

**Université Lille 1**

**Ecole doctorale des Sciences de la Matière et du Rayonnement**

# **Thèse**

présentée par

**Dinh Minh Tuan NGUYEN**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1**

*Spécialité: Molécules et Matière Condensée*

## **Oxydation totale du trichloroéthylène par procédé catalyse post-plasma**

Prévue le 28 Novembre 2012 devant la commission d'examen

**Rapporteurs:**

M. Ahmed KHACEF, Ingénieur de Recherche, HDR, Université d'Orléans (France)

M. Sébastien ROYER, Maître de Conférences, HDR, Université de Poitiers (France)

**Examineurs:**

M. Rino Morent, Professeur, Université de Gand (Belgique)

Mme. Diane THOMAS, Professeur, Université de Mons (Belgique)

**Directeur de thèse:**

M. Jean-François LAMONIER, Professeur, Université Lille 1 (France)

**Co-encadrant:**

M. Jean-Marc GIRAUDON, Maître de conférences, Université Lille 1 (France)

## Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier le Professeur Jean-François LAMONIER, responsable du groupe COV du laboratoire UCCS, qui m'a accueilli à préparer mon doctorat.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Jean-Marc GIRAUDON pour avoir encadré mes travaux de thèse et consacré du temps à ce projet avec beaucoup d'enthousiasme et de disponibilité. Je lui suis très reconnaissant pour sa confiance, son aide pendant ces trois ans de thèse, pour m'avoir fait partager ses connaissances et pour sa gentillesse.

J'adresse un très grand merci au Professeur Rino MORENT pour m'avoir accueilli dans son équipe au sein de l'Unité de Technologie des plasmas à l'Université de Gand. Il m'a permis d'évoluer dans de bonnes conditions de travail et de la vie à Gand. Merci également à mon collègue Arne VANDENBROUCKE pour son aide expérimentale et les discussions fructueuses.

Mes plus vifs remerciements s'adressent également à monsieur Ahmed KHACEF de l'Université d'Orléans et à monsieur Sébastien ROYER pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse et d'avoir pris le temps de porter leurs regards critiques sur mes travaux ainsi qu'à madame Diane THOMAS pour avoir accepté d'être membre du jury.

Je tiens à remercier le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et la région Nord Pas-de-Calais pour mon financement de thèse. Je remercie également le programme PHC Tournesol et l'Université Lille 1 pour leur aide à la mobilité.

Mes profonds remerciements et l'expression de mes sentiments les plus cordiaux pour tous mes collègues au sein du laboratoire UCCS pour leur aide et amitié. Merci à Olivier GARDOLL pour les analyses thermiques, Nicolas NUNS pour l'analyse ToF-SIMS, Anne-Sophie MAMEDE, Martine TRANTESEAUX et Arnaud BEURAIN pour les analyses SPX. Un remerciement tout particulier à mes collègues du groupe "environnement": Jhon QUIROZ, Manuel FRANCO, Yihao WU, Duy Luan NGUYEN, Rémy AVERLANT, Sylvain GILLOT pour les trois années de bonne humeur avec des souvenirs inoubliables.

Pour finir, je remercie infiniment ma famille qui m'a suivi et soutenu tout au long de mes études.

# Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	1
<b><i>Chapitre I: Généralités sur le plasma non thermique et application du couplage plasma-catalyse à la destruction du TCE</i></b> .....	<b>3</b>
I.1 Trichloroéthylène – caractéristique – toxicité .....	6
I.2 Plasma non thermique .....	7
I.2.1 Définition, caractéristiques et application pour le traitement des COVs.....	7
I.2.2 Concepts de réacteurs.....	8
I.2.3 Décharge couronne à courant continu.....	8
I.2.4 Décharge à barrière diélectrique (DBD) .....	11
I.2.5 Décharge couronne pulsée.....	12
I.2.6 Faisceau d'électrons.....	12
I.2.7 Destruction du TCE par le PNT.....	12
I.3 Couplage plasma non thermique – catalyse.....	19
I.4 Procédé catalyse post plasma.....	20
I.4.1 L'oxydation catalytique des COVs en présence de l'ozone.....	20
I.4.2 CPP pour la destruction de TCE.....	25
I.4.3 Les paramètres critiques du procédé CPP.....	29
<b><i>Chapitre II Partie expérimentale</i></b> .....	<b>35</b>
II.1 Partie 1 - Couplage catalyse -plasma .....	38
II.1.1 Schéma expérimental.....	38
II.1.2 Réacteur plasma.....	39
II.1.3 Mesure de la densité énergétique spécifique .....	40
II.1.4 Système catalytique.....	40
II.1.5 Analyse par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	41

II.1.6	Analyse par spectroscopie de masse.....	45
II.1.7	Mesure de l'humidité (Testo 445).....	48
II.1.8	Mesure de l'ozone.....	48
II.1.9	Procédure de tests.....	48
II.1.10	Diagnostic d'analyse.....	51
II.2	Partie 2: Oxydation catalytique (Lille) .....	54
II.2.1	Banc de test catalytique.....	54
II.2.2	Système d'introduction, d'évaporation et de mélange liquide-gazeuse.....	55
II.2.3	Analyse des gaz.....	57
II.2.4	Procédure d'un test catalytique.....	61
II.2.5	Calcul des paramètres du procédé.....	61
II.3	Partie 3: Techniques de caractérisation du solide.....	62
II.3.1	Isotherme d'adsorption -désorption d'azote.....	62
II.3.2	Diffraction des rayons X (DRX) .....	63
II.3.3	H <sub>2</sub> -Réduction en température programmée (RTP).....	67
II.3.4	Désorption de l'oxygène en Température programmé (DTP-O <sub>2</sub> ).....	68
II.3.5	Désorption d'oxygène en Température programmée (DTP-O <sub>2</sub> ) sur catalyseurs ayant pré adsorbé de l'ozone.....	69
II.3.6	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	70
II.3.7	Analyse élémentaire.....	71
II.3.8	ToF-SiMS.....	72

***Chapitre III: Etude des performances du couplage d'un plasma non thermique de décharge couronne 5 pointes-vers-plaque avec un catalyseur à base de pérovskite de manganèse pour la destruction du trichloroéthylène.....*** 76

III.1	Introduction.....	79
III.2	Synthèse des catalyseurs LaMnO <sub>3+δ</sub> et Pd/LaMnO <sub>3+δ</sub> .....	80
III.2.1	LaMnO <sub>3+δ</sub> .....	80

III.2.2	Pd/LaMnO <sub>3+δ</sub> .....	80
III.3	Caractérisations des catalyseurs LaMnO <sub>3+δ</sub> et Pd/LaMnO <sub>3+δ</sub> .....	80
III.3.1	Diffraction des rayons X.....	80
III.3.2	Analyse élémentaire.....	81
III.3.3	TPDO2.....	81
III.3.4	Décomposition catalytique de l'ozone.....	84
III.4	Performances du PNT et de la CPP pour la destruction de TCE .....	88
III.4.1	PNT0.....	88
III.4.2	Effet de l'humidité: comparaison PNT0 et PNT18.....	91
III.4.3	Caractérisation du solide déposé sur électrode.....	97
III.4.4	CPP-LM0-150.....	99
III.4.5	Influence de la température du catalyseur.....	102
III.4.6	Production de HCl et de Cl <sub>2</sub> .....	106
III.4.7	Effet de l'humidité sur les performances du procédé CPP .....	106
III.5	Caractérisation du catalyseur LaMnO <sub>3+δ</sub> après test.....	111
III.5.1	SPX.....	112
III.5.2	Tof-SIMS.....	114
III.6	Pd/LaMnO <sub>3+δ</sub> .....	120
III.6.1	Performance catalytique de CPP-PdLM18.....	120
III.6.2	SPX de l'échantillon Pd/LaMO <sub>3+δ</sub> avant et après test.....	124
III.6.3	Tof-SIMS de l'échantillon Pd/LaMO <sub>3+δ</sub> avant et après test.....	127
III.7	Conclusion.....	130
	<b>Chapitre IV. Etude de l'effet des catalyseurs oxydes binaires cérium-manganèse, Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> cryptomélane en catalyse post-plasma pour l'abattement du trichloroéthylène.....</b>	<b>137</b>
IV.1	Préparation des oxydes binaires cérium-manganèse.....	142
IV.1.1	Méthode co-précipitation.....	142

IV.1.2	Méthode rédox-précipitation modifiée.....	142
IV.1.3	Synthèse de $Mn_5O_8$ .....	143
IV.1.4	Synthèse du cryptomélane (OMS).....	143
IV.1.5	Analyse élémentaire.....	144
IV.1.6	Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	144
IV.1.7	Propriétés texturales.....	152
IV.1.8	Porosité.....	152
IV.1.9	Etude des solides par Raman.....	155
IV.1.10	Etude de la réductibilité par réduction en température programmé (RTP) sous $H_2$ .....	156
IV.1.11	Désorption d'oxygène à température programmée (DTP- $O_2$ ).....	158
IV.2	Décomposition catalytique de l'ozone.....	162
IV.3	Oxydation catalytique du TCE.....	169
IV.3.1	Oxydation catalytique du TCE sous air sec sur $CeMn_xO_y$ .....	171
IV.3.2	Oxydation catalytique de TCE sous air humide sur $CeMn_x$ -RP5.....	176
IV.4	Destruction du TCE sous air humide (RH22) par PNT- $CeMn_xO_y$ .....	179
IV.4.1	Plasma seul.....	179
IV.4.2	CPP.....	180
IV.5	Destruction de TCE sous air humide (RH10) par PNT-catalyseur ( $CeMn_x$ -RP, $MnO_y$ , OMS) .....	184
IV.5.1	Performances du PNT seul.....	184
IV.5.2	Performances du procédé CPP.....	185
IV.6	Etude SPX des catalyseurs avant et après CPP.....	196
IV.7	Conclusion.....	207
	<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>213</b>
	<b>Annexes.....</b>	<b>220</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Cette étude vise à étudier le procédé innovant de catalyse post-plasma pour l'abatement de faibles teneurs de trichloroéthylène (TCE), présent dans les effluents gazeux, à la pression atmosphérique et à la température la plus basse possible de fonctionnement du catalyseur. L'objectif est de trouver une alternative aux méthodes traditionnelles de remédiation de COVs non adaptées dans ces conditions. Le réacteur Plasma Non Thermique (PNT) bien qu'attractif pour la décomposition de COV du fait de sa facilité d'utilisation, méthode on-off, et de son faible coût de fonctionnement conduit cependant à une oxydation incomplète du COV. C'est pour cela que la combinaison d'un PNT avec un catalyseur hétérogène a reçu une attention accrue ces dernières années dans le but de pallier aux insuffisances du PNT. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche. Il vise à étudier les performances du couplage d'un réacteur multi-pointes-vers-plaque à décharge luminescente négative alimenté en courant continu avec un catalyseur placé en aval du réacteur PNT. Ce type de décharge longtemps considéré comme étant un procédé fonctionnant à basse pression, a pu être stabilisé à pression atmosphérique par l'utilisation d'un réacteur multi-pointes-vers-plaque alimenté par un flux d'air à fort débit perpendiculaire aux électrodes. L'intérêt d'une telle décharge réside dans une meilleure rationalisation du plasma: obtention d'un plasma uniforme avec possibilité d'extension du temps de passage du COV dans le réacteur en modulant le nombre de pointes du réacteur. Il est reconnu que l'assistance du plasma au catalyseur s'effectue par génération d'oxygènes actifs par décomposition catalytique de l'ozone issu du plasma. Le catalyseur doit décomposer efficacement l'ozone, convertir sélectivement les sous-produits et le TCE n'ayant pas réagi en sortie de plasma en présence d'eau.

Ce mémoire est composé de 4 chapitres. Dans le chapitre I, une synthèse bibliographique a été effectuée sur les études qui ont été menées ces dernières décennies sur la remédiation du trichloroéthylène, d'une part par l'utilisation de la technologie Plasma Non Thermique (PNT) et d'autre part par la catalyse post-plasma avec en préambule une étude détaillée de la décomposition catalytique de la molécule d'ozone en phase gaz. Cette synthèse a permis de sélectionner des formulations de catalyseurs intéressantes pour notre étude. Celles retenues

sont à base de manganèse reconnu pour sa versatilité de sa chimie redox induisant de bonnes propriétés des oxygènes de surface.

Le chapitre III est consacré à la synthèse, caractérisation des propriétés physico-chimiques de la pérovskite  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  et  $\text{Pd/LaMnO}_{3+\delta}$ . Les performances du catalyseur activé par plasma ont ensuite été déterminées suite à une étude découplée du procédé: estimation des performances par PNT seul puis en catalyse post-plasma. L'influence de la température de fonctionnement du catalyseur et de l'humidité ont été étudiés.

La synthèse, caractérisation des oxydes de manganèse simple de type birnessite, cryptomélane, et binaires  $\text{CeMnO}_y$  ainsi que leurs performances en catalyse post-plasma et décomposition de l'ozone ont été étudiées dans le chapitre IV. L'effet de la température du catalyseur a également été étudié. Enfin l'ensemble des schémas de bâtis, protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation, la caractérisation et l'évaluation des performances des catalyseurs sont rapportés et détaillés dans le chapitre II.

**Chapitre I: Généralités sur le plasma non thermique et application du couplage plasma-catalyse à la destruction du TCE**

## Chapitre I

---

Chapitre I: Généralités sur le plasma non thermique et application du couplage plasma-catalyse à la destruction du TCE.....	3
I.1 Trichloroéthylène – caractéristique – toxicité .....	6
I.2 Plasma non thermique .....	7
I.2.1 Définition, caractéristiques et application pour le traitement des COVs .....	7
I.2.2 Concepts de réacteurs .....	8
I.2.3 Décharge couronne à courant continu .....	8
I.2.3.1 Couronne .....	10
I.2.3.2 Luminescence .....	10
I.2.3.3 Arc électrique .....	10
I.2.3.4 Transition de régimes dans la décharge couronne à courant continu .....	10
I.2.4 Décharge à barrière diélectrique (DBD).....	11
I.2.5 Décharge couronne pulsée.....	12
I.2.6 Faisceau d'électrons .....	12
I.2.7 Destruction du TCE par le PNT .....	12
I.3 Couplage plasma non thermique – catalyse .....	20
I.4 Procédé catalyse post plasma .....	20
I.4.1 L'oxydation catalytique des COVs en présence de l'ozone .....	20
I.4.1.1 Molécule d'ozone .....	21
I.4.1.2 Décomposition catalytique de l'ozone .....	22
I.4.1.3 Oxydation catalytique de CO avec l'ozone .....	23
I.4.1.4 Oxydation catalytique de COVs avec l'ozone (ozonation catalytique).....	24
I.4.1.5 Oxydation catalytique du benzène avec ozone.....	25
I.4.1.6 Oxydation catalytique du chlorobenzène avec ozone.....	26
I.4.2 CPP pour la destruction de TCE.....	26
I.4.3 Les paramètres critiques du procédé CPP .....	30

### Introduction

L'objectif de notre travail avait essentiellement pour but d'étudier le procédé catalyse post-plasma pour l'oxydation totale du trichloréthylène en présence d'air humide ou non. Pour ce faire dans une première partie après avoir donné brièvement les caractéristiques du composé organique chloré nous aborderons la technologie Plasma Non Thermique (PNT) pour la remédiation du trichloroéthylène. Dans une deuxième partie nous présenterons les travaux antérieurs relatifs à la décomposition catalytique de la molécule d'ozone en phase gaz. En effet si cette réaction est d'une importance primordiale dans les performances du procédé catalyse post-plasma, elle apparaît aussi comme le facteur clé pour l'ozonation catalytique qui constitue actuellement une autre voie d'élimination des plus prometteuses pour l'abattement de COVs (Composés Organiques Volatils) à faibles teneurs. Dans une troisième partie nous décrirons les caractéristiques de la catalyse post-plasma qui permet de palier aux faiblesses du procédé PNT. On s'attachera dans les différentes parties à donner les principaux mécanismes proposés en s'attachant à préciser l'effet de quelques paramètres importants. Dans une quatrième partie quelques descriptions d'applications plus concrètes visant à la dépollution de l'air seront données.

## Chapitre I

### I.1 Trichloroéthylène – caractéristique – toxicité

Le trichloroéthylène (TCE) est un composé organique volatile chloré non saturé de formule chimique  $C_2HCl_3$ . À la température ambiante, c'est un liquide incolore, non visqueux et volatil, et sa solubilité dans l'eau est modérée (0,1g/100 mL d'eau à 20°C). Il est principalement utilisé en dégraissage des métaux (95% de sa production en Europe de l'ouest) et intervient comme intermédiaire de synthèse. Il entre dans la fabrication d'adhésifs, de lubrifiants, peintures, vernis et de pesticides. C'est aussi un solvant d'extraction des huiles, résines et graisses. Ses principales caractéristiques physiques sont données dans le tableau suivant:

**Tableau I-1: Caractéristiques physiques du trichloroéthylène**

Description	Incolore
Formule chimique	$C_2HCl_3$
Masse molaire	131,4 g/mole
Point de fusion	-86,7°C
Point d'ébullition	87°C
Densité	1,46 g/cm <sup>3</sup>
Pressions de vapeur	8,6 kPa à 20°C
Solubilité	Soluble dans l'alcool, éthers et solvant halogéné

#### Sources d'exposition

La présence du TCE dans l'environnement est uniquement d'origine anthropique. Étant donné son caractère volatil, le TCE est libéré principalement dans l'air à partir de plusieurs sources <sup>[1]</sup>:

- La majeure partie de la production annuelle mondiale (60 à 90 %) est rejetée principalement dans l'atmosphère suite aux des opérations de relargage de vapeurs utilisées dans les étapes de dégraissage, dégazage de décharges.
- Les rejets de trichloroéthylène sur les sols ou sur les surfaces aquatiques se volatilisent en grande partie dans l'atmosphère.
- La grande mobilité dans les sols se traduit par la présence de trichloroéthylène dans les eaux souterraines. Cependant, compte tenu de sa relative solubilité dans l'eau et de sa volatilité, le trichloroéthylène ne contamine les eaux qu'à l'état de traces.

#### Toxicité

## Chapitre I

La pénétration du trichloroéthylène dans l'organisme peut se faire par inhalation, ingestion ou contact cutané. L'absorption par voie pulmonaire est la voie d'absorption principale. Après passage dans le sang, le trichloroéthylène se répartit dans tout l'organisme, particulièrement au niveau du foie et des graisses. Environ 40 à 75 % de la dose absorbée par inhalation est métabolisée au niveau hépatique sous l'action du cytochrome P450. Il se forme via époxydation du TCE les métabolites principaux tels que le trichloroéthanol et l'acide trichloroacétique qui interviennent en grande partie dans la toxicité du TCE. L'inhalation de fortes quantités de TCE peut conduire à une phase d'excitation suivie d'une phase de dépression du système nerveux central pouvant aller jusqu'au coma. Ce produit est probablement cancérigène pour l'homme (groupe 2A) <sup>[2]</sup>, les différentes phrases de risques sont rapportées dans le tableau I-2.

**Tableau I-2: Toxicité du TCE (source: Institut National de Recherche et de Sécurité) [2]**

Phrases de risque	Toxicité
R45	Peut causer le cancer
R36/38	Irritant pour les yeux et la peau
R67	L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolences et vertiges
R52/53	Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique

### Réglementation

En France, les concentrations maximales d'exposition professionnelles autorisées des vapeurs de trichloroéthylène dans l'atmosphère des lieux de travail sont données dans le tableau I-3:

**Tableau I-3: Valeurs limites d'exposition au TCE**

Valeur limite professionnelle sur 8h (VLEP-8h):	405 mg/m <sup>3</sup> (75 ppmv)
Valeur limite professionnelle à court terme (VLCT):	1 080 mg/m <sup>3</sup> (200 ppmv)

Valeurs indicatives de la circulaire du 1<sup>er</sup> décembre 1993 <sup>[3]</sup>

## I.2 Plasma non thermique

### I.2.1 Définition, caractéristiques et application pour le traitement des COVs

Un plasma non thermique peut être généré par application d'un champ électrique suffisamment intense pour produire la décharge dans un gaz neutre. Ceci crée un environnement globalement neutre, contenant des molécules, ions, radicaux ainsi que des électrons et des photons UV. Du fait de leur masse très légère les électrons sont fortement accélérés par le champ et acquièrent une température importante alors que les ions plus lourds

restent relativement froids suite à la restitution de l'énergie emmagasinée par collisions avec le gaz porteur. Les molécules de gaz (comme  $N_2$ ,  $O_2$ ) sont bombardées par des électrons ayant typiquement une température comprise entre 10.000 et 250.000K (1-20 eV). Il en résulte la production de molécules de gaz excitées ( $N_2^*$ ,  $O_2^*$ ) qui en perdant de l'énergie émettent de la chaleur ou des photons. Après l'excitation, d'autres processus interviennent dans la zone de décharge comme l'ionisation, la dissociation et les réactions d'attachement électroniques. Des ions très réactifs ainsi que des radicaux se forment. Les radicaux libres comme  $O^\circ$  et  $OH^\circ$  reconnus comme étant des espèces très réactives transforment les polluants usuels et leurs produits de dégradation en  $CO_2$  et  $H_2O$ . La génération de PNT a été le sujet de nombreuses équipes de recherche ces deux dernières décennies. Ceci a permis des avancées significatives, principalement à l'échelle du laboratoire. Cependant des procédés PNT sont actuellement opérationnels <sup>[4]</sup>.

### I.2.2 Concepts de réacteurs

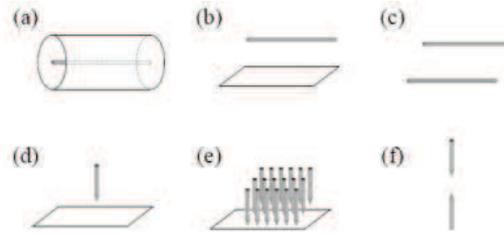
Une variété de réacteurs PNT ont été développés pour des applications environnementales. La classification de ces réacteurs est relativement complexe et dépend de nombreuses caractéristiques comme:

- Le type de décharge: Décharge couronne (à courant continu ou pulsé), décharge à barrière diélectrique (DBD), décharge de surface, décharge dans un lit rempli d'entités ferroélectriques, etc...
- Source de puissance: Courants alternatif, continu, pulsé, microondes, radiofréquences.
- Autres caractéristiques: Configuration de l'électrode, niveau de tension, polarité, composition du gaz.

Une étude de ces différents types de décharges peut être trouvée en références <sup>[5]</sup> et <sup>[6]</sup>. Pour notre part, nous allons développer le principe et les avancées dans la recherche des réacteurs PNT à décharge couronne à courant continu et nous décrirons brièvement les autres types de décharge.

### I.2.3 Décharge couronne à courant continu

Une décharge couronne à courant continu est produite à pression atmosphérique lorsque deux électrodes asymétriques sont soumises à un champ électrique intense. Ceci crée une augmentation locale du champ électrique au voisinage de la courbure acérée de l'électrode. Les configurations pointes - plaques et fil- cylindre en sont une parfaite illustration.



**Figure I-1: Configurations typiques des électrodes pour la décharge couronne a) électrodes coaxiales, b) fil-plan, c) fil-fil, d) pointe-plan, e) multi pointes-plan et f) pointe-pointe**

La décharge couronne est initiée par accélération des électrons libres et les processus de collisions électroniques subséquentes. La formation de paires électron-ion positif et leur séparation crée une avalanche d'électrons qui maintient la décharge couronne. On visualise cette décharge par l'apparition d'une faible luminescence autour de l'électrode anguleuse. Le mécanisme d'avalanche d'électrons diffère physiquement cependant suivant la polarité de cette électrode. Lorsque l'électrode avec la plus forte courbure est connectée à la sortie positive de la source de puissance, on génère une décharge couronne à courant continu positive. La propagation de cette décharge dépend des processus de photo-ionisation secondaires autour de la pointe anguleuse. Ce type de décharge est caractérisé par la présence de filaments de courant distribués de manière chaotique dans l'intervalle inter-électrodes. Pour un certain seuil de tension, la décharge passe d'un mode couronne stable à un régime de décharge instable d'arc électrique. Dans le cas inverse on obtient une décharge couronne à courant continu négative. L'ionisation par impact des molécules du gaz est généralement responsable de la propagation de la décharge. Lorsque la tension augmente on observe une couronne pulsée suivie d'une couronne non pulsée et la génération d'un arc électrique <sup>[7]</sup>. Cependant, certains groupes de recherche <sup>[8,9]</sup> ont réussi à générer une décharge luminescente à pression atmosphérique avant que celle-ci ne passe en régime arc électrique. O. Goossens et al. <sup>[10]</sup> ont stabilisé la décharge couronne par l'adoption d'une configuration des électrodes multi-pointes-à-semi-sphère alliée à un fort débit gazeux perpendiculaire à l'axe de la décharge. Le plasma non thermique dans ce type de décharge peut être généré dans 3 régimes: couronne, luminescence et arc électrique (c.f.Figure I-2).



**Figure I-2: Régimes différents dans la décharge couronne négative : a) Couronne, b) Luminescence, c) Etincelle <sup>[10]</sup>**

### ***1.2.3.1 Couronne***

Le plasma froid apparaît dans ce régime couronne à la pression atmosphérique près des pointes aiguës, des bords affilés où le champ électrique est suffisamment élevé. Cette décharge couronne (anglais : *corona discharge*) conduit à un plasma non thermique non-uniforme. La luminosité de la décharge est concentrée à la cathode. La majorité de l'espace inter-électrodes est donc noire <sup>[10,11]</sup>.

### ***1.2.3.2 Luminescence***

L'augmentation de la tension électrique conduit à augmenter à la fois la densité de charges négatives et le champ électrique dans l'espace inter-électrodes. Ce dernier est suffisamment élevé pour produire une ionisation intense du gaz conduisant à une occupation progressive de l'espace inter-électrodes par le plasma. Cette décharge luminescente (anglais: *glow discharge*) se caractérise par un plasma homogène et par une grande valeur du champ électrique réduit  $E/N$  (E: champ électrique, N: Densité du gaz dans le plasma) dans l'espace inter-électrodes.

### ***1.2.3.3 Arc électrique***

Si la tension augmente encore on observe un filament lumineux très fin de quelques dizaines de micromètres que l'on appelle décharge étincelle (anglais: *spark discharge*). Le plasma est donc spatialement inhomogène tout en étant dans un régime transitoire de courte durée (quelques dizaines de nanosecondes), on perd la décharge couronne.

### ***1.2.3.4 Transition de régimes dans la décharge couronne à courant continu***

O. Goossens et al <sup>[10]</sup> ont étudié la transition entre une décharge couronne négative et une décharge luminescente entre une cathode à pointe et une anode plane ou profilée. La représentation tension-courant de celle-ci peut être décrite par l'expression semi-empirique donnée par Townsend.

$$I = kU(U-U_0)$$

I: courant total de la couronne.

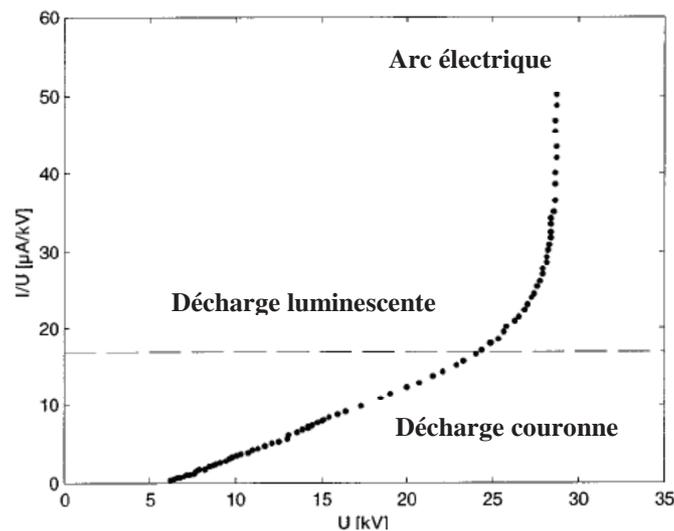
U: différence de potentiel entre les deux électrodes.

$U_0$ : tension d'apparition de la couronne.

k: facteur inversement proportionnel à la densité du gaz N et dépendant de la distance inter-électrodes.

En accord avec cette expression, le courant réduit  $I/U$  de la couronne augmente linéairement avec la tension appliquée. Cependant cette relation linéaire n'est vérifiée que pour des valeurs suffisamment faibles de la tension. Pour des valeurs plus élevées, la représentation

linéaire est remplacée par une dépendance exponentielle attestant de la transition entre la décharge couronne et celle lumineuse [9, 12]. Au-delà d'une tension critique, la décharge lumineuse est soumise à des étincelles. La Figure I-3 présente les transitions entre les régimes couronne-luminescence et luminescence-arc électrique en fonction de la tension appliquée.



**Figure I-3: Evolution du courant réduit-tension d'une décharge couronne sous flux d'air à pression atmosphérique dans une géométrie pointe/sphère [10]**

Dans ce cas la courbure sphérique de la surface de l'anode permet une meilleure distribution de la densité de courant et retarde l'apparition d'étincelles provenant de points chauds à la surface de l'anode [13]. La décharge lumineuse peut être aussi stabilisée par un flux gazeux rapide perpendiculaire à l'axe de décharge. Le flux gazeux supprime les instabilités thermiques par le retrait convectif de l'énergie dissipée dans la décharge. De plus la combinaison d'un flux gazeux rapide avec une anode de profil donné augmente le mélange turbulent des différents compartiments pointe-sphère pour amplifier le régime de luminescence.

Verstriet et al. [14] ont testé avec succès le concept du réacteur multi-pointes plan pour l'abattement de COVs. Antao et al. ont passé en revue le cadre opérationnel des décharges couronnes à courant continu et leurs applications potentielles [15].

### I.2.4 Décharge à barrière diélectrique (DBD)

Les décharges à barrières diélectriques (ou décharges silencieuses) sont caractérisées par la présence au moins d'une couche de matériau isolant (verre, quartz, céramique...) entre les électrodes en configurations planes ou cylindriques. Lorsque la densité électronique locale atteint une valeur critique dans l'intervalle de décharge il apparaît des filaments de courant à faible durée de vie (micro-décharges) aléatoirement distribués dans l'espace. Lorsque la micro-décharge atteint le diélectrique celle-ci s'éteint. Lorsque la polarité de l'alimentation

## Chapitre I

---

alternative change les micro-décharges reprennent. L'intérêt du diélectrique est (i) de minimiser la charge transférée par une micro-décharge individuelle (éviter la formation d'un arc électrique) et (ii) de permettre une meilleure distribution de la micro-décharge au niveau de l'électrode assurant une fréquence de collisions électrons –molécules gazeuses plus importante.

### I.2.5 Décharge couronne pulsée

Une décharge couronne pulsée nécessite une source de puissance pulsée avec une augmentation rapide de la tension (Domaine: kV/ns) pour permettre une augmentation de la tension de couronne et de la puissance sans formation d'étincelles qui peut abimer le réacteur et diminuer l'efficacité du procédé. Le niveau de tension requis pour alimenter la décharge dépend de la distance entre les électrodes, de la durée du pulse et de la composition du gaz <sup>[16]</sup>. La durée du pulse est de l'ordre de 100-200ns pour éviter la formation d'un arc électrique et que la dissipation énergétique par les ions soit minimale. La configuration des électrodes de réacteur à décharge couronne pulsée peut être de type fil vers cylindre ou fil vers plaque. La décharge couronne pulsée consiste habituellement en filaments, pour laquelle la zone d'ionisation recouvre entièrement l'espace inter-électrodes (e.g. 10 cm). Si ceci est favorable pour une transposition à plus grande échelle, cette démarche est néanmoins entravée par la forte demande sur l'électronique de sources de tension pulsées suffisamment importantes.

### I.2.6 Faisceau d'électrons

Ce type de plasma utilise des électrons de haute énergie qui permettent d'obtenir de grandes quantités d'espèces actives et donc de traiter de forts débits de gaz.

### I.2.7 Destruction du TCE par le PNT

Le Tableau I-4 donne une vue d'ensemble des articles publiés sur la décomposition du trichloroéthylène avec le PNT <sup>[17]</sup>. Pour chaque référence sont données les conditions expérimentales,  $\eta$  l'efficacité de destruction du TCE et  $\eta_E$  la productivité énergétique en g/kWh:

$$\eta_E = \frac{[\text{TCE}]_{\text{entrée}} \times \frac{\eta}{100} \times M \times 0,15}{\varepsilon} \quad (\text{Équation I-1})$$

où  $[\text{TCE}]_{\text{entrée}}$  est la concentration initiale du TCE (ppmv),  $\eta$  le taux de destruction du TCE (%) à une densité énergétique  $\varepsilon$  donnée et  $M$  la masse molaire de COV (g/mol).

## Chapitre I

---

Le trichloroéthylène est une oléfine chlorée qui peut être éliminée facilement par le PNT. Ceci résulte du fait que les radicaux réactifs dans le plasma s'additionnent facilement sur la liaison double carbone-carbone initiant le processus d'oxydation. Effectivement à la lecture de ce tableau, il apparaît que le PNT permet d'éliminer le TCE efficacement comme le montre les valeurs élevées de  $\eta$  supérieures à 90% dans la majorité des cas. Les décharges couronne et DBD sont celles principalement utilisées. Par contre les comparaisons directes entre les différentes expériences apparaissent difficiles car les conditions expérimentales (type de décharge plasma, nature du flux, débit total,  $[TCE]_{\text{entrée}}$ ) montrent de fortes disparités. De telles disparités illustrent néanmoins la très forte flexibilité du procédé. On note néanmoins un facteur 100 sur  $\eta_E$ , les meilleurs résultats étant donnés pour une DBD en utilisant de l'oxygène dilué dans l'argon. La principale faiblesse du PNT réside dans l'obtention de bilans carbone très déficitaires ( $\approx 20-30\%$ ) reflet de la non-sélectivité du procédé.

## Chapitre I

Tableau I-4: Révision des articles publiés sur la décomposition du TCE par le PNT

Type de plasma	gaz porteur	Débit /L.min <sup>-1</sup>	Concentration /ppm	DE /J.L <sup>-1</sup>	η /%	Bilan C <sup>(a)</sup> /%	η <sub>E</sub> <sup>(b)</sup> /g.kWh <sup>-1</sup>	Références
DBD	Ar/O <sub>2</sub>	10	500	50	99		193,5	[18]
	Ar/O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O			150	90		58,0	
DBD	Air	0,7	250	140	>99			[19]
DBD	Air sec	0,4	100	100-200	95-99			[20]
DBD	Air sec	2,0	250	60	83	24 <sup>(a)</sup>	34	[21]
				120	98	24 <sup>(a)</sup>	40	
DBD (120°C)	Air sec	20	160	100	90	22 <sup>(a)</sup>	28,2	[22]
Couronne pulsée (120°C)				50	90	19 <sup>(a)</sup>	55,7	
Couronne pulsée	Air sec	---	100	50	80	--	--	[23]
Faisceau d'électrons				15	95	--		
Couronne pulsée	Air humide	---	1000	100	90		174,1	[24]
Couronne négative	Air humide	1000	120	37	47	--	29,5	[14]
Couronne positive	Air sec	1,5	100	580	67	--	2,2	[25]

η: Taux de destruction du TCE, η<sub>E</sub>: Productivité énergétique, DE: Densité énergétique (J/L)

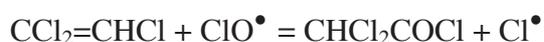
## Chapitre I

---

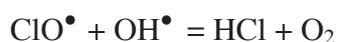
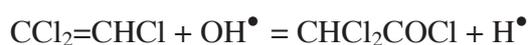
- (a) calculé par  $\%C = \frac{[CO] + [CO_2]}{2 \times [TCE]}$
- (b) calculé par l'équation I-1

Les mécanismes réactionnels de l'abattement du TCE dans le milieu plasma non thermique sont très complexes du fait de la multitude de réactions possibles.

D. Evans et al. <sup>[18]</sup> ont étudié la remédiation de TCE dilué dans un mélange gazeux Ar/O<sub>2</sub> sec ou humide en utilisant une DBD. Ils en déduisent que le radical ClO• est un intermédiaire important qui oxyde TCE. Ils suggèrent un diagramme de chemins réactionnels les plus probables incluant comme principaux sous-produits CO, CO<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub> et HCl. Sous atmosphère humide ils observent la formation de chlorure de dichloroacétaldéhyde (DCAC) et CHCl<sub>2</sub>. DCAC est détecté comme étant le produit majoritaire avec une décharge couronne pulsée par Kirpatrick et al <sup>[24]</sup>. Ils suggèrent que la réaction de TCE avec les radicaux ClO conduit à la formation de DCAC en présence d'air sec selon:



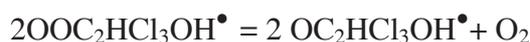
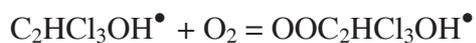
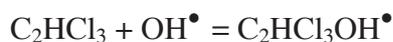
Sous atmosphère humide la formation de DCAC est supprimée suggérant la réaction suivante:



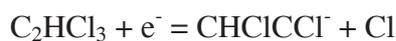
Les radicaux Cl peuvent attaquer DCAC à nouveau pour conduire à la formation de CO, HCl, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> et COCl<sub>2</sub> comme produits finaux.

Prager et al. <sup>[26]</sup> ont rapporté la dégradation de TCE par traitement au laser électronique. Ils obtiennent CO, HCl, COCl<sub>2</sub>, DCAC et CHCl<sub>3</sub> comme principaux sous-produits et détecte CCl<sub>4</sub>, CCl<sub>3</sub>-COCl (chlorure de trichloroacétaldéhyde, TCAD) à l'état de traces. Les radicaux OH s'additionnent à la double liaison de TCE pour former un adduit. Ces adduits se décomposent pour donner des radicaux Cl et minoritairement CHCl<sub>2</sub>. Les radicaux Cl s'additionnent ensuite à la double liaison puis après réaction avec l'oxygène on obtient le radical peroxy. Dans une étape bimoléculaire, l'oxygène moléculaire et les radicaux alkoxydes sont formés, ceux-ci se fragmentant en DCAC et Cl• qui réagit à nouveau en boucle avec le TCE. Dans une deuxième boucle DCAC est détruit en HCl, COCl<sub>2</sub> et CO. Pour minimiser la formation d'acide chloroacétique et de phosgène, le système inclue un barboteur.

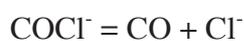
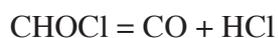
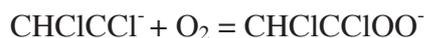
Hadoka et al. <sup>[27]</sup> concluent aussi que la décomposition de TCE avec un laser électronique procède via une réaction en chaîne d'addition du radical Cl induite par les radicaux OH suivant les réactions:



Vitale et al. <sup>[28]</sup> ont examiné l'effet de la double liaison carbone-carbone sur le traitement par laser électronique de TCE. Les produits de décomposition primaires sont CO, CO<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub>, DCAC et HCl. CHCl<sub>3</sub> et TCAD apparaissent en contribution mineure. Les auteurs proposent un chemin réactionnel dans lequel l'attachement électronique dissociatif est suggéré comme étant l'étape d'initiation primaire. Cette réaction produit des radicaux chlorés et l'anion éthylène doublement chloré:

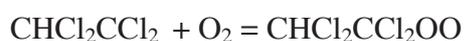


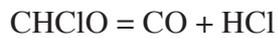
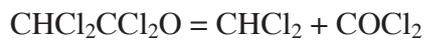
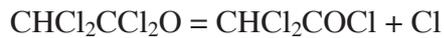
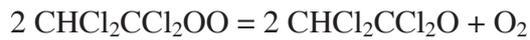
Dans une étude menée par S. Futamura et T. Yamamoto <sup>[29]</sup>, la décomposition prononcée de TCE sous azote sec milite aussi fortement en faveur d'un attachement d'électron dissociatif comme première étape de la décomposition de TCE. Vitale et al. <sup>[28]</sup> proposent que l'anion éthylène chloré se décompose par oxydation directe:



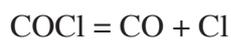
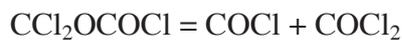
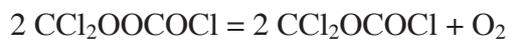
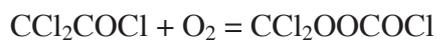
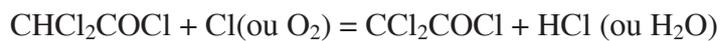
Ensuite, dans une réaction radicalaire autocatalytique secondaire, les radicaux Cl s'additionnent sur l'atome de carbone le moins substitué de la double liaison de TCE résultant en l'amorce d'une réaction en chaîne de radicaux chlorés <sup>[30,31]</sup>.

Bertrand et al. <sup>[30]</sup> suggèrent que l'addition sur le site le moins chloré soit favorisée d'un facteur 8 sur le site le plus chloré. Ils proposent le schéma réactionnel suivant:



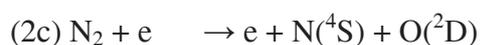
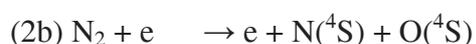
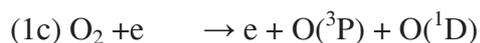
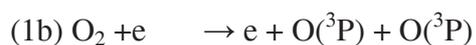


DCAC se décompose pour donner HCl, COCl<sub>2</sub> et des radicaux chlorés suivant les réactions:



Le phosgène peut se décomposer ultérieurement par abstraction de Cl par les radicaux Cl, O ou autres formant CO, Cl<sub>2</sub> voire des radicaux Cl. La vitesse d'abattement de TCE est réduite par la présence de produits de réaction tels que le phosgène, HCl et DCAC pouvant piéger des électrons dans le plasma qui pourraient sinon initier plus de réactions d'attachement dissociatif de TCE.

L'étude de Penetrante et al <sup>[22]</sup> montre que pour de faibles concentrations initiales du TCE dans l'air sec, l'énergie électrique d'entrée est dissipée par les électrons primaires qui réagissent avec les molécules du gaz porteur pour produire des radicaux libres et des paires électron-ion via l'impact électronique dissociatif et l'ionisation. Ces types de réactions sont donnés ci-dessous:





Ces radicaux ainsi que les électrons secondaires et ions peuvent réagir ensuite sur les polluants et conduire à leur décomposition.

Futumara et Yamamoto <sup>[29]</sup> ont utilisé une couronne pulsée et un réacteur à lit ferro-électrique (BaTiO<sub>3</sub>) pour la dépollution de TCE dans le diazote humide. Ils observent la production de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>H, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 1,1,2,2 et 1,1,1,2 tétrachloroéthanés et le perchloroéthylène comme sous-produits majoritaires. Du chloro et dichloroacétylènes ainsi que du 1,1,2 trichloroéthane sont obtenus comme sous-produits à l'état de traces. Avec un réacteur à couronne pulsée, le 1,1,2 trichloroéthane est le principal sous-produit accompagné de tétrachloroéthylène, le dichloroéthylène cis et des quantités négligeables de polychlorométhanés.

Lorsque l'air est utilisé comme gaz porteur pour la décomposition du TCE avec le lit fixe, il est observé seulement la détection de phosgène. Pour les 2 types de réacteurs et les 2 gaz porteurs il est observé, outre la formation de CO<sub>2</sub>, celle de CO, NO<sub>x</sub> et N<sub>2</sub>O comme sous-produits. La formation de DCAC n'est ici pas observée. Les auteurs proposent un mécanisme dans les conditions désaérées. En présence de O<sub>2</sub>, ils suggèrent que les molécules d'oxygène triplet piègent les radicaux carbonés intermédiaires issus de la décomposition de TCE dans un processus d'autoxydation suivant :



Urashima et Chang suggèrent que les processus d'impact électroniques produisent des radicaux H, N, C et des ions négatifs. En accord avec les auteurs, les processus d'oxydation se dérouleraient directement par des radicaux ou via oxydation d'ions négatifs <sup>[32]</sup>. Ils proposent un mécanisme de décomposition de TCE basé sur 162 réactions <sup>[33]</sup>.

Dans une étude réalisée par S. Han et T. Oda <sup>[31]</sup>, l'effet de la concentration d'oxygène sur la distribution des sous-produits a été examiné. L'efficacité de décomposition de TCE augmente avec une diminution de la teneur en oxygène. La formation de DCAC est maximale pour une teneur de 2% en oxygène, alors que la concentration en TCAD diminue avec la diminution de celle-ci. Ils suggèrent que les entités oxygénées, comme O(1D) ou d'autres états dans la décharge, réagissent plus fortement avec le précurseur de DCAC (CHCl<sub>2</sub>-CCl<sub>2</sub><sup>•</sup>) que celui de TCAD (CCl<sub>3</sub>-CHCl<sup>•</sup>). Lorsque le diazote est utilisé comme gaz porteur, la GC-SM peut détecter HCl, Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub> comme sous-produits. Les auteurs

suggèrent que les collisions entre TCE et les électrons et (ou) les entités  $N_2^*$  excitées génèrent des radicaux Cl. La voie principale de décomposition est considérée comme étant la réaction en chaîne de radicaux chlore comme mentionnés auparavant par les autres auteurs.

### I.3 Couplage plasma non thermique – catalyse

Peu d'articles de revues traitent de la décomposition de COVs par couplage PNT- catalyse<sup>[34, 17]</sup>. Celle de A. M. Vandembroucke et al.<sup>[17]</sup> très récente expose les différents types de plasma-catalyse, souligne le rôle important du catalyseur et discute l'effet de paramètres essentiels du procédé comme la température, la concentration de COV et la quantité d'oxygène, l'humidité et le débit gazeux.

En général, il existe deux façons d'associer le PNT au catalyseur générant deux configurations: Catalyse dans le plasma «*In Plasma Catalysis (IPC)*» et catalyse post-plasma (CPP) ou «*Post Plasma Catalysis (PPC)*»<sup>[35]</sup>. La deuxième configuration est l'association du réacteur PNT et du réacteur catalytique en série alors que dans la première configuration le catalyseur est dans le réacteur.

Dans la configuration IPC, les effets de synergie sont reliés à l'activation du catalyseur par le plasma. Les mécanismes d'activation incluent l'ozone, l'UV, l'échauffement local, des changements dans les potentiels de surface, activation des oxygènes de réseau, les phénomènes d'adsorption/désorption, la création de paires trous-électrons, et l'interaction directe des radicaux de la phase gaz avec les polluants adsorbés<sup>[34]</sup>. Par contre dans le procédé CPP l'activation du catalyseur peut être réalisée thermiquement. De plus certaines espèces réactives à longue durée de vie issues du plasma telles que  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $NO$ ,  $NO_x$  peuvent induire de nouvelles réactions à la surface du catalyseur pouvant générer des espèces oxygénées actives pouvant améliorer la sélectivité du procédé. Dans notre cas nous allons rapporter uniquement les caractéristiques du procédé catalyse post-plasma en traitant tout particulièrement le rôle clef de la décomposition catalytique de l'ozone dans ce type de réaction.

### I.4 Procédé catalyse post plasma

#### I.4.1 L'oxydation catalytique des COVs en présence de l'ozone

Le procédé CPP s'appuie de manière prédominante sur l'oxydation catalytique du COV avec l'ozone provenant de l'action du plasma sur le flux gazeux contaminé par le COV. Après avoir donné les caractéristiques de la molécule d'ozone, nous allons dans cette partie nous

intéresser dans un premier temps aux catalyseurs aptes à décomposer efficacement l'ozone en phase gazeuse et décrire les mécanismes associés. Dans un deuxième temps nous aborderons l'oxydation catalytique de CO et des COVs avec l'ozone (l'ozonation catalytique) en discutant les différents paramètres susceptibles de contrôler l'activité catalytique. Dans une troisième partie nous décrirons les travaux réalisés relatifs à l'application du procédé CPP en oxydation totale du TCE qui s'appuient fortement sur l'ozonation catalytique tout en mentionnant ses spécificités.

### 1.4.1.1 Molécule d'ozone

L'ozone est un composé chimique dont le regain d'intérêt est apparu ces quelques dernières années. L'ozone est un gaz de couleur bleu pâle à odeur âcre. C'est un oxydant puissant thermiquement instable. L'ozone apparaît naturellement dans la stratosphère 15-50 km au-dessus de la surface de la terre à des concentrations de 1-10ppm. L'ozone dans la haute atmosphère est bénéfique car elle peut absorber les radiations ultraviolettes; cependant l'ozone troposphérique est dangereux et responsable de nausées, maux de tête et de problèmes respiratoires. La valeur limite moyenne d'exposition en France est de 0,1 ppm (8h). L'ozone est l'une des trois formes allotropiques de l'oxygène. O<sub>3</sub> se condense en un liquide bleu indigo à -112°C et se solidifie à -192,5°C. C'est de plus un très bon agent électrophile, les structures de résonance 1 et 4 (Figure I-4) sont en accord avec les additions 1,3 de l'ozone sur les doubles liaisons.

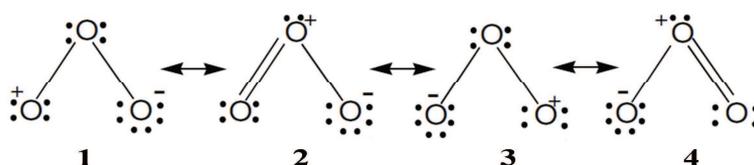


Figure I-4: Structures de résonance de l'ozone.

La décomposition thermique de l'ozone en dioxygène ( $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ ) est favorisée d'un point de vue thermodynamique avec une chaleur de réaction  $\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = -138 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et une énergie libre associée  $\Delta_r G^\circ_{298\text{K}} = -163 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Néanmoins l'ozone se décompose très lentement en l'absence de radiations U.V. en dessous de 250°C et des catalyseurs sont nécessaires pour le décomposer à de plus basses températures<sup>[36]</sup>. Dans la majorité des cas, pour un traitement de dépollution de l'air, les catalyseurs requis doivent opérer à température ambiante, en présence de vapeurs d'eau et à des vitesses volumiques horaires importantes.

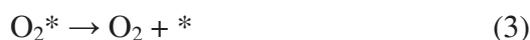
***1.4.1.2 Décomposition catalytique de l’ozone***

Peu d’études systématiques ont été entreprises relatives à la décomposition de l’ozone sur des catalyseurs hétérogènes [37,38]. L’étude la plus pertinente est celle de B. Dhandapani et al. [39]. Celle-ci donne un résumé détaillé de la littérature traitant de cette thématique, en se concentrant sur la composition, procédure de préparation et performances des catalyseurs. Les oxydes métalliques à base de Mn, Co, Cu, Fe, Ni and Ag ainsi que les métaux (Pt, Pd, Rh) déposés sur des supports ayant des aires spécifiques importantes sont actifs pour la décomposition de l’ozone. Parmi les oxydes supporté sur un washcoat de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  déposé sur une monolithe cordiérite  $\text{MnO}_2$  s’avère être le plus actif (voir tableau 1-5). Il a été suggéré un mécanisme impliquant la formation d’un intermédiaire ionique de type peroxyde, superoxyde pour rendre compte de la cinétique. Il apparait que les oxydes les plus actifs sont de type p exception faite de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . L’observation que  $\text{MnO}_2$  soit un oxyde de type p qui a tendance à stabiliser des entités anioniques ( $\text{O}_2^{2-}$ ;  $\text{O}_2^-$ ) supporte cette hypothèse. De plus une étude complémentaire TPR- $\text{H}_2$  a montré que l’efficacité de décomposition d’ $\text{O}_3$  corrèle avec la réductibilité du catalyseur.

**Tableau 1-5: Vitesse de décomposition d'ozone**

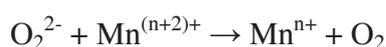
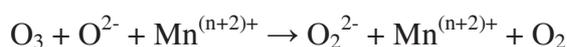
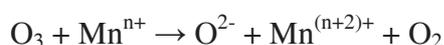
Oxyde métalliques/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /cordiérite			
Oxyde	Ozone conversion /%	Vitesse /mol. s <sup>-1</sup> g <sub>métal</sub> <sup>-1</sup>	Vitesse /mol s <sup>-1</sup> mol <sub>métal</sub> <sup>-1</sup>
$\text{MnO}_2$	42	$1,28 \times 10^{-6}$	$0,11 \times 10^{-3}$
$\text{Co}_3\text{O}_4$	39	$1,03 \times 10^{-6}$	$0,08 \times 10^{-3}$
$\text{NiO}$	35	$1,08 \times 10^{-6}$	$0,08 \times 10^{-3}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	24	$0,52 \times 10^{-6}$	$0,04 \times 10^{-3}$
$\text{Ag}_2\text{O}$	21	$0,52 \times 10^{-6}$	$0,06 \times 10^{-3}$
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	18	$0,35 \times 10^{-6}$	$0,02 \times 10^{-3}$
$\text{CeO}_2$	11	$0,39 \times 10^{-6}$	$0,07 \times 10^{-3}$
$\text{MgO}$	8	$0,17 \times 10^{-6}$	$0,007 \times 10^{-3}$
$\text{V}_2\text{O}_5$	8	$0,2 \times 10^{-6}$	$0,018 \times 10^{-3}$
$\text{CuO}$	5	$0,08 \times 10^{-6}$	$0,006 \times 10^{-3}$
$\text{MoO}_3$	4	$0,1 \times 10^{-6}$	$0,013 \times 10^{-3}$

T. Oyama et al. [40,41] ont étudié le mécanisme de décomposition de  $\text{O}_3$  sur  $\text{MnOx}$  (10pds %)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La réaction procède selon 2 étapes irréversibles significatives d’un point de vue cinétique, l’adsorption d’ozone à la surface du catalyseur pour former un intermédiaire peroxyde (2) et la décomposition de cet intermédiaire pour produire du dioxygène (3).



\* représentant un site actif à la surface du catalyseur. L'adsorption d'ozone a une faible énergie d'activation, 6,2 kJ/mol, alors que la désorption du dioxygène moléculaire est de 69kJ/mol pour un taux de recouvrement de zéro.

Dans le prolongement de ce travail T. Oyama et al. <sup>[42,43]</sup> ont étudié l'effet du support sur la cinétique de décomposition catalytique de O<sub>3</sub>. A partir de l'estimation des vitesses de rotation, les catalyseurs ont pu être classés par activité décroissante: MnO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> > MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> > MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Le support influence l'étape cinétiquement déterminante de la réaction consistant en la désorption de dioxygène (étape de réduction). Exception faite du catalyseur MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cet effet se manifeste par la corrélation entre la valeur du facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse de désorption et l'état d'oxydation du manganèse. La désorption de dioxygène est d'autant plus rapide que le transfert électronique entre l'espèce adsorbée (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) et le centre actif Mn<sup>(n+2)+</sup> (densité d'états d non peuplés importante; résultats NEXAFS) est rapide. A partir des différents résultats spectroscopiques et cinétiques, la séquence catalytique a été réécrite de la façon suivante:

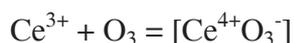


Oyama et al. <sup>[44]</sup> ont aussi étudié la décomposition de l'ozone sur une série de catalyseurs oxydes binaires à partir de la combinaison des oxydes simples (MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO) les plus actifs pour la réaction supportés sur charbon actif déposés sur une mousse de cordiérite. Le système MnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre l'activité la plus importante pour la décomposition de l'ozone. La vitesse de rotation (basée sur la teneur métallique totale) est de 2,5.10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup> significativement plus importante que celle obtenue avec MnO<sub>2</sub> de 1,1. 10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup> à 40°C.

### 1.4.1.3 Oxydation catalytique de CO avec l'ozone

S'agissant de la décomposition catalytique de l'ozone et l'oxydation de CO, quelques travaux ont été réalisés sur CeO<sub>2</sub> <sup>[45]</sup>, MnO<sub>x</sub> <sup>[46]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO <sup>[47]</sup>. Les travaux les plus marquants sont

ceux de Z. Hao et al. sur le catalyseur Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [48]. A. Naydenov et al. [45] ont étudié la cinétique de décomposition de l'ozone et celle de l'oxydation de CO sur CeO<sub>2</sub> entre 10-70°C. Un signal RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) anisotropique ( $g_{\text{moy}} = 2,0058$ ) détecté à basse température dont l'intensité diminue au fur et mesure que l'on chauffe a été attribué à O<sub>3</sub><sup>-</sup>. Les auteurs supposent que O<sub>3</sub><sup>-</sup> provient de l'interaction de O<sub>3</sub> avec des sites riches en électrons de la surface sur CeO<sub>2</sub> selon:



O<sub>3</sub><sup>-</sup> est moins actif que O<sup>-</sup> et ne donne pas CO<sub>2</sub> en présence de CO à l'inverse de O<sup>-</sup> qui réagit sur CO selon:  $\text{CO} + [\text{Ce}^{4+}\text{O}^-] = \text{CO}_2 + \text{Ce}^{3+}$  [49]. Les auteurs postulent que l'oxydation de CO de la phase gaz s'effectue avec un oxygène monoatomique (probablement O<sup>-</sup>) produit à la surface de l'oxyde après décomposition de l'ozone.

Z. Hao et al. [48] ont examiné l'oxydation simultanée de l'ozone et du CO sur différents catalyseurs supportés. Il a été montré que le catalyseur Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet de détruire CO et O<sub>3</sub> à température ambiante. Ce catalyseur présente la caractéristique d'avoir des particules de Au à un degré d'oxydation intermédiaire fortement dispersées permettant l'obtention d'oxygène très mobiles. Ce catalyseur présente de bonnes performances sous flux réactif, pouvant détruire de fortes concentrations d'ozone sous air humide.

De ces différentes études il apparaît clairement que la réaction de décomposition de l'ozone est une source d'oxygènes actifs pour l'oxydation de CO qui est la dernière étape d'oxydation des COVs.

#### *1.4.1.4 Oxydation catalytique de COVs avec l'ozone (ozonation catalytique)*

L'oxydation catalytique avec l'ozone (ozonation catalytique) est l'une des méthodes les plus prometteuses pour l'abattement de COVs à faible teneur. L'ozonation catalytique a déjà été réalisée pour le traitement de différents types de COVs incluant les composés aromatiques, alcools, COV chlorés, COVs azotés et soufrés [50] sur des oxydes de métaux de la première série de transition. L'ozone est un oxydant fort dont le pouvoir oxydant est uniquement dépassé par celui du difluor, l'ion perxénate, l'oxygène atomique, les radicaux OH et quelques autres espèces [51].

L'avantage premier de l'ozonation catalytique est de travailler dans des conditions plus douces que l'oxydation catalytique. Ceci est important car pour un traitement de l'air pollué car cela évite de chauffer et de refroidir des volumes d'air importants.

### *1.4.1.5 Oxydation catalytique du benzène avec ozone*

Les travaux de Naydenov et Mehandjiev ont montré qu'il est possible d'oxyder totalement le benzène sur  $\text{MnO}_2$  en présence d'ozone à des températures plus basses (10-80°C) qu'avec l'oxygène; l'énergie apparente pour la décomposition de l'ozone (32 kJ/mol) étant similaire à celle de l'oxydation du benzène (32 kJ/mol) avec ozone, mais plus faible que celle de l'oxydation du benzène en présence d'oxygène (88 kJ/mol) <sup>[52]</sup>. H. Einaga et al. ont étudié de manière intensive l'oxydation totale du benzène et du cyclohexane en présence d'ozone sur différents oxydes des métaux de transition du groupe 1 et de Ag supportés sur alumine. Les oxydes de manganèse sont plus actifs que ceux à base de Fe, Co, Ni, Cu et Ag <sup>[53]</sup>.

Une étude ultérieure de la réaction d'oxydation du benzène en présence d'ozone menée sur  $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a montré que la vitesse de disparition d' $\text{O}_3$  est 6 fois plus importante que celle de consommation du benzène. En prenant l'hypothèse qu'un équivalent d'ozone donne un oxygène actif, l'équation d'oxydation peut s'écrire selon  $\text{C}_6\text{H}_6 + 15\text{O}_3 = 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 15\text{O}_2$  donnant un rapport  $\text{O}_3/\text{C}_6\text{H}_6$  de 15. Les auteurs en concluent que non seulement  $\text{O}_3$  mais aussi  $\text{O}_2$  participe à la réaction de décomposition du benzène par réaction d'addition sur les radicaux intermédiaires suivant  $\text{R}^\circ + \text{O}_2 = \text{RO}^\circ$  conduisant à CO et  $\text{CO}_2$ . Par ailleurs cette étude a permis de montrer une relation linéaire entre l'ozone décomposée et la quantité de  $\text{CO}_x$  formée, alors qu'une déviation à la linéarité est observée entre la quantité d'ozone détruite et la quantité de benzène consommée. Une relation linéaire entre l'ozone décomposée et la quantité de  $\text{CO}_x$  formée montre que la formation de  $\text{CO}_x$  est dépendante de celle de l'ozone. La déviation à la linéarité observée entre la quantité d'ozone détruite et la quantité de benzène consommé a été expliquée de la façon suivante: l'ozone est impliqué dans l'oxydation du benzène à de faibles concentrations, alors que l'ozone est plus consommé dans l'oxydation des intermédiaires à forte conversion. De plus le catalyseur se désactive dans le temps principalement par la formation d'espèces fortement liées à la surface du catalyseur de type formiates et carboxylates <sup>[54]</sup>.

H. Einaga et al. <sup>[55]</sup> ont ensuite étudié l'effet du support. Pour ce faire l'oxydation catalytique du benzène a été réalisée en présence d'ozone sur  $\text{MnO}_2$  supportés sur  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ . Il a été montré que la vitesse de destruction du benzène augmente avec l'aire spécifique du catalyseur indépendamment de sa nature. La nature du support n'affectant pas la réaction d'oxydation catalytique du benzène avec  $\text{O}_3$ , les auteurs en déduisent que le support n'affecte pas le(s) étape(s) déterminante(s) de la vitesse de cette réaction ni la formation de l'espèce active  $\text{O}^*$ , ni sa réaction avec le COV. De plus ils montrent que la vitesse d'oxydation du

benzène et la sélectivité en  $\text{CO}_x$  augmentent avec la température de réaction (22-100°C) et sont améliorées par ajout de vapeur d'eau. Par ailleurs la conversion du benzène et le bilan carbone augmentent avec la concentration en ozone.

Des oxydes mixtes de type Cu-Cr, Co-Cr supportés sur alumine <sup>[56]</sup>,  $\text{NiMnO}_3$ -ilmenite,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ -spinel <sup>[57]</sup> ont été rapporté comme étant aussi des catalyseurs très actifs pour l'oxydation du benzène.

### *1.4.1.6 Oxydation catalytique du chlorobenzène avec ozone*

H. C. Wang et al. <sup>[58]</sup> ont étudié l'oxydation catalytique du chlorobenzène à basse température (60-210°C) en présence d'ozone sur oxydes de fer et de manganèse. Ces 2 catalyseurs ont été choisis du fait qu'ils sont actifs pour la décomposition de l'ozone et l'oxydation totale de COV. L'addition d'ozone permet de réduire la fenêtre de température de fonctionnement du fait de l'augmentation spectaculaire de la conversion du chlorobenzène (91,7% à 150°C sur oxydes de Fe ; 81,5% à 90°C sur Mn) alors que sans ozone la conversion ne dépasse pas 10% sur les oxyde des métaux de transition à 200°C. Les énergies d'activation sont à nouveau fortement diminuées en présence d'ozone (43kJ/mol  $\rightarrow$  20 kJ/mol sur oxydes de fer). Les seuls composés carbonés gazeux détectés sont CO et  $\text{CO}_2$ . Les tests de stabilité ne montrent aucune désactivation sur oxyde de fer alors qu'une réduction de 3% de la conversion du chlorobenzène est observée sur oxyde de manganèse. Celle-ci étant attribuée à une faible chloration du manganèse ( $\text{MnCl}_2$ ) et à un dépôt d'entités acides carboxyliques à la surface du catalyseur.

Les paramètres habituels étudiés dans l'ozonation catalytique susceptibles de contrôler l'activité catalytique sont la nature du support, la température de réaction, l'ajout d'eau au flux contaminé par le COV et la concentration en ozone.

### **1.4.2 CPP pour la destruction de TCE**

S. Han, T. Oda et al. <sup>[59]</sup> ont étudié en détail la destruction du TCE dilué dans l'air (250ppm ; 500 mL/min) en utilisant un réacteur DBD (2W) et en plaçant en aval un catalyseur reconnu comme étant actif pour la décomposition d'ozone, de formulations  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et CuO (10g). Deux configurations ont été utilisées se différenciant par l'exposition ou non du COV au plasma. La première appelée directe consiste à exposer le catalyseur au flux gazeux issus du plasma. La deuxième configuration nommée indirecte utilise le plasma comme un générateur d'ozone à partir de l'air, le TCE étant ensuite mélangé au flux air/ozone avant traitement catalytique.  $\text{MnO}_2$  apparaît être le catalyseur le plus efficace quelle que soit la

configuration adoptée. Dans la configuration directe les entités oxygénées générées par collisions entre les espèces excitées (et/ou électrons) avec O<sub>2</sub> oxydent principalement TCE en DCAC, les sous-produits minoritaires sont Cl<sub>2</sub>CO, CCl<sub>3</sub>CHO, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub> [21]. Par ordre d'efficacité croissante de destruction de DCAC, on obtient la séquence suivante: CuO < Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < MnO<sub>2</sub>. Cette destruction conduit à une augmentation de CO<sub>x</sub> et Cl<sub>2</sub> sur MnO<sub>2</sub>, par contre, le catalyseur n'est pas capable de décomposer le phosgène initialement formé dans le plasma, l'évolution de la production de TCAD étant quant à elle difficile à discuter du fait que les signaux GC-MS sont d'intensités faibles. Le schéma de décomposition de DCAC donné par les auteurs rend compte pratiquement de la distribution des sous-produits (voir Figure I-5).

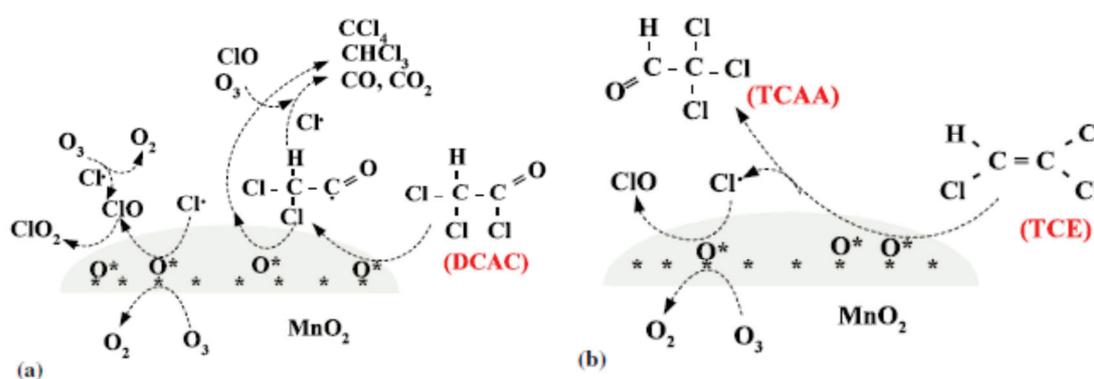


Figure I-5: Réactions à la surface du catalyseur MnO<sub>2</sub> a) décomposition de DCAC, b) formation de TCAA (TCAD) (extrait de [59])

Les auteurs observent que la production de TCAD augmente en présence de catalyseur (TCE:250ppm, 2W, 2L/h) [60]. De plus ils constatent que lorsque le catalyseur est soumis au flux de TCE/O<sub>3</sub>/air (configuration indirecte), la quantité de TCAD à la sortie du réacteur catalytique est d'autant plus importante que la valeur de DE est grande. Ils en concluent que le TCAD se forme à partir de TCE qui réagit avec les oxygènes actifs provenant de la décomposition catalytique de O<sub>3</sub> suivant le schéma réactionnel de la Figure I-5 dont les équations de réaction sont données ci-dessous:

a) g: espèces gazeuses, a: espèces adsorbées





b)



Les auteurs notent que le rendement en  $\text{CO}_x$  ne dépasse pas 40% en présence de catalyseur pour une densité énergétique de 120J/L<sup>[60]</sup>. Pour le plasma seul un rendement en  $\text{CO}_x$  de l'ordre de 15% est obtenu mais à une valeur de DE de 60J/L<sup>[60]</sup>.

T. Oda et al. ont ultérieurement utilisé des catalyseurs à base d'oxyde de manganèse déposé sur des sphères de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  à différentes teneurs en Mn (0,5-1-5%) en utilisant une décharge à barrière diélectrique pour traiter de faibles concentrations TCE de 100ppm sous air<sup>[61]</sup>. Les auteurs ont étudié l'effet de la localisation du catalyseur, juste après la région plasma voire à quelques mètres de distance de la zone plasma, sur l'efficacité de décomposition, la nature des sous-produits, le bilan carbone. Il apparaît dans tous les cas que le bilan carbone soit relativement bon (proche de 100%) bien que les auteurs clament que la valeur absolue ne soit pas très convaincante. De même peu de différences apparaissent en termes d'efficacité de décomposition. Le procédé avec le catalyseur en aval minimise les productions de DCAD et TCAD.

