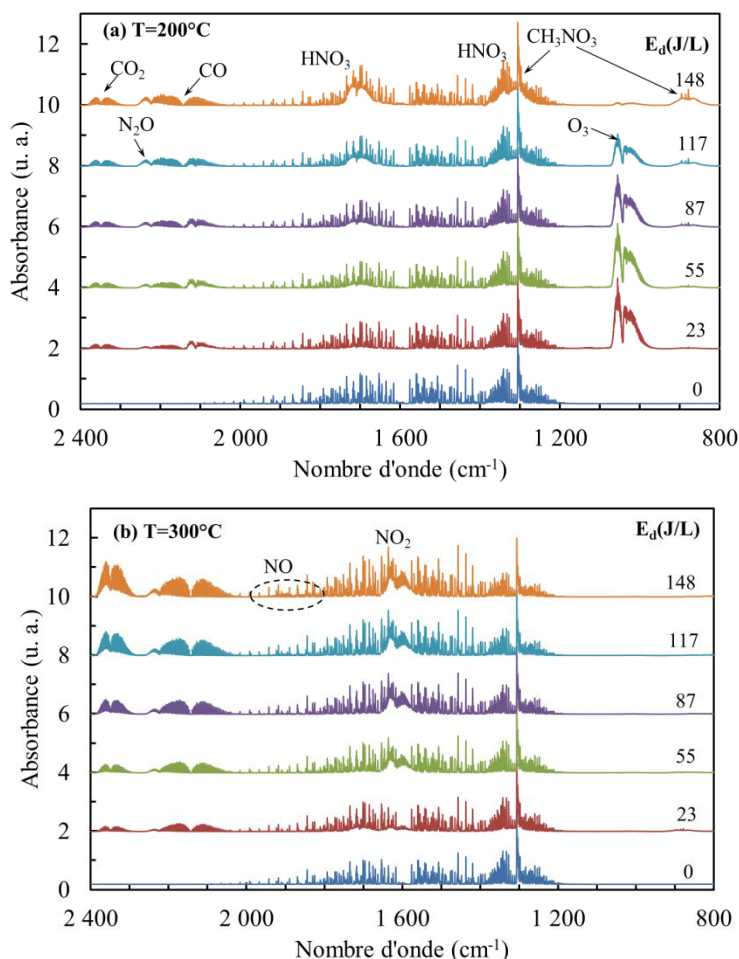


Figure IV.7 - Exemple de spectres d'absorption infrarouge dans la région 800-2400 cm^{-1} montrant l'évolution des espèces formées en fonction de la densité d'énergie pour : (a) 200°C et (b) 300°C (plasma d'air- CH_4).

Un suivi qualitatif de la formation et de la disparition des produits et sous-produits de réaction a été effectué. Nous n'avons pas fait d'études quantitatives pour tous les sous-produits détectés sur les spectres infrarouge. Cependant, les quantités des sous-produits principaux sont mesurées par les aires des pics d'absorption infrarouge et sont exprimées en unités arbitraires. Les valeurs des aires calculées dans les mêmes conditions de température et de pression sont proportionnelles aux concentrations des espèces considérées. Les résultats pour O₃, NO, NO₂, et HNO₃ en fonction de la température et de la densité d'énergie sont présentés sur la figure IV.8.

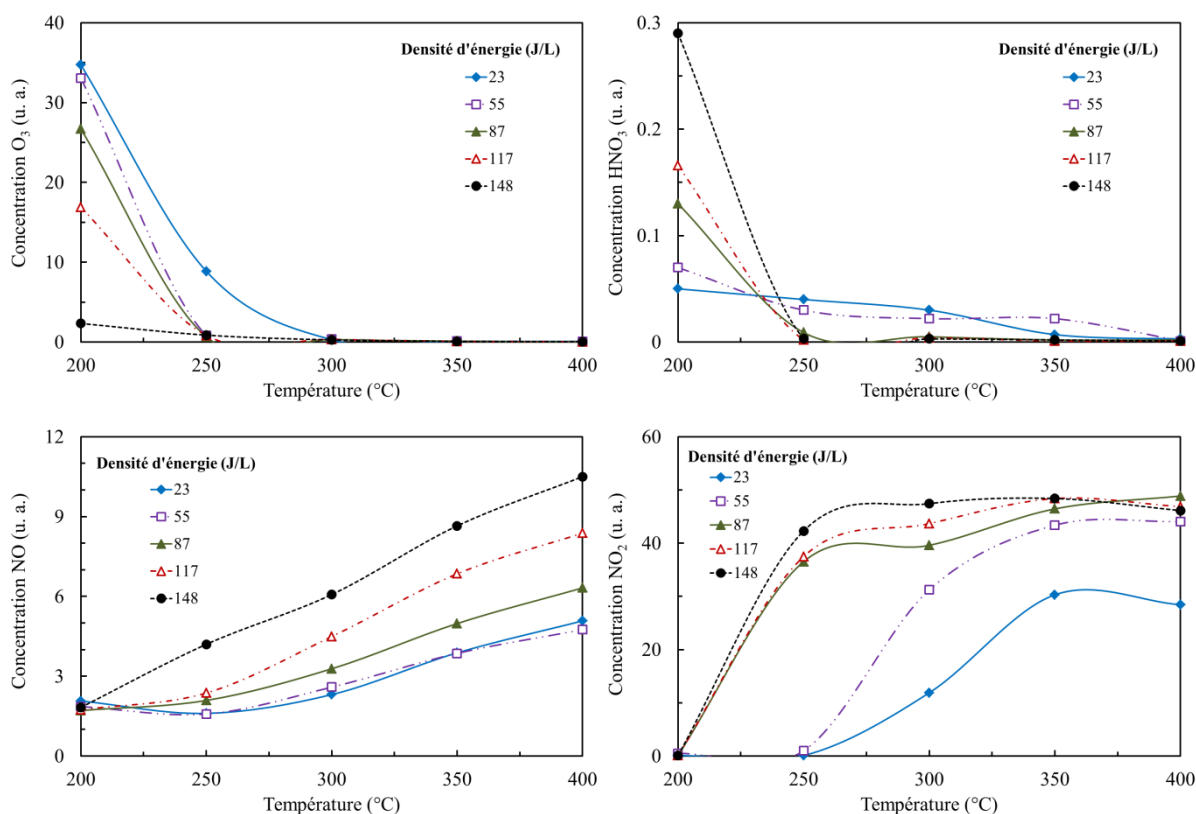


Figure IV.8 - Evolutions de l'aire des pics d'absorption de O₃, NO, NO₂, et de HNO₃, sous-produits issus l'oxydation de CH₄ dans l'air par la décharge plasma, en fonction à la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma seul.

L'ozone peut être décomposé d'une part, par effet thermique et d'autre part, par la cinétique impliquant les différentes espèces présentes dans le milieu. Parmi ces réactions on peut citer la réaction d'oxydation de CH₄ et de NO par l'ozone.



La décomposition de O₃ est accélérée par l'augmentation de la densité d'énergie du plasma (augmentation de la fréquence de répétition) qui conduit à une élévation supplémentaire de la température comme nous l'avons expliqué précédemment.

Les analyses effectuées à des températures inférieures à 200°C n'ont pas révélé la présence de NO et de NO₂. Pour des températures supérieures à 200°C, la concentration de HNO₃ semble être corrélée avec celle des NO_x produits. Ainsi la diminution de la concentration de HNO₃ correspond à l'augmentation de la concentration de NO et de NO₂. Dans ce domaine de température, la réaction de formation de l'acide nitrique (réaction I.37) à partir du radical OH devient négligeable devant la réaction d'oxydation du méthane par le même radical selon le schéma de la figure IV.9 [144] :

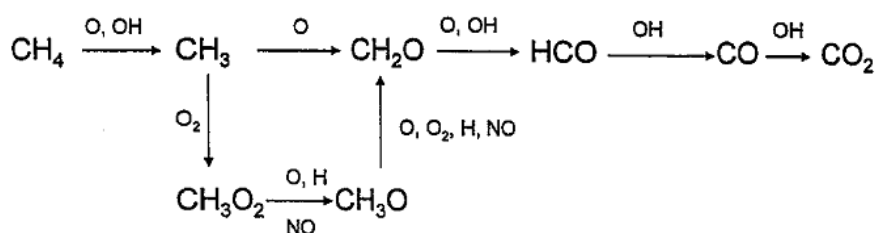


Figure IV.9 - Schéma réactionnel en générale pour l'oxydation de CH₄ dans la décharge

A une énergie déposée donnée, la concentration de NO croît linéairement avec la température. Celle de NO₂ augmente pour atteindre une valeur constante à partir d'une température de plus en plus faible que la densité d'énergie augmente. C'est-à-dire la valeur constante de la concentration est atteinte à 250, 300, et 350°C pour des densités d'énergie décroissantes de respectivement 148, 117, et 87 J/L.

La décomposition du méthane étudiée dans cette partie a mis en évidence les limites de l'application des plasmas non-thermique à la dépollution d'effluents gazeux. Les quantités d'ozone produites dans les décharges dans l'air peuvent être importantes et non compatibles avec un procédé visant à la réduction des émissions polluantes dans l'atmosphère. Les concentrations en monoxyde de carbone en sortie de réacteur sont trop élevées pour un rejet direct dans l'atmosphère. De plus comme il a été montré dans plusieurs études, l'élimination des COV dans le plasma peut aussi s'accompagner de l'émission de composés carbonés plus indésirables que le composé de départ. Pour toutes ces raisons, les recherches se sont orientées vers une nouvelle technologie basée sur la combinaison du plasma non-thermique et la catalyse hétérogène. Cette technologie peut être une solution intéressante pour créer un effet de synergie et réduire efficacement les sous-produits de réaction ainsi que la température de fonctionnement du système. Les résultats de ce couplage seront montrés dans les parties suivantes.

V. Comportement du propène dans la décharge

V.1. Conversion du propène

La figure IV.10 présente l'évolution de la conversion du propène pour des températures comprises entre 20 et 250°C en fonction de la densité d'énergie déposée entre 23 et 148 J/L.

Par comparaison au méthane dans des conditions expérimentales identiques, il apparaît que le propène est plus facile à convertir par la décharge. A la température ambiante, le taux de conversion du propène augmente de 34 à 61% quand la densité d'énergie augmente de 23 à 148 J/L. Pour des températures supérieures à 50°C, plus de 86% de propène sont convertis à 55 J/L et une conversion totale est atteinte à une température d'environ 200°C pour la même énergie déposée. Pour une température du gaz donnée, l'augmentation de la densité d'énergie entre 55 et 148 J/L n'a pas d'effet notable sur le taux de conversion du propène. Dans ce cas le coût énergétique de la conversion peut être minimisé en fonctionnant à faible énergie déposée dans le milieu.

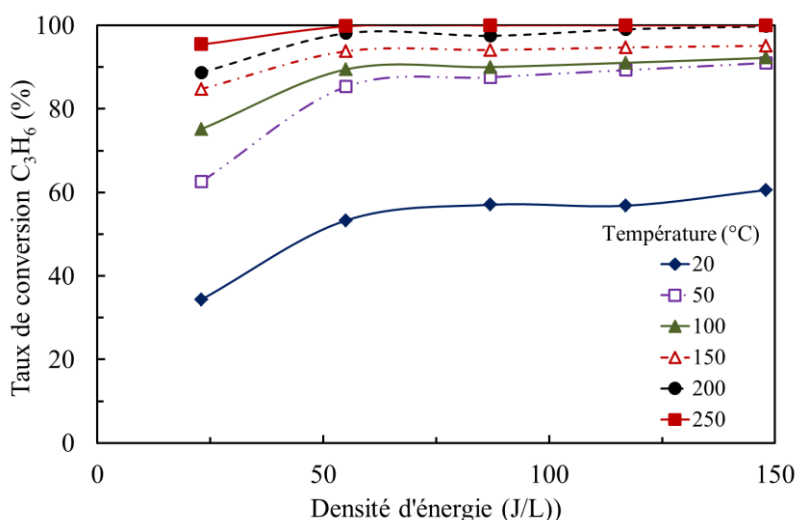


Figure IV.10 - Taux de conversion de C_3H_6 dans l'air par la décharge plasma en fonction de la densité d'énergie avec la température en paramètre : Plasma seul.

V.2. Sélectivité en CO, CO₂, et autres composés carbonés

La conversion du propène conduit à la formation de CO et CO₂ et à d'autres sous-produits carbonés dont les concentrations dépendent à la fois de la température et de l'énergie injectée dans la décharge. Les évolutions des concentrations de CO et CO₂ produits par le traitement plasma du mélange air-propène sont montrées sur la figure IV.11 en fonction de ces paramètres.

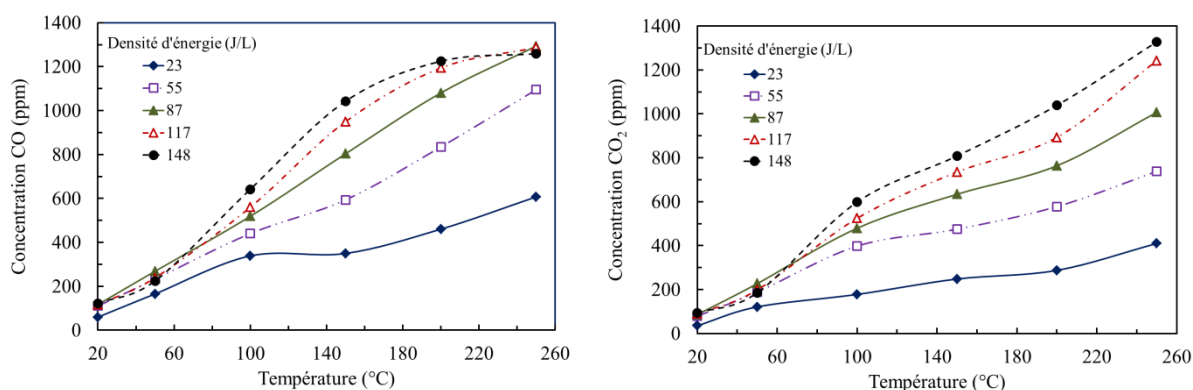


Figure IV.11 - Concentrations de CO et de CO₂ produits par le plasma en fonction de la température avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma seul.

La sélectivité en CO_x (CO+CO₂) permet d'évaluer par différence la part de sous-produits carbonés autres que CO et CO₂ présents dans l'effluent en sortie du réacteur plasma. Les sélectivités en CO_x et en autres sous-produits carbonés sont présentées en fonction de la densité d'énergie et la température du gaz dans la figure IV.12. Comme dans le cas du méthane, la formation de CO semble légèrement favorisée par rapport à la formation de CO₂. Ainsi, à la température ambiante, le propène, qui présente un taux de conversion relativement élevé (~61%) mais une sélectivité en CO_x faible, produira 50% plus de CO que du CO₂ (CO/CO₂=1.5) en plus de nombreux sous-produits intermédiaires. Avec l'augmentation de la température, le rapport CO/CO₂ diminue pour atteindre des valeurs comprises entre 1 et 1.2. Dans ce cas, nous observons une diminution des concentrations des composés carbonés autres que les CO_x qui correspond à l'augmentation des concentrations de CO et de CO₂.

Pour une densité d'énergie donnée, les sélectivités en CO et en CO₂ (figure IV.12 (a)) augmentent avec la température du gaz. Par exemple, pour une densité d'énergie de 23 J/L, les sélectivités en CO et en CO₂ sont multipliées par un facteur d'environ 4 quand la température augmente de 20 à 250°C. A une température donnée, l'écart de sélectivités augmente avec la densité d'énergie pour atteindre à 148 J/L un facteur d'environ 6.5 et 9 pour CO et pour CO₂ respectivement. L'augmentation des sélectivités en CO et en CO₂ s'accompagne de la diminution de la sélectivité des autres sous-produits carbonés comme le montrent les résultats de la figure IV.12 (b). Dans les conditions expérimentales les plus favorables pour une conversion totale du propène, c'est-à-dire une température de 250°C et une énergie déposée de 148 J/L, plus de 90% du carbone converti se retrouve sous forme de CO et de CO₂. Les 10% restant se retrouvent sous la forme de sous-produits comme le formaldéhyde et l'acide formique comme nous le montrerons un peu plus loin dans ce chapitre.

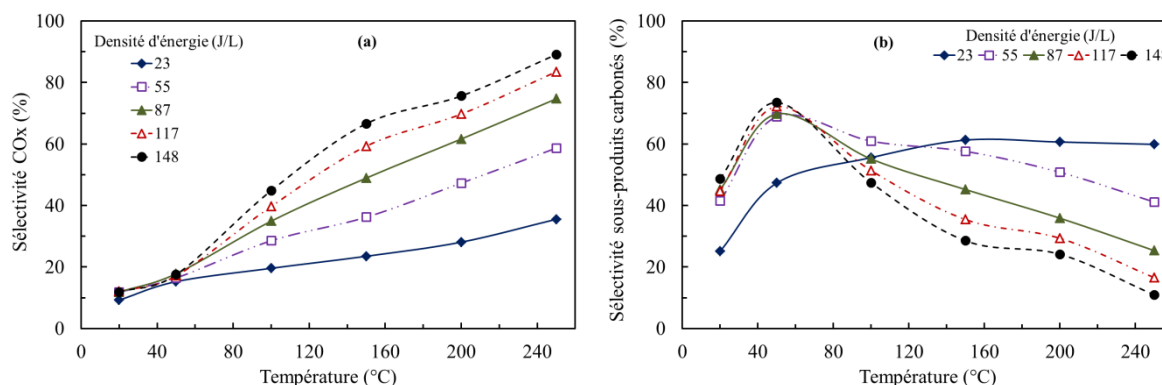


Figure IV.12 Sélectivités en COx (a) et en autres sous-produits carbonés (b) en fonction de la température avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma seul.

V.3. Sous-produits de réaction

L'analyse qualitative et quantitative des gaz en sortie du réacteur plasma par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier montre que la conversion du propène qui est partielle à basse température et totale à des températures plus élevées conduit, en plus de CO et CO₂, à la formation d'hydrocarbures partiellement oxydés (C_xH_yO_z) principaux tels que le formaldéhyde HCHO et l'acide formique HCOOH.

Le formaldéhyde étant le sous-produit majoritaire. Les bandes d'absorption du formaldéhyde se situent entre 2856 cm⁻¹ et 1715 cm⁻¹, et celles de l'acide formique entre 1030 cm⁻¹ et 1260 cm⁻¹. D'autres sous-produits tels que les acides nitrique et nitreux (HNO₃ et HNO₂) ainsi que ceux de type R-NO_x comme le méthyle nitrite (CH₃ONO) et le méthyle nitrate (CH₃ONO₂) sont aussi observés. Ces dernières espèces ont des intensités d'absorption beaucoup plus faibles et ne seront donc pas présentés dans cette étude. Un exemple de spectres IRTF relevés à la température ambiante pour une densité d'énergie de 117 J/L est montré sur la figure IV.13. Ces observations sont en accord avec ceux de la littérature. En effet, Hill et al [145] ont observés les mêmes sous-produits lors de la destruction du propène (1000 ppm) dans un plasma de décharge de surface à une énergie déposée de 100 J/L. Orlandini et al [146] ont observés les mêmes sous-produits de réaction et ont montré que l'ajout de NO et H₂O (10%) dans les mélanges CH₄-Air à 80°C fait disparaître CO et HCHO comme observé dans le cas de l'oxydation CH₄ dans l'air. En utilisant une DBD cylindrique, Jarrige et al [147] ont observés qu'en plus de HCHO, l'acétaldéhyde (CH₃CHO) était un sous-produit important de la décomposition du propène.

Il existe un certain nombre de travaux portant sur le comportement du propène dans un plasma non-thermique, mais la plupart des études concernent l'effet de ce COV sur l'élimination des NO_x dans des effluents gazeux de type diesel. La composition des effluents traités est de type N₂/O₂/H₂O/CO₂ avec une concentration en NO_x de quelques centaines de ppm. Les faibles teneurs en O₂, (typiquement inférieures à 10%) ainsi que la présence de vapeur d'eau et de CO₂

rendent difficile la comparaison avec les résultats de nos travaux réalisés sous atmosphère d'air. Ainsi plusieurs modèles décrivant les mécanismes réactionnels de l'oxydation du propène sont proposés.

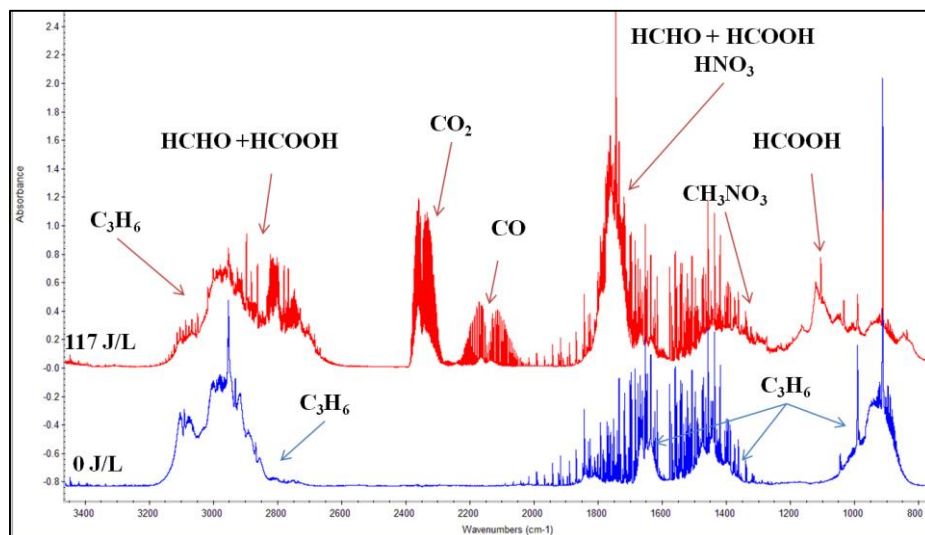


Figure IV.13 - Exemple de spectres d'absorption infrarouge dans la région 800-3400 cm⁻¹ montrant l'évolution des espèces formées à une densité d'énergie de 117 J/L à la température ambiante (plasma d'air-C₃H₆).

Le schéma réactionnel général proposé par Orlandini et al [146] est basé sur l'oxydation des hydrocarbures et la conversion de NO dans une décharge à barrière diélectrique pulsée. Les mécanismes tiennent compte de la production effective des radicaux et leurs réactions induites dans chaque décharge. Le résultat est oxydation de NO en NO₂ et par la suite en acide nitrique (HNO₃) avec méthyle nitrate comme le sous-produit le plus important pour le stockage des atomes d'azote. Plusieurs études montrent que l'oxydation d'hydrocarbures comme le propène conduit à la formation du radical méthyle (CH₃), qui est un précurseur du radical methoxy CH₃O. La formation de formaldéhyde (HCHO) qui est un des sous-produits principaux de la dégradation du propène dans notre cas peut avoir lieu à partir de CH₃O selon plusieurs voies:



D'autres voies de formation possible de formation de HCHO peuvent aussi être envisagées à partir de la décomposition du méthyle nitrate (CH₃NO₂) ou de l'oxydation directe

du propène par l'ozone selon les réactions :



L'acide formique HCOOH est quant à lui formé par l'oxydation directe du formaldéhyde ou à partir des radicaux HCOO et HCO , produits à partir du formaldéhyde et de CO selon les réactions suivantes:



La figure IV.14 montre les évolutions des quantités (aires des pics d'absorption) des sous-produits HCHO et HCOOH issus de la décomposition de 1000 ppm de propène en fonction de la température du gaz et de l'énergie injectée dans le milieu. La concentration de HCHO dépend de l'énergie déposée et de la température du gaz avec un maximum atteint à environ 50°C sauf pour la plus basse énergie pour laquelle il est atteint à environ 100°C. Un comportement similaire est observé pour l'acide formique.

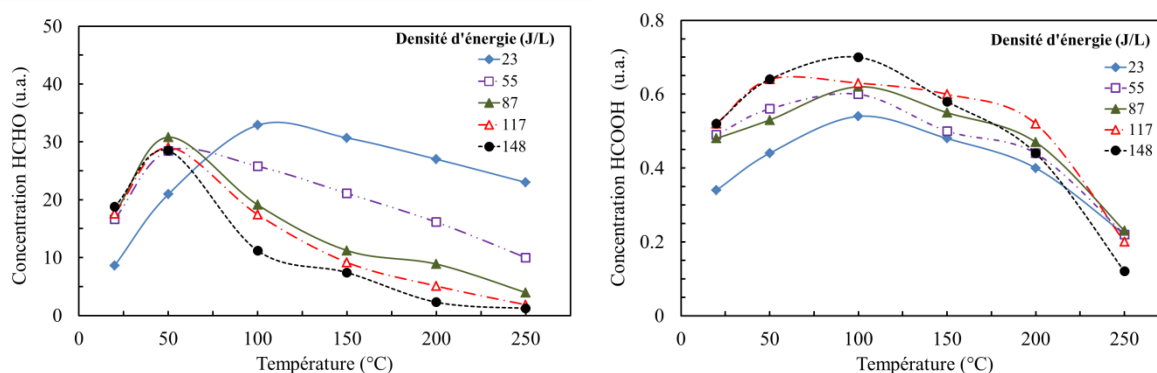


Figure IV.14 - Concentrations de formaldéhyde et de l'acide formique en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma seul.

Le formaldéhyde est très réactif avec $\text{O}(^3\text{P})$, la formation de CO et de CO_2 est également observable, mais leur concentration ne devient significative que lorsque le taux de production du HCHO se ralentit, ce qui montre que CO et CO_2 proviennent de la dégradation du formaldéhyde. En effet, la décomposition de HCHO conduit à la formation du radical formyle (HCO) qui libère principalement du CO , et à un degré moindre du CO_2 . Selon les réactions suivantes :



Pour des températures inférieures à 200°C et quelle que soit l'énergie entre 23 et 148 J/L, nous n'avons pas observé NO et de NO₂ en sortie de réacteur plasma. Seuls l'acide nitrique (HNO₃) et l'acide nitreux (HNO₂) sont observés. NO et NO₂ formés par la décharge réagissent efficacement avec le radical OH pour former ces acides selon les réactions I.36 et I.37.

La figure IV.15 présente la concentration de HNO₃ en fonction de la température du gaz et de la densité d'énergie. À la température ambiante, HNO₃ n'a pas été observé même pour les énergies les plus élevées de cette étude. Ceci montre que le radical OH est utilisé préférentiellement pour former HCHO et HCOOH que pour former HNO₃. A une énergie donnée, l'augmentation de la température conduit à des vitesses de la réaction de formation de HNO₃ plus élevées et donc à l'augmentation de sa concentration. Une diminution de la concentration de HNO₃ est observée pour une température supérieure à 200°C quelle que soit la densité d'énergie. Cette diminution s'accompagne de l'observation de NO et de NO₂ en sortie de réacteur plasma. Ce résultat indique une compétition entre la réaction créant HNO₃ et les autres réactions d'oxydation mettant en jeu le radical OH°.

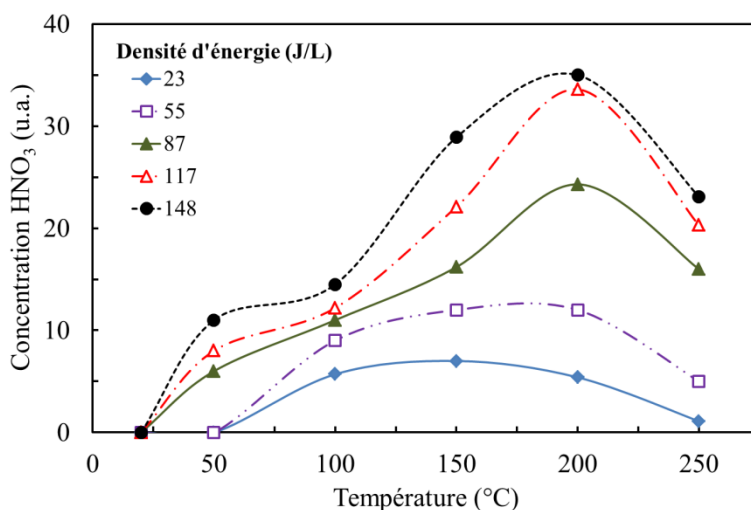


Figure IV.15 - Concentration de l'acide nitrique en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma seul.

L'ozone est aussi observé dans ces expériences d'oxydation du propène dans l'air. La figure IV.16 donne la concentration d'ozone en fonction de la température du gaz et de la densité d'énergie. A basse température (< 50°C), l'ozone produit par la décharge réagit

fortement avec le propène pour l'oxyder. Quelle que soit l'énergie déposée dans la décharge, la concentration d'ozone présente un maximum pour une température d'environ 100°C. L'analyse des spectres infrarouge IRTF (Figure IV.17) montre que la diminution de la concentration de l'ozone correspondant à l'augmentation de celles de CO et de CO₂ ainsi qu'à la diminution des concentrations du formaldéhyde et de l'acide formique. Ce résultat peut-être expliqué par l'oxydation de HCHO ou de HCOOH par le radical O° issu de la décomposition de l'ozone pour aboutir à la formation de CO et de CO₂. La décomposition thermique de l'ozone est aussi à prendre en compte pour les températures les plus élevées.