Tableau I-5: Résumé bibliographique sur la destruction du TCE par CPP

TCE /ppm	Débit L.min <sup>-1</sup>	Réacteur PNT	DE /J.L <sup>-1</sup>	Catalyseur	Tc °C (1)	Efficacité						Réf.
						PNT			CPP			
						η /%	C* /%	O <sub>3</sub> /ppm	η /%	C /%	O <sub>3</sub> /ppm	
250	2	DBD 2,2mm	40 60 400	MnO <sub>2</sub> 25g	25	50	20	300	99	32	--	[60]
						38	24	400	99	35	200	
							58			98		
250	0,5	DBD	240	MnO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CuO 10g	25	99	--	1750	99	62	0-500	[31]
										52	1750	
										50	1750	
250	0,5-2	DBD 0,4-5mm	11 90	MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,5;1;5% pds 1g	25	--	--	--	95	25	--	[62]
									99	99	--	
300	5	DBD 100-200°C	216	10%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> 31 cm <sup>3</sup>	100 150 200	98 75 35	--	--	99	--	--	[63]
									82			
									65			
430	0,51	DBD 2mm	130 350 670	GMS Au/GMS 50mg	25	80	--	--	--	--	--	[64]
						100	--	--	--	--		
						100	5000	95	--	--		
600- 700*	2	Couronne négative	300	Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	35	--		80	--	--	[65]

\*: air non synthétique.

Young Sun Mok et al. [63] ont combiné un réacteur DBD avec un réacteur catalytique contiguë contenant 10%wt Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> placé dans un four pour détruire TCE dans l'air. Ces auteurs ont examiné l'effet de la température (100, 150, 200°C) et de la puissance du plasma sur la décomposition de TCE et la formations de sous-produits incluant HCl, Cl<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>. A même puissance d'entrée il a été montré que l'augmentation de la température du réacteur plasma diminue l'efficacité de destruction de TCE, de 99% (100°C) à 35% (200°C). Par contre la présence du catalyseur en aval du plasma favorise la destruction de TCE et affecte de manière significative la distribution des sous-produits. Néanmoins les auteurs n'observent pas d'effet de synergie en termes de conversion du TCE.

Magureau et al. [64] ont utilisé des catalyseurs à base de particules d'or dispersées sur silice mésoporeuse (GMS) pour l'oxydation de TCE en aval d'un réacteur PNT à décharge à barrière diélectrique. En l'absence de catalyseurs, la destruction de TCE atteint 100% pour

une puissance moyenne dissipée dans le plasma supérieure à 3W et une concentration en TCE de 430ppm. L'oxyde de carbone et le dioxyde de carbone apparaissent comme produits majoritaires de la réaction avec une sélectivité en CO de 70% et une sélectivité en CO<sub>2</sub> de 25%. Les autres produits de la réaction incluent de l'octanal, nonanal, decanal, 1-chlorooctane et 1-chlorononane et une grande quantité d'ozone (~5000ppm).

En présence de catalyseurs, les concentrations en CO et CO<sub>2</sub> augmentent légèrement. Corrélié à la teneur en Au, il en résulte que le catalyseur 0,5% pds Au/GMS donne les meilleures performances. Les valeurs expérimentales montrent qu'en présence d'ozone généré dans le plasma, les espèces actives sont des cations Au<sup>3+</sup>.

A.Vandenbroucke et al. [65] ont étudié une combinaison CPP utilisant le catalyseur Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100°C) localisé en aval de la décharge couronne (-) à courant continu. Une amélioration de la destruction du TCE en présence du catalyseur est observée.

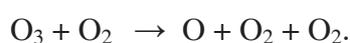
### I.4.3 Les paramètres critiques du procédé CPP

Différents paramètres contribuent à l'efficacité du procédé PNT ou PNT-Catalyse. Nous allons passer en revue ces paramètres et voir comment ceux-ci peuvent influencer sur les performances d'abattement du COV.

#### Température

Généralement le procédé PNT permet une meilleure remédiation du COV avec la température. L'augmentation des vitesses de réaction des radicaux O et OH avec le COV de nature endothermique peut rendre compte de ce comportement [66,67]. Par contre si la destruction de celui-ci s'effectue initialement par impacts électroniques aucune dépendance vis-à-vis de la température n'est observable du fait du peu d'effet de celle-ci sur la densité électronique. L'augmentation du champ réduit E/n, où n est la densité du gaz, peut aussi rendre compte des performances d'abattement accrues du COV. En effet ce paramètre détermine l'énergie de l'électron dans le plasma. Du fait que la densité du gaz diminue avec la température, le PNT opère à une valeur de champ réduit d'autant plus importante [68,69].

Lorsque le catalyseur est localisé en aval, l'ozone généré par le PNT peut être décomposé en phase gazeuse par réaction avec le dioxygène suivant:



La réaction est accélérée à température élevée (5 fois plus importante à 573K comparé à 373K). Cependant l'oxygène monoatomique présente une durée de vie trop faible pour

pouvoir réagir avec le COV adsorbé à la surface. Dans le même temps, les réactions à la surface du catalyseur entre les atomes d'oxygène et le COV sont accélérées. Le résultat net de ces deux effets compétitifs permet d'expliquer les résultats contradictoires observés <sup>[70,71,66,72]</sup>.

### Concentration initiale en COV

Du fait que la concentration en COV varie fortement dans les effluents gazeux, l'effet de la concentration en COV a été fortement étudié sur l'efficacité de destruction du COV. Lorsque la concentration en polluant augmente, chaque molécule de COV partage moins d'électrons et d'entités plasma réactives. Par voie de conséquence une forte teneur en TCE apparaît être préjudiciable pour l'abattement du COV <sup>[73,14]</sup>.

### Effet de l'humidité

L'effet de l'humidité revêt un intérêt important d'un point de vue industriel car les effluents gazeux à traiter contiennent de la vapeur d'eau à teneur variable. Il apparaît que l'effet de la vapeur d'eau dépend à la fois de sa concentration, du COV à détruire et du type de décharge. L'eau joue un rôle important dans la chimie des plasmas car la molécule se décompose en radicaux OH et H dans un environnement PNT pour donner:



L'effet de l'humidité a été testé pour différents COVs. Il semble que l'addition d'eau influence de façon négative les propriétés de la décharge quelle que soit la structure chimique du COV. Cependant, la concentration accrue de radicaux OH très réactifs vis - à-vis du COV a un effet bénéfique. La compétition entre ces deux effets peut conduire selon les cas à une amélioration, diminution ou être sans effet sur la vitesse de destruction du COV. Quelques études se sont attachées à déterminer l'optimum de la teneur en eau permettant une destruction optimale du COV. Il est à noter que celui-ci est aux environs de 20% dans le cas du TCE <sup>[74]</sup> et du toluène <sup>[75,76]</sup>. Par ailleurs, l'addition de vapeur d'eau diminue la production de O<sub>3</sub> due à la consommation des radicaux O(<sup>1</sup>D) à l'origine de la formation de l'ozone <sup>[77]</sup>. En configuration CPP, l'ozonation contribue moins fortement du fait de l'inhibition partielle de la formation de l'ozone par l'humidité. De plus, les molécules d'eau peuvent rentrer en compétition sur les sites actifs avec le COV et l'ozone et diminuer ce faisant les interactions intermoléculaires entre le COV et le catalyseur. Dans certains cas l'eau peut empoisonner les

sites actifs et diminuer l'activité catalytique <sup>[78,79, 80]</sup>. Dans ce contexte la morphologie et la composition chimique du catalyseur sont des facteurs importants qui influencent les interactions avec H<sub>2</sub>O. Il est donc important de choisir un catalyseur peu susceptible d'adsorber H<sub>2</sub>O.

### **Concentration en oxygène**

Il est habituellement admis qu'une augmentation modérée de la concentration en oxygène conduit à une efficacité de destruction du COV plus importante due à une plus grande formation d'espèces réactives oxygénées. Par contre à une concentration plus importante les réactions d'attachement électroniques sont favorisées du fait du caractère très électronégatif de l'oxygène. Ceci a pour conséquence de limiter la densité électronique <sup>[81, 82]</sup>. Les phénomènes décrits ci-dessus font qu'il doit exister un optimum de concentration en oxygène qui a été estimé entre 1% et 5%. Il est cependant difficile de contrôler la teneur en oxygène à de tels niveaux et dans la plupart des cas il s'agit d'un air ambiant contaminé par le COV à traiter. Pas d'études par contre sont évoquées dans le cas de la catalyse post plasma.

### **Débit gazeux**

Le débit gazeux appliqué généralement est de l'ordre de 0,1 à 10L/min. L'effet d'une diminution du débit gazeux implique une augmentation du temps de séjour du COV dans le système. Donc les probabilités de collisions par les réactions d'impact électronique et celles entre le COV et les radicaux et espèces métastables générés par le plasma conduit à une augmentation de l'efficacité de destruction. De même les probabilités de réactions de surface augmentent avec la diminution de flux. Quelques équipes se sont attachées à étudier des réacteurs PNT à plusieurs modules afin d'augmenter le temps de passage tout en gardant constant le débit gazeux constant <sup>[83, 84]</sup>.

### Références

- 1 M. Bisson, R. Diderich, R. Dujardin, C. Hulot, G. Lacroix, J.P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud, G. Pepin, INERIS **2005** ([www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2856](http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2856)).
- 2]N. Bonnard, M.T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, J.C. Protois, O. Schneider, P. Serre, "Trichloroéthylène" *Institut National de recherche et de sécurité* - ISBN 2-7389-1139-0 (**2002**).
- 3 <http://www.substitution-cmr.fr/>
- 4 H.-H. Kim, *Plasma processes and Polymers* 1 (**2004**) 91-110.
- 5 A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, J. V. der Mullen, *Spectrochimica Acta Part B* 57 (**2002**) 609–658.
- 6 A. Fridman, A. Chirokov, A. Gutsol, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (**2005**) R1-R24.
- 7 J.S. Chang, P.A. Lawless, T. Yamamoto, *IEEE Transactions on Plasma Science* 19 (**1991**) 1152–1166.
- 8 Y. Akishev, A. Deryugin, V. Karal'nik, I. Kochetov, A. Napartovich, N. Trushkin, *Plasma Physics Reports* 20 (**1994**) 511–524.
- 9 Y. Akishev, M. Grushin, I. Kochetov, A. Napartovich, M. Pankin, and N. Trushkin, *Plasma Physics Reports* 26 (**2000**) 157–163.
- 10 O. Goossens, T. Callebaut, Y.. Akishev, A. Napartovich, N. Trushkin, C. Leys, *IEEE Transactions On Plasma Science* 30 (**2002**), 176-177.
- 11 A. Fridman, A. Chirokov and A. Gutsol, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (**2005**) R1-R24.
- 12 Y. Akishev, M. Grushin, I. Kochetov, V. Karal'nik, A. Napartovich and N. Trushkin, *Plasma Sources Science & Technology* 14 (**2005**) S18–S25.
- 13 Y. Akishev, O. Goossens, T. Callebaut, C. Leys, A. Napartovich, N. Trushkin, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34 (**2001**) 2875–2882.
- 14 R. Verriest, R. Morent, J. Dewulf, C. Leys, H. Van Langenhove, *Plasma Sources Science & Technology* 12 (**2003**) 412–416.
- 15 D.S. Antao, D.A. Staack, A. Fridman, B. Farouk, *Plasma Sources Science & Technology* 18 (**2009**) 035016.
- 16 R. McAdams, *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (**2001**) 2810–282.
- 17 A. M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, *Journal of Hazardous Materials*, 195 (**2011**) 30-54.
- 18 D. Evans, L. A. Rosocha, G. K. Anderson, J. J. Coogan, M. J. Kushner, *Journal of Applied Physics* 74 (**1993**) 5378.
- 19 C. Subrahmanyam, M. Magureanu, D. Laub, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (**2007**) 4315–4318.
- 20 T. Oda, K. Yamaji, T. Takahashi, *IEEE Transactions on Industry Applications* 40 (**2004**) 430–436.
- 21 S.B. Han, T. Oda, R. Ono, *IEEE Transactions on Industry Applications* 41 (**2005**) 1343–1349.
- 22 M.C. Hsiao, B.T. Merritt, B.M. Penetrante, G.E. Vogtlin, P.H. Wallman, *Journal of Applied Physics* 78 (**1995**) 3451–3456.
- 23 B.M. Penetrante, M.C. Hsiao, J.N. Bardsley, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, A. Kuthi, C.P. Burkhart, J.R. Bayless, *Plasma Sources Science & Technology* 6 (**1997**) 251–259.
- 24 M.J. Kirkpatrick, W.C. Finney, B.R. Locke, *Plasmas and Polymers* 8 (**2003**) 165–177.
- 25 R. Morent, J. Dewulf, N. Steenhaut, C. Leys, H. Van Langenhove, *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 9 (2006) 53–58.
- 26 L. Prager, H. Langguth, S. Rummel, R. Mehnert, *Radiation Physics and Chemistry* 46 (**1995**) 1137–1142.
- 27 T. Hakoda, S. Hashimoto, Y. Fujiyama, A. Mizuno, *Journal of Physical Chemistry A* 104 (**2000**) 59–66.
- 28 S.A. Vitale, K. Hadidi, D.R. Cohn, P. Falkos, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 17(**1997**) 59–78.
- 29 S. Futamura, T. Yamamoto, *IEEE Transactions on Industry Applications* 33 (**1997**) 447–453.

- 30 L. Bertrand, J. A. Franklin, Paul Goldfinger, Guy Huybrechts, *Journal of physic chemistry* 72 (1968) 3926–3928.
- 31 S.Han, T. Oda, *Plasma Sources Science and Technology* 16 (2007) 413–421.
- 32 K. Urashima, J.S. Chang, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 7 (2000) 602–614.
- 33 J.S. Chang, K. Urashima, T. Ito, *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management*, ACS Press, Atlanta (1994), 203–206.
- 34 J. Van Durme, J. Dewulf, C. Leys, H. Van Langenhove, *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008) 324–333.
- 35 H.L. Chen, H.M. Lee, S.H. Chen, M.B. Chang, S.J. Yu, S.N. Li, *Environmental Science & Technology* 43 (2009) 2216–2227.
- 36 F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 1988.
- 37 S. Imamura, M. Ikebata, T. Ito and T. Ogita, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30 (1991) 217.
- 38 S. Ted Oyama, *Catalysis reviews: Science and Engineering* 42 (2007) 279–322.
- 39 B. Dhandapani, S. T. Oyama, *Applied catalysis B: Environmental* 11 (1997) 129–166.
- 40 W. Li, G.V. Gibbs, S.T. Oyama, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 9041–9046.
- 41 W. Li, S.T. Oyama, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 9047–9052.
- 42 R. Radhakrishnan, S.T. Oyama, Y. Ohminami, K. Asakura, *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001), 4245–4253.
- 43 R.Radhakrishnan and S. T. Oyama, *Journal of catalysis* 199 (2001) 282–290.
- 44 C. Heisig, W. Zhang, S.T. Oyama, *Applied Catalysis B: Environmental* 14 (1997) 117–129.
- 45 A. Naydenov, R. Stoyanova, D. Mehandjiev, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 98 (1995) 9–14.
- 46 A. Naydenov, D. Mehandjiev, *Doklady Bolgarskoi Akademii Nauk* 46 (1993) 49.
- 47 L.A. Kireeva, S.N. Tkachenko, M.P. Popovich, L.A. Lozhenko, L.V. Lyapunova, *Vestnik Moskovskogo Universiteta* 33 (1992) 342.
- 48 Z. Hao, D. Cheng, Y. Guo, Y. Liang, *Applied Catalysis B: Environmental* 33 (2001) 217–222.
- 49 A. Naydenov, D. Mehandjiev, *Ist European Congress on Catalysis, Montpellier*, 12–17 Sept. (1993) 117.
- 50 A. Gervasini, GC. Vezzoli, V. Ragaini, *Catalysis Today* 29 (1996) 449–455.
- 51 J. A. Wojtowicz, *In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Ed., John Wiley & Sons: New York, 1996*, 953.
- 52 A. Naydenov, D. Mehandjiev, *Applied of Cataysis A: General* 97 (1993) 17–22.
- 53 H. Einaga, S. Futamura, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 81 (2004) 121–128.
- 54 H. Einaga, S. Futamura, *Journal of Catalysis* 227 (2004) 304–312.
- 55 H. Einaga, A. Ogata, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1236–1241.
- 56 D. Mehandjiev, K. Cheshkova, A. Naydenov, V. Georgesku, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 76 (2002) 287–293.
- 57 D. Mehandjiev, A. Naydenov, G. Ivanov, *Applied of Cataysis A: General* 206 (2001) 13–18.
- 58 H. C. Wang, H. S. Liang, M. B. Chang, *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1781–1787.
- 59 S. Han, T. Oda, *Plasma Sources Science & Technology* 16 (2007) 413–421.
- 60 S.B. Han, T. Oda, R. Ono, *IEEE Transactions on Industry Applications* 41 (2005) 1343–1349.
- 61 T. Oda, H. Kuramochi, R. Ono, *Industry Applications Society Annual Meeting, 2008. IAS '08. IEEE*.
- 62 T. Oda, K. Ono, R. Ono, *Industry Applications Conference, 2007. 42nd IAS Annual Meeting. 23–27 Sept. (2007)* 1479 - 1484.
- 63 Y. S. Mok, *Plasma Science and Technology* 8 (2006) 661–665.

- 64 M. Magureanu, N.B. Mandache, J.C. Hu, R. Richards, M. Florea, V.I. Parvulescu, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007) 275–281.
- 65 A. Vandembroucke, R. Morent, N. De Geyter, M. T. Nguyen Dinh, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, C. Leys, *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology* 4 (2010) 135–138.
- 66 V. Demidyuk, J. C. Whitehead, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 27 (2007) 85–94.
- 67 K. Hayashi, H. Yasui, M. Tanaka, S. Futamura, S. Kurita, K. Aoyagi, *IEEE Transactions on Industry Applications* 45 (2009) 1553–1558.
- 68 H.M. Lee, M.B. Chang, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 23 (2003) 541–558.
- 69 O. Aubry, J.M. Cormier, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 29 (2009) 13–25.
- 70 M. Magureanu, N.B. Mandache, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, V.I. Parvulescu, *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 12–20.
- 71 T. Blackbeard, V. Demidyuk, S.L. Hill, J.C. Whitehead, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 29 (2009) 411–419.
- 72 A.M. Harling, V. Demidyuk, S.J. Fischer, J.C. Whitehead, *Applied Catalysis B: Environmental* 82 (2008) 180–189.
- 73 S. Futamura, M. Sugawara, *IEEE Transactions on Industry Applications* 44 (2008) 40–45.
- 74 Y. Nakagawa, H. Fujisawa, R. Ono, T. Oda, *IEEE Industry Applications Society Annual Meeting* (2010) 1–4.
- 75 Y.F. Guo, D.Q. Ye, K.F. Chen, Y.F. Tian, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 26 (2006) 237–249.
- 76 J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove, *Chemosphere* 68 (2007) 1821–1829.
- 77 T. Zhu, J. Li, Y. Jin, Y. Liang, G. Ma, *International Journal of Environmental Science and Technology* 5 (2008) 375–384.
- 78 J. Van Durme, J. Dewulf, K. Demeestere, C. Leys, H. Van Langenhove, *Applied Catalysis B: Environmental* 87 (2009) 78–83.
- 79 H.B. Huang, D.Q. Ye, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 535–541.
- 80 H. Einaga, T. Ibusuki, S. Futamura, *IEEE Transactions on Industry Applications* 37 (2001) 1476–1482.
- 81 H.M. Lee, M.B. Chang, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 21 (2001) 329–34.
- 82 R.G. Tonkyn, S.E. Barlow, T.M. Orlando, *Journal of Applied Physics* 80 (1996) 4877–4886.
- 83 A.M. Harling, D.J. Glover, J.C. Whitehead, K. Zhang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 5856–5860.
- 84 S. Chavadej, K. Saktrakool, P. Rangsunvigit, L.L. Lobban, T. Sreethawong, *Chemical Engineering Journal* 132 (2007) 345–353.

## **Chapitre II. Partie expérimentale**

Ce chapitre se compose de 3 parties:

- + Catalyse post-plasma pour la destruction de TCE
- + Oxydation totale catalytique de TCE
- + Techniques physico-chimiques de caractérisation des catalyseurs

## Sommaire

Chapitre II.	Partie expérimentale.....	35
II.1	Partie 1 - Couplage catalyse -plasma.....	38
II.1.1	Schéma expérimental.....	38
II.1.2	Réacteur plasma.....	39
II.1.3	Mesure de la densité énergétique.....	40
II.1.4	Système catalytique.....	40
II.1.5	Analyse par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	41
II.1.5.1	Principe.....	41
II.1.5.2	Spectromètre IR-TF.....	41
II.1.5.3	Etalonnage.....	44
II.1.6	Analyse par spectroscopie de masse.....	45
II.1.6.1	Principe.....	45
II.1.6.2	Description de l'analyseur.....	45
II.1.6.3	Mesure par spectrométrie de masse.....	46
II.1.6.3.1	Identification et évaluation des pics de l'air.....	46
II.1.6.3.2	Spectre du trichloroéthylène.....	47
II.1.6.4	Etalonnage de CO <sub>2</sub> par MS.....	47
II.1.7	Mesure de l'humidité (Testo 445).....	48
II.1.8	Mesure de l'ozone.....	48
II.1.9	Procédure de tests.....	48
II.1.9.1	Test de plasma non thermique.....	48
II.1.9.2	Test de catalyse post plasma.....	49
II.1.10	Diagnostic d'analyse.....	51
II.1.10.1	Mesure de la concentration du CO <sub>2</sub> dans l'air ambiant.....	51
II.1.10.1.1	Mesure de CO <sub>2</sub> par IR-TF.....	51

## Chapitre II: Partie expérimentale

---

II.1.10.1.2	Mesure de CO <sub>2</sub> par SM.....	51
II.1.10.2	Quantification de CO dans les manipulations .....	52
II.1.10.3	Calcul.....	52
II.2	Partie 2: Oxydation catalytique (Lille) .....	54
II.2.1	Banc de test catalytique .....	54
II.2.2	Système d'introduction, d'évaporation et de mélange liquide-gazeuse.....	55
II.2.3	Analyse des gaz.....	57
II.2.3.1	Chromatographie en phase gazeuse (CPG3800) .....	57
II.2.3.2	Etalonnage de CO et CO <sub>2</sub> .....	60
II.2.3.3	Etalonnage de TCE et facteur de réponse.....	60
II.2.4	Procédure d'un test catalytique .....	61
II.2.5	Calcul des paramètres du procédé.....	61
II.3	Partie 3: Techniques de caractérisation du solide .....	62
II.3.1	Isotherme d'adsorption -désorption d'azote.....	62
II.3.2	Diffraction des rayons X (DRX).....	63
II.3.3	H <sub>2</sub> -Réduction en température programmée (RTP) .....	67
II.3.4	Désorption de l'oxygène en Température programmé (DTP-O <sub>2</sub> ) .....	68
II.3.5	Désorption d'oxygène en Température programmée (DTP-O <sub>2</sub> ) sur catalyseurs ayant pré adsorbé de l'ozone.....	69
II.3.6	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) .....	70
II.3.7	Analyse élémentaire.....	71
II.3.8	ToF-SiMS .....	72

### II.1 Partie 1 - Couplage catalyse -plasma

#### II.1.1 Schéma expérimental

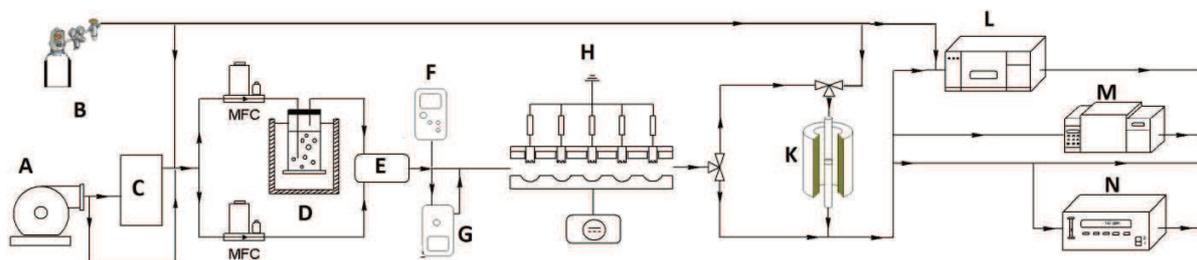


Figure II-1 : Schéma du montage Plasma - Catalyse (A – Compresseur d’air, B – Cylindre d’air C – Piège à eau, MFC –débitmètre massique, D – Saturateur, E- Mélangeur, F : mesureur de l’humidité, G : mesureur du COV, H–Réacteur plasma, K–Système catalytique, L- FT-IR, M- spectromètre de masse, N- analyseur d’ozone.

La Figure II-1 présente le schéma du bâtis plasma-catalyse pour détruire une faible quantité de TCE (~400-600ppm) dans l’air avec un débit gazeux de 120 L/h. Ce montage se compose de 4 parties:

1. Alimentation en gaz de la réaction (générateur de TCE dans l’air, compresseur, contrôleurs de débit, mélangeur).
2. Réacteur plasma 5pointes- plaque.
3. Réacteur catalytique et contrôleur de température.
4. Analytique: spectromètre de masse, spectromètre IR-TF, analyseur d’ozone).

L’alimentation en air humide ( $RH \approx 20\%$ ) est assurée via un compresseur. Pour certaines manipulations l’air utilisé est synthétique (Alphagaz 1- Air liquide). Le TCE à l’état liquide (Cas: 79-01-6; Aldrich, pureté > 99,5%) est placé dans un réservoir (0,5 L) immergé dans un bain d’eau thermostaté à  $30^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Une quantité de celui-ci est entraînée par barbotage d’air à faible débit (~0,02L/min; régulateur Bronskhorst-ElFlow) dans le récipient. Une dilution du mélange réalisée par ajout de 1,98 L/min d’air au niveau du mélangeur E ( $D_{\text{int}}$ : 42mm,  $D_{\text{ext}}$ : 50mm, longueur: 650mm) résulte en un débit total de 2 L/min. La concentration résultante de TCE se situe dans la gamme: 400-600ppmv. Celle-ci est déterminée par intégration de la bande de vibration à  $945\text{cm}^{-1}$  par spectroscopie IR-TF. Le mélange obtenu en sortie de mélangeur E est ensuite dirigé dans une tubulure rectangulaire M (longueur: 700mm, section intérieur : 9mm × 40 mm; voir Figure II-2) afin d’obtenir un flux à traiter perpendiculaire à la décharge plasma [2]. Le mélange réactif est stabilisé pendant une nuit avant traitement PNT seul ou catalyse-PNT.

## Chapitre II: Partie expérimentale

### II.1.2 Réacteur plasma

Le réacteur plasma R est à décharge couronne à courant continu à polarité négative (*negative DC glow discharge*)<sup>[1,2]</sup>. La Figure II-2 montre l'ensemble mélangeur-réacteur plasma utilisé et la Figure II-2 donne un schéma détaillé du réacteur PNT 5-pointes-vers-plaque. Celui-ci se compose de 2 électrodes. L'une connectée à l'alimentation de la source électrique à haute tension est constituée d'une plaque à évidements semi-sphériques (17,5mm de rayon et 5mm de profondeur) dont les centres sont dirigés vers les pointes crénelées de l'autre électrode afin de retarder la transition décharge lumineuse-étincelle. Cette dernière est composée de 5 pointes alignées espacées de 28mm l'une de l'autre. Chaque pointe est connectée à une résistance de 1,5 M $\Omega$ . La fraction de la puissance électrique totale dissipée sur ces résistances est de 10% au maximum. L'espace inter-électrodes et la longueur du réacteur sont respectivement de 9mm et 200mm. Générée à la pression atmosphérique et la température ambiante, la décharge est alimentée par une source électrique à haute tension (Bayerle 30kV- 20 mA). Une deuxième source électrique de haute tension (40kV, 30mA Technix) a été également utilisée. Le temps de séjour du gaz dans le réacteur plasma est de 2,16 secondes avec un débit gazeux de 120 L/h. Un voltmètre (Fluke 80K-40) est utilisé pour mesurer la tension appliquée à l'électrode. Le courant de décharge I est déterminé par mesure de la tension au niveau d'une résistance R (100 $\Omega$ ) placée en série entre la contre-électrode et la terre.

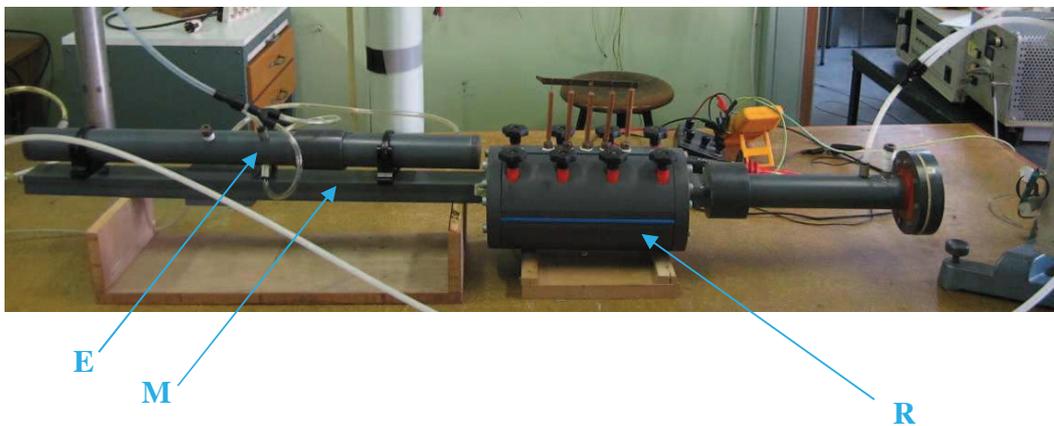


Figure II-2: a) Mélangeur (E), tubulure rectangulaire (M) et de réacteur plasma(R)

## Chapitre II: Partie expérimentale

### II.1.3 Mesure de la densité énergétique

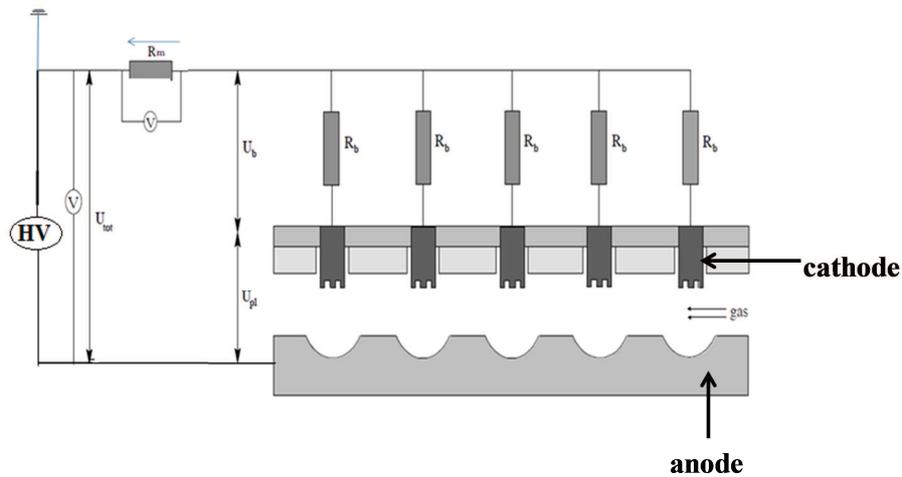


Figure II-3 : Schéma électrique du plasma (résistance  $R_b = 1,5M\Omega$ ,  $R = 100\Omega$ , HV: Source électrique à tension élevée).

Le courant du plasma :  $I = U/R_m$

La tension du plasma  $U_{pl}$  est calculée par la formule suivante:

$$U_{pl} = U_{tot} - I \times \frac{R_b}{n} - I \times R_m \quad (II-1)$$

$U_{tot}$ : Tension électrique totale (kV)

n: le nombre de résistance connecté avec les points crénelés

La Densité Energétique  $\varepsilon$  (DE, unité: J/L) est le rapport entre la puissance du plasma et le débit du gaz.

$$\varepsilon = \frac{P_{pl}}{Q} = \frac{U_{pl} \times I}{Q} \quad (II-2)$$

### II.1.4 Système catalytique

Le système catalytique se compose d'un réacteur catalytique, d'un four et d'un contrôleur de température. Le réacteur à lit fixe en pyrex est cylindrique, avec un diamètre interne de 20mm et une hauteur de 100mm. Le catalyseur est placé sur le disque poreux interne. Le réacteur se trouve à 1 mètre en aval du réacteur PNT.

## Chapitre II: Partie expérimentale

---

### II.1.5 Analyse par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

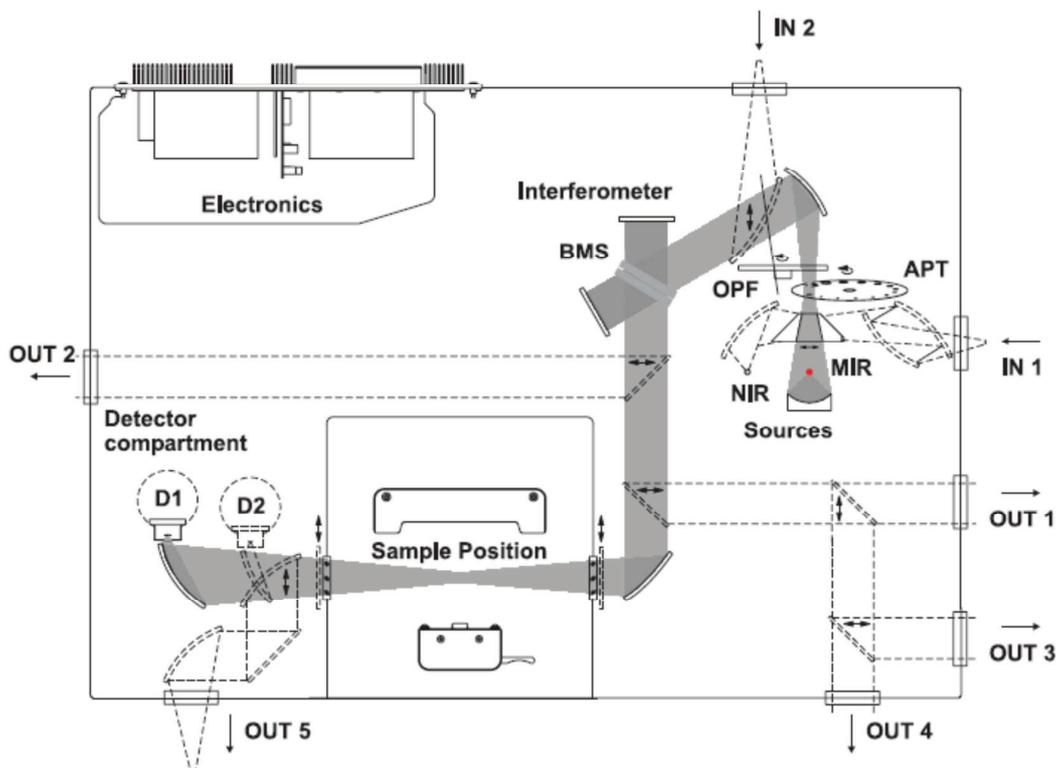
#### II.1.5.1 Principe

Les bandes d'absorption situées dans le moyen infra-rouge proviennent de l'interaction de la composante électrique des radiations électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non-symétriques. Si on admet que le dipôle d'une liaison oscille à la même fréquence que celle-ci, la composante électrique de l'onde pourra transmettre son énergie à la liaison, à condition qu'il y ait accord entre les deux fréquences, mécanique d'une part et électromagnétique d'autre part ce qui implique que les liaisons non polaires sont transparentes.

Le faisceau infrarouge provenant de la source IR est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde à une fréquence différente. Le faisceau arrive sur la séparatrice qui le divise en deux. Une partie est dirigée vers le miroir fixe et le reste passe à travers la séparatrice vers le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences constructives ou destructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur qui le transforme en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme: signature de l'intensité en fonction de la position du miroir (somme de toutes les fréquences du faisceau). Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée Transformée de Fourier (TF). L'ensemble des bandes d'absorption est caractéristique du matériau étudié.

#### II.1.5.2 Spectromètre IR-TF

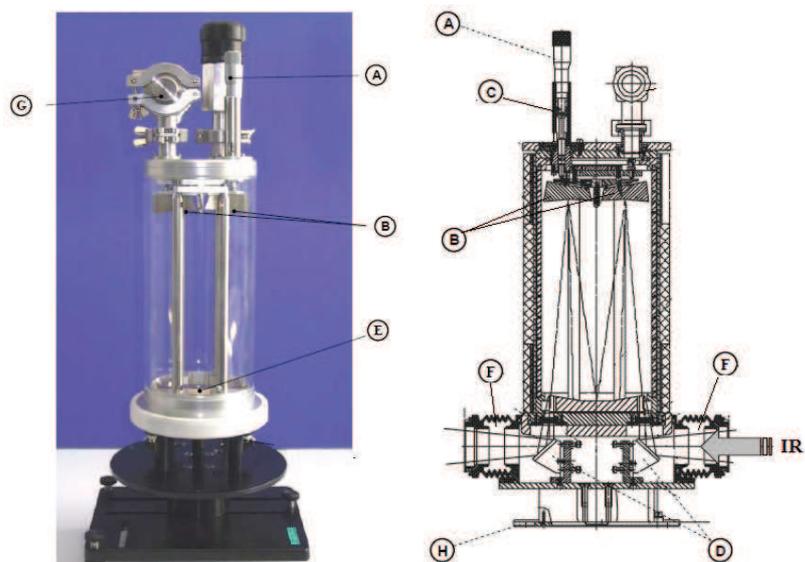
Le spectromètre d'IR-TF (Vextex 70 -Bruker) est constitué d'une source de la radiation IR (MIR: Mid-InfraRed), d'un interféromètre ROCKSOLID et d'un détecteur mercure-cadmium-tellure (MTC) refroidi par azote liquide (équipé une fenêtre de BaF<sub>2</sub>) disposant d'une zone spectrale entre 12000-850 cm<sup>-1</sup>. Le trajet optique du spectromètre Vextex 70 est représenté Figure II-4.



D1 & D2	Détecteur standard et optionnel
BMS	Séparatrice ( <i>Beamsplitter</i> )
OPT	Filtre optique
APT	Roue de l'orifice ( <i>Aperture wheel</i> )
IN1...IN2	Ports d'entrée du faisceau IR
OUT1...OUT5	Ports de la sortie du faisceau IR

**Figure II-4: Trajet optique du spectromètre**

Deux cellules à gaz IR ont été utilisées. La longueur du chemin optique ajustable (c.f. Figure II-5) de la première cellule à gaz (volume = 2L) est de 0,8m et la résolution du spectromètre est de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Chaque spectre est la moyenne de 40 scans effectués entre  $600 \text{ cm}^{-1}$  et  $4800 \text{ cm}^{-1}$ . Une deuxième cellule (volume = 0,25L) de chemin optique de 0,2 mètre a été utilisée.



- |   |                     |    |                         |
|---|---------------------|----|-------------------------|
| A | Visse micrométrique | F  | Fenêtres de la cellule  |
| B | Miroirs opposés     | G  | Vanne de sécurité       |
| C | Entrée du gaz       | H  | Base                    |
| D | Miroirs plans       | IR | Entrée du faisceau d'IR |
| E | Miroir centré       |    |                         |

**Figure II-5: Cellule d'IR de long chemin variable (0,8-8m)**

### II.1.4.3 Mesure par spectrométrie IR-FT

L'acquisition d'un spectre vibrationnel d'absorption IR-TF est réalisée par mesure de l'intensité d'un faisceau d'infrarouge (IR) qui atteint le détecteur en utilisant une cellule de gaz placée sur son chemin. La fréquence de la radiation absorbée et les bandes d'absorption sont liées à la nature et aux compositions chimiques des composés présents dans le gaz.

**Tableau II-1: Modes vibrationnels du TCE en phase gazeuse**

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mode vibrationnel
3101	$\nu(\text{C-H})$
1617-1450	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1254	$\delta(\text{CHCl})$
945, 935	$\nu(\text{C-Cl})$
849, 783, 656-604	$\nu(\text{C-Cl})$

La Figure II-6 présente un spectre du mélange de 500ppmv de TCE dans l'air humide (HR:18-20%) venant du compresseur. On note les bandes de vibration de l'eau (une large bande à 3050-

## Chapitre II: Partie expérimentale

3600 $\text{cm}^{-1}$  et à 1400-1800  $\text{cm}^{-1}$ ), et celles relatives à TCE dont les modes de vibration sont donnés

Tableau II-1.

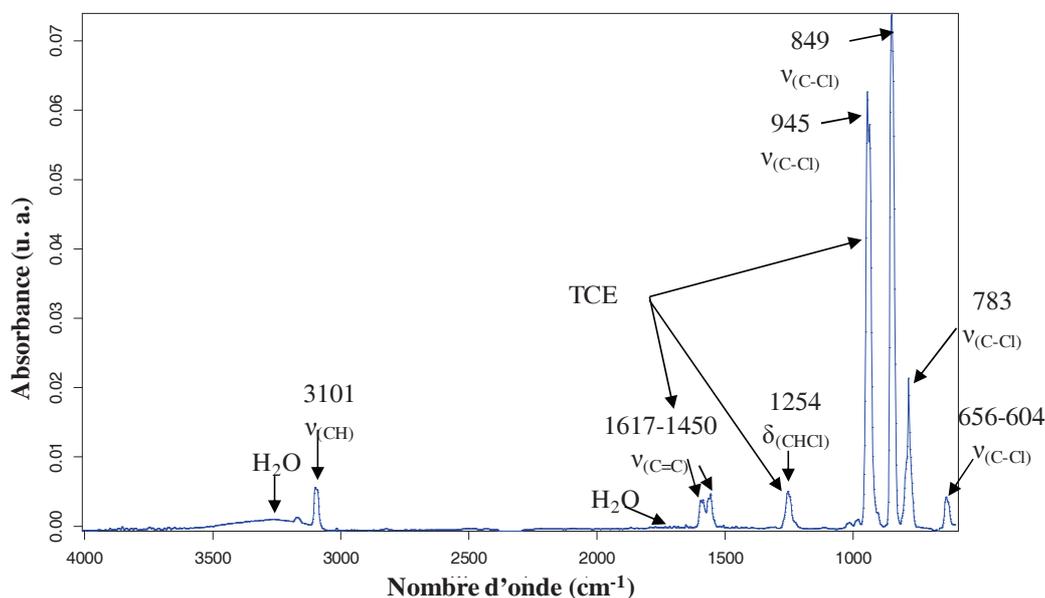


Figure II-6 : Spectre IR du mélange gazeux TCE (~500ppm) dans l'air (RH18).

### II.1.5.3 Etalonnage

L'étalonnage de CO et CO<sub>2</sub> a été réalisé à partir d'un flux de gaz provenant d'une bouteille contenant (982 ± 20) ppmv de CO et (986 ± 20) ppmv de CO dilués dans l'azote (2L/min). La pression de la cellule d'IR est 102,5 kPa. Le background est effectué en faisant passer un flux de 2L/min d'air (Air Liquide, Alphagaz1) dans la cellule à gaz. Les spectres IR-FT sont enregistrés au bout de 30 min après de la stabilisation du flux dans la cellule. Les concentrations de CO et CO<sub>2</sub> sont obtenues par intégration des bandes de vibrations entre 2293 et 2383  $\text{cm}^{-1}$  pour CO<sub>2</sub>, 2057-2143  $\text{cm}^{-1}$  et 2224-2143 $\text{cm}^{-1}$  pour CO (Tableau II-2:).

Tableau II-2: Calibration de CO et CO<sub>2</sub>.

		Gamme / $\text{cm}^{-1}$	Valeurs intégrées	Concentration /ppm
	CO <sub>2</sub>	2293-2383	32,814	982
Cellule 1	CO	2057-2143	1,994	986
	CO	2224-2143	2,525	986
	CO <sub>2</sub>	2293-2383	12,335	982
Cellule 2	CO	2057-2143	0,725	986

## Chapitre II: Partie expérimentale

L'étalonnage du TCE a été réalisé à partir de l'intégration de la bande de vibration à  $945\text{ cm}^{-1}$  par passage de mélanges étalons (2L/min) donnés Tableau II-3 dans la cellule IR. On en déduit le coefficient de réponse (rapport entre la concentration et l'aire de la bande) relatif à chaque cellule.

Tableau II-3: Etalonnage de TCE

	étalon	Aire (u. a.)	Coefficient de réponse
Cellule 1 (2L)	972ppm TCE/Air	10,577	91,894
Cellule 2 (0,25L)	1004ppm TCE/He	2,524	397,69

### II.1.6 Analyse par spectroscopie de masse

#### II.1.6.1 Principe

Le spectromètre de masse est un appareil dans lequel des ions sont produits à partir d'un échantillon et séparés ensuite selon leur rapport masse/charge ( $m/z$ ) par un champ électrique. Ils sont détectés et exprimés en fonction de leur abondance relative. Le bombardement des molécules au moyen d'électrons de haute énergie, habituellement 70 eV, convertit quelques molécules en ions. Le taux d'ionisation est très faible, d'environ 1%. Le spectre de masse présente l'intensité d'ionisation des différentes masses ( $m/z$ ) du composé mesuré. L'intensité d'ionisation des masses va dépendre de la sensibilité du détecteur, de l'énergie d'ionisation de la source. L'ensemble des ions fragments constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire.

#### II.1.6.2 Description de l'analyseur

Le spectromètre de masse (SM) utilisé dans ces expériences est un quadropole SM (Omnistar GDS 301 O<sub>2</sub>-Pfeiffer) équipé d'une coupe de Faraday et d'un détecteur SEM (*Secondary Electronic Multiplier*) de type channeltron. Le logiciel Quadstar 200 (*Pfeiffer Vacuum*) a été utilisé pour collecter et présenter les valeurs. L'analyse de masse par SM Omnistar se base sur deux types de mesure «scan bargraph» et «MID - *Multi-Ion Detection*». Le mode «*Scan Bargraph*» scanne des masses  $m/z$  allant jusqu'à 200. Les spectres se présentent sous forme de barres dont la longueur indique l'intensité de l'ion. Les modes «MID» permet de visualiser l'intensité des courants ioniques de masses prédéfinies en fonction du temps. L'intérêt de cette méthode est que la sensibilité de chaque masse visualisée est plus élevée. La pression dans la chambre d'analyse est en ordre de l'environ de  $10^{-8}$  torrs. L'identification qualitative des sous-

## Chapitre II: Partie expérimentale

produits est effectuée en utilisant le mode Bargraph et une tension du SEM de 1400V dans une gamme  $m/z$  de masse 0-200. La vitesse d'acquisition est de 1,5 scan/min. Une résolution  $m/\Delta m$  de 50 pour une énergie de la source ionique de 70 eV a été réalisée.

### II.1.6.3 Mesure par spectrométrie de masse

Le spectre de masse du flux gazeux provenant du compresseur est présenté dans la Figure II-7. L'attribution des masses  $m/z$  détectées aux ions correspondants est présentée dans le Tableau II-1. On identifie clairement les fragmentations relatives à  $N_2$  ( $m/z$  28, 29, 14),  $O_2$  ( $m/z$  16),  $H_2O$  ( $m/z$  18, 17),  $CO_2$  ( $m/z$  44, 22) et Ar ( $m/z$  40). HCl ( $m/z$  35, 36, 37, 38) et  $NO_x$  (NO,  $NO_2$ ) sont aussi détectés à faible intensité.

#### II.1.6.3.1 Identification et évaluation des pics de l'air

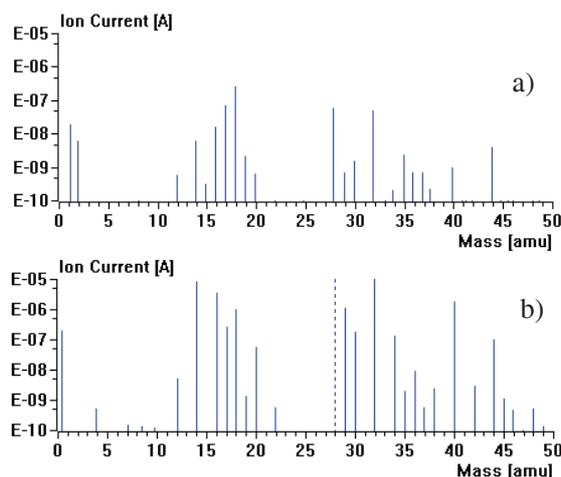


Figure II-7 : Spectre de masse (a) du gaz de la chambre d'analyse après étuvage « baking » et (b) de 2 L/min de l'air venant du compresseur (RH18)

Tableau II-4: Attribution des masses  $m/z$  de l'air ambiant (RH18%)

$m/z$	1	2	12	14	16	17	18	19	20	28	29	30
Littérature				X	X	X	X		X	X	X	
$N_2$				$^{14}N^+$						$^{14}N_2^+$	$^{14}N^{15}N^+$	
$O_2$					$O^+$							
$H_2O$	$H^+$	$D^+$			$O^+$	$OH^+$	$H_2O^+$	$H_2^{17}O^+$				
$CO_2$			$C^+$		$O^+$					$^{12}CO^+$	$^{13}C^{16}O^+$	
Ar									$Ar^{++}$			
HCl												
$NO_x$												$NO^+$
Autres												

## Chapitre II: Partie expérimentale

a)

m/z	32	34	35	36	37	38	40	42	44	45	46
Littérature	x	x					x		x		
N <sub>2</sub>											
O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>17</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>									
H <sub>2</sub> O											
CO <sub>2</sub>									<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O
Ar				<sup>36</sup> Ar <sup>+</sup>		<sup>38</sup> Ar <sup>+</sup>	Ar <sup>+</sup>				
HCl			Cl <sup>+</sup>	H <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>	<sup>37</sup> Cl <sup>+</sup>	H <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup>					
NO <sub>x</sub>											NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Autres											?

b)

### II.1.6.3.2 Spectre du trichloroéthylène

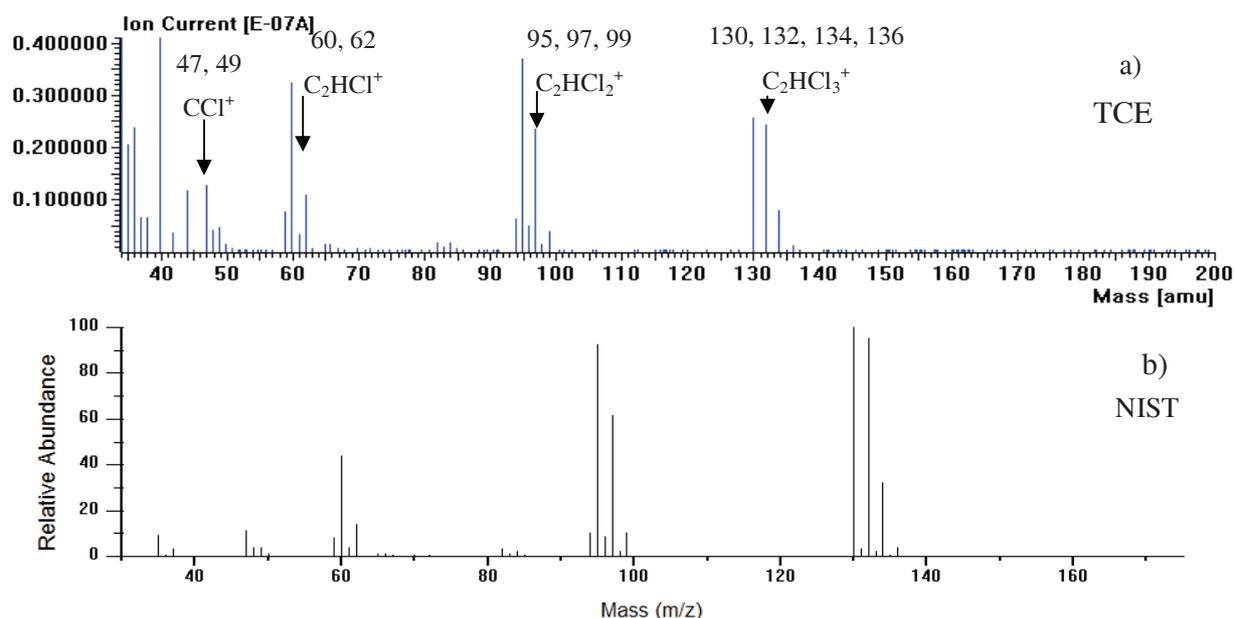


Figure II-8: Spectres de masse de 500ppm TCE/air et de référence NIST

Le spectre de masse du flux entrant (500ppm TCE/air) est montré dans la Figure II-8a. Les masses détectées sont les fragments ioniques caractéristiques de TCE donnés Tableau II-4. On note que la masse m/z 95 est la plus abondante. Ce spectre est comparable aux données de NIST (Figure II-8b).

Tableau II-5: Fragmentation du trichloroéthylène

m/z	35, 37	47, 49, 51	48, 50	59, 61	60, 62	70	82, 84	83, 85	95*, 96, 97, 98, 99	130, 132, 134, 136
TCE	Cl <sup>+</sup>	CCI <sup>+</sup>	CHCl <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> HCl <sup>+</sup>	Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CHCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> HCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>

### II.1.6.4 Etalonnage de CO<sub>2</sub> par MS

L'étalonnage de CO<sub>2</sub> se fait à partir du mélange étalon contenant 982ppm de CO<sub>2</sub> et 986ppm de CO dilués dans l'azote. Le facteur de sensibilité relatif  $F_{R\ CO_2/N_2}$  est calculé par la formule (II-3):

$$F_{R\_CO_2/N_2} = \frac{f_{s\_CO_2}}{f_{s\_N_2}} = \frac{\frac{(I_{44-CO_2})_{cor}}{982 \times 10^{-6}}}{\frac{I_{14-N_2}}{P_{N_2}}} \quad (II-3)$$

$$f_{s\_CO_2} = \frac{(I_{44-CO_2})_{cor}}{P_{CO_2}} \quad f_{s\_N_2} = \frac{I_{14-N_2}}{P_{N_2}}$$

Le facteur  $f_{s\_CO_2}$  (A/atm) est le rapport entre l'intensité de la masse  $m/z$  44 corrigée du bruit de fond et la pression partielle de  $CO_2$ . De même  $f_{s\_N_2}$  est le rapport entre le courant ionique de la masse 14( $N^+$ ) avec  $p_{N_2}$  égale à 1atm dans ce cas-ci. Le facteur de sensibilité relatif ( $F_R$ ) obtenu est de 35,76.

### II.1.7 Mesure de l'humidité (Testo 445)

L'humidité relative est mesurée par une sonde thermo-hygométrique standard (TESTO 445).

### II.1.8 Mesure de l'ozone

L'ozone est mesuré par un détecteur d'ozone (modèle 450 - Teledyne Instruments). La détection de l'ozone s'effectue par absorption dans l'UV d'une longueur d'onde caractéristique émise par une lampe au mercure à 254nm. Le faisceau UV traverse un tube de quartz creux qui est tour à tour rempli de gaz échantillon, puis rempli de gaz lavé pour éliminer l'ozone. Le rapport de l'intensité de la lumière passant à travers le gaz épuré à celle de l'échantillon forme un rapport  $I/I_0$ . Ce rapport constitue la base pour le calcul de la concentration d'ozone.

A partir de l'équation de Beer-Lambert, on peut calculer la concentration de l'ozone ( $C_{O_3}$ ) à partir du rapport des intensités lumineuses.

$$C_{O_3} = -\frac{10^9}{\alpha \times \ell} \times \frac{T}{273} \times \frac{29,92}{P} \times \ln \frac{I}{I_0} \quad (II-4)$$

où  $I$  et  $I_0$  sont respectivement les intensités de la lumière transmise à travers l'échantillon de mesure et de l'échantillon sans ozone ( $\alpha$  coefficient d'absorption,  $\ell$  longueur optique,  $P$  pression (mmHg),  $T$  température).

### II.1.9 Procédure de tests

#### II.1.9.1 Test de plasma non thermique

Les tests de destruction du TCE avec plasma seul sont généralement effectués en deux étapes:

## Chapitre II: Partie expérimentale

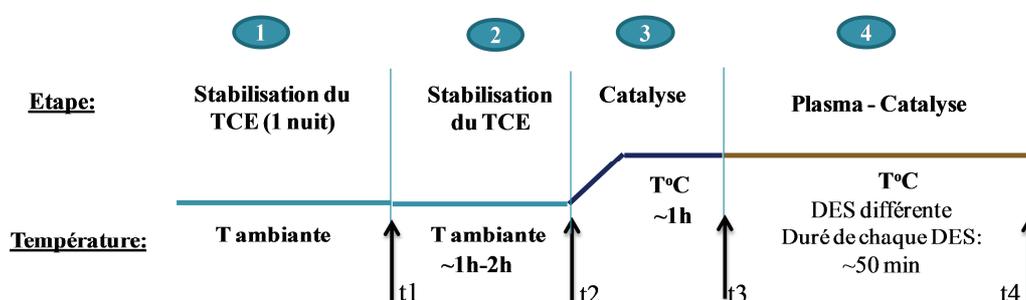
+ Le mélange TCE dans l'air 120L/h (ambient ou synthétisé) est stabilisé à 400-600ppm pendant une nuit en fixant le débit d'air vers le réservoir de TCE. Le spectromètre d'IR est utilisé pour déterminer la concentration du TCE.

+ Le test avec plasma est effectué avec différentes densités énergétiques en variant la tension du plasma.

Les manipulations sont libellées PNTx où x représente le taux d'humidité relative (HR).

### II.1.9.2 Test de catalyse post plasma

Le catalyseur est placé dans un réacteur catalytique tubulaire. Les masses de chaque catalyseur sont donnés dans le Tableau II-6. La procédure de test de catalyse post-plasma (CPP) avec une température de fonctionnement du catalyseur de  $T(^{\circ}\text{C})$  est donnée dans la Figure II-9. Avant de commencer la réaction, le catalyseur est calciné sous air sec à  $350^{\circ}\text{C}$  (série LM et PdLM) et à  $300^{\circ}\text{C}$  (séries Ce-Mn et OMS-2) par un circuit d'air synthétisé indépendant (12 L/min). Le flux réactif 400-600ppm TCE/air est stabilisé durant une nuit. L'étape 2 consiste en l'obtention d'un état quasi-stationnaire entre le flux et le catalyseur. A partir de  $t_2$ , le catalyseur est chauffé de la température ambiante ( $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) à la température  $T$  désirée ( $100, 150, 200^{\circ}\text{C}$ ) puis laissé durant 0,5-1h à la température de consigne avant de d'allumer le plasma ( $t_3$ ). Un test de CPP est réalisé avec 4 DES différentes de durée allant de 30 à 50min.

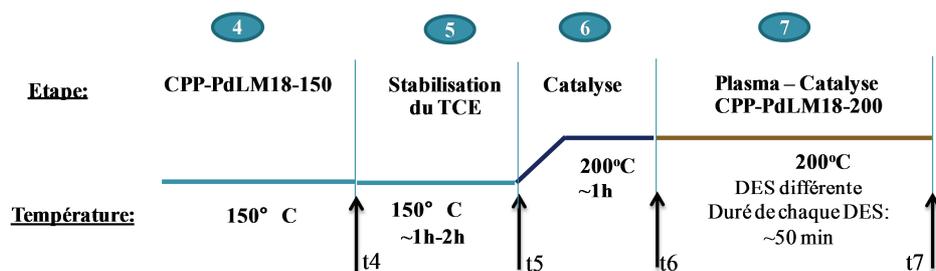


( $t_1$ : Bascule de la vanne trois voies vers le catalyseur,  $t_2$ : échauffement du catalyseur,  $t_3$ : allumage du plasma,  $t_4$ : arrêt du plasma et bascule de la vanne  $V_1$  vers le by-pass)

Figure II-9: Procédure multi-étapes de routine des expériences de plasma-catalyse

Le catalyseur de  $0,5\% \text{Pd}/\text{LaMnO}_3$  (0,5g) est testé en CPP à  $100^{\circ}\text{C}$  (CPP-PdLM100) de façon similaire que dans la Figure II-10. Ensuite le catalyseur est calciné à  $350^{\circ}\text{C}$  pendant 4h et testé à  $150^{\circ}\text{C}$  (CPP-PdLM150) puis à  $200^{\circ}\text{C}$  sans calcination au préalable (CPP-PdLM200) (voir Figure II-10).

## Chapitre II: Partie expérimentale



(t<sub>4</sub>: Arrêt du plasma, t<sub>5</sub>: échauffement du catalyseur, t<sub>6</sub>: allumage du plasma, t<sub>7</sub>: arrêt du plasma)

Figure II-10: Procédure multi-étapes de routine des expériences de plasma-catalyse pour CPP-PdLM200

Tableau II-6: Résumé les conditions expérimentales des procédés

	Catalyseur	périodes	[TCE] <sub>0</sub> /ppm	Masse /g <sub>cat</sub>	VVH /h <sup>-1</sup>	HR /%	T /°C
PNT0		1	600	--	--	0	--
PNT18		1	580	--	--	18	--
CPP-LM0-25	LaMnO <sub>3</sub>	1	600	0,5*	40000	0	--
CPP-LM0-100	LaMnO <sub>3</sub>	1	600	0,5*	40000	0	100
CPP-LM0-150	LaMnO <sub>3</sub>	1	550	0,5*	40000	0	150
CPP-LM18-150	Pd/LaMnO <sub>3+δ</sub>	1	510	0,5*	40000	18	150
CPP-PdLM18-100	Pd/LaMnO <sub>3+δ</sub>	1	560	0,5*	40000	18	100
CPP-PdLM18-150	Pd/LaMnO <sub>3+δ</sub>	1	500	0,5*	40000	18	150
CPP-PdLM18-200	Pd/LaMnO <sub>3+δ</sub>	1	520	0,5*	40000	18	200
PNT22		2	550	--	--	22	--
CPP-CeMn2	CeMn <sub>2</sub> O <sub>y</sub>	2	520	1*	30000	22	150
CPP-CeMn0,25	CeMn <sub>0,25</sub> O <sub>y</sub>	2	555	1*	30000	22	150
CPP-Ce	CeO <sub>y</sub>	2	555	1*	30000	22	150
PNT0		3	360	--	--	0	--
PNT10		3	365	--	--	10	--
CPP-MnO <sub>y</sub> -25	MnO <sub>y</sub>	3	532	1	70000	10	25
CPP-CeMn4-25	CeMn <sub>4</sub> -RP	3	463	1	70000	10	25
CPP-CeMn-25	CeMn-RP	3	543	1	70000	10	25
CPP-MnO <sub>y</sub> -150	MnO <sub>y</sub>	3	378	1	70000	10	150
CPP-CeMn4-150	CeMn <sub>4</sub> -RP	3	413	1	70000	10	150
CPP-CeMn-150	CeMn-RP	3	397	1	70000	10	150
CPP-OMS-150	OMS-2	3	398	1	70000	10	150

[TCE]<sub>0</sub>: concentration initiale du TCE; HR: humidité relative; T: température du catalyseur, \*: dilué dans 3g de SiC

## Chapitre II: Partie expérimentale

Les tests de catalyse post plasma sont nommées (nomenclature du composé)-CPP-Ax-y avec A: nomenclature de catalyseur; x: pourcentage d'humidité relative et y: température du catalyseur en °C. Le tableau ci-dessous résume les conditions des différentes expériences.

Dans le troisième période la durée de la deuxième étape et de chaque DES ont été modifiées à 3h et 0,5h respectivement. Le volume de la cellule de 0,25L avec 0,2m de longueur optique.

### II.1.10 Diagnostic d'analyse

#### II.1.10.1 Mesure de la concentration du CO<sub>2</sub> dans l'air ambiant.

##### II.1.10.1.1 Mesure de CO<sub>2</sub> par IR-TF

Tableau II-7: Mesures de CO<sub>2</sub> ambiant

Mesure	Intensité (A) m/z 14	Intensité (A) m/z 44	CO <sub>2</sub> (+/- 15ppm) SM	CO <sub>2</sub> (+/- 5 ppm) IR-TF
07-Jun-2011	8,01E-06	1,03E-07	359	371
<b>Concentration de CO<sub>2</sub> avant manipulation</b>				
NTP22a	7,15E-06	1,24E-07	487	
CeO <sub>y</sub> -CPP	7,17E-06	1,23E-07	480	
CeMn <sub>0,25</sub> O <sub>y</sub> -CPP	6,86E-06	1,14E-07	467	
CeMn <sub>2</sub> O <sub>y</sub> -CPP	6,97E-06	1,22E-07	480	
PNT22b	7,62E-06	1,46E-07	538	
27-jul-2012	---	---	---	525
CeMn <sub>4</sub> -RP-CPP	7,47E-06	1,60E-07	467	

##### II.1.10.1.2 Mesure de CO<sub>2</sub> par SM

La quantité de CO<sub>2</sub> dans l'air ambiant est mesurée par IR-TF et par SM avant le début de chaque campagne de manipulations (Tableau II-7). Par IR-TF les étapes sont données par suivantes:

1. Le background est obtenu à partir de l'air synthétisé.
2. Un flux de 2L/min d'air ambiant est introduit dans la cellule IR. Le spectre IR-TF est enregistré au bout de 15 min.

La pression partielle de CO<sub>2</sub> dilué dans l'air est déterminée par la formule suivante:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{I_{44-\text{CO}_2}}{f_{s-\text{CO}_2}} = \frac{(I_{44})_{\text{cor}} \times 0,7826}{I_{14} \times F_{s-\text{CO}_2/\text{N}_2}} \times 10^6 \quad (\text{II-5})$$

## Chapitre II: Partie expérimentale

La Figure II-11 présente un exemple de la variation de l'intensité  $m/z$  44 et de la concentration calculée du  $\text{CO}_2$  en fonction du temps. La concentration du  $\text{CO}_2$  dans l'air ambiant est proportionnelle avec la pression du  $\text{CO}_2$  qui varie autour de 340 ppm. Cette valeur est similaire à celle obtenue par IR-FT.

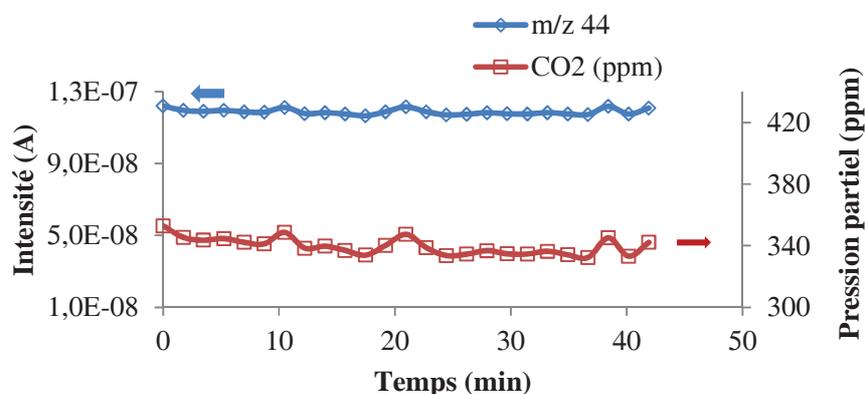


Figure II-11 : Evolution de  $I_{44}$  et de la concentration de  $\text{CO}_2$  avant test en fonction du temps.

### II.1.10.2 Quantification de CO dans les manipulations

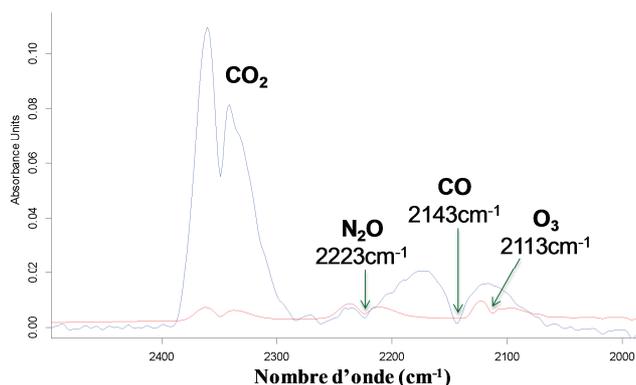


Figure II-12: Interférences des spectres de rovibration de  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{O}_3$

La Figure II-12 montre que le spectre de rovibrations de  $\text{CO}$  interfère avec ceux de  $\text{N}_2\text{O}$  et de  $\text{O}_3$ . Il a été adopté d'intégrer le signal dans la gamme  $2057\text{-}2143\text{cm}^{-1}$  sans  $\text{O}_3$  et dans celle de  $2224\text{-}2143\text{cm}^{-1}$  avec  $\text{O}_3$  en s'affranchissant de la contribution de  $\text{N}_2\text{O}$ .

### II.1.10.3 Calcul

#### Conversion du TCE

La conversion du TCE est calculée par formule suivante:

## Chapitre II: Partie expérimentale

$$\eta = \frac{[TCE]_e - [TCE]_s}{[TCE]_e} \times 100 \quad (\text{II-6})$$

$[TCE]_e$ ,  $[TCE]_s$  concentrations de TCE respectivement à l'entrée et à la sortie du réacteur plasma.

### Bilan carbone

$$C\% = \frac{[CO] + [CO_2]}{2 \times [TCE]_e} \times \eta \times 100 \quad (\text{II-7})$$

$[CO]$ ,  $[CO_2]$  concentration de CO et  $CO_2$  formé

### Rendement en $CO_2$ ( $Y_{CO_2}$ )

$$Y_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{2 \times [TCE]_e} \quad (\text{II-8})$$

### Productivité énergétique

La productivité énergétique est calculée par le procédé de plasma non thermique (PNT) et de catalyse de post-plasma (CPP) comme suivante:

$$\eta_E = \frac{[TCE]_{\text{entrée}} \times \frac{\eta}{100} \times M \times 3,6}{22,4 \times \varepsilon} \quad (\text{II-9})$$

$[TCE]_{\text{entrée}}$ : concentration initiale du TCE (ppm)

$\eta$ : taux de destruction du TCE

M: Masse molaire du TCE (131,39g/mol)

$\varepsilon$ : Densité énergétique (J/L)

22,4 volume de gaz parfaite (L/mol)

3,6 coefficient de changement de l'unité

### Rapport de l'intensité ( $R_X$ )

Tableau II-8: m/z caractéristique des composés

m/z	Composés	m/z	Composés
95	TCE	63	Phosgène (PG)
44	$CO_2$	82	Trichloroacétaldéhyde (TCAD)
36	HCl	83	Chlorure de dichloroacétyl (DCAC) Chloroforme ( $CHCl_3$ )
70	$Cl_2$	117	Tetrachloromethane ( $CCl_4$ )

## Chapitre II: Partie expérimentale

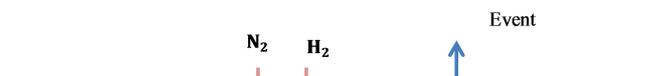
---

Le rapport de l'intensité  $R_X = (I_x / (I_{95-0} - I_{95}))$  est utilisé comme un reflet de la sélectivité des produits réactionnels formé. Où  $x$  est la masse  $m/z$  caractéristique de composé  $X$ .  $I_x$  est le intensité de courant ionique de la mass  $m/z=x$ . 95 est la masse la plus intense  $m/z=95$  du TCE.

### II.2 Partie 2: Oxydation catalytique (Lille)

#### II.2.1 Banc de test catalytique

Le schéma du montage expérimental est présenté Figure II-13. Il a été utilisé pour la destruction de 1000 ppmv de TCE dans l'air humide avec un débit d'air de 200mL/min.



V1, V4 : Vanne 2 voies

V5-V8 : Vanne trois voies

V2, V3 : Vanne 3 voies

V9 : Vanne à pointeau

**Figure II-13 : Schéma du montage catalytique**

Ce montage se compose de 4 parties principales:

1. Alimentation en gaz (Air industriel 99,9%, Hélium 4-6).
2. Système d'introduction, d'évaporation et de mélange du liquide (TCE-eau) dans l'air (*Process 2M* - Bronskhorst).
3. Réacteur tubulaire en quartz ( $D_i=12\text{mm}$ ) et contrôleur de température (Nabertherm GmbH).

ERROR: ioerror  
OFFENDING COMMAND: image

STACK:

**Chapitre III: Etude des performances du couplage d'un plasma non thermique de décharge couronne 5 pointes-plaque avec un catalyseur à base de pérovskite de manganèse pour la destruction du trichloroéthylène**

<b>Chapitre III: Etude des performances du couplage d'un plasma non thermique de décharge couronne 5 pointes-plaque avec un catalyseur à base de pérovskite de manganèse pour la destruction du trichloroéthylène .....</b>	<b>76</b>
III.1 Introduction.....	79
III.2 Synthèse des catalyseurs $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ et $\text{Pd/LaMnO}_{3+\delta}$ .....	80
III.2.1 Synthèse de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .....	80
III.2.2 Synthèse de $\text{Pd/LaMnO}_{3+\delta}$ .....	80
III.3 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ et $\text{Pd/LaMnO}_{3+\delta}$ .....	80
III.3.1 Diffraction des rayons X.....	80
III.3.2 Analyse élémentaire.....	81
III.3.3 Désorption en température programmée de $\text{O}_2$ .....	81
III.3.4 Décomposition catalytique de l'ozone .....	84
III.3.4.1 Caractérisation du flux d'air traité par le PNT .....	84
III.3.4.2 Adsorption d'ozone.....	85
III.3.4.3 Désorption en température programmée de $\text{O}_2$ sur catalyseur exposé au flux $\text{O}_3/\text{air}$ .....	86
III.4 Performances du PNT et de la CPP pour la destruction de TCE.....	88
III.4.1 PNT0.....	88
III.4.2 Effet de l'humidité: comparaison des expériences PNT0 et PNT18.....	91
III.4.3 Caractérisation du solide déposé sur électrode .....	97
III.4.4 CPP-LM0-150.....	99
III.4.5 Influence de la température du catalyseur .....	102
III.4.6 Production de HCl et de $\text{Cl}_2$ .....	106
III.4.7 Effet de l'humidité sur les performances du procédé CPP .....	106
III.5 Caractérisation du catalyseur $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ après test .....	112

## Chapitre III

---

III.5.1	Etude SPX des catalyseurs.....	112
III.5.2	Etude Tof-SIMS des catalyseurs.....	114
III.6	Pd/LaMnO <sub>3+δ</sub> .....	120
III.6.1	Performance catalytique de PdLM18 en Catalyse Post-Plasma .....	120
III.6.2	SPX de l'échantillon Pd/LaMO <sub>3+δ</sub> avant et après test.....	124
III.6.3	Tof-SIMS de l'échantillon Pd/LaMO <sub>3+δ</sub> avant et après test .....	127
III.7	Conclusion .....	130

## Chapitre III

---

### III.1 Introduction

La manganite de lanthane  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  est reconnue comme étant un bon catalyseur d'oxydation totale <sup>[1]</sup>. Cette pérovskite a la particularité de présenter des lacunes cationiques conséquence de la présence de cations  $\text{Mn}^{4+}$  en site B générées lors de la calcination sous air. La présence de Mn dans deux états d'oxydation ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ) générant des propriétés redox intéressantes allié à une disponibilité d'oxygène faiblement lié à la surface du catalyseur contribuent à l'activité catalytique de ce matériau <sup>[2,3]</sup>. De plus il est reconnu que l'ajout d'un métal précieux à l'état de traces est susceptible d'améliorer grandement les propriétés du catalyseur.

Dans ce chapitre nous allons donc décrire la synthèse de deux catalyseurs:  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  et 0,5pds% Pd/ $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . Ceux-ci seront caractérisés en examinant tout particulièrement la mobilité des oxygènes à basse température et leur capacité à détruire l'ozone avant d'être testés en configuration post-plasma. Les performances du catalyseur activé par l'ozone issu du plasma seront déterminées suite à une étude découplée du procédé: estimation des performances par PNT seul puis en catalyse post-plasma.

Nous étudierons donc dans une première partie les performances du PNT seul sur la remédiation du TCE dilué dans l'air. Dans une deuxième partie nous décrirons les performances du procédé catalyse post-plasma pour l'abattement du TCE par utilisation en aval des 2 catalyseurs précités. On s'attachera dans ce travail à caractériser le plus finement possible les sous-produits issus de la décomposition du TCE par un suivi en ligne combinant la spectroscopie de masse et l'analyse IR-TF. L'efficacité du procédé sera évaluée entre autres par la détermination du bilan carbone. Notre approche « découplée » nous permettra d'évaluer plus précisément les performances du catalyseur activé par PNT. L'effet de deux paramètres importants tels la température de fonctionnement du catalyseur et le taux d'humidité sur les performances du procédé sera aussi examiné. Une étude du matériau par SPX et ToF-SIMS sera de plus menée avant et après test afin de mieux appréhender le fonctionnement du catalyseur. Dans une conclusion on rapportera les différentes performances de chaque combinaison PNT-catalyseur tenant compte de la température du catalyseur et l'humidité relative du flux d'air.

## Chapitre III

### III.2 Synthèse des catalyseurs $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ et $\text{Pd/LaMnO}_{3+\delta}$

#### III.2.1 Synthèse de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

La pérovskite  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  a été préparée par la méthode citrate en utilisant l'acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (AC) comme agent complexant <sup>[4,5]</sup>. Les quantités stœchiométriques de nitrate de lanthane  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (pureté: 99% ; Fluka; composé A) et de nitrate de manganèse  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (pureté: 99,98% ; Aldrich; composé B) sont dissoutes indépendamment dans un minimum d'eau puis mélangées. Une quantité d'acide citrique (AC ; pureté: 99,5%, Fluka) ( $n_{\text{AC}}/(n_{\text{A}}+n_{\text{B}})=1$ ) est ajoutée à la solution. Après évaporation à  $60^\circ\text{C}$  à l'évaporateur rotatif pendant 2h, un sirop jaune visqueux est obtenu. Après séchage à  $100^\circ\text{C}$  pendant une nuit, on place l'échantillon dans un four à moufle à  $220^\circ\text{C}$  pendant 2h afin de décomposer les ions nitrate. Le solide obtenu LM est broyé puis calciné sous air à  $700^\circ\text{C}$  ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pendant 10h.

#### III.2.2 $\text{Pd/LaMnO}_{3+\delta}$

Le catalyseur 0,5pds% $\text{Pd/LaMnO}_3$  a été préparé par imprégnation en excès de la pérovskite à partir d'une solution aqueuse de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (46% m/m en métal, Accros) <sup>[4]</sup>. Après évaporation à l'évaporateur rotatif à  $60^\circ\text{C}$  pendant 2h le solide est séché une nuit à  $100^\circ\text{C}$  puis calciné 4h à  $400^\circ\text{C}$  sous air. Le solide est nommé PdLM.

### III.3 Caractérisations des catalyseurs $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ et $\text{Pd/LaMnO}_{3+\delta}$

#### III.3.1 Diffraction des rayons X

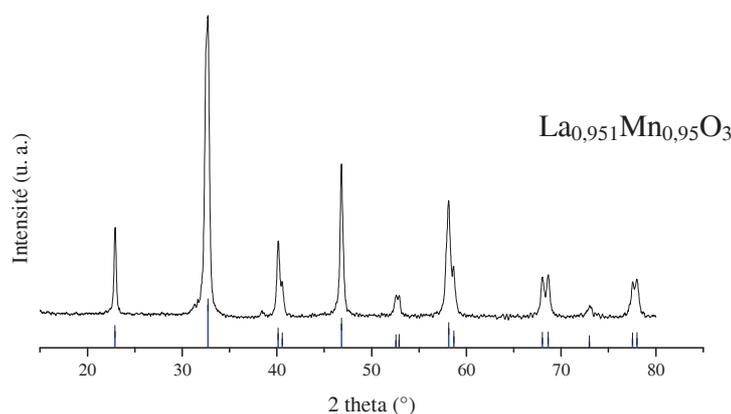


Figure III-1: Diffractogramme de l'échantillon  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  synthétisé par la méthode citrate.

Le diffractogramme RX du solide montre uniquement les pics de la phase rhomboédrique de  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (Figure III-2) en accord avec la fiche JCPDS 88-0126 relative à  $\text{La}_{0,97}\text{Mn}_{0,87}\text{O}_3$ . Cette

### Chapitre III

phase rhomboédrique est habituellement rapportée dans la littérature pour des températures de calcination sous air de 700°C voire 800°C [6]. Le catalyseur  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  possède une surface spécifique  $S_{\text{BET}}$  de 15m<sup>2</sup>/g.

Les diffractogrammes RX de PdLM et de LM donnés sont superposables (Figure III-2). Le palladium apparaît donc bien dispersé sur la pérovskite [4] ou sous forme amorphe.

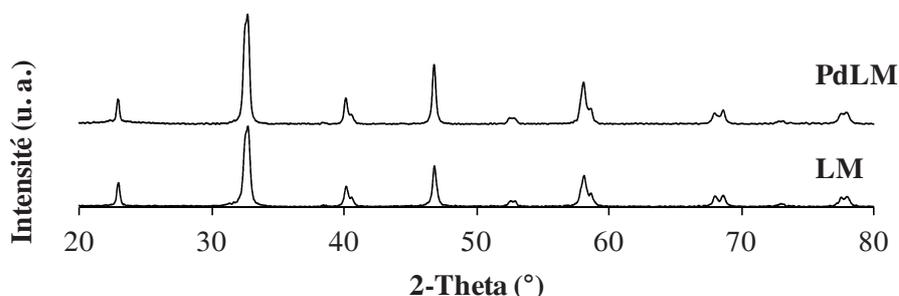


Figure III-2: Diffractogrammes RX de PdLM et LM

#### III.3.2 Analyse élémentaire

L'échantillon LM est caractérisé par un rapport atomique Mn/La de 1,0. Une stœchiométrie  $\text{Pd}_{0,01}\text{LaMn}_{0,99}\text{O}_{2,87}$  est obtenue pour le solide PLM conduisant à un pourcentage en poids de Pd de 0,47%.

#### III.3.3 Désorption en température programmée de O<sub>2</sub>

Les profils du signal  $m/z = 32$  donnés Figure III-3 en fonction de la température sont très similaires pour les deux échantillons prétraités à 350°C sous air pendant 1h. Pour des températures  $T > 500^\circ\text{C}$  on observe un pic intense de désorption à 725°C accompagné d'épaulement(s) à 1040°C (LM), 860°C et 1040°C (PdLM). Pour  $T < 500^\circ\text{C}$  deux pics de désorption sont observables, l'un à 260(LM)-288°C (PdLM) et l'autre à 465(LM)-495°C (PdLM). Les résultats d'intégration des pics de désorption sont exprimés en mmolO<sub>2</sub>/molMn et  $\mu\text{molO}_2/\text{g}$ . La quantité de dioxygène désorbé est de 13 et 34  $\mu\text{mol/g}$  dans la zone basse température et de 347 et 392  $\mu\text{mol/g}$  dans la zone haute température respectivement pour LM et PdLM.

Le diffractogramme RX de LM obtenu après thermodésorption de O<sub>2</sub> (Figure III-4) montre les pics caractéristiques d'une structure pérovskite orthorhombique  $\text{La}_{0,96}\text{MnO}_{2,94}$ . Ceux-ci sont déplacés vers de plus petites valeurs d'angle de Bragg confirmant ce faisant que les ions  $\text{Mn}^{4+}$  se réduisent en  $\text{Mn}^{x+}$  (avec  $x=3,06$ ) de rayon ionique plus grand.

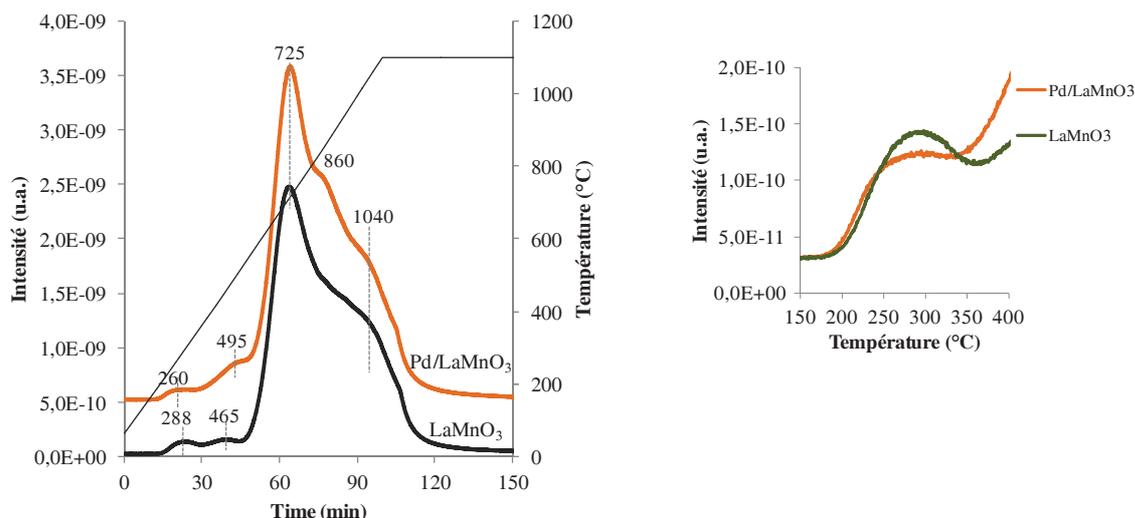


Figure III-3: Profils DTP-O<sub>2</sub> (m/z 32) des catalyseurs LaMnO<sub>3+δ</sub> et Pd/LaMnO<sub>3+δ</sub>

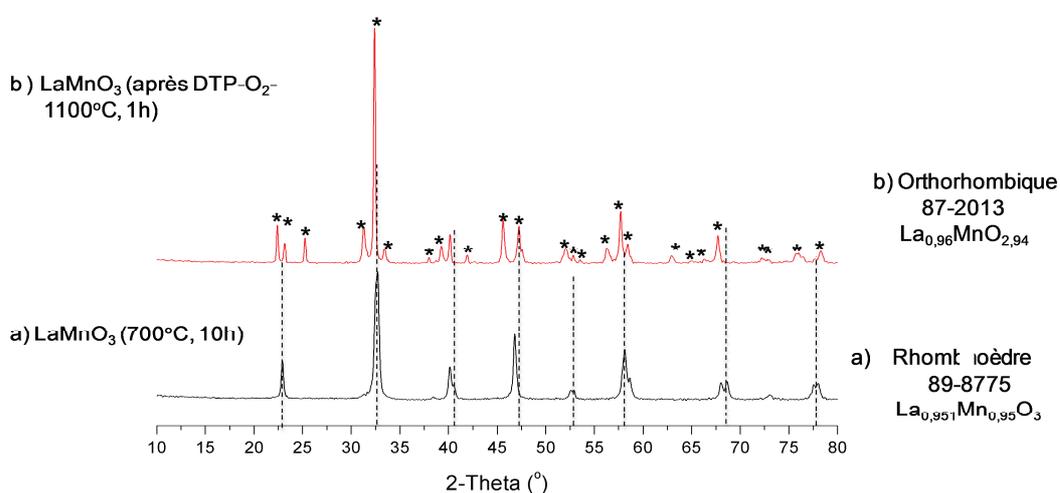


Figure III-4: Diffractogrammes de LaMnO<sub>3+δ</sub> avant et après DTP-O<sub>2</sub>

Selon la littérature [7,8,9,10], on distingue 2 types d'oxygène, les oxygènes  $\alpha$  et  $\beta$ . Le pic de désorption à faible température ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) appelé  $\alpha$ -oxygène est attribué aux espèces d'oxygènes faiblement liées à la surface de la pérovskite comme l'ion superoxyde ( $\text{O}_2^-$ ). Sa désorption est schématisée Figure III-5 [10,11]:

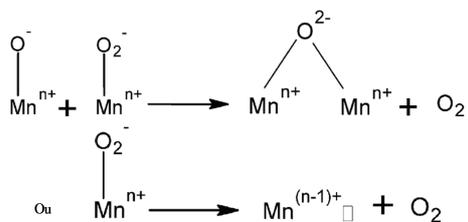


Figure III-5: Schéma de désorption de  $\alpha$ -oxygène de la pérovskite [11]

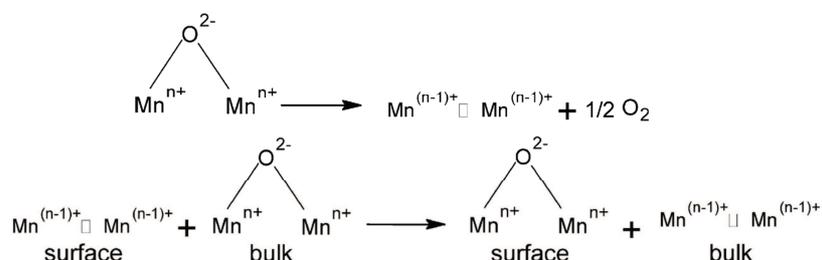
### Chapitre III

Ce type d'oxygène à caractère électrophile est considéré comme étant très actif et est impliqué dans des réactions de type « suprafaciale ».

**Tableau III-1: Quantité d'oxygène désorbé par DTP-O<sub>2</sub>**

Catalyseurs	$\alpha$ -O <sub>2</sub> <600°C /μmol.g <sup>-1</sup>	$\beta$ -O <sub>2</sub> >600°C /μmol.g <sup>-1</sup>	n <sub>O2</sub> /μmol.g <sup>-1</sup>	n <sub>O2</sub> /mmol.mol <sup>-1</sup> cata	Méthode de synthèse	Ref.
LM	13	347	360	91	Citrate	Notre étude
PdLM	34	392	426	107		Notre étude
LaMnO <sub>3</sub>	--	--	263	--	citrate	[12]
LaMnO <sub>3</sub>	--	--	267	--	citrate	[13]
LaMnO <sub>3</sub>	--	--	461	--	Broyage réactif	[11]
LaMnO <sub>3</sub>	--	--	545	--	Sol-gel	[14]
1,8%Pd/LaMnO <sub>3</sub>	--	--	710	--	---	[14]
LaMnO <sub>3</sub>	--	--	--	201	Solution Combustion	[15]
2,15%Pd/LaMnO <sub>3</sub>	--	--	--	251	Solution Combustion	[15]

La désorption d'oxygène  $\beta$  correspond à la désorption d'oxygène du réseau de la pérovskite (Figure III-6). La nature de ce type d'oxygène est fortement liée à la nature et au changement de degré d'oxydation du cation B [14, 16]. La désorption de dioxygène s'accompagne respectivement de la transformation à cœur de Mn<sup>4+</sup> en Mn<sup>3+</sup> et d'une partie de Mn<sup>3+</sup> en Mn<sup>2+</sup> [17] en accord avec les résultats de DRX.



**Figure III-6: Schéma de désorption de  $\beta$ -oxygène**

#### Pd/LaMnO<sub>3+ $\delta$</sub>

En ajoutant 0,5% en masse de palladium sur la pérovskite on observe une légère augmentation de la désorption des oxygènes  $\alpha$  laissant suggérer une quantité d'entités oxygène plus mobiles à la surface du catalyseur. Le Tableau III-1 montre aussi une augmentation de la quantité de  $\beta$ -oxygène en présence de Pd laissant suggérer que le palladium pourrait assister la désorption de dioxygène en accord avec l'évolution des pics en  $2\theta$ . Il est à noter que la quantité de O<sub>2</sub> provenant de la réduction d'un PdO en Pd<sup>(0)</sup> est de 24 μmol O<sub>2</sub>/g<sub>cata</sub>.

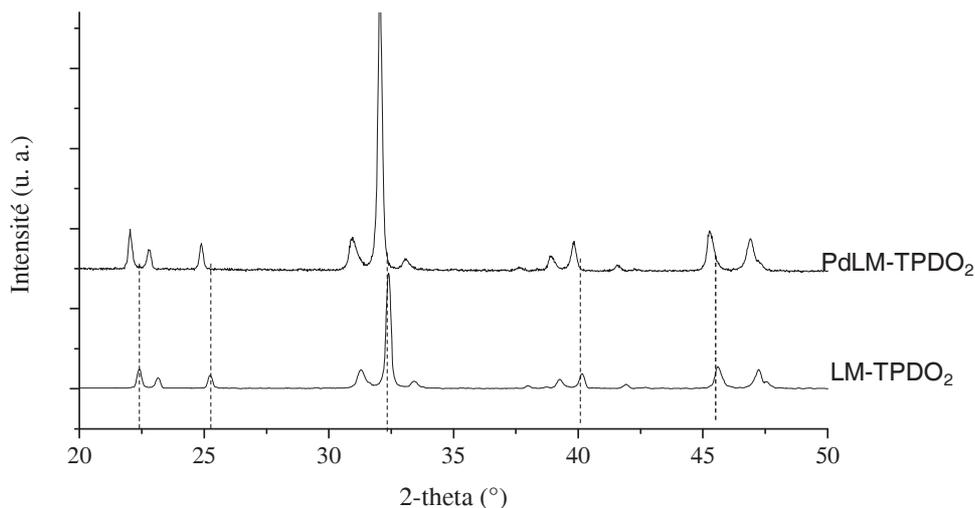


Figure III-7: Diffractogrammes de PdLM et LM après désorption d'oxygène

### III.3.4 Décomposition catalytique de l'ozone

Le but de cette expérience est d'estimer le nombre de sites actifs pour la réaction de décomposition catalytique de l'ozone. <sup>[18]</sup>. Cette expérience a été menée sur l'échantillon LM (voir partie expérimentale).

#### III.3.4.1 Caractérisation du flux d'air traité par le PNT

Après un traitement sous air à 250°C, le catalyseur est soumis à un flux de 700-850ppmv O<sub>3</sub>/air (Alphagaz 1- Air liquide) à -40°C. Un spectre IR-TF typique relatif au flux gazeux généré par le PNT est donné Figure III-8. On note la présence d'O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub> résiduel. En effet les centre des bandes les plus intenses pour O<sub>3</sub> positionnées à 2105 et 1043 cm<sup>-1</sup> (bandes Q) sont en accord avec les données de la littérature <sup>[19]</sup>, de même que celles de N<sub>2</sub>O à 2223 cm<sup>-1</sup> et CO<sub>2</sub> à 2349 cm<sup>-1</sup> <sup>[20,21]</sup>. La concentration de N<sub>2</sub>O a été estimée à 20ppm et celle de CO<sub>2</sub> détectée avant traitement par le plasma à 60ppm.

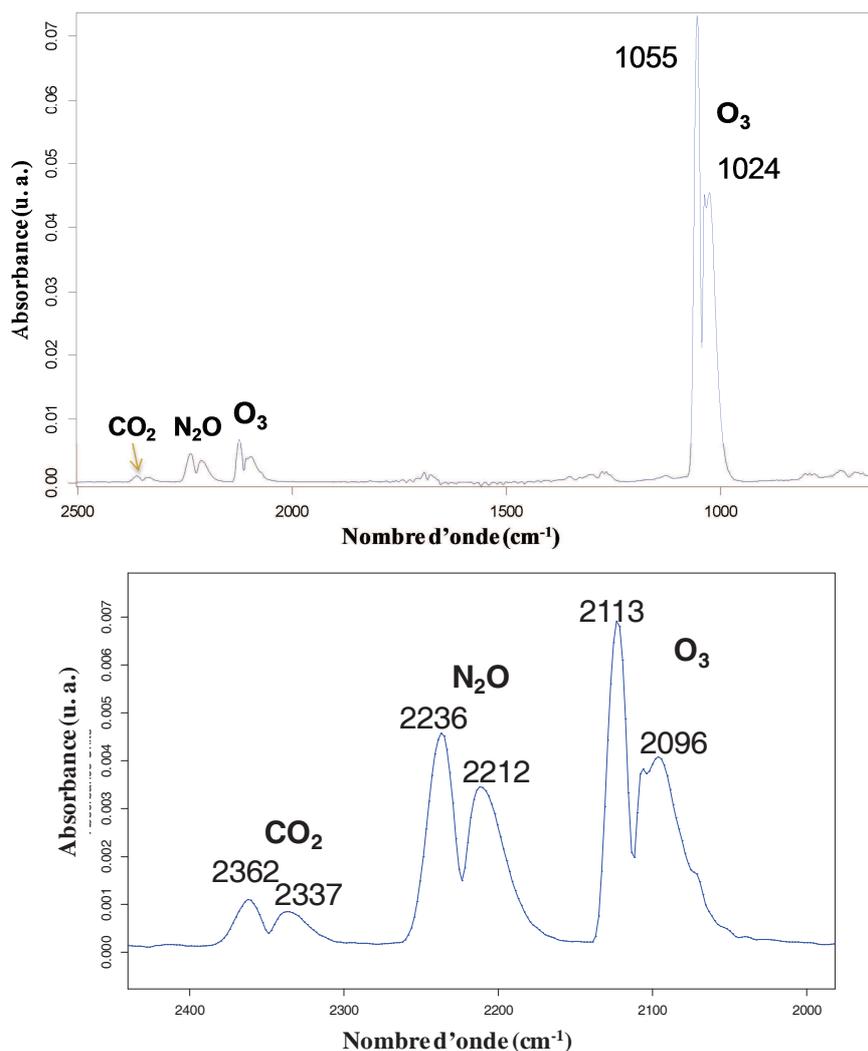
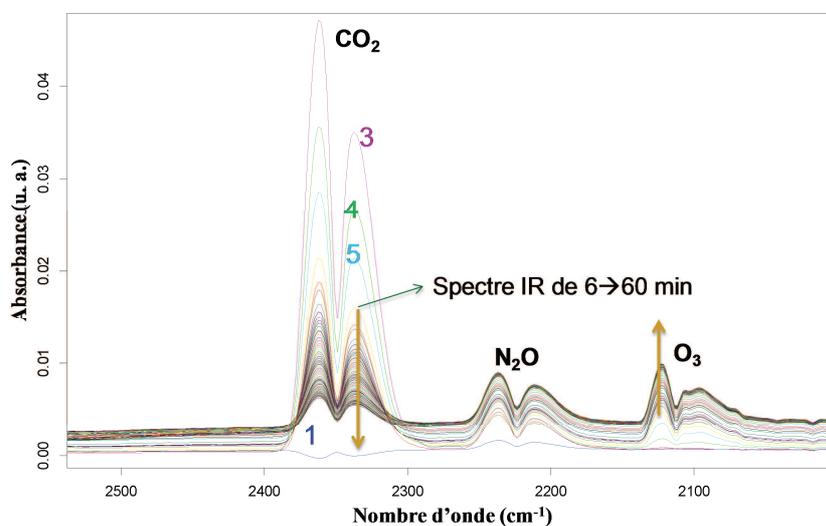
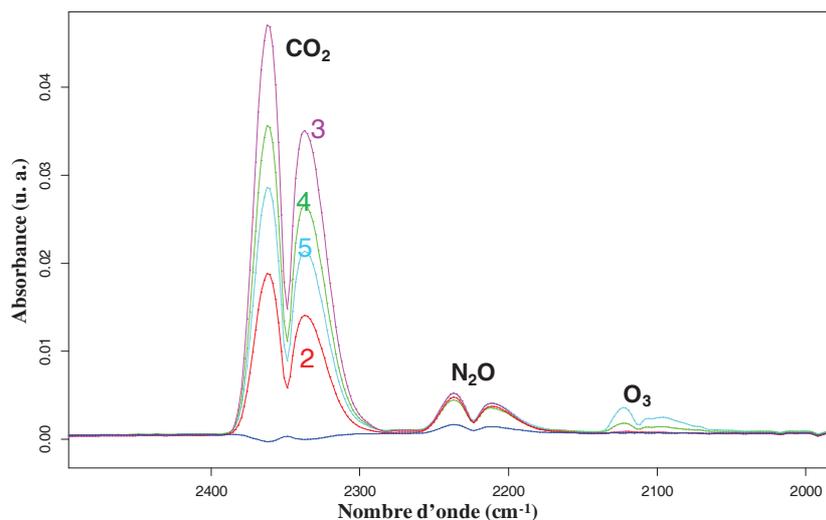


Figure III-8: Spectres IR-TF du flux gazeux généré par le PNT.

### III.3.4.2 Adsorption d'ozone

La Figure III-9 présente les bandes de vibration IR dans la gamme 2000-2500  $\text{cm}^{-1}$  relatives à O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> au cours de l'exposition du catalyseur au flux de O<sub>3</sub>/air. On note l'apparition d'ozone après 5 min. d'exposition au flux, l'intensité du signal IR augmentant pour se stabiliser au bout de 40 min. La non observation de l'ozone dans les 3 premières minutes s'accompagne d'une désorption simultanée de CO<sub>2</sub> dont la concentration atteint 156 ppm au bout de 5 min. pour diminuer ensuite. On en déduit que l'adsorption d'ozone s'accompagne d'une désorption simultanée de CO<sub>2</sub>.



Numérotation x: les spectres IR obtenus après x minutes sous exposition au flux  $O_3$ /air

Figure III-9: Spectres IR au cours de l'exposition du catalyseur au flux  $O_3$ /air

### III.3.4.3 Désorption en température programmée de $O_2$ sur catalyseur exposé au flux $O_3$ /air

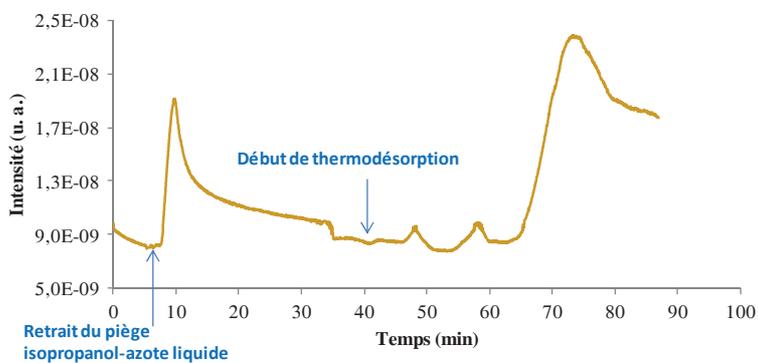
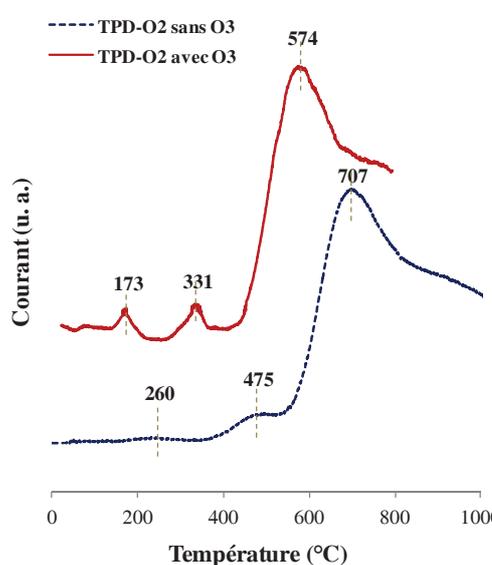


Figure III-10: Evolution du signal  $m/z=32$  après exposition au flux de  $O_3$ /air.

### Chapitre III

La Figure III-10 montre l'évolution du signal  $m/z$  32 de désorption du dioxygène sous flux de He (80 mL/min) après retrait du piège isopropanol- $N_2$  liquide. On note tout d'abord un grand pic probablement dû à la désorption de dioxygène physisorbé à la surface du catalyseur. Lors de la montée en température deux pics sont détectés à 173°C et 331°C (Figure III-11) puis on observe un pic large à 574°C suivi d'un épaulement.

Le tracé à haute température est similaire à celui observé lors de la DTP de  $O_2$  (sans  $O_3$ ) avec un pic positionné à 707°C (574°C) (Figure III-11). L'apparition du pic déplacé de 133°C s'explique principalement par le fait que le débit gazeux est 8 fois plus important: 80mL/min comparé avec 10mL/min pour l'expérience de DTP- $O_2$  (sans  $O_3$ ).



**Figure III-11: Comparaison des signaux  $m/z=32$  de DTP- $O_2$  avec (80mL/min He) et sans (10mL/min He) adsorption d'ozone**

Le pic à 173°C provient d'une entité adsorbée à la surface de LM lors de son exposition à l'ozone. Le pic à 331°C peut être attribué à la décomposition/désorption d'entités oxygénées adsorbées et est probablement en partie associé au pic de désorption observé à 475°C lors de la DTP de  $O_2$  sur LM (sans  $O_3$ ). Il est suggéré que le pic de décomposition/désorption à 173°C puisse résulter d'espèces peroxy  $O_2^{2-}$  en accord avec le mécanisme de décomposition de l'ozone donné par T. Oyama sur les oxydes de manganèse <sup>[18]</sup>.

L'intégration du pic de désorption/décomposition à basse température permet de calculer une quantité d'oxygène adsorbé par gramme de catalyseur de 0,19  $\mu\text{mol } O_2$ . Cette valeur pouvant être considérée comme la valeur de la densité de sites actifs à la surface du catalyseur <sup>[18]</sup>.

### III.4 Performances du PNT et de la CPP pour la destruction de TCE

#### III.4.1 PNT0

Le flux d'air sec contaminé par 600ppm de TCE est traité par le PNT. La Figure III-12 représente le taux de conversion de TCE, la concentration de CO<sub>x</sub> (CO + CO<sub>2</sub>) et celle d'ozone formé en fonction de la DE. On note que le taux de conversion de TCE augmente linéairement avec la DE. On obtient une conversion maximale de TCE de 71% à 490 J/L.

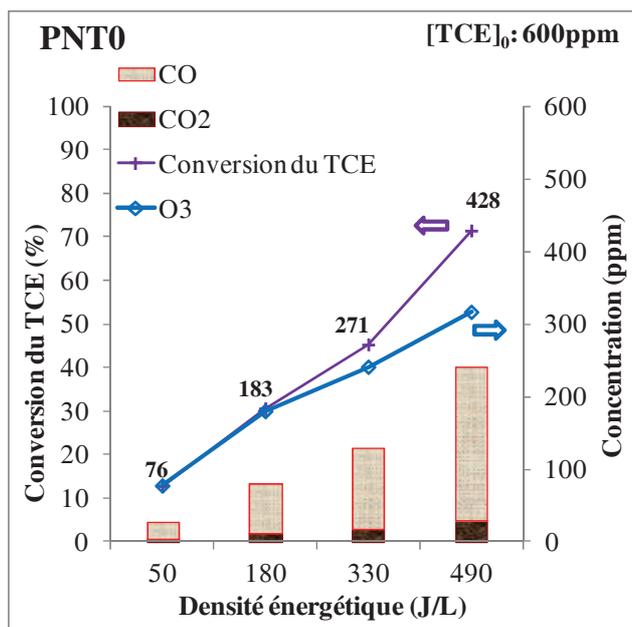


Figure III-12: Effet de la DE sur la conversion de TCE et la production de CO<sub>x</sub> et de O<sub>3</sub> (en gras ppm TCE détruits).

Par contre le bilan carbone respectivement de 18, 22, 24 et 28% pour les quatre DE montre que le procédé est peu sélectif en CO<sub>x</sub>.

#### Détermination des sous-produits par spectroscopie IR-TF

La Figure III-13 présente les spectres IR-TF (700-1100cm<sup>-1</sup>, 1750-1900cm<sup>-1</sup>) du flux gazeux entrant et en sortie du réacteur PNT en fonction de la DE. Les bandes de vibrations des sous-produits sont listées Tableau III-2.

Lors de l'allumage du plasma, on observe une diminution des bandes caractéristiques de TCE (945 et 935cm<sup>-1</sup>) alors que de nouvelles apparaissent. Par comparaison minutieuse avec les spectres IR donnés dans la littérature et dans la bibliothèque NIST (*National Institute of Standards and Technology*) celles-ci sont attribuables à des sous-produits chlorés en C2: le

### Chapitre III

chlorure de dichloroacétyle DCAC (742, 800, 990, 1076, 1225, 1789, 1821  $\text{cm}^{-1}$ ), le trichloroacétaldéhyde TCAD (1778 $\text{cm}^{-1}$ ) et en C1: le phosgène PG (848, 856, 1820, 1833  $\text{cm}^{-1}$ ).

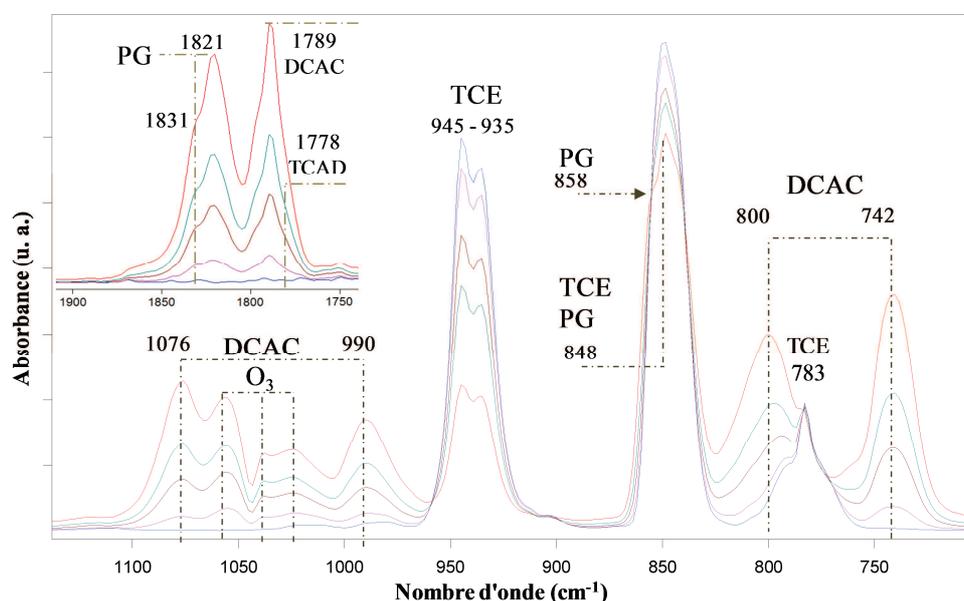


Figure III-13: Spectres IR-TF du mélange gazeux à l'entrée, à la sortie pour l'expérience PNT0 en fonction de la DE (de bas en haut: 0, 50, 180, 330, 460J/L)

Le TCE est ensuite minéralisé en produits de décomposition comme CO, CO<sub>2</sub>, HCl et H<sub>2</sub>O. Pour HCl ceci est vérifié par l'apparition du spectre de rovibration dans la région 2698 – 3040  $\text{cm}^{-1}$  [22]. CO et CO<sub>2</sub> peuvent être détectés par leurs bandes IR dans les régions 2035 – 2225  $\text{cm}^{-1}$  et 2285 – 2396  $\text{cm}^{-1}$ . On note aussi la formation de produits issus de l'oxydation du gaz porteur tels que O<sub>3</sub> (maxima : 1056, 1038 et 1024  $\text{cm}^{-1}$ ) et N<sub>2</sub>O (2235 $\text{cm}^{-1}$ ; teneur < 10ppm). L'évolution de la quantité de O<sub>3</sub> donnée Figure III-25 en fonction de la DE est quasi-linéaire.

Tableau III-2: Attributions des nombres d'onde avec les composés correspondants

Composés	Structure	Nombre d'onde / $\text{cm}^{-1}$	Attribution
Chlorure de dichloroacétaldéhyde (DCAC) [23]	<chem>CHCl2-C(O)Cl</chem>	742, 800,	$\nu(\text{C-Cl}_2)$
		990, 1076	$\delta(\text{C-C})$
		1225	$\delta(\text{C-H})$
		1789, 1821	$\nu(\text{C=O})$
Phosgène [24,25,26]	<chem>C(O)Cl2</chem>	848, 856	$\nu(\text{C-Cl}_2)$
		1821, 1831	$\nu(\text{C=O})$
		1778	$\nu(\text{C=O})$
Trichloroacétaldéhyde (TCAD) [27,28]	<chem>CCl3-C(O)H</chem>	1778	$\nu(\text{C=O})$

## Chapitre III

### Détermination des sous-produits par spectroscopie de masse

Tableau III-3: Abondance relative des fragments principaux des ions caractéristiques des composés

Composés	Nom	m/z (abondance relative)
CHCl=CCl <sub>2</sub>	Trichloroéthylène (TCE)	<b>C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub><sup>+</sup></b> : 130( <u>100</u> ), 132(95), 134(32), 136(3) <b>C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub><sup>+</sup></b> : 95(92), 97 (61), 99 (10) <b>C<sub>2</sub>HCl<sup>+</sup></b> : 60 (43), 62 (14); <b>CCl<sup>+</sup></b> : 47(11), 49(4)
CHCl <sub>2</sub> -C(O)Cl	Chlorure de dichloroacétaldéhyde (DCAC)	<b>C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b> : 146(2), 148(2) <b>C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub>O<sup>+</sup></b> : 111(10), 113(6), 115(1) <b>CHCl<sub>2</sub><sup>+</sup></b> : 83( <u>100</u> ), 85(62), 87(10) <b>C<sub>2</sub>HClO<sup>+</sup></b> : 76(13), 78(4); <b>CHCl<sup>+</sup></b> : 48(13), 50(4); <b>CCl<sup>+</sup></b> : 47(8), 49(3)
CCl <sub>3</sub> -CHO	Trichloro- acétaldéhyde (TCAD)	<b>C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b> : 146(5), 148(4); <b>C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub>O<sup>+</sup></b> : 111(41), 113(27); <b>CHCl<sub>2</sub><sup>+</sup></b> : 83(40), 85 (25) <b>CCl<sub>3</sub><sup>+</sup></b> : 117(9), 119(9) <b>CCl<sub>2</sub><sup>+</sup></b> : 82( <u>100</u> ), 84 (68); <b>CHCl<sup>+</sup></b> : 48(27), 50(8) <b>CCl<sup>+</sup></b> : 47(61), 49(23)
C(O)Cl <sub>2</sub>	Phosgène	<b>CCl<sub>2</sub>O<sup>+</sup></b> : 98(7), 100 (4); <b>CClO<sup>+</sup></b> : 63( <u>100</u> ), 65 (34) <b>CCl<sup>+</sup></b> : 47(3), 49(1)
CCl <sub>4</sub>	Tétrachlorométhane	<b>CCl<sub>3</sub><sup>+</sup></b> : 117( <u>100</u> ), 119(96), 121 (34), <b>CCl<sub>2</sub><sup>+</sup></b> : 82(24), 84(16) <b>CCl<sup>+</sup></b> : 47(20), 49(7)
CHCl <sub>3</sub>	Chloroforme	<b>CHCl<sub>3</sub><sup>+</sup></b> : 118(2), 120(2), <b>CCl<sup>+</sup></b> : 47(27), 49(9) <b>CHCl<sub>2</sub><sup>+</sup></b> : 83(100), 85(71), 87(12)
Cl <sub>2</sub>	Dichlore	<b>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup></b> : 70( <u>100</u> ), 72(63), 74(10); <b>Cl<sup>+</sup></b> : 35(83), 37(26)
HCl	Chlorure d'hydrogène	<b>HCl<sup>+</sup></b> : 36( <u>100</u> ), 38(32); <b>Cl<sup>+</sup></b> : 35(17), 37(5)
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone	<b>CO<sub>2</sub><sup>+</sup></b> : 44( <u>100</u> )

Les sous-produits DCAC, TCAD, COCl<sub>2</sub> et HCl sont également détectés par le spectromètre de masse OMNISTAR. Les rapports masse/charge (m/z) des ions issus de la fragmentation de ces composés sont donnés dans le Tableau III-3. Le dichlore (Cl<sub>2</sub>) est également identifié à partir des masses m/z à 70, 72, 74 correspondant aux ions <sup>35/35</sup>Cl<sub>2</sub>, <sup>35/37</sup>Cl<sub>2</sub> et <sup>37/37</sup>Cl<sub>2</sub>. Une discussion plus détaillée sur l'identification des sous-produits par SM a été publiée en référence <sup>[29]</sup> et donnée en Annexe 1. Le Tableau III-4 récapitule les produits gazeux détectés par IR-TF et par SM.

En outre, une couche fine de solide est observée sur l'anode après tests, due probablement à la solidification très partielle du TCE. Il est à noter que la solidification de COVs par plasma a été étudiée par D. L. Cho et al. <sup>[30]</sup>. Ces auteurs soulignent le fait que les rendements en solide peuvent être bons si la décomposition s'effectue dans une l'atmosphère exempte de dioxygène considéré comme un poison pour ce type de transformation.

Tableau III-4: Composés identifiés par SM et par spectrométrie IR-TF

Composés	Formule	IR	SM
Chlorure de dichloroacétyle	$\text{CHCl}_2\text{-C(O)Cl}$	✓	✓
Trichloroacétaldéhyde	$\text{CCl}_3\text{-C(O)H}$	✓	✓
Phosgène	$\text{C(O)Cl}_2$	✓	✓
Ozone	$\text{O}_3$	✓	
Monoxyde de carbone	$\text{CO}$	✓	
Dioxyde de carbone	$\text{CO}_2$	✓	✓
Chlorure d'hydrogène	$\text{HCl}$	✓	✓
Dichlore	$\text{Cl}_2$		✓
Oxyde de diazote	$\text{N}_2\text{O}$	✓	
Eau	$\text{H}_2\text{O}$	✓	✓

### III.4.2 Effet de l'humidité: comparaison des expériences PNT0 et PNT18

Dans cette partie nous allons comparer l'effet de l'humidité sur les performances de destruction d'environ 600ppmv du TCE par PNT d'un air humide ayant une HR proche de 20% (~6000ppmv  $\text{H}_2\text{O}$ ) provenant du compresseur et contenant de plus du  $\text{CO}_2$  (PNT18).

#### Conversion du TCE

La Figure III-14 représente le taux de conversion du TCE, les concentrations en  $\text{CO}_x$  ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ) et de  $\text{O}_3$  en fonction de la DE pour PNT0 et PNT18. Comparativement à PNT0 on note à nouveau que la conversion du TCE augmente linéairement mais plus rapidement avec un rapport de pente  $P_{18}/P_0$  de 1,28. Pour une DE de 500J/L (16,7W) on obtient une conversion de TCE de 73% (PNT0) qui passe à 85% sous une HR de 18% (PNT18). Comparativement la concentration en  $\text{CO}_x$  augmente alors que celle d' $\text{O}_3$  diminue d'un tiers en présence d'eau.

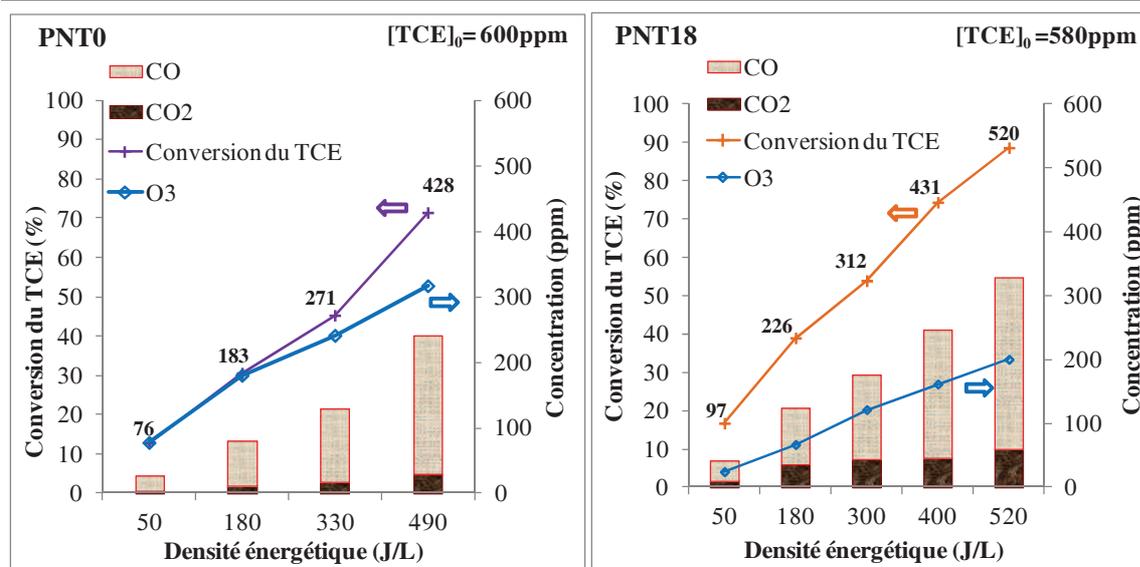


Figure III-14: Conversion du TCE, quantité d'ozone formé, production de CO et CO<sub>2</sub> pour les expériences PNT0 et PNT18 (en gras: concentration du TCE converti)

Les bilans carbone donnés Tableau III-5 similaires traduisent à nouveau que le procédé demeure toujours très peu sélectif.

Tableau III-5: Tableau comparatif des bilans carbone obtenus lors des expériences PNT0 et PNT18

PNT0		PNT18	
DE	Bilan C /%	DE	Bilan C /%
50	18	50	15
180	22	180	26
330	24	300	27
490	28	400	28
-	-	520	31

### Productions des sous-produits organiques polychlorés

La Figure III-15 présente des spectres IR-TF en sortie du réacteur PNT à RH 0 et 18% à comparer à celui du flux entrant. On trouve des profils similaires montrant que la nature des sous-produits polychlorés gazeux reste inchangée.

La Figure III-16 présente respectivement les rapports  $R_x = I_x / (I_{95-0} - I_{95})$  relatifs à DCAC ( $x=83$ ), PG ( $x=63$ ) et TCAD ( $x=82$ ) (voire partie expérimentale) en fonction de la conversion du TCE pour les expériences PNT0 et PNT18. On note que l'ajout de H<sub>2</sub>O promeut fortement la production de phosgène et minimise les contributions de DCAC et TCAD.

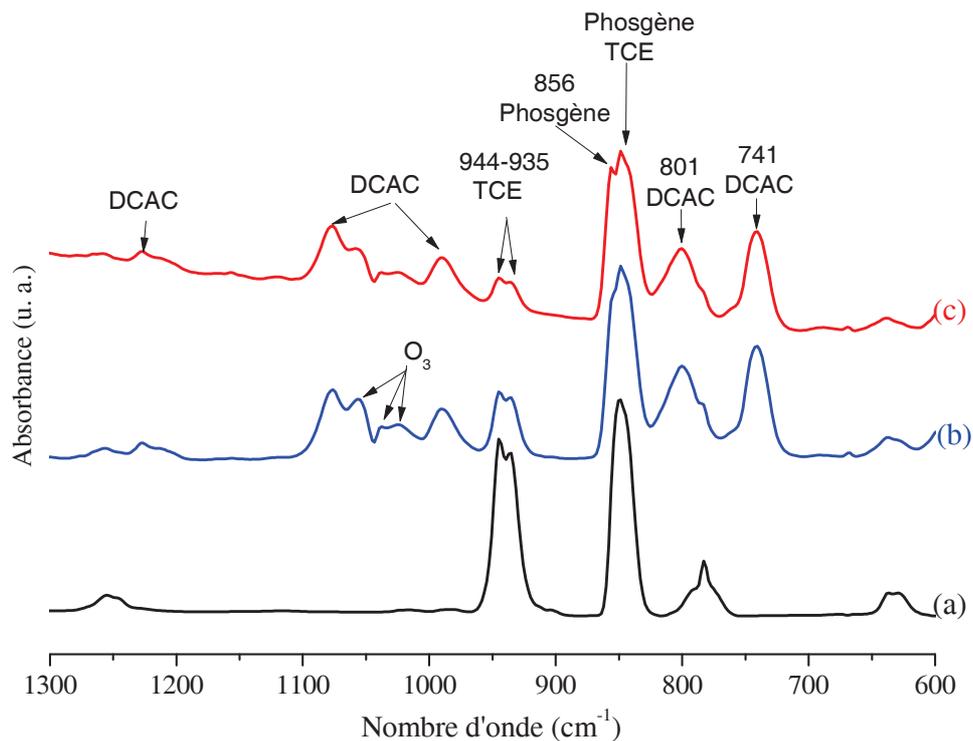


Figure III-15: Spectres IR-TF du mélange gazeux à l'entrée (a), à la sortie du PNT0-DE 490 J/L (b) et du PNT18 – DE 520 J/L (c)

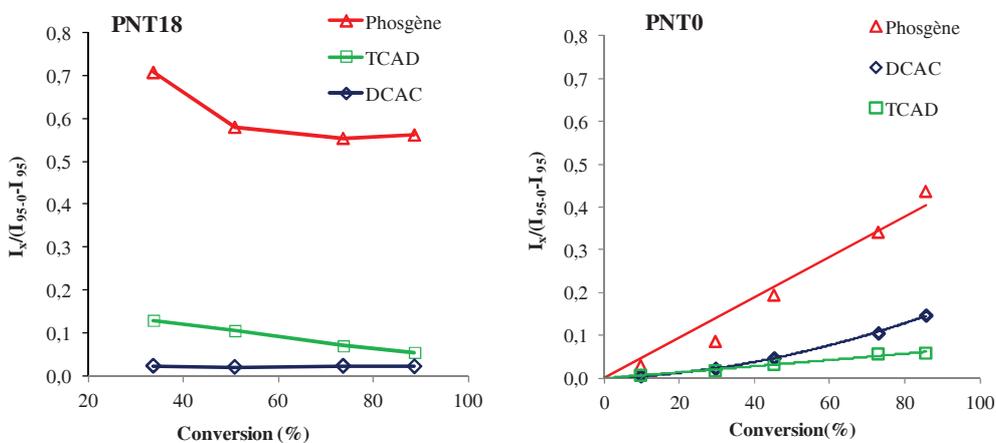


Figure III-16: Production des sous-produits organiques polychlorés pour PNT0 et PNT18

La Figure III-17 présente les rapports  $R_x = I_x / (I_{95,0} - I_{95})$  relatifs à HCl ( $x=36$ ) et à Cl<sub>2</sub> ( $x=70$ ) en fonction de la DE. On observe clairement que l'ajout de H<sub>2</sub>O promeut la formation de HCl.

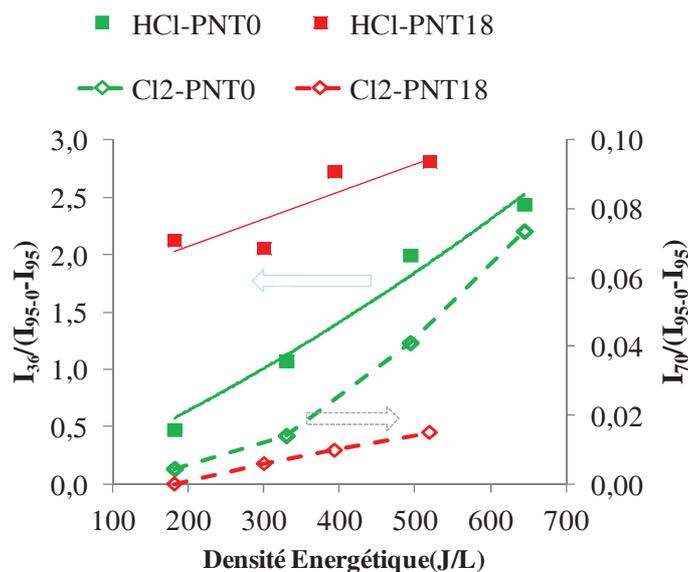
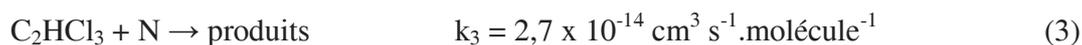
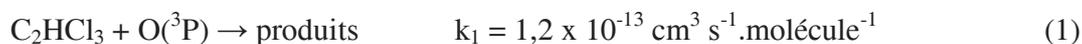


Figure III-17: Evolution des  $R_x$  ( $x=36$ - HCl ;  $x=70$ ;  $Cl_2$ ) en fonction de la DE pour PNT18 et PNT0

### Voies de dégradation possibles du TCE et des sous-produits organiques

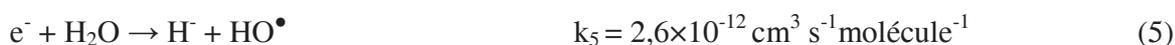
Dans le milieu plasma, la collision des électrons fortement accélérés avec le COV et les molécules du gaz porteur ( $O_2$  et  $N_2$ ) induit des réactions de dissociation par impact des électrons et des radicaux <sup>[31]</sup>. Dans le cas de la destruction du TCE les quelques réactions suivantes pouvant être prises en considération sont <sup>[32, 33, 34, 35]</sup>.



Une comparaison directe des coefficients de vitesse <sup>[37]</sup> montre que les réactions impliquant le radical azote (3) et l’ozone (4) contribuent peu à la cinétique globale d’oxydation du TCE. Par contre la réaction (2) d’attachement électronique peut jouer un rôle significatif à notre concentration initiale en accord avec Penetrante et al. <sup>[32]</sup> et S.A. Vital <sup>[38]</sup>. Dans ce cas cette réaction apparaît compétitive avec le piégeage d’électrons par attachement avec  $O_2$ .

En présence d’humidité, les dissociations de  $H_2O$  et  $O_2$  par impact électronique produisent des radicaux hydroxyles et des espèces oxygénées monoatomiques selon:

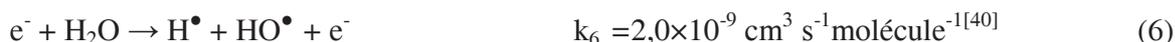
Attachement électronique <sup>[39]</sup>



### Chapitre III

---

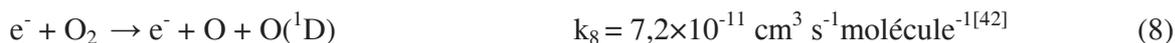
Dissociation directe par impact électronique



Dissociation par O(<sup>1</sup>D)



L'espèce excitée O(<sup>1</sup>D) étant formée par impact électronique avec la molécule d'O<sub>2</sub> du gaz porteur selon:



Ono et Oda [43] ainsi que Wang et al. [44] ont détecté la présence des radicaux OH dans le plasma par la technique de Fluorescence Induite par Laser (LIF). Il est à noter que l'atome d'hydrogène issus de la réaction (6) est consommé très vite par le dioxygène de l'air par la réaction suivante:  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$  [43, 45] pour former les radicaux hydroperoxydes HO<sub>2</sub>. Ces espèces sont très réactives et il a été suggéré par Penetrante et al. que leurs réactions avec TCE puissent initier les chemins réactionnels de dégradation du COV.

L'effet de l'eau peut donner des résultats contradictoires du fait qu'elle influence de façon négative les propriétés de la décharge, par contre elle génère des espèces très réactives dans le milieu comme les radicaux OH et HO<sub>2</sub>. La compétition entre ces 2 effets antagonistes résulte dans notre cas en un effet bénéfique.

La distribution des sous-produits pour la destruction des COV dépend de nombreux paramètres comme le type de décharge, le gaz porteur, l'humidité... Différents groupes ont étudié la décomposition du TCE avec la technologie PNT et discuté la formation des sous-produits. Il est utile de résumer ces travaux antérieurs afin de faire une comparaison avec nos propres résultats.

Evans et al. [46] ont rapporté que le radical ClO est un intermédiaire important qui oxyde TCE sous flux de Ar/O<sub>2</sub> sec ou humide. Les auteurs suggèrent les chemins préférentiels sous atmosphère sèche donnant principalement CO, COCl<sub>2</sub> et HCl comme sous-produits. De plus DCAC et COCl<sub>2</sub> peuvent être produits par réaction du radical OH avec TCE sous atmosphère humide. Hsiao et al. [47] dans un travail ultérieur ont étudié la décomposition du TCE assistée par plasma et confirment la même distribution de sous-produits dans l'air. Dans nos conditions, nous observons ces différents composés. Cependant l'analyse de spectroscopie de masse confirme aussi la formation de TCAD et Cl<sub>2</sub>. Sous air sec Kirkpatrick et al. [48] en utilisant une décharge couronne pulsée ont aussi suggéré la possibilité de générer DCAC à partir de OCl et de OH selon:

### Chapitre III

---



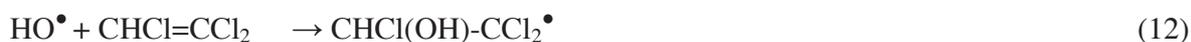
Dans les conditions saturées en humidité, la formation de DCAC est supprimée, suggérant que les radicaux OCl soient piégés par les entités OH selon:



DCAC peut ensuite être décomposé par attaque de radicaux Cl pour conduire à la formation de CO, HCl, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> et COCl<sub>2</sub> comme produits finaux ; il est à noter que dans notre cas nous n'avons à aucun moment observé la formation de chloroforme et tétrachlorocarbène. Dans notre étude, DCAC est obtenu avec une HR de 18%. Ceci suggère qu'à une telle humidité relative la réaction (11) ne joue pas un rôle significatif. L'attaque initiale de TCE par les électrons ou les radicaux O postulée par Penetrante et al. provoque le départ du radical Cl entraînant une réaction d'addition en chaîne proposée par Vitale et al. [38].

Par contre S. Han et al. [49] obtiennent une distribution incluant DCAC, Cl<sub>2</sub>CO et TCAD ainsi que Cl<sub>2</sub> comme sous-produits pour le traitement de TCE/air sec par un réacteur PNT DBD (dielectric barrier discharge). Leurs résultats montrent que le rapport DCAC/TCAD est important. Les auteurs rendent compte de la formation de ces deux composés dans une étude très détaillée par une réaction en chaîne de radicaux chlorés initiée par les électrons et (ou) par des espèces excitées O<sub>2</sub><sup>\*</sup> voire N<sub>2</sub><sup>\*</sup>. Les auteurs suggèrent que l'addition du radical Cl sur la liaison π conduise à la formation des radicaux CCl<sub>3</sub>-CHCl<sup>•</sup> et CHCl<sub>2</sub>-CCl<sub>2</sub><sup>•</sup>. L'attaque du radical O sur CCl<sub>3</sub>-CHCl<sup>•</sup> conduit à TCAD alors que l'attaque par O ou O<sub>2</sub> sur CHCl<sub>2</sub>-CCl<sub>2</sub><sup>•</sup> génère des radicaux oxygénés qui par départ de Cl ou de O conduisent au DCAC. DCAC et TCAD peuvent ensuite par scission de la simple liaison carbone-carbone donner du phosgène, CCl<sub>4</sub>, HCCl<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, HCl et Cl<sub>2</sub>.

Sous atmosphère humide les radicaux OH doivent jouer un rôle important dans la dégradation du COV. Les radicaux hydroxyles peuvent s'additionner à la liaison C=C selon [50]:



Ces radicaux peuvent ensuite être attaqués par O<sub>2</sub> pour former les radicaux peroxydes [51]:



Cette espèce radicalaire réagit sur elle-même selon:



### Chapitre III

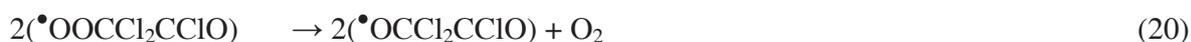
Les radicaux chloroéthoxyles peuvent être décomposés par clivage de la liaison C-C pour former du phosgène <sup>[50]</sup>.



Le chlorure de formyle formé lors de la réaction 16 interagit avec les radicaux Cl pour former CO et HCl <sup>[52]</sup>.



Ces intermédiaires sont susceptibles de se transformer en DCAC qui lui-même peut réagir en présence de OH<sup>•</sup> pour former COCl<sub>2</sub> <sup>[53]</sup> selon:



Les radicaux CClO<sup>•</sup> peuvent être dégradés ultérieurement en Cl<sub>2</sub> et CO.

Dans notre cas nous obtenons une meilleure destruction de TCE en présence d'air humide. Nous en concluons que la formation de radicaux OH rend compte de ce résultat. La nature des sous-produits obtenus est similaire que l'air soit humide ou non. Par contre les teneurs relatives en DCAC, PG et TCAD diffèrent fortement. La teneur relative élevée en PG sous air humide pourrait s'expliquer à nouveau par l'action des radicaux OH pouvant s'additionner sur la double liaison carbone-carbone pour donner du PG via la formation de radicaux chloroéthoxyles; les fragments radicalaires issus de cette voie de dégradation étant aussi susceptibles de former du DCAC pouvant à leur tour se dégrader en PG sous l'action des radicaux OH. Une production plus importante de HCl sous air humide pourrait s'expliquer en partie par la combinaison des radicaux OH et OCl pour donner HCl.

Par contre une réaction en chaîne de radicaux chlorés initiée par les électrons et (ou) par des espèces excitées O<sub>2</sub><sup>\*</sup> voire N<sub>2</sub><sup>\*</sup> voire radicalaire (O) semble plus appropriée pour expliquer notre distribution relative en sous-produits polychlorés.

#### III.4.3 Caractérisation du solide déposé sur électrode

Au cours du traitement du flux contaminé par le PNT on observe un dépôt de couleur marron jaune sur la plaque anodique au niveau des évidements (Figure III-18).



Figure III-18: Dépôt au niveau des évidements de la plaque anodique.

Il est à noter que ce dépôt est d'autant moins marqué que l'on parcourt le réacteur en s'éloignant du point d'entrée du flux. Le solide a été détaché de l'électrode et placé en suspension dans l'isopropanol. Après séchage à 100°C pendant une nuit la poudre de coloration marron a été caractérisée par SPX.

### SPX

Le solide déposé sur électrode présente une stœchiométrie:  $\text{CO}_{0,2}\text{Cl}_{0,1}\text{N}_{0,04}$ . La Figure III-19 montre la décomposition du niveau C1s en 4 composantes : C-C(79,5%), C-O (10,3), C-Cl (2,8) et O-C=O(7,4) <sup>[54,55,56,57]</sup> en accord avec les travaux de W. H. Lee et al. <sup>[58]</sup> portant sur la caractérisation de nanotubes de carbone.