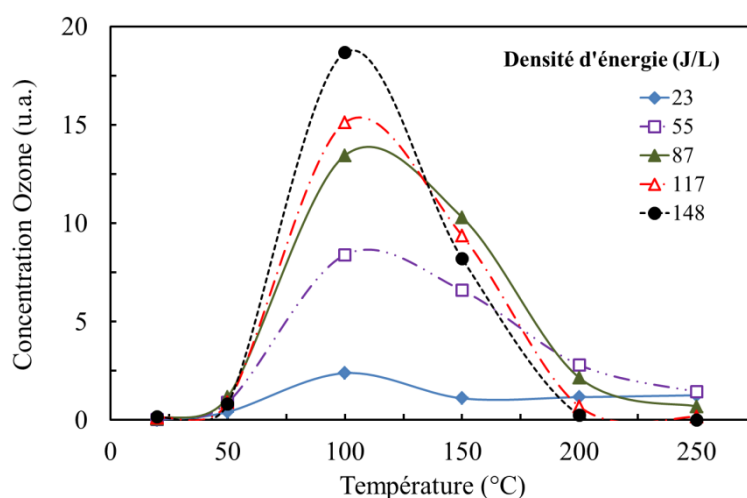


Figure IV.16 - Concentration de l'ozone en fonction de la température du gaz avec la température du gaz en paramètre : Plasma seul.

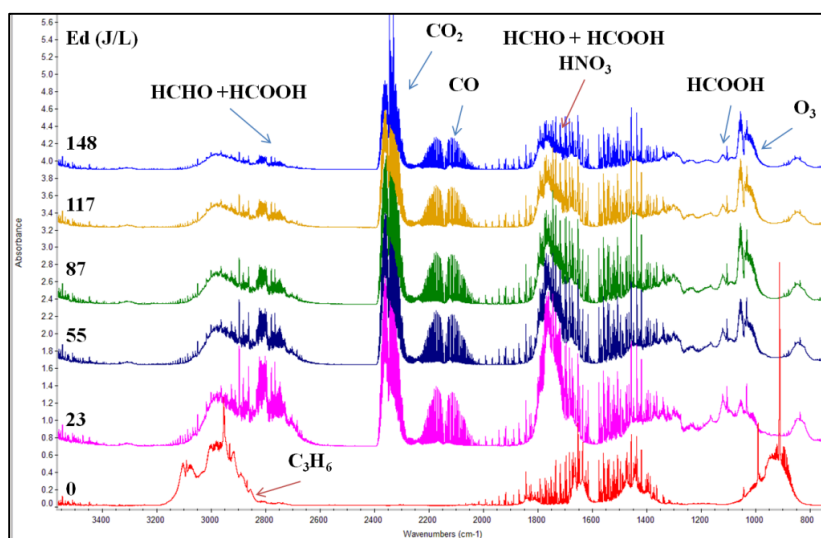


Figure IV.17 - Exemple de spectres d'absorption infrarouge dans la région 800-3500 cm⁻¹ montrant l'évolution des espèces formés en fonction de la densité d'énergie pour une température de 100°C (C₃H₆-air)

VI. Comportement du toluène dans la décharge

VI.1. Conversion du toluène

La figure IV.18 présente l'évolution de la conversion du toluène pour des températures comprises entre 20 et 300°C en fonction de la densité d'énergie déposée entre 23 et 148 J/L. Même si le taux de conversion du toluène par la décharge plasma augmente selon l'énergie déposée et la température du gaz comme c'était le cas pour le propène, l'efficacité de conversion du toluène reste toujours inférieure pour les mêmes conditions expérimentales. A la température ambiante, le taux de conversion du toluène est faible et ne dépasse pas 40% pour la densité d'énergie la plus élevée de cette étude. A titre de comparaison, la conversion du propène dans les mêmes conditions était de 61%. Pour une densité d'énergie donnée, l'efficacité de conversion du toluène augmente rapidement avec la température entre 20 et 200°C. Par contre, au-delà de 200°C, l'effet de la température est faible puisqu'une différence de conversion maximale de seulement 8% est mesurée entre 200 et 300°C. Ce résultat montre une compétition entre la réaction d'oxydation du toluène en produits intermédiaires (HCHO, HCOOH...) et l'oxydation de ces produits en CO₂ à partir des radicaux O°, OH°. À la haute température la conversion du toluène augmente lentement parce que les réactions d'oxydation des HCHO, HCOOH en CO_x deviennent très importantes. Pour les conditions de température et de densité d'énergie extrêmes de cette étude, c'est-à-dire une température de 300°C et une densité d'énergie de 148 J/L, nous obtenons un taux de conversion maximal du toluène de 96%.

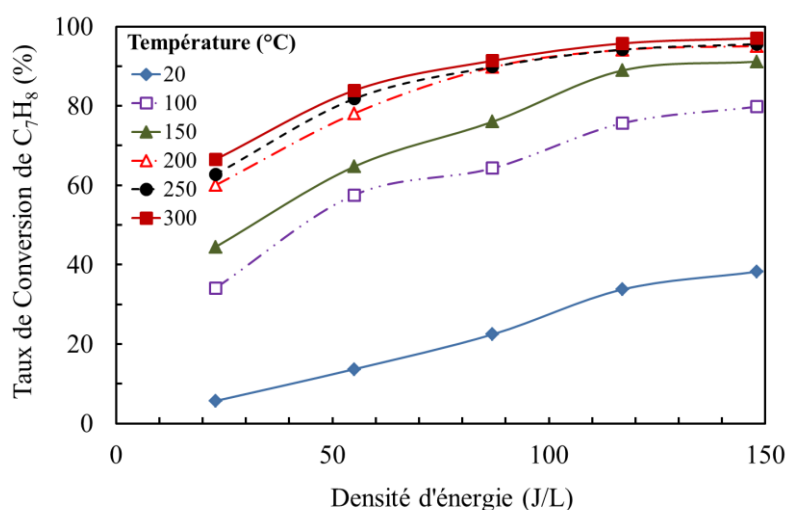


Figure IV.18 - Taux de conversion du toluène en fonction de la densité d'énergie avec la température du gaz en paramètre : Plasma seul.

Le mécanisme de décomposition du toluène dans l'air par plasma non-thermique est relativement complexe. La figure IV.19 propose un schéma réactionnel simplifié, synthétisé à partir de plusieurs travaux publiés dans la littérature [148, 149], montrant les voies de dégradation de C₇H₈ faisant intervenir les électrons de la décharge et les radicaux O° et OH°

produit dans la décharge. Plusieurs composés organiques intermédiaires en $C_6 - C_2$ sont susceptibles d'être formés et leur décomposition peut conduire à la formation de composés en C_1 comme le formaldéhyde et l'acide formique que nous avons observé comme sous-produits majoritaires en sortie de réacteur plasma.

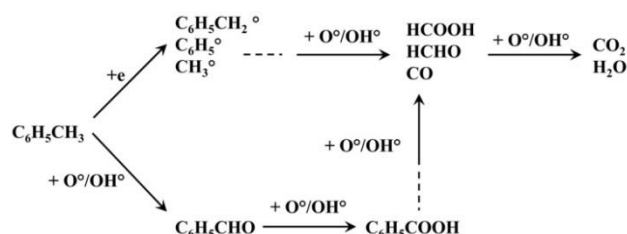


Figure IV.19 - Schéma réactionnelle de l'oxydation de C_7H_8 dans l'air par plasma non-thermique.

VI.2. Sélectivité en CO, CO₂, et autres composés carbonés

La conversion du toluène conduit à la formation de CO et CO₂ et à d'autres sous-produits carbonés dont les concentrations dépendent à la fois de la température et de l'énergie injectée dans la décharge. Les évolutions des concentrations de CO et de CO₂ produits par le traitement plasma du mélange air-toluène sont montrées sur la figure IV.20 en fonction des paramètres de l'étude (T et E_d).

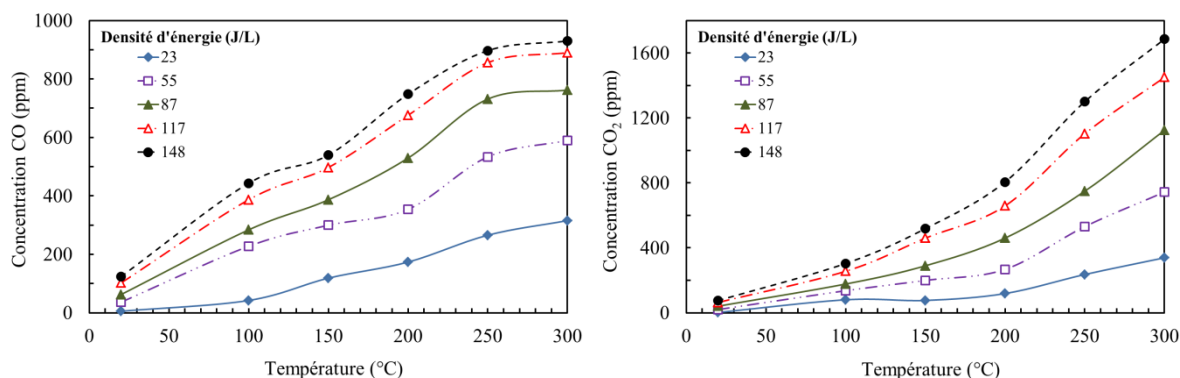


Figure IV.20 - Concentrations de CO et de CO₂ produits par le plasma en fonction de la température avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma seul.

La production de CO et de CO₂ augmente avec la densité d'énergie déposée dans la décharge et la température du gaz. Pour le maximum d'énergie (148 J/L) et de température (300 °C), les concentrations respectives en CO et en CO₂ sont de 930 et 1685 ppm soit une sélectivité d'environ 15 et 27%. Les sélectivités en CO_x et en autres sous-produits carbonés sont présentées dans la figure IV.21 en fonction de la densité d'énergie et la température du gaz. L'analyse de ces courbes montre un changement de pente à partir d'une température de 150 °C. En effet, on observe qu'en dessous de 200 °C c'est la formation de CO qui est favorisée. L'augmentation de la température fait inverser cette tendance et CO₂ devient le produit de

réaction majoritaire. Ainsi, pour une densité de 148 J/L, le rapport CO/CO₂ diminue d'une valeur de 1.65 à une valeur de 0.55 quand la température varie de 20 à 300°C. La forte augmentation de la sélectivité en CO_x se traduit par une diminution de la sélectivité de l'ensemble des autres sous-produits carbonés notés COV_x.

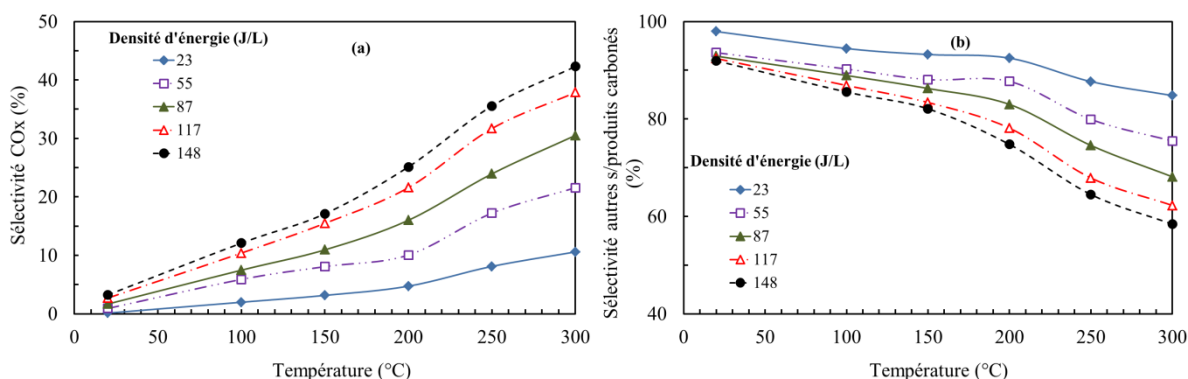


Figure IV.21 - Sélectivités en CO_x (a) et en autres sous-produits carbonés (b) en fonction de la température avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma seul.

Partant du fait que le toluène converti se retrouve sous formes de CO_x (CO+CO₂) et d'autres sous-produits carbonés COV_x, et afin d'avoir une vue d'ensemble des résultats présentés précédemment pour aisément les comparer entre eux, nous présentons dans la figure IV.22 un résumé donnant la part de C₇H₈ non converti et celles des CO_x et COV_x produits pour toutes les valeurs de la température (20-300°C) et de la densité d'énergie (23-148 J/L) explorées dans cette étude.

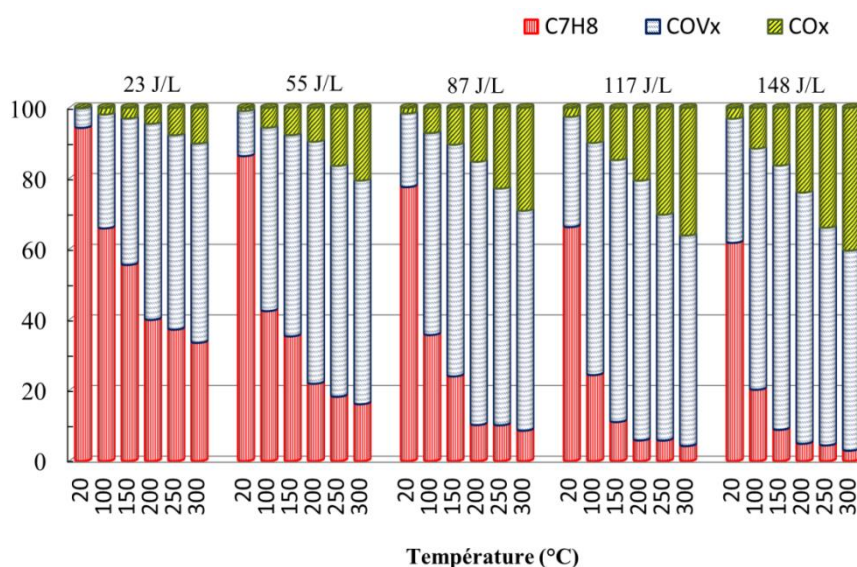


Figure IV.22 Produits carbonés issus de la conversion du toluène dans l'air et par plasma seul en fonction de la température du gaz et de l'énergie déposée : Plasma seul.

VI.3. Sous-produits de réaction

Bien que le toluène soit facilement décomposé par la décharge plasma, la formation d'une multitude de sous-produits parfois tout aussi indésirables que le toluène lui-même est révélatrice des limites actuelles de l'utilisation des plasmas non-thermiques dans le domaine de la dépollution d'effluents gazeux. Afin de montrer la diversité des sous-produits qui peuvent être obtenus à partir de l'oxydation du toluène par DBD, nous citerons trois études. Les études menées par Huang et al [148] et Than et al [149] ont mis en évidence des sous-produits tels que l'acide acétique (CH_3COOH), l'acide formique (HCOOH), le benzène (C_6H_6), le benzaldéhyde ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$), le phénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), le méthyle nitrite (CH_3NO_2), le 2-butanol ($\text{C}_4\text{H}_7\text{OH}$) et le nitrobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). Celle menée par Guo et al [150] dans des gaz porteurs N_2/O_2 et Ar/O_2 a conduit à l'observation du cyanure d'hydrogène (HCN), du méthane (CH_4), de l'éthane (C_2H_6), et du dodécane ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) pour le premier mélange et du undécane ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}$), du isopropylcyclohexane (C_9H_{18}), et du propène (C_3H_6) pour le second.

Dans le cadre de notre étude de conversion du toluène dans l'air par DBD impulsionnelle, les principaux sous-produits carbonés identifiés sont le formaldéhyde et l'acide formique. Le méthyle nitrate (CH_3ONO_2) a aussi été observé mais avec des intensités d'absorption beaucoup plus faibles et n'a donc pas été quantifié et ne sera donc pas présenté dans cette étude. L'acide nitrique (HNO_3) a aussi été observé au cours de ces études.

Dans les expériences avec le toluène nous avons remarqué un dépôt brun sur les parois en sortie de réacteur plasma. Il est à souligner qu'en présence de propène et dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons effectué la même expérience, mais aucun dépôt n'avait été observé après la réaction. Ce dépôt solide a déjà été observé lors du traitement du toluène [151], du cyclohexane [152] ou encore du benzène [153] peut être issu d'une réaction de polymérisation ayant lieu dans la décharge. Une analyse de ce type de dépôt indique la présence d'un grand nombre d'hydrocarbures aromatiques polycycliques [154].

La figure IV.23 présente un exemple de spectre d'absorption infrarouge enregistré à la température ambiante à une densité d'énergie de 148 J/L.

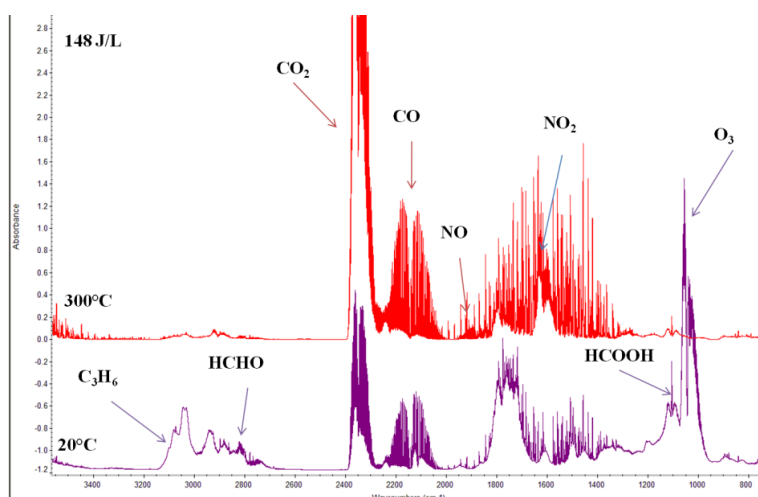


Figure IV.23 - Exemple de spectre d'absorption infrarouge dans la région 800-4000 cm^{-1} d'un plasma d'air- C_7H_8 à la température ambiante pour une densité d'énergie de 148 J/L.

Comme pour l'oxydation du propène, le formaldéhyde et l'acide formique ont été observés en sortir de réacteur plasma et identifiés comme les principaux sous-produits carbonés issus de l'oxydation du toluène. La figure IV.24 montre les concentrations (en unités arbitraires) des deux sous-produits, le formaldéhyde et l'acide formique, relevés à la sortie du réacteur lors de la réaction d'oxydation du C_7H_8 en fonction de la température du gaz pour des densités d'énergie comprises entre 23 et 148 J/L.

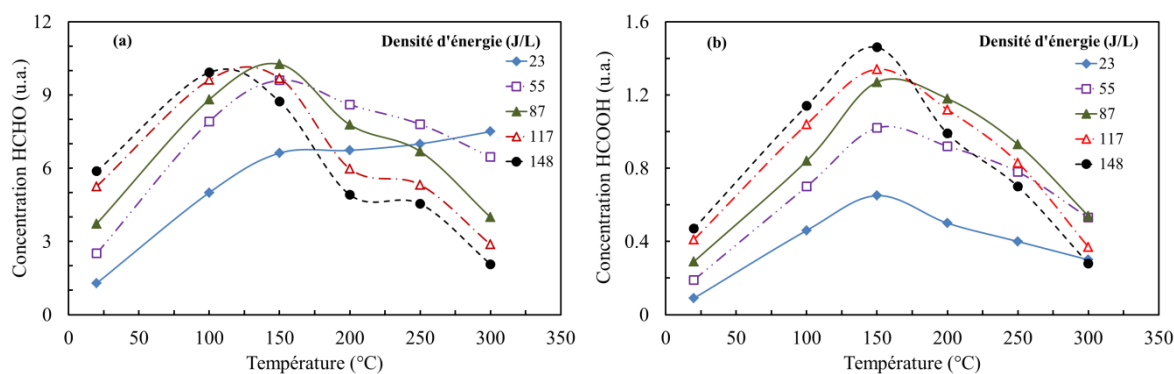


Figure IV.24 - Concentrations de formaldéhyde (a) et de l'acide formique (b) en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma seul.

Dans tout le domaine de densité d'énergie exploré (excepté 23 J/L pour le cas de HCHO), les concentrations du formaldéhyde et de l'acide formique présentent un maximum autour d'une température de 150°C. La formation ainsi que la destruction de HCHO et de HCOOH augmentent avec l'énergie déposée dans le plasma. La décroissance des concentrations de HCHO et de HCOOH à haute température est expliquée par leur oxydation en CO et CO_2 (réactions IV.19 – IV.22).

Plusieurs études sur l'oxydation du toluène par plasma non-thermique à basse température [66, 148, 155] rapportent la formation des NO_x (NO + NO₂) et de N₂O. Dans notre cas et dans le domaine d'énergie explorée, NO et NO₂ n'ont été détectés en sortie de réacteur plasma qu'à des températures supérieures à 200°C. Un signal de faible intensité attribué à N₂O a aussi été observé en IRTF entre 2160 et 2260 cm⁻¹. L'intensité de ce signal reste constante quelle que soit la température de réaction et l'énergie déposée. Cette étude montre que les NO_x produits par la décharge plasma à faible température sont consommés pour produire d'une part les acides nitreux nitrique (HNO₂ et HNO₃) et d'autre part, les composés organiques azotés comme le méthyle nitrite (CH₃ONO) et le méthyle nitrate (CH₃ONO₂) qui ont été détectés en IRTF. La consommation de NO_x peut aussi conduire à la formation du nitrobenzène (C₆H₅NO₂) comme il a été montré dans les études de Huang et al [148].

L'acide nitrique est le seul composé azoté détecté en IRTF avec une intensité d'absorption importante. En fonction de la température, sa concentration augmente modérément entre 20 et 200°C pour ensuite diminuer brusquement après 200°C et atteindre la valeur zéro à 300°C comme le montre la figure IV.25. La disparition de HNO₃ à 300°C correspond à la présence du NO₂ et du NO dans les produits de réactions (Figure IV.23).

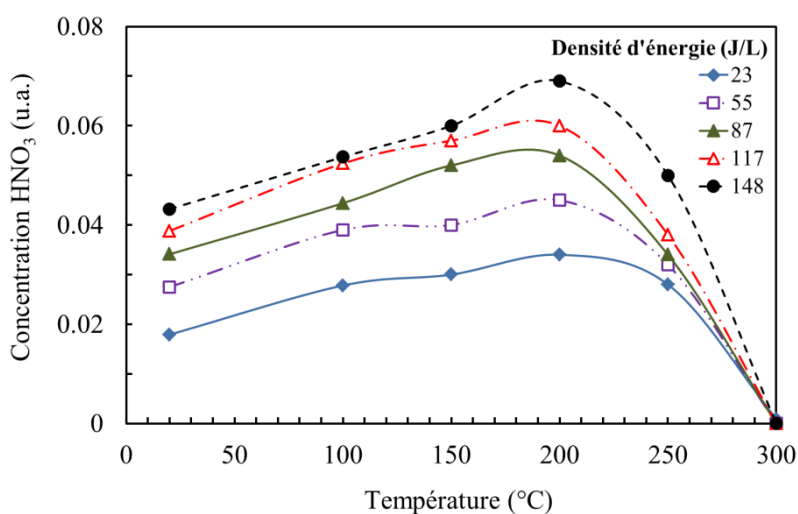


Figure IV.25 - Concentrations de HNO₃ en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma seul.

La figure IV.26 montre la concentration d'ozone issu du plasma d'air-toluène pour différentes énergies en fonction de la température du gaz. La concentration de l'ozone augmente avec la température et présente un maximum pour une température d'environ 100°C. Comme pour le cas du propène, la diminution de la concentration de l'ozone correspondant à l'augmentation de celles de CO et de CO₂ ainsi qu'à la diminution des concentrations du formaldéhyde et de l'acide formique. La décomposition de l'ozone conduit à la production de radicaux oxygène qui participent à l'oxydation de HCHO ou de HCOOH pour donner CO et

CO₂. La décomposition thermique de l'ozone est aussi à prendre en compte pour les températures les plus élevées.

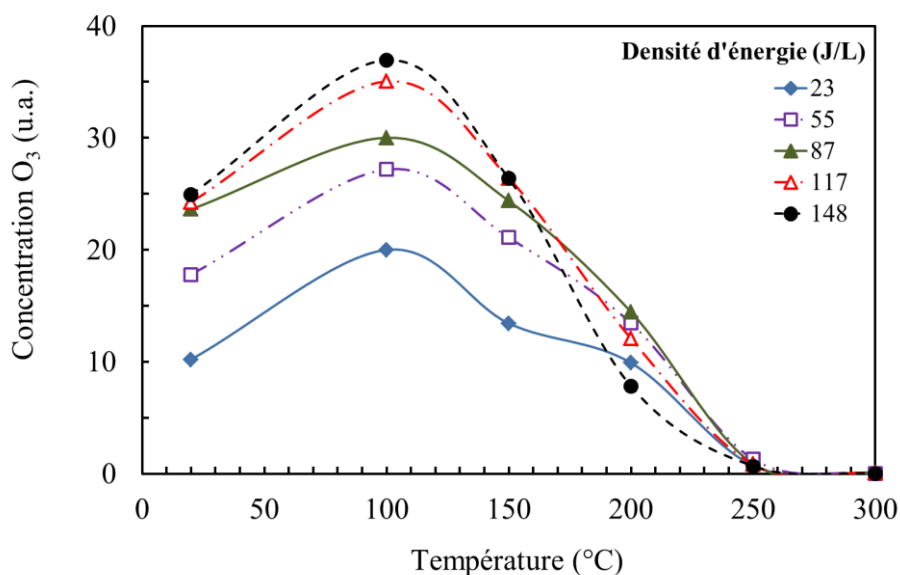


Figure IV.25 - Concentration de l'ozone en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma seul.

VII. Conclusion

L'étude comparative de la conversion du méthane, du propène et du toluène a permis de montrer que le propène est le composé le plus facile à convertir par la décharge plasma DBD impuls ionnelle comme le montre les données de la figure IV.27 qui ont été obtenues à la température ambiante. Cette conversion mène à la formation de CO, de CO₂, de l'ozone, et de nombreux sous-produits dont la nature et les concentrations dépendent de la molécule cible utilisée. L'étude des sélectivités CO/CO₂ montre que la décharge plasma conduit à une oxydation partielle des trois COV étudiés avec une formation de CO favorisée par rapport à celles de CO₂. Ainsi, à une densité d'énergie de 148 J/L, la sélectivité en CO_x est de 35, 12, et 8% pour respectivement le méthane, le propène, et le toluène. L'augmentation de la température permet d'améliorer fortement les taux de conversion de ces trois molécules dans l'air et aussi de diminuer fortement le rapport CO/CO₂.

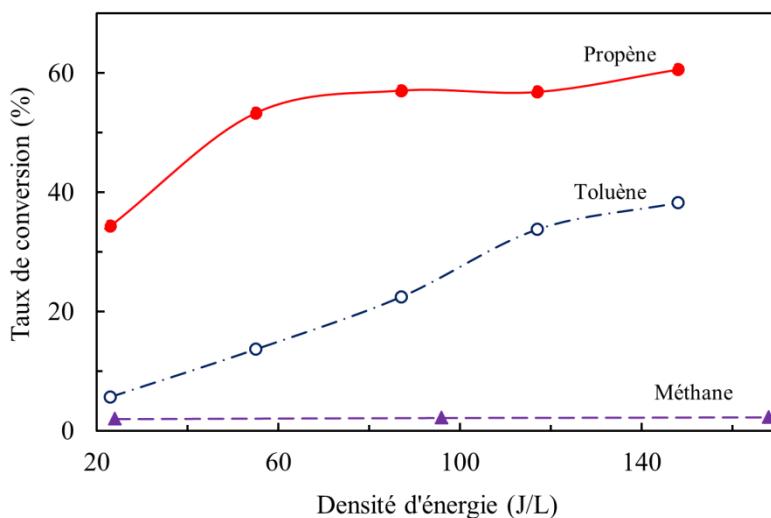


Figure IV.27 - Taux de conversion du méthane, propène et du toluène en fonction de la densité d'énergie : Plasma seul à la température ambiante.