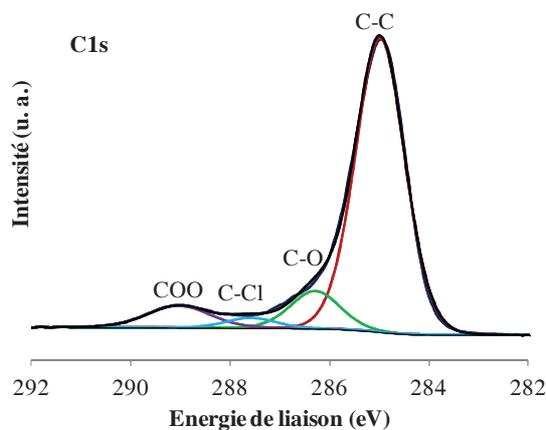


Figure III-19: Décomposition du niveau C1s du solide déposé sur électrode.

### Chapitre III

La décomposition du niveau Cl 2p représentée Figure III-20 montre 2 types de chlore: l'un organique avec une composante Cl 2p<sub>3/2</sub> à 200,8 eV et l'autre inorganique avec la composante Cl 2p<sub>3/2</sub> à 198,8 eV [59]. Chacune contribuant pour environ 50% du signal total.

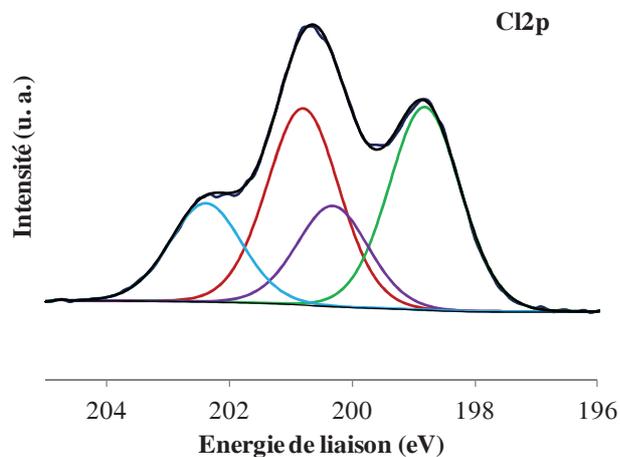


Figure III-20: Décomposition du niveau Cl 2p du solide déposé sur électrode.

A partir de ces données nous avons regardé de manière minutieuse le spectre de survol du solide (Figure III-21). Nous observons clairement la présence des niveaux Cr 2p, Fe 2p et Ni 2p. Nous en concluons que la composante du chlore inorganique provient de produits issus de la corrosion partielle de l'électrode métallique sous forme d'(oxy)chlorures de fer, chrome et nickel.

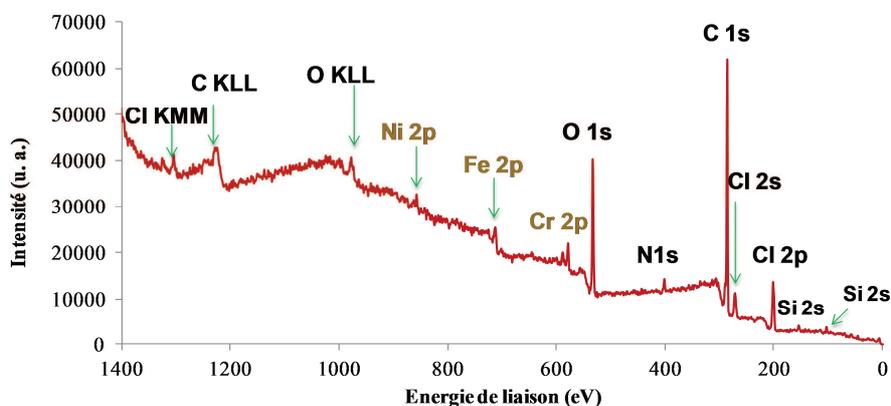


Figure III-21: Spectre de survol SPX du solide déposé sur électrode

#### III.4.4 CPP-LM0-150

La Figure III-20 représente le taux de conversion du TCE et les concentrations de CO<sub>x</sub> en fonction de la DE pour un flux à traiter de 550 ppm TCE/air sec avec ajout du catalyseur LM en aval du réacteur PNT. On note que le taux de conversion du TCE augmente linéairement avec la puissance du plasma pour atteindre 88% à 460J/L.

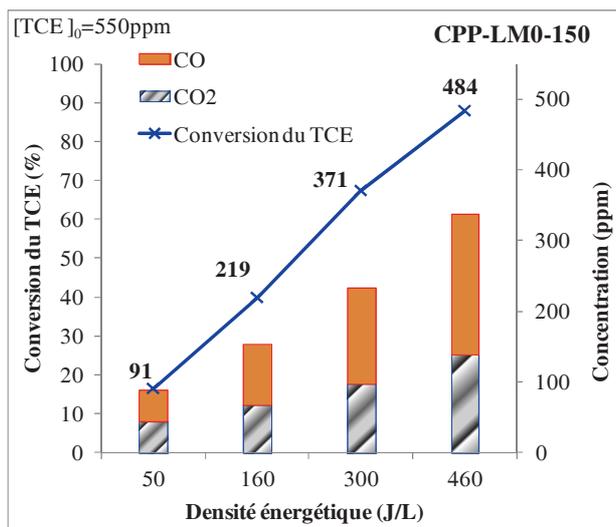


Figure III-20: Effet de la DE sur la conversion du TCE et la production de CO<sub>x</sub> pour CPP-LM0-150 (en gras ppm TCE détruits)

Le bilan carbone est de 49, 35, 31 et 35% pour les 4 DE; on observe donc une amélioration du bilan carbone par rapport à celui de PNT seul, celui-ci restant néanmoins très faible. La contribution du CO<sub>2</sub> formé à la production de CO<sub>x</sub> est de l'ordre de 41% à comparer à environ 12% pour le PNT0. Afin de discriminer l'effet du catalyseur dans le procédé plasma-catalyse nous avons rapporté sur la Figure III-21 le taux de conversion de TCE n'ayant pas réagi avec le plasma et les concentrations de CO<sub>x</sub> corrigées (CO<sub>x</sub> CPP - CO<sub>x</sub> PNT) en fonction de la DE.

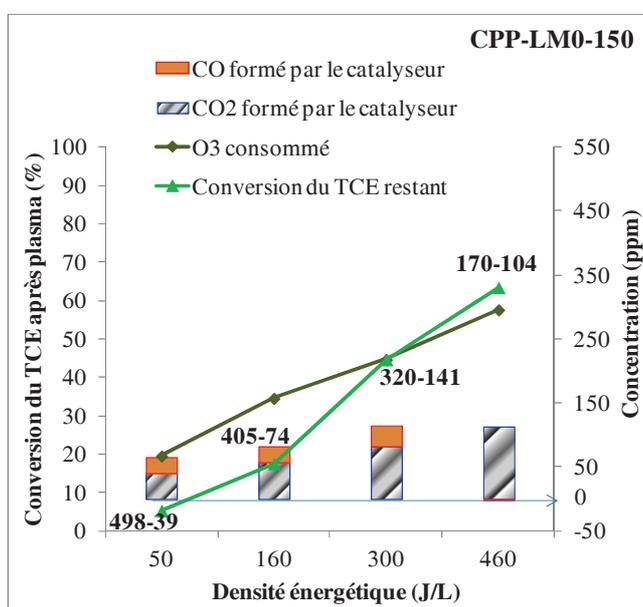


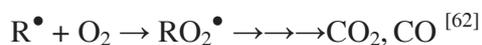
Figure III-21: Conversion du TCE restant, quantité d'ozone consommé et concentration de CO<sub>x</sub> pour LM-CPP0-150 (en gras: ppm TCE entrée; ppm TCE ayant réagi)

### Chapitre III

On note que le taux de conversion du TCE augmente avec la DE et ceci est d'autant plus marqué que la teneur en TCE à traiter est faible. Le catalyseur ne produit que du CO<sub>2</sub> à 460J/L. Par rapport au PNT0 seul on n'observe plus d'ozone à la sortie du réacteur catalytique. On en déduit que l'ozone se décompose en oxygène actif à la surface du catalyseur comme il a été précédemment montré sur oxydes de manganèse [60,61]. Tenant compte qu'une molécule d'ozone donne un oxygène actif, la réaction de destruction du TCE par O<sub>3</sub> devrait s'écrire formellement:



conduisant à un rapport molaire d'ozone consommé par TCE converti O<sub>3</sub>/TCE de 4. Il semble donc que l'ozone ne puisse pas contribuer seul à l'oxydation du TCE. Il a été suggéré dans le cas de l'oxydation totale du benzène que des intermédiaires radicalaires R issus d'une oxydation partielle puissent réagir avec l'oxygène moléculaire pour donner les produits finaux CO et CO<sub>2</sub> selon :



pour rendre compte de valeurs O<sub>3</sub>/TCE trop faibles par rapport au rapport attendu.

#### Sous-produits organiques polychlorés

La Figure III-22 présente un spectre d'absorption IR relatif à LM-CPP0-150 à une DE de 460 J/L à comparer à ceux relatifs au flux entrant et au PNT0 seul (490J/L).

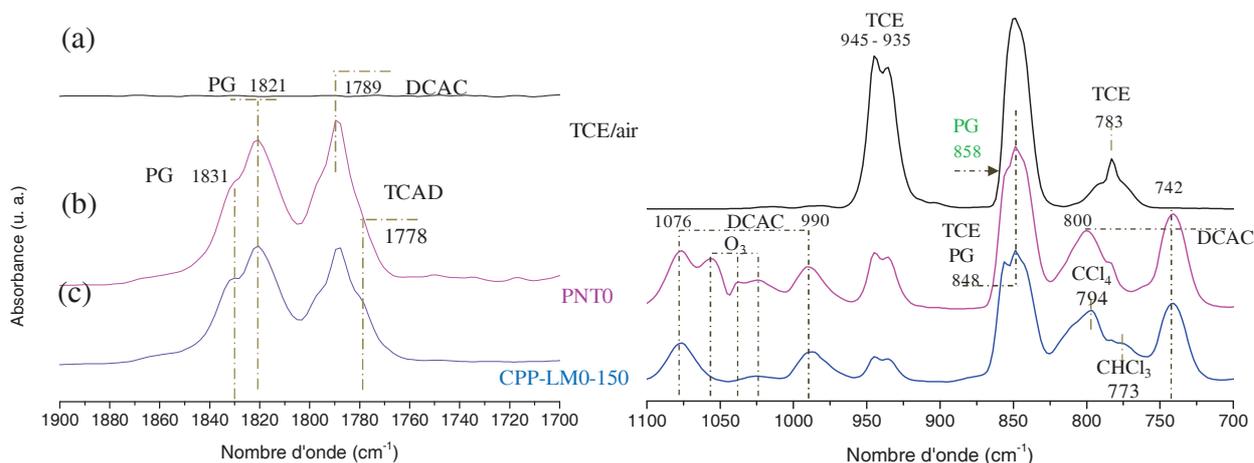


Figure III-22: Spectres IR (a) du flux entrant, (b) PNT0 et (c) CPP- LM0-150

On observe à nouveau les bandes caractéristiques du phosgène (848, 858cm<sup>-1</sup>), du DCAC (742, 990,1076cm<sup>-1</sup>). Dans la région 1700-1900cm<sup>-1</sup>, l'épaule plus marqué à 1778cm<sup>-1</sup> montre que la proportion de DCAC diminue vis-à-vis de celle de TCAD. On observe parallèlement de

## Chapitre III

nouvelles bandes à  $794\text{cm}^{-1}$  et  $773\text{cm}^{-1}$  attribuables au mode de vibration  $\nu(\text{C-Cl})$  relatif respectivement à  $\text{CCl}_4$  et  $\text{CHCl}_3$  (Tableau III-2).

### III.4.5 Influence de la température du catalyseur

L'effet de la température de fonctionnement du catalyseur sur les performances du procédé a été déterminé. Pour ce faire une nouvelle expérience a été réalisée à température ambiante (TA ; CPP-LM0-TA) comme précédemment. Au terme de celle-ci ( $t_4$ ; c.f. Figure III-23) le flux réactif passant par le catalyseur, le réacteur catalytique est chauffé à partir de  $t_5$  jusqu'à  $100^\circ\text{C}$  (étape 6) pendant 1 heure, puis le plasma est activé et les performances du procédé CPP peuvent être évaluées en fonction de la DE.

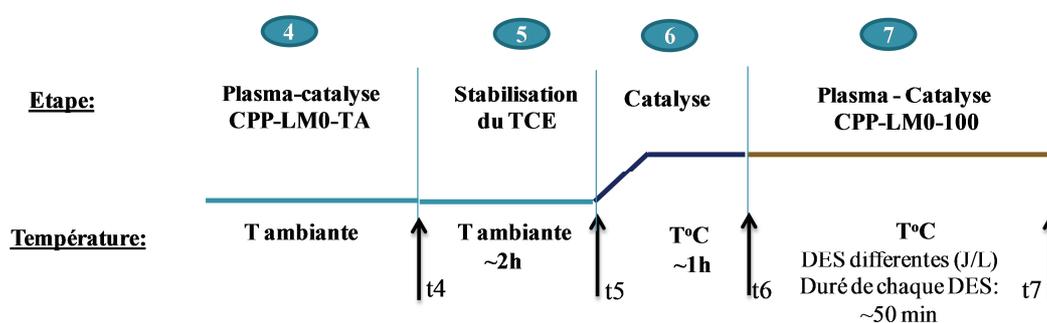


Figure III-23: Procédure de l'expérience CPP-LM0-100

### Conversion du TCE, bilan carbone

La Figure III-24 présente la conversion du TCE et le bilan carbone en fonction de la DE. L'ajout du catalyseur en configuration CPP accélère la vitesse de destruction du TCE par rapport au PNT0 quelle que soit la température de fonctionnement du catalyseur. Par activité décroissante (%): CPP-LM0-100 (97) > CPP-LM0-TA (91)  $\approx$  CPP-LM0-150 (88). On obtient un gain de 45% du taux de destruction du COV pour une DE de  $300\text{J/L}$  sur CPP-Mn0-100 par rapport à celui obtenu avec le PNT.

L'augmentation de la température sur le procédé post-plasma génère deux effets antagonistes. En augmentant la température on favorise la destruction thermique de l'ozone issu du plasma. Cet effet a été quantifié et il ressort qu'environ 10% de l'ozone est détruit en phase gazeuse à  $150^\circ\text{C}$ .

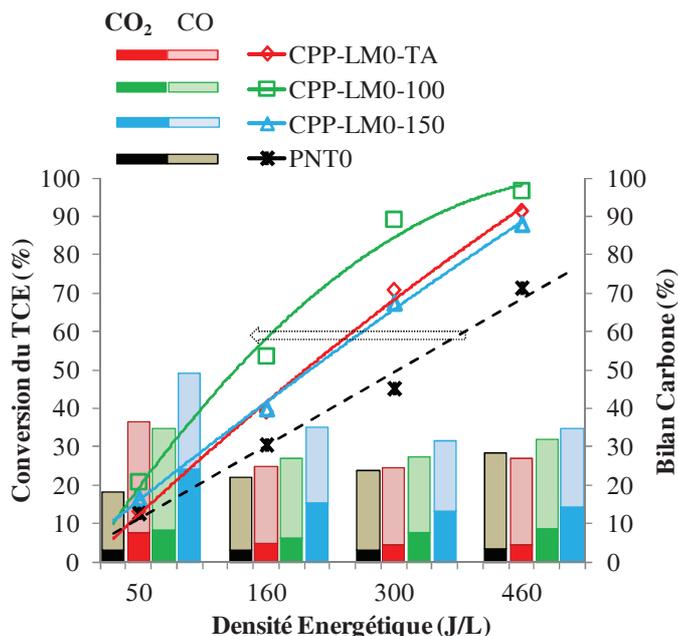


Figure III-24: Effet de la température sur la conversion du TCE et le bilan carbone pour CPP-LM0.

Parallèlement les réactions de surface entre les atomes d'oxygène et le COV sont accélérées. Dans notre cas la combinaison de ces deux effets a pour conséquence que l'efficacité de destruction du TCE est maximale à la température de fonctionnement de 100°C du catalyseur. Il est à noter cependant que c'est à 150°C que le catalyseur est le plus sélectif en CO<sub>2</sub>.

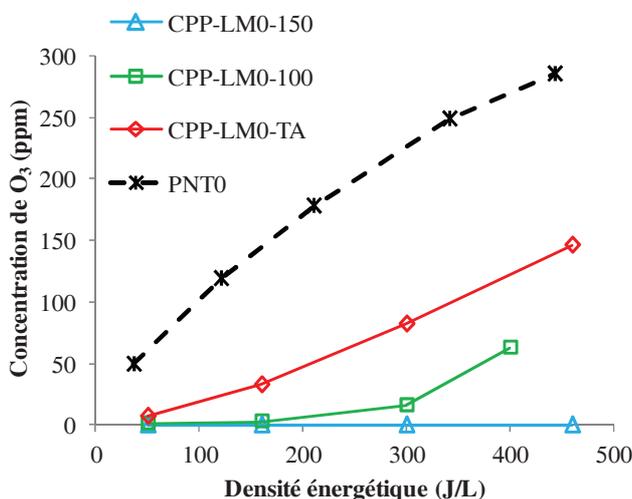


Figure III-25: Concentration d'O<sub>3</sub> à la sortie du réacteur plasma (PNT0, CPP-LM0-x ; x= TA, 100, 150)

La Figure III-25 présente la quantité d'ozone détecté en sortie du catalyseur à comparer à celle produite par le PNT seul. On note que le catalyseur est moyennement actif pour la décomposition d'O<sub>3</sub> car l'ozone produit par le PNT n'est entièrement consommé qu'à 150°C.

## Chapitre III

### Formation des sous-produits polychlorés

Les Figure III-26 et Figure III-27 présentent les spectres d'absorption IR du mélange gazeux à l'entrée et en sortie du réacteur catalytique aux trois températures choisies. Les sous-produits DCAC, TCAD et phosgène sont toujours identifiés. On note la minimisation de la formation de PG et de DCAC à 150°C. De plus c'est à cette température que l'on observe clairement  $\text{CCl}_4$  et  $\text{CHCl}_3$ . On note de plus un maximum apparent vers  $810\text{cm}^{-1}$  qui n'a pas été attribué.

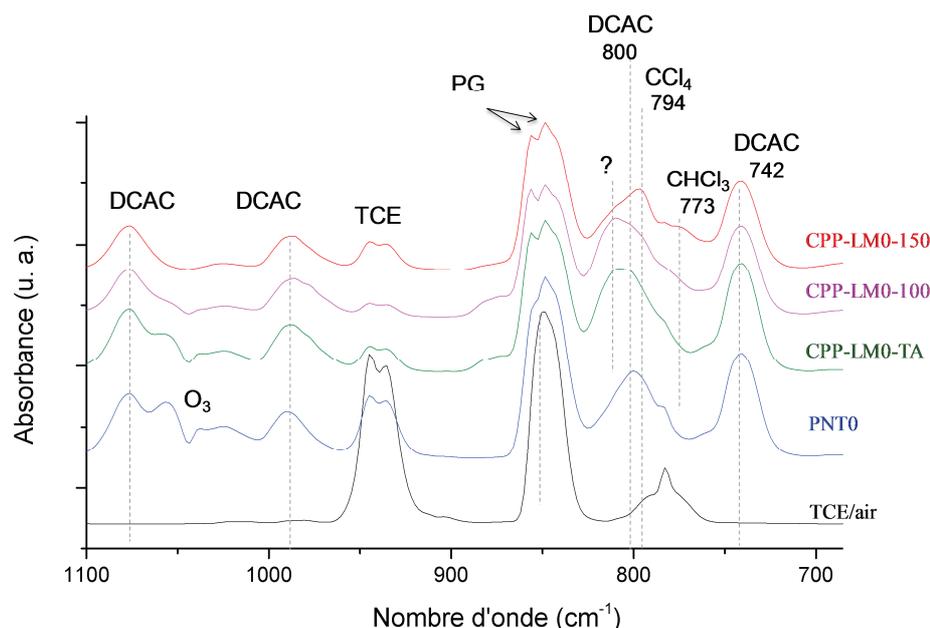


Figure III-26: Spectres d'absorption IR-TF ( $700\text{-}950\text{cm}^{-1}$ ) du mélange gazeux à l'entrée (a) et en sortie du réacteur catalytique (b) CPP-LM0-TA, (c) CPP-LM0-150 et (d) CPP-LM0-100 ;  $\text{DE}\sim 460\text{J/L}$

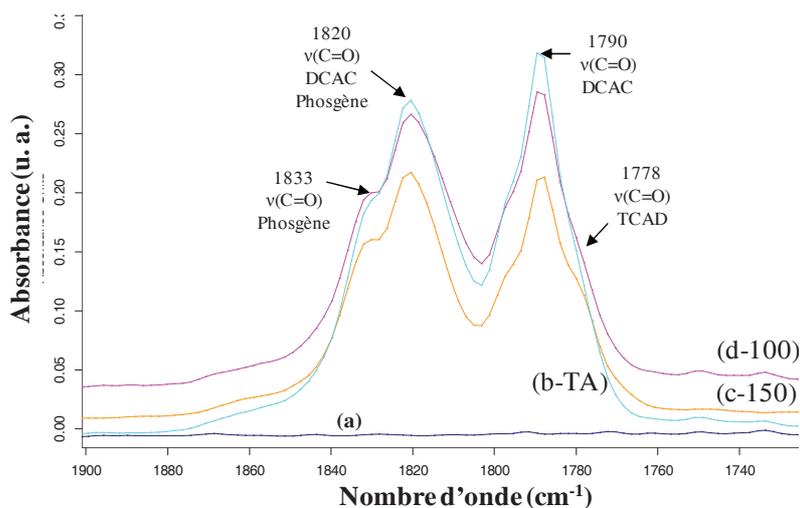


Figure III-27: Spectres d'absorption IR-TF ( $1700\text{-}1900\text{cm}^{-1}$ ) du mélange gazeux à l'entrée (a) et en sortie du réacteur catalytique (b) CPP-LM0-TA, (c) CPP-LM0-150 et (d) CPP-LM0-100 ;  $\text{DE}\sim 460\text{J/L}$

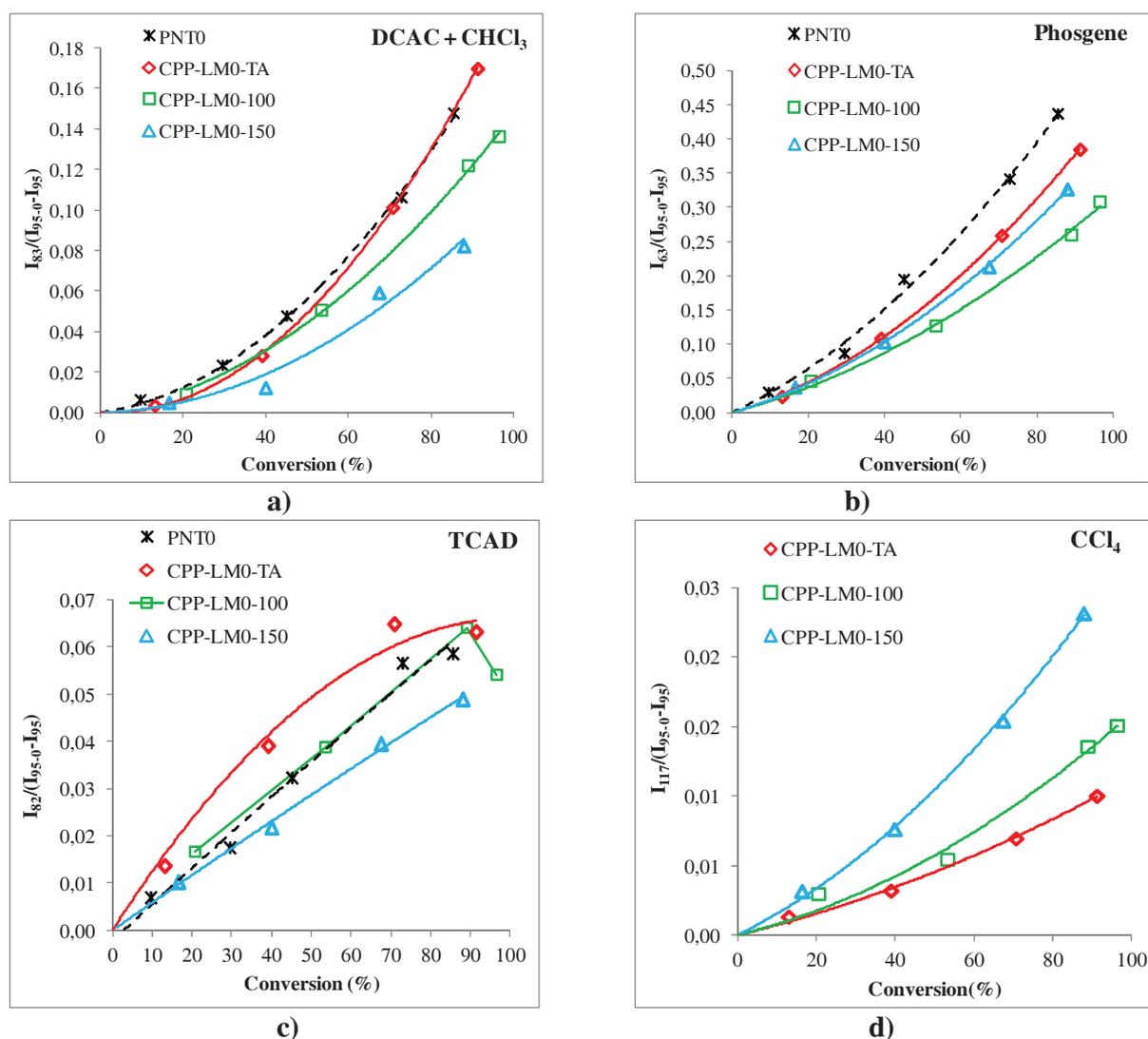


Figure III-28: Evolution des rapports  $I_x/(I_{95.0}-I_{95})$  en fonction de la conversion du TCE

Les différents rapports  $R_x = I_x/(I_{95.0}-I_{95})$  sont donnés ci-dessus (Figure III-28) en fonction de la conversion du TCE pour les 3 valeurs de température. Dans le cas du phosgène on remarque que les rapports  $R_{63}$  relatifs au procédé CPP sont toujours inférieurs à celui associé au PNT à même conversion du TCE pour une DE similaire.

C'est à la température ambiante que  $R_{83}$  et  $R_{63}$  ont la valeur la plus forte. On note de plus une contribution importante de  $R_{117}$  à 150°C alors que les variations de  $R_{82}$  ne sont pas significatives. Ces observations sont en accord avec les données spectroscopiques IR. Une température de 150°C permet donc une minimisation de PG et de DCAC mais il apparaît parallèlement du  $CCl_4$  et  $HCCl_3$ .

## Chapitre III

### III.4.6 Production de HCl et de Cl<sub>2</sub>

La Figure III-29 présente les rapports  $I_{70}/I_{95-0}$  et  $I_{36}/I_{95-0}$  relatifs à Cl<sub>2</sub> et HCl. L'ajout du catalyseur favorise les productions de Cl<sub>2</sub> et HCl quelle que soit la température. Une meilleure minéralisation du chlore apparaît pour CPP-LM0-100.

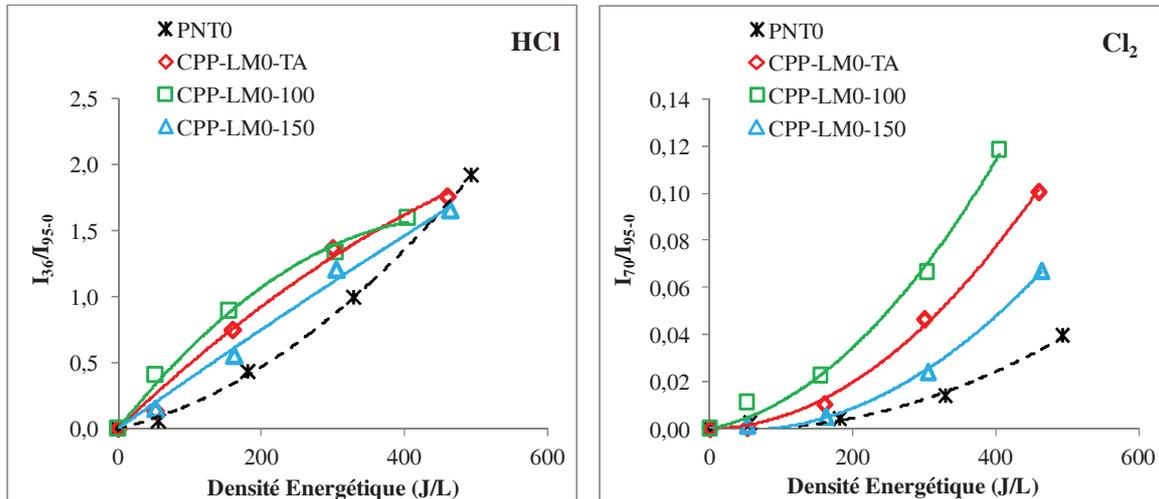


Figure III-29: Evolution des rapports  $I_{70}/I_{95-0}$  (Cl<sub>2</sub>) et  $I_{36}/I_{95-0}$  (HCl) en fonction de la DE pour les expériences PNT0, CPP-LM0-Y (Y=TA, 100, 150°C)

L'ajout du catalyseur LM en aval du PNT0 conduit à une meilleure efficacité de destruction du TCE et un effet bénéfique sur le bilan carbone. Néanmoins les produits toxiques issus du plasma sont loin d'être totalement éliminés. Un optimum de température de fonctionnement du catalyseur à 100°C a été déterminé mais c'est au détriment de la sélectivité recherchée en CO<sub>2</sub>. L'amélioration de l'activité spécifique du catalyseur résulte d'un compromis entre l'aptitude à décomposer l'ozone, l'augmentation de la mobilité des oxygènes par effet thermique et à la présence de chlore à la surface du catalyseur.

### III.4.7 Effet de l'humidité sur les performances du procédé CPP

La Figure III-30 représente le taux de conversion du TCE et la concentration en CO<sub>x</sub> en fonction de la DE pour les expériences CPP-LM18-150 et CPP-LM0-150. On observe une augmentation importante du taux de conversion du TCE en présence de H<sub>2</sub>O pour une DE < 460J/L. A cette valeur, l'effet de l'humidité ne joue plus sur la conversion du TCE.

Le bilan carbone augmente parallèlement avec la DE pour donner 49, 58, 66 et 74% pour CPP-LM18-150. Il est remarquable que dans ces conditions le taux de minéralisation du TCE soit 2 fois plus important que celui de l'expérience CPP-LM0-150. Une telle observation n'ayant pas

### Chapitre III

été relevée pour le procédé PNT seul, l'effet de l'humidité joue ici un rôle clé sur les performances du catalyseur. La Figure III-31 montre le taux de conversion du TCE n'ayant pas réagi avec le plasma, les concentrations en CO<sub>x</sub> produits et O<sub>3</sub> consommé en fonction de la DE sous air sec et humide.

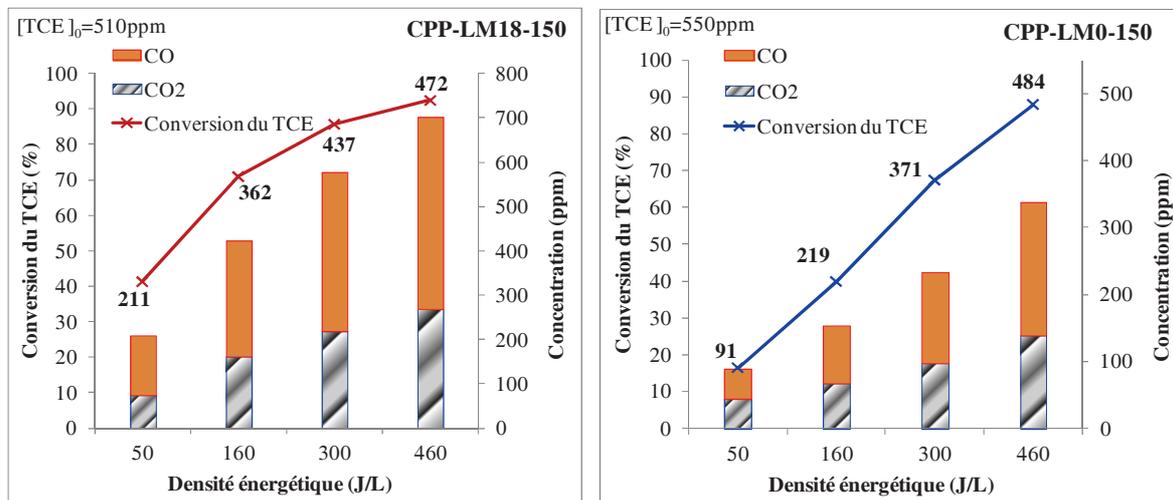


Figure III-30: Conversion du TCE et concentration en CO<sub>x</sub> en fonction de la DE (en gras: ppm de TCE détruits)

Le catalyseur assisté par le PNT est beaucoup plus actif pour la destruction du TCE sous air humide que sous air sec à des DE < 460J/L, la différence s'estompant à la DE maximale. Il faut néanmoins souligner que les teneurs en TCE à traiter sont plus faibles en accord avec l'effet positif de l'humidité sur les performances du PNT. La production de CO<sub>x</sub> est près importante dans ce cas, le rapport entre la quantité de CO<sub>x</sub> et celle de TCE converti par le catalyseur (CO<sub>x</sub>)<sub>c</sub>/(TCE)<sub>c</sub> étant de 8. Ceci montre clairement que le catalyseur détruit aussi fortement les produits de dégradation du TCE. Dans les 2 cas de figure on ne détecte pas d'ozone en sortie de réacteur. Il est remarquable que l'on observe une évolution linéaire entre la conversion de TCE, la production de CO<sub>x</sub> et de O<sub>3</sub> consommée pour une DE < 300J/L. La non corrélation entre le TCE et O<sub>3</sub> d'une part et la corrélation conservée entre CO<sub>x</sub> et O<sub>3</sub> peuvent s'expliquer par le fait que O<sub>3</sub> contribue plus fortement à la dégradation des sous-produits à 460J/L.

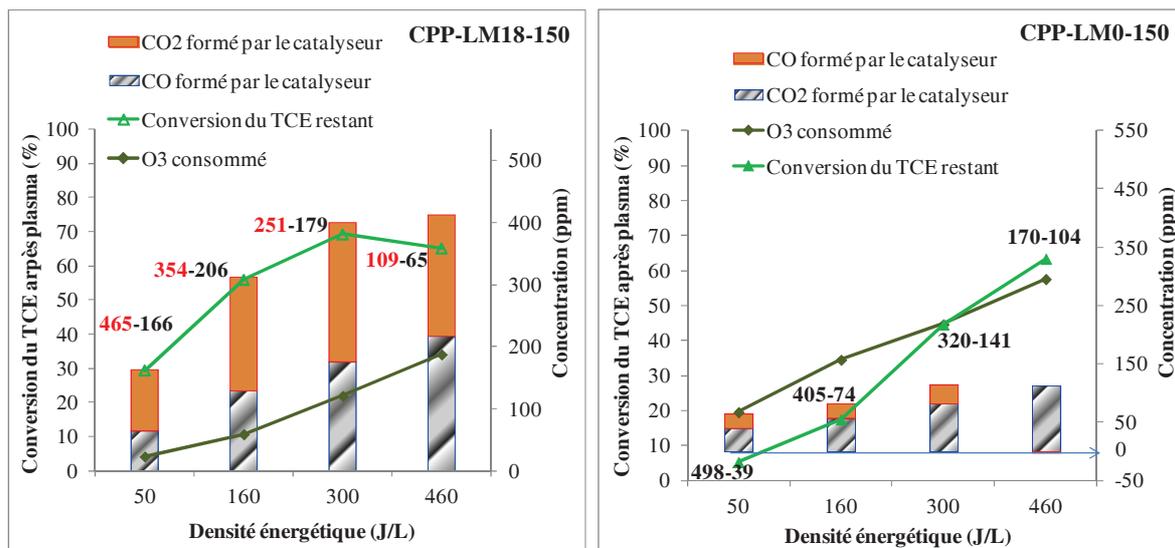


Figure III-31: Taux de conversion du TCE n'ayant pas réagi, concentrations en COx et ozone consommé en fonction de la DE (en gras: ppm TCE restant- ppm TCE converti par le catalyseur).

### Résultats de spectroscopie IR-TF

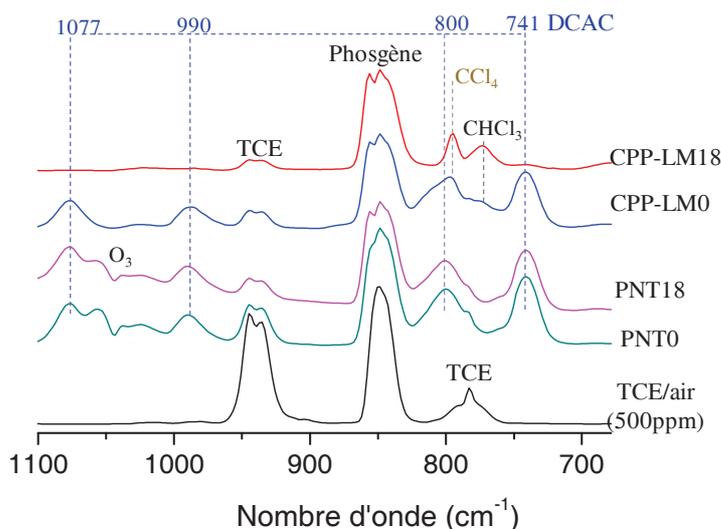


Figure III-32: Spectres IR-TF du mélange gazeux à l'entrée du plasma et en sortie pour PNT0, PNT18, CPP-LMn0 et CPP-Mn18 (DE : 460J/L),  $T_{cata}=150^{\circ}C$

La comparaison des spectres IR rapportée dans les Figure III-32 et Figure III-33 montre que l'ajout du catalyseur influe grandement sur la distribution des sous-produits en fonction de l'humidité. Si l'intensité des bandes du phosgène est pratiquement inchangée, on observe par contre la quasi-suppression des bandes  $\nu(C-Cl_2)$  à  $741cm^{-1}$  et  $\nu(C=O)$  à  $1790cm^{-1}$  relatives au DCAC montrant que celui-ci est facilement détruit à la surface du catalyseur LM assisté par le

### Chapitre III

PNT en présence d'humidité à 150°C. Les sous-produits polychlorés en C1 sont eux caractéristiques de la décomposition de DCAC par le procédé CPP.

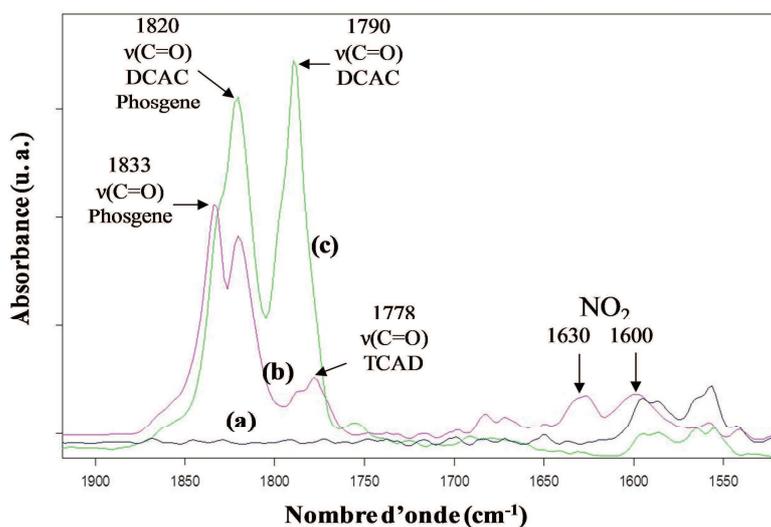


Figure III-33: Spectres IR (1500-1900cm<sup>-1</sup>) du mélange gazeux à l'entrée du réacteur de plasma (a), en sortie pour CPP-LM18-150 (b) et pour PNT18 (c) avec DE=300J/L

La Figure III-34 présente les évolutions relatives des sous-produits DCAC, TCAD, PG et CCl<sub>4</sub> à partir des R<sub>x</sub>. L'effet bénéfique sur la minimisation relative de DCAC et TCAD du procédé CPP à 150°C en présence d'eau se traduit par de faibles valeurs de R<sub>83</sub> et R<sub>84</sub>. L'augmentation de R<sub>83</sub> à partir de 60% de conversion de TCE s'explique par l'apparition de HCCl<sub>3</sub> confirmée par spectroscopie IR. Le rapport R<sub>63</sub> augmente sensiblement après 60% de conversion ce qui laisse suggérer que le catalyseur dégrade très mal le phosgène et/ou que celui-ci soit un produit de dégradation de DCAC. La plus forte contribution de R<sub>117</sub> est le reflet de la faible valeur de R<sub>83</sub> attestant de la décomposition catalytique de DCAC en CCl<sub>4</sub> et CHCl<sub>3</sub> voire en Cl<sub>2</sub>CO.

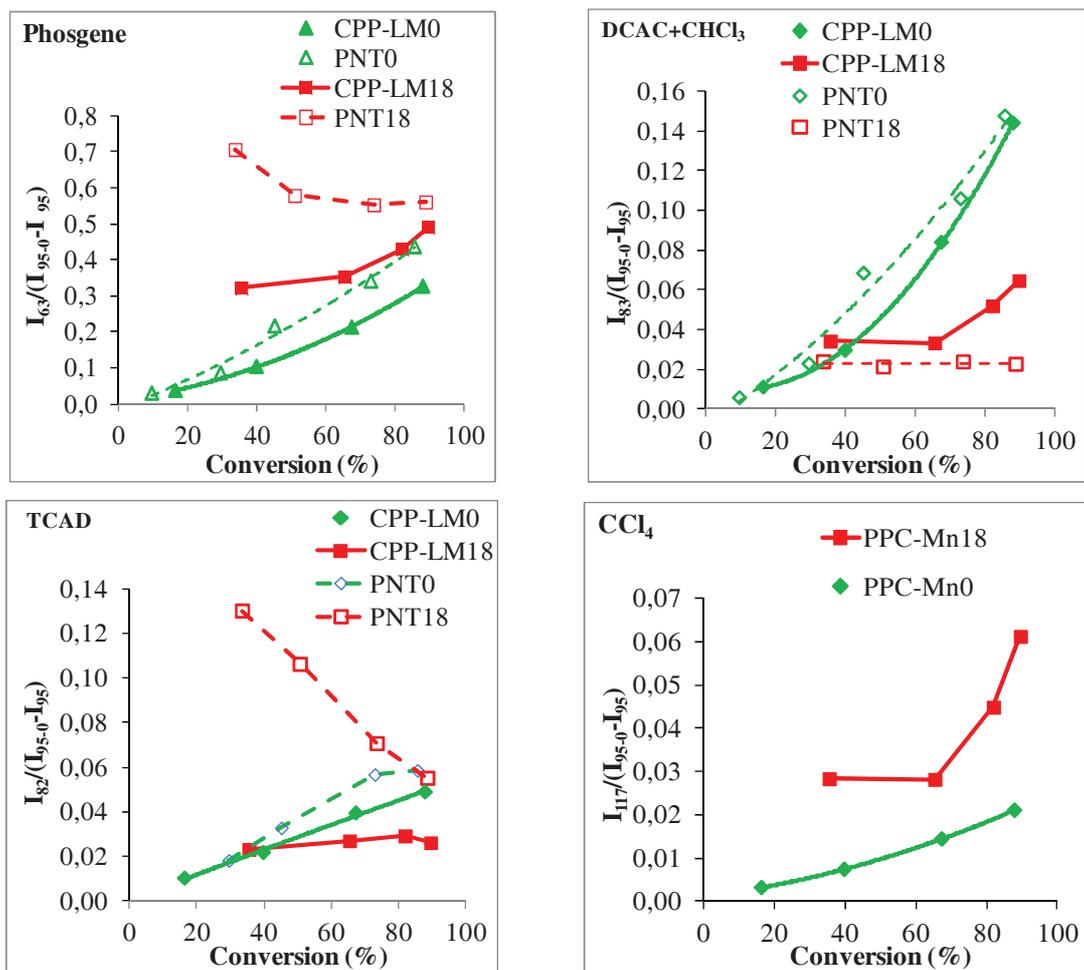


Figure III-34: Effet de l'humidité sur la production des sous-produits organiques

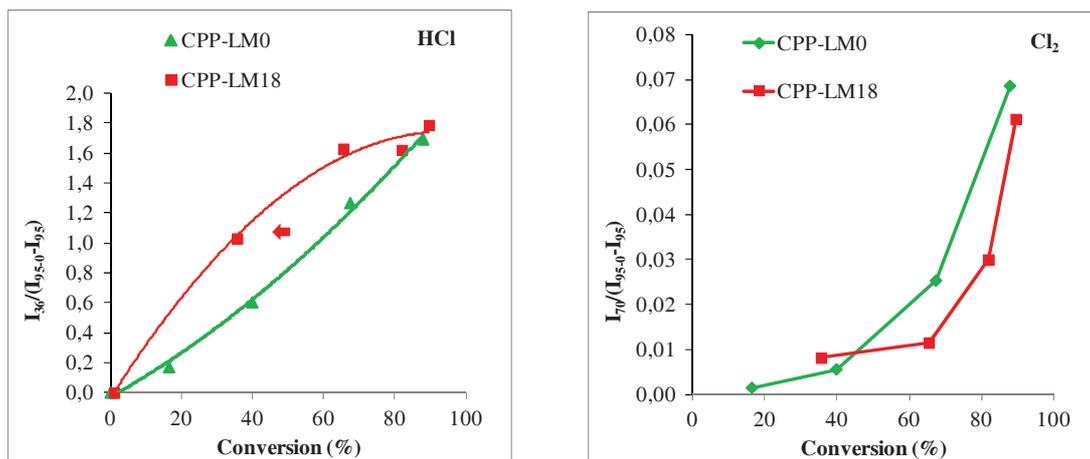


Figure III-35: Evolution des rapports  $I_x/(I_{95,0}-I_{95})$  relatifs à Cl<sub>2</sub> (x=70) et HCl (x=36) en fonction de la DE

### Chapitre III

La Figure III-35 montre une contribution importante de HCl dans les 2 cas de figure. Si la contribution relative de HCl est plus importante aux faibles DE, on obtient des résultats similaires à forte conversion du TCE. Les évolutions de  $R_{70}$  sont similaires et on obtient là aussi une même valeur à forte conversion de TCE.

#### Production de $N_2O$ et $NO_x$

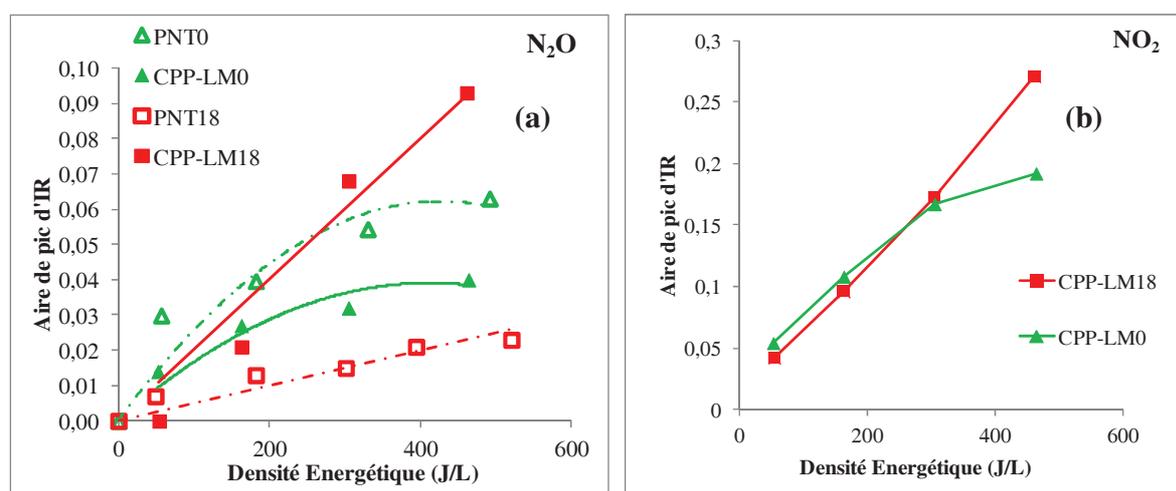
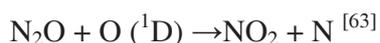


Figure III-36: Evolution de l'aire des pics IR (a) de  $N_2O$  et (b) de  $NO_2$  pour PNT et CPP-Mn en fonction de la DE

La Figure III-36(a) présente l'évolution de la surface de la branche R du spectre de rovibration de  $N_2O$  ( $2258-2224\text{ cm}^{-1}$ ) issu du PNT en fonction de la DE. L'effet du catalyseur est d'augmenter la contribution de  $N_2O$  en présence d'eau et de la diminuer sous flux d'air sec. L'ajout du catalyseur entraîne par contre la formation de  $NO_2$ . La Figure III-33 montre les bandes caractéristiques de  $NO_2$  à  $1630\text{ cm}^{-1}$  (branche R) et  $1600\text{ cm}^{-1}$  (branche P) pour l'expérience PCC-LM18-150. Sa production semble n'être pas influencée par  $H_2O$  au vu de la Figure III-36(b).

De plus, la production de  $NO_2$  augmente avec la DE avec ou sans eau. Les molécules de  $NO_2$  peuvent être formées à partir des réactions de  $N_2O$  avec des espèces d'oxygènes actifs (oxygène atomique) issues de la décomposition thermique de l'ozone selon:



### III.5 Caractérisation du catalyseur $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ après test

Notre approche est d'étudier l'évolution de la composition de surface des catalyseurs après CPP pour mieux appréhender leur fonctionnement. Afin d'estimer la résistance des formulations que nous avons testées vis-à-vis du réactif et/ou des produits de son oxydation nous avons réalisé une étude SPX et ToF-SIMS des échantillons avant et après CPP. En effet le dépôt de chlore est capable de modifier l'acidité du catalyseur, de masquer les sites de surface par formation d'une adsorption forte du COV ou d'intermédiaires chlorés, voire d'induire des transformations structurales menant à la formation d'(oxy)chlorure à leur surface. Les deux échantillons testés sont nommés LM-as, LM-ab (as: air synthétique ; ab: air ambiant).

#### III.5.1 Etude SPX des catalyseurs

##### Composition de la surface

Les compositions SPX des échantillons avant et après tests pour les expériences CPP-LM0-150 et CPP-LM18-150 sont rassemblées dans le Tableau III-6. Le rapport atomique La/Mn pour l'échantillon LM de 1,61 montre un enrichissement en La à la surface du catalyseur en accord avec l'affinité de  $\text{La}^{3+}$  pour réagir avec l'humidité et le  $\text{CO}_2$  de l'air ambiant. Ce rapport reste constant après test sous flux réactif humide et augmente sous air sec. De plus on note un enrichissement important en carbone sur l'échantillon LM-as (as: air synthétique) ainsi qu'en chlore. La forte teneur en carbone s'explique par la présence d'une composante C1s à 282,7 eV (non montré ici) attribuable au SiC utilisé comme diluant du catalyseur. De fortes concentrations en chlore sont détectées à la surface du catalyseur: 1 atome de Cl pour 1 atome de M (La ou Mn) avec LM-ab (ab : air ambiant) voire pour 2 atomes de M avec le solide LM-as pour une durée d'exposition au flux réactif environ de 6h (1h -étape 2, 1,5h -étape 3, 3, 5h étape 4).

Tableau III-6: Composition SPX des échantillons

Echantillons	Tests	Composition SPX	
		Avant test	Après test
LM-as	CPP-LM0-150	$\text{LaMn}_{0,62}\text{O}_{3,46}\text{C}_{1,84}$	$\text{LaMn}_{0,49}\text{O}_{7,64}\text{C}_{5,15}\text{Cl}_{1,42}$
LM-ab	CPP-LM18-150		$\text{LaMn}_{0,61}\text{O}_{4,21}\text{C}_{2,16}\text{Cl}_{0,87}$

## Chapitre III

### Mn 3s

La Figure III-37 présente les photopics SPX du niveau Mn 3s. Le N.O.M. du manganèse a été calculé à partir de la valeur d'éclatement énergétique  $\Delta E$  des 2 composantes Mn 3s (Tableau III-7) en utilisant la formule:  $N.O.M. = 8,95 - 1,13 \Delta E$  [64]. Le N.O.M. du Mn est de 3,5 sur LM. Il diminue à 3,2 et 3,3 respectivement pour LM-as et LM-ab. On observe donc une réduction du Mn au cours du test.

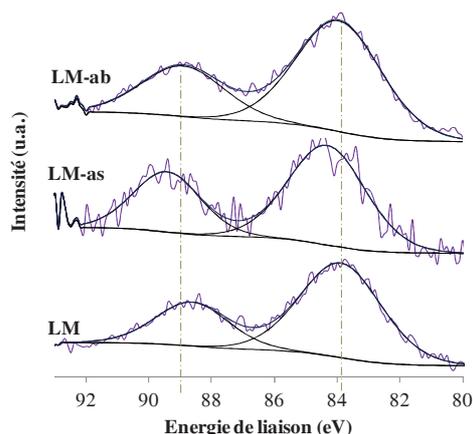


Figure III-37: Spectres SPX du niveau Mn 3s

Tableau III-7: Caractéristiques des photopics Mn 3s de l'échantillon LM

Echantillons	$E_1$ 1 /eV	$E_1$ 2 /eV	$\Delta E$ Mn 3s /eV	N.O.M.
LM	88,7	83,9	4,8	3,5
LM - as	89,4	84,3	5,1	3,2
LM - ab	89,0	84,0	5,0	3,3

$E_1$ : Energie de liaison, N.O.M: Nombre d'oxydation moyen

### Cl 2p

La Figure III-38 présente la décomposition des signaux Cl 2p et La 4p des échantillons testés. Chaque enveloppe se compose de 6 photopics. Les deux à plus basses  $E_1$  sont caractéristiques des composantes spin-orbite La 4p<sub>3/2</sub> et La 4p<sub>1/2</sub>. Les quatre autres caractérisent deux à deux les composantes Cl 2p<sub>3/2</sub> et Cl 2p<sub>1/2</sub>. Les valeurs de  $E_1$  pour le niveau Cl 2p<sub>3/2</sub> respectivement à  $198,5 \pm 0,2$  eV et  $200,3 \pm 0,4$  eV montrent clairement un chlore minéral et un chlore organique à la surface du catalyseur [65,66]. Concernant le chlore minéral, il est possible d'invoquer la chloration

### Chapitre III

partielle du Mn en  $\text{MnCl}_2$  [67] et/ou celle du La en  $\text{LaOCl}$  198,1eV [66]. Il est à noter que la valeur de 198,3eV est assez éloignée de celle de  $\text{MnCl}_2$  donnée à 199,2 eV mais en parfait accord avec celle donnée dans la littérature pour  $\text{LaOCl}$  donnée à 198,3eV en se calibrant sur notre référence. Cela suggère que le lanthane se chlore plus facilement que le manganèse et ceci d'autant plus que l'air est humide.

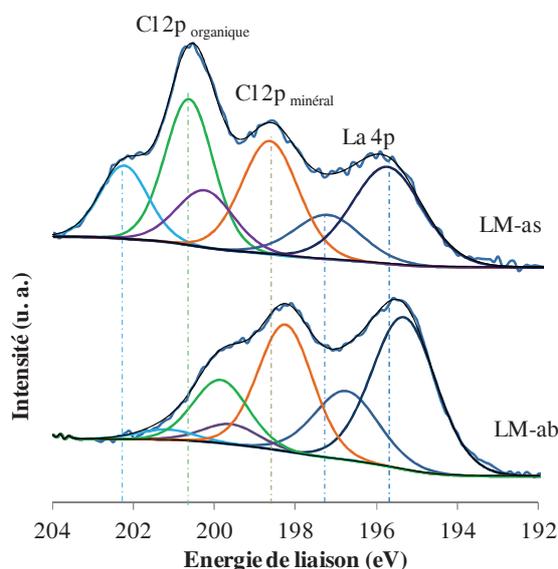


Figure III-38: Photocopies Cl 2p et La 4p des échantillons LMn-as et LM-ab

On remarque aussi que la proportion de phase minérale augmente sous flux réactif humide. Concernant le chlore organique, le rapport atomique du chlore organique au carbone lié au chlore ( $\text{Cl}_{\text{org}}/\text{C}_{\text{-Cl}}$ ) est de 1,53 et 0,51 respectivement pour LM-as et LM-ab. Ceci montre que la contribution moyenne du chlore dans les fragments  $\text{CH}_x\text{Cl}_y(\text{O}_z)$  est moindre sous air humide.

Tableau III-8: Energies de liaison des pics Cl 2p<sub>3/2</sub> et pourcentage relative de chlore

	Position /eV		Pourcentage /%	
	Cl 2p <sub>3/2</sub> minéral	Cl 2p <sub>3/2</sub> organique	Cl minéral /Cl total	Cl organique /Cl total
LMn-as	198,7	200,7	47,9	52,1
LMn-ab	198,3	199,9	66,7	33,3

#### III.5.2 Etude Tof-SIMS des catalyseurs

Les échantillons LM-as et LM-ab ont été analysés par ToF-SIMS ainsi que LM en polarité négative et positive.

## Chapitre III

### Spectres ToF-SIMS (-)

Les spectres ToF-SIMS sont donnés Figure III-39 et Figure III-40 et les ions détectés à partir des rapports m/z sont reportés Tableau III-9. On observe sur les échantillons après test une contribution en chlore importante, l'intensité de l'ion  $\text{Cl}^-$  n'étant pas mesurable du fait de la saturation du signal. Les ions organochlorés qui apparaissent sont:  $\text{CHCl}_2^-$  (observé seulement sur LM-as) et  $\text{CClO}^-$ . Les principaux ions métalliques à base de chlore sont:  $\text{MnOCl}^-$ ;  $\text{MnOHCl}^-$ ;  $\text{MnCl}_2^-$ ;  $\text{MnCl}_3^-$ ;  $\text{MnO}_2\text{Cl}^-$ ;  $\text{MnOCl}_2^-$ ;  $\text{MnOCl}_2\text{H}^-$ ;  $\text{LaOCl}^-$ ;  $\text{LaOClH}^-$ ;  $\text{Mn}_2\text{OHCl}^-$ ;  $\text{LaO}_2\text{Cl}^-$ ;  $\text{LaO}_2\text{HCl}^-$ ;  $\text{LaOCl}_2^-$ ;  $\text{LaMnOCl}^-$ ;  $\text{LaOCl}_3\text{H}^-$ ;  $\text{Mn}_2\text{O}_4\text{Cl}_3^-$ . On note aussi la présence des ions  $\text{Cl}_2^-$  et  $\text{ClO}^-$ .

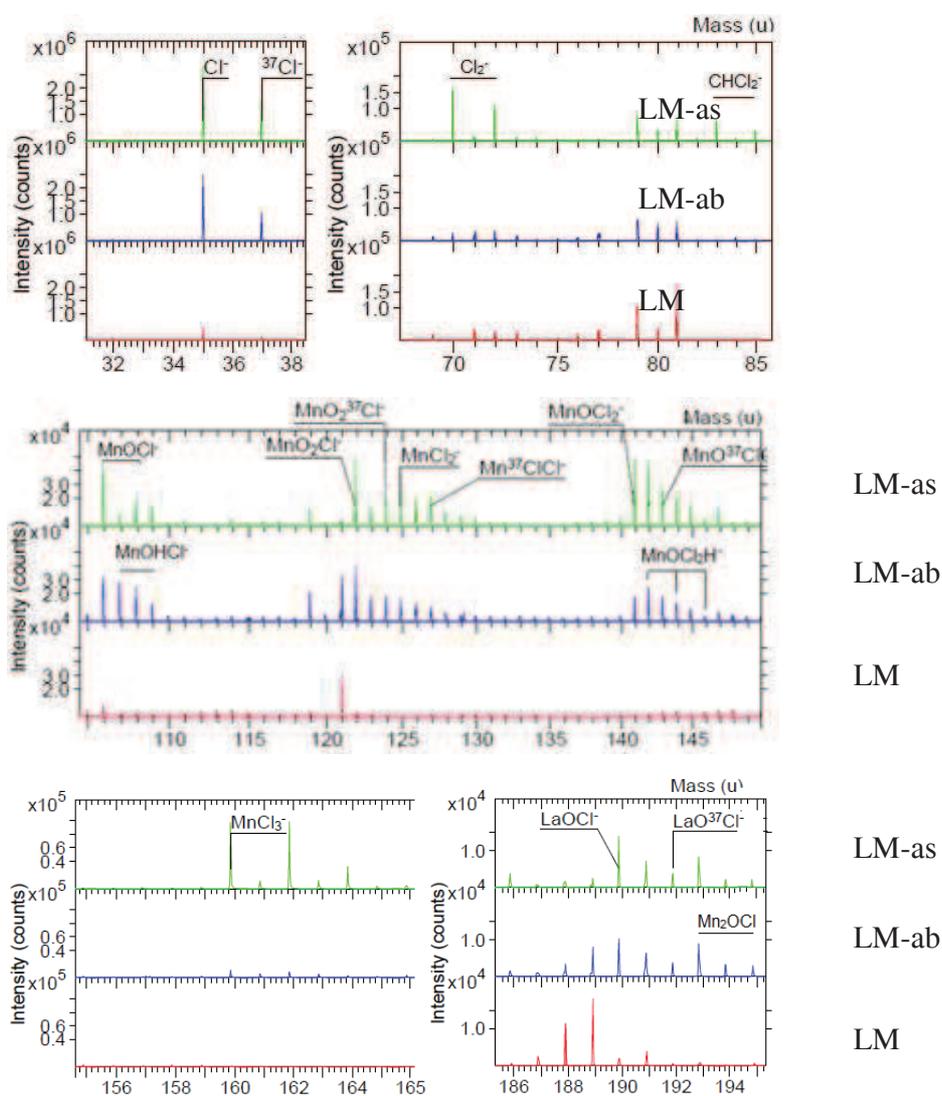


Figure III-39: Spectres ToF-SIMS (-) du catalyseur LM avant et après tests en CPP

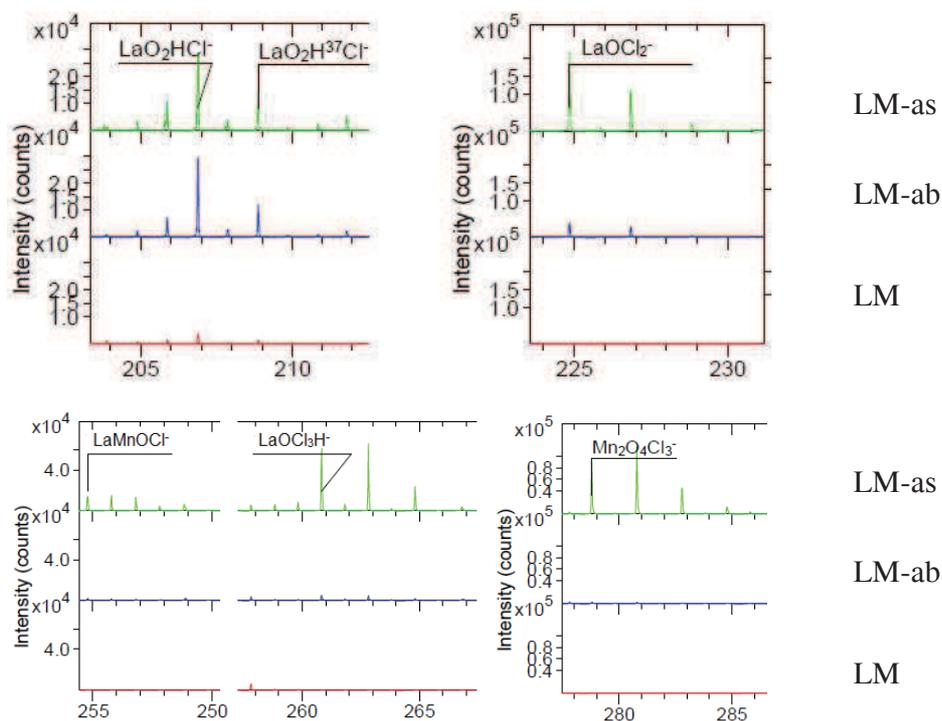


Figure III-40: Spectres ToF-SIMS (-) du catalyseur LM avant et après tests en CPP

### Spectres ToF-SIMS (+)

Sur les catalyseurs testés on observe principalement les ions  $MnCl^+$  ( $m/z$  90, 92),  $LaCl^+$  ( $m/z$  174, 176) et les ions oxy(hydroxy)chlorure  $LaClOH^+$  ( $m/z$  191, 193),  $La_2O_2Cl^+$  ( $m/z$  345, 347) (c.f. Tableau III-9).

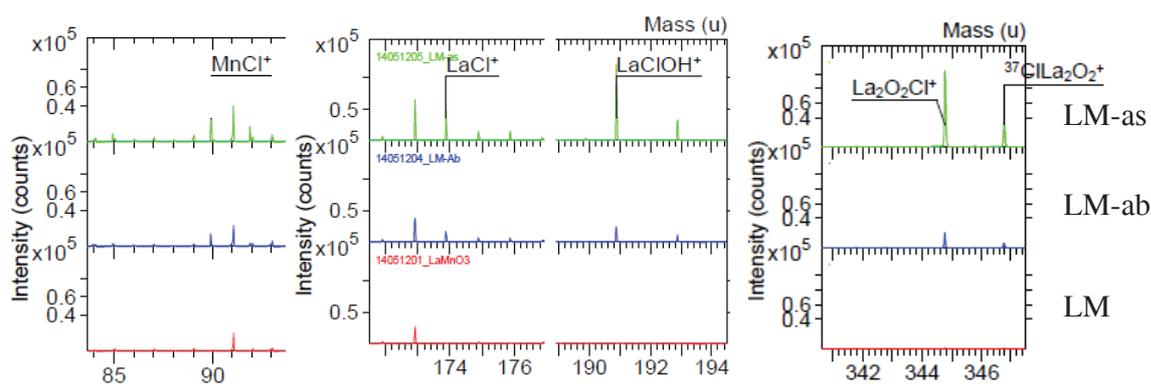


Figure III-41 Spectres ToF-SIMS (+) de l'échantillon LM avant et après tests en CPP

Tableau III-9: Fragments ioniques des composés chlorés par ToF-SIMS

Ions détectés	m/z	Ions détectés	m/z
Cl <sup>-</sup>	35, 37	MnOCl <sup>-</sup>	106, 108
Cl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	70, 72, 74	MnOHCl <sup>-</sup>	107, 109
ClO <sup>-</sup>	51, 53	MnO <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup>	122, 124
CClO <sup>-</sup>	63, 65	MnOCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	141, 143, 145
CHCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	83, 85	LaOCl <sup>-</sup>	190, 192
MnCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	125, 127, 129	LaOHCl <sup>-</sup>	191, 193
MnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	160, 162, 164	Mn <sub>2</sub> OHCl <sup>-</sup>	193, 195
MnCl <sup>+</sup>	90, 92	LaO <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup>	206, 208
LaCl <sup>+</sup>	174, 176	LaOCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	225, 227, 229
LaOHCl <sup>+</sup>	191, 193	LaMnOCl <sup>-</sup>	255, 257
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	345, 347	LaOCl <sub>3</sub> H <sup>-</sup>	261, 263, 265, 267
----	----	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	279, 281, 283, 285

**Semi-quantification**

La Figure III-42 représente la contribution relative les dix ions les plus intenses respectivement en polarité (-) et (+) ramenée au nombre de coups totaux en tenant compte de l'isotope principal de chaque élément.

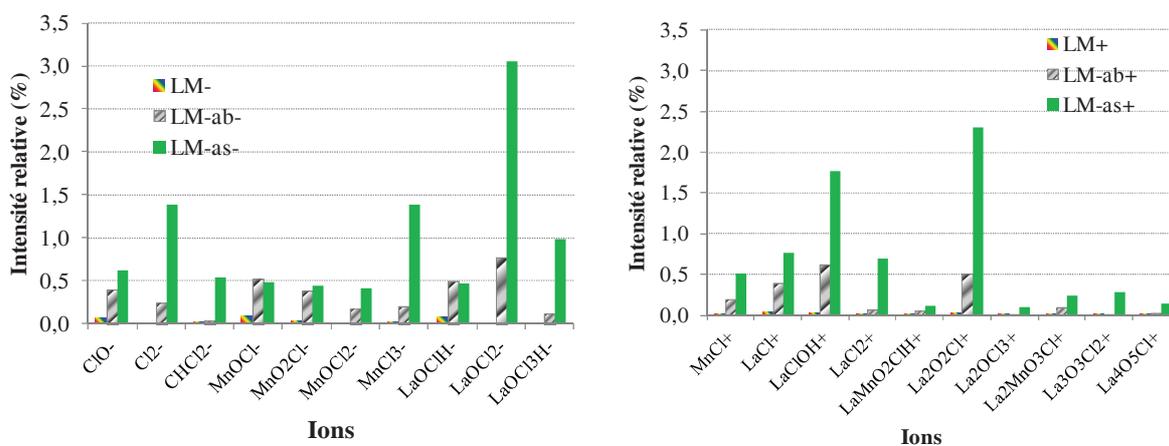


Figure III-42: Intensité relative des fragments chlorés observés sur les 2 polarités

### Chapitre III

Tableau III-10: Pourcentages des intensités ioniques des fragments chlorés des échantillons LM avant et après test

Ions	Pourcentage (%)			Ions	Pourcentage (%)		
	Polarité négative				Polarité positive		
	LM	LM-ab	LM-as		LM	LM-ab	LM-as
$\text{ClO}^-$	0,061	0,394	0,630	$\text{MnCl}^+$	0,012	0,202	0,505
$\text{Cl}_2^-$	0,005	0,242	1,381	$\text{LaCl}^+$	0,043	0,397	0,771
$\text{CHCl}_2^-$	0,020	0,037	0,542	$\text{LaClOH}^+$	0,037	0,629	1,771
$\text{MnOCl}^-$	0,099	0,525	0,482	$\text{LaCl}_2^+$	0,003	0,076	0,697
$\text{MnOCl}_2^-$	0,039	0,180	0,418	$\text{LaMnO}_2\text{ClH}^+$	0,004	0,058	0,115
$\text{MnCl}_3^-$	0,017	0,202	1,391	$\text{La}_2\text{O}_2\text{Cl}^+$	0,032	0,510	2,306
$\text{LaOCl}^-$	0,029	0,184	0,180	$\text{La}_2\text{OCl}_3^+$	0,002	0,020	0,105
$\text{LaOClH}^-$	0,077	0,499	0,464	$\text{La}_2\text{MnO}_3\text{Cl}^+$	0,008	0,105	0,239
$\text{LaOCl}_2^-$	0,014	0,769	3,054	$\text{La}_3\text{O}_3\text{Cl}_2^+$	0,001	0,018	0,283
$\text{LaOCl}_3\text{H}^-$	0,011	0,122	0,980	$\text{La}_4\text{O}_5\text{Cl}^+$	0,002	0,028	0,146
<b>Total</b>	<b>0,854</b>	<b>4,058</b>	<b>10,436</b>		<b>0,14</b>	<b>2,04</b>	<b>6,94</b>

On note que la contribution relative des ions chlorés observés est 2 à 3 fois plus élevée sur LM-as que LM-ab quelle que soit la polarité attestant que le dépôt de Cl est plus important sous air sec (Figure III-10). Les ions moléculaires  $\text{La-Cl}^+$  et  $\text{Mn-Cl}^+$  montrent que ces atomes sont en contact dans le catalyseur (Tableau III-9). En polarité négative les deux signaux prépondérants sont  $\text{LaOCl}_2^-$  et  $\text{MnCl}_3^-$  pour LM-as et  $\text{LaOCl}_2^-$  et  $\text{LaOClH}^-$  pour LM-ab. Ces résultats sont en accord avec ceux donnés par SPX montrant une chloration plus profonde du Mn sous forme de  $\text{MnCl}_3$  en accord avec le N.O.M. du Mn sur l'échantillon LM-as et une chloration plus spécifique sur le lanthane pour donner un oxy(hydroxy)chlorure sur l'échantillon LM-ab. En polarité (+) les 2 ions les plus intenses sont  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Cl}^+$  et  $\text{LaClOH}^+$ . On observe aussi la détection d'ions  $\text{LaMnO}_2\text{H}^+$  et  $\text{La}_2\text{MnO}_3\text{Cl}^+$  attestant de l'interaction entre le lanthane et le manganèse. Il est à noter que l'ion  $\text{CHCl}_2^-$  est l'ion organochloré qui prédomine.

## Chapitre III

---

### Conclusion

L'ajout d'un catalyseur en aval du plasma permet d'améliorer les performances du procédé pour la destruction du TCE. Néanmoins nous avons montré que la teneur en H<sub>2</sub>O influe fortement sur les performances du procédé. On note un effet positif sur les performances du plasma seul ainsi que sur le catalyseur assisté par plasma mais amplifié. Les caractérisations après CPP montrent que la pérovskite de manganèse se dégrade plus facilement en présence d'air sec pour conduire à des restructurations de surface conduisant principalement à un (oxy)chlorure de manganèse résultant en une diminution des performances catalytiques. Par contre sous air humide on favorise une (oxy-hydroxy)chloration du lanthane alors que les cations Mn<sup>n+</sup> actifs dans la réaction sont moins affectés par la chloration.

III.6 Pd/LaMnO<sub>3+δ</sub>

III.6.1 Performance catalytique de CPP-PdLM18

Le protocole d'expérience du catalyseur Pd-LM donné au chapitre II est rappelé ici brièvement. Celui-ci est testé en CPP à 100°C (CPP-PdLM18-100) de façon similaire à CPP-LM18. Le catalyseur est ensuite calciné à 350°C pendant 4h et testé à 150°C (CPP-PdLM18-150) et 200°C sans calcination au préalable (CPP-PdLM18-200).

La Figure III-43 présente la conversion du TCE et le bilan carbone en fonction de la DE. On note que la conversion de TCE est améliorée en présence du catalyseur et que pour une DE de 460J/L les différences s'atténuent. Par conversion du TCE (%) décroissante à la DE maximale on obtient PdLM18-150 (96,2) > PdLM18-100 (91,7) > PdLM18-200 (89,9). Les bilans carbone et la production en CO<sub>2</sub> augmentent avec la température.

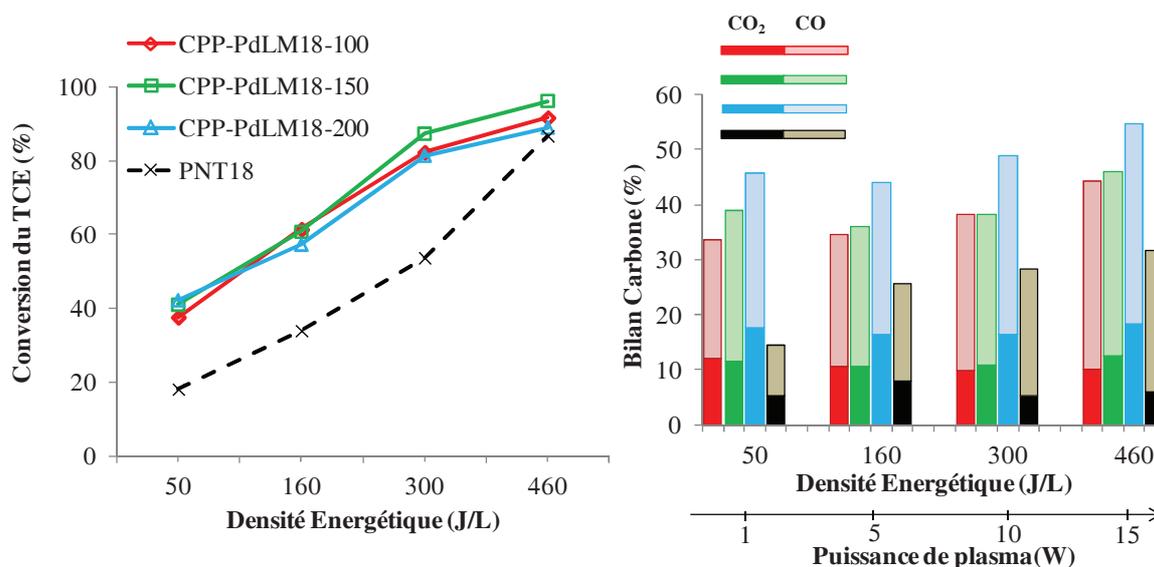


Figure III-43: Conversion du TCE et bilan carbone sur PdLM en fonction de la DE pour différentes températures

La conversion du TCE n'ayant pas réagi après traitement PNT et le rapport CO<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>) produit par le catalyseur assisté par le plasma sont donnés en fonction de la DE dans la Figure III-44 pour les différentes températures. Il semble que le catalyseur se désactive à forte DE mais l'incertitude est très importante du fait des quantités faibles de TCE résultantes. On note de plus que O<sub>3</sub> est quasi-totalement décomposé (détection de 8ppm sur PdLM100).

### Chapitre III

Par comparaison avec LM, l'ajout de Pd conduit à des conversions plus faibles en CPP. Malgré que la décomposition d'ozone soit plus facile en présence de Pd à même température de fonctionnement on ne retrouve pas un effet positif sur l'efficacité de dégradation du TCE: 91,7% CPP-PdLM18 à comparer à 96,6% sur CPP-LM18 à 100°C. On trouve un optimum de température de fonctionnement du catalyseur à 150°C.

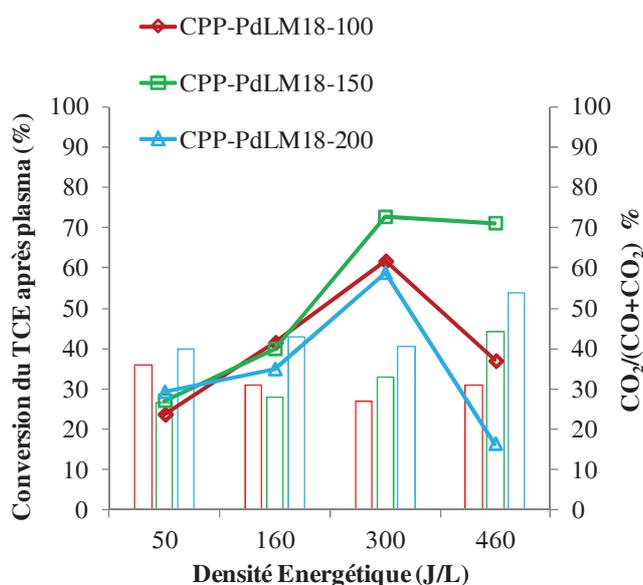


Figure III-44: Conversion du TCE après plasma et rapport  $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$  produit par le catalyseur en fonction de la DE.

#### Résultats de spectroscopie IR-TF

Sur la Figure III-45 et Figure III- sont présentés les spectres IR-TF obtenus en sortie de réacteur en fonction de la température dans les gammes  $700\text{ cm}^{-1}$ - $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$ - $1900\text{ cm}^{-1}$ . On observe une minimisation des bandes caractéristiques de TCE à 150°C à  $935$  et  $945\text{ cm}^{-1}$ . Par rapport au PNT18 l'intensité de la bande de DCAC à  $1789\text{ cm}^{-1}$  diminue fortement à 100°C ; l'intensité de celle-ci décroissant en fonction de la température pour quasiment disparaître à 200°C. Contrairement à LM on observe cette fois-ci une forte diminution de la bande caractéristique du PG à  $1831\text{ cm}^{-1}$  par rapport au PNT et avec la température, l'intensité de la bande étant divisée par 2 à 200°C. L'intensité de la bande à  $1778\text{ cm}^{-1}$  relative à TCAD diminue mais persiste avec la température. A 100 et 150°C on détecte les bandes à  $794$  et  $773\text{ cm}^{-1}$ , le rapport d'intensité  $I_{794}/I_{773}$  s'inversant en élevant la température montrant ce faisant que la formation de chloroforme est favorisée par rapport à celle de  $\text{CCl}_4$  en augmentant la température. On observe de plus l'apparition de  $\text{NO}_2$  pour  $T > T_A$ .

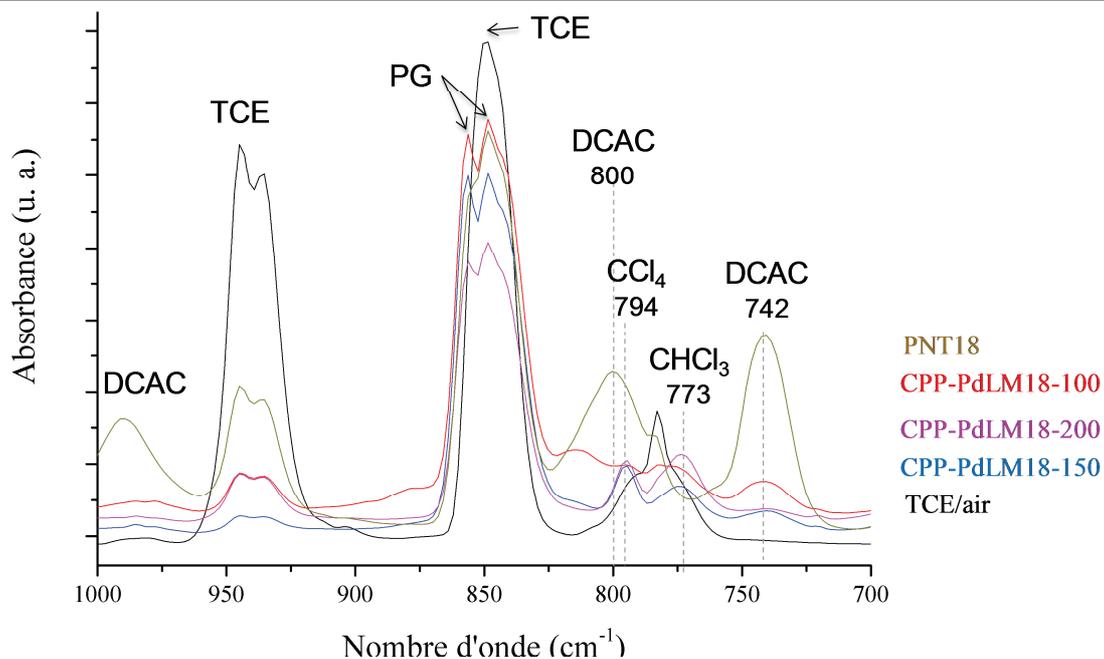


Figure III-45: Spectres IR-TF du mélange gazeux à l'entrée du plasma et en sortie pour CPP-PdLM18-x (x= 100, 150, 200°C) à une DE de 460J/L

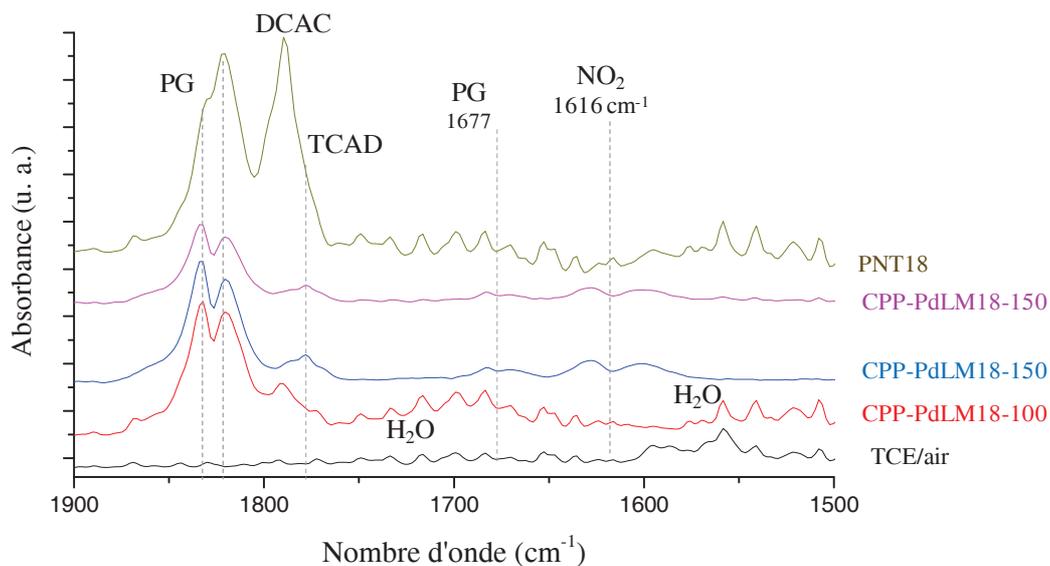


Figure III-48: Spectres IR-TF du mélange gazeux à l'entrée du plasma et en sortie pour CPP-PdLM18-x (x= 100, 150, 200°C) à une DE de 460J/L

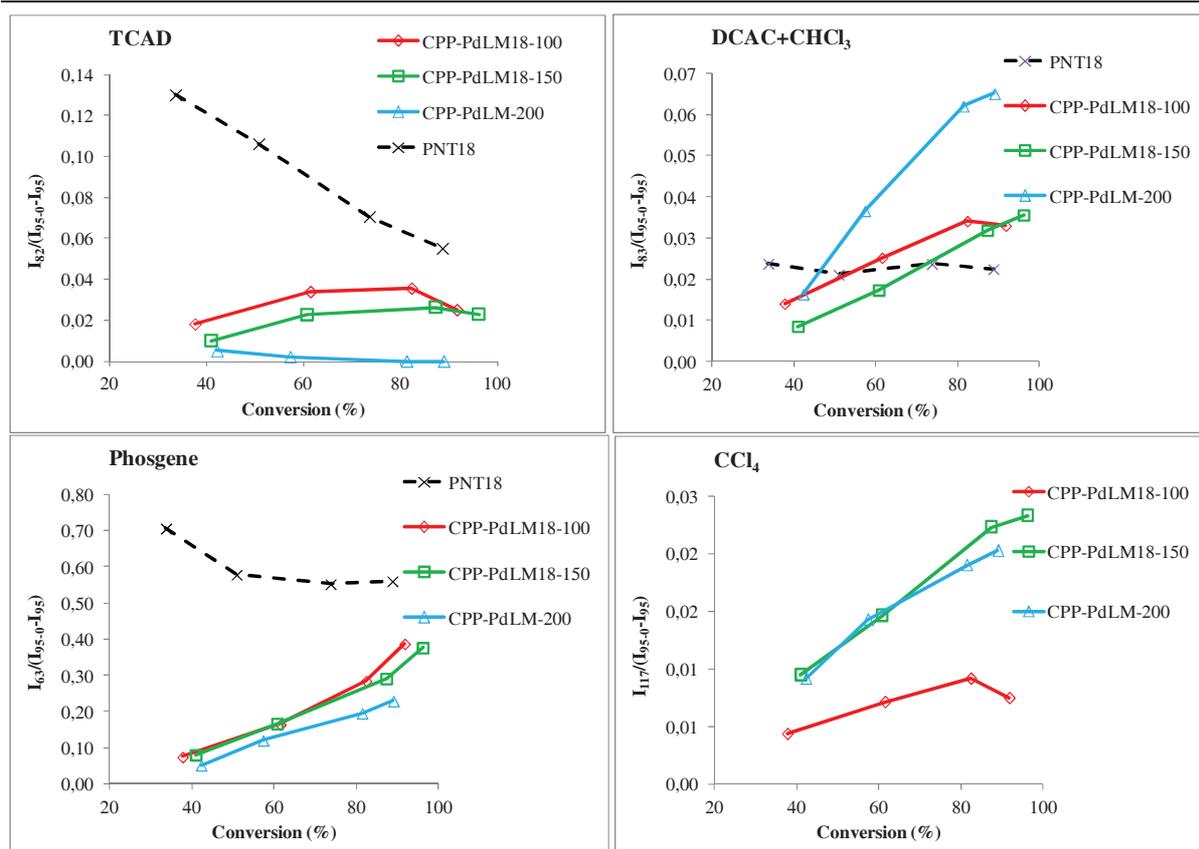


Figure III-46: Evolution de  $I_x/(I_{95.0}-I_{95})$  de  $Cl_2$  ( $x=70$ ) et  $HCl$  ( $x=36$ ) en fonction de la conversion

La Figure III-46 présente les évolutions de  $R_x$  en fonction de la température. Quelle que soit la valeur de celle-ci on note une forte minimisation des contributions relatives du PG et du TCAD par rapport à celles de PTN18 et ceci d'autant plus que la température est élevée. Le rapport  $R_{83}/R_{117}$  au maximum de conversion du TCE de 1,5 et 3,2 respectivement à 150°C et 200°C montre l'effet bénéfique de la température pour dégrader les sous-produits polychlorés en chloroforme nettement moins toxique que le  $CCl_4$ . Toutes ces observations sont en parfaite conformité avec les résultats de spectroscopie IR.

La Figure III-47 présente l'évolution relative de  $HCl$  et  $Cl_2$  à partir de l'évolution de  $R_{36}$  et  $R_{70}$  en fonction de DE. Dans les deux cas de figure les évolutions sont similaires : augmentation similaires des 2 rapports quelle que soit la température; la contribution de  $HCl$  étant plus importante que celle obtenue avec LM et plus faible pour  $Cl_2$ .

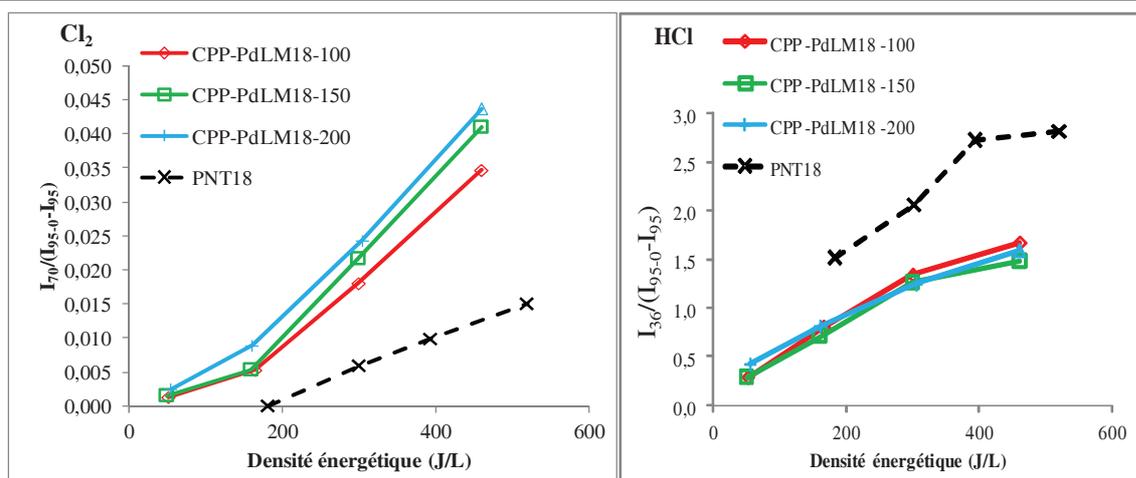


Figure III-47: Evolution de  $R_{3,6}$  et  $R_{70}$  en fonction de la DE pour les différentes températures.

### III.6.2 SPX de l'échantillon Pd/LaMO<sub>3+δ</sub> avant et après test

Les échantillons sont nommés PdLM et PdLM-ab pour Pd/LaMnO<sub>3+δ</sub> avant et après test respectivement.

#### Composition de surface

La composition de la surface SPX est donnée dans le Tableau III-11.

Tableau III-11 Composition de la surface

Catalyseurs	Composition
PdLM	LaMn <sub>0,81</sub> Pd <sub>0,10</sub> O <sub>3,51</sub> C <sub>1,54</sub>
PdLM-ab	LaMn <sub>0,77</sub> Pd <sub>0,11</sub> O <sub>3,19</sub> C <sub>1,07</sub> Cl <sub>1,03</sub>

Après test le rapport (Mn/La)<sub>SPX</sub> reste pratiquement constant. Le dépôt de Cl est important: 1 atome de Cl pour environ 2 atomes de M (M=Pd, La, Mn).

#### C1s et O1s

La Figure III-48 présente les photopics de C1s et O1s de PdLM avant et après test. L'enveloppe C 1s de PdLM est décomposée en 3 photopics positionnés à 285, 286,5 et 289 eV correspondant respectivement à C-C, C-O et COO. Après test une quatrième composante apparaît à 288 eV caractéristique du carbone en interaction avec le chlore. Le rapport (Cl<sub>org</sub>/C-Cl)<sub>SPX</sub> est de 0,77 (Tableau III-12. Le photopics O 1s présente 2 pics correspondant à l'oxygène du réseau (O<sub>réseau</sub>)

### Chapitre III

et l'oxygène de la surface ( $O_{\text{surface}}$ ) à 592,3 eV et à 530,9eV pour PdLM et à 529,7eV et à 531,1eV pour PdLM-ab.

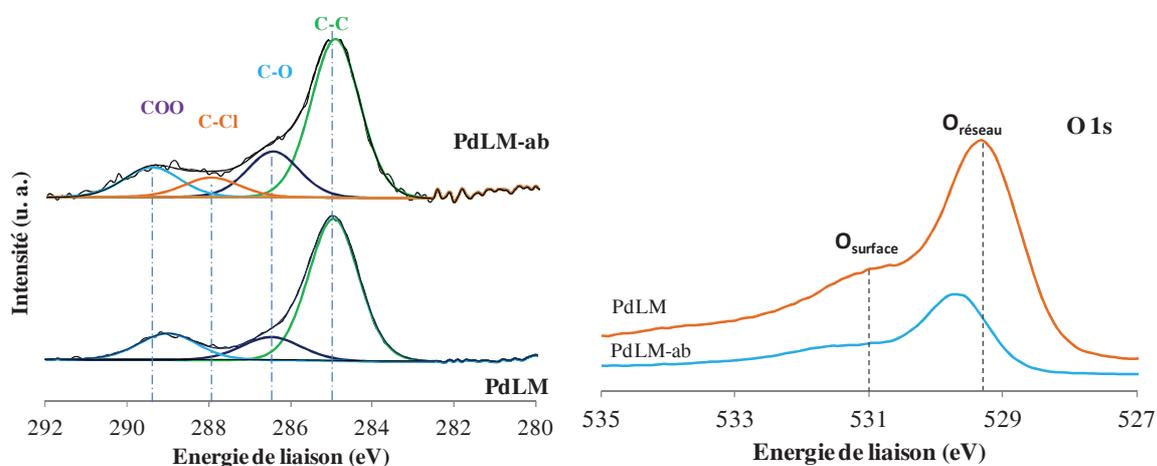


Figure III-48: Photocopies de C1s et O1s relatifs à PdLM avant et après test

Tableau III-13: Résultats de la décomposition du signal C1s

	C-C			C-O			C-Cl			COO		
	$E_1$	LMH	%	$E_1$	LMH	%	$E_1$	LMH	%	$E_1$	LMH	%
<b>PdLM</b>	285	1,4	71,3	286,5	1,7	13,3	-	-	0	289,0	1,7	15,3
<b>PdLM-ab</b>	285	1,4	60,5	286,5	1,5	18,3	288,0	1,6	8,4	289,5	1,6	12,8

### Mn 3s

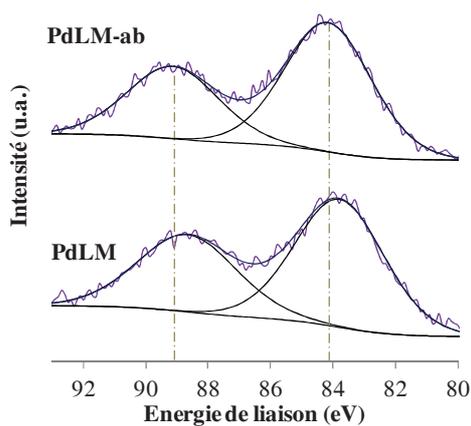


Figure III-49: Photocopies Mn 3s du PdLM avant et après test

### Chapitre III

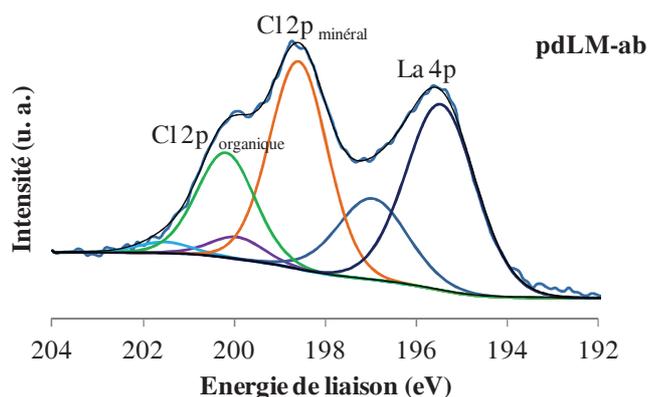
La Figure III-49 montre les photopics Mn 3s du PdLM avant et après test. L'écart énergétique  $\Delta E$  entre des 2 composantes de Mn 3s du PdLM avant et après test est à 4,8 et 5 eV respectivement conduisant à un N.O.M. du Mn de 3,5 et 3,3 respectivement pour PdLM et PdLM-ab (Tableau III-14).

**Tableau III-15: Energie de liaison des photopics Mn 3s**

Echantillons	Mn 3s			N.O.M	Pd 3d <sub>5/2</sub> eV
	E <sub>i</sub> /eV	Sat /eV	$\Delta E$ Mn 3s /eV		
Pd-LM	88,7	83,9	4,8	3,5	337,4
Pd-LM-ab	89,2	84,2	5,0	3,3	338,1

E<sub>i</sub>: énergie de liaison

### Cl 2p



**Figure III-50: Décomposition des niveaux Cl 2p et La 4p de PdLM-ab**

La Figure III-50 présente la décomposition des composantes Cl 2p et La 4p. A nouveau on observe 2 types de chlore: minéral et organique avec le photopic Cl 2p<sub>3/2</sub> positionnés à 198,6 eV et à 200,2 eV respectivement. Le rapport Cl<sub>min</sub>/Cl<sub>org</sub> de 2/3 est similaire à celui obtenu avec LM-ab.

### Pd 3d

La Figure III-51 montre les photopics Pd 3d du PdLM avant et après test. Pour PdLM, E<sub>i</sub> de Pd 3d<sub>5/2</sub> à 337,4 eV peut être attribuée à des Pd<sup>3+</sup>/Pd<sup>4+</sup> situé en site B de surface du réseau de la pérovskite [66, 68]. Ce pic se positionne à plus haute énergie que celle observée pour PdO à

### Chapitre III

336,2eV et à plus basse énergie par rapport à celle de PdO<sub>2</sub> à 338eV (réf. C1s à 284,6eV) [69]. Pour PdLM-ab on observe un glissement des deux photopics de 0,7 eV à plus haute énergie. Le photopic Pd 3d<sub>5/2</sub> positionné à 338,1 eV a été attribué à un PdCl<sub>2</sub> en accord avec les travaux de C. Mingzhong [70] et J.A. Diaz-Aunon [71].

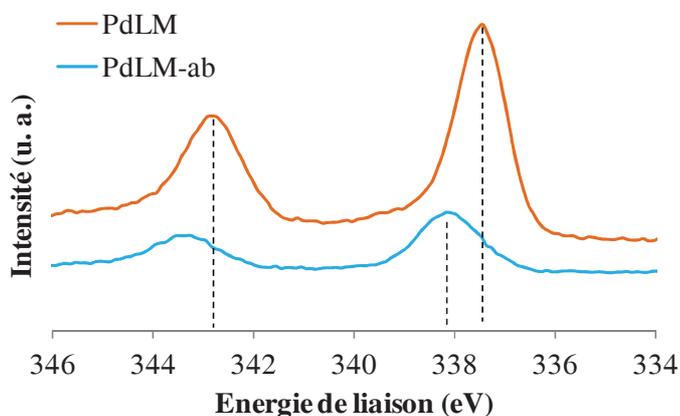


Figure III-51: Photopics SPX de Pd 3d<sub>5/2</sub> du PdLM avant et après test de CPP

#### III.6.3 ToF-SIMS de l'échantillon Pd/LaMO<sub>3+δ</sub> avant et après test

En polarité (+) on observe principalement les ions MnCl<sup>+</sup> (90, 92), LaOHCl<sup>+</sup> (191, 193), LaCl<sub>2</sub><sup>+</sup> (209, 211, 213).

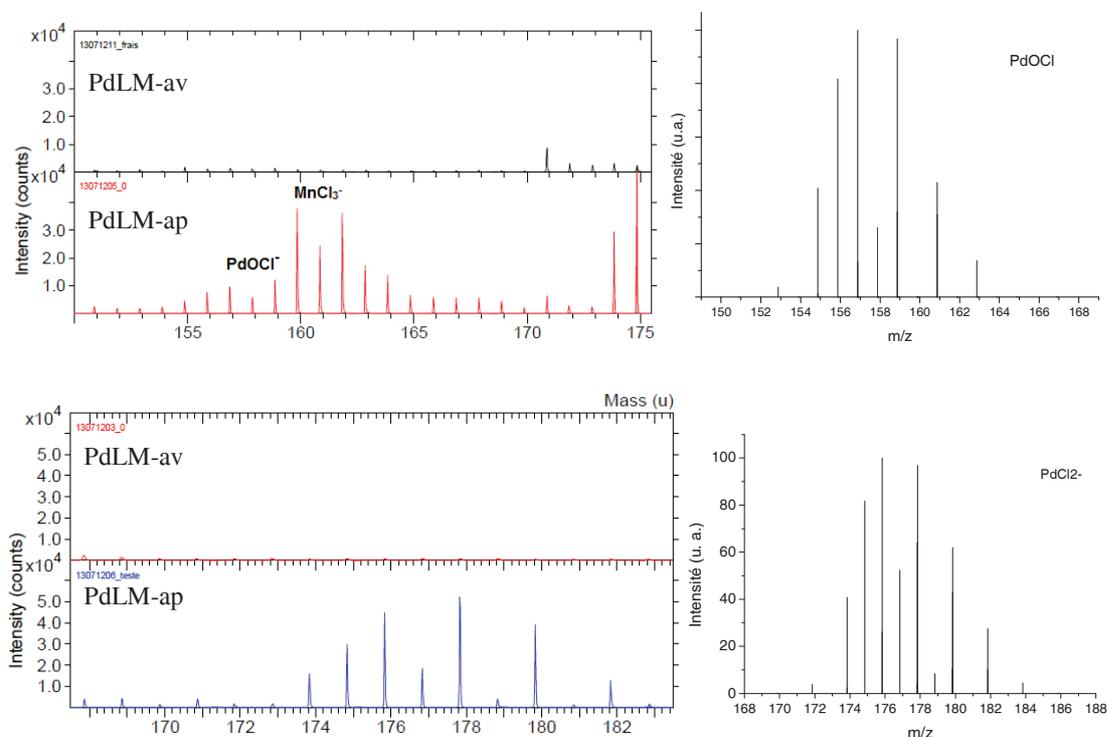


Figure III-52: Spectres ToF-SIMS (-) de PdOCl, MnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> et PdCl<sub>2</sub><sup>-</sup> pour PdLM avant et après test

### Chapitre III

On détecte en polarité (-) les ions  $\text{Cl}^-$  (m/z 35, 37),  $\text{Cl}_2^-$  (m/z 70, 72),  $\text{MnOCl}^-$  (m/z 106, 108),  $\text{MnO}_2\text{Cl}^-$  (m/z 122, 124),  $\text{MnCl}_3^-$  (m/z 160, 164, 164) et  $\text{MnHCl}_3^-$  (m/z 161, 163, 165),  $\text{LaO}_2\text{Cl}^-$  (m/z 206, 208),  $\text{LaOCl}_2^-$  (m/z 225, 227, 229),  $\text{MnOCl}_2^-$  (141, 143, 145),  $\text{MnCl}_3^-$  (160, 162, 164),  $\text{LaOCl}^-$  (190, 192),  $\text{LaOClH}^-$  (191, 193),  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{Cl}^-$  (193, 195),  $\text{LaOCl}_2^-$  (225, 227, 229),  $\text{LaOCl}_3\text{H}^-$  (261, 263, 265),  $\text{Mn}_2\text{O}_4\text{Cl}_3^-$  (279, 281, 283, 285). La Figure III-52 présente les nouveaux fragments ioniques relatifs au palladium tels que  $\text{PdOCl}^-$  et  $\text{PdCl}_2^-$  avec la distribution isotopique associée.

### Semi-quantification

La Figure III-53 obtenue à partir du Tableau III-16 représente la contribution relative des dix ions les plus intenses en polarité (-) et (+) ramenée au nombre de coups totaux pour l'échantillon PdLM après test à comparer à l'intensité des mêmes ions avant test montrant une légère pollution par le chlore.

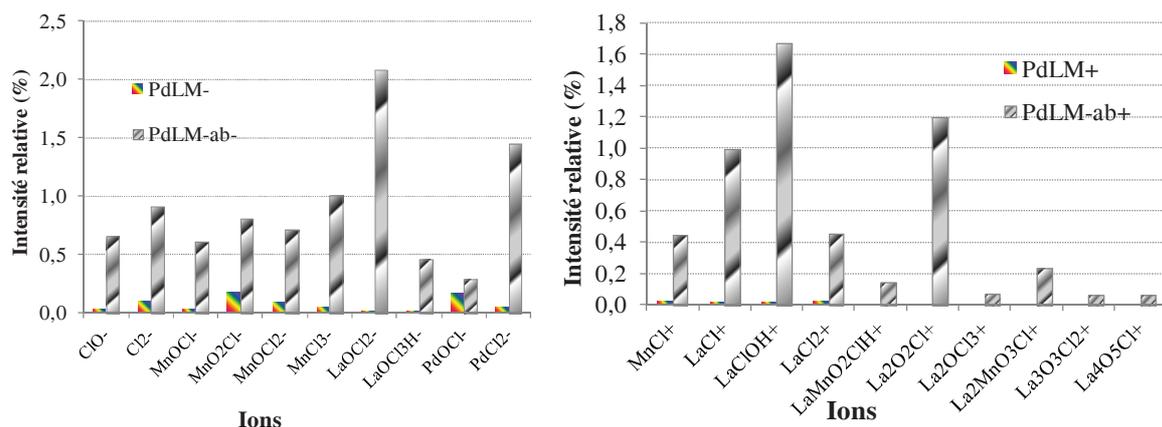


Figure III-53: Intensité relative des fragments chlorés observés sur les 2 polarités

En polarité (-) les deux signaux prépondérants sont  $\text{LaOCl}_2^-$  et  $\text{PdCl}_2^-$ , la contribution de l'ion  $\text{MnCl}_3^-$  étant néanmoins aussi relativement importante. Ces résultats sont en conformité avec les ceux de SPX montrant une chloration importante du palladium, vraisemblablement en  $\text{PdCl}_2$  avec probablement un  $\text{PdOCl}$  en interface. Par contre en polarité (+) on obtient des résultats similaires à ceux rapportés pour la pérovskite seule, c'est-à-dire que les ions prépondérants sont  $\text{LaClOH}^+$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Cl}^+$  et  $\text{LaCl}^+$ .

### Chapitre III

Tableau III-17: Pourcentages des intensités ioniques des fragments chlorés des échantillons PdLM avant et après test

Ions	Pourcentage (%)		Ions	Pourcentage (%)	
	Polarité négative			Polarité positive	
	PdLM	PdLM-ab		PdLM	PdLM-ab
$\text{ClO}^-$	0,042	0,659	$\text{MnCl}^+$	0,022	0,447
$\text{Cl}_2^-$	0,105	0,913	$\text{LaCl}^+$	0,015	0,995
$\text{MnOCl}^-$	0,037	0,614	$\text{LaClOH}^+$	0,014	1,673
$\text{MnO}_2\text{Cl}^-$	0,174	0,811	$\text{LaCl}_2^+$	0,025	0,453
$\text{MnOCl}_2^-$	0,097	0,715	$\text{LaMnO}_2\text{ClH}^+$	0,005	0,143
$\text{MnCl}_3^-$	0,054	1,010	$\text{La}_2\text{O}_2\text{Cl}^+$	0,003	1,200
$\text{LaOCl}_2^-$	0,020	2,083	$\text{La}_2\text{OCl}_3^+$	0,003	0,072
$\text{LaOCl}_3\text{H}^-$	0,014	0,458	$\text{La}_2\text{MnO}_3\text{Cl}^+$	0,004	0,230
$\text{PdOCl}^-$	0,169	0,296	$\text{La}_3\text{O}_3\text{Cl}_2^+$	0,002	0,065
$\text{PdCl}_2^-$	0,053	1,451	$\text{La}_4\text{O}_5\text{Cl}^+$	0,001	0,062
<b>Total</b>	<b>0,766</b>	<b>9,009</b>	<b>Total</b>	<b>0,093</b>	<b>5,340</b>

## Chapitre III

### III.7 Conclusion

Cette première partie est consacrée à l'étude des performances du procédé catalyse post-plasma pour l'abattement du TCE dilué à faibles teneurs (500-600ppmv) dans l'air sec ou humide (RH: 18%) à 120L/h en utilisant deux catalyseurs: une pérovskite seule  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (LM) ou dopée par un métal noble 0,5pds% Pd/ $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (PdLM). La pérovskite a été élaborée par la méthode citrate et le palladium a été dispersé sur le support par la méthode d'imprégnation en excès à partir d'un précurseur nitrate.

L'ajout de trace de palladium améliore modérément la densité d'oxygène  $\alpha$ . Par contre l'adsorption d'ozone forme des oxygènes actifs sur la pérovskite à basse température conduisant à une densité de sites actifs pour la décomposition catalytique de l'ozone de  $0,19 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ .

Le réacteur PNT utilisé à décharge couronne négative est constitué d'électrodes à configuration 5 pointes-plaque permettant un fonctionnement en régime luminescent. Le réacteur catalytique est placé un mètre en aval du réacteur PNT.

L'étude du procédé Catalyse Post-Plasma a été réalisée en utilisant une approche découplée. On a étudié dans un premier temps les performances du PNT seul puis celles du procédé Catalyse Post-Plasma vis-à-vis de l'abattement de TCE sous air sec ou non pour en déduire les caractéristiques du catalyseur assisté par PNT.

Les résultats menés sur le réacteur PNT sont les suivants: (Tableau III-18)

Tableau III-18: Résumé des résultats

	[TCE] <sub>0</sub> /ppm	HR /%	T /°C	DE /J.L <sup>-1</sup>	$\eta$ /%	$\eta_E^*$ /g.kWh <sup>-1</sup>	Bilan C %
PNT0	600	0	--	490	71	18,4	32
PNT18	580	18	--	520	87	20,9	42
CPP-Mn0-25	600	0	--	460	91	25,1	27
CPP-Mn0-100	600	0	100	400	97	30,4	32
CPP-Mn0-150	550	0	150	460	88	22,2	35
CPP-Mn18-150	510	18	150	460	93	21,6	75
CPP-PdLM18-100	560	18	100	460	92	23,6	44
CPP-PdLM18-150	500	18	150	460	96	22,1	46
CPP-PdLM18-200	520	18	200	460	89	21,2	55

1g catalyseur dilué avec 3g SiC, VVH=40000h<sup>-1</sup>, \*: sans tenir compte de l'énergie dissipée pour chauffer le catalyseur et le coût de la synthèse.

### Chapitre III

---

Dans notre cas nous obtenons une meilleure destruction du TCE en présence d'air humide. La formation de radicaux très réactifs tels qu'OH rend compte de ce résultat. Les sous-produits polychlorés sont le chlorure de dichloroacétyle DCAC, le trichloroaldéhyde TCAD et le phosgène PG. Ce dernier est toxique mais se dégrade facilement en présence d'eau. Les bilans carbone sont faibles bien qu'une valeur de 41% ait été déterminée à 460J/L pour PNT18. Par contre les teneurs relatives en DCAC, PG et TCAD diffèrent fortement sous air sec et humide.

Sous air humide il a été suggéré que la teneur élevée de phosgène puisse à nouveau s'expliquer par l'action d'OH sur TCE via la formation de radicaux chloroéthoxyles. Par contre une réaction en chaîne de radicaux chlorés initiée par les électrons et (ou) par des espèces excitées  $O_2^*$  voire  $N_2^*$  voire radicalaire (O) semble plus appropriée pour expliquer notre distribution relative en sous-produits polychlorés.

Le traitement PNT génère aussi la formation d'ozone dont la quantité diminue sous air humide. On détecte aussi du  $N_2O$  à l'état de traces.

L'ajout de catalyseur en aval du PNT conduit généralement à une meilleure efficacité de destruction du TCE et un bilan carbone amélioré. L'effet de l'eau (RH: 18%) étudié sur LM est bénéfique et permet l'obtention d'un catalyseur très sélectif en COx avec une minimisation du DCAC mais avec des teneurs en PG néanmoins importantes. Par comparaison, l'ajout de Pd à LM sous air humide conduit à des conversions du TCE plus faibles en CPP bien que la décomposition d'ozone soit plus facile avec Pd. Un optimum de température de fonctionnement a été déterminé à 100°C sur LM et 150°C sur PdLM tenant compte d'une disponibilité en ozone plus faible à température élevée et une mobilité des oxygènes de surface améliorée. La décomposition de l'ozone joue un rôle important par l'apport d'oxygènes très réactifs permettant une oxydation du TCE à basse température.

Une étude combinée SPX et ToF-SIMS a permis de montrer que l'échantillon LM présente une densité d'atomes de chlore en surface importante et d'autant plus que l'air est sec. On observe une restructuration de surface conduisant principalement à un (oxy)chlorure de manganèse sous air sec et vraisemblablement un oxychlorure de lanthane avec  $H_2O$ . Cette restructuration peut expliquer que le procédé CPP fonctionne mieux en présence de vapeurs d'eau. Le catalyseur PdLM montre une chloration importante au niveau du Pd et à un degré moindre du Mn et du La. Il faut néanmoins noter que sur ce catalyseur « passivé », n'ayant pas été retraité par calcination à 200°C on obtient une dégradation importante du phosgène et de DCAD alliée à une production de chloroforme et de  $CCl_4$  en plus faible quantité.

### **Chapitre III**

---

A la vue du tableau récapitulatif, les meilleurs résultats ont été obtenus sur les expériences CPP-LM18-150 et CPP-PdLM18-200 en terme de bilans carbone et de minimisation des sous-produits toxiques ; pour ces 2 catalyseurs la balance CO/CO<sub>2</sub> de 1,6 et 2 montre que la cinétique d'oxydation de CO en CO<sub>2</sub> doit être améliorée. Les efficacités énergétiques de l'ordre de 21-22 gkWh<sup>-1</sup> sont du même ordre que celle du PNT18 dont la valeur est de 20,9 gkWh<sup>-1</sup> sachant que l'énergie dissipée pour chauffer le catalyseur et le coût de la synthèse n'ont pas été incorporées.

- 1 R. Spinicci, M. Faticanti, P. Marini, S. De Rossi, P. Port, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 197 (2003) 147-155.
- 2 R. Spinicci, A. Delmastro, S. Ronchetti, A. Tofanari, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 393-399.
- 3 H. Najjar, J.-F. Lamonier, O. Mentré, J.-M. Giraudon, H. Batis, *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 149-159.
- 4 J.-M. Giraudon, A. Elhachimi, F. Wyrwalski, S. Siffert, A. Aboukaïs, J.-F. Lamonier, G. Leclercq, *Applied Catalysis B: Environmental* 75 (2007) 157-166.
- 5 S. Irusta, M.P. Pina, M. Menedez, J. Santamaria, *Journal of Catalysis* 179 (1998) 400.
- 6 B.C. Tofield, W.R. Scott, *Journal of Solid State Chemistry* 10 (1974) 183-194.
- 7 T. Nakamura, *Bull. The Chemical Society of Japan* 55 (1982) 394-399.
- 8 Taihei Nitadori, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 61 (1988) 621-626.
- 9 S. Royer, *Journal of Catalysis* 234 (2005) 364-375.
- 10 S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, *Applied catalysis A: general* 209 (2001) 345.
- 11 B. Levasseur, S. Kaliaguine, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 2953-2963.
- 12 I. Rosso, E. Garrone, F. Geobaldo, B. Onida, G. Saracco, V. Specchia, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 61-73.
- 13 M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Applied catalysis A: general* 245 (2003) 231-244.
- 14 C.-I. Li, Y.-C. Lin, *Applied catalysis B: Environmental* 107 (2011) 284-293.
- 15 H. Ziaei-Azad, A. Khodadadi, P. Esmailnejad-Ahranjani, Y. Mortazavi, *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 62-70.
- 16 D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *Journal of Catalysis* 217 (2003) 367-375.
- 17 Y. Teraoka, M. Yoshimatsu, N. Yamazone, T. Seiyama, *Chemistry Letters* 13 (1984) 893-896.
- 18 R. Radhakrishnan and S. T. Oyama, G. Chen, K. Asakura, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 4245-4253.
- 19 M. K. Wilson, R. M. Badger, *Journal of Physical Chemistry* 16, (1948) 741.
- 20 A. M. Parkes, A. R. Linsley, A. J. Orr-Ewing, *Chemical Physics Letters* 377 (2003) 439-444.
- 21 Yamada, H., & Person, W. B., *Journal of Chemical Physics* 41 (1964) 2478.
- 22 M.D. Driessen, A.L. Goodman, T.M. Miller, G.A. Zaharias, V.H. Grassian, *Journal of Physical Chemistry* 102 (1998) 549.
- 23 A. Miyake, I. Nakagawa, T. Miyazawa, I. Ichishima, T. Shimanouchi, S. Mizushima, *Spectrochimica Acta* 13 (1958) 161.
- 24 I. Hannus, I. Kiricsi, Gy. Tasi, P. Fejes, *Applied Catalysis* 66 (1990) L7.
- 25 J. Fan, J.T. Yates, *Journal of the American Chemical Society* 118 (1996) 4686-4692.
- 26 S.-K. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, R. Cai, K. Itoh, *Surface Science* 598 (2005) 174-184.

## Chapitre III

---

- 27 L. J. Bellamy and R. L. William, *Journal of the Chemical Society* **1958**, 3465-3468.
- 28 G. Lucazeau et A. Novak, *Spectrochimica Acta* 25A (**1968**) 1615-1629.
- 29 A. M. Vandenbroucke, M. T. Nguyen Dinh, J.-M. Giraudon, R. Morent, N. Geyter, J.-F. Lamonier, C. Leys, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 31 (**2011**) 707-718.
- 30 D. L. Cho, D. C. Chung, G.-S. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 3 (**2007**) 287-291.
- 31 H. Kohno, AA. Berezin, JS. Chang, M. Tamura, T. Yamamoto, A. Shibuya, S. Hondo, *IEEE Transactions on Industry Applications* 34 (**1998**) 953.
- 32 B M Penetrante, M C Hsiao, J N Bardsley, B T Merritt, G E Vogtlin, A Kuthi, C P Burkhart and J R Bayless, *Plasma Sources Science and Technology*. 6 (**1997**) 251-259.
- 33 J. A. Davidson, H. I. Schiff, T. J. Brown, C. J Howard, *J Journal of Chemical Physics* 69 (**1978**) 4277.
- 34 R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R.F. Hampson, J. A. Kerr, J. Troe, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 21 (**1992**) 1125-568.
- 35 J. T. Herron, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17 (**1988**) 967.
- 36 R. Atkinson, S. M. Aschmann, D. R. Fitz, A. M. Winer, J. N. Pitts, *International Journal of Chemical Kinetics* 14 (**1982**) 13-18.
- 37 NIST, **2011**, Chemical kinetics database, <http://www.kinetics.nist.gov>.
- 38 S.A. Vitale, K. Hadidi, D.R. Cohn, P. Falkos, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 17 (**1997**) 59-78.
- 39 B M Penetrante, M C Hsiao, J N Bardsley, B T Merritt, G E Vogtlin, A Kuthi, C P Burkhart, J R Bayless, *Plasma Sources Science and Technology* 6 (**1997**) 251-259.
- 40 R Peyrous, P Pignolet, B Held, *Journal of Physics D: Applied Physics* 22 (**1989**) 1658-1667.
- 41 R. Ono, T. Oda, *34th IAS Annual Meeting, Conference Record of the 1999 IEEE* 3 (**1999**) 1461-1466.
- 42 F. Liu, W. Wang, S. Wang, W. Zheng, Y. Wang, *Journal of Electrostatics* 65 (**2007**) 445-451.
- 43 R. Ono, T. Oda, *IEEE Transactions on Industry Applications* 37 (**2001**) 709-714.
- 44 W.C. Wang, F. Liu, J.L. Zhang, C.S. Ren, *Spectroscopy Spectral Analysis* 24 (**2004**) 1288-1292.
- [45] A. M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, *Journal of hazardous materials* 195 (**2011**) 30-54
- 46 D. Evans, L. A. Rosocha, G. K. Anderson, J. J. Coogan, and M. J. Kushner, *Journal of Applied Physics* 74 (**1993**) 5378.
- 47 M.C. Hsiao, B.T. Merritt, B.M. Penetrante, G.E. Vogtlin, P.H. Wallman, *Journal of Applied Physics* 78 (**1995**) 3451-3456.
- 48 M.J. Kirkpatrick, W.C. Finney, B.R. Locke, *Plasmas and Polymers* 8 (**2003**) 165-177.
- 49 S.Han, T. Oda - *Plasma Sources Sci. Technol.* 16 (**2007**) 413-421.
- 50 R. Atkinson, *Chemical. Reviews* 85 (**1985**) 69-201.
- 51 T. E. Kleindienst, P. B. Shepson, C. M. Nero, J. J. Bufalini, *International Journal of Chemical Kinetics* 21 (**1989**) 863-884.
- 52 T. Hakoda, G. Zhang, S. Hashimoto, *Radiation Physics and Chemistry* 62 (**2001**) 243-252.
- 53 Mark R. Nimlos, William A. Jacoby, Daniel M. Blake, Thomas A. Milne, *Environmental Science & Technology* 27 (**1993**) 732-740.

- 54 H Viswanathan, M.A Rooke, P.M.A Sherwood, *Surface and Interface Analysis* 25 (1997) 409.
- 55 U. Zielke, k. J. Httinger and W. P. Hoffman, *Carbon* 34 (1996) 983-998.
- 56 K. Alimi, P. Molinie, N. Blel, J.L. Fave, J.C. Bernede, M. Ghedira, *Synthetic Metals* 126 (2002) 19-25.
- 57 T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown, *Carbon* 43 (2005) 153-161.
- 58 W. H. Lee, S.J Kim, W.J Lee, J.G Lee, R.C Haddon, P.J Reucroft, *Applied Surface Science* 181 (2001) 121-127.
- 59 C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Mulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, PerkinElmer Corporation, Eden Prairie 1978.
- 60 B. Dhandapani, S. T. Oyama, *Applied Catalysis B: Environmental* 11 (1997) 129.
- 61 W. Li, G.V. Gibbs, S.T. Oyama, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 9041-9046.
- 62] H. Einaga, S. Futamura, *Journal of Catalysis* 227 (2004) 304-312.
- 63 Scott, P.M.; Preston, K.F.; Andersen, R.J.; Quick, L.M, *Canadian Journal of Chemistry* 49 (1971).
- 64 V. P. Santos, S. S. T. Bastos, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, J. L. Figueiredo, *Catalysis Today* 154 (2010). 308-311.
- 65 K. I. Sotowa, T. Amamoto, A. Sobana, K. Kusakabe, T. Imato, *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 145-150.
- 66 J.-M. Giraudon, A. Elhachimi, G. Leclercq, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 251-261.
- 67 G. Siquin, C. Petit, J.P. Hindermann, A. Kiennemann, *Catal. Today* 70 (2001) 183.
- 68 M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Kobayashi, *Applied Catalysis B: Environmental* 57 (2005) 267
- 69 N. Russo, P. Palmisano, D. Fino, *Topics in Catalysis* 52 (2009)2001-2006.
- 70 C. Mingzhong, Z. Jun, Z. Hong, S. Caisheng, *Reactive & Functional Polymers* 50 (2002) 191-195.
- 71 J.A. Díaz-Aunon, M.C. Roman-Martinez, C. S.-M. de Lecea, P.C. L'Argentiere, E.A. Cagnola, D.A. Liprandi, M.E. Quiroga, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 153 (2000) 243-256.

**Chapitre IV. Étude de l'effet des catalyseurs oxydes binaires cérium-manganèse,  $Mn_5O_8$  et cryptomélane en catalyse post-plasma pour l'abattement du trichloroéthylène**

Chapitre IV. Etude de l'effet des catalyseurs oxydes binaires cérium-manganèse, $Mn_5O_8$ et cryptomélane en catalyse post-plasma pour l'abatement du trichloroéthylène .....	137
IV.1 Préparation des oxydes binaires cérium-manganèse.....	142
IV.1.1 Méthode de co-précipitation.....	142
IV.1.2 Méthode rédox-précipitation modifiée.....	142
IV.1.2.1 Méthode rédox-précipitation.....	142
IV.1.2.2 Méthode rédox-précipitation modifiée .....	143
IV.1.3 Synthèse de $Mn_5O_8$ .....	143
IV.1.4 Synthèse du cryptomélane (OMS-2).....	143
IV.1.5 Analyse élémentaire .....	144
IV.1.6 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	144
IV.1.6.1 Solides co-précipités .....	144
IV.1.6.2 Solides obtenus par la méthode rédox-précipitation modifiée.....	148
IV.1.6.3 Cryptomélane.....	151
IV.1.7 Propriétés texturales .....	152
IV.1.8 Porosité.....	152
IV.1.8.1 Surface spécifique des catalyseurs.....	152
IV.1.8.2 Porosité .....	153
IV.1.9 Etude des solides par Raman.....	155
IV.1.10 Etude de la réductibilité par réduction en température programmée (RTP- $H_2$ ).....	156
IV.1.11 Désorption d'oxygène en température programmée (DTP- $O_2$ ) .....	158
IV.2 Décomposition catalytique de l'ozone.....	162
IV.3 Oxydation catalytique du TCE.....	169
IV.3.1 Oxydation catalytique du TCE sous air sec sur $CeMn_xO_y$ .....	171
IV.3.2 Oxydation catalytique du TCE sous air humide sur $CeMn_x$ -RP5 .....	176
IV.4 Destruction du TCE sous air humide (RH22) par PNT- $CeMn_xO_y$ .....	179
IV.4.1 Plasma seul.....	179

## Chapitre IV

---

IV.4.2	CPP en utilisant les échantillons $\text{CeMnO}_x$ co-précipités .....	180
IV.5	Destruction du TCE sous air humide (RH10) par PNT-catalyseur ( $\text{CeMn}_x$ -RP5, $\text{MnO}_y$ , OMS) .....	184
IV.5.1	Performances du PNT seul .....	184
IV.5.2	Performances du procédé CPP .....	185
IV.5.2.1	Catalyse Post-Plasma à 150°C: CPP -150 .....	185
IV.5.2.2	Catalyse Post-Plasma à Température Ambiante: CPP -TA .....	192
IV.6	Etude SPX des catalyseurs avant et après CPP.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.7	Conclusion .....	207

### Introduction

Afin de rechercher des catalyseurs plus performants que ceux exposés dans le chapitre précédent, nous avons sélectionné des catalyseurs toujours à base de manganèse devant posséder une bonne mobilité d'oxygène de surface, des propriétés redox favorables, a priori actifs pour la décomposition de l'ozone. Nous avons donc adopté pour la synthèse de catalyseurs binaires oxydes de cérium-manganèse, un oxyde lamellaire métastable  $Mn_5O_8$  et l'oxyde de manganèse  $\alpha$ - $MnO_2$ .

L'oxyde de cérium est probablement l'un des oxydes de terres-rares le plus étudié. Dans toutes ses applications, il y a deux caractéristiques uniques qui font l'attrait pour ce matériau. L'une est la variabilité de l'état de valence du cérium, le couple  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  (1,3-1,8V) permettant un changement entre  $CeO_2$  et  $Ce_2O_3$  sous conditions oxydantes et réductrices <sup>[1,2]</sup>. A de faibles pressions partielles en oxygène et à des températures élevées, l'oxyde de cérium peut perdre facilement de l'oxygène pour former  $CeO_{2-\delta}$  et le défaut d'oxygène est compensé par la formation de  $Ce^{3+}$  <sup>[3]</sup>. Ceci conduit à la deuxième caractéristique qui est la facilité de formation de lacunes d'oxygène, et en association, la relative haute mobilité des oxygènes de cœur. La cériine joue le rôle de tampon oxygène, capable de stocker et de relâcher de l'oxygène dans des conditions appropriées, une propriété unique qui a été mise à profit dans la formulation des catalyseurs trois voies dans les moteurs à essence du fait des fluctuations entre les conditions pauvres et riches. Par contre  $CeO_2$  n'est pas stable thermiquement et ses propriétés uniques disparaissent à hautes températures. Cependant de telles propriétés sont conservées lors de l'ajout d'oxydes de métaux de transition tels que  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $Cr_2O_3$  et  $V_2O_5$  qui eux-mêmes sont actifs dans des réactions catalytiques. Il s'avère de plus que les catalyseurs  $CeO_x$ - $MnO_y$  présentent un grand potentiel dans les réactions d'oxydation de CO à basses températures et de COVs <sup>[4]</sup>. Leurs fortes aptitudes à éliminer le chlore de surface et à fournir des quantités importantes d'oxygènes actifs en font aussi de bons catalyseurs d'oxydation totale de COV chlorés <sup>[5,6,7]</sup>.

Concernant la synthèse des oxydes binaires nous nous sommes inspirés de la méthode de préparation « redox-précipitation » développée ces 5 dernières années par l'équipe de F. Arena et al. <sup>[8, 9, 10]</sup>. Celle-ci réalise un mélange des composants oxydes au niveau atomique permettant de maximaliser la dispersion de la phase active pour accroître l'activité redox afin d'obtenir des performances accrues en oxydation. D'autres catalyseurs ont été obtenus aussi par co-précipitation <sup>[11]</sup> afin de confronter l'effet de la méthode de synthèse sur les performances en catalyse post-plasma.

L'oxyde  $Mn_5O_8$  pour sa part est probablement le seul oxyde simple de manganèse reconnu à structure lamellaire. De plus sa nature à valence mixte  $Mn_2^{2+}Mn_3^{4+}O_8$  devrait conduire à des

## Chapitre IV

---

propriétés catalytiques intéressantes <sup>[12]</sup>. Ainsi  $Mn_5O_8$  a été testé avec succès pour l'oxydation du formaldéhyde à basse température <sup>[13]</sup>.

Le cryptomélane de formule chimique  $K_x(Mn^{4+}, Mn^{3+})_8O_{16}$  présente une structure caractéristique qui génère des canaux [2, 2] monodirectionnels ayant une dimension de 4,6Å. Les côtés de ces canaux sont formés par l'enchaînement de deux octaèdres ( $MO_6$ ) liés entre eux par une arête, ces côtés se liant entre eux par un sommet. Ce type de matériau est connu sous l'acronyme OMS-2 signifiant « Octahedral Molecular Sieves » (tamis moléculaire composé d'octaèdres associés 2 à 2). Les tunnels sont partiellement remplis avec des cations potassium présentant une mobilité importante due à leurs faibles interactions avec  $MnO_2$ . Les sites octaédriques formés par les oxygènes sont occupés par une combinaison de Mn(III) et Mn(IV) et les ions potassium occupent partiellement les canaux <sup>[14, 15, 16, 17, 18]</sup>.

Les tamis moléculaires octaédriques à base de manganèse appelés tectomanganates sont bien connus pour leurs propriétés catalytiques exceptionnelles. La combinaison de leur structure poreuse, du réseau à valence mixte, d'une acidité-basicité de surface douce et d'une forte mobilité des oxygènes fait que ces matériaux sont des catalyseurs très efficaces notamment dans les réactions d'oxydation <sup>[14, 15, 16, 18]</sup>.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description des différentes méthodes de préparation des catalyseurs sélectionnés. Après calcination, les propriétés physicochimiques classiques seront étudiées. Dans un deuxième temps nous nous sommes intéressés à l'évaluation des performances de destruction de l'ozone sur ces catalyseurs. Nous avons abordé succinctement, dans une troisième partie, l'oxydation catalytique du TCE sur certains catalyseurs oxydes binaires sans et en présence d'eau. Dans une quatrième partie les potentialités des oxydes de cérium-manganèse obtenus par co-précipitation en catalyse post-plasma ont été examinées. Cette étude a été poursuivie sur les oxydes binaires issus de la voie rédox-précipitation, mais aussi sur  $Mn_5O_8$  et le cryptomélane. L'influence de la température a été étudiée sur les propriétés du catalyseur assisté par plasma. Dans une cinquième partie nous nous sommes attachés à caractériser les évolutions possibles de la structure de surface après CPP par une étude réalisée par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X. La quantification et la nature du chlore ont été examinées tout particulièrement.

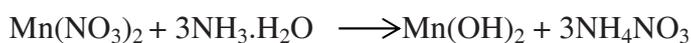
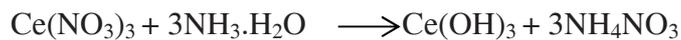
Puis dans un dernier temps, une étude comparative des différentes expériences a été réalisée. La comparaison de celles-ci a été effectuée à partir de paramètres tels que l'efficacité de destruction du TCE ( $\eta_{TCE}$ ), de l'efficacité énergétique, du bilan carbone et du rendement en  $CO_2$  à la valeur maximale de la DE. Ces valeurs ont ensuite été comparées à celles données dans la littérature.

### IV.1 Préparation des oxydes binaires cérium-manganèse

#### IV.1.1 Méthode de co-précipitation

Les oxydes  $CeMn_xO_y$  de rapport molaire  $x=Mn/Ce$  ( $x$ : 0 ; 0,02 ; 0,25 ; 0,4 ; 2,0 ; 1) ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation à partir des précurseurs de nitrate de cérium ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ -Alfa Aesar, 99,5%) et de nitrate de manganèse ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ -Aldrich, 99,98%). L'ajout d'une solution d'ammoniaque (Verbièse, 25 vol.%) à 60 mL de la solution aqueuse des précurseurs nitrate s'effectue goutte à goutte sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'un pH de 10<sup>[11]</sup>. Le mélange est laissé à ce pH durant 15 minutes.

Les hydroxydes de cérium et manganèse précipitent selon les équations suivantes:



Le précipité obtenu est filtré puis lavé abondamment à l'eau distillée pour s'affranchir des ions  $NH_4^+$  et  $NO_3^-$  jusqu'à l'obtention d'un pH de 6,5. Après mise à l'étuve une nuit à 100°C la poudre obtenue est calcinée à 500°C sous air pendant 5h.

#### IV.1.2 Méthode rédox-précipitation modifiée

##### IV.1.2.1 Méthode rédox-précipitation

La méthode développée par l'équipe d'Aréna et al.<sup>[8,9,10]</sup> consiste à doser une solution de  $KMnO_4$  ( $\approx 10g/L$ ) par des ions  $Ce^{3+}$  et  $Mn^{2+}$  à pH constant ( $8,0 \pm 0,5$ ). Les demi-réactions rédox impliquées dans les réactions de titrages sont:



Les quantités réactionnelles sont imposées par le bilan électronique (a) et de la composition du catalyseur (b) donnés par les relations suivantes:

$$3 \text{ mol}_{MnVII} = 2 \text{ mol}_{MnII} + \text{ mol}_{CeIII} \quad (a)$$

$$(\text{ mol}_{MnII} + \text{ mol}_{MnVII}) / \text{ mol}_{CeIII} = (Mn/Ce)_{at} \quad (b)$$

Dans notre cas une quantité adéquate de  $KMnO_4$ , en excès de 10% par rapport à la stœchiométrie, dissoute dans de l'eau distillée, a été titrée à 50°C sous agitation vigoureuse (500 tours /min) par une solution aqueuse contenant les précurseurs  $Ce(NO_3)_3$  et  $Mn(NO_3)_2$ , en gardant le pH constant ( $8,0 \pm 0,5$ ) par addition d'une solution de KOH 0,2M. Après

## Chapitre IV

titration, la suspension est maintenue sous agitation à 50°C pendant 30 minutes. Après filtration, lavage à plusieurs reprises par de l'eau distillée puis séchage une nuit à 100°C la poudre obtenue est ensuite calcinée à 400°C (4h) pour donner le catalyseur CeMn-RP<sub>ref</sub>4.

### IV.1.2.2 Méthode rédox-précipitation modifiée

Dans notre méthode rédox-précipitation modifiée, les quantités des précurseurs nitrates de manganèse ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99,98%, Aldrich) et de cérium ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar 99,5%) déterminées à partir des équations (a) et (b) sont dissoutes dans 30mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Le pH est d'environ 3. Une quantité de  $\text{KMnO}_4$  (Fluka, 99%) en excès de 10% par rapport à la stœchiométrie est dissoute séparément dans 40mL d'eau puis ajoutée à la solution aqueuse des précurseurs. Les concentrations des différents ions dans les 70 mL d'eau sont données dans le Tableau IV-1. L'ajout de  $\text{KOH}$  0,2M a été réalisé goutte à goutte sous forte agitation (500 tours/min) pour obtenir un pH final de  $8,0 \pm 0,5$ . La suspension est maintenue sous agitation pendant 30 minutes. Après filtration et lavages à différentes reprises par de l'eau distillée, la poudre obtenue est séchée une nuit à 100°C avant d'être calcinée sous air à 500°C pendant 4h.