La formation de sous-produits est un des problèmes majeurs posés par les procédés de dépollution par plasmas non-thermiques. Dans cette étude, une multitude de sous-produits sont détectés par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. Certains comme l'acide nitrique (HNO_3), l'acide nitreux (HNO_2) et le méthyle nitrate (CH_3NO_3) sont communs aux trois COV et d'autres sont spécifiques à chacun d'entre eux. Par exemple, le propène et le toluène génèrent du formaldéhyde (HCHO) et de l'acide formique (HCOOH) alors que pour le méthane on observe NO , NO_2 , et N_2O . La formation et la destruction de ces sous-produits dépendent à la fois de l'énergie injectée et de la température du gaz. Il faut cependant noter que l'oxydation du toluène par le plasma a conduit à un dépôt brunâtre sur les parois du réacteur qui pourrait déceler la présence de composés hydrocarbonés "lourds" comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

**L'ASSOCIATION PLASMA-CATALYSEUR À BASE DE PALLADIUM,
MANGANÈSE, CUIVRE ET COBALT SUPPORTÉS SUR ALUMINE POUR
L'OXYDATION DU MÉTHANE, DU PROPÈNE ET DU TOLUÈNE**

Chapitre V:

L'ASSOCIATION PLASMA-CATALYSEURS À BASE DE PALLADIUM, MANGANÈSE, CUIVRE ET COBALT SUPPORTÉS SUR ALUMINE POUR L'OXYDATION DU MÉTHANE, DU PROPÈNE ET DU TOLUÈNE

Les procédés plasma non-thermiques à la pression atmosphérique sont utilisées depuis de nombreuses années pour le traitement d'effluents gazeux chargés COV. Bien que présentant des propriétés intrinsèques très intéressantes comme la génération d'électrons énergétiques ou le fonctionnement à la température ambiante, ces plasmas utilisés seuls pour le traitement de polluants présentent certains inconvénients comme la faible sélectivité en CO₂ et la formation de sous-produits toxiques ou dangereux pour l'environnement. Ce dernier point est l'un des problèmes majeurs posé par les procédés de dépollution par plasmas non-thermiques. Pour surmonter ces limitations, plusieurs études sur le couplage plasma-catalyseur ont été réalisées ces dernières années pour le traitement des COV et des NO_x (réduction sélective catalytique). Ce couplage permet d'exploiter la réactivité des espèces produites par le plasma (électrons, radicaux, métastables, photons) pour activer le catalyseur à une température beaucoup plus faible que sa température d'activation intrinsèque (ou température de light-off). La température nécessaire à l'oxydation totale des COV par la catalyse hétérogène dépend de la nature de la molécule et de celle du catalyseur. Cette température est souvent très élevée, comme par exemple pour le cas du méthane où elle dépasse 400°C.

Le développement et l'étude d'un système associant plasma et catalyse représentent un défi particulièrement important puisqu'un grand nombre de paramètres vont intervenir dans les résultats obtenus avec ce type de procédé. Les résultats de ces études vont être principalement fonction:

- de la nature de la molécule polluante et de sa concentration initiale,
- du type de support utilisé pour le catalyseur et des caractéristiques physiques qui en découlent (surface équivalente, adsorption ...),
- de la formulation du catalyseur,
- du positionnement du catalyseur par rapport à la décharge (IPC ou PPC),

- des paramètres d'étude et en particulier du débit de gaz (imposant le temps de résidence dans les réacteurs), de la température du gaz et de l'énergie injectée dans le milieu.

La grande variété de ces paramètres rend délicate l'analyse des résultats et surtout leur comparaison avec la littérature puisque obtenus dans des réacteurs plasma et avec des catalyseurs différents dans des conditions expérimentales très variées.

Ce chapitre est consacré à l'oxydation de trois composés organiques volatils (méthane, propène et toluène) dans l'air dans un réacteur associant un plasma et un catalyseur dans les deux configurations : catalyseur dans la décharge plasma (IPC) et catalyseur en post-décharge plasma (PPC). Le choix des catalyseurs s'est porté sur :

- Palladium (0.5 et 1.0 wt%) supporté sur billes d'alumine de 1.0 mm de diamètre,
- Manganèse (Mn), cuivre (Cu) et Cobalt (Co) (5 ou 10 wt%) supportés sur billes d'alumine de 1.8 mm,

L'influence de la température et de l'énergie déposée dans le milieu sur la conversion des polluants (concentrations initiales fixées à 1000 ppm), sur la sélectivité CO/CO₂, et sur la formation des sous-produits est étudiée. Pour chaque molécule, les résultats obtenus dans les réacteurs plasma-Al₂O₃ (IPC) et plasma-Al₂O₃ (PPC) seront présentés. Les performances des différents systèmes seront par la suite comparées.

I. Plasma-catalyseur Pd/Al₂O₃ : Oxydation des 3 COV

I.1. Oxydation du méthane

I.1.a. Catalyseurs Al₂O₃ et Pd/Al₂O₃ dans la décharge plasma (IPC)

I.1.a.1. Effet de l'énergie déposée à la température ambiante

La conversion du méthane dans l'air, par plasma seul et par plasma associé à l'alumine seule et au catalyseur 1 wt% Pd/Al₂O₃ dans la configuration IPC en fonction de la densité d'énergie à la température ambiante est présentée sur la figure V.1. Dans ces conditions expérimentales, la conversion de CH₄ dans l'air est comprise entre 2 et 3.6% dans le cas d'un traitement plasma. Quand les billes d'alumine imprégnées ou non de 1% en masse de Pd sont placées dans la décharge plasma, le taux de conversion du méthane est augmenté pour atteindre 4.5 et 4.9%, respectivement. Ces résultats sont à comparer avec ceux de l'oxydation catalytique (sans plasma) présentés dans le chapitre III où il a été montré que l'alumine où le catalyseur 1 wt% Pd/Al₂O₃ utilisés seuls ne présentaient aucune activité catalytique pour la conversion de CH₄ dans l'air pour des températures inférieures à 450°C. Il apparaît donc clairement que la présence du plasma a un effet positif sur le catalyseur pour la conversion du méthane à la température ambiante. L'interaction des espèces actives générées par le plasma avec la surface

du catalyseur modifie les caractéristiques de ce dernier conduisant ainsi à son activation dès la température ambiante.

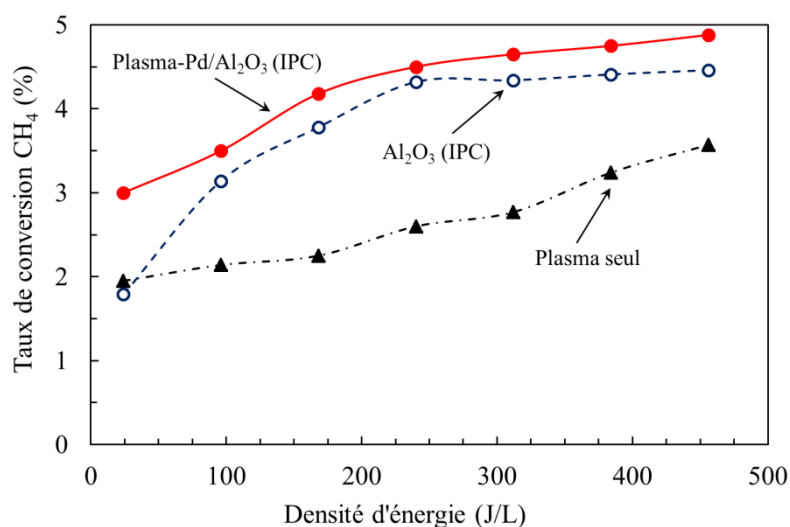


Figure V.1 - Taux de conversion de CH₄ dans l'air à la température ambiante en fonction de la densité d'énergie pour le plasma seul, plasma-Al₂O₃ et plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC).

Que ce soit pour les systèmes plasma-Al₂O₃ ou plasma-Pd/Al₂O₃, la conversion du méthane à la température ambiante (oxydation partielle) conduit à la formation des mêmes espèces que celles observées dans le cas où seul le plasma était utilisé mais avec des intensités de bandes donc des concentrations différentes. La figure V.2 montre un exemple de spectres relevés à une densité d'énergie de 168 J/L pour les trois configurations.

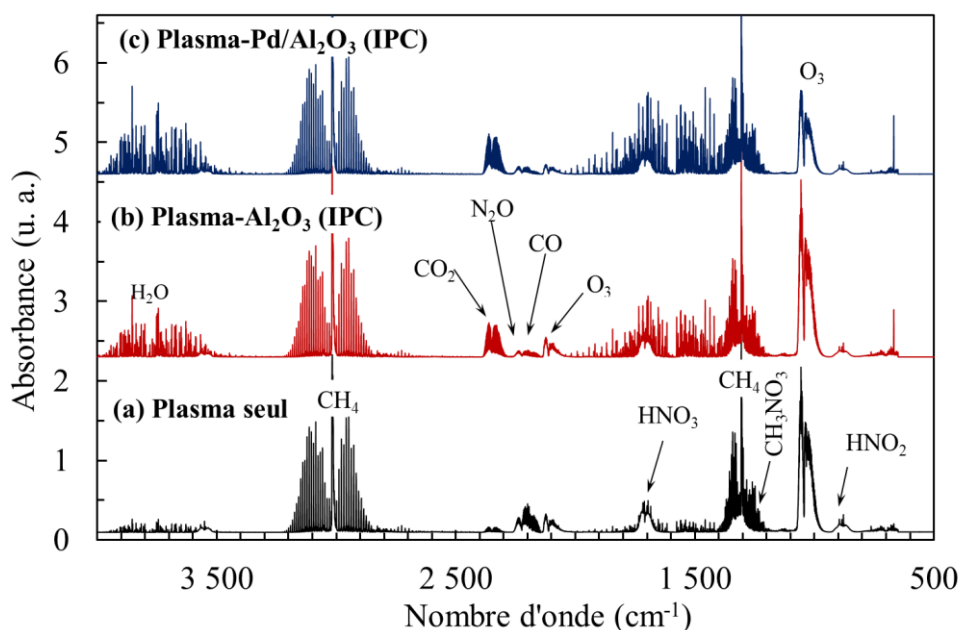


Figure V.2 - exemple de spectres d'absorption infrarouge obtenu dans le cas de l'oxydation de CH₄ dans l'air par plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC) à 168 J/L à la température ambiante.

La comparaison des spectres IRTF de la figure V.2 montre que les bandes de CO₂ sont beaucoup plus intenses dans le cas d'un traitement par plasma-catalyseur que par plasma seul. La situation est inversée pour le CO. Ces observations indiquent que l'oxydation partielle de CH₄ a lieu en présence de billes de Al₂O₃ imprégnées ou non de Pd par consommation d'ozone. Ces résultats sont confirmés quantitativement par les mesures des concentrations de CO et de CO₂ qui sont montrés sur la figure V.3.

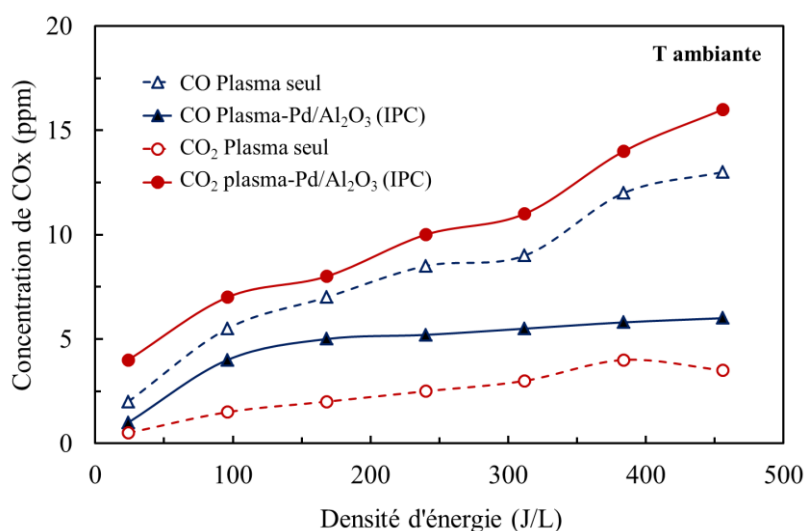


Figure V.3 - Concentrations de CO et de CO₂ en fonction de la densité d'énergie dans le cas de l'oxydation de CH₄ dans l'air par plasma et plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC) à la température ambiante.

Comme le montrent les résultats de la figure V.3, les concentrations de CO et de CO₂ augmentent avec la densité d'énergie. Le rapport CO/CO₂ est égal à environ 4 dans le cas du traitement par plasma seul alors qu'il est d'environ égal à 2 dans le cas d'un traitement par plasma-catalyseur en accord avec les résultats publiés par Bayet et al [143]. La sélectivité en CO₂ en configuration plasma seul est faible, entre 3 et 9%, quand la densité d'énergie augmente de 24 à 456 J/L et celle en CO se situe entre 9 et 26% dans les mêmes conditions. Dans la configuration plasma-catalyseur, la tendance est inversée et on mesure une amélioration significative de la sélectivité en CO₂, jusqu'à 23% en fonction de la densité d'énergie au détriment de celle en CO, jusqu'à 9% dans les mêmes conditions. Ces résultats indiquent que CO est oxydé en CO₂ par le catalyseur à base de palladium en présence de plasma à la température ambiante. Il est bien clair qu'à la température ambiante le plasma combiné au catalyseur Pd/Al₂O₃ ne peut convertir totalement CO. Ceci peut être atteint par l'augmentation de la température et/ou l'utilisation d'autres formulations catalytiques comme nous le verrons un peu plus loin dans cette thèse.

La figure V.4 montre les quantités de deux sous-produits (aires des pics d'absorption infrarouge), O₃ et HNO₃, relevés à la sortie du réacteur lors de la réaction d'oxydation de CH₄ à la température ambiante. La concentration d'ozone augmente avec la densité d'énergie

déposée dans la décharge jusqu'à environ 180 J/L, puis diminue pour se stabiliser pour les énergies les plus élevées (jusqu'à 456 J/L). La baisse de la concentration d'ozone au-delà de 180 J/L est due à la réaction avec l'oxygène atomique pour former O₂. A la température ambiante, la réaction de décomposition de l'ozone est négligeable devant la réaction de sa formation. Cependant, pour des densités d'énergie élevées, correspondant dans nos expériences à des fréquences de répétition élevée, le gaz subit un nombre important de décharges durant la traversée du réacteur ce qui occasionne une élévation de sa température de quelques dizaines de degrés durant les phases de décharge successives. Dans ce cas, la vitesse de la réaction de formation de l'ozone (O + O₂) diminue tandis que la réaction de sa décomposition augmente avec la température du gaz. En présence de catalyseur la concentration d'ozone est toujours plus faible que celle sans catalyseur dans le domaine d'énergie exploré (24 - 456 J/L). Ce comportement peut s'expliquer par la consommation de l'ozone à la surface du catalyseur pour aider à oxyder le méthane et oxyder CO en CO₂ selon la réaction :

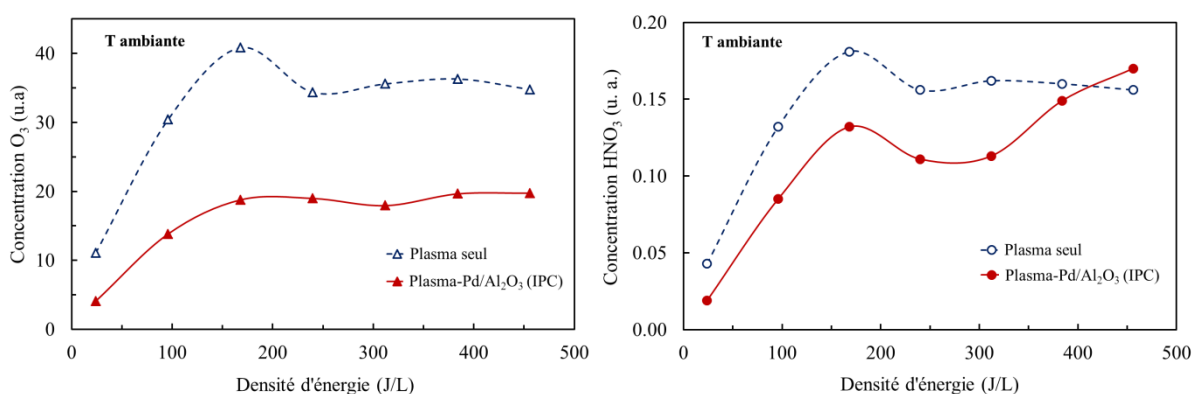


Figure V.4 - Evolution de l'aire des pics d'absorption de O₃ et de HNO₃ à la température ambiante en fonction de la densité d'énergie. CH₄ dans l'air : conversion par plasma et par plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC)

I.1.a.2. Effet de la température et de l'énergie déposée

Dans la configuration IPC (*In-Plasma Catalysis*), le catalyseur est placé dans la zone de décharge plasma. Dans cette configuration, on cherche à générer des effets de synergie entre les deux composantes du procédé (plasma et catalyseur), en activant les sites catalytiques du matériau à partir des espèces énergétiques du plasma, pour convertir la molécule polluante. Ces espèces générées dans la décharge plasma dès la température ambiante regroupent les espèces actives à courte et à longue durée de vie comme O, OH, N, O₃, N₂^{*}, CH₃, ... Cependant, la présence du matériau catalytique dans la décharge peut influencer sur les propriétés du plasma [156]. A son tour, le plasma peut activer le catalyseur placé dans la décharge de deux manières. Le plasma peut diminuer la température d'activation ou augmenter le nombre de centres actifs du catalyseur sans en modifier l'énergie d'activation.

La conversion du méthane dans l'air par le système plasma-catalyseur Pd/Al₂O₃ dans la configuration IPC en fonction de la température et de la densité d'énergie est présentée sur la figure V.5. Ces résultats montrent que le taux de conversion du méthane augmente à la fois avec la température du gaz et avec l'énergie déposée dans le milieu. Pour toutes les conditions expérimentales explorées, l'activation du catalyseur 1 wt% Pd/Al₂O₃ commence à une température de 200°C. On observe ainsi un domaine de température pour lequel le catalyseur présente une faible activité et un autre domaine où il présente une activité élevée. La délimitation de ces domaines de température est fonction de la densité d'énergie. Ainsi, en absence de plasma le catalyseur 1 wt% Pd/Al₂O₃ présente une faible activité (< 15%) en dessous de 300°C alors que la même activité est obtenue en dessous de 250°C quand le plasma est utilisé à une densité d'énergie de 148 J/L.

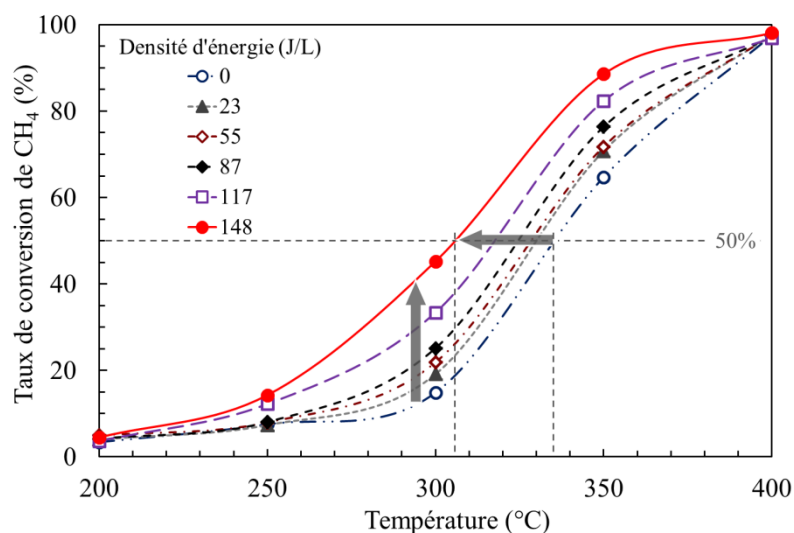


Figure V.5 - Taux de conversion de CH₄ dans l'air en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC).

A une température de 300°C, le taux de conversion du méthane est amélioré d'environ 67% avec l'utilisation du catalyseur 1 wt% Pd/Al₂O₃ couplé au plasma, passant par exemple de seulement 14% pour le catalyseur seul (plasma éteint) à environ 45% à une densité d'énergie de 148 J/L. Aussi, la température de conversion diminue lorsque la densité d'énergie du plasma augmente. La T₅₀ (température pour laquelle 50% de conversion est atteinte) du catalyseur 1 wt% Pd/Al₂O₃ est réduite de plus de 35°C à une densité d'énergie de 148 J/L. Ces résultats montrent clairement que la présence du plasma permet d'améliorer significativement les performances du catalyseur. Cette meilleure activité du catalyseur en présence du plasma peut-être expliquée par une meilleure réactivité des espèces actives produites par le plasma. Les mécanismes d'oxydation des COV dans ces systèmes où le catalyseur est placé au cœur de la décharge plasma sont complexes. Ces mécanismes font intervenir les espèces actives générées par le plasma dans des réactions avec le COV en phase gaz et dans des réactions sur les sites actifs à la surface du catalyseur. Ainsi, le plasma peut diminuer la température d'activation du

catalyseur et modifier le nombre de sites actifs du catalyseur.

Aucun phénomène de d'adsorption/désorption du méthane à la surface du catalyseur ou sur l'alumine n'a été observé dans ces études même à des températures inférieures à 200°C. Dans cette configuration plasma-catalyseur IPC, l'oxydation totale du méthane avec CO₂ comme produit de réaction principal est obtenue dès 400°C. En dessous de cette température, de faibles concentrations de CO (inférieures à 10 ppm) ont été mesurées.

De même que pour la configuration plasma seul, les sous-produits de réaction tels que O₃, HNO₃, NO, et NO₂ ont été observés mais avec des concentrations différentes. La figure V.6 montre les évolutions des concentrations de ces espèces en fonction de la température et de la densité d'énergie.

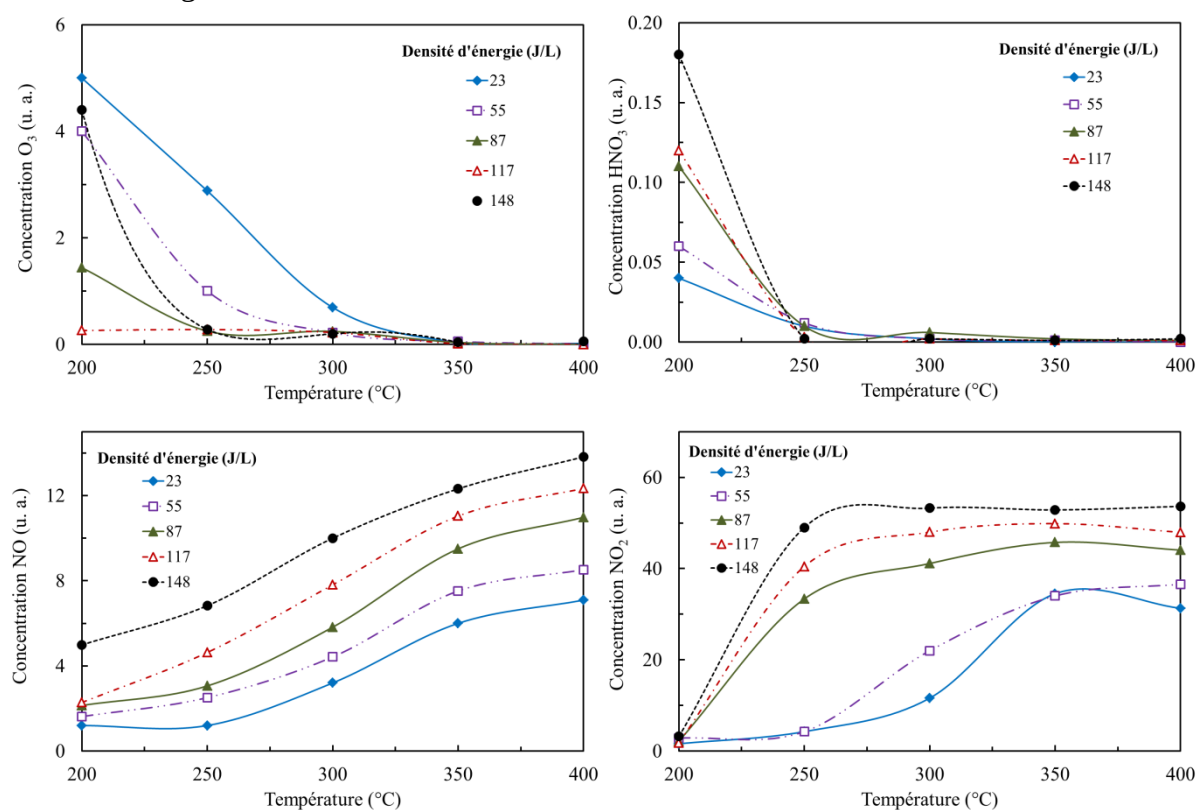


Figure V.6 - Evolution de l'aire des pics d'absorption de O₃, HNO₃, NO, et NO₂ en fonction de la température avec la densité d'énergie en paramètre : Oxydation de CH₄ dans l'air par Plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC)

La concentration de HNO₃ diminue fortement avec la température pour atteindre la valeur zéro à 300°C. La diminution de la concentration de HNO₃ correspond à l'augmentation de la concentration de NO et de NO₂. Ce comportement peut s'expliquer par la compétition entre les réactions de formation de HNO₃ et d'oxydation de CH₄ mettant en jeu le radical hydroxyle OH° (Figure IV.2). A l'inverse des NO_x, la forte décomposition de l'ozone correspond aux densités d'énergie les plus élevées. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans la configuration plasma seul montre des concentrations d'ozone plus faibles quand

le catalyseur est placé dans la décharge pour les mêmes conditions expérimentales. Ceci indique que la décomposition de l'ozone est accélérée en présence du catalyseur.

I.1.b. Catalyseur Pd/Al₂O₃ en post-décharge plasma (PPC)

Dans la configuration PPC (*Post-Plasma Catalysis*), le catalyseur est placé en aval du réacteur plasma (en post-décharge). Ainsi, le catalyseur n'est pas directement soumis à l'influence des décharges plasma et des espèces à courte durée de vie générées par ce dernier. Le rôle du plasma dans ce cas est de modifier la composition du gaz par la conversion partielle des COV et par la production d'espèces actives à longue durée de vie (comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, et les métastables de l'azote ou l'oxygène) qui contribueront à la décomposition du COV à la surface du catalyseur.

Comme pour la configuration où le catalyseur est positionné dans la décharge plasma (IPC), la conversion du méthane est améliorée avec l'utilisation du catalyseur en post-décharge (PPC). La conversion du méthane dans l'air par le système plasma-Pd/Al₂O₃ dans la configuration PPC en fonction de la température et de la densité d'énergie est présentée sur la figure V.7. Les résultats de ces expériences effectuées pour des densités d'énergie comprises entre 23 et 148 J/L montrent que la conversion du méthane, pour cette configuration de réacteur, augmente à la fois avec la température du gaz et avec l'énergie déposée dans le milieu. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour la configuration IPC, toutes les autres conditions expérimentales étant identiques. Les conclusions tirées pour le système IPC sont alors applicables pour le système PPC. Néanmoins, on peut noter quelques différences de conversion surtout à la densité d'énergie la plus élevée de cette étude c'est-à-dire 148 J/L. Nous reviendrons un peu plus loin dans ce chapitre sur la comparaison des résultats obtenus avec le réacteur plasma-Pd/Al₂O₃ utilisé dans les deux configurations IPC et PPC.

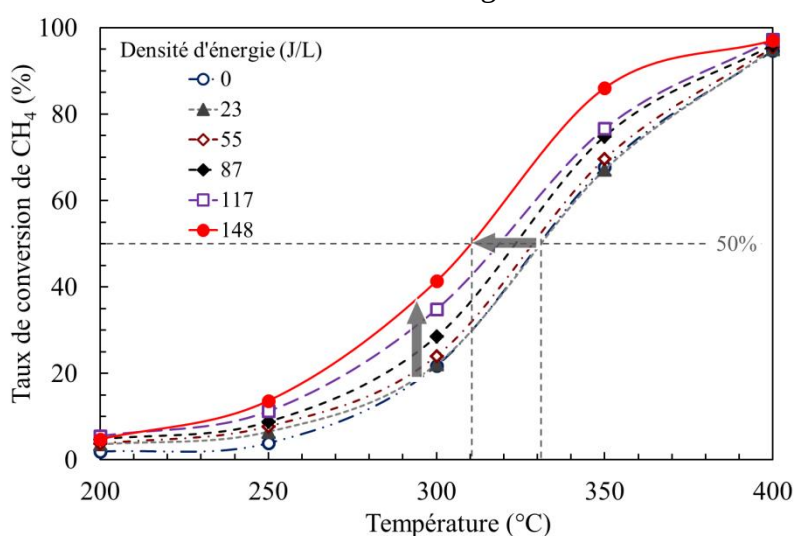


Figure V.7 - Taux de conversion de CH₄ dans l'air en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma-Pd/Al₂O₃ (PPC).

Afin de voir l'évolution des espèces produites ou détruites dans les différents systèmes, nous présentons dans la figure V.8 un exemple de spectres d'absorption infrarouge obtenus à une densité d'énergie de 87 J/L dans le cas de l'oxydation de CH₄ pour :

- Le catalyseur 1 wt% Pd/Al₂O₃ seul à une température de 300°C,
- Le plasma seul à une température de 300°C,
- Le système plasma-catalyseur 1 wt% Pd/Al₂O₃ dans la configuration PPC à une température de 30°C,
- Le système plasma-catalyseur 1 wt% Pd/Al₂O₃ dans la configuration PPC à une température de 300°C.

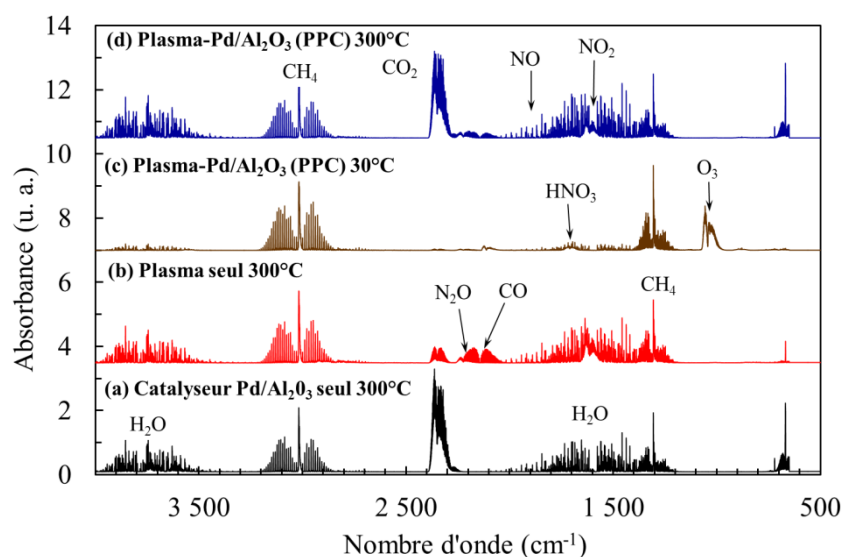


Figure V.8 - Exemple de spectres d'absorption infrarouge obtenu dans le cas de l'oxydation de CH₄ dans l'air à une densité d'énergie de 87 J/L par :

- Catalyseur Pd/Al₂O₃ seul, (b) Plasma seul, et (c) et (d) Plasma-Pd/Al₂O₃ (PPC).

L'analyse de ces spectres permet d'aider à la compréhension des mécanismes cinétiques impliqués dans ces systèmes complexes. Les produits de réaction observés en sortie de réacteur plasma-catalyseur dans la configuration PPC sont de même nature que ceux obtenus dans configuration IPC c'est-à-dire: O₃, HNO₃, NO, et NO₂ en plus des produits d'oxydation du méthane CO, CO₂, et H₂O. Pour une densité d'énergie plasma donnée, les concentrations de ces espèces sont fortement dépendantes de la température. La comparaison des spectres relevés à 30 et 300°C (Figures V.8 (c) et (d)) montre bien l'oxydation du méthane qui conduit à la formation de CO₂ et H₂O et qu'à haute température l'ozone et l'acide nitrique disparaissent au profit du monoxyde et du dioxyde d'azote. On a aussi observé que, dans cette configuration et pour des températures inférieures à 250°C, les concentrations de CO produit sont plus faibles que celles obtenues dans la configuration IPC ou elles étaient inférieures à 10 ppm.

La figure V.9 montre l'évolution des concentrations de O₃, HNO₃, NO, et NO₂ en fonction de la température du gaz et de la densité d'énergie. Même si ces évolutions sont

similaires à celles obtenues pour la configuration IPC dans les mêmes conditions expérimentales, les concentrations de ces espèces diffèrent légèrement.

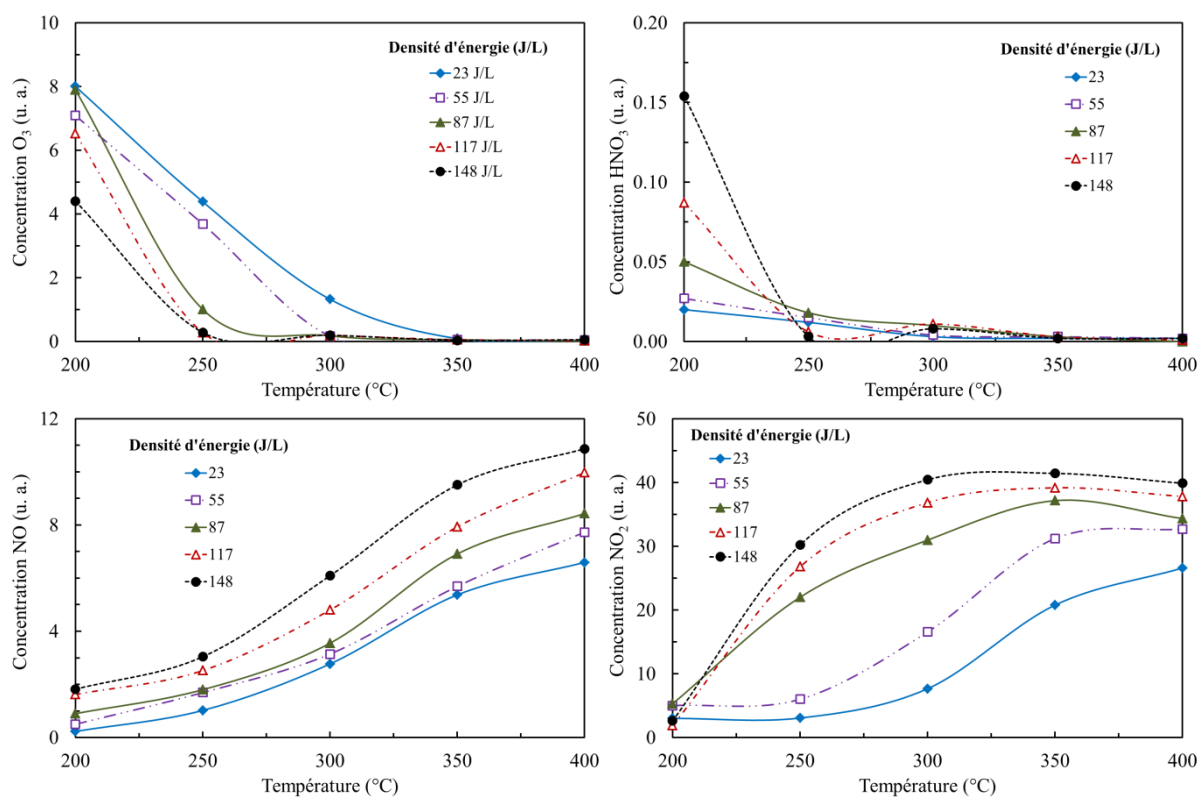


Figure V.9 - Evolution de l'aire des pics d'absorption de O₃, HNO₃, NO, et NO₂ en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Oxydation de CH₄ dans l'air par Plasma-Pd/Al₂O₃ (PPC),

I.2. Oxydation du propène

I.2.a. Catalyseur Pd/Al₂O₃ dans la décharge plasma (IPC)

L'effet de la décharge plasma seule sur le propène dans l'air a conduit à un taux de conversion de cette molécule de plus de 60% pour une énergie de 148 J/L à la température ambiante. L'augmentation de la température a pour effet direct l'amélioration de la conversion et une conversion complète est obtenue à environ 200°C. Cette conversion s'est traduite par une faible sélectivité en CO₂ et la formation de nombreux sous-produits. Afin d'augmenter la vitesse de la réaction d'oxydation du propène ainsi que la sélectivité en CO₂, le catalyseur Pd/Al₂O₃ est inséré dans la décharge plasma (configuration IPC). Les résultats de la conversion du toluène dans l'air par le catalyseur seul (0 J/L) et le par le système plasma-catalyseur dans cette configuration en fonction de la température et de la densité d'énergie est présentée sur la figure V.10. Le taux de conversion du propène augmente à la fois avec la température du gaz et avec l'énergie déposée dans le milieu.

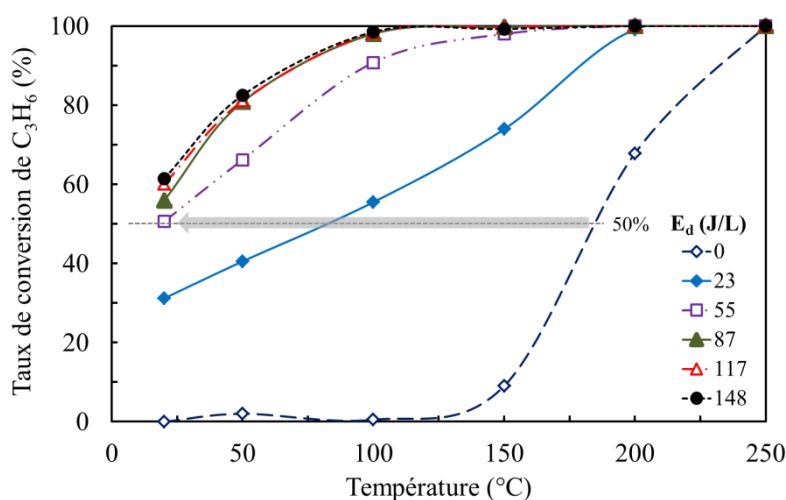


Figure V.10 - Taux de conversion de C_3H_6 dans l'air en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergies en paramètre : Plasma-Pd/ Al_2O_3 (IPC).

Sans plasma, l'oxydation du propène par le catalyseur 1 wt% Pd/ Al_2O_3 commence à partir d'une température d'environ 130°C et une oxydation totale est obtenue à environ 250°C. Dans ce cas, seuls CO_2 et H_2O sont observés en sortie de réacteur. En présence de plasma, le taux d'oxydation du propène dans l'air est très nettement amélioré quelle que soit l'énergie injectée dans le milieu comprise entre 23 et 148 J/L. Ainsi, la température T_{50} du catalyseur 1 wt% Pd/ Al_2O_3 est réduite de plus de 160°C quand le plasma est utilisé à une densité d'énergie de seulement 55 J/L. A titre de comparaison la réduction de T_{50} était de seulement 35°C à 148 J/L dans le cas de l'oxydation du méthane sur le même catalyseur. La conversion totale du propène peut être obtenue à une température de 200°C dès une énergie déposée de 23 J/L. L'augmentation de la densité d'énergie de 23 à 87 J/L fait diminuer la température pour la conversion totale du propène de 200 à 100°C. Au-delà d'une énergie de 87 J/L, aucun effet n'est observé quant au taux d'oxydation du propène.

L'analyse des spectres infrarouges issus du traitement du propène par le système plasma-catalyseur dans la configuration IPC permet de voir la formation du formaldéhyde (HCHO), de l'acide formique (HCOOH), en plus des oxydes de carbone CO et CO_2 . La concentration de ces produits est fortement dépendante des conditions expérimentales de température et d'énergie comme le montre les spectres infrarouge de la figure V.11.

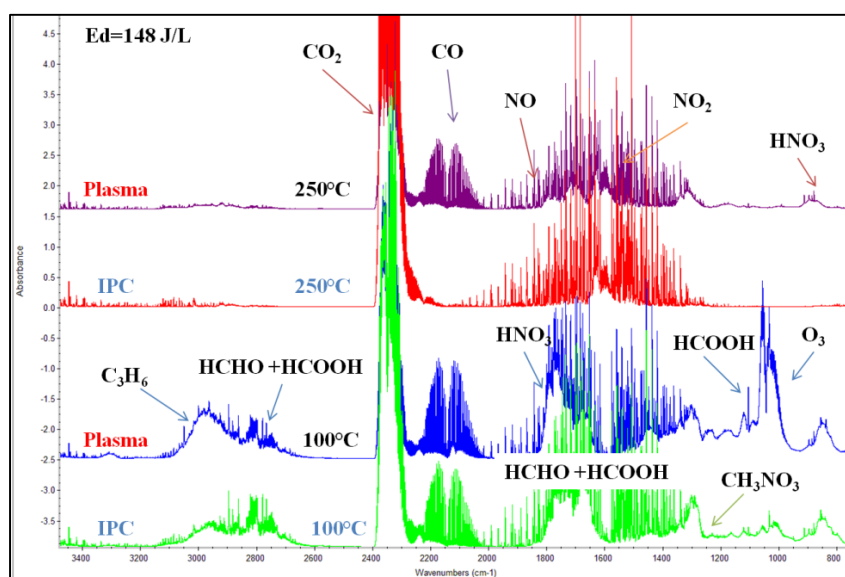


Figure V.11 - Exemple de spectres d'absorption infrarouge obtenu dans le cas de l'oxydation de C₃H₆ dans l'air pour une densité d'énergie de 148 J/L à 100 et 250°C par plasma seul et Plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC).

La figure V.12 montre les sélectivités en oxydes de carbone totaux et en CO₂ par rapport à la totalité de CO_x en fonction de la température et de la densité d'énergie. A des températures inférieures à 50°C, moins de 20% du carbone présent dans le système est converti en CO et CO₂. La sélectivité en CO_x augmente avec la température du gaz et l'énergie déposée alors que la proportion de CO₂ par rapport à la totalité des oxydes de carbone semble moins sensible à l'augmentation de l'énergie injectée. L'évolution du rapport CO₂/CO_x (Figure V.12 (b)) indique que la majorité des oxydes de carbone produits en sortie de réacteur plasma-catalyseur (IPC) est sous forme de CO₂ plutôt que de CO montrant ainsi le rôle du catalyseur Pd/Al₂O₃ sur l'oxydation de CO en CO₂ quand la température augmente. A partir d'une température de 200°C, la totalité des oxydes de carbone formés se retrouve sous forme de CO₂.

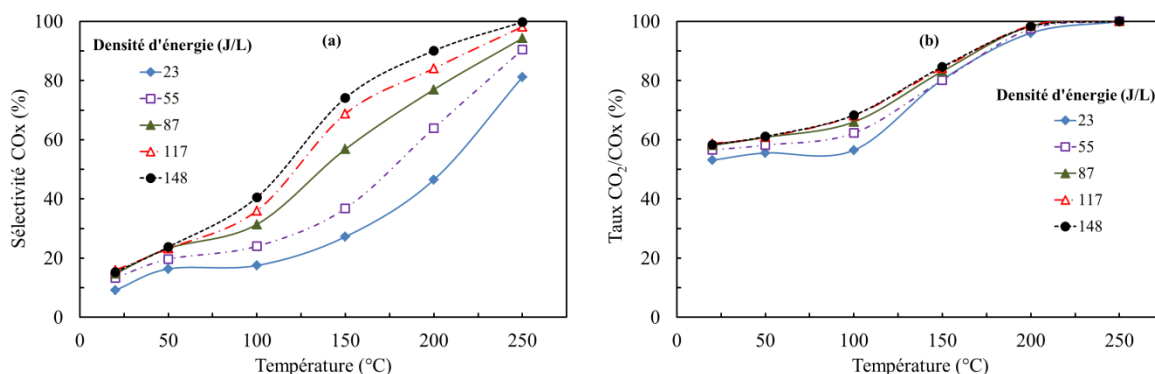


Figure V.12 - Sélectivité en oxydes de carbone totaux (a) et en CO₂ (b) en fonction de la température avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC).

La figure V.13 montre l'évolution de la sélectivité des sous-produits carbonés formaldéhyde et acide formique en fonction de la température et de la densité d'énergie. La formation de HCHO et de HCOOH atteint un maximum pour une température qui dépend fortement de l'énergie injectée. La production de formaldéhyde et d'acide formique est maximale à haute température pour les plus faibles énergies et à basse température pour les énergies les plus élevées. Cette sélectivité augmente légèrement avec l'énergie injectée pour atteindre un maximum d'environ 65% pour une température de 50°C et une densité d'énergie de 148 J/L. Dans ces conditions, l'oxydation du propène est incomplète avec une sélectivité en CO_x relativement faible (Figure V.12), ne dépassant pas 25%, montrant ainsi que peu de HCHO et de CHOOH sont convertis en CO et en CO₂. Pour des températures supérieures à 50°C, la décroissance des concentrations du formaldéhyde et de l'acide formique correspond à une augmentation de la sélectivité en CO_x et montre que ces composés participent de manière importante à l'oxydation en CO et en CO₂ en présence du catalyseur de palladium.

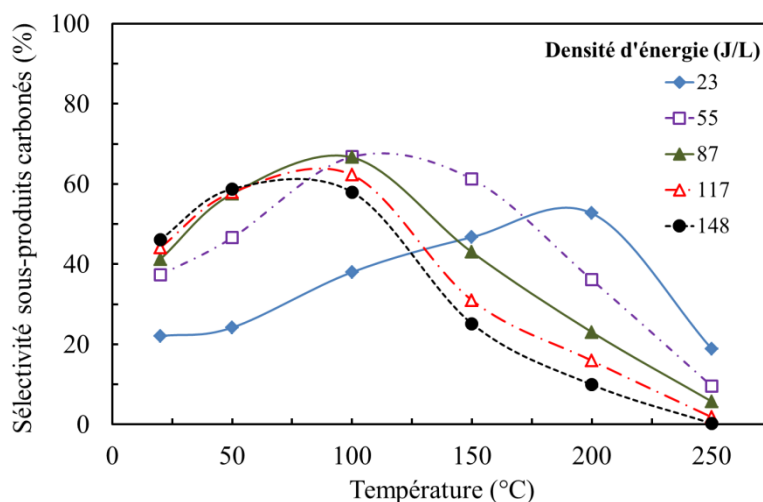


Figure V.13 - Sélectivité en sous-produits carbonés totaux (HCHO et HCOOH) en fonction de la température avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC).

De même que pour la configuration plasma seul, l'ozone et l'acide nitrique ont été observés et mesurés en sortie du réacteur plasma-Pd/Al₂O₃ dans la configuration IPC mais avec des concentrations très inférieures. La figure V.14 présente les concentrations de HNO₃ et de O₃ en fonction de la température du gaz pour différentes densités d'énergie. Pour les deux espèces le maximum de concentration est atteint aux environs de 100°C quelle que soit la densité d'énergie exceptée à 23 J/L pour laquelle le maximum de l'ozone est décalé à 200°C. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en plasma seul dans les mêmes conditions expérimentales montre que l'ajout du catalyseur Pd/Al₂O₃ dans la décharge plasma fait chuter la concentration de HNO₃ d'un facteur 4 et celle de O₃ d'un facteur 20. Ainsi, l'ozone formé par le plasma peut être décomposé à la surface du catalyseur pour produire des radicaux O° qui réagiront avec le propène en phase gazeuse. Pour HNO₃ en présence de catalyseur, la réaction

de sa formation à partir des radicaux OH° devient moins importante que la réaction d'oxydation de C_3H_6 par ces mêmes radicaux : OH sera moins disponible pour la formation de HNO_3 que pour l'oxydation de C_3H_6 .

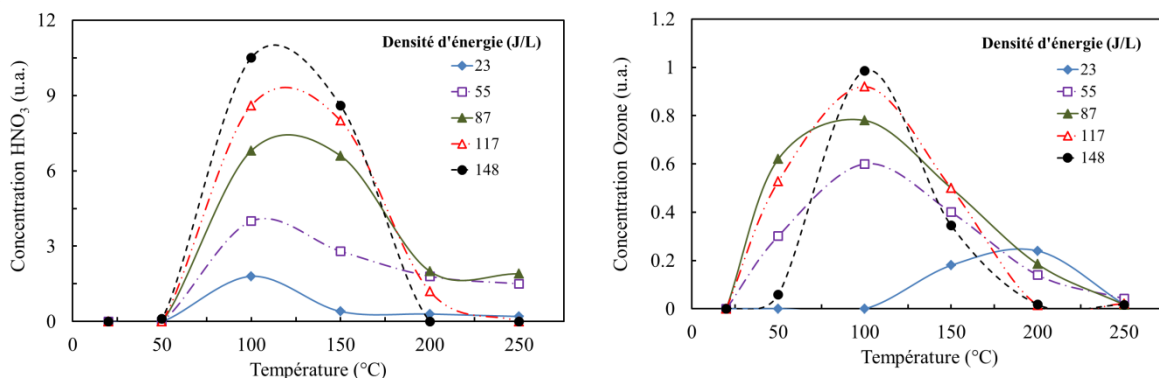


Figure V.14 - Concentrations de HNO_3 et de O_3 en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma-Pd/ Al_2O_3 (IPC)

I.2.b. Catalyseur Pd/ Al_2O_3 en post-décharge plasma (PPC)

Dans cette partie, l'oxydation du propène dans l'air sur le catalyseur Pd/ Al_2O_3 placé dans la post-décharge plasma (configuration PPC) est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales (température, densité d'énergie, débit de gaz, charge en catalyseur, supports de catalyseur...) que celles utilisées avec le catalyseur placé dans la décharge plasma (configuration IPC). La figure V.15 présente le taux de conversion du propène en fonction de la température et de la densité d'énergie. La courbe notée $E_d = 0$ J/L correspond à l'oxydation catalytique du propène (sans plasma). Comme ce qui a été montré dans les paragraphes précédents, le plasma permet d'améliorer l'oxydation du propène et de diminuer de façon significative la température d'activation du catalyseur Pd/ Al_2O_3 .

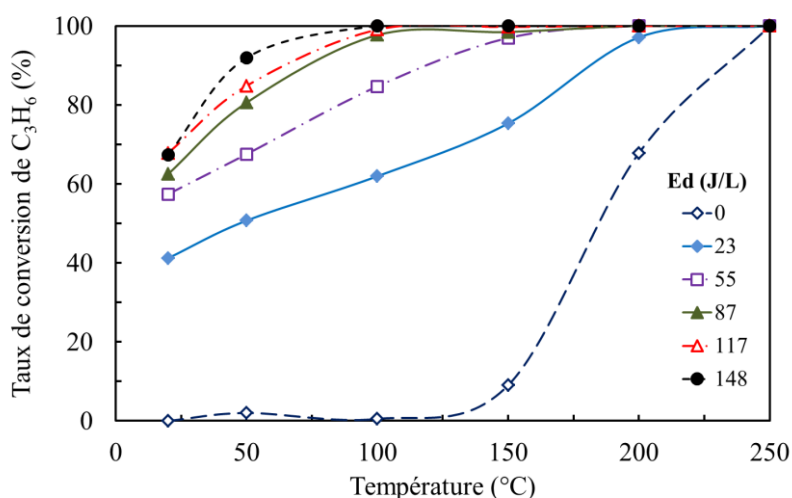


Figure V.15 - Conversion de propène en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma-Pd/ Al_2O_3 (PPC)

L'analyse des résultats obtenus avec le catalyseur Pd/Al₂O₃ positionné dans la décharge ou dans la post-décharge montre qu'il n'y a une légère différence entre les taux de conversion du propène, entre 5 et 10%, avant son oxydation totale à 100°C.

De même, l'examen des spectres infrarouges montre qu'il n'y a pas de différence notable quant à la nature des composées en sortie de réacteur plasma-Pd/Al₂O₃ dans la configuration PPC comparée à IPC pour toutes les conditions de température (20-250°C) et d'énergie (23-148 J/L) explorées. Ces espèces sont : CO, CO₂, H₂O, O₃, HCHO, HCOOH, et HNO₃. Les évolutions des sélectivités CO/CO₂ et des concentrations des principaux sous-produits de réaction comme le formaldéhyde et l'acide formique en fonction de la température et de l'énergie injectée sont similaires à celles mesurées dans les expériences où le catalyseur est place dans la décharge plasma. Néanmoins, on peut noter des différences uniquement en ce qui concerne les valeurs des concentrations de certains composés. Ainsi à une température et une densité d'énergie données, les concentrations maximales du formaldéhyde, de l'acide formique, et de l'acide nitrique sont inférieures d'environ 50% à celle obtenues dans le cas de la configuration IPC alors que la concentration maximale de l'ozone augmente sensiblement dans les mêmes conditions.

Pour les sous-produits, nous ne présenterons que les résultats concernant l'acide nitrique pour lequel nous avons observé un phénomène de désorption en fonction de la température. La figure V.16 montre l'évolution de la concentration de HNO₃ en fonction de la température du gaz pour différentes densité d'énergie. Pour les densités d'énergie les plus élevées (117 et 148 J/L) la concentration de HNO₃ présente deux optimums bien distincts. Le premier de faible intensité se situe vers 100°C alors que le second beaucoup plus intense se situe autour de 200°C. Ce comportement qui est fonction de la température pourrait s'expliquer par les phénomènes de désorption thermique de HNO₃ par le catalyseur.

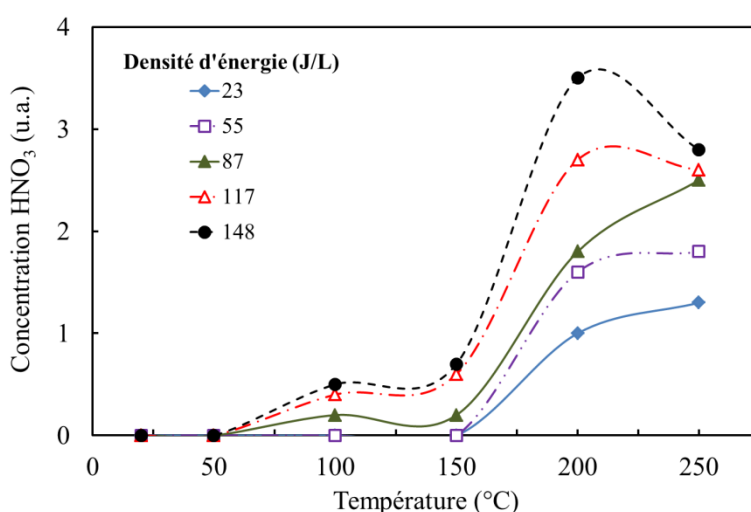


Figure V.16 - Concentrations de HNO₃ en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma-Pd/Al₂O₃ (PPC)

I.3. Oxydation du toluène

L'oxydation du toluène dans l'air à la pression atmosphérique a été réalisée en associant le réacteur DBD et le catalyseur Pd/Al₂O₃ dans les deux configurations (IPC et PPC) dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées dans le cas du méthane et du toluène. La température du gaz est comprise entre 20 et 300°C et la densité d'énergie entre 23 et 148 J/L. Dans ces expériences, la concentration initiale du toluène peut légèrement varier à cause des fluctuations de la température dans la salle d'expérience. Cette concentration est dans le domaine 950-1050 ppm.

I.3.a. Catalyseur Pd/Al₂O₃ dans la décharge plasma (IPC)

Le taux de conversion du toluène par le système plasma-catalyseur Pd/Al₂O₃ dans la configuration IPC est présenté dans la figure V.17 en fonction de la température du gaz et de l'énergie déposée dans la décharge. Pour faciliter la comparaison des résultats, les données obtenues dans le cas de l'oxydation catalytique (catalyseur sans plasma : 0 J/L) ont été intégrées à cette figure. Sans plasma, l'oxydation catalytique du toluène sur le catalyseur 1 wt% Pd/Al₂O₃ commence à une température d'environ 150°C et atteint 100% à 250°C.

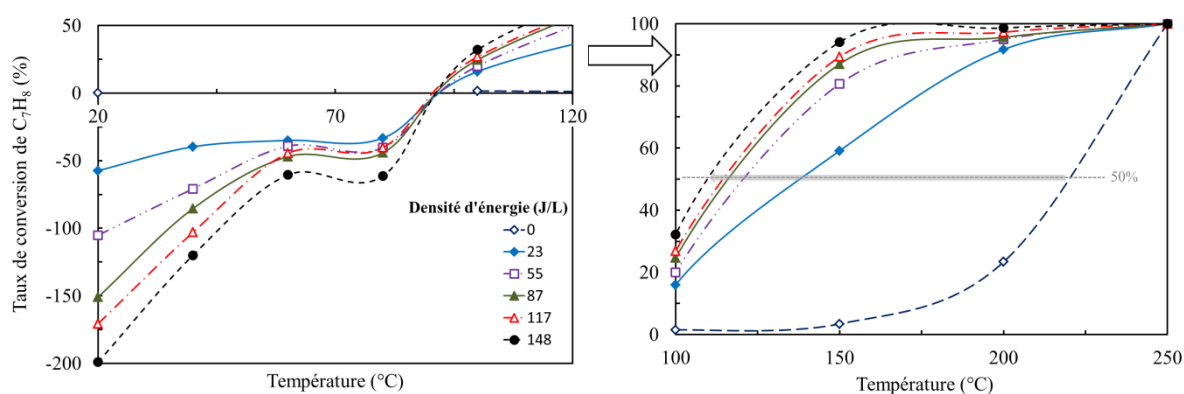


Figure V.17 - Taux de conversion de toluène en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC)

En présence de plasma, le taux de conversion du toluène est négatif à basse température (< 100°C) ce qui correspond à un phénomène de désorption du toluène de la surface du catalyseur (support poreux γ -Al₂O₃). Il est à rappeler que ce phénomène n'a pas été observé dans le cas de l'oxydation du méthane et du propène par le système plasma-catalyseur dans les mêmes conditions expérimentales. Le toluène désorbé provient de l'adsorption préalable lors des expériences effectuée avec le catalyseur seul. L'augmentation de l'énergie déposée dans le plasma qui correspond à l'augmentation de la fréquence des décharges à tension appliquée constante a pour effet d'amplifier fortement la désorption du toluène de la surface du catalyseur Pd/Al₂O₃. Par exemple, à la température ambiante et une densité d'énergie de 148 J/L, la quantité de toluène désorbée correspond à environ trois fois la quantité initiale injectée. Ces résultats qui montrent la très forte capacité d'adsorption des supports γ -Al₂O₃ utilisés (diamètre

moyens des pores 8.7 nm) sont en accord avec les travaux de Mok et al [157] qui étudièrent l'oxydation du toluène par plasma-alumine.