Tableau IV-1: Concentration des précurseurs dans la synthèse « rédox-précipitation modifiée »

	Concentration /mol.L <sup>-1</sup>		
	Mn <sup>II</sup>	Ce <sup>III</sup>	Mn <sup>VII</sup>
CeMn <sub>4</sub> -RP5	1,150	0,000	0,632
CeMn <sub>2</sub> -RP5	0,706	0,555	0,476
CeMn-RP5	0,457	0,865	0,388
CeMn <sub>0,4</sub> -RP5	0,237	1,115	0,309

On a synthétisé 4 échantillons CeMn<sub>x</sub>-RP5 (x= 0,4 ; 1 ; 2 et 4), le chiffre 5 indiquant une calcination à 500°C.

### IV.1.3 Synthèse de Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>

L'oxyde de Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> a été synthétisé à partir du précurseur nitrate de manganèse (II) par la même procédure que celle suivie pour la co-précipitation de Ce-Mn. L'échantillon est nommé MnO<sub>y</sub>.

### IV.1.4 Synthèse du cryptomélane (OMS)

L'échantillon OMS a été préparé par la procédure de Luo et al. <sup>[16]</sup> en ajoutant goutte à goutte une solution aqueuse de  $\text{KMnO}_4$  (99%, Fluka) de concentration 1,1 mol/L à une solution aqueuse d'acétate de manganèse(II) (99%,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Prolabo) 0,04 mol/L tamponnée

## Chapitre IV

par un mélange équimolaire  $\text{KCH}_3\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  à pH de 4,5. Il en résulte la formation d'une suspension qui est chauffée sous reflux maintenu pendant 24 heures. Le précipité obtenu est filtré puis lavé intensément à l'eau (1L). Après séchage à l'étude une nuit à  $100^\circ\text{C}$  la poudre marron obtenue est ensuite calcinée sous air de la température ambiante à  $350^\circ\text{C}$  ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) en gardant la température finale pendant 2 heures. On obtient une poudre marron-noir.

### IV.1.5 Analyse élémentaire

Les valeurs des analyses élémentaires données ci-dessous dans le Tableau IV-2 pour les échantillons Ce-Mn co-précipités sont en accord avec les stœchiométries théoriques.

**Tableau IV-2: Résultats de l'analyse élémentaire sur les catalyseurs Ce-Mn synthétisés par co-précipitation**

	Mn/(Ce+Mn)	Pourcentage massique /%					Stœchiométrie		
		Ce	Mn	O	total	H	Ce	Mn	O
$\text{CeO}_y$	0,0	76,5	0,0	21,1	97,6	2,4	1,00	0,00	2,42
$\text{CeMn}_{0,02}\text{O}_y$	0,02	77,9	0,6	19,9	98,4	1,6	1,00	0,02	2,24
$\text{CeMn}_{0,25}\text{O}_y$	0,20	69,6	6,2	21,4	97,2	2,8	1,00	0,23	2,69
$\text{CeMn}_{0,4}\text{O}_y$	0,29	65,8	9,7	21,8	97,3	2,7	1,00	0,38	2,90
$\text{CeMn}_2\text{O}_y$	0,67	39,2	31,7	26,9	97,8	2,2	1,00	2,06	6,00
$\text{MnO}_y$	1,00	0,0	68,0	28,8	96,8	3,2	-----	1,00	1,45

Pour l'échantillon  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  on obtient donc une stœchiométrie  $\text{Mn}_5\text{O}_{7,25}$ . La composition du cryptomélane est  $\text{KMn}_{8,1}\text{O}_{13,9}$  (% massique: 29,24% O, 58,6% Mn et 5,14% K).

### IV.1.6 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

#### IV.1.6.1 Solides co-précipités

Les Figure IV-1 (a) et (b) présentent les diffractogrammes RX enregistrés à la température ambiante des solides  $\text{CeMn}_x\text{O}_y$ .

Pour l'échantillon  $\text{MnO}_y$ , on observe les pics de diffraction caractéristiques de  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  ( $\text{Mn}_3^{4+}$ ,  $\text{Mn}_2^{2+}$ ) $\text{O}_8$  en structure monoclinique (JCDs 00-039-1218) ainsi que des pics de faible intensité relatifs à la phase cubique de  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (JCDs 01-089-2809) bixbyite. A partir des intensités des pics les plus intenses en  $2\theta$  positionnés à  $18,0^\circ$  ( $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ) et  $32,9^\circ$  ( $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ) nous avons estimé la proportion de  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  à 70%.

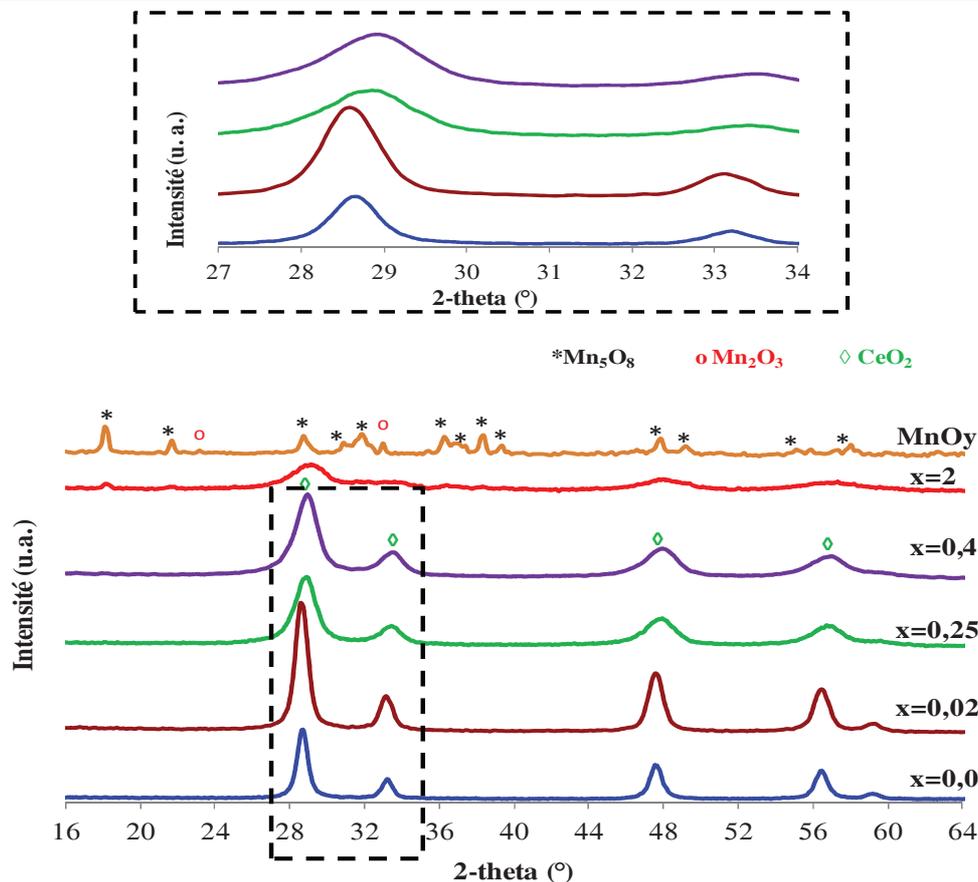


Figure IV-1: Diffractogrammes RX des solides  $\text{CeMn}_x\text{O}_y$  et  $\text{MnO}_y$  préparés par (co-)précipitation

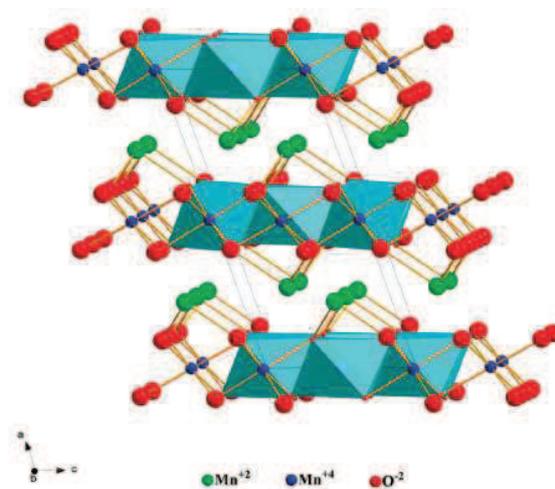


Figure IV-2: Représentation de la structure cristalline de  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  <sup>[19]</sup>

Comme montré sur la Figure IV-2, l'oxyde  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  est composé de feuillets octaédriques 2D de  $[\text{Mn}_3^{4+}\text{O}_8]^{4-}$  constitués d'ions  $\text{Mn}^{4+}$  dans le plan bc séparé par des couches  $\text{Mn}^{2+}$ . Un quart des sites cationiques dans les feuillets octaédriques principaux sont des lacunes. Au-dessus et en dessous des sites vides de  $\text{Mn}^{4+}$  se situent les cations  $\text{Mn}^{2+}$ , qui sont coordonnés à 6 oxygènes, trois faisant partie d'une couche d'octaèdres et trois de la suivante, formant des prismes trigonaux dans les espaces inter-feuillets.

## Chapitre IV

Concernant  $\text{CeO}_y$  les pics de diffraction à 28,6 ; 33,0 ; 47,4 ; 56,4 ; 58,8 et 69,3 sont attribués à la phase cérianite de structure cubique (JCDS 00-004-0593). Après dopage par le Mn, aucune raie supplémentaire n'est observée par diffraction de rayons X. Cet effet peut être expliqué soit par une dispersion fine des oxydes de manganèse (dimensions nanométriques ou état amorphe), soit par formation d'une solution solide ou par combinaison des deux. On note par ailleurs que les pics de diffraction se déplacent systématiquement vers un angle de Bragg de plus forte valeur en  $2\theta$  avec la teneur en Mn ( $\leq 0,4$ ). Le diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon riche en manganèse,  $\text{CeMn}_2\text{O}_y$ , présente des pics en accord avec une phase type cérianite à structure cubique en équilibre avec la phase  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  de structure monoclinique (JCDS00-039-1218).

Les données des diagrammes RX de poudre ont été obtenues pour  $\text{CeO}_y$  et oxydes binaires dans un domaine angulaire  $2\theta$  de 10 à 90° avec un pas de comptage de 0,02° ( $2\theta$ ) et un temps d'acquisition de 0,5s.

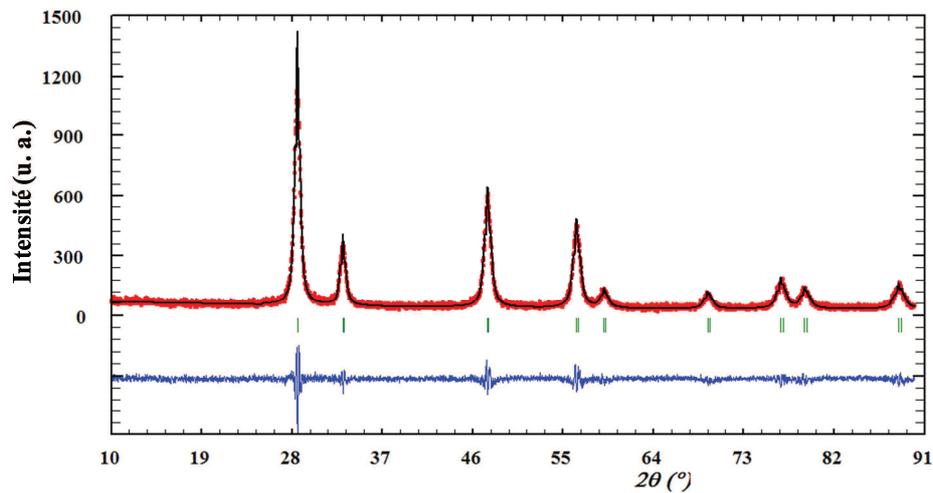


Figure IV-3 Diffractogramme de  $\text{CeO}_y$  après affinement par la méthode Rietveld.

L'analyse d'affinement par la méthode Rietveld (Figure IV-3, à titre d'exemple  $\text{CeO}_y$ ) indique que le diffractogramme RX de l'échantillon  $\text{CeO}_y$  peut être indexé de manière satisfaisante par la structure fluorine avec un groupe d'espace  $\text{Fm}3\text{m}$ . Les valeurs du paramètre  $a$  obtenu pour les différents échantillons sont données dans le Tableau IV-.

Tableau IV-3: Caractéristiques structurales des solides  $\text{CeMn}_x\text{O}_y$

Echantillons	$a$ /Å	$D_c$ /nm
$\text{CeO}_y$	5,4120±0,0004	9,2
$\text{CeMn}_{0,02}\text{O}_y$	5,4080±0,0005	8,5
$\text{CeMn}_{0,25}\text{O}_y$	5,3963±0,0016	4,7
$\text{CeMn}_{0,40}\text{O}_y$	5,3874±0,0028	4,4
$\text{CeMn}_2\text{O}_y$	5,3938±0,0005	2,6

## Chapitre IV

Il est clair que la valeur du paramètre de maille  $a$  pour  $\text{CeO}_y$  est très proche de celle de la cérine pure ( $a = 0,5411\text{nm}$ , fichier JCPDS 00-034-0394). L'ajout de Mn devrait conduire à la formation d'une solution solide par substitution des ions  $\text{Ce}^{4+}$  ( $r_i[6]/\text{pm} = 97$ ) par les cations  $\text{Mn}^{n+}$  ( $\text{Mn}^{2+}$ :  $r_i[6] = 83$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ : 64,  $\text{Mn}^{4+}$ : 53) [11, 20] entraînant une diminution du paramètre  $a$  du fait que les rayons ioniques des ions  $\text{Mn}^{n+}$  sont plus petits que celui du cérium. L'évolution du paramètre  $a$  est représentée en fonction du rapport atomique Mn/Ce dans la Figure IV-4 et comparée à celles relatives à des méthodes différentes de préparation à partir des données de la littérature (c.f. Tableau IV-4). C'est effectivement ce que nous observons, la diminution du paramètre de maille  $a$  étant linéaire avec l'augmentation de la teneur en Mn. De tels résultats ont été rapportés sur des catalyseurs de rapport atomique  $\text{Mn}/(\text{Ce}+\text{Mn}) < 0,5$  préparés par co-précipitation [11, 21, 22, 23]. Une solution solide a été postulée entre  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{CeO}_2$ . Le remplacement de  $\text{Ce}^{4+}$  par  $\text{Mn}^{3+}$  dans la structure de type fluorine semble être possible de par leur similitude structurale; en effet la structure cristallographique de  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  s'apparente à celle de forme cubique (C) des terres-rares de type fluorine mais déficiente en oxygène. Chaque cation trivalent est entouré non pas de 8 oxygènes mais seulement de 6. Il y a donc des lacunes d'oxygène qui occupent par rapport au manganèse soit 2 sommets opposés au cube, soit 2 sommets d'une face d'un cube [24]. Kang et al. ont montré que la limite de solubilité des ions Mn dans  $\text{CeO}_2$  est de 5-10at.% après traitement thermique à  $1300^\circ\text{C}$  [25],  $\text{Mn}^{2+}$  étant l'ion incorporé du fait de sa meilleure compatibilité de taille avec  $\text{Ce}^{4+}$ .

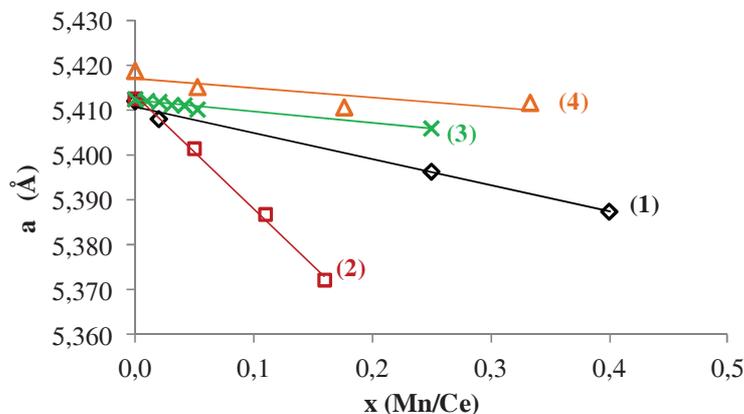


Figure IV-4: Evolution du paramètre de maille  $a$  en fonction de  $x$  suivant la méthode de préparation 1-4 (voir le Tableau IV-).

On peut classer par ordre décroissant les valeurs de  $a$  à même ratio Ce/Mn:  $a(\text{combustion}) > a(\text{co-précipitation}) > a(\text{synthèse hydrothermale})$ . Une incorporation de  $\text{Mn}^{n+}$  de degré moyen d'oxydation plus important voire une meilleure incorporation de la quantité de manganèse à même valence peut rendre compte d'un tel résultat pour les échantillons synthétisés par voie hydrothermale.

Tableau IV-4: Articles bibliographiques sur la détermination de *a*

		Type de synthèse	Détermination de <i>a</i>
(1)	notre étude	co-précipitation calcination : 500°C-5h	Analyse Rietveld
(2)	H.Li [26]	Hydrothermale 600°C – N <sub>2</sub> + 400°C- Air	non précisé
(3)	B. Murugan [20]	Combustion urée: combustible (four à moufle - 450°C)	Analyse Rietveld
(4)	D. Delimaris [27]	Combustion urée: combustible (four à moufle -500°C)	Calculé à partir du plan (311) relatif à CeO <sub>2</sub>

Lorsque le rapport Mn/Ce est de 2, on observe à nouveau la phase cubique caractérisée par des pics très larges décalés plus fortement en 2θ confirmant l’incorporation d’ions Mn<sup>n+</sup> et l’apparition de traces de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montrant que la limite de solubilité de Mn<sup>n+</sup> dans la cérine est dépassée. Michida et al.<sup>[11]</sup> rapportent la présence simultanée de ces 2 phases sur un échantillon présentant un rapport Mn/(Ce+Mn) de 0,7 et calciné sous air à 450°C. Par contre une calcination menée à 600°C conduit à une ségrégation de phases entre CeO<sub>2</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [26]. Les valeurs de la taille moyenne de cristallite D<sub>c</sub> obtenus par le diagramme de Halder-Wagner-Langford (HWL) sont aussi rapportées dans le Tableau IV-. La cérine pure a une taille de cristallite de 9,2nm, la valeur de D<sub>c</sub> diminuant progressivement avec la teneur en Mn pour atteindre une valeur de 2,6nm pour l’échantillon CeMn<sub>2</sub>O<sub>y</sub>.

*IV.1.6.2 Solides obtenus par la méthode rédox-précipitation modifiée*

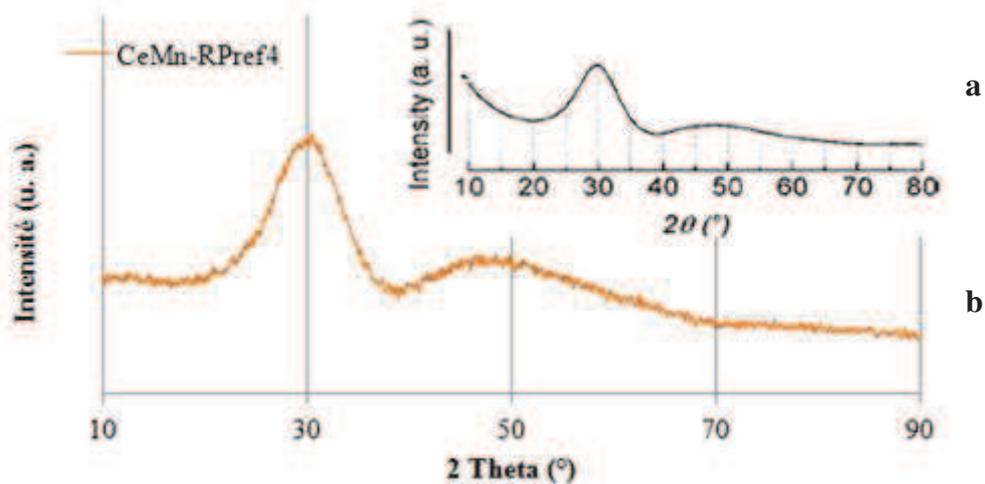


Figure IV-5: a) DRX de référence [10] b) DRX de l’échantillon CeMn-RPref4

Le diagramme RX du catalyseur calciné à 400°C CeMn-RPref4 (Figure IV-5) confirme la particularité des catalyseurs CeMnO<sub>x</sub> synthétisés par la méthode « redox/précipitation ». On observe une composante large couvrant une gamme de 20-38° en 2θ et un autre signal moins

## Chapitre IV

intense dans la gamme 40-60°, reflétant le manque d'ordre cristallin à longue distance. Ce diffractogramme est similaire à ceux observés sur de la cérine très dispersée caractérisée par un rapport de la quantité d'ions cérium à la surface sur celle d'ions cérium totale proche de 100% [10].

Les diffractogrammes RX des échantillons  $\text{CeMn}_x\text{-RP5}$ , calcinés à 500°C, sont représentés dans la Figure IV-6. Ceux-ci sont similaires, excepté celui de  $\text{CeMn}_4\text{-RP5}$ , montrant systématiquement des pics très larges à même position caractéristiques de la cérinane. Le diffractogramme RX de l'échantillon  $\text{CeMn}_4\text{-RP5}$  est similaire à celui obtenu par calcination à 400°C par la méthode d'Arena attestant d'une cérine très dispersée.

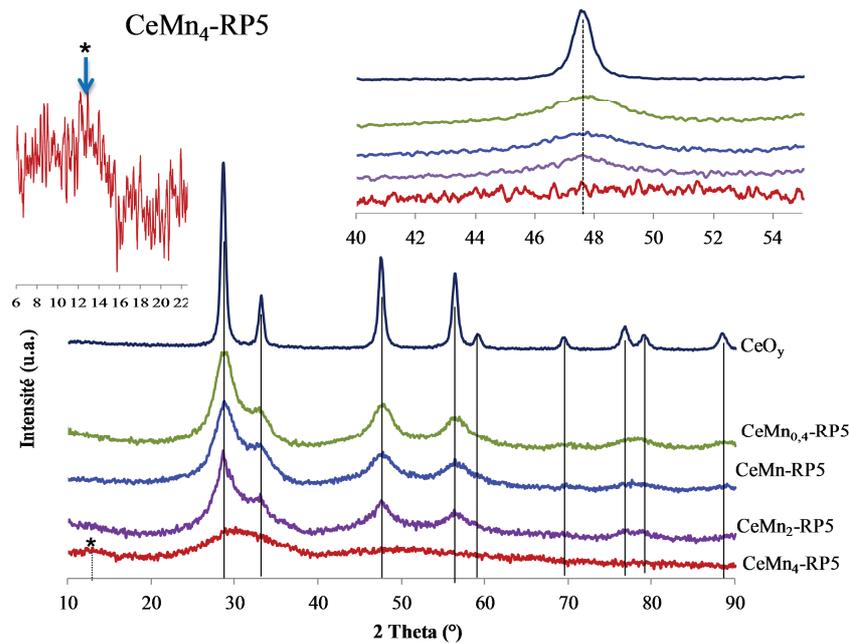


Figure IV-6 Superposition des DRX des solides  $\text{CeMn}_x\text{-RP}$  avec celui de  $\text{CeO}_y$ , \*Birnessite

Aucune phase caractéristique d'oxyde de manganèse n'est observable. A partir de cette constatation différentes hypothèses peuvent rendre compte de cette non observation:

- Le(s) oxyde(s) de manganèse sont très bien dispersés à la surface du matériau et ne sont donc pas observables par diffraction par les RX.
- La phase contenant les ions  $\text{Mn}^{n+}$  est amorphe.
- Nous obtenons un oxyde mixte cristallisé, c'est-à-dire que nous avons la présence de liaison Ce-O-Mn dans le matériau.

La première hypothèse est à rejeter du fait de la méthode de synthèse adoptée. L'agrandissement (Figure IV-6) des pics positionnés à 47,5° caractéristiques de la diffraction des plans réticulaires (2,2,0) ne permet pas d'observer un glissement vers de plus grandes valeurs de  $2\theta$  caractéristique de l'incorporation d'ions  $\text{Mn}^{n+}$  dans la structure pour les échantillons tels que  $(M_{\text{at}}/\text{Ce}_{\text{at}}) < 0,5$  rejetant l'hypothèse 3. Il est suggéré que ces diagrammes

RX soient le reflet d'un manque d'ordre cristallin à longue distance, la matrice  $\text{CeO}_x\text{-MnO}_y$  apparaissant amorphe.

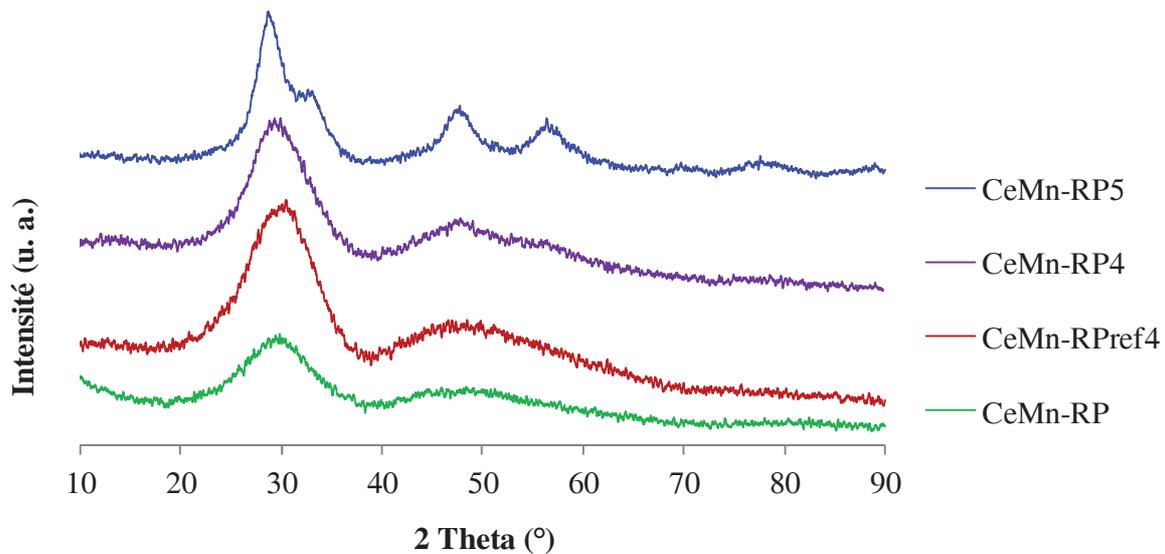


Figure IV-7: DRX des échantillons séchés et calcinés

On remarque le diagramme RX de l'échantillon CeMn-RP4 est pratiquement similaire à ceux de l'échantillon séché CeMn-RP et de CeMn-RPref4 en accord avec Arena et al. [8] et indépendamment du rapport Ce/Mn. La forte anisotropie du diffractogrammes RX de CeMn<sub>4</sub>-RP5 peut être considérée comme une conséquence du «collage» des espèces à un niveau quasi-moléculaire. A la différence de la méthode de co-précipitation on n'observe pas l'incorporation de  $\text{Mn}^{n+}$  dans la structure cubique de la cérine. De plus la comparaison des diagrammes RX des échantillons à même stœchiométrie  $\text{Mn/Ce}=2$  montre l'apparition de  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  à côté de la phase cubique de type cérinite pour l'échantillon CeMn<sub>2</sub>O<sub>y</sub> attestant d'une ségrégation de phases non observée sur échantillon CeMn<sub>2</sub>-RP5.

Par analogie avec les résultats de Arena obtenus par TEM [8], on en déduit que nos catalyseurs résultent d'un assemblage mélangés à un niveau quasi-moléculaire formant une matrice amorphe intégrant des domaines constitués de nanocristaux de cérine. Il est à noter de plus que la représentation du rapport  $(\text{Mn}/(\text{Ce}+\text{Mn}))_{\text{SPX}}$  en fonction de celui donné par analyse élémentaire  $(\text{Mn}/(\text{Ce}+\text{Mn}))_{\text{AE}}$  (donné en partie IV.6) permet d'obtenir une droite de pente 1,0 consistant avec une dispersion « monocouche » de la phase active.

Il est à noter, dans le cas de l'échantillon CeMn<sub>4</sub>-RP5, l'observation d'une réflexion à bas angle  $12,5^\circ$  aussi visible que sur CeMn-RP4, qui peut être attribuée à un début de formation d'une structure birnessite. Les composés de type birnessite sont des oxydes non-stœchiométriques lamellaires initialement dénommés manganates  $7\text{\AA}$  et  $10\text{\AA}$  appelés phyllomanganates. Le nom générique correspond à un arrangement bien organisé de feuillets octaédriques  $\text{MnO}_2$  non stœchiométriques dont le déficit de charge est compensé par des

## Chapitre IV

cations interfoliaires hydratés. Le N.O.M. du manganèse est inférieur à 4 associé à une structure de base de  $Mn^{4+}$  dont une partie des ions sont substitués par des entités  $Mn^{3+}$  voire  $Mn^{2+}$ . Dans notre cas c'est le potassium détecté par SPX qui occupe la position inter-feuillet. La famille des birnessites à base de potassium présente une stœchiométrie  $K_{0,46-0,5}Mn_{0,54}Mn_{1,46}O_4(H_2O)_{0,5-1,4}$ . Généralement la distance entre les 2 couches est d'environ 7 Å, et augmente à 10 Å lorsque des molécules d'eau sont présentes entre les couches.

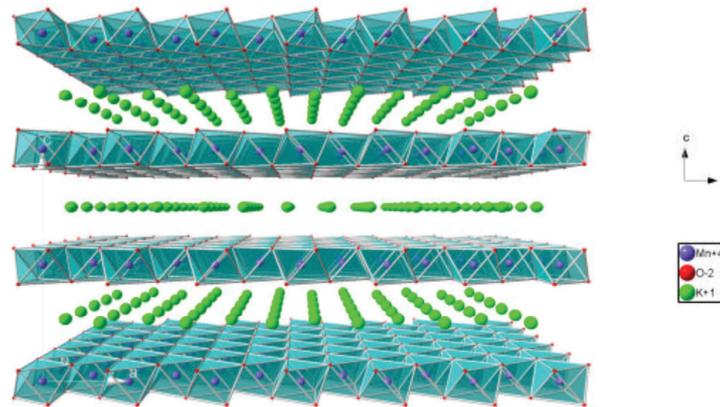


Figure IV-8: Structure de la birnessite orthogonale à deux feuillets <sup>[28]</sup>

Ce type de matériau est reconnu pour avoir de très bonnes propriétés catalytiques <sup>[29]</sup>, notamment pour la réduction catalytique sélective des oxydes d'azote  $NO_x$  avec l'ammoniac <sup>[30]</sup> pour la décomposition de l'ozone <sup>[31]</sup> et l'oxydation des COVs <sup>[32]</sup>.

### IV.1.6.3 Cryptomélane

La Figure IV-9 montre le diffractogramme RX de l'échantillon OMS calciné à 350°C. Les principaux pics sont observés à  $2\theta$  (°): 12,8; 18,1; 28,8; 37,5; 41,9; 49,8; 52,9; 60,2; 69,7 en accord avec la phase tétragonale de  $\alpha-MnO_2$  (fiche JCPDS 01-081-1947).

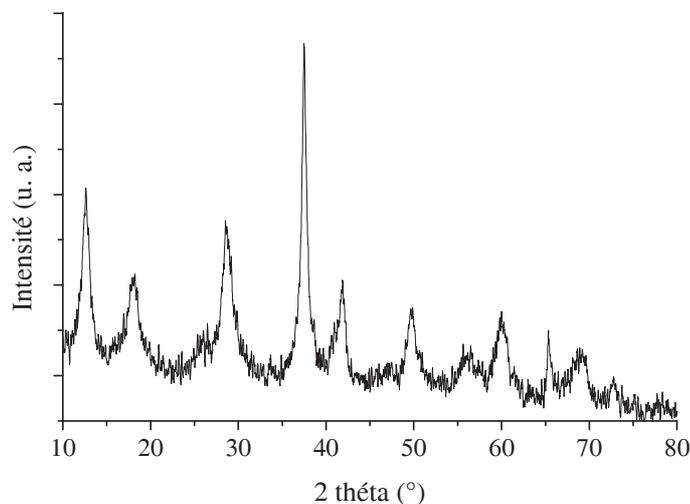


Figure IV-9: Diagramme RX du cryptomélane

IV.1.7 Propriétés texturales

IV.1.8 Porosité

IV.1.8.1 Surface spécifique des catalyseurs

Les valeurs des paramètres texturaux des catalyseurs calcinés à 500°C sont données dans le Tableau IV-. La surface spécifique et le volume poreux varient entre 70-106 m<sup>2</sup>/g (0,14-0,29 cm<sup>3</sup>/g) et entre 85-164 m<sup>2</sup>/g (0,23-0,45 cm<sup>3</sup>/g) respectivement pour les solides binaires Ce-Mn préparés par co-précipitation et par voie redox –précipitation modifiée. Les valeurs des aires BET des oxydes co-précipités sont en accord avec celles obtenues par Machida et al.<sup>[11]</sup>. Les résultats obtenus montrent l'effet bénéfique de la synthèse par voie rédox-précipitation sur la texture du catalyseur exception faite pour l'échantillon de composition Mn/Ce de 2.

Tableau IV-5: Caractéristiques texturales des solides

Echantillons	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	V <sub>p</sub> /cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	V <sub>mp</sub> /cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	D <sub>p</sub> /nm
CeO <sub>y</sub>	73	0,18		2,6-16,0
CeMn <sub>0,02</sub> O <sub>y</sub>	70	0,14		2,5-6,5
CeMn <sub>0,25</sub> O <sub>y</sub>	106	0,29		2,2-25,0
CeMn <sub>0,40</sub> O <sub>y</sub>	88	0,28		2,2-25,0
CeMn <sub>2</sub> O <sub>y</sub>	92	0,24		2,5
MnO <sub>y</sub>	13	0,09		2,5
CeMn <sub>4</sub> -RP5	94	0,45	0,013	2,0
CeMn <sub>2</sub> -RP5	84	0,23		2,5-5,5
CeMn-RP5	164	0,36	0,013	2,3
CeMn <sub>0,4</sub> -RP5	145	0,23		2,4-4,0
CeMn-RP4	198	0,38	0,016	2,2
CeMn-RPref4	150	0,70	0,014	2,3

S<sub>BET</sub>: Aire spécifique, V<sub>p</sub>: Volume poreux, V<sub>mp</sub>: Volume microporeux D<sub>p</sub>: Diamètre de pore calculé par la méthode BJH

Ces résultats sont en accord avec ceux de F. Arena et al. <sup>[8]</sup> qui soulignent le fait que tous les échantillons issus de la méthode « rédox-précipitation » présentent des aires BET beaucoup plus importantes à l'état calciné à 400°C (140-160 m<sup>2</sup>/g) que les composés co-précipités (70-100 m<sup>2</sup>/g). Il est à noter que la valeur de S<sub>BET</sub> obtenue pour l'échantillon CeMn-RP<sub>ref</sub>4 de 150 m<sup>2</sup>/g est similaire à celle de 154 m<sup>2</sup>/g <sup>[9]</sup> obtenue par l'équipe italienne. Par ailleurs nous obtenons une S<sub>BET</sub> de 198 m<sup>2</sup>/g par notre méthode correspondant à un accroissement de 25%. L'échantillon calciné à 100°C de plus donnant une valeur de 164 m<sup>2</sup>/g. Les surfaces spécifiques sont plus faibles pour des teneurs plus fortes en Mn, on obtient ainsi 84 et 94m<sup>2</sup>/g respectivement pour CeMn<sub>2</sub>-RP5 et CeMn<sub>4</sub>-RP5.

## Chapitre IV

L'aire BET de l'échantillon  $Mn_5O_8$  de  $13m^2/g$  est faible. Cette valeur est en accord avec celle de  $10m^2/g$  obtenue par T.-Z. Ren et al. [33].

La surface spécifique du cryptomélane calciné à  $350^\circ C$  est de  $80 m^2/g$ . Cette valeur est plus grande que celle obtenue de  $45m^2/g$  par V.P. Santos et al. [15] obtenue pour un échantillon calciné à  $450^\circ C$ . Il faut néanmoins préciser que pour Kijima et al. [34] la molécule de  $N_2$  ne peut pas pénétrer dans les tunnels de l'oxyde et par conséquent ne peut pas sonder la microporosité de l'échantillon. Dans le même temps, les isothermes d'adsorption de  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  et  $NH_3$  rapportés par Wang et al. [35] sur  $\alpha-MnO_2$  montrent clairement que seules  $H_2O$  et  $NH_3$  peuvent venir s'adsorber dans les cavités des tunnels en conformité avec l'observation précédente.

### IV.1.8.2 Porosité

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote ainsi que les distributions poreuses des échantillons co-précipités sont représentées dans la Figure IV-10.

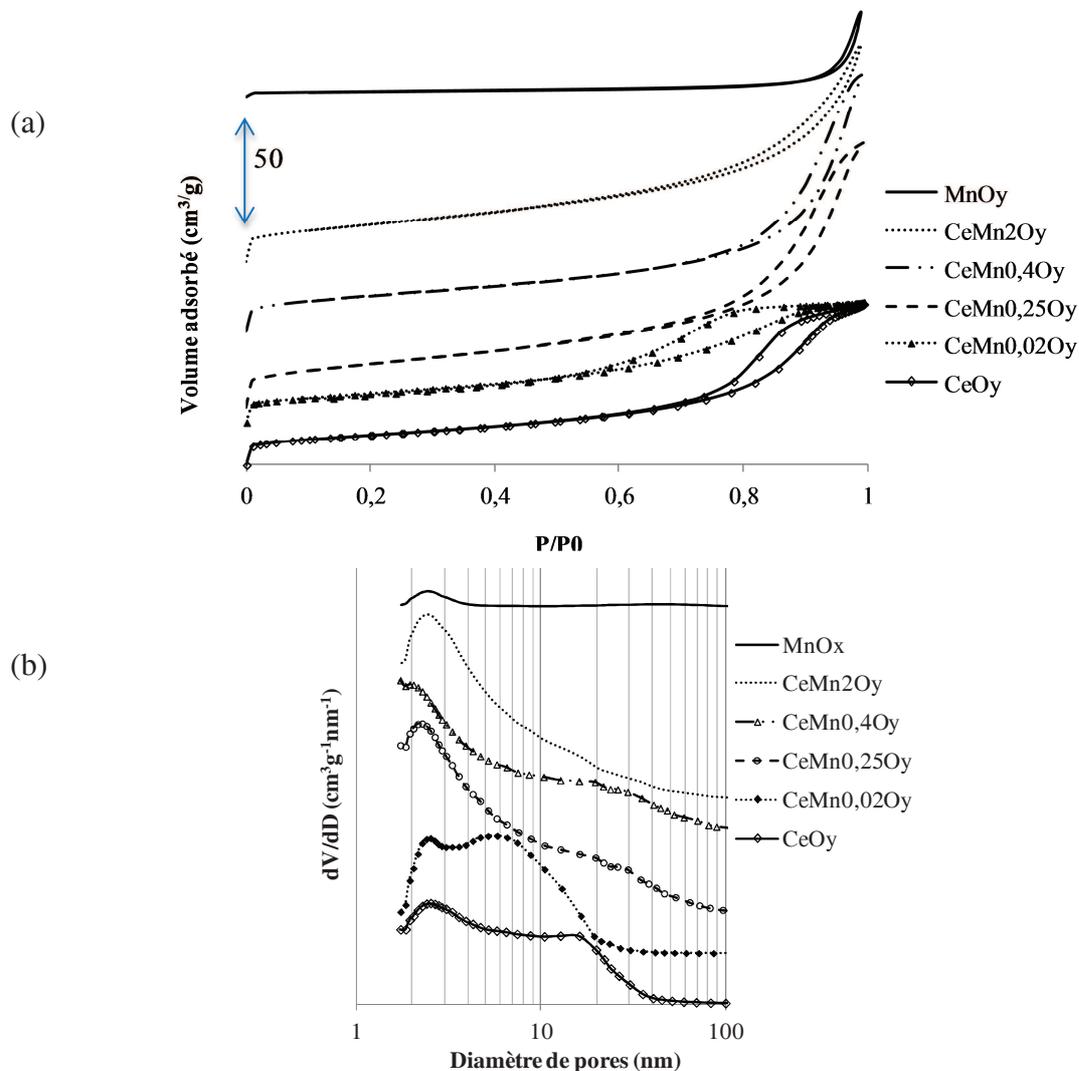
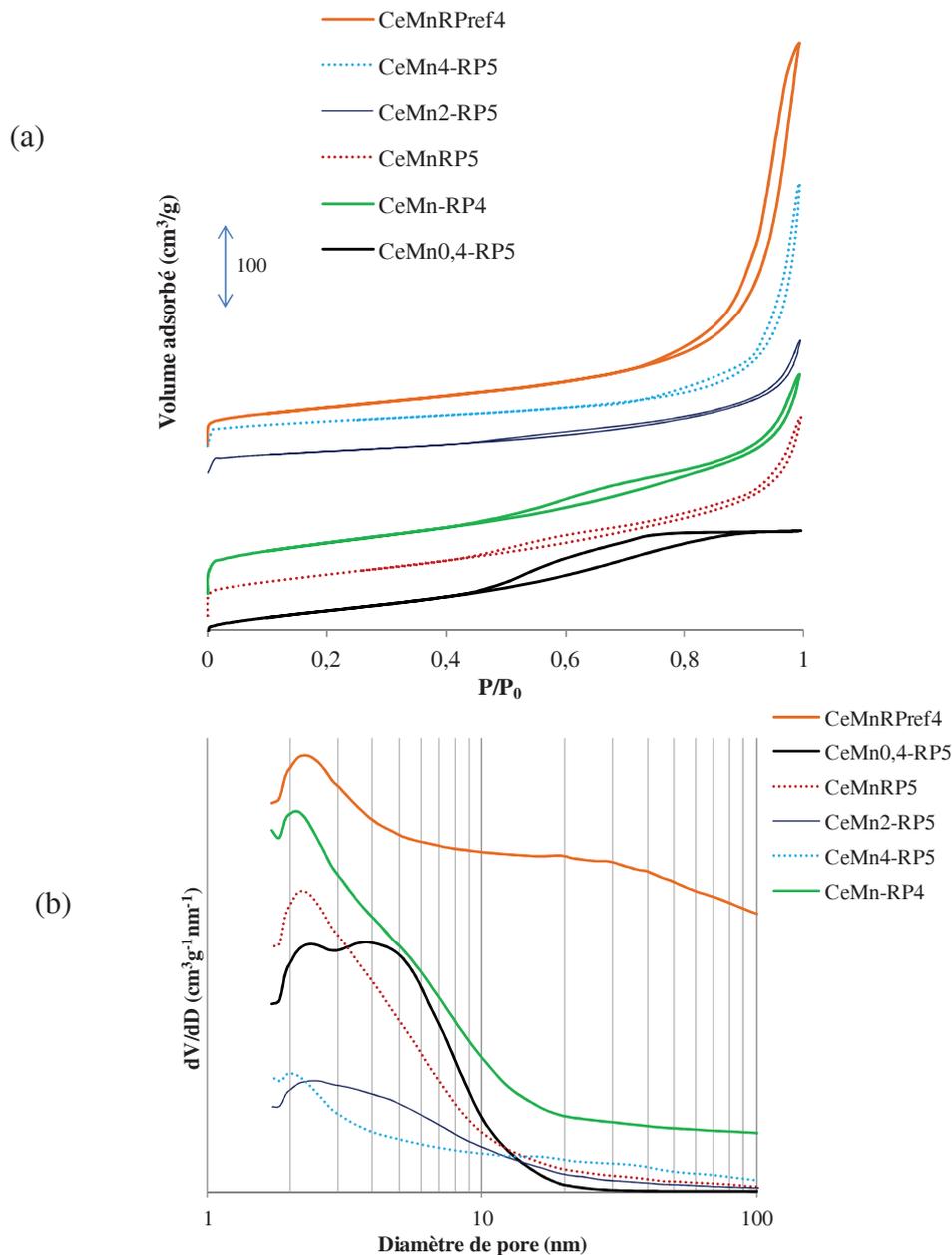


Figure IV-10: (a) Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et (b) la distribution poreuse des échantillons  $CeMn_xO_y$

## Chapitre IV

Toutes les isothermes d'adsorption des solides  $\text{CeMn}_x\text{O}_y$  préparés répondent au type IV ( $x \leq 0,02$ ) et type II ( $x \geq 0,25$ ) de la classification de De Boer <sup>[36]</sup>. L'observation d'une hystérèse entre la branche d'adsorption et de désorption atteste de la condensation capillaire dans les mésopores (Figure IV-10). Concernant la distribution poreuse, on observe un diamètre BJH entre 2 et 3nm pour tous les échantillons  $\text{CeMnO}_y$  (c.f. Tableau IV-). Pour la cérine et l'échantillon pauvre en Mn on note aussi un deuxième maximum donné respectivement à 10 et 6nm.



**Figure IV-11: (a) Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et (b) distribution poreuse des échantillons CeMn-RP5 et CeMn<sub>4</sub>-RP5**

La Figure IV-11(a) montre les isothermes d'adsorption et de désorption des échantillons  $\text{CeMn}_x\text{-RP5}$  de type IV pour  $x=0,4$  et de type II pour les autres échantillons. La quantité de gaz adsorbé qui augmente de façon abrupte dans la région à faibles valeurs  $P/P^\circ$  est peu

## Chapitre IV

importante comme l'atteste les valeurs du volume micro-poreux donné dans le Tableau IV- puis augmente de façon linéaire. Cette dépendance initiale est attribuée à l'adsorption monocouche-multicouches. On observe ensuite une hystérèse dans la gamme  $0,45 < P/P^\circ < 0,85$  pour  $\text{CeMn}_{0,4}\text{-RP}$ . Le début de l'hystérèse apparaît à une pression relative d'autant plus importante avec la teneur en Mn, ainsi celle-ci est observée entre  $0,7 < P/P^\circ < 1,0$  pour l'échantillon  $\text{CeMn}_{0,4}\text{-RP5}$ . Hormis le solide  $\text{CeMn}_{0,4}\text{-RP5}$  pour lequel l'hystérèse est de type H2, celles-ci sont de type H3 pour les autres échantillons. La distribution poreuse laisse apparaître à nouveau une taille moyenne de pores entre 2 et 3nm pour tous les échantillons, un deuxième maximum étant observé à 3 pour l'échantillon  $\text{CeMn}_{0,4}\text{-RP5}$ .

### IV.1.9 Etude des solides par Raman

La Figure IV-12 présente les spectres Raman des solides  $\text{CeMn}_x\text{O}_y$  et  $\text{MnO}_y$ .

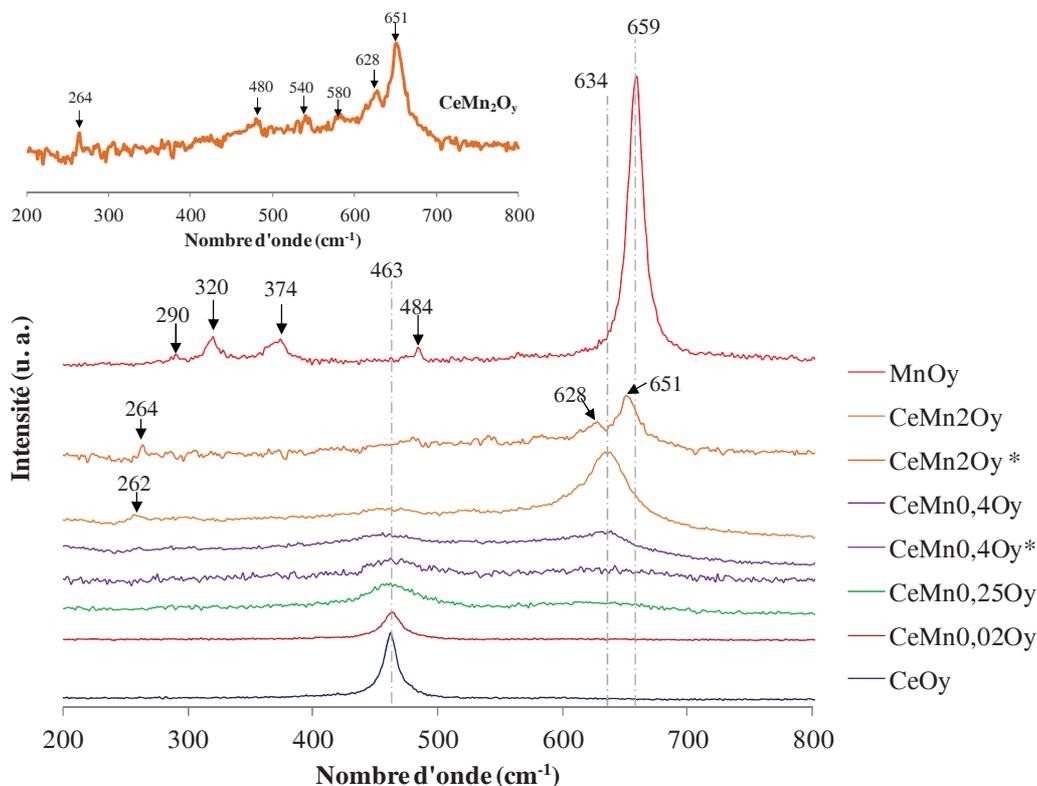


Figure IV-12: Spectres Raman des solides Ce-Mn préparés par co-précipitation et de  $\text{MnO}_y$

Le spectre Raman de  $\text{CeO}_y$  présente une raie à  $463\text{cm}^{-1}$  typique de la vibration  $\text{F}_{2g}$ , correspondant au mode d'élongation symétrique de  $[\text{Ce-O}_8]$  où les atomes d'oxygène vibrent de façon symétrique autour des ions Ce, en accord avec la structure cubique de la cérianite de groupe spatial  $\text{Fm}3m$  [37, 38]. L'absence d'une faible composante vers  $590\text{-}620\text{ cm}^{-1}$  attribuée à un mode LO inactif en Raman conséquence d'une perturbation locale de symétrie de la liaison M-O rend compte d'un haut degré de cristallinité de la cérique. Cette raie identifiée sur chaque oxyde binaire s'élargit lorsque l'on ajoute du Mn. En accord avec les vibrations Mn-O du

## Chapitre IV

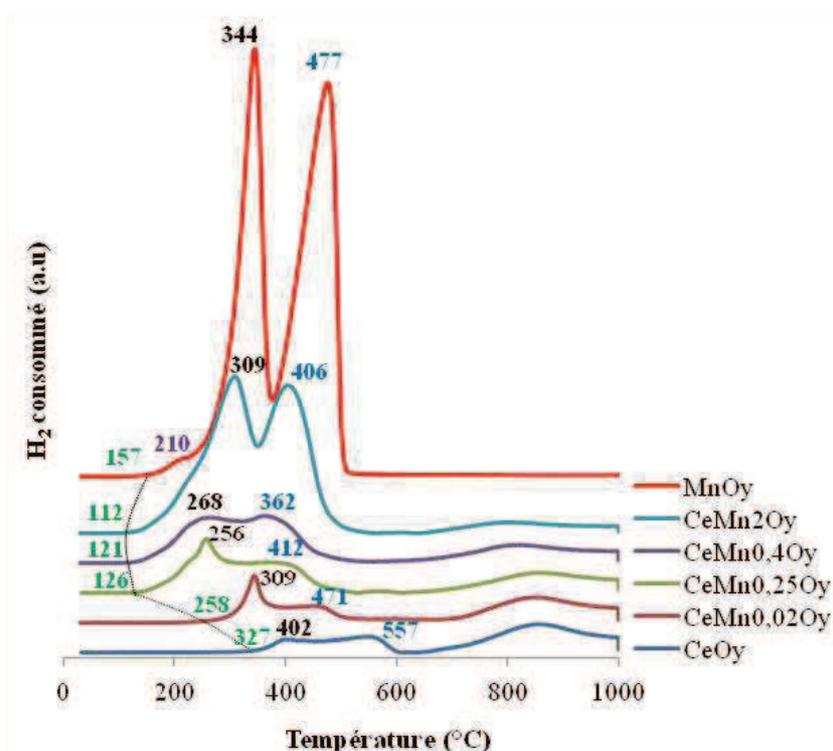
groupe  $\text{MnO}_6$ , la raie centrée à approximativement  $635 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la contribution des entités  $\text{MnO}_x$  <sup>[10]</sup>. Celle-ci persiste à la même position pour  $x \leq 0,4$ . L'échantillon  $\text{CeMn}_2\text{O}_y$  est hétérogène et peut être décrit typiquement par 2 spectres Raman. Le premier spectre (Figure IV-13,  $\text{CeMn}_2\text{O}_y$ ) dont l'agrandissement est donné dans la Figure IV-12 montre 6 bandes actives dans la région  $200\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$  en bon accord avec celui obtenu sur une poudre de  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  <sup>[19]</sup> (c. f. Tableau IV-). Le deuxième spectre (Figure IV-14,  $\text{CeMn}_2\text{O}_{y*}$ ) montre une raie intense à  $634\text{cm}^{-1}$  caractéristique à nouveau d'entités  $\text{MnO}_x$  et une raie de faible intensité à  $262 \text{ cm}^{-1}$  non attribuée.

**Tableau IV-6: Bandes Raman de l'échantillon  $\text{CeMn}_2\text{O}_y$**

Bandes Raman	$\text{CeMn}_2\text{O}_y$	$\text{Mn}_5\text{O}_8$ <sup>[19]</sup>
v1	264	264
v2	480	477
v3	540	533
v4	580	577
v5	628	617
v6	651	648

L'échantillon  $\text{MnO}_y$  présente une raie intense à  $659 \text{ cm}^{-1}$  et quatre autres de faible intensité à  $484, 374, 312$  et  $290\text{cm}^{-1}$  attribuables aux modes de vibration caractéristiques de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . La forte intensité de la raie principale ne permet pas de détecter celles attribuées à  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ .

### IV.1.10 Etude de la réductibilité par réduction en température programmée (RTP- $\text{H}_2$ )



**Figure IV-15: Profils RTP- $\text{H}_2$  des solides  $\text{CeMn}_x\text{O}_y$  préparés par co-précipitation**

## Chapitre IV

L'analyse par RTP-H<sub>2</sub> des composés Ce-Mn confirme la formation de structures oxydes mixtes comme précédemment noté. La Figure IV-15 montre les profils de RTP-H<sub>2</sub> des solides CeMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> et MnO<sub>y</sub> calcinés. La quantification de l'hydrogène consommé a été déterminée en considérant MnO comme état final de la réduction (voir la partie expérimentale).

Pour CeO<sub>y</sub>, le tracé du signal catharométrique montre une enveloppe large (350-600°C) attribuée à la réduction de la cérine en surface suivie d'un pic à plus haute température (~850°C) en accord avec une réduction à cœur de l'oxyde [4]. Pour MnO<sub>y</sub> le profil RTP-H<sub>2</sub> montre deux grands pics bien distincts à 344 et 477°C précédés d'un épaulement à 210°C attribué à la réduction de MnO<sub>2</sub> résiduel. La transformation de Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> suivie de celle de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en MnO pourrait rendre compte des 2 pics de réduction.

Le profil des composés binaires Ce-Mn se caractérise par deux pics principaux qui se déplacent systématiquement vers de plus hautes températures lorsque la teneur en cérium augmente pour obtenir au final celui de CeO<sub>y</sub>. De plus on note que le rapport entre le premier et le second pic diminue avec l'augmentation de la teneur en cérium indiquant moins d'entités MnO<sub>x</sub> à un plus haut degré d'oxydation. On observe de plus que la température de début de réduction passe par un minimum pour l'échantillon CeMn<sub>2</sub>O<sub>y</sub>. Celle-ci est d'environ 110°C soit à une température inférieure de 220°C à celle de début de réduction de la cérine. Une promotion de la réduction des oxydes Mn-Ce est observée du fait des interactions fortes entre le cérium et le manganèse [39]. La consommation totale d'hydrogène n<sub>H2</sub> par gramme de catalyseur est donnée dans le Tableau IV-. Cette consommation corrigée de celle nécessaire à la réduction de Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup> dans la gamme de températures inférieures à 600°C en considérant un rapport Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> constant pour chaque échantillon conduit à la quantité n<sup>\*</sup><sub>H2</sub>. A partir de cette valeur on en déduit le nombre d'oxydation moyen du manganèse (N.O.M) (voir partie expérimentale).

**Tableau IV-7: Résultats de RTP-H<sub>2</sub> des solides préparés par co-précipitation**

Solides	T <sub>d</sub> /°C	n <sub>H2</sub> /mmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	n <sub>H2</sub> <sup>*</sup> /mmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	N.O.M 2+n <sub>H2</sub> <sup>*</sup> /n <sub>Mn</sub>
CeO <sub>y</sub>	327	0,44		
CeMn <sub>0,02</sub> O <sub>y</sub>	258	0,56	0,11	-
CeMn <sub>0,25</sub> O <sub>y</sub>	126	1,31	0,91	3,6
CeMn <sub>0,4</sub> O <sub>y</sub>	121	1,56	1,18	3,4
CeMn <sub>2</sub> O <sub>y</sub>	112	4,26	4,04	3,4
MnO <sub>y</sub>	157	7,59	7,59	3,2

T<sub>d</sub>: Température de début de réduction; n<sub>H2</sub>: TA - 600°C ; n<sub>H2</sub><sup>\*</sup> = n<sub>H2</sub> - n<sub>H2</sub>(Ce)

Le N.O.M. du manganèse dans l'échantillon  $\text{MnO}_y$  de 3,2 est légèrement supérieur à celui prévu par l'analyse DRX montrant un mélange de phases  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  avec un rapport molaire  $\text{Mn}_5\text{O}_8/\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  de 7/3 conduisant à un N.O.M. de 3,1. L'épaulement sur le tracé indiquant probablement la présence de petites particules de  $\text{MnO}_2$  permet d'expliquer la valeur obtenue de 3,2. Pour tous les autres solides le N.O.M est bien supérieur à 3. Ce résultat suggère l'incorporation de  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  dans la structure hôte de la cérine, le rapport  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  augmentant avec la teneur en cérine. La formation de la solution solide s'effectue donc avec une plus grande incorporation de  $\text{Mn}^{3+}$  dans la maille au fur à mesure que la teneur en manganèse augmente (jusqu'à  $x = 0,4$ ).

### IV.1.11 Désorption d'oxygène en température programmée (DTP- $\text{O}_2$ )

Les profils de désorption d'oxygène en température programmée (TPD- $\text{O}_2$ ) de tous les échantillons sont rapportés dans la Figure IV-16.

Pour l'échantillon  $\text{CeO}_y$  un pic de désorption apparaît à  $495^\circ\text{C}$  et celle-ci se poursuit jusqu'à  $940^\circ\text{C}$ . Le diffractogramme RX réalisé après DTP- $\text{O}_2$  montre que la structure  $\text{CeO}_2$  est conservée à  $1100^\circ\text{C}$  montrant clairement que l'oxygène désorbé est un oxygène de surface. La présence d'une forte quantité d'oxygène de surface apparaît être raisonnable du fait que  $\text{CeO}_2$  sert de réservoir dans les réactions d'oxydation sous atmosphère réductrice.

Le thermogramme de l'échantillon  $\text{MnO}_y$  présente 2 pics de désorption à haute température (HT) ainsi qu'un épaulement à  $400^\circ\text{C}$ . Celui-ci résulte probablement de la désorption d'oxygène de surface alors que les pics de thermodésorption positionnés à HT, respectivement à  $608$  et  $894^\circ\text{C}$  sont la résultante de la décomposition des oxydes massifs  $\text{MnO}_x$ . Nous avons attribué au premier pic la transition:  $\text{Mn}_5\text{O}_8 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$  et au second:  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ . La phase  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  détectée aussi dans l'échantillon  $\text{MnO}_y$  contribue à l'intensité du deuxième signal. Pour les oxydes binaires les thermogrammes sont plus complexes. Pour l'échantillon  $\text{CeMn}_4\text{-RP5}$ , à HT ( $T > 400^\circ\text{C}$ ) on observe 3 pics distincts: un pic large à  $608^\circ\text{C}$  suivi d'un pic intense à  $723^\circ\text{C}$  et d'un pic à  $845^\circ\text{C}$ . On remarque que pour l'échantillon  $\text{CeMn-RP5}$ , les 2 premiers pics sont positionnés au même endroit alors que le troisième a pratiquement disparu. Les thermogrammes des échantillons  $\text{CeMn}_x\text{O}_y$  montrent par contre beaucoup plus de pics qui se recouvrent montrant une plus forte hétérogénéité du matériau.

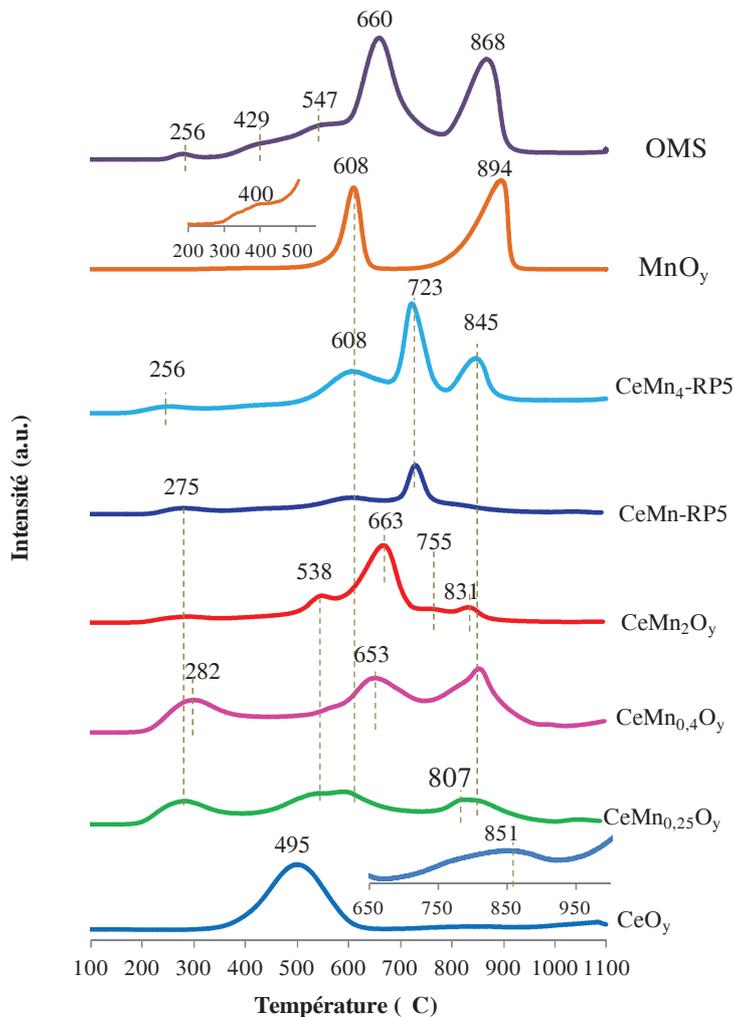


Figure IV-16: Profils DTP-O<sub>2</sub> des catalyseurs

De manière similaire les pics de désorption détectés au-dessus de 400°C relatifs aux échantillons CeMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> dérivent aussi de la décomposition d'entités MnO<sub>y</sub> dans la masse. Il est intéressant de noter par ailleurs l'apparition d'un pic à basse température (BT) à 255-280°C sur tous les échantillons d'oxydes binaires alors qu'un tel pic est absent pour les oxydes simples de MnO<sub>y</sub> et CeO<sub>2</sub>. Nous en déduisons que ce type d'oxygène qui désorbe dans cette gamme de température puisse être relié à la désorption d'entités réactives formées à l'interface MnO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>. De telles observations ont été précédemment rapportées par l'équipe de Zhi-Qiang Zou et al.<sup>[4]</sup>. En se basant sur des résultats SPX montrant la présence de lacunes d'oxygène sur les différents échantillons, les auteurs pensent qu'il est tout à fait plausible que de telles entités oxygénées puissent se former à partir de ces lacunes situées à l'interface des oxydes MnO<sub>y</sub> et CeO<sub>2</sub> lors du traitement d'oxydation mené avant le test de TPD-O<sub>2</sub> qui consistait à soumettre l'échantillon à un flux d'air à 350°C pendant 1 heure. De plus tenant compte de la faible température de désorption les auteurs postulent que ces entités oxygénées actives sont probablement des ions superoxo O<sub>2</sub><sup>-</sup><sup>[40]</sup> dont la quantité augmente avec la teneur

## Chapitre IV

en Mn en accord avec la quantification donnée (c.f. Tableau IV-). L'échantillon CeMn<sub>4</sub>-RP5 présente ici le plus d'entités oxygénées à l'interface.

Tableau IV-8: DTP-O<sub>2</sub> des échantillons CeMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, MnO<sub>y</sub> et OMS synthétisés par co-précipitation

Echantillons	T <sub>0</sub> /°C	Quantité d'oxygène O <sub>2</sub> /μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>			N.O.M.
		n*	n <sub>O2</sub>	n <sub>O2</sub> *	
CeO <sub>y</sub>	374	0,0	370	--	--
CeMn <sub>0,25</sub> O <sub>y</sub>	186	59	283	249	3,6
CeMn <sub>0,4</sub> O <sub>y</sub>	186	64	466	434	3,6
CeMn <sub>2</sub> O <sub>y</sub>	183	143	1193	1174	3,5
MnO <sub>y</sub>	487	0,0	2075	2075	3,3
CeMn-RP5	189	112	810	--	--
CeMn <sub>4</sub> -RP5	144	293	1810	--	--
OMS	230	54	3825	3825	--

T<sub>0</sub>: Température de début de désorption (°C); n\*: Quantité d'oxygène désorbé entre 180-400°C ; n<sub>O2</sub>: Quantité molaire totale d'oxygène désorbé, n<sub>O2</sub>\*: quantité totale corrigée de la contribution du Ce.

La Figure IV-17 montre les diffractogrammes RX enregistrés sur les échantillons après DTP-O<sub>2</sub>.

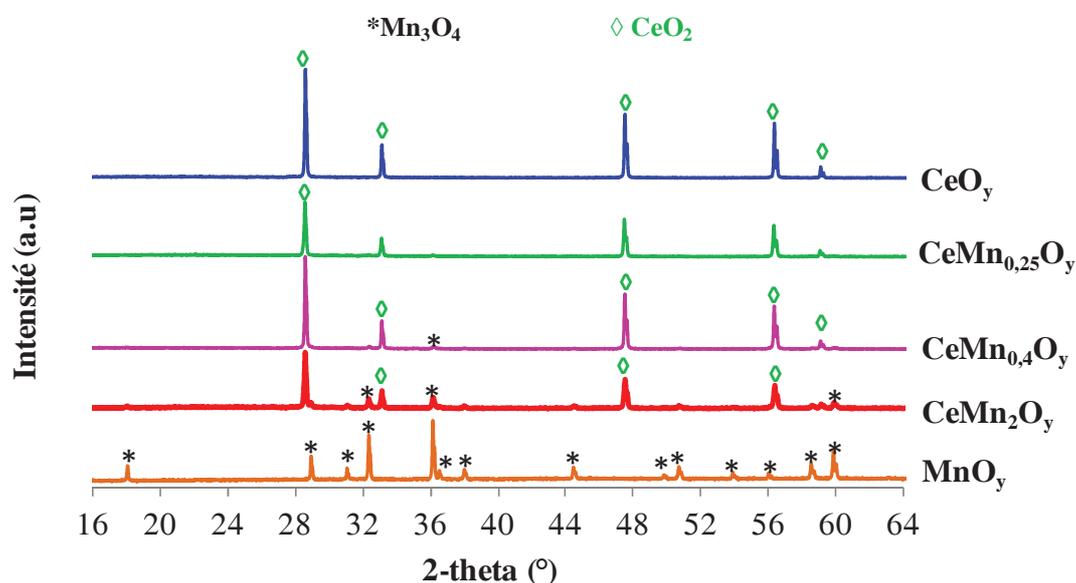


Figure IV-17: Diffractogrammes RX enregistrés sur les échantillons après DTP-O<sub>2</sub>

## Chapitre IV

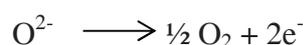
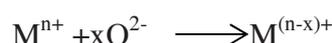
L'échantillon CeO<sub>y</sub> présente un diffractogramme RX conforme à la phase cubique de la cérine (Fiche JCPDS 04-011-7246). Les pics de diffraction très fins attestent de la présence de gros cristallites résultant du frittage du matériau exposé à 1100°C. Les diffractogrammes RX des échantillons d'oxydes binaires présentent les pics de diffraction relatifs à Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fiche JCPDS 04-007-1841) qui viennent s'ajouter à ceux relatifs à la cérine.

L'analyse DTP-O<sub>2</sub> de MnO<sub>y</sub> révèle clairement deux étapes de départ d'oxygène et le rapport entre la quantité d'oxygène détectée durant la première étape est de 1,66. Cette valeur est plus faible que celle attendue de 2,38. Ainsi si l'on tient compte uniquement des transformations successives de l'oxyde de Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> pour donner Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> selon les réactions suivantes:



On obtient un rapport  $R = n(\text{O}_2)_{\text{II}}/n(\text{O}_2)_{\text{I}}$  égale à 5/3 or les 30% de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> détectés par DRX dans l'échantillon doivent aussi contribuer à la 2<sup>ème</sup> réaction de transformation donnant une valeur de  $R = 2,38$ .