Les phénomènes de désorption du toluène de la surface du catalyseur sont importants et bien définis pour des températures inférieures à 100°C quelle que soit l'énergie injectée. La figure V.18 qui montre les spectres obtenus pour le même catalyseur Pd/Al₂O₃ sans plasma et avec plasma (148 J/L, IPC) illustre bien ces phénomènes à la température ambiante. L'intensité du pic du toluène est multipliée par un facteur d'environ 4 quand le catalyseur est placé dans la décharge. L'augmentation de l'intensité des pics d'absorption s'accompagne de l'oxydation du toluène en CO et CO₂. Pour le catalyseur seul, l'oxydation du toluène ne se produit pas à la température ambiante.

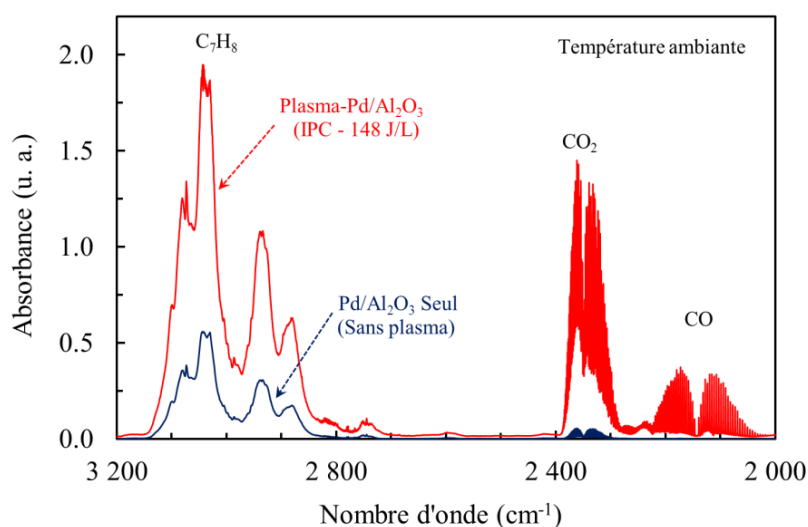


Figure V.18 - Spectres IRTF entre 2000 et 3200 cm⁻¹ obtenus dans le cas du toluène à la température ambiante pour le catalyseur seul et pour le catalyseur Pd/Al₂O₃ placé dans la décharge plasma à 148 J/L.

La situation n'est pas très claire autour de 100°C car la désorption peut continuer même si elle est de faible ampleur. Dans ce cas, le taux de conversion du toluène mesuré peut masquer l'oxydation de ce dernier et rendre difficile sa détermination précise. A la température de 100°C, le taux de conversion du toluène mesuré est relativement faible, entre 20 et 30% selon la densité d'énergie, comparé à celui obtenu dans le cas de l'oxydation du propène dans les mêmes conditions (entre 90 et 96%). Ainsi, même si on a des taux de conversion positifs la désorption du toluène persiste à cette température et on mesure une concentration de toluène désorbé inférieure à celle du toluène converti. Ce phénomène est bien visible sur les sélectivités en CO et en CO₂.

Pour des températures supérieures à 100°C, le taux de conversion du toluène dans l'air augmente avec l'énergie déposée et la conversion totale du toluène est obtenue à environ 200°C et une énergie déposée de 148 J/L. La présence de plasma à cette énergie réduit d'environ 110°C la température T₅₀ du catalyseur 1 wt% Pd/Al₂O₃.

I.3.a.1. Sélectivité en CO et en CO₂ et autres composés carbonés

La figure V.19 présente un exemple de spectres infrarouge obtenus à une densité d'énergie de 148 J/L dans le cas de l'oxydation de C₇H₈ pour des températures du gaz de 100, 150, et 200°C. En plus des habituels sous-produits de décharge comme l'ozone, le CO₂, le CO, et le HNO₃ le formaldéhyde et l'acide formique sont détectés dans l'effluent en sortie de réacteur. Ces espèces sont formées selon le schéma cinétique proposé dans la figure IV.19. L'analyse des spectres infrarouges permet d'observer une diminution de la concentration du toluène ainsi que celles du formaldéhyde et de l'acide formique sous l'effet de la température. Cette diminution des concentrations de HCHO et HCOOH se traduit par leur oxydation en CO et en CO₂ avec une sélectivité en CO₂ élevée à haute température. L'ozone produit à basse température disparaît dès 150°C. L'apparition des oxydes d'azote (NO et NO₂) à partir d'une température d'environ 200°C montre la décomposition des acides nitrique et nitreux à ces températures. Comme dans le cas du traitement du toluène par plasma seul, un dépôt brunâtre a été observé sur les parois du réacteur mais n'a pas pu être analysé. Ce dépôt pourrait être celui de composés hydrocarbonés "lourds" piégés sur les parois du réacteur.

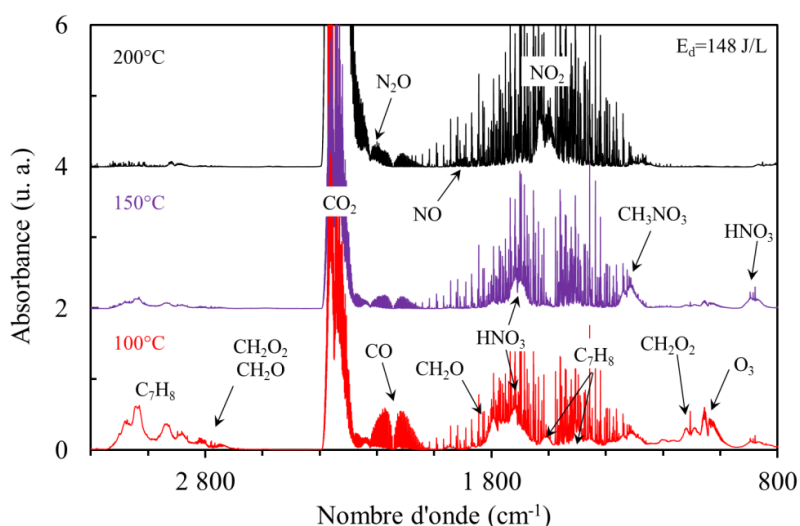


Figure V.19 - Exemple de spectres IRTF obtenus dans le cas de l'oxydation de C₇H₈ dans l'air par plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC) à une densité d'énergie de 148 J/L et des températures de 100, 150 et 200°C.

La figure V.20 présente les sélectivités en CO et en CO₂ en fonction de la température du gaz et de la densité d'énergie comprise entre 23 et 148 J/L. Nous n'avons pas représenté les sélectivités en CO et CO₂ pour des températures inférieures à 100°C pour les raisons que nous avons évoquées plus haut concernant l'adsorption du toluène de la surface du catalyseur à basse température. Le calcul des sélectivités en CO et en CO₂ qui fait intervenir le taux de conversion de la molécule polluante (équations II.16 et II.17) peut être faussé dans le cas où il y a de la désorption de la molécule sur le catalyseur car le taux calculé ne sera pas le taux réel. Comme on l'a vu pour le propène, l'oxydation de C₇H₈ en fonction de la température et de l'énergie

devrait conduire à une augmentation de la sélectivité en CO₂ en même temps qu'à une diminution de celle de CO. C'est ce qui est observé dans la figure V.20 sauf pour la température de 100°C pour laquelle la sélectivité en CO₂ est anormalement élevée quelle que soit la densité d'énergie. Ce point de mesure correspond à un taux de conversion faible (entre 20 et 30%) comme le montre la figure V.17 et confirme bien que la désorption du toluène a encore lieu à cette température. Le phénomène de désorption du toluène de la surface du catalyseur semble être terminé à une température d'environ 150°C et la sélectivité en CO₂ commence à augmenter à cette température pour toutes les valeurs de la densité d'énergie explorées. Ainsi, la meilleure sélectivité en CO₂ est obtenue pour les énergies et les températures les plus élevées. Pour une température de 250°C, la sélectivité en CO₂ augmente de 55 à 96% quand la densité d'énergie varie de 23 à 148 J/L.

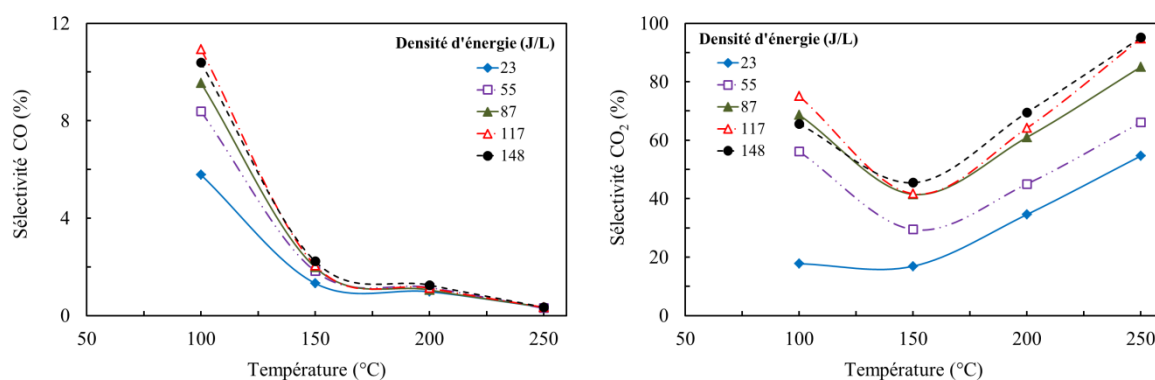


Figure V.20 - Sélectivités en CO et en CO₂ en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC).

La figure V.21 présente un résumé de l'évolution des produits carbonés issus de la conversion du toluène dans l'air (C₇H₈ non converti, CO_x et COV_x) par plasma-catalyseur Pd/Al₂O₃ (IPC) en fonction de la température du gaz et de l'énergie déposée.

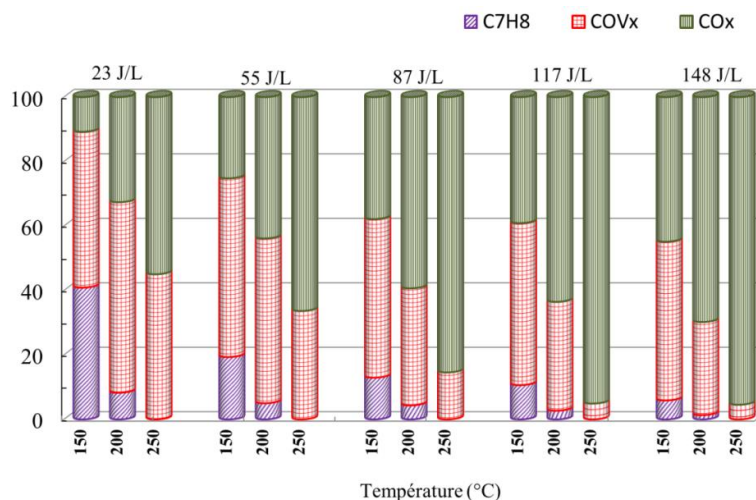


Figure V.21 - Produits carbonés issus de la conversion de C₇H₈ dans l'air par plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC) en fonction de la température du gaz et de l'énergie déposée.

Les résultats obtenus à la température de 100°C n'ont pas été reportés sur ce graphique car le taux de conversion du toluène calculé à cette température n'est pas représentatif à cause des phénomènes de désorption sur la surface du catalyseur. À 150°C, la sélectivité en COV_x est toujours plus élevée que celle en CO_x quelle que soit l'énergie déposée entre 23 et 148 J/L. Cette tendance s'inverse au fur et à mesure que la température augmente et l'oxydation totale de C₇H₈ est obtenue à environ 250°C. Dans ce cas, la sélectivité en COV_x est inférieure à 4%.

I.3.a.2. Synergie plasma/catalyseur pour l'oxydation du toluène

L'oxydation du toluène par les systèmes plasma seul, catalyseur seul, et plasma-Pd/Al₂O₃ démontre une efficacité meilleure dès lors que le plasma est créé directement dans le réacteur catalytique catalyseur en comparaison à la somme des efficacités individuelles du plasma et du catalyseur. Cette synergie plasma/catalyseur augmente l'oxydation du toluène avec une très bonne sélectivité en CO₂. Cet effet est d'autant plus important que la température du gaz est faible. Un exemple de résultats obtenus à faible densité d'énergie (55 J/L) pour deux températures (150 et 200°C) est montré sur la figure V.22. Ainsi, pour une énergie déposée de 55 J/L, un gain de conversion d'environ 40% est obtenu à une température de 150°C alors qu'un accroissement de seulement 10% est observé à une température de 200°C.

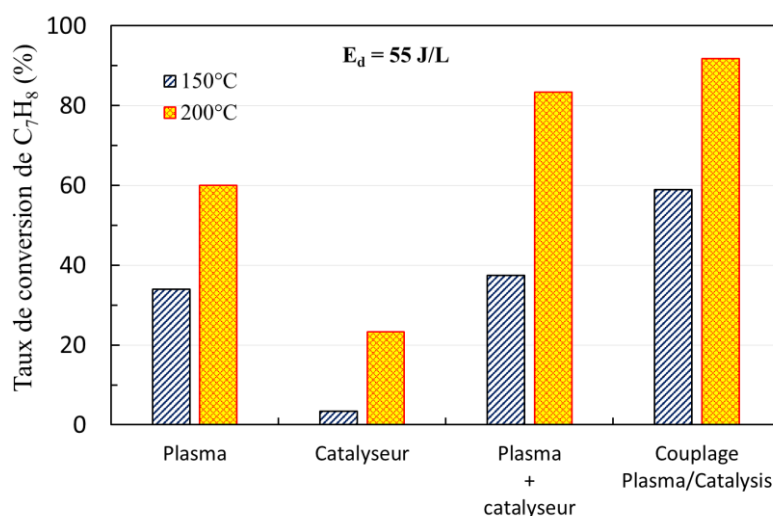


Figure V.22 – Taux de conversion du toluène dans les systèmes plasma seul, catalyseur seul, et le couplage plasma/catalyseur : comparaison avec la somme des conversions obtenues par le plasma et le catalyseur séparément.

Ces expériences ont prouvées qu'à basse température l'effet de synergie entre le plasma et le catalyseur augmente avec l'énergie injectée dans le milieu. Les mécanismes expliquant cette synergie sont encore incertains mais plusieurs hypothèses sont avancées pour les décrire. Ainsi, le plasma pourrait augmenter l'efficacité de l'une ou de plusieurs des étapes nécessaires à la conversion catalytique que sont la diffusion des espèces réactives vers la surface, l'adsorption et la désorption des produits, ainsi que la réaction chimique. Ces processus

d'activation du catalyseur impliquent peut-être le chauffage local dû au plasma, les phénomènes d'adsorption/désorption induit par le plasma ainsi que le rayonnement UV et les espèces en phase gazeuse (ozone, radicaux) et leur interaction avec les polluants adsorbés.

L'effet de synergie entre le plasma et le catalyseur 1 wt% Pd/Al₂O₃ a aussi été observé dans le cas de l'oxydation du méthane et le propène mais de moindre importance.

I.3.b. Catalyseur Pd/Al₂O₃ dans la post-décharge plasma (PPC)

L'oxydation du toluène dans l'air sur le catalyseur Pd/Al₂O₃ placé en post-décharge plasma (configuration PPC) est réalisée dans les conditions expérimentales identiques que celles utilisées pour la configuration IPC. Les résultats de la conversion du toluène en fonction de la température du gaz pour les différentes densités d'énergies comprises entre 23 J/L et 148 J/L sont présentés sur la figure V.23. Comme dans le cas précédent où le catalyseur Pd/Al₂O₃ était placé dans la décharge plasma, l'utilisation du plasma en amont du catalyseur permet d'augmenter de façon significative l'oxydation du toluène. Sans plasma, l'oxydation catalytique du toluène commence à une température de 150°C alors qu'avec le plasma elle commence dès la température ambiante même à la plus faible énergie injectée (23 J/L). La température T₅₀ du catalyseur Pd/Al₂O₃ est alors réduite de plus de 90°C quand le plasma est utilisé à une densité d'énergie de 148 J/L. Cette réduction de T₅₀ est néanmoins inférieure à celle obtenue dans la configuration IPC pour les mêmes conditions d'étude.

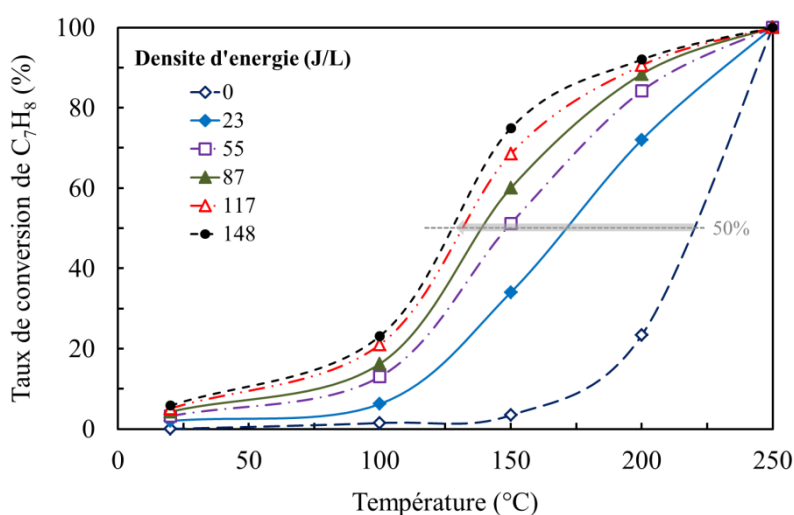


Figure V.23 - Conversion de toluène en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma-Pd/Al₂O₃ (PPC)

Les taux de conversion de C₇H₈ obtenus à des températures inférieures à 150°C dans cette configuration sont très inférieurs à ceux obtenus en plasma seul. A titre de comparaison, pour une température de 100°C et une densité d'énergie comprise entre 23 et 148 J/L, les taux mesurés sont compris entre 6 et 23% pour le système plasma-Pd/Al₂O₃ (PPC) et entre 35 et 80% pour le plasma seul. Ces résultats montrent qu'à ces températures deux phénomènes sont

en compétition : l'oxydation du toluène et sa désorption de la surface du catalyseur. L'oxydation est, dans ces cas, supérieure à la désorption (taux de conversion du toluène conversion positif). La désorption à basse température est alors assurée par les espèces à longue durée de vie créées par le plasma dont l'ozone. Ces résultats sont confirmés par le tracé de la sélectivité en CO et en CO₂ en fonction de la température du gaz et de la densité d'énergie montré sur la figure V.24. En effet, l'oxydation du toluène devrait conduire à une augmentation de la sélectivité en CO₂ en même temps qu'à une diminution de celle de CO. Ce qui n'est pas le cas pour CO₂ à des températures inférieures à 150°C confirmant ainsi la conclusion quant à la désorption du toluène sur la surface du catalyseur. Les sélectivités maximales en CO₂ sont obtenues à une température de 250°C et sont comprises entre 45 et 93% quand la densité d'énergie varie de 23 à 148 J/L.

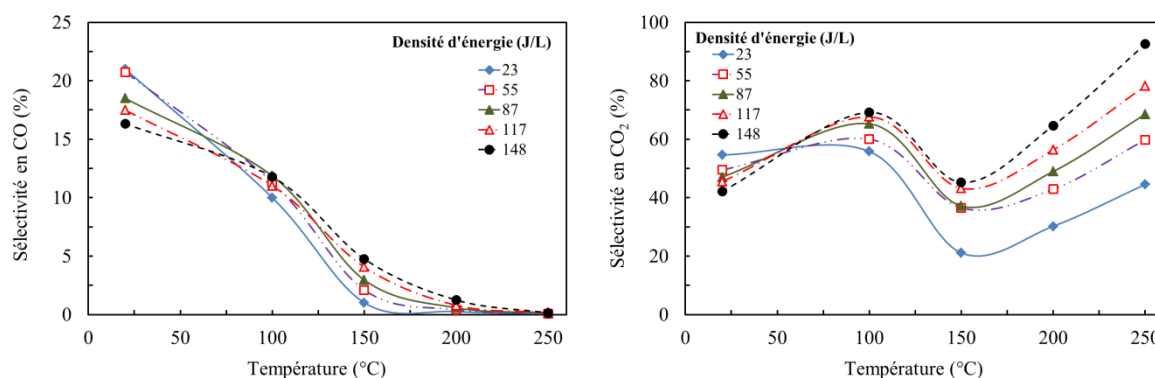


Figure V.24 - Sélectivité en CO et CO₂ en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma-Pd/Al₂O₃ (PPC).

La figure V.25 présente un résumé de l'évolution des produits carbonés issus de la conversion du toluène dans l'air par plasma-Pd/Al₂O₃ (PPC) en fonction de la température du gaz et de l'énergie déposée. Pour les températures comprises entre 20 et 150°C, la forte proportion du toluène non converti en sortie de réacteur est directement liée aux phénomènes de désorption sur la surface du catalyseur abordés auparavant. L'oxydation totale de C₇H₈ est obtenue à environ 250°C quelle que soit l'énergie injectée entre 23 et 148 J/L. Dans ce cas, la sélectivité en COV_x diminue de 55 à 7% en faveur des CO_x.

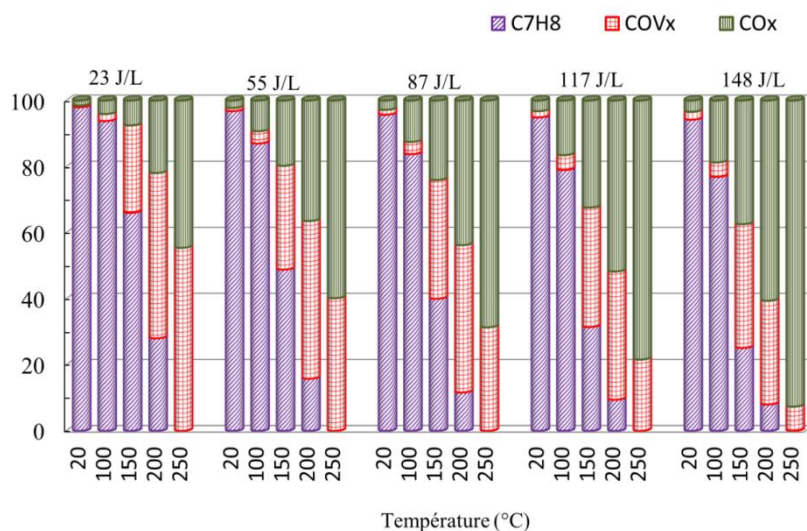


Figure V.25 - Produits carbonés issus de la conversion de C_7H_8 dans l'air par plasma-Pd/ Al_2O_3 (PPC) en fonction de la température du gaz et de l'énergie déposée.

Les produits de réaction d'oxydation du toluène dans l'air quand le catalyseur est en post-décharge sont de même nature que ceux obtenus quand le catalyseur est placé dans la décharge. On observe que CO , CO_2 , HCHO et HCOOH sont produits principaux pour cette configuration. Les évolutions des concentrations du formaldéhyde et de l'acide formique en fonction de la température et de l'énergie injectée sont montrées sur la figure V.26. Ces évolutions sont similaires à celles mesurées dans les expériences où le catalyseur est placé dans la décharge plasma. Néanmoins, on peut noter des différences uniquement en ce qui concerne les valeurs de ces concentrations. Ainsi à une température et une densité d'énergie données, les concentrations maximales du formaldéhyde, de l'acide formique, et de l'acide nitrique sont inférieures d'environ 50% à celles obtenues dans le cas de la configuration IPC alors que la concentration maximale de l'ozone augmente sensiblement dans les mêmes conditions.

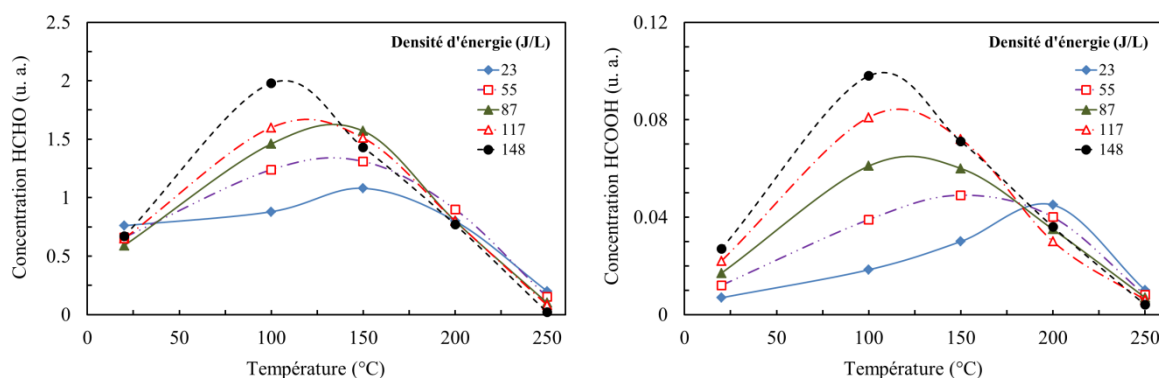


Figure V.26 - Concentrations de HCHO et de HCOOH en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma-Pd/ Al_2O_3 (PPC).

Les concentrations de HNO_3 et de O_3 en fonction de la température du gaz pour les différentes densités d'énergie comprises entre 23 et 148 J/L sont présentées sur la figure V.27.

La quantité d'ozone mesurée augmente doucement avec la température et présente un maximum autour d'une température de 200°C sauf pour la plus faible énergie déposée. Au-delà de 200°C, l'ozone se décompose brutalement pour complètement disparaître à 250°C et 117 J/L. La décomposition de l'ozone s'effectue sur la surface du catalyseur pour produire les radicaux oxygène et aussi par effet thermique. Quelle que soit la densité d'énergie, l'acide nitrique est observé en faibles quantités aux températures inférieures à 100°C à cause de son adsorption sur le catalyseur. La concentration de l'acide nitrique passe par un maximum à environ 150°C et sa décomposition en NO₂ est observée à 250°C. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Song et al [80] qui montrèrent que l'utilisation des billes de Al₂O₃ réduisait certains sous-produits en phase gazeuse comme HNO₃ et O₃.

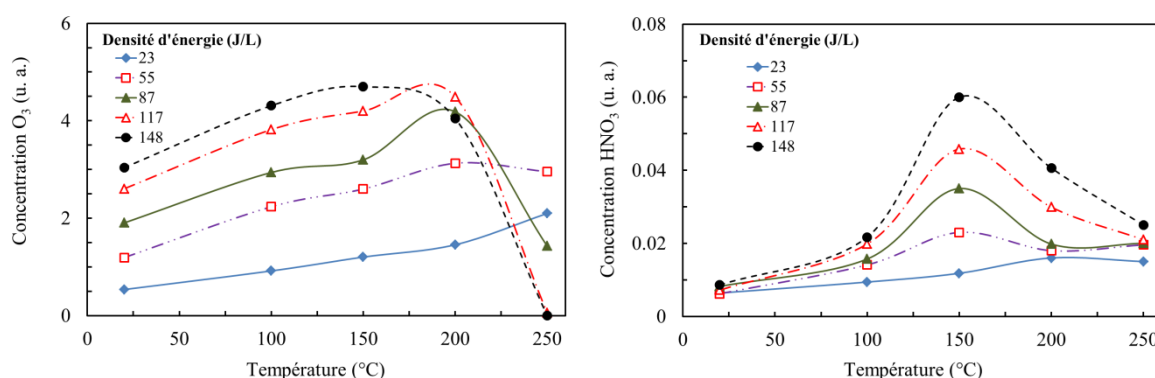


Figure V.27 - Concentrations de HNO₃ et d'O₃ en fonction de la température du gaz avec la densité d'énergie en paramètre : Plasma-Pd/Al₂O₃ (PPC)

I.4. Comparaison des performances des différentes configurations

La comparaison de ces résultats obtenus en plasma seul avec ceux obtenus pour les trois COV avec le système plasma-Pd/Al₂O₃ dans les deux configurations IPC et PPC montre que dans tous les cas l'efficacité de conversion des trois COV étudiés (CH₄, C₃H₆, et C₇H₈) est nettement améliorée lorsque le catalyseur 1 wt% Pd/Al₂O₃ est combiné au plasma quelle que soit la configuration utilisée. Toutes les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions d'énergie déposée, de température et de débit de gaz, de masse et de support de catalyseur.