Par ailleurs le N.O.M. du Mn a été estimé en tenant compte que l'expérience de DTP-O<sub>2</sub> conduit en fin de réaction à Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et CeO<sub>2</sub>.



A partir des 2 équations rédox on en déduit que: N.O.M. =  $8/3 + (4 \times n_{\text{O}_2^*}/n_{\text{Mn}^{n+}})$ . Les valeurs reportées dans le Tableau IV- comprises entre 3,3 et 3,6 pour les échantillons CeMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> montrent la même tendance que celle observée précédemment par TPR-H<sub>2</sub> indiquant que le degré d'oxydation de Mn<sup>n+</sup> augmente avec la teneur en cérium.

Pour l'échantillon OMS, on observe 2 pics principaux à HT positionnés à 660 et 868°C (O<sub>III</sub>), 2 épaulements (O<sub>II</sub>) à 426°C et 549°C à TM (températures moyennes) et un pic (O<sub>I</sub>) à BT à 277°C. En accord avec la littérature <sup>[41]</sup> on a assigné le premier large pic HT à la transformation du cryptomélane en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alors que la réduction ultérieure (2<sup>ème</sup> pic à HT) a été attribuée à la transformation de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les quantités molaires d'oxygène désorbé par gramme de catalyseur O<sub>x</sub> (x=I, II, III) sont reportées dans le Tableau IV-3. A haute température on a donc la séquence de transformations suivante: KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> → Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Tableau IV-3: Quantité molaire d'oxygène désorbé pour le catalyseur OMS**

	O (I)	O (II)	O (III)
$n_{\text{O}_2}/\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$	54	692	3.043

IV.2 Décomposition catalytique de l’ozone

Les caractéristiques du mélange O<sub>3</sub>/air sont les mêmes que celles données chapitre III. Rappelons qu’après un traitement sous air à 250°C, le catalyseur est soumis à un flux de 700-850ppmv O<sub>3</sub>/air à -40°C. Le mélange contient également 20ppm de N<sub>2</sub>O et 60ppm de CO<sub>2</sub>. Après exposition au flux réactif, on introduit de l’hélium sur le catalyseur pendant 20 min avant de retirer le piège isopropanol-azote liquide. La Figure IV-18 montre l’évolution du signal m/z = 32 au cours du traitement sous He réalisé sur le catalyseur CeMn<sub>0,25</sub>O<sub>y</sub>.

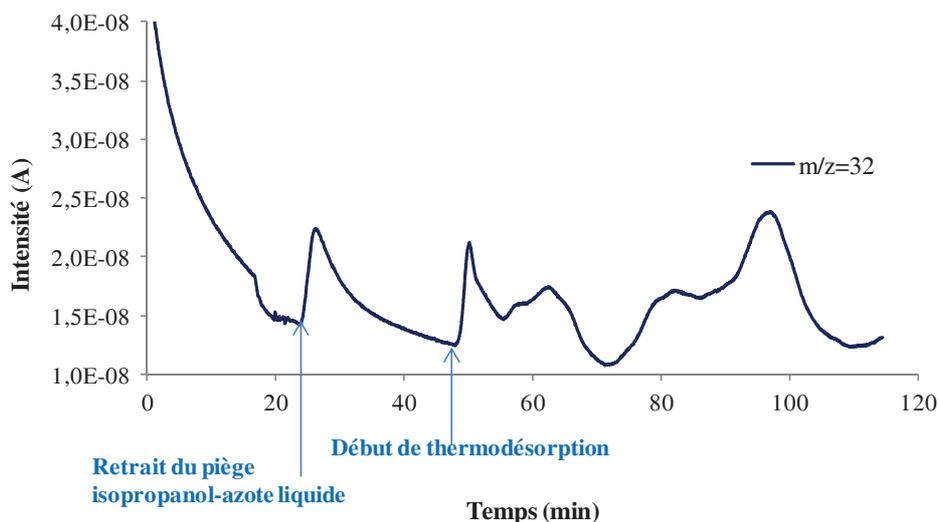


Figure IV-18: Profil de désorption de dioxygène sous He de l’échantillons CeMn<sub>0,25</sub>O<sub>y</sub>

Tableau IV-4: Récapitulatifs des expériences de décomposition de l’ozone.

Catalyseurs	DES /J.L <sup>-1</sup>	[O <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> /ppm	t <sub>exp</sub> /min	n <sub>O3-0</sub> /μmol.g <sup>-1</sup>	n* <sub>O2</sub> /μmol.g <sup>-1</sup>	t <sub>0</sub> /min	n <sub>O2</sub> /μmol.g <sup>-1</sup>	n <sub>O2-tot</sub> /μmol.g <sup>-1</sup>
CeO <sub>y</sub>	270	750	250	41.850	47	10	27	27
CeMn <sub>0,25</sub> O <sub>y</sub>	270	750	100	16.740	64	1	50	109
CeMn <sub>2</sub> O <sub>y</sub>	270	750	90	15.070	64	1	78	221
MnO <sub>y</sub>	240	670	80	11.960	117	1	27	27
CeMn-RP5	240	670	100	14.960	44	12	72	184
CeMn <sub>4</sub> -RP5	240	670	180	26.920	178	70	110	403
OMS	240	670	360	53.800	105	260	62	116

Voir définition des différents paramètres dans le texte, n<sub>O2</sub>: quantité molaire de O<sub>2</sub> désorbé dû à la décomposition de O<sub>3</sub>, n<sub>O2-tot</sub> oxygène désorbé à basse température

On observe un pic important après retrait du piège attribué au départ de dioxygène physisorbé. Le Tableau IV-4 récapitule les différentes caractéristiques des expériences. La durée de l’exposition t<sub>exp</sub> au flux, dictée par l’obtention d’une signature IR constante de l’intensité des bandes caractéristiques d’O<sub>3</sub> au cours du temps, fluctue entre 80 et 360min. Le temps t<sub>0</sub> caractérise pour sa part la réapparition du signal IR de l’ozone, cette période variant

## Chapitre IV

entre 1 minute et 12 minutes, exception faite pour les catalyseurs OMS et CeMn<sub>4</sub>-RP5, pour lesquels il faut attendre 70 et 360 minutes. On note un retour à un signal IR identique pour la majorité des échantillons comme montré dans la Figure IV-19 pour CeMn-RP5.

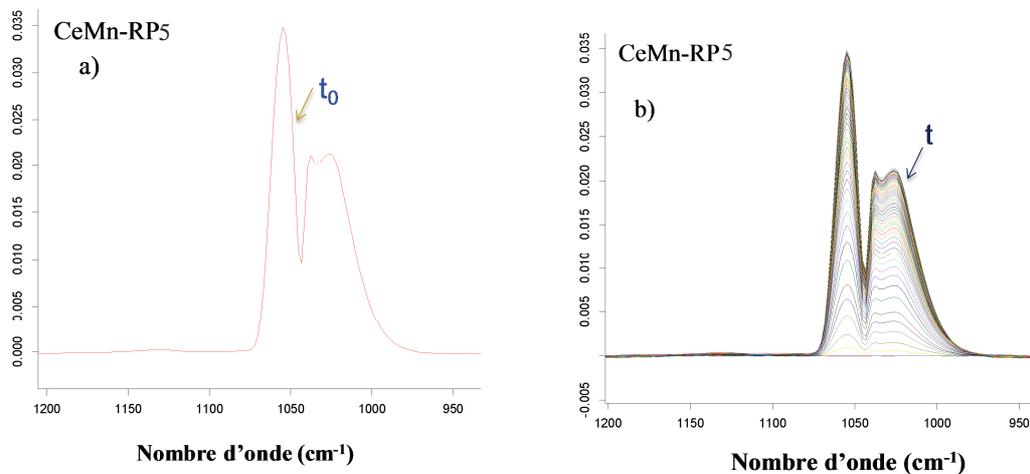


Figure IV-19: Evolution du signal IR au cours de l'exposition au flux  $\text{O}_3/\text{air}$  du catalyseur CeMn-RP5.

Cependant pour les 2 échantillons CeMn<sub>4</sub>-RP et OMS on ne retrouve pas l'intensité du signal IR initial malgré des durées d'exposition au flux réactif de plusieurs heures (c.f. Figure IV-20).

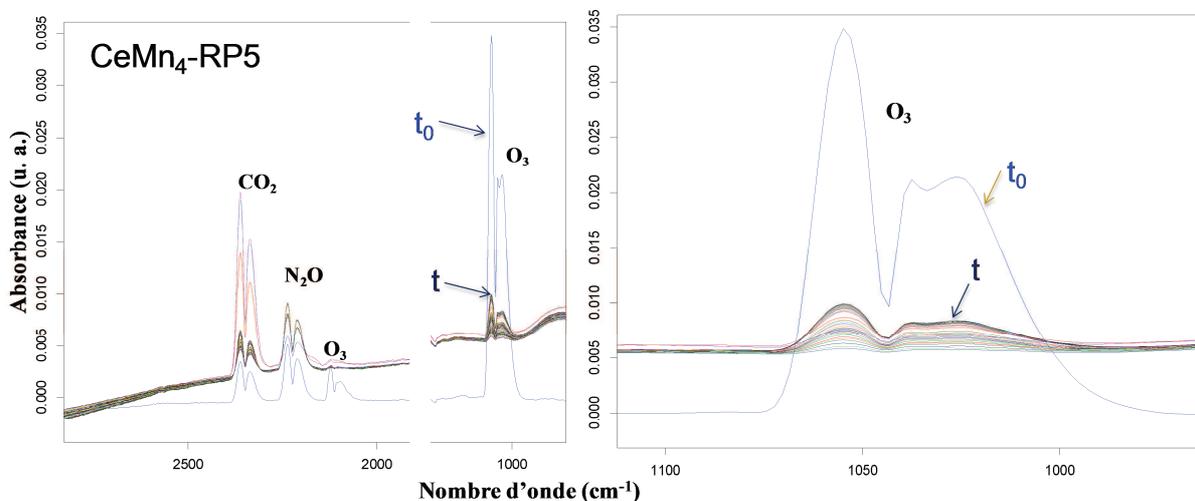


Figure IV-20: Evolution du signal IR au cours de l'exposition au flux  $\text{O}_3/\text{air}$  du catalyseur CeMn<sub>4</sub>-RP.

Ceci suggère fortement que l'ozone est décomposé à la surface de ces deux catalyseurs. A partir de la différence de l'intégration des bandes caractéristiques de  $\text{O}_3$  dans la gamme 960-1080  $\text{cm}^{-1}$  on en déduit la concentration en ppm d' $\text{O}_3$  ayant réagi à  $-40^\circ\text{C}$ . Le Tableau IV-5 donne les valeurs de la vitesse de décomposition d' $\text{O}_3$  sur les 2 catalyseurs à comparer à la celle donnée sur  $\text{MnO}_2$  par T.Oyama et al.<sup>[42]</sup>.

## Chapitre IV

Les valeurs obtenues sont plus petites d'un ordre de grandeur que celle obtenue par S. T. Oyama et al. mais la température est ici de  $-40^{\circ}\text{C}$ , à comparer à  $70^{\circ}\text{C}$  pour leur étude.

Il est à noter par ailleurs que  $n_{\text{O}_3-0}$  la quantité d'ozone totale vue par le catalyseur varie entre 12 et 54 mmoles par gramme de catalyseur. La quantité molaire de  $\text{O}_2$  désorbé à sub-ambient  $n_{\text{O}_2}^*$  varie d'un facteur 4 entre  $\text{CeO}_y$  et  $\text{CeMn}_4\text{O}_y\text{-RP5}$  (44 à comparer à  $178 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ).

De retour à température ambiante le réacteur est chauffé sous He de TA à  $800^{\circ}\text{C}$  à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . On détecte différents pics  $m/z = 32$  à basse température sans qu'aucun signal à  $m/z = 48$  relatif à l'ozone ne soit visible.

**Tableau IV-5: Caractéristiques des catalyseurs OMS et  $\text{CeMn}_4\text{-RP}$  pour la destruction de l'ozone.**

Echantillons	Température /K	$r_{\text{O}_3}$ / $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$	Référence
$\text{CeMn}_4\text{-RP5}$	233	$2,6 \times 10^{-8}$	notre étude
OMS	233	$3,6 \times 10^{-8}$	notre étude
$\text{MnO}_2$	343	$2,6 \times 10^{-7}$	Oyama [42]

**Tableau IV-6: Conditions expérimentales de la désorption de  $\text{O}_2$**

	sans $\text{O}_3$	avec $\text{O}_3$
Nature du flux	He	He
Débit / $\text{mL.min}^{-1}$	10	80
Masse du catalyseur/g	0,1	0,3
$T_{\text{finale}} /^{\circ}\text{C}$	1100	800
Vitesse de chauffe / $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	10	10
Lieu de l'expérience	Lille	Gand

**Tableau IV-7: Température des pics détectés sur les thermogrammes- $\text{O}_2$  et - $\text{O}_3$ .**

	Température / $^{\circ}\text{C}$		
$\text{CeO}_y\text{-O}_3$	106-190	431	
$\text{CeO}_y\text{-O}_2$	non	495	
$\text{CeMn}_{0,25}\text{O}_y\text{-O}_3$	106-172-222		
$\text{CeMn}_{0,25}\text{O}_y\text{-O}_2$	275	530	605
$\text{CeMn}_2\text{O}_y\text{-O}_3$	106-177	530	650 730
$\text{CeMn}_2\text{O}_y\text{-O}_2$	non	538	668 755
$\text{CeMnO}_y\text{-O}_3$	215-367	513	727
$\text{CeMnO}_y\text{-O}_2$	non	613	900
$\text{CeMn}_4\text{-RP5-O}_3$	133-260	508	629 704
$\text{CeMn}_4\text{-RP5-O}_2$	256	608	723 848
$\text{CeMn-RP5-O}_3$	111-250	471	591
$\text{CeMn-RP5-O}_2$	274	608	729 812
<b>OMS-O3</b>	75-133-233-271-340-377-430	480	660
<b>OMS-O2</b>	281-426-549	674	863

## Chapitre IV

Afin de mieux appréhender le comportement des catalyseurs vis-à-vis de la décomposition de l’ozone les thermogrammes (avec ozone; échantillon-O<sub>3</sub>, Gand) ont été comparés à ceux relatifs au départ d’oxygène (sans ozone; échantillon-O<sub>2</sub>, Lille). Bien que les rampes de montée en températures dans les deux expériences soient les mêmes, 10°C/min, les masses et flux sont ici multipliés par 3 et 8 pour les expériences menées à Gand (c.f. Tableau IV-6). La comparaison directe des tracés montrent que les pics de thermodésorption d’O<sub>2</sub> sont systématiquement déplacés vers de plus basses températures en accord avec le débit d’He important. Les Figure IV-21 et Figure IV-22 présentent les profils comparatifs de désorption d’oxygène sous He avec/sans pré-adsorption de O<sub>3</sub> (CeMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-O<sub>2</sub>/ CeMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-O<sub>3</sub>) et le Tableau IV-7 récapitule les températures des pics observés.

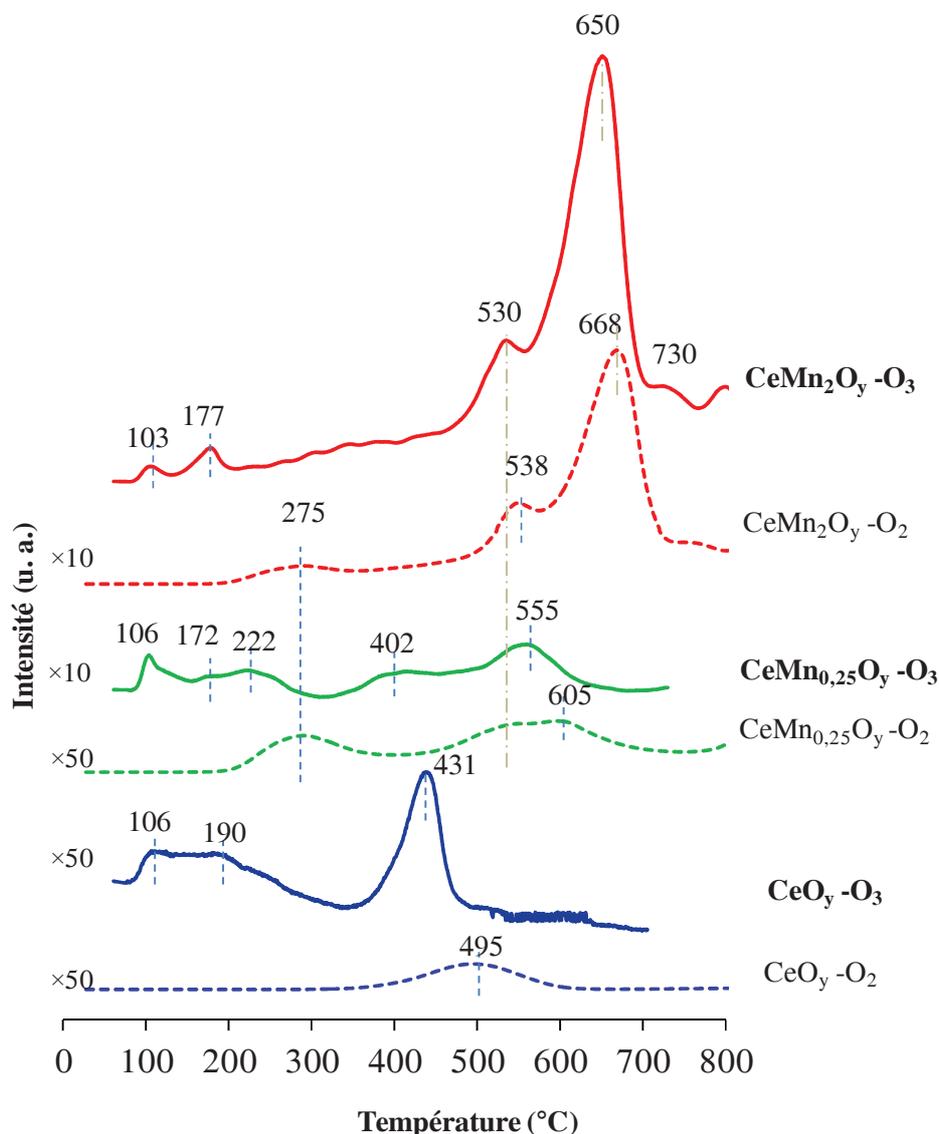


Figure IV-21: Profils de désorption d'oxygène avec ou sans exposition à O<sub>3</sub> des catalyseurs CeMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> et CeO<sub>y</sub>.

Pour l'échantillon CeO<sub>y</sub>-O<sub>2</sub> (Figure IV-21) on n'observe pas de pics à des températures inférieures à 300°C alors que l'on détecte un signal très large m/z =32 dans la gamme 100-

350°C sur  $\text{CeO}_y\text{-O}_3$ . Le profil pour  $\theta > 300^\circ\text{C}$  donne un seul pic à 431°C translaté de 64°C à plus basse température par rapport à celui observé sur le catalyseur  $\text{CeO}_y\text{-O}_3$  (495°C).

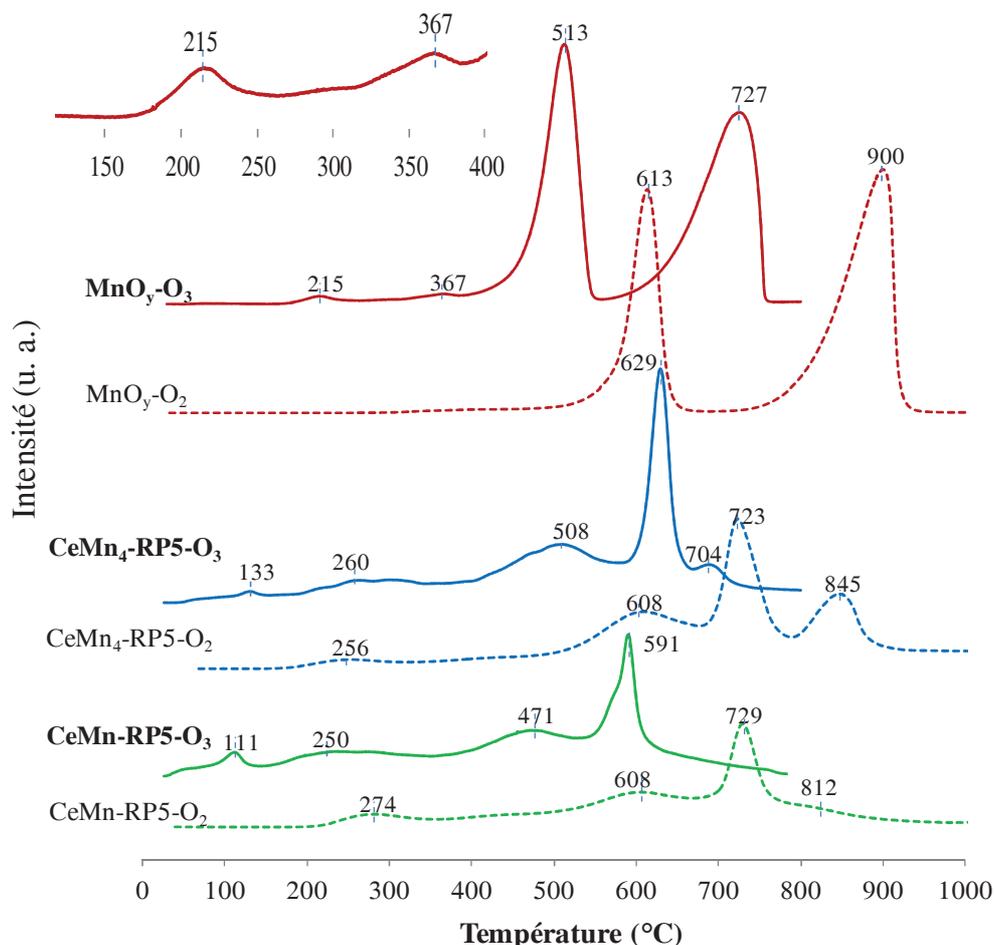


Figure IV-22: Profils de désorption d'oxygène avec/sans adsorption d'ozone des solides  $\text{CeMn}_x\text{-RP}$  et  $\text{MnO}_y$

Comme mentionné précédemment l'observation des pics  $m/z = 32$  à 538, 668 et 755°C pour  $\text{CeMn}_2\text{O}_y\text{-O}_2$  suggère la décomposition du réseau oxygène des entités  $\text{MnO}_x$ . On retrouve les mêmes pics légèrement décalés en température à 530°C, 650°C et 730°C sur l'échantillon  $\text{CeMn}_2\text{O}_y\text{-O}_3$ . De plus on détecte deux nouveaux pics  $m/z = 32$  à basse température, à 103 et 177°C et une augmentation du signal dans la zone 200-400°C (Figure IV-21). Il est à signaler que des résultats similaires ont été observés par l'équipe de T. Oyama<sup>[43]</sup> sur un échantillon  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les auteurs en accord avec le schéma de décomposition d' $\text{O}_3$  sur oxydes de manganèse attribuent le premier pic de départ d' $\text{O}_2$  à des entités peroxydes et suggèrent une recombinaison de l'oxygène atomique adsorbé pour le deuxième.

Par comparaison avec la thermodésorption relative à  $\text{CeMn}_{0,25}\text{O}_y\text{-O}_2$  on observe des changements significatifs de profil avec préexposition à l'ozone. Les pics positionnés à 402 et 555°C attribués à la décomposition du réseau oxygène de  $\text{MnO}_x$  apparaissent à des

## Chapitre IV

températures nettement plus basses que sans ozone. Le pic à 222°C pourrait être comparé au pic à basse température précédemment observé sans O<sub>3</sub>. On note de plus l'apparition de 2 nouveaux pics à 106 et 172°C soit à des températures similaires de celles de l'échantillon précédent.

Le thermogramme relatif à MnO<sub>y</sub>-O<sub>3</sub> diffère de celui de MnO<sub>y</sub>-O<sub>2</sub> par l'apparition de 2 nouveaux pics à 215 et 367°C (Figure IV-22). Les 2 tracés CeMn<sub>x</sub>-RP5-O<sub>3</sub> montrent un seul pic à basse température positionné à 111°C (CeMn-RP5-O<sub>3</sub>) et 133°C (CeMn<sub>4</sub>-RP5-O<sub>3</sub>) ainsi qu'une augmentation du signal de désorption dans la zone 150-350°C.

Afin de mieux comprendre la façon dont l'ozone perturbe le thermogramme de désorption de l'oxygène à basses températures nous avons réalisé les 2 expériences de thermodésorption de O<sub>2</sub> sous He avec et sans pré-adsorption de O<sub>3</sub> sur le même bâtit à Gand en utilisant CeMn<sub>4</sub>-RP5 comme catalyseur. Les tracés obtenus sont donnés dans la Figure IV-23. On note que les trois pics principaux de thermodésorption HT gardent la même position et la même allure. Par contre, un nouveau pic à BT apparaît à 133°C et le signal m/z=32 apparaît plus intense dans la zone 150-350°C. La différence de surface entre les 2 tracés permet d'estimer la quantité d'O<sub>2</sub> provenant de la dissociation de l'ozone.

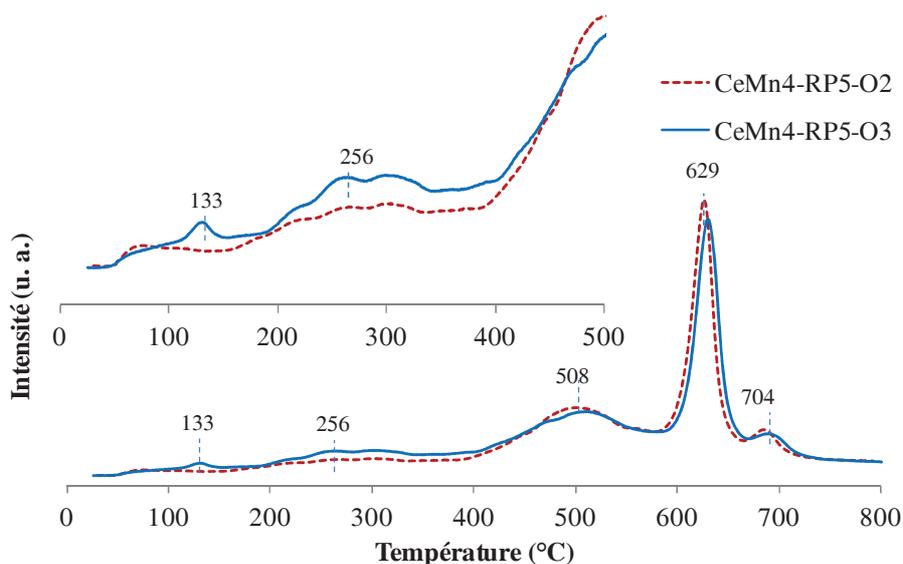


Figure IV-23: Profils de désorption d'oxygène avec/non pré-adsorption de O<sub>3</sub> sur CeMn<sub>4</sub>-RP5 (Gand)

La Figure IV-24 représente le tracé m/z=32 relatif aux thermogrammes de OMS-O<sub>2</sub> et OMS-O<sub>3</sub> réalisés à Lille et à Gand. On observe l'apparition de nombreux pics sur OMS-O<sub>3</sub> qui se recouvrent résultant de la décomposition d'O<sub>3</sub> dans la zone BT.

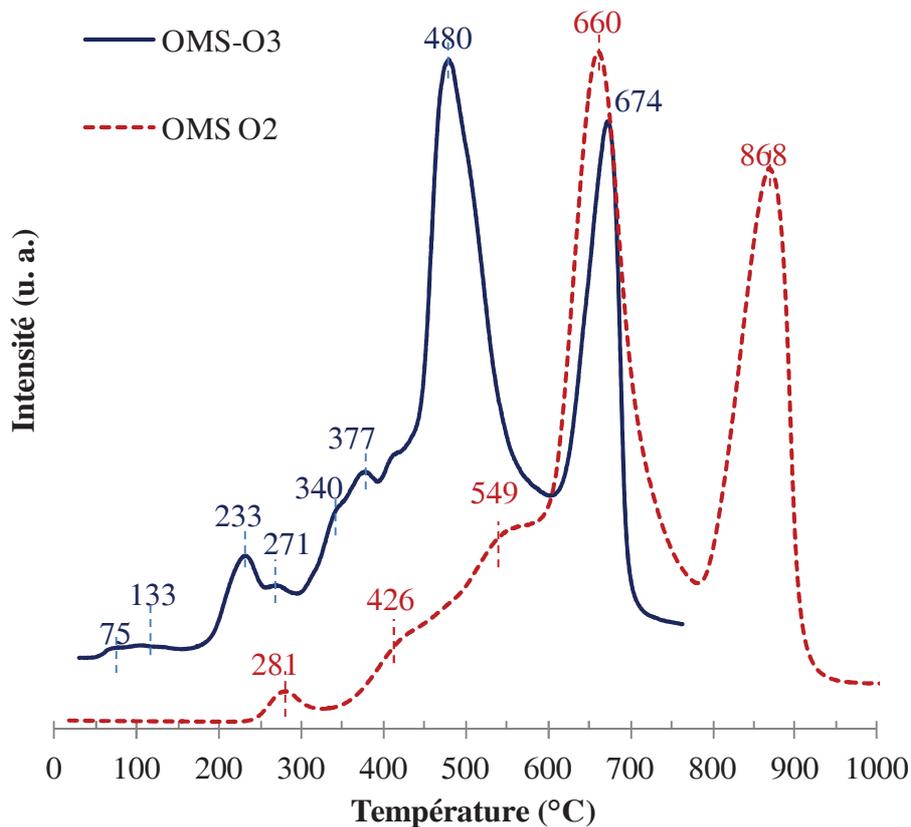


Figure IV-24: Profils de désorption d'oxygène obtenus sur OMS-O<sub>2</sub> (Lille) et OMS-O<sub>3</sub> Gand)

### Quantification

La quantification se fait à partir de la comparaison des profils de thermodésorption d'O<sub>2</sub> réalisés à Lille (sans O<sub>3</sub>) et Gand (avec O<sub>3</sub>) (voir annexe 2). La difficulté réside dans le fait que contrairement à l'étude de T. Oyama nous détectons sur les échantillons Ce-Mn une désorption d'oxygène à basse température résultant de la décomposition d'espèces de type O<sub>2</sub><sup>2-</sup> sur les échantillons après DTP-O<sub>2</sub> (sans O<sub>2</sub>). Nos résultats montrent clairement l'apparition de pics à BT et des modifications dans la distribution des oxygènes actifs dans la gamme de température 200-400°C après exposition au préalable à l'ozone. L'intégration des pics basses températures de décomposition/désorption en retirant la contribution BT de O<sub>2</sub> issu des thermogrammes (sans O<sub>3</sub>) conduit à la quantité d'oxygène n<sub>O<sub>2</sub></sub> /μmol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> (voir Tableau IV-4) issue de la décomposition de O<sub>3</sub> qui permet d'obtenir la densité de sites actifs en considérant qu'une molécule d'ozone donne un oxygène actif : O<sub>3</sub> → O<sub>2</sub> + O et que celui-ci vient se fixer sur un ion métallique. On peut maintenant classer les catalyseurs par leur aptitude à décomposer l'ozone à partir des quantités de n<sub>O<sub>2</sub></sub> (μmol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>): CeO<sub>2</sub> ≈ MnO<sub>y</sub> (27) < CeMn<sub>0,25</sub>O<sub>y</sub> (50) < OMS (62) < CeMn-RP5 (72) ≈ CeMn<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (78) < CeMn<sub>4</sub>-RP5 (110). Il est étonnant que la quantité relative à l'échantillon OMS soit si faible; il est possible que la valeur obtenue soit entachée d'une erreur importante. Dans la dernière colonne sont rassemblées les

quantités  $\text{nO}_2$  d'oxygène totales détectées à BT ( $T < 400^\circ\text{C}$ ). Cette valeur augmente pour les oxydes binaires avec la teneur en manganèse.

### IV.3 Oxydation catalytique du TCE

La combustion catalytique est favorisée lorsque la concentration du COV est modérée ( $\approx 1000\text{ppm}$ ). Le catalyseur recherché doit présenter une activité importante et une haute sélectivité en produits désirés tels que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HCl}$ , supprimant la formation de sous-produits polychlorés pouvant être encore plus toxiques que le COV de départ. Jusqu'à ce jour de nombreux catalyseurs ont été étudiés pour la destruction des COVs. Ces catalyseurs sont classés en trois catégories: les métaux nobles<sup>[44,45]</sup>, les catalyseurs acides<sup>[46]</sup> et les catalyseurs à base de métaux de transition<sup>[47,48]</sup>. Les catalyseurs à base de métaux nobles, essentiellement Pd et Pt, ont été utilisés de manière intensive pour l'oxydation d'effluents gazeux industriels contaminés par des COVs chlorés du fait de leur haute activité intrinsèque et de leur bonne sélectivité en  $\text{CO}_2$ <sup>[49, 50, 51]</sup>. Cependant ces catalyseurs sont plus ou moins désactivés par le chlore selon sa dispersion et la nature du support. Les solides acides comme la zéolithe (H-ZMS-5, H-Y, H-MOR, BETA...) et les matériaux à base d'alumine ont été proposés pour catalyser l'oxydation des COVs chlorés<sup>[52,53]</sup>. Cependant leurs activités sont faibles et doivent être modifiées par l'apport d'un métal noble pour obtenir des performances accrues. Si l'acidité de Brønsted dans les H-zéolithes joue un rôle clef dans la détermination de leur activité comme il a été suggéré un dépôt de coke néanmoins observé sur les sites acides conduit à la désactivation du catalyseur. Au contraire les oxydes de métaux de transition présentent des activités plus importantes et des stabilités accrues résultant d'une meilleure résistance à la désactivation. Cependant ces oxydes présentent généralement des activités relativement faibles et la recherche d'une amélioration de ce paramètre est l'une des principales questions à résoudre.

$\text{CeO}_2$  et les matériaux à base de  $\text{CeO}_2$  ont récemment reçus un regain d'intérêt comme catalyseurs d'oxydation efficaces du fait que  $\text{CeO}_2$  présente la propriété de combiner des propriétés redox uniques et une capacité à stocker l'oxygène importante comme mentionné dans le chapitre bibliographique<sup>[1,2]</sup>.  $\text{CeO}_2$  est très actif pour l'oxydation de COVs chlorés. La cérine se désactive par l'adsorption de  $\text{HCl}$  et de  $\text{Cl}_2$  produits à partir de la décomposition des COVs à sa surface<sup>[54]</sup>. D'un autre côté les oxydes de manganèse ont été utilisés abondamment non seulement comme catalyseurs de COVs mais aussi comme catalyseurs de COVs chlorés ces deux dernières décades<sup>[55]</sup>. Il a été montré à titre d'exemple que pour l'oxydation catalytique du chlorobenzène la dispersion de  $\text{MnO}_x$  sur  $\text{TiO}_2$  améliore la performance des catalyseurs par comparaison avec les supports  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ <sup>[56]</sup>. Les oxydes  $\text{MnO}_x$  supportés

## Chapitre IV

---

sur HZSM-5 montrent aussi de fortes activités pour l'abattement du dichlorométhane et du trichloroéthylène <sup>[57]</sup>. Cependant peu d'études ont été menées sur les catalyseurs oxydes mixtes  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  bien qu'il ait été prouvé que ce type de solides présentent des activités importantes pour l'oxydation de nombreux polluants <sup>[58,59]</sup>. Récemment il a été rapporté par Wang et al. <sup>[60]</sup> que les oxydes mixtes de cérium et de manganèse avaient des activités importantes pour l'oxydation catalytique du chlorobenzène à basse température. Il a été montré que l'ajout de manganèse permet de nettoyer la surface des sites actifs des espèces chlorées. Il en résulte un catalyseur plus actif et plus stable que la cérine pure. Cependant ces oxydes mixtes  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_y$  préparés par la méthode sol-gel ont des surfaces trop faibles.

Il a été montré par ailleurs que la cérine sous forme de microsphères à structure mésoporeuse atypique conduit à une meilleure activité que celle de la cérine conventionnelle pour la combustion du TCE <sup>[61]</sup>. Très récemment H.F. Li et al. ont étudié le dopage de telles microsphères à forme de fleurs par du manganèse <sup>[6]</sup>. Ces catalyseurs synthétisés par voie hydrothermale ont des activités nettement plus importantes que la cérine mésoporeuse seule pour la destruction du TCE sous air sec. La meilleure activité a été obtenue pour un rapport  $\text{Mn}/(\text{Ce} + \text{Mn})$  de 0,21. L'amélioration des performances résulte d'une surface spécifique importante ( $181\text{m}^2/\text{g}$ ), d'une très bonne mobilité des oxygènes, d'une surface riche en oxygènes actifs et d'une structure poreuse unique. De plus la présence de Mn, assistant de façon efficace le départ des espèces chlorées susceptibles d'empoisonner les sites actifs de  $\text{CeO}_2$ , rend compte de la forte stabilité des catalyseurs.

### Effet de la vapeur d'eau

La majorité des procédés industriels produisent des effluents gazeux contenant de la vapeur d'eau. Bien que l'eau soit un inhibiteur pour l'oxydation catalytique des COVs, dans différents cas, la vapeur d'eau peut être bénéfique. A titre d'exemple, pour l'oxydation du chlorobenzène sur les catalyseurs  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}_x\text{-WO}_x/\text{TiO}_2$  et  $\text{VO}_x\text{-MoO}_x/\text{TiO}_2$ , il a été montré que l'eau peut jouer un rôle positif dans le retrait des ions  $\text{Cl}^-$  de la surface du catalyseur. L'eau peut aussi réagir avec le chlore pour produire du HCl suivant la réaction de Deacon <sup>[62]</sup> et changer la sélectivité  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$ .

D'autre part l'eau peut jouer un rôle d'agent d'hydrolysant et de source d'hydrogène conduisant à la diminution des sous-produits. L'oxydation du TCE sur des catalyseurs à base de Cr et Cu supportés sur H-ZSM-5 ( $\text{Si}/\text{Al}=240$ ) modifiée avec du tétrachlorure de silicium a été étudié <sup>[63]</sup>. Pour cette réaction une augmentation du rendement en  $\text{CO}_2$  a été expliquée par l'effet inhibiteur des réactions de transfert de chlore provoqué par l'eau. Il a été montré par ailleurs que des catalyseurs hydrophobes présentent une stabilité hydrothermale très

## Chapitre IV

importante [64]. Il est reconnu que le rôle de l'eau dans les réactions d'oxydation est un phénomène complexe [65, 63,64] et tout particulièrement à basse température.

L'objectif de cette partie est l'évaluation rapide des performances de certains de nos catalyseurs Ce-Mn pour l'oxydation catalytique du TCE. A titre de comparaison les paramètres expérimentaux significatifs sont donnés dans le Tableau IV-8 pour les deux procédés de destruction du TCE. Les conditions expérimentales diffèrent essentiellement par les valeurs de vitesses volumiques horaires. Les temps de contact sont donc multipliés par 2 voire 4 par utilisation en catalyse d'oxydation.

Nous avons dans un premier temps testé les catalyseurs  $CeMn_xO_y$  pour l'abattement de TCE sous air sec. Dans un deuxième temps les performances des solides  $CeMn_x-RP5$  ( $x: 1; 0,4$ ) ont été évaluées pour la destruction du TCE sous air humide (0,1%  $H_2O$ ).

**Tableau IV-8: Tableau récapitulatif des conditions de tests d'oxydation catalytique et CPP**

	Oxydation catalytique	Catalyse post-plasma
Débit /L.h <sup>-1</sup>	12	120
Concentration du TCE /ppm	1000	400-600
VVH /h <sup>-1</sup>	15000	30000-70000
Pré-calcination	350	300

### IV.3.1 Oxydation catalytique du TCE sous air sec sur $CeMn_xO_y$

La Figure IV-25 montre les courbes de conversion du TCE en fonction de la température sur les catalyseurs  $CeMn_xO_y$  présentant des rapports atomiques Mn/Ce différents. Le Tableau IV-9 donne l'énergie d'activation ( $E_a$ ) et les valeurs de la température correspondant à la conversion de 50% ( $T_{50}$ ) et de 90% ( $T_{90}$ ) du TCE. L'échantillon  $CeO_y$  donne un  $T_{50}$  de 425°C alors que l'oxyde de manganèse  $MnO_y$  conduit à un  $T_{50}$  de 351°C. Le dopage de la cérine avec les cations manganèse améliore sensiblement l'activité pour conduire à un  $T_{50}$  de 308°C pour le rapport Mn/Ce de 0,25 et 0,4.

Lorsque la teneur en Mn augmente à nouveau l'activité catalytique diminue. La comparaison des valeurs de  $T_{90}$  montre que l'échantillon  $CeMn_{0,4}O_y$  ( $T_{90} = 371^\circ C$ ) est plus actif que le solide  $CeMn_{0,25}O_y$  ( $T_{90} = 371^\circ C$ ). De plus on observe un comportement de double sigmoïde sur les tracés conversion-température. De ce fait  $CeMn_2O_y$  est le catalyseur le plus actif à basse température. L'énergie d'activation est obtenue à partir de l'équation Arrhenius en se plaçant en régime chimique ( $\eta_{TCE} < 10\%$ ).

## Chapitre IV

La classification des catalyseurs à partir de  $E_a$  est la suivante:  $CeO_y < CeMn_{0,02}O_y < MnO_y < CeMn_{0,4}O_y < CeMn_{0,25}O_y < CeMn_2O_y$ . L'énergie d'activation de  $CeMn_2O_y$  est de  $27,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  en accord avec des entités oxygénées réactives plus importantes à la surface du catalyseur et une meilleure réductibilité. Celle-ci est nettement inférieure à celle de  $53,1 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  obtenue par K. Everaert et al.<sup>[66]</sup> sur  $V_2O_5$ - $TiO_2$  supporté sur fibre métallique pour la même réaction. Par contre une augmentation de température conduit à une activité plus faible en relation avec une possible restructuration du catalyseur, voir un empoisonnement partiel des sites catalytiques.

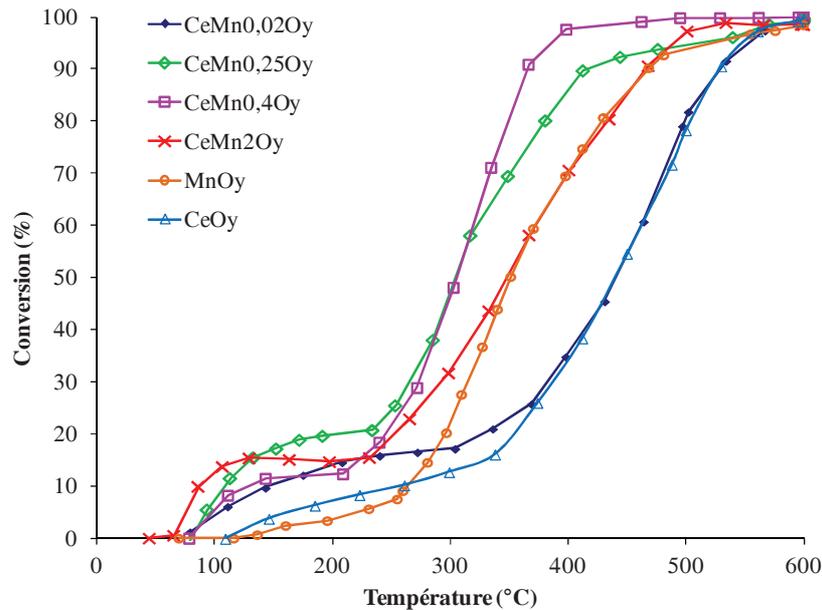


Figure IV-25: Courbes de conversion du TCE des catalyseurs  $CeMn_xO_y$

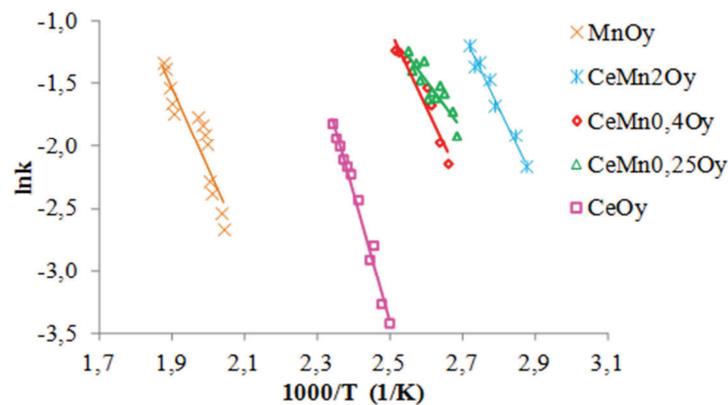


Figure IV-26: Tracés de  $\ln k$  en fonction de  $1/T$

Tableau IV-9: Energie d'activation,  $T_{50}$  et  $T_{90}$  obtenus sur les échantillons  $CeMn_xO_y$

	$E_a$ $\text{kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$T_{50}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{90}$ $^{\circ}\text{C}$
$CeO_y$	83,4	425	541
$CeMn_{0,02}O_y$	58,3	418	529
$CeMn_{0,25}O_y$	45,4	308	429
$CeMn_{0,4}O_y$	53,6	308	371

$CeMn_2O_y$	27,8	354	468
$MnO_y$	54,3	351	469

Les rendements en  $CO_2$  sont donnés dans la Figure IV-27. Il apparaît que le dopage de  $CeO_2$  par le manganèse promeut le rendement en  $CO_2$ .

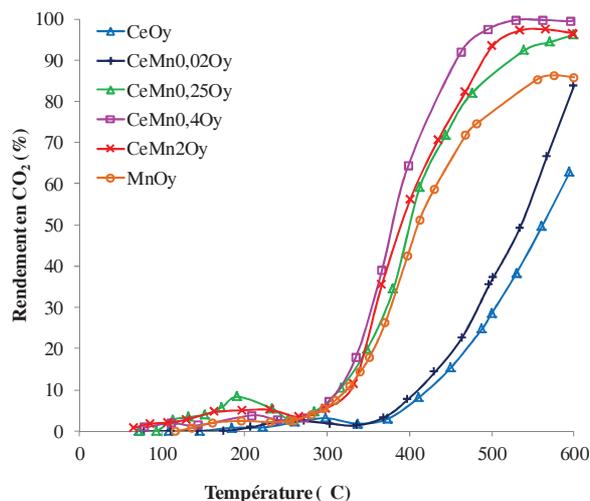


Figure IV-27: Rendements en  $CO_2$  sur les catalyseurs  $CeMn_xO_y$

### Sous-produits

L'oxydation totale de TCE sur les catalyseurs donne, outre  $CO_2$  et  $H_2O$ , plusieurs composés chlorés:  $HCl$ ,  $Cl_2$ , du tétrachloroéthylène (PCE: perchloroéthylène). On observe du tétrachlorométhane  $CCl_4$  et du chloroforme ( $HCCL_3$ ) à l'état de traces. Ces composés ont été mis en évidence par CG (temps de rétention: Tr) et SM (fragmentation ionique).  $CO$  est détecté en très faibles quantités (Tableau IV-10). Ces différents composés polychlorés ont été observés par ailleurs par J.R. González-Velasco et al. [62] sur des catalyseurs Pd, Pt/ $Al_2O_3$  et par B. Miranda et al. [67] sur le catalyseur Ru/ $Al_2O_3$ .

Tableau IV-10: Composés détectés par GC et par MS

Composés	$CHCl_3$	$CCl_4$	TCE	PCE	Inconnu*	Inconnu**
Tr (min)	--	3,9	4,7	7,7	9,3	11,8
Fragmentation (m/z)	83, 85	117, 119	130, 132	164, 166	--	--
Facteur de réponse [68]	--	0,19	0,3	0,28	--	--

\*détecté pour  $CeMn_2O_y$  et  $CeMn_{0,4}O_y$ , \*\* détecté uniquement pour  $CeMn_2O_y$

Les bilans carbone sont proches de 100%, exception faite, pour l'échantillon  $CeMn_{0,25}O_y$  (c.f. Figure IV-28). Les défauts de carbone à basse température pourraient s'expliquer par la rétention du TCE à la surface du catalyseur. La distribution des sous-produits montre que le PCE apparaît comme l'espèce majoritaire dans la gamme de température intermédiaire 250-

## Chapitre IV

500°C. On note par ailleurs que la détection du PCE corréle avec la brusque augmentation de conversion du TCE.

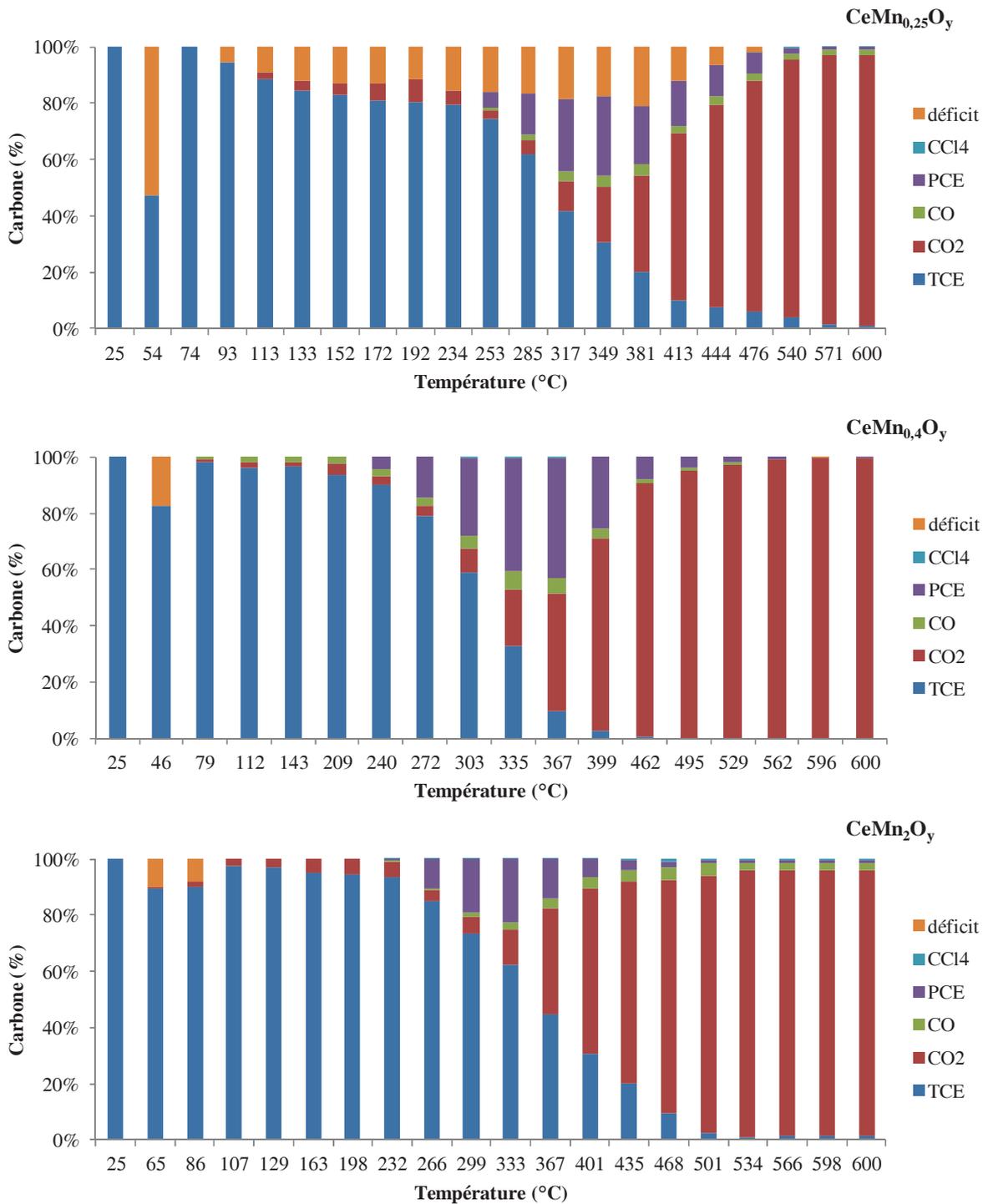


Figure IV-28: Bilan carbone obtenus sur les catalyseurs  $\text{CeMn}_x\text{O}_y$

La Figure IV-29 représente l'évolution des signaux  $m/z=36$  et  $70$  respectivement attribuables à HCl et  $\text{Cl}_2$  au cours de la montée en température. On note l'absence de production de  $\text{Cl}_2$  et HCl à basse température. L'apparition d'HCl vers 270°C comparé à celle de  $\text{Cl}_2$  à 300°C

## Chapitre IV

laisse supposer que HCl est le produit primaire de la réaction. Par conséquent  $\text{Cl}_2$  se formerait par la réaction de Deacon selon:  $2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

On remarque que la quantité de dichlore augmente sur la cérique malgré une température importante, ceci pouvant s'expliquer par l'aptitude de celle-ci à promouvoir la formation de  $\text{Cl}_2$  [69].

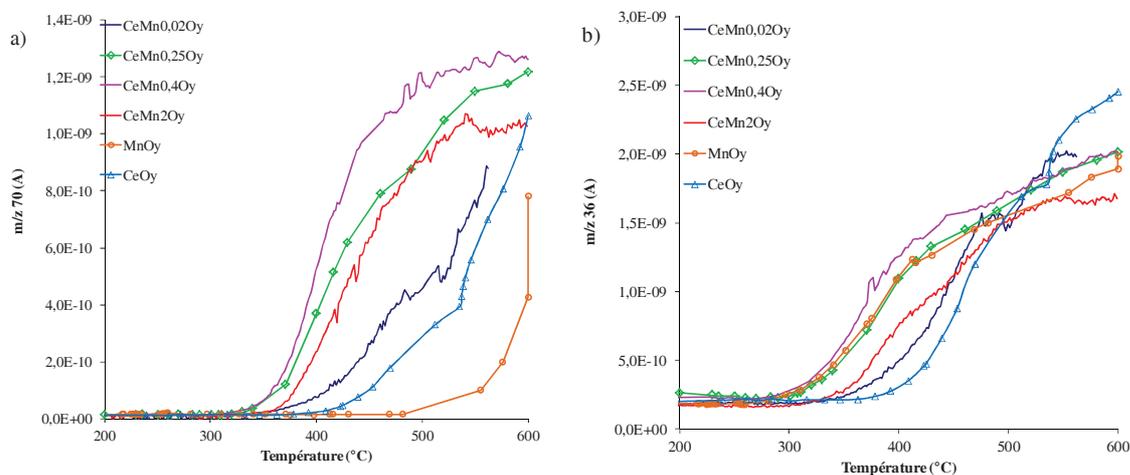


Figure IV-29 (a) Evolution du signal  $m/z=70$  ( $\text{Cl}_2$ ) et (b) du signal  $m/z=36$  (HCl) sur les catalyseurs  $\text{CeMn}_x\text{O}_y$  en fonction de la température.

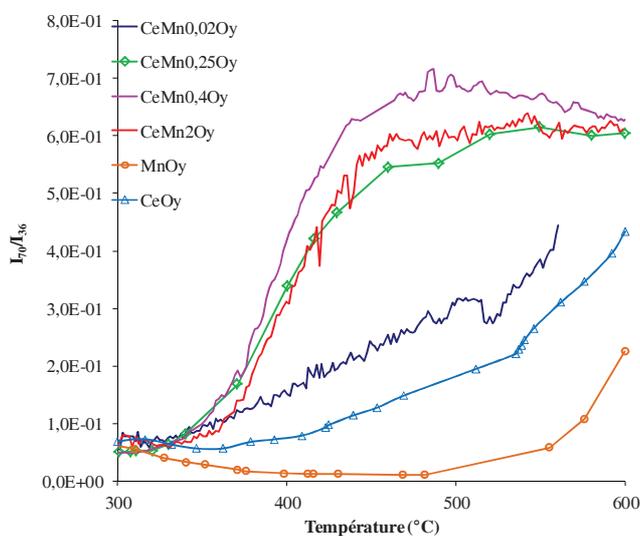


Figure IV-30: Evolution du rapport  $I_{70}/I_{36}$  en fonction de la température

La Figure IV-30 montre l'évolution du rapport  $I_{70}/I_{36}$  pour les différents catalyseurs en fonction du temps. On observe que ce rapport est très faible dans le cas de l'échantillon  $\text{MnO}_y$ . Cela pourrait signifier que l'oxyde de manganèse puisse se chlorer au cours de la réaction probablement en  $\text{MnCl}_2$ . Par contre la cérique seule semble moins sujette à

l'empoisonnement par  $\text{Cl}_2$  du fait de son aptitude à promouvoir la formation de  $\text{Cl}_2$  [69]. Si on considère que l'empoisonnement du catalyseur provient de la formation de  $\text{Cl}_2$ , le catalyseur le plus stable devrait être celui qui a le rapport  $I_{70}/I_{36}$  le plus important. Dans notre cas il apparaît clairement que le catalyseur présentant le rapport Mn/Ce de 0,4 est aussi le plus actif pour la réaction. Notre étude conduit à des conclusions similaires à celles énoncées par H. Li et al. [6]. Ces auteurs ont montré que le dopage de microsphères de cérine par le manganèse conduit à un optimum de composition Mn/Ce de valeur 0,27. Ils concluent que le retrait d'entités chlorées sur les sites actifs de la cérine en présence de manganèse est la principale raison de la stabilité remarquable de leur catalyseur sous flux réactif.

### IV.3.2 Oxydation catalytique du TCE sous air humide sur $\text{CeMn}_x\text{-RP5}$

La Figure IV-31 montre les courbes de conversion du TCE (1000ppm/air humide;  $\text{H}_2\text{O}$ : 0,1%) sur les catalyseurs  $\text{CeMn}_{0,4}\text{-RP5}$  et  $\text{CeMn-RP5}$  en fonction de la température. Les valeurs de  $T_{50}$  et  $T_{90}$  sont consignées dans le Tableau IV-1117.

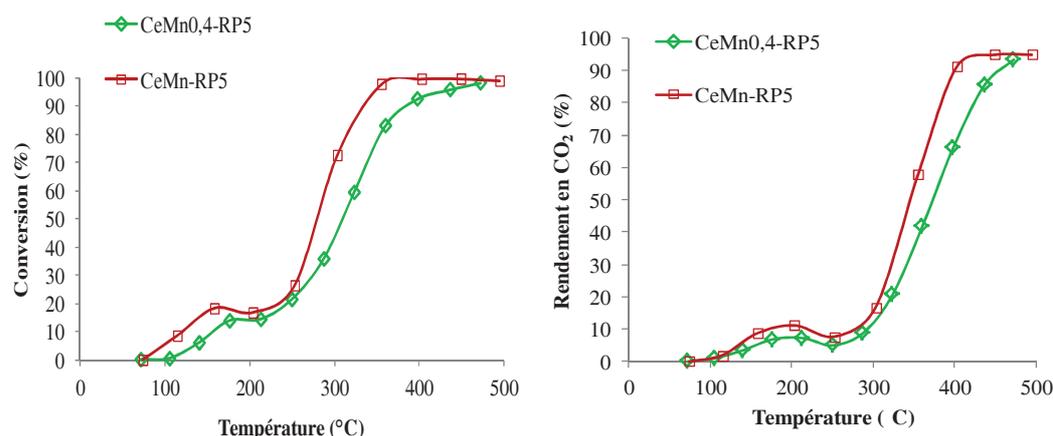


Figure IV-31: (a) Conversion du TCE/air humide et (b) rendement en  $\text{CO}_2$  sur les échantillons  $\text{CeMn}_{0,4}\text{-RP5}$  et  $\text{CeMn-RP5}$

A nouveau on observe une double sigmoïde. Le catalyseur  $\text{CeMn-RP5}$  est le plus actif de tous les solides étudiés que ce soit avec ou sans ajout d' $\text{H}_2\text{O}$ , caractérisé par un  $T_{50}$  et un  $T_{90}$  de 278 et 339°C à comparer à 309 et 388°C pour l'échantillon  $\text{CeMn}_{0,4}\text{-RP5}$ .

Tableau IV-11:  $T_{50}$  et  $T_{90}$  obtenues sur les catalyseurs  $\text{CeMn}_x\text{-RP5}$

Catalyseurs	T50	T90
$\text{CeMn}_{0,4}\text{-RP5}$	309	388
$\text{CeMn-RP5}$	278	339

## Chapitre IV

Les rendements en  $\text{CO}_2$  sont donnés dans la Figure IV-32. Le catalyseur  $\text{CeMn-RP5}$  donne un rendement en  $\text{CO}_2$  proche de 100% à 400°C. La Figure IV-32 montre le bilan carbone des différentes expériences. Les déficits en carbone à BT peuvent s'expliquer comme précédemment. La nature des sous-produits est toujours la même, le PCE apparaissant majoritaire dans une gamme de température plus resserrée: 250-450°C sur  $\text{CeMn-RP5}$ . Il est ici difficile de clarifier le rôle de l'eau du fait du peu de catalyseurs testés. On peut néanmoins affirmer que les catalyseurs de la méthode RP sont plus actifs et tout aussi sélectifs en  $\text{CO}_2$  à HT que les  $\text{CeMn}_x\text{O}_y$ .

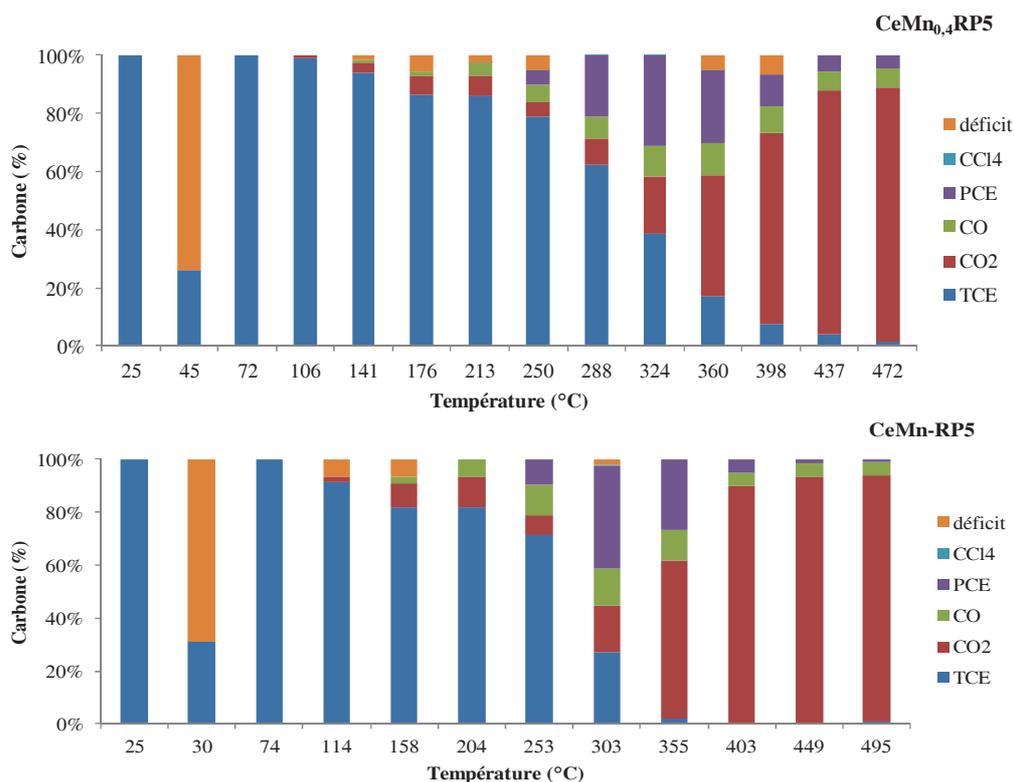


Figure IV-32: Bilan carbone pour les catalyseurs  $\text{CeMn}_{0,4}\text{-RP5}$  et  $\text{CeMn-RP5}$

La Figure IV-33 représente l'évolution des signaux  $m/z = 70$  et  $36$  en fonction de la température.

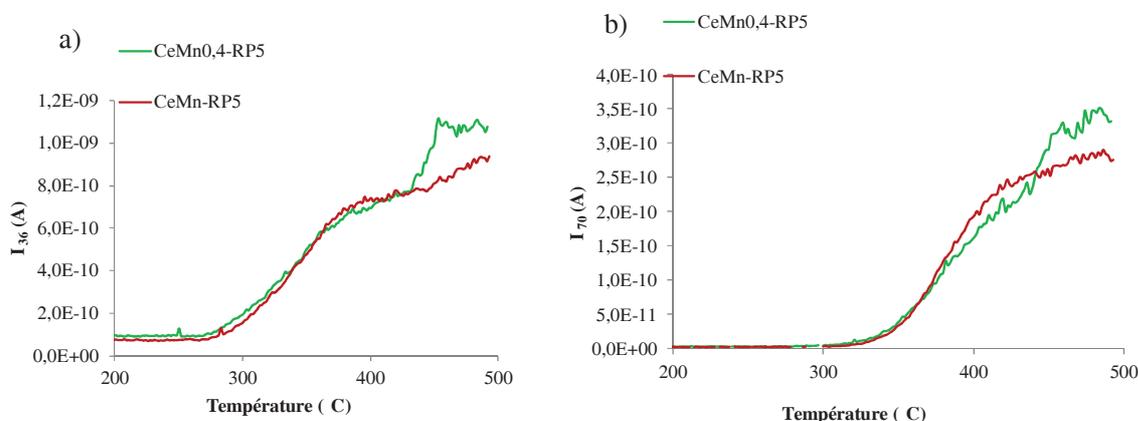


Figure IV-33a) Evolution du signal  $m/z=70$  et (b) du signal  $m/z=36$  sur les catalyseurs  $\text{CeMn}_x\text{O}_y$  en fonction de la température.

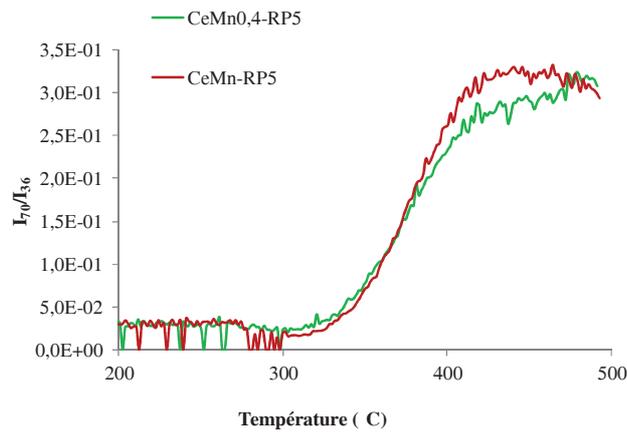


Figure IV-34: Evolution du rapport  $I_{70}/I_{36}$  en fonction de la température.

A nouveau il n'y a pas de production de  $Cl_2$  et d' $HCl$  à BT. Le rapport  $I_{70}/I_{36}$  est plus faible que ceux déterminés précédemment en accord avec l'aptitude de l'eau à donner des hydrogènes. Il est suggéré que dans ces conditions la chloration de la surface du catalyseur soit moins importante résultant en un changement de la valeur de l'optimum Mn/Ce. Le catalyseur le plus actif, de rapport Mn/Ce de 1, se caractérise par une disponibilité d'oxygènes mobiles à la surface plus importante. A partir de la distribution des sous-produits obtenus, les différentes voies possibles de dégradation du trichloroéthylène sont données dans la Figure IV-35. La première voie implique la destruction rapide du TCE pour donner les produits d'oxydation profonde ( $CO_2$ ,  $Cl_2$  et  $HCl$ ). Ce type de réaction peut se réaliser suivant un mécanisme Mars et Van Krevelen. L'oxydation directe de TCE produit une mole de  $Cl_2$  par mole de TCE converti. Le dichlore peut ensuite réagir avec la double liaison pour donner du pentachloroéthane du fait de sa forte affinité pour les molécules organiques insaturées. Cette molécule est très instable et peut subir différentes réactions. La première est une réaction d'élimination, donnant du PCE et du chlorure d'hydrogène.

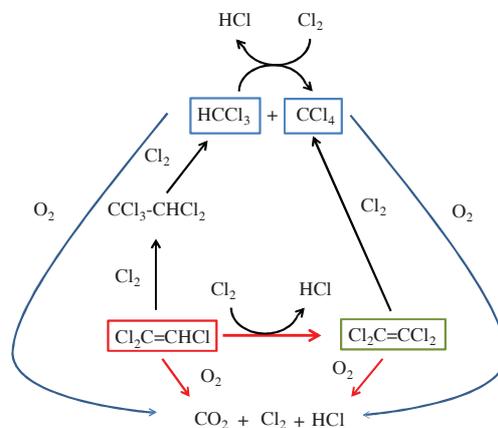


Figure IV-35: Schéma de dégradation du TCE par oxydation catalytique; les voies réactionnelles privilégiées sont données par les flèches rouges.