L'ensemble des résultats obtenus dans le cas du méthane (Figure V.28) montre que l'oxydation totale du méthane est atteinte à une température d'environ 400°C alors que sa conversion maximum en absence de catalyseur est de seulement 62% à une énergie de 148 J/L. A cette énergie, l'augmentation du taux de conversion de CH₄ est d'environ 100% et 40% pour une température de 300°C et 350°C, respectivement. La comparaison des résultats obtenus pour les configurations IPC et PPC ne montre pas de différences notables quant à la conversion du méthane sauf pour la densité d'énergie la plus élevée (148 J/L) où un gain d'environ 10% est obtenu dans la configuration IPC. Pour les deux configurations, la température de light-off du catalyseur Pd/Al₂O₃ est décalée vers les basses températures quand le catalyseur est associé au plasma.

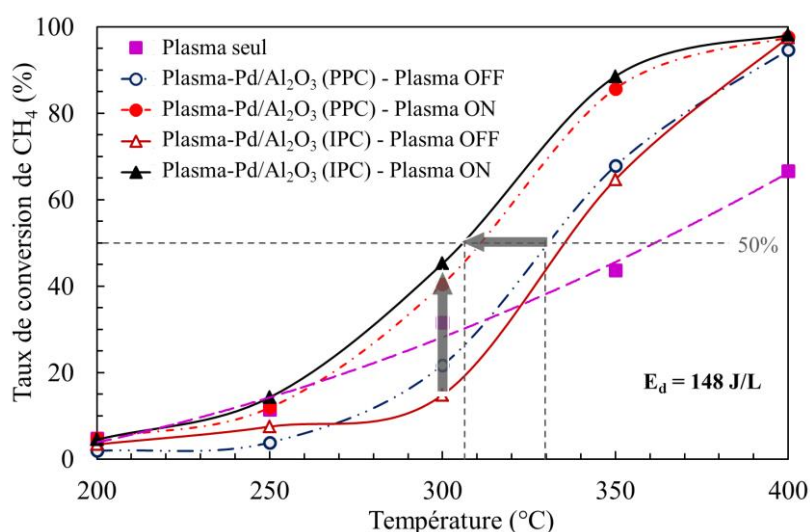


Figure V.28 - Taux de conversion de CH₄ en fonction de la température pour une densité d'énergie de 148 J/L : Plasma seul et plasma-Pd/Al₂O₃ dans les configurations IPC et PPC.

La présence du catalyseur Pd/Al₂O₃, quelle que soit sa position par rapport au plasma, permet d'oxyder totalement CO en CO₂ même à des températures de 250°C. Bien que la différence de conversion du méthane pour les deux configurations soit relativement faible à des conditions expérimentales identiques, les quantités des espèces mesurées en sortie de réacteurs sont plus élevées quand le catalyseur Pd/Al₂O₃ est positionné dans la décharge plasma. L'ozone qui est une espèce importante pour les réactions d'oxydation est décomposé à la surface du catalyseur comme le montre les résultats de la figure V.29. A haute température l'ozone et l'acide nitrique disparaissent au profit de NO et de NO₂.

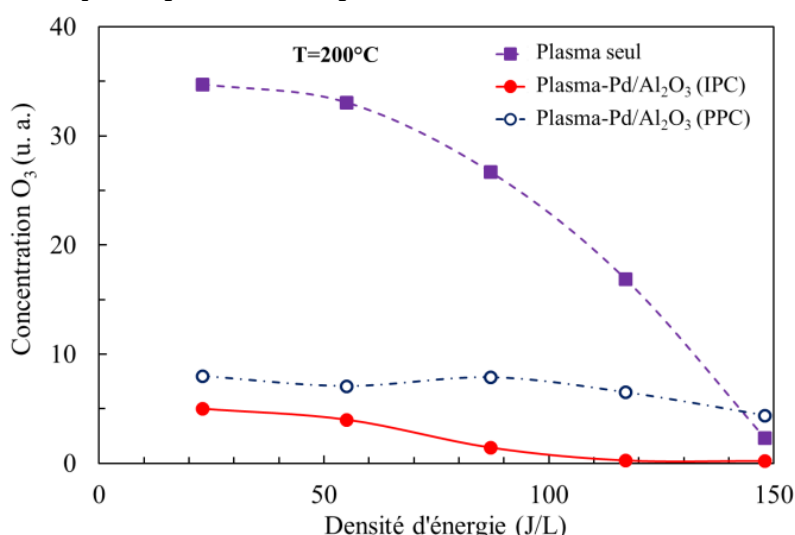


Figure V.29 - Concentration de l'ozone mesurée lors de la conversion de CH₄ dans l'air par plasma seul et plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC et PPC) à 200°C en fonction de la densité d'énergie.

Dans le cas du propène, l'analyse des résultats obtenus avec le catalyseur Pd/Al₂O₃ positionné dans la décharge ou dans la post-décharge montre qu'il n'y a une légère différence

entre les taux de conversion du propène, entre 5 et 10%, au profit de la configuration PPC (figure V.30) avant son oxydation totale à 100°C.

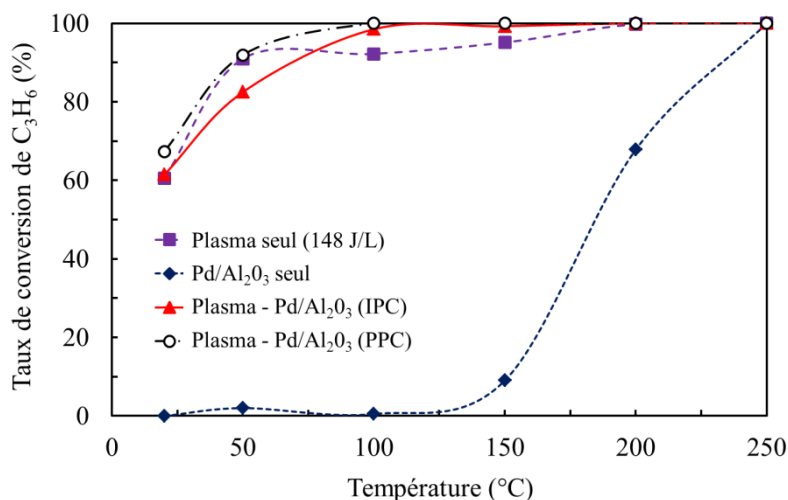


Figure V.30 - Taux de conversion de C_3H_6 en fonction de la température pour une densité d'énergie de 148 J/L : Plasma seul, catalyseur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ seul, et plasma- $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans les configurations IPC et PPC.

Pour toutes les conditions expérimentales de température (20-250°C) et d'énergie (23-148 J/L) explorées, les produits et sous-produits de réaction issus de l'oxydation du propène sont de même nature (CO , CO_2 , H_2O , O_3 , HCHO , HCOOH , et HNO_3) mais avec des concentrations plus élevées dans la configuration où le catalyseur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est positionné dans la décharge plasma. Ainsi à une température et une densité d'énergie données, les concentrations maximales du formaldéhyde, de l'acide formique, et de l'acide nitrique sont inférieures d'environ 50% à celle obtenues dans le cas de la configuration IPC (Figure V.31) alors que la concentration maximale de l'ozone augmente sensiblement dans les mêmes conditions.

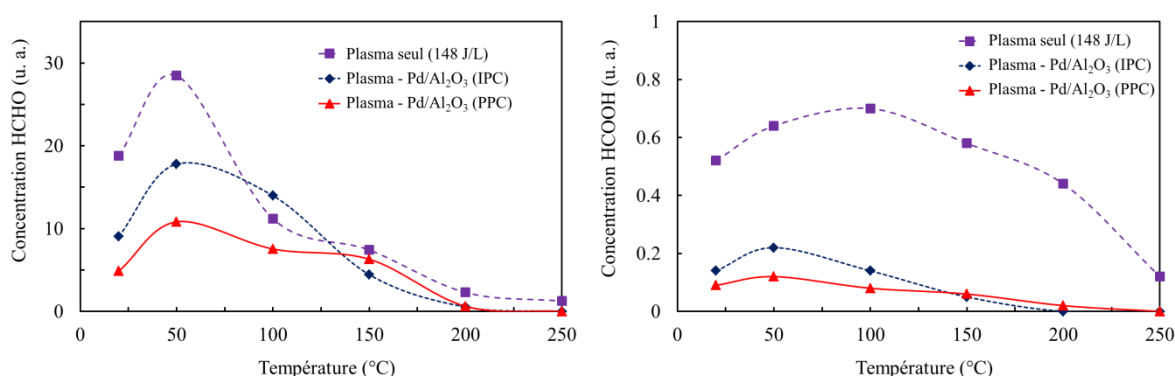


Figure V.31 - Concentrations du formaldéhyde et de l'acide formique mesurées lors de la conversion de C_3H_6 par plasma seul et plasma- $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (IPC et PPC) à 148 J/L en fonction de la température.

Les sélectivités en CO et en CO₂ sont similaires pour les deux configurations IPC et PPC. L'évolution du rapport CO₂/CO_x avec la température et l'énergie injectée indique que la majorité des oxydes de carbone produits en sortie de réacteur plasma-Pd/Al₂O₃ est sous forme de CO₂ plutôt que de CO et qu'à partir de 200°C, la totalité des oxydes de carbone formés se retrouve sous forme de CO₂. De même que le cas du méthane, l'ozone produit par la décharge plasma et qui participe à l'oxydation du propène est décomposé à la surface du catalyseur pour produire les radicaux oxygène.

Dans le cas de l'oxydation du toluène la situation est bien différente car nous observons des phénomènes de désorption du toluène de la surface du catalyseur (support poreux γ -Al₂O₃) à basse température (< 150°C) quand celui-ci est placé dans la décharge plasma (IPC) alors que pour la configuration PPC la désorption n'est pas observée. La désorption du toluène sur la surface du catalyseur est augmentée par l'accroissement de l'énergie déposée dans le plasma qui correspond à l'augmentation de la fréquence des décharges à tension appliquée constante. La comparaison des taux de conversion du toluène par le plasma seul, le catalyseur Pd/Al₂O₃ seul, et le système plasma-Pd/Al₂O₃ dans les configurations IPC et PPC est présentée sur la figure V.32.

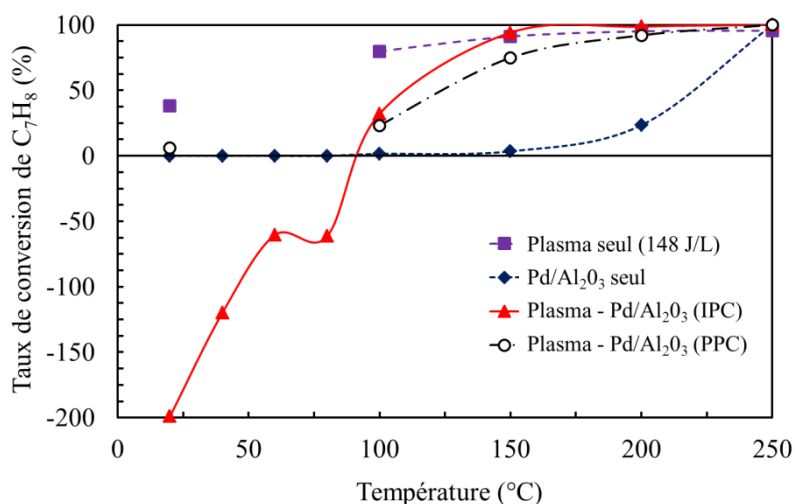


Figure V.32 - Taux de conversion du toluène en fonction de la température du gaz pour une densité d'énergie de 148 J/L : Plasma seul, Pd/Al₂O₃ seul, et plasma-Pd/Al₂O₃ dans les configurations IPC et PPC.

Nous noterons que ce phénomène n'a pas été observé dans le cas de l'oxydation du méthane et du propène pour le même système plasma-catalyseur et dans les mêmes conditions expérimentales. L'analyse des résultats obtenus avec le catalyseur Pd/Al₂O₃ positionné dans la décharge (IPC) ou dans la post-décharge (PPC) montre une meilleure efficacité de conversion du toluène dans la configuration IPC. A la température de 150°C, la meilleure efficacité de conversion du toluène est obtenue quand le catalyseur Pd/Al₂O₃ est placé dans la décharge

plasma. Dans ce cas, le gain de conversion mesuré est d'environ 20% par rapport à la configuration PPC.

L'amélioration de la conversion du toluène obtenue quand le catalyseur est dans la décharge plasma conduit à une meilleure sélectivité en CO₂. A titre d'exemple, à la température de 250°C et la densité d'énergie comprise entre 23 et 148 J/L, La sélectivité en CO₂ augmente de 57 à 100% pour la configuration IPC alors que pour la configuration PPC elle varie entre 47 et 97%. Les sélectivités en CO correspondantes sont de l'ordre de 0.35% et 1%, respectivement. L'oxydation des composés intermédiaires comme le formaldéhyde et l'acide formique (Figure V.33(a)) contribue à la sélectivité élevée en CO₂. Comme pour le méthane et le propène, l'ozone formé par la décharge plasma est consommé pour participer à l'oxydation du toluène (Figure V.33(b)).

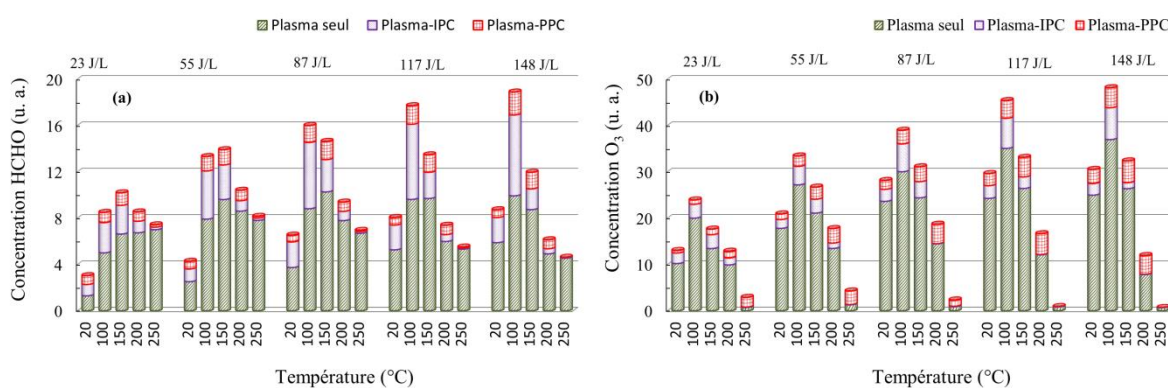


Figure V.33 - Comparaison des concentrations du formaldéhyde et de l'ozone issus de la conversion de C₇H₈ dans l'air par plasma et plasma-Pd/Al₂O₃ dans les configurations IPC et PPC en fonction de la température du gaz et de l'énergie déposée.

II. Plasma-catalyseurs Mn, Co, et Cu : Oxydation du toluène

L'oxydation du toluène dans l'air a été réalisée à une VVH fixée à 30 000 h⁻¹ avec des catalyseurs à base de métaux de transition supportés sur billes d'alumine de 1.8 mm de diamètre. Les expériences ont été réalisées à un débit de gaz de 1 L/min, une concentration initiale de toluène de 920 ppm, et une densité d'énergie constante égale à 60 J/L correspondant à une tension de décharge de 18.5 kV et une fréquence de 100 Hz. Les teneurs massiques des métaux sont de 5% pour le manganèse et de 10% pour le cuivre et le cobalt. Les billes d'alumine de 1.8 mm de diamètre ont été choisies pour ces tests car elles ont montrés une activité élevée pour l'oxydation catalytique du toluène (chapitre III). Comme pour les études précédentes, une comparaison systématique des résultats obtenus avec les différents systèmes (catalyseur seul, plasma seul, et plasma-catalyseur dans les configurations IPC et PPC) est effectuée afin de déterminer lequel présente les meilleures performances en termes de conversion et de produits de réaction. La figure V.34 présente les résultats obtenus dans le cas du catalyseur 5 wt% Mn/Al₂O₃.

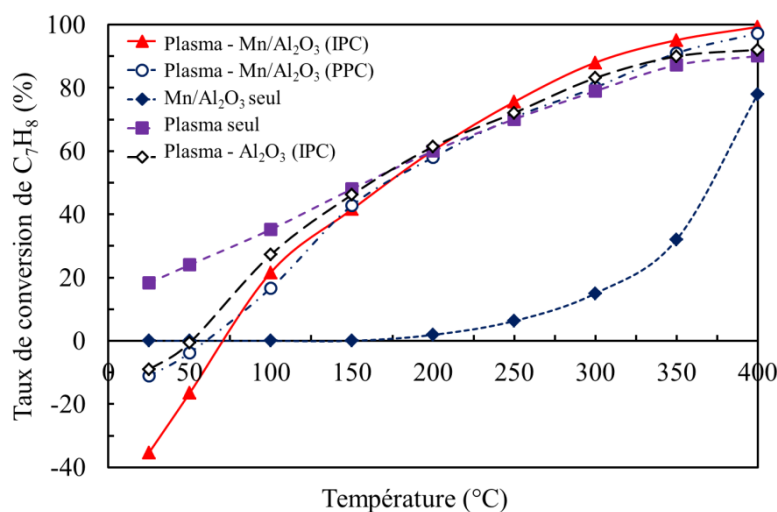


Figure V.34 - Taux de conversion du toluène en fonction de la température du gaz pour une densité d'énergie de 60 J/L: Plasma seul, Mn/Al₂O₃ seul, plasma-Al₂O₃, et plasma-Mn/Al₂O₃ dans les configurations IPC et PPC.

Dans tout le domaine de température étudié (20-400°C), le toluène présente un meilleur taux de conversion quand le catalyseur est combiné au plasma ou quand la décharge plasma est utilisée seule. D'autre part, lorsque le catalyseur est placé dans la décharge (IPC) ou dans la post-décharge (PPC), et lorsque les billes d'alumine non imprégnées de métal sont mises dans la décharge plasma, nous observons la désorption du toluène de la surface du catalyseur en dessous d'une température de 100°C. La désorption du toluène de la surface du catalyseur est plus importante pour la configuration IPC que pour PPC. A la température ambiante la quantité de toluène désorbée correspond à environ 1.4 fois la quantité initiale injectée. Pour comparaison, la quantité de toluène désorbée de la surface du catalyseur Pd/Al₂O₃ était 2 fois plus grande dans des conditions expérimentales similaires (55 au lieu de 60 J/L). Cette différence pourrait s'expliquer par la différence du diamètre moyen des pores des supports d'alumine utilisés : 8.7 nm pour les supports de 1.0 mm de diamètre et 7.6 nm pour les supports de 1.8 mm de diamètre. D'autre part, la désorption du toluène de la surface du catalyseur 5 wt% Mn/Al₂O₃ est légèrement plus élevée que celle observée pour l'alumine suggérant que l'imprégnation du manganèse sur d'alumine augmente légèrement sa capacité d'adsorption en modifiant ses propriétés.

Des résultats similaires ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales avec les catalyseurs au cuivre (10 wt% Cu/Al₂O₃) et au Cobalt (10 wt% Co/Al₂O₃) comme le montre la figure V.35. A partir d'une certaine température (200°C pour Mn, 100°C pour Cu et Co), la conversion du toluène est légèrement meilleure quand le catalyseur est positionné dans la décharge plasma. Un gain de conversion compris entre 8 et 10% est ainsi obtenu pour les trois catalyseurs testés. L'oxydation totale du toluène est atteinte à une température d'environ 350°C dans la configuration IPC pour les trois catalyseurs.

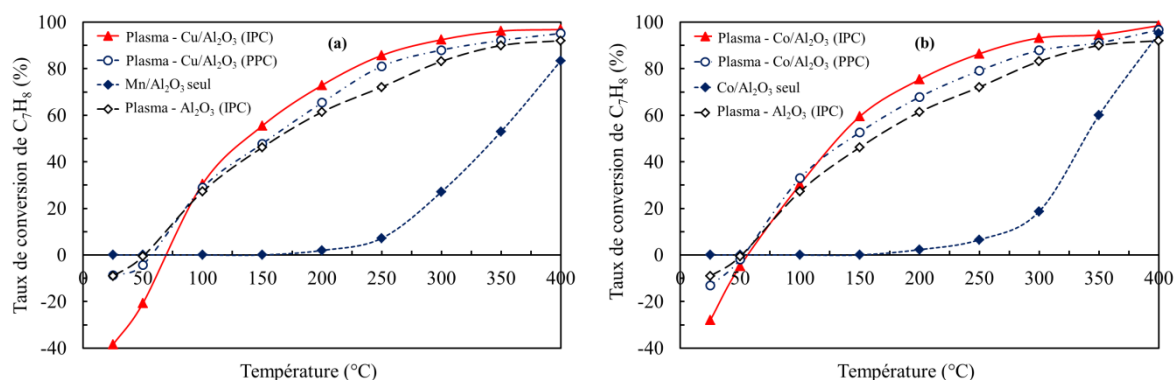


Figure V.35 - Taux de conversion du toluène en fonction de la température du gaz pour une densité d'énergie de 60 J/L: (a) catalyseur Cu, (b) catalyseur Co.

Les produits et sous-produits de réaction issus de l'oxydation du toluène dans le système plasma associé aux catalyseurs à base de métaux de transition Mn, Cu, et Co sont de même nature que ceux observés avec la décharge plasma seule mais avec des concentrations différentes. L'analyse par la spectrométrie infrarouge IRTF indique que HCHO, HCOOH, CO et CO₂ sont les produits carbonés principaux de la réaction. HNO₃, NO, NO₂ et O₃ sont aussi observés.

La figure V.36 présente les sélectivités en CO et en CO₂ en fonction de la température du gaz obtenues lors du traitement du toluène dans l'air par le réacteur plasma seul et par le réacteur associant la décharge DBD et les catalyseurs 5 wt% Mn/Al₂O₃, 10 wt% Cu/Al₂O₃, 10 wt% Co/Al₂O₃, et l'alumine dans la configuration IPC. Les résultats obtenus pour les mêmes réacteurs dans la configuration PPC sont similaires et ne seront pas présentés.

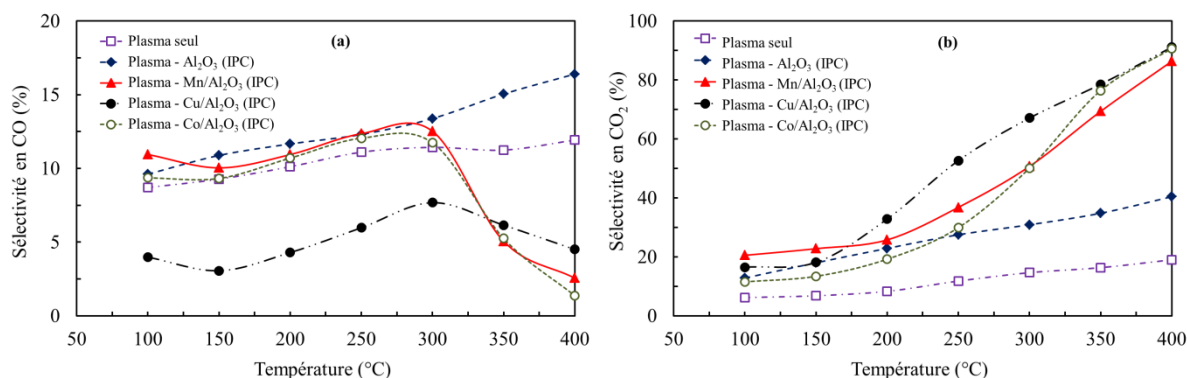


Figure V.36 - Sélectivité en CO (a) et en CO₂ (b) issues de l'oxydation de C₇H₈ dans les différents réacteurs en fonction de la température ($E_d = 60$ J/L).

Pour des températures inférieures à 300°C, l'oxydation du toluène par le plasma seul et par les catalyseurs 5 wt% Mn/Al₂O₃ et 10 wt% Co/Al₂O₃ quand ils sont placés dans la décharge plasma conduit à des sélectivités en CO similaires, environ 10% pour les trois cas. Par contre, avec le système plasma-10 wt% Cu/Al₂O₃, la sélectivité en CO est presque deux fois plus faible

et CO est fortement oxydé en CO₂ sur ce catalyseur en présence de plasma. Cette étude montre une activité catalytique de l'alumine en présence de plasma pour l'oxydation de CO en CO₂ d'environ 10% à ces températures.

Pour des températures supérieures à 300°C, la sélectivité en CO dans la configuration plasma seul ou plasma-alumine augmente légèrement. Par contre, cette sélectivité diminue fortement pour les configurations plasma-catalyseur pour les trois métaux correspond à l'augmentation de sélectivité en CO₂. Ce résultat montre que les catalyseurs à base de Mn, Cu et Co jouent un rôle important pour l'oxydation de CO en CO₂ avec une meilleure efficacité mesurée dans le cas du cuivre.

La figure V.37 présente un résumé de l'évolution des produits carbonés issus de la conversion du toluène dans l'air par le réacteur plasma et le réacteur associant la décharge plasma et les catalyseurs 5 wt% Mn/Al₂O₃, 10 wt% Cu/Al₂O₃, 10 wt% Co/Al₂O₃ et l'alumine dans la configuration IPC pour une énergie déposée de 60 J/L. A basse température (200°C), l'oxydation du toluène est partielle et les principaux produits de l'oxydation du toluène sont les COV_x (formaldéhyde, acide formique, ...). L'augmentation de la température favorise leur oxydation en CO₂. Ainsi dès la température de 300°C, le traitement du toluène dans l'air par le réacteur plasma-catalyseur à base de Mn, Cu, et Co montre que les CO_x sont les produits majoritaires. A titre d'exemple et dans le cas où le catalyseur 10 wt% Cu/Al₂O₃ est placé dans la décharge plasma, la proportion des CO_x (CO+CO₂) par rapport à celle des COV_x augmente d'un facteur 18 quand la température passe de 200 à 400°C.

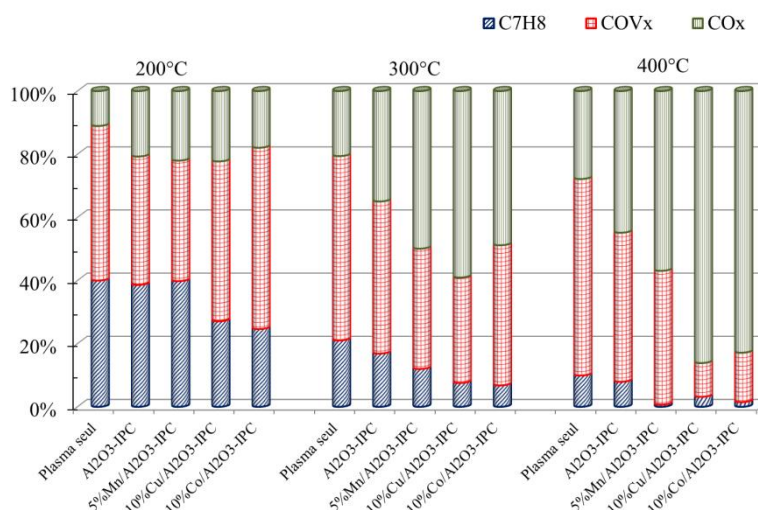


Figure V.37 - Produits carbonés issus de la conversion de C₇H₈ dans l'air dans les différents réacteurs en fonction de la température du gaz ($E_d = 60$ J/L).

Les évolutions des concentrations du formaldéhyde et de l'acide formique mesurées à la sortie des différents réacteurs sont présentées sur la figure V.38. Les concentrations de HCHO et de HCOOH sont similaires pour les trois réacteurs mettant en œuvre le plasma et les

catalyseurs à base de Mn, Cu, et Co. Les évolutions de ces concentrations montrent bien la formation du formaldéhyde et de l'acide formique à basse température correspondant à une oxydation incomplète en CO ou CO₂ et leur dégradation à partir d'une température d'environ 200°C. L'analyse des concentrations de CO et de CO₂ montre que la dégradation des HCHO et HCOOH correspond à l'augmentation de la concentration de CO₂, c'est-à-dire le catalyseur joue le rôle important pour d'oxydation des HCHO et HCOOH en CO₂ à haute température.

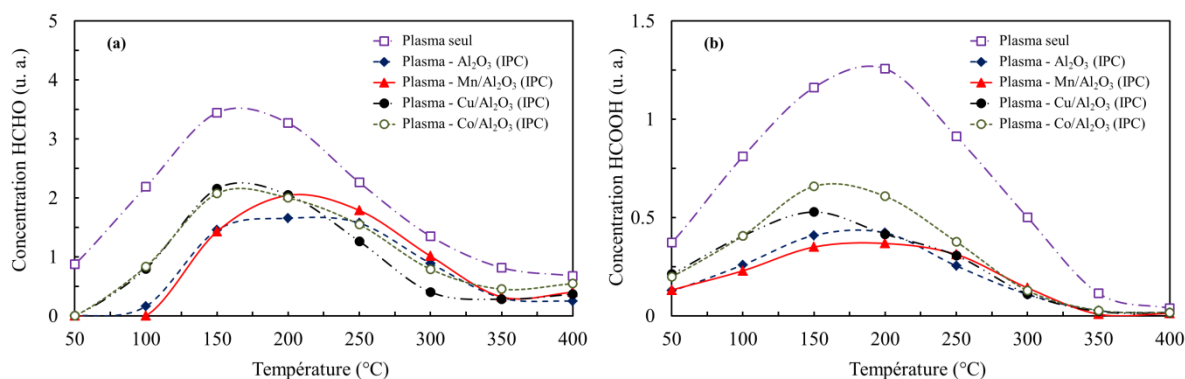


Figure V.38 - Concentrations de HCHO (a) et de HCOOH (b) issues de l'oxydation de C₇H₈ dans les différents réacteurs en fonction de la température ($E_d = 60$ J/L).

De même que pour le traitement par le plasma seul, l'ozone et l'acide nitrique ont été observés et mesurés en sortie des réacteurs plasma-catalyseurs à base de Mn, Cu, et Co. Les évolutions des concentrations de ces espèces en fonction de la température sont présentées sur la figure V.39 pour la configuration IPC. Dans cette configuration et pour les 3 catalyseurs, les concentrations de O₃ et HNO₃ sont très inférieures à celle obtenues en plasma seul et présentent des maxima légèrement décalés en température : 100°C pour l'ozone et 200°C pour l'acide nitrique. Nous n'observons pas différences significatives pour les concentrations de HNO₃ mesurées pour les réacteurs plasma-catalyseur (alumine, Mn, Cu, Co). Par contre, les plus faibles concentrations d'ozone ont été obtenues avec le réacteur plasma-Co/Al₂O₃.

Pour le réacteur Mn/Al₂O₃ placé dans la post-décharge, HNO₃ est détecté sous forme de trace et l'ozone formé par la décharge plasma est entièrement décomposé sur le catalyseur au manganèse dès la température ambiante en accord avec les travaux de Radhakrishnan et al [158]. Pour les autres catalyseurs les concentrations de HNO₃ et de O₃ sont similaires à celles mesurées dans la configuration IPC.

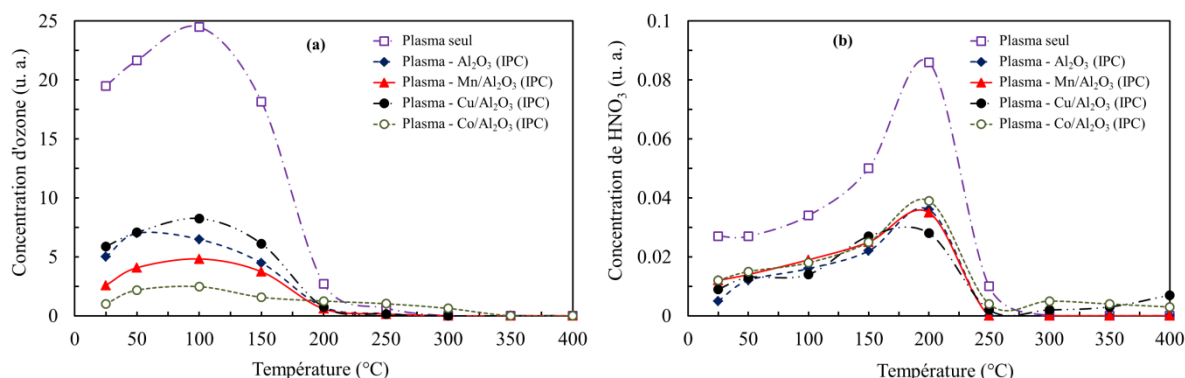


Figure V.39 - Concentrations de O₃ (a) et de HNO₃ (b) issues de l'oxydation de C₇H₈ dans les différents réacteurs en fonction de la température ($E_d = 60$ J/L).

III. Conclusion

Pour tous les systèmes étudiés, une diminution de la température de light-off des catalyseurs à base de métal noble (Pd/Al₂O₃) et à base de métaux de transitions (Mn, Co, et Cu supportés sur billes d'alumine) pour l'oxydation des COV (CH₄, C₃H₈, et C₇H₈) est observée quand le catalyseur est associé au plasma. Les meilleurs résultats sont obtenus quand le catalyseur est placé dans le plasma (IPC). Ainsi, pour le réacteur plasma-Pd/Al₂O₃ (IPC), une réduction de la T₅₀ d'environ 35, 160, et 110°C est mesurée pour le méthane, le propène, et le toluène, respectivement alors qu'elle n'est que de 26, 155, et 90 pour la configuration PPC. Pour les réacteurs plasma-catalyseurs à base de métaux de transition (5 wt% Mn/Al₂O₃ et 10 wt% Co/Al₂O₃, et 10 wt% Cu/Al₂O₃) la réduction de la T₅₀ est encore plus élevée (~200°C).

Des phénomènes de désorption importants se produisant sous l'effet du plasma sur les supports de Al₂O₃ et sur les catalyseurs Pd, Mn, Cu, Co supportés sur Al₂O₃, sont observées notamment pour le toluène à basse température (< 100°C). Cette désorption est bien plus élevée quand les catalyseurs sont placés dans le plasma (IPC) que quand ils sont positionnés après le plasma (PPC). Dans tous les cas étudiés, l'intensité de la désorption du toluène de la surface du catalyseur croît fortement avec l'énergie déposée.

Durant ces études des effets de synergie observés entre le plasma et les catalyseurs (le plasma et le catalyseur sont plus efficace quand ils agissent ensemble que séparément) sont plus important dès lors que le plasma est généré directement au sein du réacteur catalytique (configuration IPC). Les mécanismes responsables de cette synergie sont difficiles à interpréter puisque la présence du catalyseur influe directement sur la décharge. D'un autre côté, les interactions entre le plasma et le catalyseur vont aussi induire des modifications physico-chimiques à la fois du plasma lui-même et du catalyseur changeant ainsi les mécanismes d'adsorption et de désorption au niveau des sites catalytiques. Ces phénomènes sont surtout visibles dans la configuration IPC pour laquelle toutes les espèces créés par le plasma, de courte

et de longue durée de vie, vont interagir avec la surface du catalyseur, rendant la compréhension des mécanismes mis en jeu encore plus difficile.

Les effets ayant lieu dans ces systèmes sont de différents types. Dans la configuration IPC, le catalyseur peut affecter les propriétés de la décharge plasma et ainsi avoir un effet sur la production des espèces excitées et des espèces réactives à courte durée de vie [149, 156]. D'autre part, une fraction des espèces réactives instables se recombinent pour former des espèces plus stables (par exemple O₃, NO, NO₂, HNO₂, HNO₃ ...) qui atteindront le catalyseur placé en aval de la décharge et interagiront avec lui. Les interactions entre les espèces réactives et la surface du matériau seront donc différentes selon la nature des espèces mis en jeu donc de la configuration du couplage plasma-catalyseur utilisée. Dans les phases de fonctionnement du plasma, ces interactions qui dépendent aussi de la température du gaz peuvent se traduire par :

- a) une meilleure dispersion des sites actifs sur la surface du catalyseur [159],
- b) une modification de l'état d'oxydation du matériau [160],
- c) une augmentation de la surface spécifique du catalyseur,
- d) ou à un changement de la structure catalytique du matériau [161].

La comparaison des résultats avec ceux publiés dans la littérature est difficile car les réacteurs plasmas, les catalyseurs, et les conditions expérimentales ne sont jamais les mêmes. Ainsi, dans le cas de l'oxydation du toluène et du benzène une meilleure efficacité de conversion est obtenue avec un système plasma-catalyseur dans la configuration IPC par van Durme et al [92] qui utilisent une décharge corona associée à un photocatalyseur TiO₂ et par Harling et al [65] avec des catalyseurs à base de Ag, Pd, et Pt sur des billes de γ -Al₂O₃ et de TiO₂. Au contraire, d'autres études mettant en œuvre des catalyseurs CuO-Cr₂O₃/Al₂O₃ montrent des résultats inverses et une meilleure conversion est obtenue dans la configuration-PPC [93].

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse s'inscrit dans le cadre général des études sur la dépollution d'effluents gazeux. L'objectif principal de ce travail était d'utiliser des décharges électriques à pression atmosphérique et des systèmes couplant ces décharges avec des matériaux catalytiques pour la dégradation de différents types de COVs. L'application visée concerne la dépollution de l'air intérieur faiblement chargé en polluants. Nous avons choisi de travailler avec trois molécules modèles représentatives de familles chimiques différentes: un hydrocarbure saturé (méthane), un hydrocarbure insaturé (propène) et un hydrocarbure aromatique (toluène).

L'air pollué avec 500 ou 1000 ppm de ces COV a été traité dans trois réacteurs différents. Le premier est un réacteur catalytique utilisant des catalyseurs à base de palladium, manganèse, cuivre, et cobalt supportés sur des billes d'alumine. Le second est un réacteur à décharge à barrière diélectrique impulsioneuse de type fil-cylindre. Le troisième réacteur combine le plasma et les catalyseurs selon deux configurations: le catalyseur dans la décharge plasma et le catalyseur en post-décharge plasma. Les paramètres d'étude ont été la température du gaz, l'énergie injectée dans le milieu, la concentration des COV, la taille du support, le type et la teneur en métal, et la vitesse volumique horaire.

Dans la première partie de cette thèse, l'oxydation catalytique du méthane, du propène, et du toluène dans l'air a été réalisée sur différents catalyseurs. Nous avons commencé par l'étude de l'influence de la teneur du métal, de la taille des billes d'alumine, et de la concentration initiale des COV sur l'activité des solides préparés. Ainsi, des catalyseurs à base de Pd, Mn Cu, et Co supportés sur billes d'alumine ont été préparés par la méthode d'imprégnation. Les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs Pd/Al₂O₃ ont montré que les diamètres moyens des supports d'alumine mesurés sont en accord avec les données du fournisseur (écart < 6%). Par contre, les teneurs massiques en Pd dosées par spectroscopie d'émission optique à couplage plasma inductif présentent une différence significative par rapports aux valeurs théoriques utilisées pour la préparation des catalyseurs (écart d'environ 28%). Après incorporation du métal, la surface spécifique et le volume poreux diminuent certainement à cause de l'obstruction ou l'occupation d'une partie du volume des pores par les espèces de palladium. La phase active de Pd détectée par DRX, nous a permis d'identifier la présence des particules de palladium sous forme PdO et de Pd°. Pour les catalyseurs à base de métaux de transition Mn, Cu, et Co seuls les pics de γ -Al₂O₃ et de la phase β -MnO₂ ont été détectés par DRX. Les résultats des tests en DRIFTS du CO adsorbé montrent l'existence d'espèces supportées dans différents degrés d'oxydation.

Le support d'alumine présente une activité élevée pour l'oxydation du propène et du toluène (conversion > 30% à 400°C) avec toutefois une augmentation de la formation de sous-produits de la réaction, notamment le CO. Une meilleure activité est mesurée pour les supports de diamètre 1.8 mm comparée à celle pour 1.0 mm. Par contre, aucune activité catalytique n'a été mesurée pour l'oxydation du méthane sur le même support.

Les expériences avec les catalyseurs à base de palladium, manganèse, cuivre, ou cobalt supportés sur alumine γ -Al₂O₃ ont clairement montré l'effet promoteur de la présence de métal sur l'oxydation totale du méthane, du propène et du toluène. En comparant les valeurs de T₅₀ (température pour 50% de conversion) des différents catalyseurs dans l'oxydation totale des COV, il est clair que l'imprégnation favorise la performance catalytique du support Al₂O₃ mésoporeux. En effet, la réaction est déplacée vers des températures plus basses. Une fois testés dans l'oxydation du méthane, propène, et toluène, les catalyseurs imprégnés de palladium ont montré la meilleure activité catalytique pour une teneur massique en Pd de 1.0% comparée à celle obtenue avec 0.5%. La présence du métal noble a assuré une sélectivité totale pour le CO₂. L'efficacité du catalyseur Pd/Al₂O₃ vis-à-vis de l'oxydation des COV dépend de leur nature et suit l'ordre suivant: C₃H₆ > C₇H₈ > CH₄.

Pour les échantillons à base de métaux de transition (Mn, Cu, et Co), l'augmentation de la teneur en métal de 5 à 10% fait augmenter sensiblement l'activité des catalyseurs Cu/Al₂O₃ et Co/Al₂O₃ vis-à-vis de la conversion du toluène mais fait diminuer celle de Mn/Al₂O₃. Pour une teneur massique de métal de 5%, le catalyseur à base de Mn présente une meilleure activité comparée à celle mesurée pour Cu et Co. Sur ces catalyseurs, l'oxydation totale du toluène a lieu à une température plus élevée que celle obtenue avec le catalyseur Pd/Al₂O₃ avec une sélectivité en CO₂ de 100%. À plus basse température, la sélectivité en CO est dans tous les cas inférieure à 3%. A basse température (< 200°C), l'adsorption puis la désorption du toluène de la surface des trois catalyseurs est observée avec une intensité beaucoup plus importante que dans le cas de l'alumine seule.

Les expériences avec la décharge impulsionnelle à la pression atmosphérique dans la configuration DBD fil-cylindre ont permis d'évaluer la dégradation des trois COV étudiés et la formation des sous-produits de réaction. A la température ambiante, des taux d'élimination élevés ont été obtenus pour le propène et le toluène (supérieur à 50% à 148 J/L) alors que la dégradation du méthane est très faible même aux énergies spécifiques les plus élevées (~ 3% à 456 J/L). La dégradation des COV est largement favorisée par l'augmentation de la température du gaz. Ainsi la conversion totale du propène est atteinte à 200°C et 55 J/L, celle du toluène à 250°C et 117 J/L. Le méthane est beaucoup plus difficile à convertir dans la décharge plasma: conversion maximale de 65% obtenue à 400°C et 148 J/L. Il est à noter que dans nos conditions expérimentales où la température du mélange gazeux n'excédait pas 450°C, l'oxydation thermique de ces hydrocarbures n'a pas été observée.

Nous avons montré que la principale voie d'élimination des COV est leur oxydation partielle avec les radicaux oxygène et hydroxyles (OH) produits dans la décharge. Les produits majoritaires issus de cette oxydation sont le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de

carbone (CO_2). Bien que la sélectivité en CO_2 augmente avec la densité d'énergie, le plasma reste plus sélectif en CO qu'en CO_2 à la température ambiante. Le bilan de carbone est bouclé à environ 90-95% selon le cas étudiés. D'autres composés intermédiaires stables sont également formés et constituent un des problèmes majeurs posés par les procédés de dépollution par plasmas non-thermiques. Certains de ces composés ou sous-produits comme l'ozone (O_3), l'acide nitrique (HNO_3), le méthyle nitrate (CH_3NO_3) sont communs aux trois COV et d'autres sont spécifiques à chacun d'entre eux. Ainsi, l'oxydation du propène et du toluène conduit à la formation du formaldéhyde (HCHO), de l'acide formique (HCOOH), et du méthanol (CH_3OH) alors que pour l'oxydation du méthane, on observe les oxydes d'azote (NO , NO_2) et le protoxyde d'azote (N_2O). La formation et la destruction de ces sous-produits dépend à la fois de l'énergie spécifique et de la température du gaz. Il faut cependant noter que l'oxydation du toluène par le plasma a conduit à un dépôt brunâtre sur les parois du réacteur qui pourrait déceler la présence de composés hydrocarbonés "lourds" comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Malgré les divers avantages de l'utilisation des plasmas non-thermiques dans l'oxydation des COV, comme son efficacité à basse température et sa réactivité chimique, celle-ci est limitée à cause de la formation de nouveaux polluants comme l'ozone, les NO_x ou le formaldéhyde, et l'acide formique. Les catalyseurs d'oxydation ont eux aussi des inconvénients dus à leur température d'activation et leur coût de fabrication élevés. C'est tout naturellement que nous avons étudié le couplage des deux technologies pour savoir s'il pourrait y avoir un effet de synergie entre le plasma et le catalyseur pour l'oxydation des COV. Cet effet de synergie se traduirait par l'amélioration la conversion des polluants, la diminution de la température de light-off des catalyseurs, et la réduction sinon l'élimination complète des sous-produits indésirables. Le couplage plasma-catalyseur est réalisé selon les configurations IPC (*In-plasma Catalysis*) et PPC (*Post-Plasma Catalysis*).

Les résultats obtenus avec tous les catalyseurs étudiés (Pd, Mn, Cu, et Co sur Al_2O_3) ont montré une diminution de la température de light-off de ces derniers pour l'oxydation des du méthane, du propène, et du toluène lorsqu'ils sont combinés au plasma quel que soit la configuration. La réduction de la T_{50} est toutefois plus importante quand le catalyseur est placé dans la décharge. Ainsi, pour le catalyseur Pd/ Al_2O_3 dans la configuration IPC, la réduction de la T_{50} est de 35, 160, et 110°C pour le CH_4 , C_3H_6 , et C_7H_8 , respectivement alors qu'elle n'est que de 26, 155, et 90 pour la configuration PPC. Pour les catalyseurs Mn/ Al_2O_3 , Co/ Al_2O_3 , et Cu/ Al_2O_3 la réduction de la T_{50} est encore plus élevée, de l'ordre de 200°C .

Le couplage de la décharge plasma avec les catalyseurs Pd/ Al_2O_3 améliore significativement les taux de conversion des COV ainsi que les sélectivités en CO_2 . Ces deux grandeurs sont dépendantes de la température et de l'énergie injectée dans le milieu. Ainsi, ces études ont montré que l'efficacité de conversion du méthane, du toluène, et du propène est légèrement améliorée quand le catalyseur est positionné dans la décharge plasma (IPC). La

plus grande différence de conversion entre les configurations IPC et PPC est obtenue dans le cas du toluène (20%).

A la température ambiante, les produits de l'oxydation de C_3H_6 et de C_7H_8 sont en plus de CO et CO_2 , le formaldéhyde et l'acide formique. À partir d'une certaine température (50°C pour le propène, et 150°C pour le toluène) ces produits sont efficacement oxydés en CO_2 sur le catalyseur Pd/ Al_2O_3 . Pour le propène et le toluène, nous mesurons une sélectivité en CO_2 plus élevée quand le catalyseur Pd/ Al_2O_3 est placé dans la décharge plasma montrant ainsi l'implication des espèces actives à courte de vie dans l'oxydation sur le catalyseur de CO, du formaldéhyde, et de l'acide formique. L'ozone produit efficacement par la décharge plasma participe à ces réactions d'oxydation soit directement soit par l'intermédiaire de l'oxygène atomique issu de sa décomposition sur les sites catalytique.

Ces études ont montré des phénomènes de désorption importants se produisant sous l'effet du plasma sur les supports de Al_2O_3 et sur les catalyseurs Pd, Mn, Cu, Co supportés sur Al_2O_3 , notamment pour le toluène à basse température (< 100°C). La désorption du toluène de la surface des catalyseurs est bien plus élevée quand ces derniers sont placés dans le plasma (IPC) que quand ils sont positionnés après le plasma (PPC). Dans tous les cas, l'intensité de la désorption du toluène de la surface du catalyseur croît fortement avec l'énergie déposée montrant ainsi que le plasma pouvait assister la désorption du polluant tout en assurant sa dégradation en phase homogène.

L'effet de synergie entre le plasma et les catalyseurs au palladium supporté sur alumine pour la conversion du méthane, du propène et du toluène est observé dès lors que le plasma est généré directement au sein du réacteur catalytique (IPC). Cet effet de synergie est beaucoup plus prononcé dans le cas du toluène que dans le cas du méthane ou propène.

Les mécanismes responsables de cette synergie sont difficiles à interpréter puisque la présence du catalyseur influe directement sur la décharge et les interactions plasma-surface induisent des modifications à la fois au plasma lui-même et au catalyseur. Des études complémentaires doivent donc être menées pour comprendre les interactions entre les espèces réactives et les matériaux mis en jeu. L'optimisation de ces interactions permettra d'améliorer le procédé plasma-catalyseur pour le traitement des effluents gazeux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] ADEME :<http://multimedia.ademe.fr/catalogues/chiffres-cles-climat-air-energie-2013/appli.html>, Consulté le 28 Avril 2014.
- [2] P. Wolkoff, C. K. Wilkins, P. A. Clausen, G. D. Nielsen, "*Organic compounds in office environments – sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry*", *Indoor Air*, 16 (1), 7–19, 2006.
- [3] L. Ernstgard, A. Lof, G. Wieslander, D. Norback, G. Johanson, "*Acute effects of some volatile organic compounds emitted from water-based paints*", *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 49, 880–889, 2007.
- [4] P. Irigaray, J. A. Newby, R. Clapp, L. Hardell, V. Howard, L. Montagnier, S. Epstein, D. Belpomme, "*Lifestyle-related factors and environmental agents causing cancer: an overview*", *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 61, 640–658, 2007.
- [5] R. W. Clapp, G. K. Howe, M. M. Jacobs, "*Environmental and occupational causes of cancer: a call to act on what we know*", *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 61 (10), 631–639, 2007.
- [6] "*Ground-level ozone in the 21st century: future trends, impacts and policy implications*", report 17/08 The Royal Society of UK, ISBN: 978-0-85403-713-1, 10/2008.
- [7] F. M. Bowman, J. H. Seinfeld, "*Ozone productivity of atmospheric organics*", *Journal of Geophysical Research*, 99 (D3), 5309–5324, 1994.
- [8] S. Sillman, "*The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments*", *Atmospheric Environment*, 33, 1821–1845, 1999.
- [9] A. Ito, S. Sillman, J. E. Penner, "*Effects of additional non-methane volatile organic compounds, organic nitrates, and direct emissions of oxygenated organic species on global troposphere chemistry*", *Journal of Geophysical Research*, 112 (D6), D06309, 2007.
- [10] M. Lippmann, "*Health effects of troposphere ozone*", *Environmental Science & Technology*, 25, 1954–1962, 1991.
- [11] B. D. Ostro, "*Examining acute health outcomes due to ozone exposure and their subsequent relationship to chronic disease outcomes*", *Environmental Health Perspectives*, 101, 213–216, 1993.

- [12] <http://www.statistiques.developpementdurable.gouv.fr/lessentiel/ar/199/1080/emissions-gaz-effet-serre-france.html>.
- [13] ADEME, *"La réduction des émissions de composés organiques volatils dans l'industrie, Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie"*, ISBN 2-908035-21-9, 1995.
- [14] V. I. Parvulescu, M. Magureanu, P. Lukes, *"Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids"*, WILEY-VCH Verlag GmbH, ISBN: 978-3-527-33006-5, 2012.
- [15] K. B. Schnelle, C. A. Brown, *"Air pollution control technology handbook"*, CRC PRESS, ISBN 0-8493-9588-7, 2001.
- [16] S. Seimanides, M. Stoukides, *"Catalytic oxidation of methane on polycrystalline palladium Supported on stabilized zirconia"*, Journal of Catalysis 98, 540-549, 1986.
- [17] G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, *"Methane combustion on Mg-doped LaCrO₃ perovskite catalysts"*, Applied Catalysis B: Environmental, 8, 229-244, 1996.
- [18] A. Aranzabal, J. L. Ayastuy-Arizti, J. A. González-Marcos, J. R. González-Velasco, *"The reaction pathway and kinetic mechanism of the catalytic oxidation of gaseous lean TCE on Pd/alumina catalysts"*, Journal of Catalysis 214, 130-135, 2003.
- [19] G. Groppi, *"Combustion of CH₄ over a PdO/ZrO₂ catalyst: an example of kinetic study under severe conditions"*, Catalysis Today, 77, 335-346, 2003.
- [20] T. K Tseng, H Chu, T. H. Ko, L. K. Chaung, *"The kinetic of the catalytic decomposition of methyl isobutyl ketone over a Pt/Al₂O₃ catalyst"*, Chemosphere, 61, 469-477, 2005.
- [21] G. Veser, M. Ziauddin, L. D. Schmidt, *"Ignition in alkane oxidation on noble-metal catalysts"*, Catalysis Today, 47, 219-228, 1999.
- [22] C. Zhang, H. He, K. Tanaka, *"Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO₂ catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature"*, Applied Catalysis B: Environmental, 65, 37-43, 2006.
- [23] B. M. Penetrante, S. E. Schultheis, *"Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control"*, Part B: Electron Beam and Electrical Discharge Processing, Series G: Ecological Sciences 34 Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN-13: 978-3-642-78478-1, 1993.
- [24] A. Goldman, J. Amouroux, *"Plasma chemistry, Electrical breakdown and discharges in gases"*, NATO ASI series B89-B, 1989.
- [25] K. Hassouni, F. Massines, J. M. Pouvesle, *"Plasma hors-équilibre a des pressions atmosphériques"*, Plasma froids : Génération, caractérisation, et technologies, Publications de l'Université de St Etienne, 2004.

- [26] H. E. Wagner, R. Brandenburg, K.V Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, J. F Behnke, *"The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment"*, Vacuum, 71, 417–436, 2003i.
- [27] A. Fridman, *"Plasma Chemistry"*, Cambridge University Press, ISBN-13 978-0-511-39703-5, 2008.
- [28] J. R. Roth, *"Industrial plasma engineering"*, Volume 1: Principles, Institute of physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1995.
- [29] L. B. Loeb, J. M. Meek, *"The mechanism of spark discharge in air at atmospheric pressure"*, Journal of Applied Physics, 11, 438-447, 1940.
- [30] Y. P. Raizer, *"Gas Discharge Physics"*, Springer-Verlag, 1991.
- [31] A. Fridman, A. Chirokov, A. Gutsol, *"Non-thermal atmospheric pressure discharges"*, Journal of Physics D: Applied Physics, 38(2): DOI: 10.1088/0022-3727/38/2/R01, 2005.
- [32] H. H. Kim, *"Non-thermal plasma processing for air-pollution control: A historical review, current issues and future prospects"*, Plasma Processes and Polymers, 1, 91-110, 2004.
- [33] J. J. Lowke, R. Morrow, *"Theoretical analysis of removal of oxides of sulphur and nitrogen in pulsed operation in electrostatic precipitators"*, IEEE Transactions on Plasma Science, 23, 661-671, 1995.
- [34] B. M. Penetrante, J. N. Bardsley, M. C. Hsiao, *"Kinetic analysis of non-thermal plasmas for pollution control"*, Japanese Journal of Physics, 36, part 1, No 7B, 5007-5017, 1997.
- [35] M. Goldman, A. Goldman, *"Nature des espèces réactives formées par des décharges électriques dans les gaz à haute pression"*, High Temperature Chemical Processes, 2, 215-220, 1993.
- [36] J. O. Chae, *"Non-thermal plasma for diesel exhaust treatment"*, Journal of Electrostatics, 57, 251–262, 2003.
- [37] B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, *"Environnement applications of low-temperature plasmas"*, Pure and Applied Chemistry, 71, 1829-1836, 1999.
- [38] W. C. Neely, E. I. Newhouse, S. Pathirana, S. D. Worley, *"An AM1 SCF study of the of formaldehyde with atomic O"* Chemical Physics Letters, 155, 381-384, 1989.
- [39] M. B. Chang, C. C. Chang, *"Destruction and removal of toluene and methyl-ethyl-ketone from gas streams with silent discharge plasma"*, AIChE Journal 43, 1325-1330, 1997.
- [40] M. B. Chang, C. C. Lee, *Destruction of formaldehyde with dielectric barrier discharge plasmas*, Environmental Science & Technology, 29, 181-186, 1995.

- [41] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, B.T. Merritt, G. E. Vogtlin, P. H. Wallman, A. Kuthi, C.P. Burkhart, J. R. Bayless, "*Electron beam and pulsed corona processing of CCl₄ in atmospheric pressure gas streams*", Physics Letters A, 209, 69-77, 1995.
- [42] P. Glarborg, D. Kubel, P. G. Kristensen, J.Hansen, K. Dam-Johansen, "*Interactions of CO, NO_x and H₂O under post flame conditions*", Combustion Science and Technology, 110-111, 461-485, 1995.
- [43] J. L. Emdee, K. Brezinsky, I. Glassman, "*A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K*", The Journal of Physical Chemistry, 96, 2151-2161, 1992.
- [44] K. H. Becker, "*Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure*", Taylor & Francis, 2005.
- [45] U. Kogelschatz, "*Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics and industrial applications*", Plasma chemistry and plasma processing, 23, 1-46, 2003.
- [46] P. Hunter, S. T. Oyama, "*Control of volatile organic compound emissions: conventional and emerging technologies*", John Wiley & Sons (New York), 2000.
- [47] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, A. Kuthi, C. P. Burkhart, J. R. Bayless, "*Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing*", Plasma Sources Science and Technology, 6, 251-259, 1997.
- [48] J. S. Chang, H. Kohno, W. He, A. A. Berezin, P. C. Looy, K. Iijima, S. Honda, Y. Matsumoto, A. Shibuya, "*Dissociation of methane by atmospheric glow discharges in a capillary tube plasma reactor*", Proceedings of the IVth International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone IV), 171-176, 1993.
- [49] G. B. Zhao, S. V. B Garikipati, X. Hu, M. D. Argyle, M. Radosz, "*Effect of oxygen on non-thermal plasma reactions of nitrogen oxides in nitrogen*", AIChE Journal, 51, 1800-1812, 2005.
- [50] A. M. Harling, J. C. Whitehead, K. Zhang, "*NO_x formation in the plasma treatment of halomethanes*", The Journal of Physical Chemistry A, 109, 11255-11260, 2005.
- [51] B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt, W. J. Pitz et G. E. Vogtlin, "*Plasma-assisted catalytic reduction of NO_x*", SAE Technical Paper, 982508, 1998.
- [52] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, C.Z. Wan, "*Plasma-assisted heterogeneous catalysis for NO_x reduction in lean-burn engine exhaust*", Processing of the Diesel Engine Emissions Reduction Workshop, San Diego, 1997.
- [53] A. Khacef, J. M. Cormier, J. M. Pouvesle, "*NO_x remediation in oxygen-rich exhaust gas using atmospheric pressure non-thermal plasma generated by a pulsed nanosecond*

- dielectric barrier discharge*", Journal of Physics D: Applied Physics, 35, 1491-1498, 2002.
- [54] J. W. Hoard, T. J. Wallington, J. C. Ball, M. D. Hurley, K. Wodzisz, M. L. Balmer, "*Role of methyl nitrate in plasma exhaust treatment*", Environmental science & technology, 33, 3427-343, 1999.
- [55] J. Van Durme, J. Dewulf, C. Leys, H. Van Langenhove, "*Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: a review*", Applied Catalysis B: Environmental, 78, 324-333, 2007.
- [56] U. Roland, F. Holzer, F. D. Kopinke, "*Improved oxidation of air pollutants in a non-thermal plasma*", Catalysis Today, 3, 315-323, 2002.
- [57] J. Van Durme, J. Dewulf, K. Demeestere, C. Leys, H. Van Langenhove, "*Post-plasma catalytic technology for the removal of toluene from indoor air: Effect of humidity*", Applied Catalysis B: Environmental, 87, 78-83, 2009.
- [58] H. H. Kim, A. Ogata, S. Futamura, "*Oxygen partial pressure-dependent behavior of various catalysts for the total oxidation of VOCs using cycled system of adsorption and oxygen plasma*", Applied Catalysis B: Environmental, 79, 356-367, 2008.
- [59] H. H. Kim, Y. H. Lee, A. Ogata et S. Futamura, "*Plasma-driven catalyst processing packed with photocatalyst for gas-phase benzene decomposition*", Catalysis Communications, 4, 347-351, 2003.
- [60] H. H. Kim, S. M. Oh, A. Ogata, et S. Futamura, "*Decomposition of gas-phase benzene using plasma-driven catalyst (PDC) reactor packed with Ag/TiO₂ catalyst*", Applied Catalysis B: Environmental, 56, 213-220, 2005.
- [61] S. Delagrangé, L. Pinard, J. M. Tatibouet, "*Combination of a non-thermal plasma and a catalyst for toluene removal from air: Manganese based oxide catalysts*", Applied Catalysis B: Environmental 68, 92-98, 2006.
- [62] A. M. Harling, V. Demidyuk, S. J. Fischer, J. C. Whitehead, "*Plasma-catalysis destruction of aromatics for environmental clean-up: effect of temperature and configuration*", Applied Catalysis B: Environmental, 82, 180-189, 2008.
- [63] A. Ogata, H. Einaga, H. Kabashima, S. Futamura, S. Kushiya, H. H. Kim, "*Effective combination of nonthermal plasma and catalysts for decomposition of benzene in air*", Applied Catalysis B: Environmental, 46, 87-95, 2003.
- [64] M. Magureanu, N. B. Mandache, J. Hu, R. Richards, M. Florea, V. I. Parvulescu, "*Plasma-assisted catalysis total oxidation of trichloroethylene over gold nano-particles embedded in SBA-15 catalysts*", Applied Catalysis B: Environmental, 76, 275-281, 2007.

- [65] A. M. Harling, H. H. Kim, S. Futamura, J. C. Whitehead, "*Temperature dependence of plasma-catalysis using a non-thermal, atmospheric pressure packed bed; the destruction of benzene and toluene*", The Journal of Physical Chemistry C, 111, 5090–5095, 2007.
- [66] C. L. Chang, H. Bai, S. J. Lu, "*Destruction of styrene in an air stream by packed dielectric barrier discharge reactors*", Plasma Chemistry and Plasma Processing, 25, 641–656, 2005.
- [67] T. Blackbeard, V. Demidyuk, S.L. Hill, J. C. Whitehead, "*The effect of temperature on the plasma-catalytic destruction of propane and propene: a comparison with thermal catalysis*", Plasma Chemistry and Plasma Processing, 29, 411–419, 2009.
- [68] J. C. Whitehead, "*Plasma catalysis: a solution for environmental problems*", Pure and Applied Chemistry, 82, 1329–1336, 2010.
- [69] X. Fan, T. L. Zhu, M. Y. Wang, X. M. Li, "*Removal of low-concentration BTX in air using a combined plasma catalysis system*", Chemosphere, 75, 1301–1306, 2009.
- [70] F. Holzer, U. Rolland, F. D Kopincke, "*Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds: Part 1. Accessibility of the intra-particle volume*", Applied Catalysis B: Environmental, 38, 163–181, 2002.
- [71] B. Miranda, E. Diaz, S. Ordonez, A. Vega, F. V. Diez, "*Oxidation of trichloroethene over metal oxide catalysts: kinetic studies and correlation with adsorption properties*", Chemosphere, 66, 1706–1715, 2007.
- [72] H. Oguz, S. Koch; W. Weisweiler, "*Comparison of mechanistic models for the catalytic oxidation of trichloroethylene over Cr/Al₂O₃ and Al-Cr/porous glass catalysts*", Chemical Engineering and Technology, 23, 395–400, 2000.
- [73] A. Ogata, H. H. Kim, S. Futamura, S. Kushiya, K. Mizuno, "*Effects of catalysts and additives on fluorocarbon removal with surface discharge plasma*", Applied Catalysis B: Environmental, 53, 175–180, 2004.
- [74] P. Konova, M. Stoyanova, A. Naydenov, S. Christoskova, D. Mehandjiev, "*Catalytic oxidation of VOCs and CO by ozone over alumina supported cobalt oxide*", Applied Catalysis A: General, 298, 109–114, 2006.
- [75] H. H. Kim, A. Ogata, S. Futamura, "*Effect of different catalysts on the decomposition of VOCs using flow-type plasma-driven catalysis*", IEEE Transactions on Plasma Sciences 34, 984–995, 2006.
- [76] J. S. Chang, P. A. Lawless, T. Yamamoto, "*Corona discharge processes*", IEEE Transactions on Plasma Sciences, 19, 1102–1166, 1991.

- [77] T. Yamamoto, P. A. Lawless, M. K. Owen, D. S. Ensor, C. Boss, "*Decomposition of Volatile Organic Compounds by a Packed-Bed Reactor and a Pulsed-Corona Plasma Reactor*", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, NATO ASI Series, Springer, Berlin 34, B 223–237, 1993.
- [78] T. Yamamoto, "*VOC decomposition by non-thermal plasma processing-a new approach*", Journal of Electrostatics, 42, 227-238, 1997.
- [79] M. A. Malik, Y. Minamitani, K. H. Schoenbach, "*Comparison of catalytic activity of aluminum oxide and silica gel for decomposition of volatile organic compounds (VOCs) in a plasma catalytic reactor*", IEEE Transactions on Plasma Science 33, 50-56, 2005.
- [80] Y. H. Song, S. J. Kim, K. I Choi, T. Yamamoyo, "*Effects of adsorption and temperature on a non-thermal plasma process for removing VOCs*", Journal of Electrostatics, 55, 189-201, 2002.
- [81] V. Demidiouk, J. O. Chae, "*Decomposition of volatile organic compounds in plasma-catalytic system*", IEEE Transactions on Plasma Science, 33, 157-161, 2005.
- [82] K. P Francke, H. Miessner, R. Rudolph, "*Cleaning of Air Streams from Organic Pollutants by Plasma–Catalytic Oxidation*", Plasma Chemistry and Plasma Processing, 20, 393-403, 2000.
- [83] N. Merican-Bourder, "*Recherche d'optimisation énergétique d'un réacteur plasma froid de traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils à pression atmosphérique*", Thèse de doctorat, Université Paris Sud SUPELEC, 2012.
- [84] C. Ayrault, J. Barrault, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S; Pasquiers, A. Rousseau, J. M tatibouet, "*Oxidation of 2-heptanone in air by a DBD-type plasma generated within a honeycomb monolith supported Pt-based catalyst*", Catalysis Today 89, 75-81, 2004.
- [85] C. Ayrault, "*Oxydation catalytique de composés organiques volatils (COV) par un procédé associant un plasma froid et un catalyseur*", Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2004.
- [86] S. Futamura, H. Einaga, H. Kabashima, L. Y. Hwan, "*Synergistic effect of silent discharge plasma and catalysts on benzene decomposition*", Catalysis Today, 89, 89–95, 2004.
- [87] M. Redolfi, "*Étude de l'oxydation de différents types d'hydrocarbures par des procédés utilisant des techniques de décharges électriques non-thermiques a pression atmosphérique: application a la problématique du démarrage à froid*", Thèse de Doctorale, Université Paris XIII, 2007.
- [88] A. Leray, A. Guy, M. Makarov, K. Lombaert, J. M. Cormier, A. Khacef, "*Plasma-Assisted Diesel Oxidation Catalyst on Bench Scale: Focus on Light-off Temperature and NOx Behavior*", Topics in Catalysis 56, 222-226, 2013.

- [89] A. Khacef, P. Da Costa, G. Djéga-Mariadassou, "*Plasma assisted catalyst for NOx remediation from lean gas exhaust*", Journal of Engineering and Technology Research 1, 112-122, 2013.
- [90] J. M. Kirkpatrick, E. Odic, J. P. Leininger, G. Blanchard, S. Rousseau, X. Glipa, "*Plasma assisted heterogeneous catalytic oxidation of carbon monoxide and unburned hydrocarbons: Laboratory-scale investigations*", Applied Catalysis B: Environmental 106, 160–166, 2011.
- [91] F. Baudin, "*Catalyse de NOx assistée par plasma non thermique*", Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2004.
- [92] J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove, "*Efficient toluene abatement in indoor air by a plasma catalytic hybrid system*", Applied Catalysis B: Environmental, 74, 161–169, 2007.
- [93] A. Ogata, K. Saito, H. H. Kim, M. Sugawara, H. Aritani, H. Einaga, "*Performance of an ozone decomposition catalyst in hybrid plasma reactors for volatile organic compound removal*", Plasma Chemistry and Plasma Processing, 30, 33–42, 2010.
- [94] U. Roland, F. Holzer, F. D. Kopinke, "*Combination of non- thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds Part 2. Ozone decomposition and deactivation of γ -Al₂O₃*", Applied Catalysis B: Environmental, 58, 217–226, 2005.
- [95] P. Gélin, M. Primet, "*Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review*", Applied Catalysis B: Environmental 39, 1-37, 2002.
- [96] W. B. Li, J. X. Wang, H. Gong, "*Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts*", Catalysis Today 148, 81-87, 2009.
- [97] M. L. Toebes, J. A. van Dillen, K. P. de Jong, "*Synthesis of supported palladium catalysts*", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 173, 75–98, 2001.
- [98] R. Marques, S. Capela, S. Da Costa, F. Delacroix, G. Djéga-Mariadassou, P. Da Costa, "*Methane oxidation by NO and O₂ from reverse spillover on alumina supported palladium catalysts*", Catalysis Communications 9, 1704-1708, 2008.
- [99] M. Baldi, E. Finocchio, G. Busca, "*Catalytic combustion of C₃ hydrocarbons and oxygenates over Mn₃O₄*", Applied Catalysis B: Environmental 16, 43–51, 1998.
- [100] M. Baldi, V.S. Escribano, J.M.G. Amores, F. Milella, G. Busca, "*Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene*", Applied Catalysis B: Environmental 17, L175–L182, 1998.

- [101] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. V. Kios, "*Valuation of γ -MnO₂ as a VOC removal catalyst: Comparison with a noble metal catalyst*", Journal of Catalysis 178, 214–225, 1998.
- [102] E. Rezaei, J. Soltan, N. Chen, "*Catalytic oxidation of toluene by ozone over alumina supported manganese oxides: Effect of catalyst loading*", Applied Catalysis B: Environmental, 136-137, 239-247, 2013.
- [103] G. S. Pozan Soyulu, Z. Ozcelik, I. Boz, "*Total oxidation of toluene over metal oxides supported on a natural clinoptilolite-type zeolite*", Chemical Engineering Journal, 162, 380–387, 2010.
- [104] H. J. Kim, S. W. Choi, H. I. Inyang, "*Catalytic oxidation of toluene in contaminant emission control systems using Mn-Ce/ γ -Al₂O₃*", Environmental Technology, 29, 559-569, 2008.
- [105] A. H. Reidies, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A16, 5th ed., B. Elvers., S. Hawkings, G. Schulz, Eds, VCH New York, 123–129, 1986.
- [106] H. L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J. F. Lamonier, A. Aboukais, "*Catalytic activity of copper and palladium based catalysts for toluene total oxidation*", Catalysis Today 119, 317–320, 2007.
- [107] S. M. Saqer, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, "*Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on alumina*", Applied Catalysis B: Environmental 103, 275–286, 2011.
- [108] S. C. Kim, "*The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide*", Journal of Hazardous Materials, B91, 285–299, 2002.
- [109] S. Jiang, S. Song, "*Enhancing the performance of Co₃O₄/CNTs for the catalytic combustion of toluene by tuning the surface structures of CBTs*", Applied Catalysis B: Environmental, 140-141, 2013.
- [110] F. Wyrwalski, J. F. Lamonier, S. Siffert, L. Gengembre, A. Aboukais, "*Modified Co₃O₄/ZrO₂ catalysts for VOC emissions abatement*", Catalysis Today 119, 323-337, 2007.
- [111] U. Zavyalova, P. Scholz, B. Ondruschka, "*Influence of cobalt precursor and fuels on the performance of combustion synthesized Co₃O₄/Al₂O₃ catalysts for total oxidation of methane*", Applied Catalysis A: General, 323, 226–233, 2007.
- [112] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, "*Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*", Pure & Applied Chemistry, 57, 603-619, 1985.

- [113] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, "*Adsorption of gases in multimolecular layers*", Journal of the American Chemical Society, 60, 309-319, 1938.
- [114] S. Navaladian, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, R. P. Viswanath, "*A rapid synthesis of oriented palladium nanoparticles by UV irradiation*", Nanoscale Research Letters, 4181–4186, 2009.
- [115] A. O. Rusu, E. Dumitriu, "*Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation*", Environmental Engineering and Management Journal, 2, 273-302, 2003.
- [116] A. O'Malley, B. K. Hodnett, "*The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation*", Catalysis Today, 54, 31-38, 1999.
- [117] Handbook of Chemistry and Physics, 79th edition, Ed D. R. Lide, CRC Press LLC, 1998-1999.
- [118] S. Bernard, M. Ousmane, L. Retailleau, A. Boreave, P. Vernoux, A. Giroir-Fendler, "*Catalytic removal of propene and toluene in air over noble metal catalyst*", Canadian Journal of Civil Engineering, 36, 1935–1945, 2009.
- [119] B. C. Lippens, J. H. de Boer, "*Study of phase transformations during calcinations of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction*", Crystallography Journals, 17, 1312-1321, 1964.
- [120] A. Baylet, P. Marécot, D. Duprez, P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, "*In situ Raman and in situ XRD analysis of PdO reduction and Pd⁰ oxidation supported on γ -Al₂O₃ catalyst under different atmospheres*", Physical Chemistry Chemical Physics 13, 4607–4613, 2011.
- [121] K Otto, L. P Haack , J.E. deVries, "*Identification of two types of oxidized palladium on γ -alumina by X-ray photoelectron spectroscopy*", Applied Catalysis B: Environmental 1, 1-12, 1992.
- [122] Z. Li, G. Xua, G. B. Hoflund, "*In situ IR studies on the mechanism of methane oxidation over Pd/Al₂O₃ and Pd/Co₃O₄ catalysts*", Fuel Processing Technology 84, 1–11, 2003.
- [123] K. Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, "*Structure and Reactivity of PdO_x/ZrO₂ Catalysts for Methane Oxidation at Low Temperature*", Journal of Catalysis, 179, 431–442, 1998.
- [124] A. K. Datye, J. Bravo, T. R. Nelson, P. Atanasova, M. Lyubovsky, L. Pfefferle, "*Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd $\leftrightarrow$ PdO transformation on alumina supports*", Applied Catalysis A: General 198, 179–196, 2000.
- [125] B. Li, H. Li., W. Z. Weng, Q. Zhang, C. J. Huang, H. L. Wan, "*Synthesis gas production from partial oxidation of methane over highly dispersed Pd/SiO₂ catalyst*", Fuel, 103, 1032–1038, 2013.

- [126] K. P. de Jong, "Deposition precipitation onto pre-shaped carrier bodies. Possibilities and limitations", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 63, 19-36, 1991.
- [127] J. L. G. Fierro, *Metal oxides: Chemistry and Applications*, CRC Taylor & Francis, 2006.
- [128] A. Bialas, P. Niebrzydowska, B. Dudek, Z. Piwowska, L. Chmielarz, M. Michalik, M. Kozak, P. Kustrowski, "Coprecipitated Co–Al and Cu–Al oxide catalysts for toluene total oxidation", *Catalysis Today* 176, 413– 416, 2011.
- [129] M. Skotak , Z. Karpinski, W. Juszczyk, J. Pielaszek, L. Kepinski, D. V. Kazachkin, V. I. Kovalchuk, J. L. d'Itri, "Characterization and catalytic activity of differently pretreated Pd/Al₂O₃ catalysts: the role of acid sites and of palladium–alumina interactions", *Journal of Catalysis* 227, 11–25, 2014.
- [130] R. Marques, S. Da Costa, P. Da Costa, "Plasma-assisted catalytic oxidation of methane: On the influence of plasma energy deposition and feed composition", *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, 50-57, 2008.
- [131] A. S. Ivanova, E. M. Slavinskaya, R. V. Gulyaev, V. I. Zaikovskii, O. A. Stonkus, I.G. Danilova, L. M. Plyasova, I. A. Polukhina, A. I. Boronin, "Metal–support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental* 97, 57–71, 2010.
- [132] J. Bassil, A. Al Barazi, P. Da Costa, M. Boutros, "Catalytic combustion of methane over mesoporous silica supported palladium", *Catalysis Today* 176, 36–40, 2011.
- [133] M. Tortorelli, K. Chakarova, L. Lisi , K. Hadjiivano, "Disproportionation of associated Cu²⁺ sites in Cu-ZSM-5 to Cu⁺ and Cu³⁺ and FTIR detection of Cu³⁺(NO)_x(x= 1, 2) species", *Journal of Catalysis* 309, 376-385, 2014.
- [134] R. Kefirov, A. Penkova, K. Hadjiivanov, S. Dzwigaj, M. Che, "Stabilization of Cu⁺ ions in BEA zeolite: Study by FTIR spectroscopy of adsorbed CO and TPR", *Microporous and Mesoporous Materials* 116, 180–187, 2008.
- [135] H. Einaga, M. Harada, A. Ogata , "Relationship Between the Structure of Manganese Oxides on Alumina and Catalytic Activities for Benzene Oxidation with Ozone", *Catalysis Letters*, 129, 422-427, 2009.
- [136] C. H. Wang S. S. Lin, C. L. Chen, H. S. Weng, "Performance of the supported copper oxide catalysts for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons", *Chemosphere* 64, 503–509, 2006.
- [137] B. Solsona, T. E. Davies, T. Garcia, I. Vazquez, A. Dejoz, S. H. Taylor, "Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 176–184, 2008.

- [138] L. Chen, X. W. Zhanga, L. Huang, L. C. Lei, "*Partial oxidation of methane with air for methanol production in a post-plasma catalytic system*", Chemical Engineering and Processing 48, 1333-1340, 2009.
- [139] R. Dorai, M. J. Kushner, "*Effect of multiple pulses on the plasma chemistry during the remediation of NO_x using dielectric barrier discharges*", Journal of Physics D: Applied Physics, 34, 574-583, 2001.
- [140] J. Luche, O. Aubry, A. Khacef, J. M. Cormier, "*Syngas production from methane oxidation using a non-thermal plasma: Experiments and kinetic modeling*", Chemical Engineering Journal 149, 35-41, 2009.
- [141] B. Pietruszka, K. Anklam, M. Heintze, "*Plasma-assisted partial oxidation of methane to synthesis gas in a dielectric barrier discharge*", Applied Catalysis A: General 261, 19-24, 2004.
- [142] B. Pietruszka, M. Heintze, "*Methane conversion at low temperature: the combined application of catalysis and non-equilibrium plasma*", Catalysis Today 90, 151-158, 2004.
- [143] A. Baylet, P. Marécot, D. Duprez, X. Jeandel, K. Lombaert, J. M. Tatibouët, "*Synergetic effect of plasma/catalysis hybrid system for CH₄ removal*", Applied Catalysis B: Environmental 113-114, 31-36, 2012.
- [144] K. J. Pringle, J. C. Whitehead, J. J. Wilman, J. Wu, "*The chemistry of methane remediation by a non-thermal atmospheric pressure plasma*", Plasma Chemistry and processing, 24, 421-434, 2004.
- [145] S. L. Hill, H. H. Kim, S. Futamura, J. C. Whitehead, "*The destruction of atmospheric pressure propane and propene using a surface discharge plasma reactor*", The Journal of Physical Chemistry A, 112, 3953-3958, 2008.
- [146] I. Orlandini, U. Riedel, "*Oxidation of propene and the formation of methyl nitrate in non-thermal plasma discharges*", Catalysis Today, 89, 83-88, 2004.
- [147] J. Jarrige, "*Étude expérimentale des décharge électriques impulsionnelles nanoseconde à pression atmosphérique*", Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2008.
- [148] H. Huang, D. Ye, D. Y. C. Leung, F. Feng, X. Guan, "*By-products and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis*", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 336, 87-93, 2011.
- [149] H. Than Quoc An, T. Pham Huu, T. Le Van, J. M. Cormier, A. Khacef, "*Application of atmospheric non thermal plasma-catalysis hybrid system for air pollution control: Toluene removal*", Catalysis Today 176, 474-477, 2011.

- [150] Y. F. Guo, D. Q. Ye, K. F. Chen, J. C. He, "*Toluene removal by a DBD-type plasma combined with metal oxides catalysts supported by nickel foam*", *Catalysis Today* 126, 328–337, 2007.
- [151] C. L. Chang, T. S. Lin, "*Decomposition of Toluene and Acetone in Packed Dielectric Barrier Discharge Reactors*", *Plasma chemistry and plasma processing* 25, 227-243, 2005.
- [152] Z. Machala, E. Marode, M. Morova, P. Lukac, "*DC glow discharge in atmospheric Air as a Source for volatile organic compounds abatement*", *Plasma Processes and polymers* 2, 152-161, 2005.
- [153] Z. Ye, Y. Zhang, P. Li, L. Yang, R. Zhang, H. Hou, "*Feasibility of destruction of gaseous benzene with dielectric barrier discharge*", *Journal of Hazardous materials* 156, 356-364, 2008.
- [154] L. Parissi, "*Etude d'un procédé de traitement d'air chargé en composés organiques volatils par décharge moyenne fréquence avec barrière diélectrique: mécanismes mis en œuvre et recherche d'optimisation*". Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1999.
- [155] W. Mista, R. Kacprzyk, "*Decomposition of toluene using non-thermal plasma reactor at room temperature*", *Catalysis Today* 137, 345–349, 2008.
- [156] V. Demidyuk, J. C. Whitehead, "*Influence of temperature on gas-phase toluene decomposition in plasma-catalytic system*", *Plasma chemistry and plasma processing* 27, 85–94, 2007.
- [157] Y. S. Mok, D. H. Kim, "*Treatment of toluene by using adsorption and non-thermal plasma oxidation process*", *Current Applied Physics* 11, S58 - S62, 2011.
- [158] R. Radhakrishnan, S. T. Oyama, J. G. Chen, K. Asakura, "*Electron Transfer Effects in Ozone Decomposition on Supported Manganese Oxide*", *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (19), 4245–4253, 2001.
- [159] W. Hua, L. Jin, X. He, J. Liu, H. Hu, "*Preparation of Ni/MgO catalyst for CO₂ reforming of methane by dielectric-barrier discharge plasma*", *Catalysis Communications* 11 968–972, 2010.
- [160] M. Foix , C. Guyon , M. Tatoulian , P. Da Costa, "*Study of the use of fluidized bed plasma reactors for the treatment of alumina supported palladium catalyst: Application for SCR NO_x by CH₄ in stationary sources*", *Catalysis Communications* 12, 20-24, 2010.
- [161] C. J. Liu, K. Yu, Y. P. Zhang, X. Zhu, F. He, B. Eliasson, "*Characterization of plasma treated Pd/HZSM-5 catalyst for methane combustion*", *Applied Catalysis B: Environmental* 47, 95–100, 2004.

Huu Thien PHAM

Contribution à l'Etude de la Dépollution de l'Air Chargé en Composés Organiques Volatils par un Procédé Associant un Plasma de Décharge à Barrière Diélectrique Impulsionnelle et des Catalyseurs

Résumé:

Cette thèse s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'effluents gazeux faiblement chargés en Composés Organiques Volatils (COV). L'étude concerne l'oxydation de trois COV cibles (méthane, propène, et toluène) dans l'air à la pression atmosphérique dans d'une part un réacteur plasma de décharge à barrière diélectrique (DBD) pulsée et un réacteur catalytique utilisés séparément et d'autre part, dans un réacteur hybride associant le réacteur plasma aux catalyseurs dans deux configurations: le catalyseur au cœur de la décharge et le catalyseur en post-décharge. Les catalyseurs sont à base de Pd, Mn, Cu, et Co supportés sur des billes de Al_2O_3 . Ils ont été caractérisés par ICP-OES, TEM/EDX, XRD, XPS, et DRIFTS. L'efficacité de conversion des COV, la sélectivité en CO/CO_2 , ainsi que la nature et les concentrations des produits formés pour les trois molécules avec les trois systèmes ont été étudiées en fonction de la température du gaz, de l'énergie injectée, de la concentration des COV, de la taille du support, du type de métal et sa teneur, et de la vitesse volumique horaire. Dans tous les cas, l'activation des catalyseurs à basse température a été démontrée quand ces derniers sont couplés au plasma et les principaux produits de réaction identifiés et quantifiés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Le couplage plasma-catalyseur améliore de façon significative l'efficacité de conversion du méthane, du propène, et du toluène dans l'air ainsi que la sélectivité en sous-produits. L'effet de synergie entre le plasma et les catalyseurs pour la conversion des COV a été démontré dès lors que le plasma est généré directement au sein du réacteur catalytique.

Mots clés : Plasma Non Thermique, DBD, Catalyseur, Oxydation, COV, Méthane, Propène, Toluène, Pd, Mn, Cu, Co

Removal of Volatile Organic Compounds using Pulsed Dielectric Barrier Discharge Plasma Combined to Catalysts

Summary:

The focus of this thesis is the application of non-thermal plasma and catalysis in chemical processing, in particular for the removal of Volatile Organic Compounds (VOC) diluted in air. In a first part, the oxidation of three pollutants (methane, propene, and toluene) is studied experimentally in a pulsed dielectric barrier discharge (DBD) reactor and in a catalyst reactor working independently. In a second part, a hybrid plasma-catalyst reactor either in a single-stage or in a two-stages configuration, in which the catalyst is located inside or downstream from the plasma reactor, respectively. Catalyst materials based on Pd, Mn, Cu, and Co supported on alumina beads were tested and characterized by ICP-OES, TEM/EDX, XRD, XPS, and DRIFTS. Products were analyzed and quantified by infrared spectroscopy. Achieved VOCs removal efficiencies and CO/CO_2 selectivity, as well as nature and concentrations of the formed products, were evaluated as function of many factors, particularly the specific input energy, the gas temperature, the initial VOCs concentration, the nature of catalyst (size support, metal loading), and the hourly space velocity. It has been successfully demonstrated that the combination of plasma and catalyst in the both configurations has many benefits compared to traditional thermal-catalysis and plasma alone treatment including a lowering of the catalyst operating temperature, an improvement of the conversion of VOCs at similar temperatures, and a better end-products selectivity and energy efficiency. The mutual interaction lead to a synergistic effect in plasma-catalysis especially when the discharge is in direct contact with the catalyst whatever the VOCs studied.

Keywords: Non-Thermal Plasma, DBD, Catalysis, Oxidation, VOC, Methane, Propene, Toluene, Pd, Mn, Cu, Co



GROUPE DE RECHERCHES SUR L'ÉNERGÉTIQUE DES MILIEUX IONISÉS

UMR 7344 - CNRS – Université d'Orléans

14 rue d'Issoudun, BP 6744 - 45067 Orléans Cedex 2 (France)