## Chapitre IV

L'autre possibilité est la réaction consécutive du pentachloroéthane avec plus de chlore résultant en une coupure de la liaison C-C pour donner du tétrachlorométhane et du chloroforme. Ce dernier peut réagir avec le chlore pour donner HCl et du tétrachlorométhane. Finalement, tous les sous-produits chlorés peuvent réagir avec l'oxygène pour donner les produits d'oxydation totale. L'observation de  $\text{CCl}_4$  et  $\text{HCCl}_3$  à l'état de trace montre que cette voie est très minoritaire. L'un des pics inconnus obtenus avec des surfaces très faibles à des temps de rétention beaucoup plus importants (Tableau IV-12) pourrait être attribué de ce fait au pentachloroéthane.

### IV.4 Destruction du TCE sous air humide (RH22) par PNT-CeMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

#### IV.4.1 Plasma seul

La conversion du TCE est représentée en fonction de la densité énergétique (DE) (Figure IV-36).

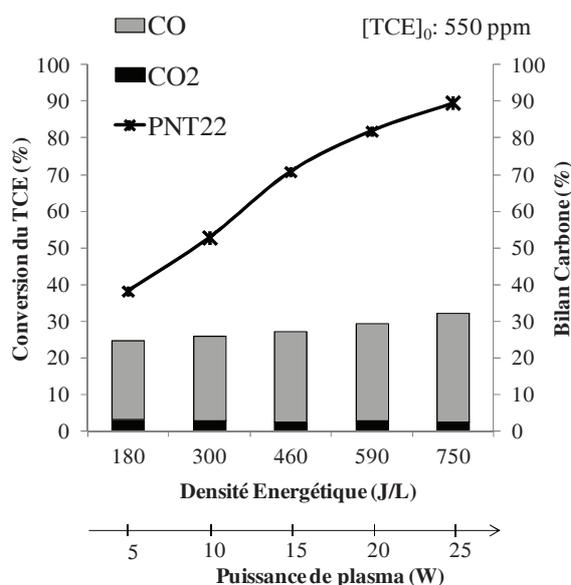


Figure IV-36 Conversion du TCE et bilan carbone en fonction de la DE par le PNT

La conversion du TCE augmente avec la DE pour atteindre une valeur de 90% à 750J/L. Le bilan carbone est très faible: 25 à 32%. La quantité de CO contribue pour environ 90% de la production en  $\text{CO}_x$ .

La Figure IV-37 représente les spectres IR-TF du flux entrant contaminé par le TCE et du flux traité par le PNT opérant à 25W. Les bandes de vibration caractéristiques de TCE à 954 et 936  $\text{cm}^{-1}$  diminuent et de nouvelles bandes apparaissent caractéristiques du chlorure de dichloroacétyle (DCAD), du phosgène (PG) et du trichloroacétaldéhyde (TCAD) à côté de celles de l'ozone. L'évolution des 3 sous-produits polychlorés est obtenue à partir des

## Chapitre IV

rapports d'intensités  $I_x/\Sigma I_x$  ( $I_x = I_{63} + I_{82} + I_{83}$ ) ( $x = 63$  (PG); 83 (DCAC); 84 (TCAD)) dans le Tableau IV-13.

Tableau IV-13: Pourcentage du rapport  $I_x/\Sigma I_x$  en fonction de la densité énergétique

DE	Conversion	$I_{83}/\Sigma I_x$	$I_{82}/\Sigma I_x$	$I_{63}/\Sigma I_x$
$/J.L^{-1}$	%	%	%	%
180	38	1,1	9,2	89,7
300	53	2,1	6,7	91,2
460	71	2,9	4,7	92,4
600	82	2,7	3,7	93,6
750	89	3,1	2,4	94,5

$$\Sigma I_x = I_{63} + I_{82} + I_{83}$$

Les distributions relatives sont assez semblables quelle que soit la valeur de la DE. On note toutefois une légère diminution de la proportion relative du TCAD alliée à une augmentation progressive de DCAC et du phosgène. Les sous-produits minéraux tels que le dichlore, le chlorure d'hydrogène et le dioxyde d'azote sont aussi observés.

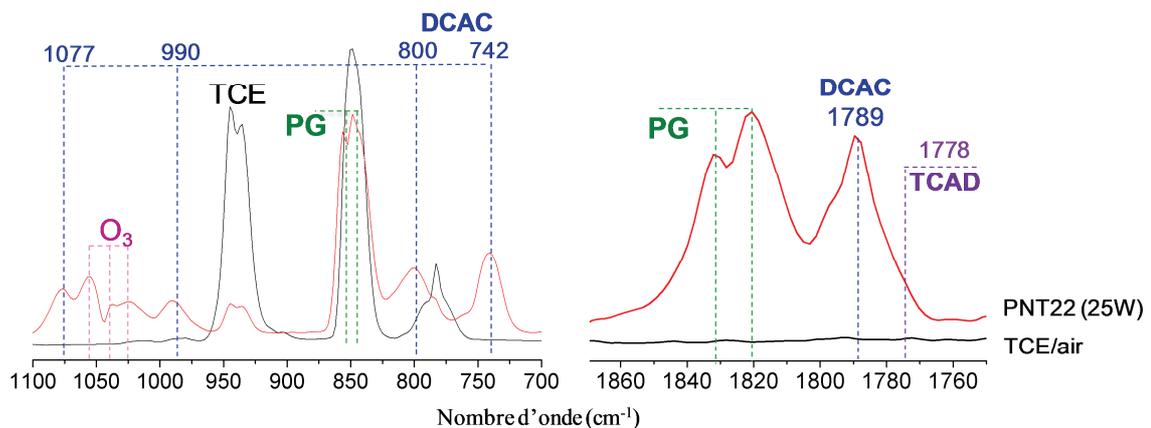


Figure IV-37: Spectres IR-TF du flux TCE/air et du flux gazeux à la sortie du PNT

### IV.4.2 CPP en utilisant les échantillons $CeMn_xO_y$ co-précipités

La Figure IV-38 représente la conversion du TCE en fonction de la DE. Quel que soit le catalyseur (noté ici  $CeMn_x$ ) on observe une augmentation relative de la conversion du TCE par rapport au plasma seul qui est maximum aux environs de 15W. A cette puissance la conversion du TCE se situe entre 70% et 90% : PNT(70) < CPP-Ce (79) < CPP- $CeMn_{0,25}$  (86) < CPP- $CeMn_2$  (90). A la puissance de 25W le classement est similaire pour des conversions allant de 88% à 98%. On note des améliorations significatives du bilan carbone qui de 25-30% (PNT) passe à 32-45% (CPP) et de la production de  $CO_2$  qui initialement de 10% augmente à 30-48%.

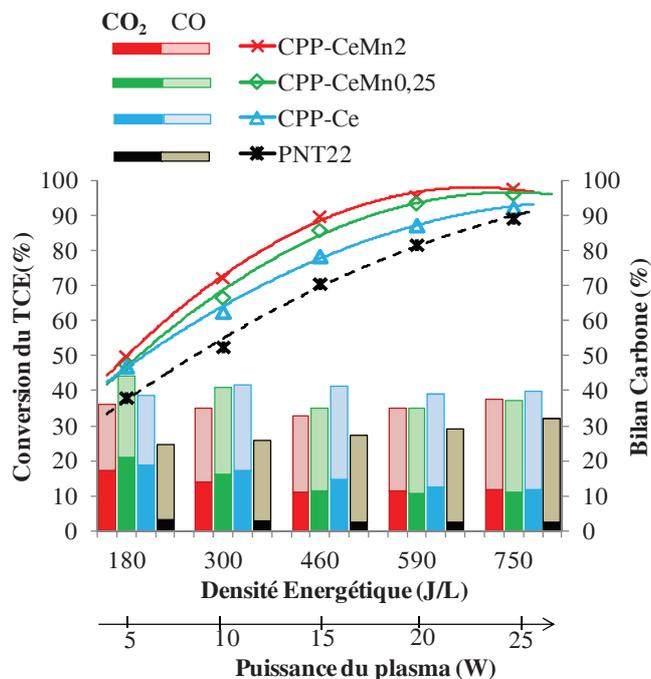


Figure IV-38: Conversion du TCE et bilan C obtenu par CPP avec les catalyseurs CeMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

La formation de l’ozone à partir d’O<sub>2</sub> par action du plasma est donnée dans la Figure IV-39 en fonction de la DE. Avec le PNT, nous observons une production d’ozone qui croît pour atteindre 140ppm à 750J/L.

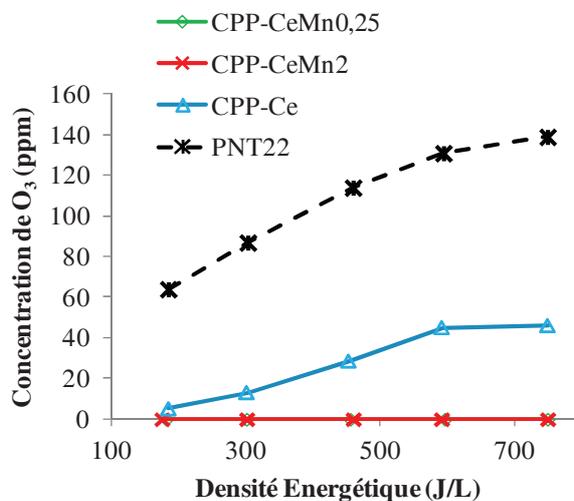


Figure IV-39: Concentration d’O<sub>3</sub> détecté à la sortie du PNT et du procédé CPP

L’ozone détecté en sortie du réacteur catalytique en présence de CeO<sub>y</sub> est significativement plus faible (50ppm à 750J/L) indiquant que la plus grande partie de l’ozone est décomposé sur le catalyseur fonctionnant à 150°C alors qu’O<sub>3</sub> est totalement décomposé sur les deux oxydes Ce-Mn. Ces résultats corrélient avec l’aptitude du catalyseur à décomposer l’ozone. Par voie de conséquence, l’addition de Mn au Ce augmente l’activité catalytique du matériau pour la

## Chapitre IV

décomposition de l'ozone en oxygène actifs principalement responsables de l'efficacité de la remédiation du TCE.

Afin de mieux appréhender le mode de fonctionnement du catalyseur assisté par plasma, nous avons étudié la conversion du TCE restant, issu de l'effluent gazeux traité au préalable par le plasma, en fonction de la DE. A 750J/L on observe de fortes disparités dans les valeurs de conversions du TCE (55ppm) non traité par le PNT. Par ordre de conversion croissante du

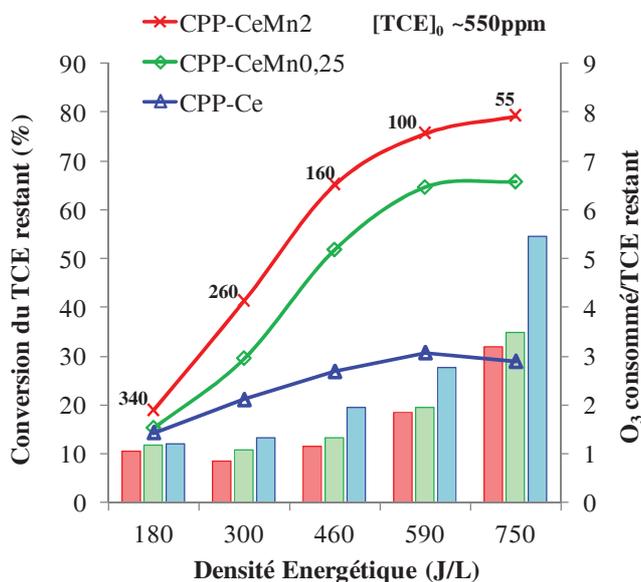


Figure IV-40: Conversion du TCE résiduel et rapport (O<sub>3</sub> consommé/TCE résiduel) (en gras, concentration du TCE résiduel)

TCE (pourcentage) on obtient: CPP-Ce (30%) < CPP-CeMn<sub>0,25</sub> (66%) < CPP-CeMn<sub>2</sub> (80%). L'activité spécifique du catalyseur pour la destruction de TCE augmente avec la teneur en Mn. Il s'ensuit que le catalyseur est d'autant plus actif que sa capacité à décomposer l'ozone est grande. En considérant la décomposition de l'ozone pour donner un oxygène actif selon:  $O_3 \rightarrow O_2 + O\bullet$ , le rapport entre la quantité d'ozone consommé et la quantité de TCE restant converti devrait être de 4 en accord avec l'équation suivante :  $C_2Cl_3H + 4O_3 \rightarrow 2CO_2 + Cl_2 + HCl + 4O_2$ . L'ensemble de nos valeurs inférieures à 4 suggèrent que d'autres voies doivent être considérées pour expliquer les résultats observés.

Les spectres IR-TF montrent une minimisation des quantités de DCAD et TCAD après CPP (Figure IV-41).

Par contre le phosgène apparait réfractaire aux catalyseurs. Cependant il faut préciser que celui-ci est facilement décomposé par barbotage dans l'eau <sup>[70]</sup>. De plus on observe de nouvelles bandes IR à 794 cm<sup>-1</sup> 773 cm<sup>-1</sup> caractéristiques respectivement du tétrachlorométhane et du chloroforme.

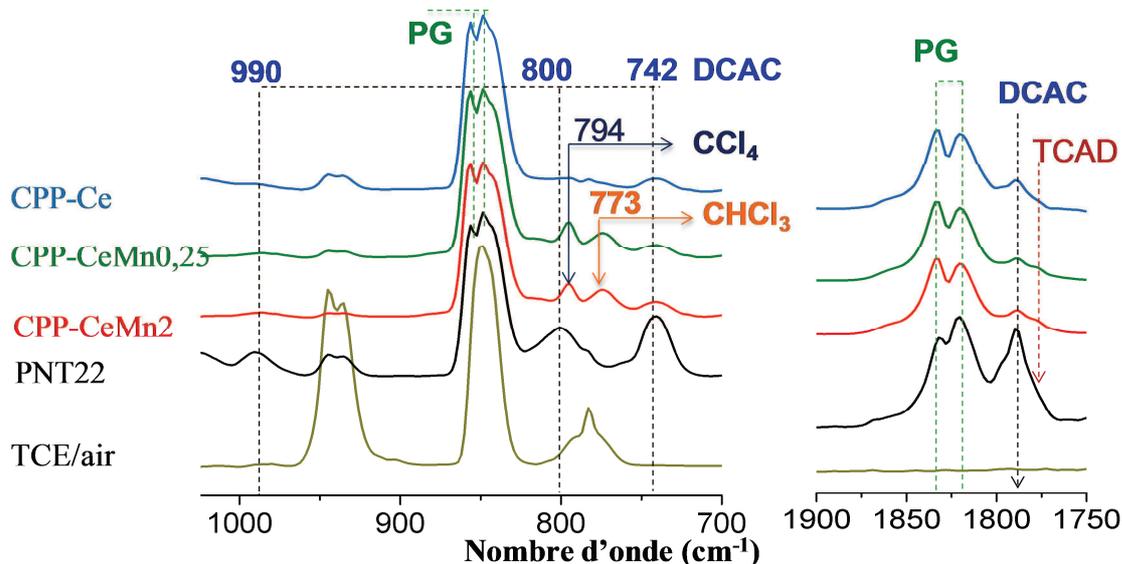


Figure IV-41: Spectres IR-TF relatifs au PNT et aux expériences CPP-CeMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (25W)

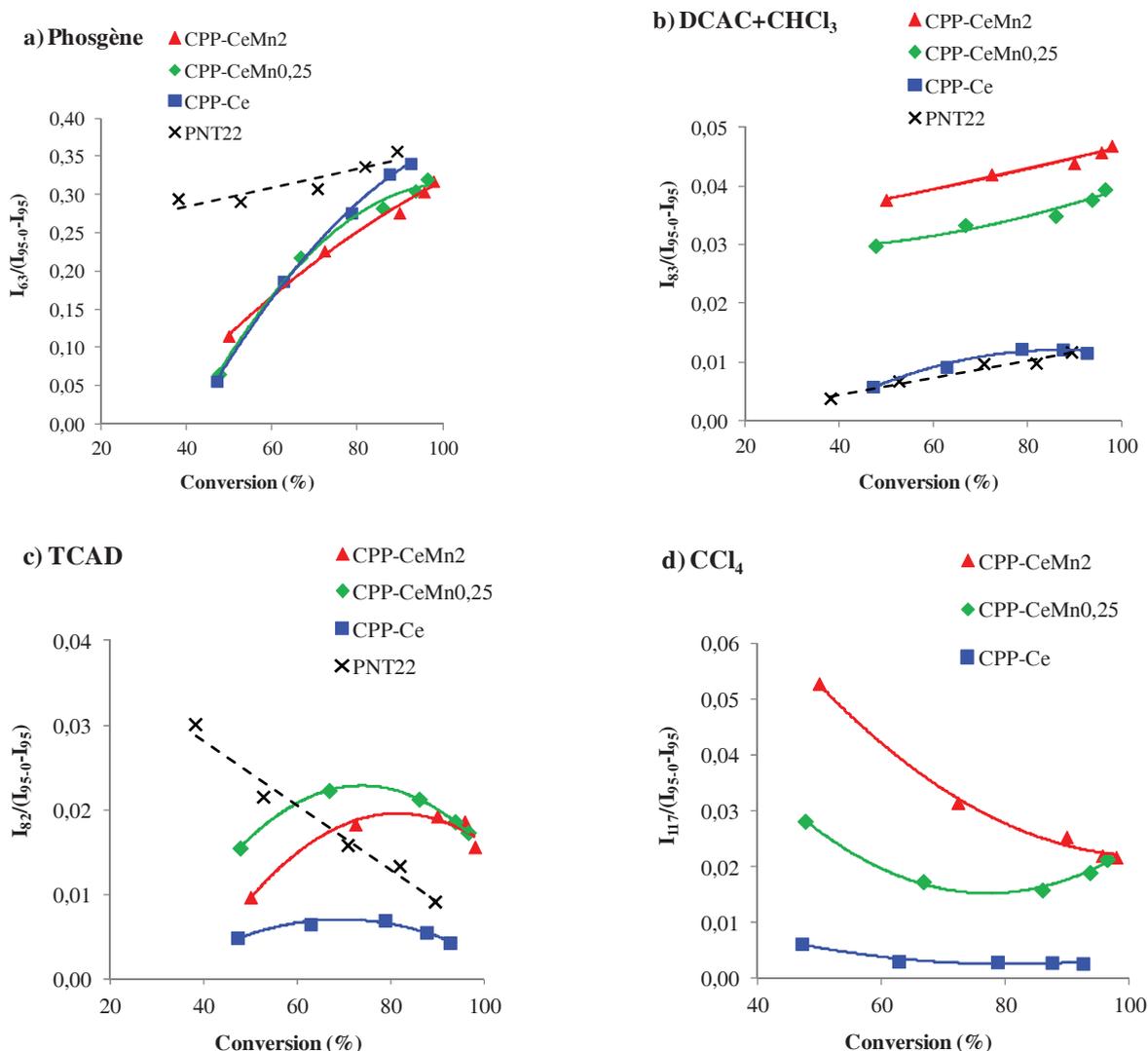


Figure IV-42: Evolution des rapports  $I_x/(I_{95.0}-I_{95})$  en fonction de la DE pour (a) Phosgène, (b) DCAC+CHCl<sub>3</sub>, (c) TCAD et (d) CCl<sub>4</sub>.

L'évolution des différents sous-produits chlorés a été donnée à partir des rapports  $R_x = I_x/(I_{95.0}-I_{95})$  (c.f. Figure IV-42). Comparativement au PNT les rapports  $R_{63}$  obtenus par les procédés

## Chapitre IV

CPP sont toujours plus faibles que ceux relatifs au PNT bien qu'ils augmentent rapidement en fonction de la conversion. Les rapport  $R_{83}$  (DCAC et  $\text{CHCl}_3$ ) obtenus pour les procédés CPP- $\text{CeMn}_2$  et CPP- $\text{CeMn}_{0,25}$  augmentent clairement par rapport à ceux du CPP-Ce et du PNT quelle que soit la conversion. Au vu des résultats IR, cette augmentation résulte d'une production de  $\text{CHCl}_3$  accrue par rapport à la quantité de DCAC qui a été transformée. Le rapport  $R_{82}$  présente une allure de courbe en volcan. Le rapport  $R_{117}$  augmente avec la quantité de manganèse et diminue avec la conversion du TCE sur le catalyseur le plus actif.

### IV.5 Destruction du TCE sous air humide (RH10) par PNT-catalyseur ( $\text{CeMn}_x$ -RP5, $\text{MnO}_y$ , OMS)

#### IV.5.1 Performances du PNT seul

La Figure IV-43(a) montre l'évolution de  $\eta_{\text{TCE}}$  en fonction de la DE pour un flux de 120L/h d'environ 360ppm de TCE dilué dans un air synthétique sec (PTN0) et humide (PTN10) provenant du compresseur. On observe des valeurs  $\eta_{\text{TCE}}$  de 41 (PTN10) et 53% (PTN0) pour une DE de 30 J/L. Les profils de  $\eta_{\text{TCE}}$  s'incurvent avec la DE conduisant à  $\eta_{\text{TCE}}$  de 94% à 300J/L. La comparaison directe avec les courbes  $\eta_{\text{TCE}} - \text{DE}$  précédemment enregistrées avec des teneurs en TCE ( $\approx 600\text{ppm}$ ) plus importantes données Figure IV-43(b) montre des performances accrues du PNT avec un léger bénéfique sous air sec contrairement à ce qui a été observé antérieurement.

Bien qu'il ait été montré que la concentration initiale en TCE (500-1600ppm) influe peu sur l'efficacité de dégradation du COV pour une décharge couronne à polarité négative, il est possible que pour une concentration plus faible adoptée dans ce travail, les modes de destruction du TCE puissent être différents.

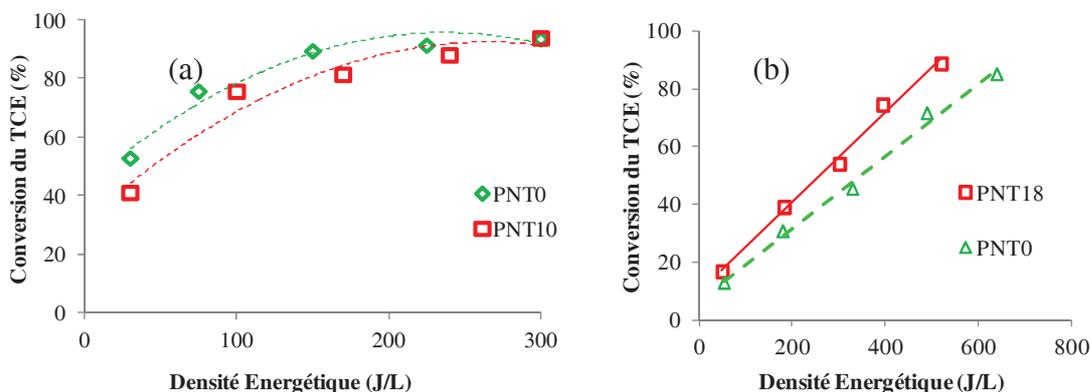


Figure IV-43:  $\eta_{\text{TCE}}$  en fonction de la DE à deux périodes différentes (a) 8-2012, (b) 4-2011

## Chapitre IV

Le tracé de la production d'O<sub>3</sub> en fonction de la DE est rapportée Figure IV-44. Le faible taux d'humidité relative est ici sans influence sur la teneur en O<sub>3</sub> qui a une valeur proche de 400ppm à 300J/L.

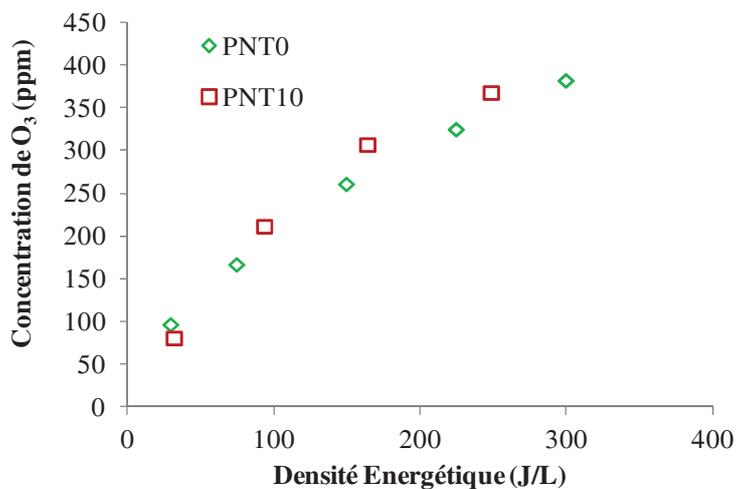


Figure IV-44: Tracé O<sub>3</sub>-DE pour PNT0 et PNT10.

### IV.5.2 Performances du procédé CPP

#### IV.5.2.1 Catalyse Post-Plasma à 150°C: CPP -150

Les catalyseurs CeMn, CeMn<sub>4</sub> (nommés CeMn-RP5; CeMn<sub>4</sub>-RP5 lors des comparaisons avec les catalyseurs co-précipités CeMnO<sub>y</sub>) issus du mode de synthèse par précipitation successive, MnO<sub>y</sub> et le cryptomélane (OMS) ont été testés par une procédure simplifiée. Le catalyseur (1g) est balayé par le flux de TCE (350-450ppm) dilué dans l'air humide (RH:10% ; CO<sub>2</sub>: 520ppm) pendant 2 à 3h à l'ambiante puis chauffé à 150°C en maintenant la température finale pendant 1h. A ce stade le plasma est allumé et l'on fait varier la densité énergétique toutes les 30 min.

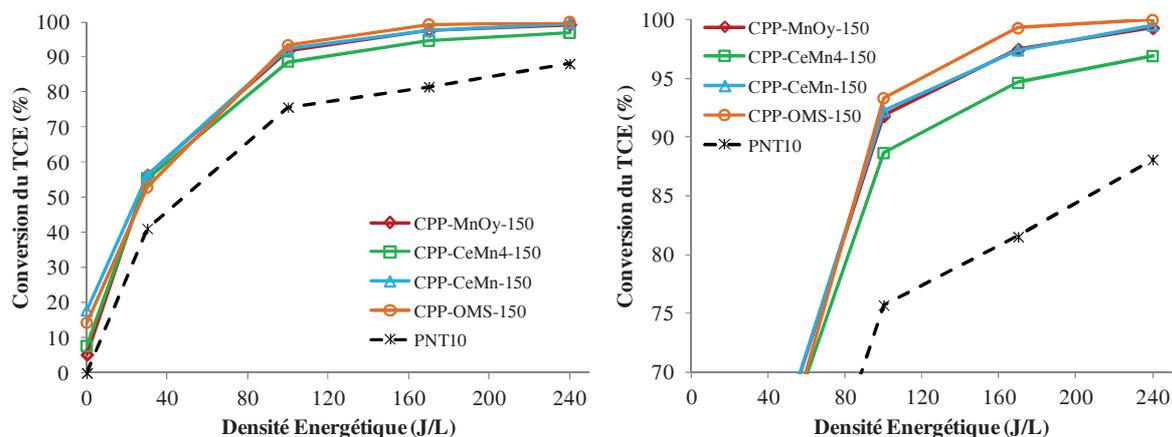


Figure IV-45: Conversion du TCE en fonction de la DE pour CeMn<sub>x</sub>-RP5 et OMS

La Figure IV-45 montre l'évolution de  $\eta_{TCE}$  en fonction de la DE. Les tracés obtenus sont similaires à celui précédemment décrit pour le PNT mais translatés à de plus fortes valeurs de

## Chapitre IV

conversion. Ceci s'explique principalement par le fait que les catalyseurs sont tous actifs à 150°C. On peut ainsi classer les catalyseurs par conversion croissante du TCE:  $\text{MnO}_y$  (5%) <  $\text{CeMn}_4$  (8%) < OMS-2 (14%) <  $\text{CeMn}$  (18%). A 240J/L on obtient la séquence (c.f. Figure IV-45):  $\text{CeMn}_4$ (96,9) <  $\text{CeMn}$  (99,5)  $\approx$   $\text{MnO}_y$  (99,3) < OMS-2 (100) pour les catalyseurs en configuration CPP. Le cryptomélane assisté par PNT est donc le catalyseur le plus actif,  $\eta_{\text{TCE}}$  est de 100% pour une DE de 170J/L. La Figure IV-46 représente l'évolution de  $\eta_{\text{TCE}}$ ,  $(\eta_{\text{TCE}})_{\text{PNT}}$  obtenu par plasma seul et  $(\eta_{\text{TCE}})_{\text{PNT+cat}}$  [ $(\eta_{\text{TCE}})_{\text{PNT}}$  +  $(\eta_{\text{TCE}})_{\text{cat}}$ ] avec  $(\eta_{\text{TCE}})_{\text{cat}}$ : taux de destruction de TCE à DE nulle pour chaque expérience CPP ( $(\eta_{\text{TCE}})_{\text{PNT+cat}}$ : conversion théorique attendue).

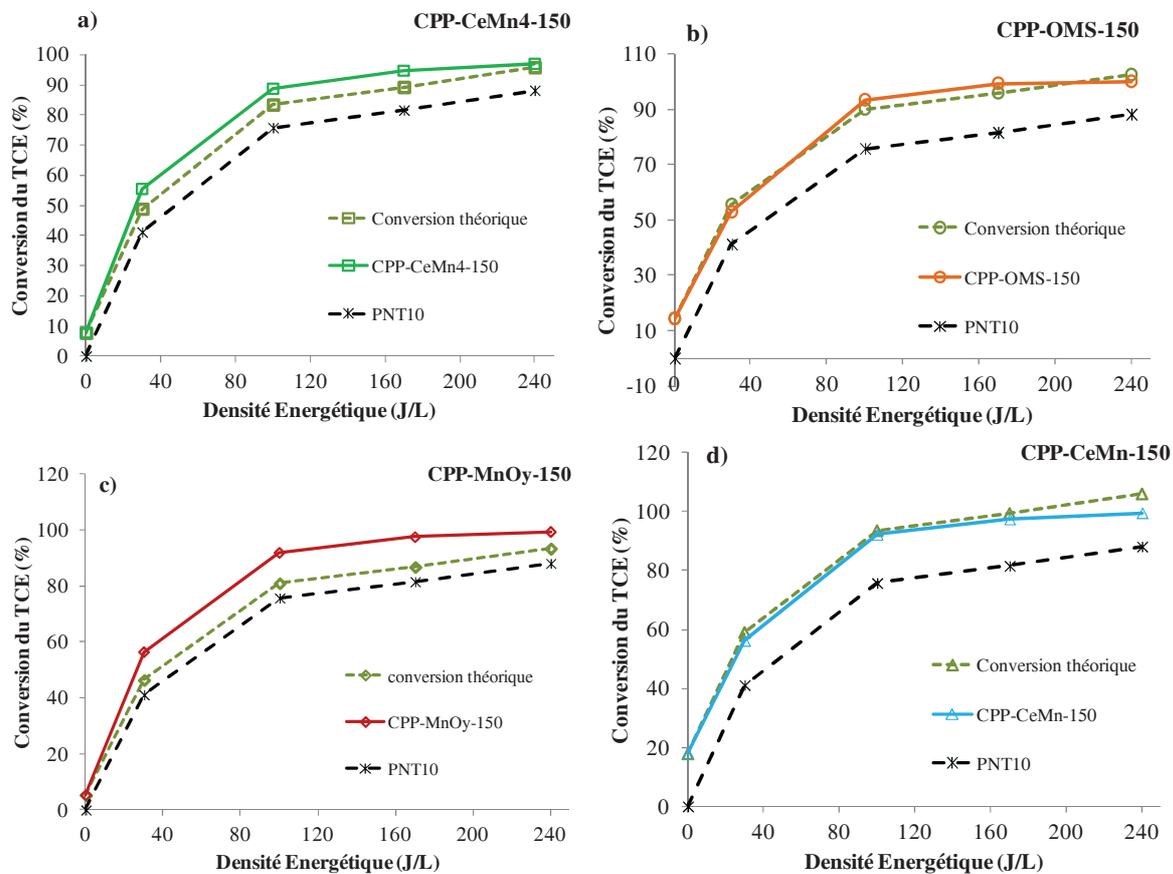


Figure IV-46: Représentation de  $\eta_{\text{TCE}}$ ,  $(\eta_{\text{TCE}})_{\text{PNT}}$  et  $(\eta_{\text{TCE}})_{\text{PNT+cat}}$  en fonction de DE

On observe un effet de synergie dans le procédé CPP avec les catalyseurs  $\text{CeMn}_4$ -RP et  $\text{MnO}_y$  alors que pour les deux autres catalyseurs la conversion globale n'est autre que la sommation des efficacités de destruction du TCE par PNT et par le catalyseur seul.

Tableau IV-14: Oxydation thermique des catalyseurs à 150°C.

	[TCE] <sub>0</sub> /ppm	η /%	Bilan carbone /%	r /mol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>
CPP-MnOy-150	380	5	97	1,07×10 <sup>-2</sup>
CPP-CeMn <sub>4</sub> -150	360	8	40	1,47×10 <sup>-2</sup>
CPP-CeMn-150	400	18	17	3,78×10 <sup>-2</sup>
CPP-OMS-150	400	14	118	3,05×10 <sup>-2</sup>

[TCE]<sub>0</sub>: concentration initiale du TCE; η: Conversion du TCE; r: vitesse massique de décomposition de TCE pour VVH=70.000h<sup>-1</sup>, calculé par formule  $r=D \times \eta / m_{\text{cata}}$  (D: Débit, m: masse du catalyseur).

La Figure IV-47 donne le bilan carbone en fonction de la DE. Comparativement au PNT, bilan carbone augmente d'un facteur 1,5-2. Pour η<sub>TCE</sub> de 95-100%, les bilans carbone sont de 50-55% avec les rapports CO<sub>2</sub> /CO<sub>x</sub> de 40% -60% à comparer à 10-15% pour PNT10.

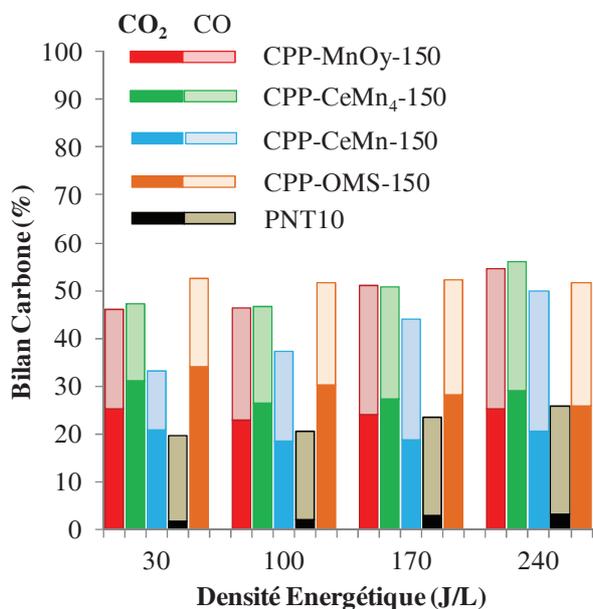


Figure IV-47: Bilans carbone pour le procédé CPP en fonction de la DE à 150°C

La Figure IV-48 représente le taux de destruction du TCE restant (η<sub>TCE-restant</sub>) et le rapport molaire R<sub>(O<sub>3</sub>/TCE)</sub> (O<sub>3</sub> consommé/TCE restant ayant réagi) en fonction de la DE. La facilité de destruction du TCE n'ayant pas réagi avec le plasma augmente suivant : CPP-CeMn<sub>4</sub> < CPP-MnO<sub>y</sub> ≈ CPP-CeMn < CPP-OMS-2 quelle que soit la DE. Les valeurs de R<sub>(O<sub>3</sub>/TCE)</sub> de 4-5 sont comprises entre 8 et 10 en variant la DE de 170J/L à 240J/L. Celles-ci rendent compte des fortes valeurs d'efficacité de dégradation du TCE résiduel (70% < η<sub>TCE-restant</sub> < 100% à 240J/L) et de décomposition des intermédiaires de dégradation du COV.

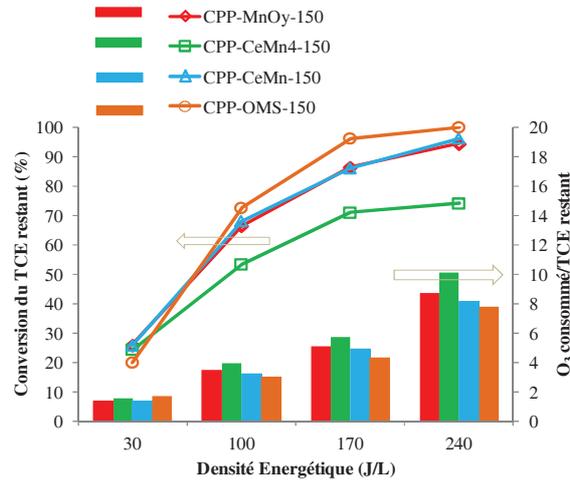


Figure IV-48: Conversion du TCE restant et rapport  $O_3$  consommé/TCE restant en fonction de la DE

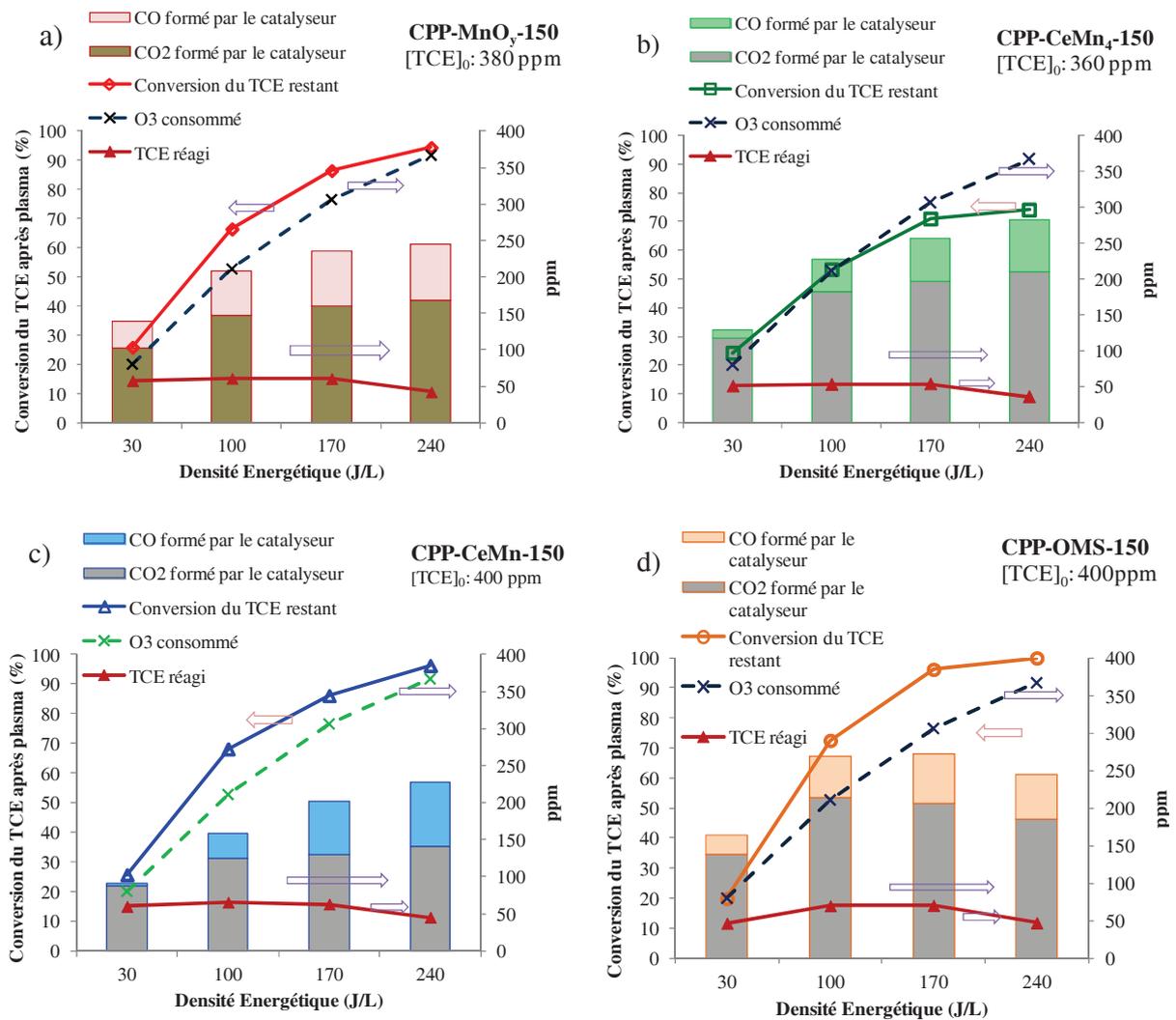


Figure IV-49:  $\eta_{TCE\text{-restant}}$ , concentration de TCE ayant réagi, de  $CO_x$  formé par le catalyseur et d'ozone consommé en fonction de la DE.

## Chapitre IV

Pour mieux comprendre le rôle du catalyseur, la Figure IV-49 représente  $\eta_{\text{TCE-restant}}$ ,  $\text{CO}_x$  formé par le catalyseur et  $\text{O}_3$  consommé en fonction de la DE. Exception faite de l'expérience CPP-OMS-150, on observe une corrélation entre la quantité de  $\text{CO}_x$  formé, de la quantité d'ozone consommé et d'efficacité de conversion du TCE montrant ce faisant le rôle important des oxygènes actifs provenant de la dissociation de l'ozone pour transformer TCE en  $\text{CO}_x$ . De plus on observe que les rapports  $R_{(\text{O}_3/\text{TCE})}$  augmente avec la DE et présentent une valeur supérieure à 4 pour une DE > 170 J/L montrant ce faisant que le procédé devient plus efficace pour la destruction des sous-produits polychlorés organiques.

### Etude des sous-produits par spectroscopie IR-TF:

Les spectres IR-TF relatifs au flux entrant (TCE/air humide), au PNT et au procédé CPP obtenus en sortie du réacteur sont montrés Figure IV-50 pour une DE de 240 J/L. On note la disparition totale des bandes caractéristiques du TCE à  $935\text{-}945\text{cm}^{-1}$  sur les échantillons  $\text{MnO}_y$ , OMS-2 et CeMn alors qu'elles subsistent à une très faible intensité sur le catalyseur CeMn<sub>4</sub>. On détecte à nouveau les bandes caractéristiques de DCAC, PG, TCAD ainsi que celles relatives à  $\text{CCl}_4$  et  $\text{HCCl}_3$  issus de la décomposition des intermédiaires DCAC et TCAD. Le

Tableau IV-15 donne le rapport les hauteurs de bandes (normalisé par rapport à la hauteur de la bande PG la + intense obtenu sur CeMn), proportionnelles à l'intensité, des bandes  $1789$ ,  $1831$ ,  $1778\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de DCAC, PG, TCAD obtenues par PNT et CPP permettant de quantifier la disparition de ces sous-produits; le rapport des surfaces  $R_s$  des bandes à  $794$  et  $773\text{cm}^{-1}$  relatives à  $\text{HCCl}_3$  et  $\text{CCl}_4$  est également donné.

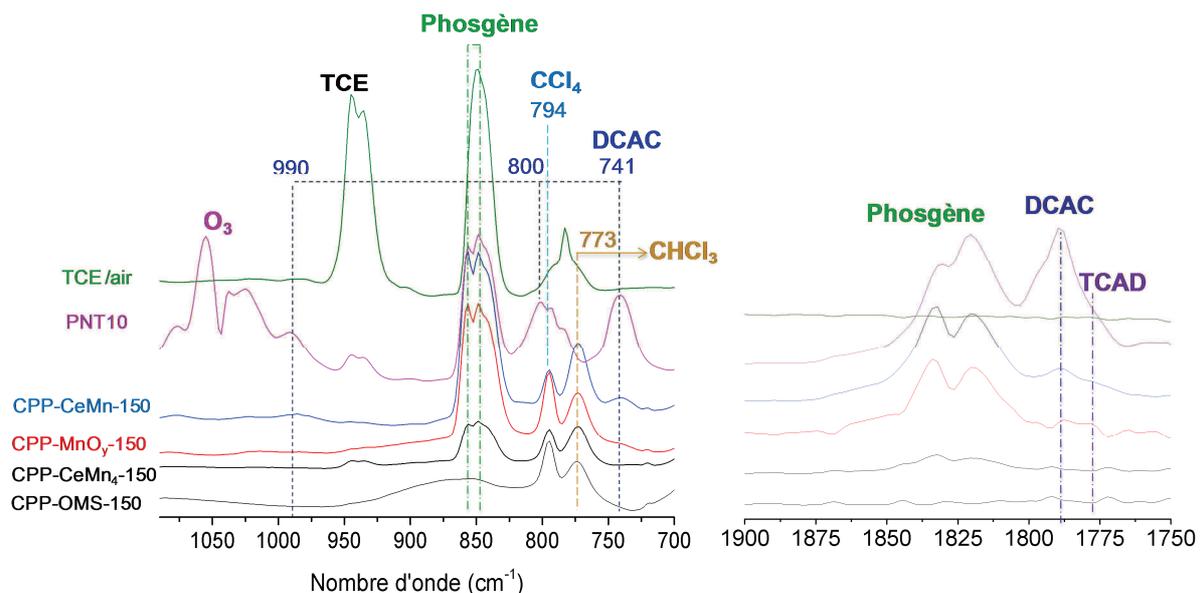


Figure IV-50: Spectres IR des différentes expériences

Tableau IV-15: Valeurs de  $R_H$  et  $R_S$  (voir texte).

	PG	DCAC	TCAD	$\text{HCCl}_3/\text{CCl}_4$	$S_{773}/S_{794}$
CeMn	1,0	0,23	0,23	2,00	2,93
MnOy	0,7	0,08	0,11	0,55	1,30
CeMn4	0,2	0,03	0	1,10	1,90
OMS	0	0	0	1,50	1,15

Au vu des résultats on en déduit que l'efficacité des catalyseurs pour la destruction et/ou piégeage des sous-produits DCAC, TCAD et PG augmente suivant la même séquence: CeMn < MnOy < CeMn4 < OMS. Il est remarquable de noter la disparition par spectroscopie IR de tous les sous-produits polychlorés issus du PNT par utilisation du cryptomélane à 150°C. De plus à partir des valeurs de  $R_S$  obtenues il apparaît que les catalyseurs CeMn et OMS sont les plus aptes à donner préférentiellement du chloroforme produit de valorisation du tétrachlorocarbure. L'absence d'ozone en sortie de réacteur est en accord avec l'aptitude de ces catalyseurs à bien décomposer cette molécule.

La Figure IV-51 présente les différents spectres IR dans les gammes 1200-1600 $\text{cm}^{-1}$  et 2000-3000 $\text{cm}^{-1}$  permettant de visualiser les bandes caractéristiques des oxydes d'azote. Ainsi outre  $\text{N}_2\text{O}$  formé par le PNT qui subsiste après CPP on note l'apparition de  $\text{NO}_2$  sur tous les échantillons. On observe aussi clairement le spectre de ro vibration de HCl dans la zone 2700-3050 $\text{cm}^{-1}$ .

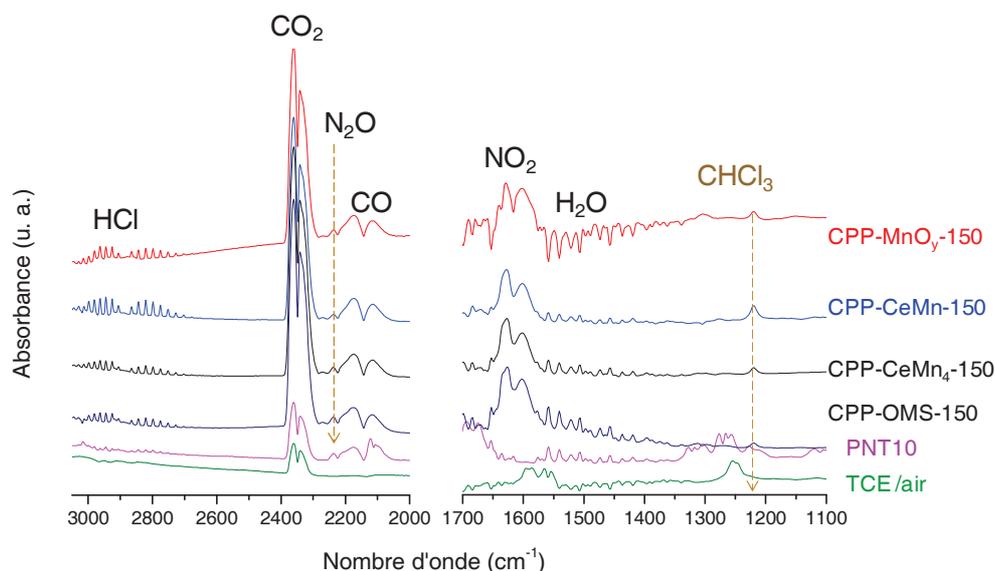


Figure IV-51: Spectres IR des différents échantillons

L'évolution de la distribution des sous-produits polychlorés ( $R_x$ ) en fonction de la DE est rapportée dans la Figure IV-52 pour les différents procédés CPP et PNT.

## Chapitre IV

- (i) Les distributions obtenues par CPP sont radicalement différentes de celle relative au PNT et ceci d'autant plus que le catalyseur est apte à décomposer DCAC, TCAD et PG.
- (ii) Le catalyseur  $\text{MnO}_y$  présente une distribution des sous-produits quasi-similaire quelle que soit la conversion de TCE dans la gamme reportée (50- 99%) telle que:  $\text{TCAD} \ll \text{CCl}_4 < \text{CHCl}_3 < \text{PG}$ .
- (iii) Par contre pour les échantillons contenant du Ce la distribution en sous-produits évolue fortement en passant d'une conversion d'environ 50% à 95%. A forte conversion la sélectivité en phosgène augmente au dépend de celles des composés polychlorés en C1. A conversion quasi-totale en TCE les distributions sont similaires pour CeMn et  $\text{MnO}_y$  alors que l'échantillon  $\text{CeMn}_4$  présente une prépondérance en C1 polychlorés, essentiellement  $\text{CHCl}_3$ .
- (iv) Le catalyseur CeMn se singularise par son aptitude à décomposer TCAD totalement alors qu'une contribution résiduelle subsiste sur les deux autres catalyseurs.

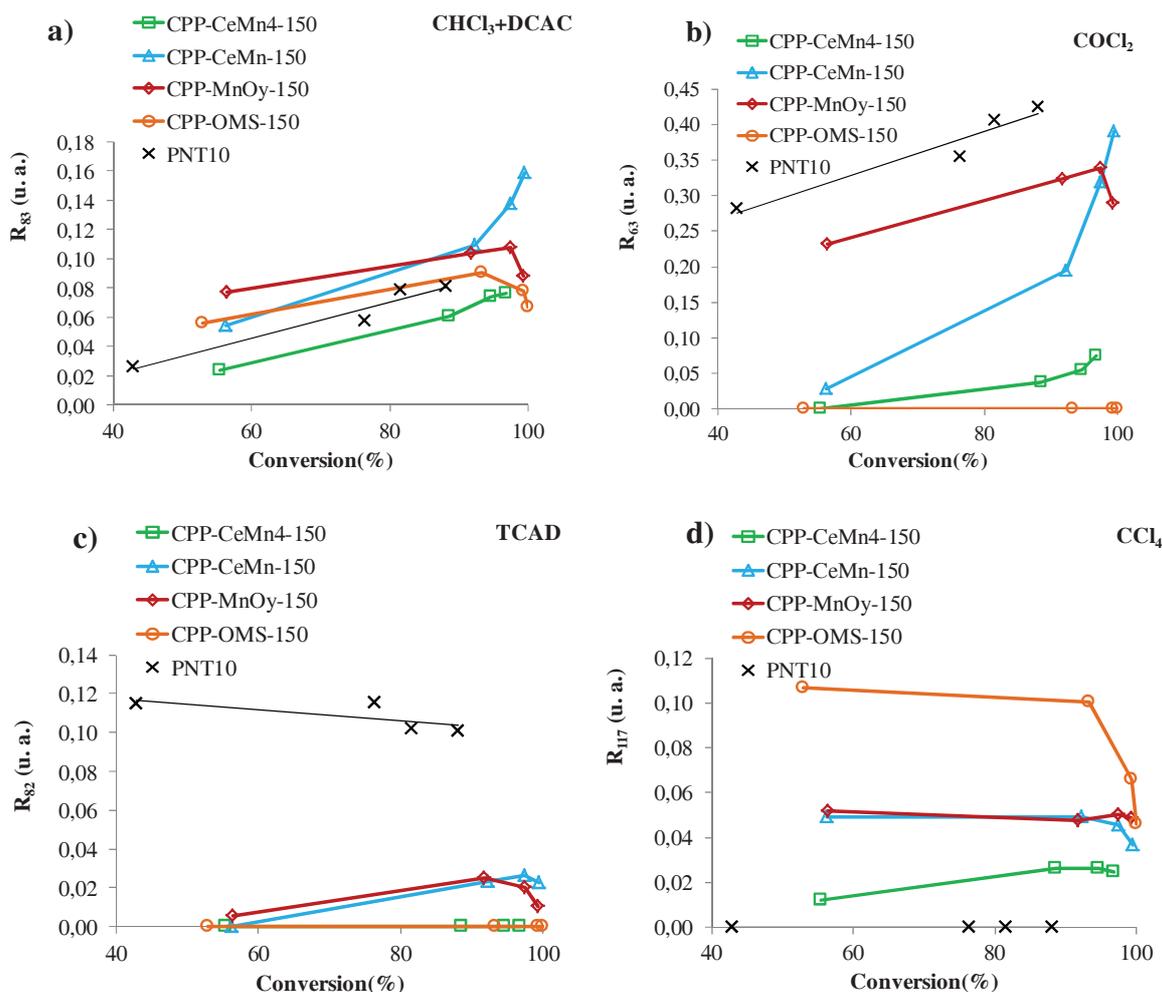


Figure IV-52: Evolution de (a)  $R_{83}$ , (b)  $R_{63}$ , (c)  $R_{82}$  ; (d)  $R_{117}$  en fonction de la DE.

L'évolution des rapports  $I_{36}/(I_{95.0}-I_{95})$  et  $I_{70}/(I_{95.0}-I_{95})$  obtenus par spectroscopie de masse montre des sélectivités relatives en HCl et en  $Cl_2$  plus importantes à celles produites par le plasma, exception du faite par CPP-OMS-150 (c.f. Figure IV-53). On note qu'à 240J/L le catalyseur CeMn présente une bonne sélectivité relative en HCl tout en minimisant celle en  $Cl_2$ .

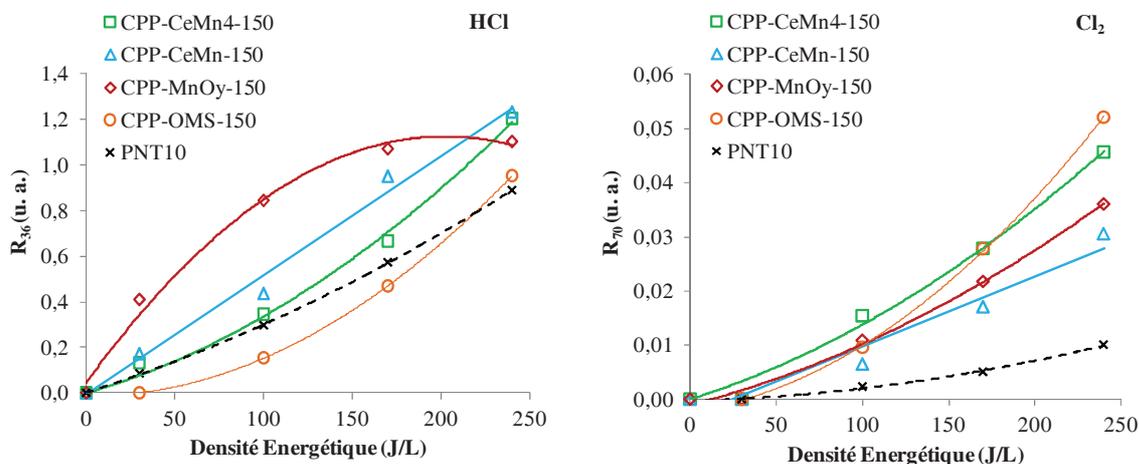


Figure IV-53: Evolution de  $R_{36}$  et  $R_{70}$  en fonction de DE

#### IV.5.2.2 Catalyse Post-Plasma à Température Ambiante : CPP –TA

A température ambiante le catalyseur CeMn<sub>4</sub>-RP5 convertit le mieux TCE à température ambiante donnant un  $\eta_{TCE}$  de 100% pour une DE de 170J/L (Figure IV-54). On classe les catalyseurs par conversion croissante à DE maximale: MnO<sub>y</sub> (96) < CeMn (99,5) < CeMn<sub>4</sub> (100).

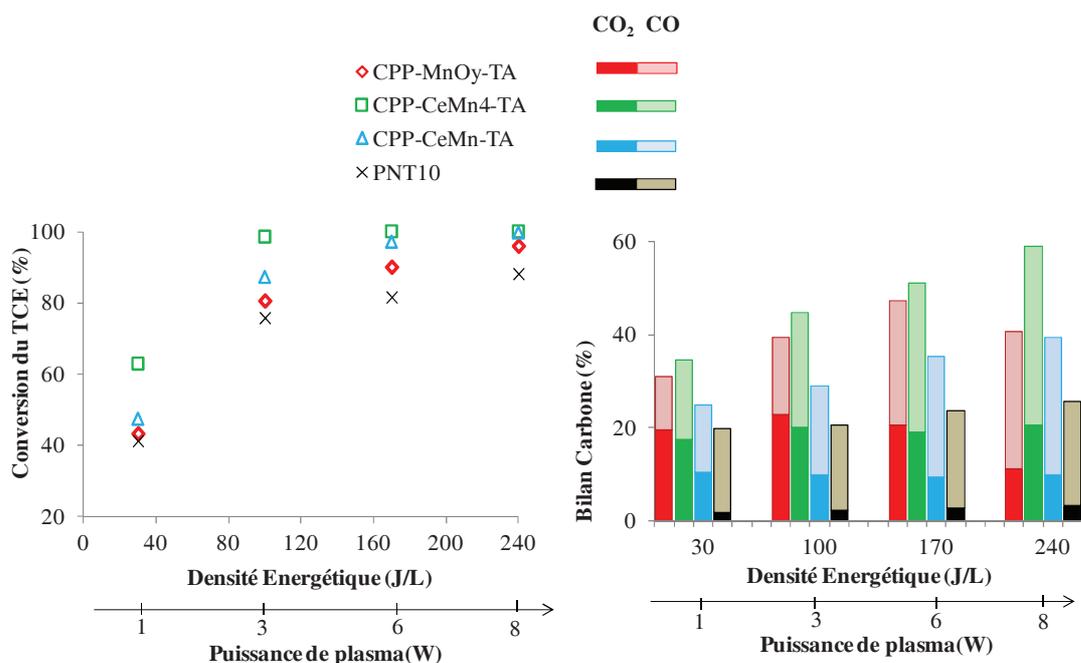


Figure IV-54: Conversion du TCE et bilan carbone du procédé CPP à la température ambiante

## Chapitre IV

Comparativement au PNT10 on augmente le bilan carbone d'un facteur 1,5-2 (Figure IV-54). Pour  $\eta_{TCE}$  de 95-100%, les bilans carbone sont de 40-60% avec des rapports  $CO_2/CO_x$  de 25% -35% à comparer à 15% pour le PNT0. A température ambiante CO est donc plus difficile à oxyder en  $CO_2$ . Le meilleur catalyseur  $CeMn_4$ -RP5 se singularise par une valeur de bilan carbone de  $\approx 60\%$  avec un ratio  $CO_2/CO_x$  de 1/3.

A la température ambiante, l'ozone n'est pas détruit totalement par le catalyseur CeMn (Figure IV-55). L'aptitude à décomposer l'ozone est la suivante :  $CeMn < MnO_y < CeMn_4$ .

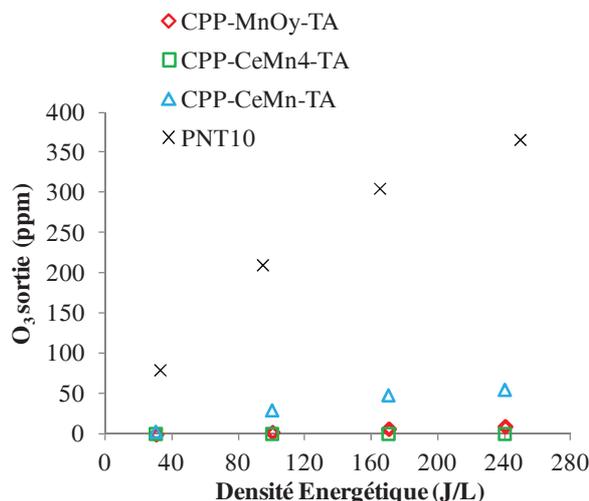
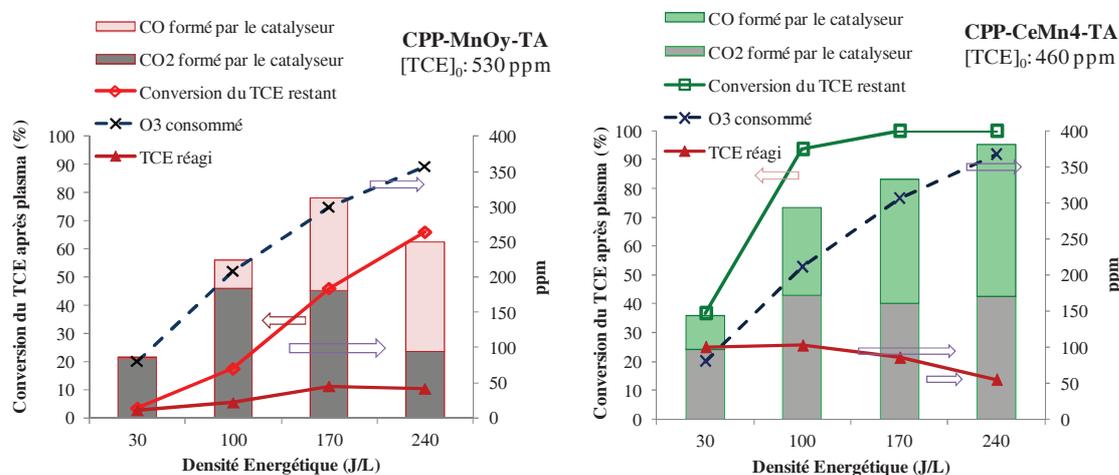


Figure IV-56: Production d'O<sub>3</sub> par CPP et par PNT10



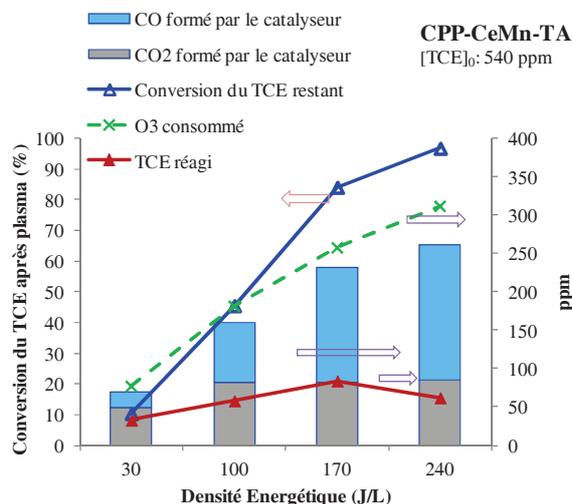


Figure IV-57: Taux de conversion du TCE restant, de la concentration du TCE ayant réagi et de celle de CO<sub>x</sub> formé par le catalyseur et de l'ozone consommé en fonction de la DE.

La Figure IV-57 présente  $\eta_{\text{TCE-restant}}$ , TCE ayant réagi, O<sub>3</sub> consommé, CO<sub>x</sub> formé par le catalyseur assisté par plasma à la température ambiante. On note que  $\eta_{\text{TCE-restant}}$  augmente dans l'ordre : CPP-MnO<sub>y</sub>-TA(46%) < CPP-CeMn-TA(84%) < CPP-CeMn<sub>4</sub>-TA(100%) à 170J/L en accord avec la réactivité du catalyseur à décomposer l'ozone. Le ratio CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> augmente selon la séquence: CPP-CeMn-TA(35%) < CPP-CeMn<sub>4</sub>-TA(47%) < CPP-MnO<sub>y</sub>-TA(55%).

#### Étude des sous-produits par spectroscopie IR-TF:

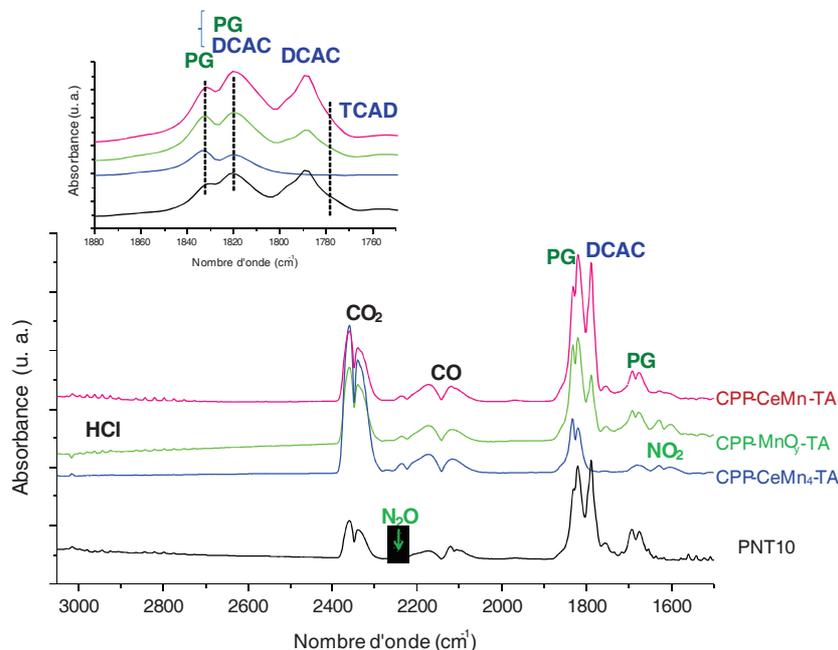


Figure IV-58: Spectres IR relatifs aux expériences CPP-CeMn<sub>x</sub>(RP)-TA

Les spectres IR-TF relatifs au flux entrant (TCE/air humide), à celui du PNT et à ceux des procédés CPP en sortie du réacteur sont montrés Figure IV-58 et IV-59 pour une DE de 240

## Chapitre IV

J/L. A température ambiante il apparaît que DCAC et TCAD sont entièrement dégradés sur  $\text{CeMn}_4$  et que la quantité de phosgène est fortement minimisée. L'observation conjointes des bandes à  $794$  et  $773\text{cm}^{-1}$  attribuables au chloroforme et  $\text{CCl}_4$  sur ce catalyseur uniquement attestent que les C1 chlorés proviennent de la décomposition de DCAC et TCAD.

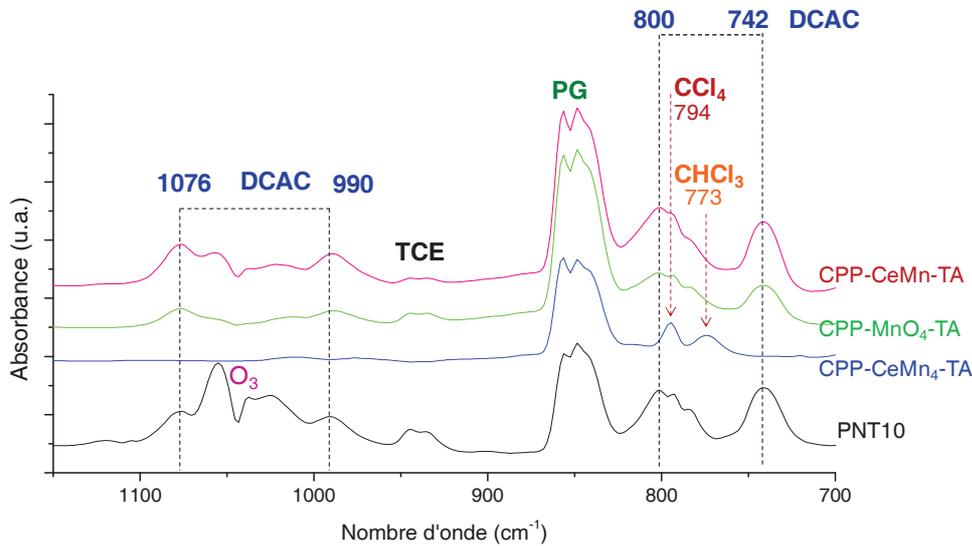


Figure IV-60: Spectres IR pour CPP-CeMn<sub>x</sub>(RP)-TA (700-1100cm<sup>-1</sup>)

Afin de comparer les performances du procédé dans la destruction des sous-produits nous avons tracé à nouveau l'évolution des rapports  $R_x$  en fonction de  $\eta_{\text{TCE}}$  dans la Figure IV-61.

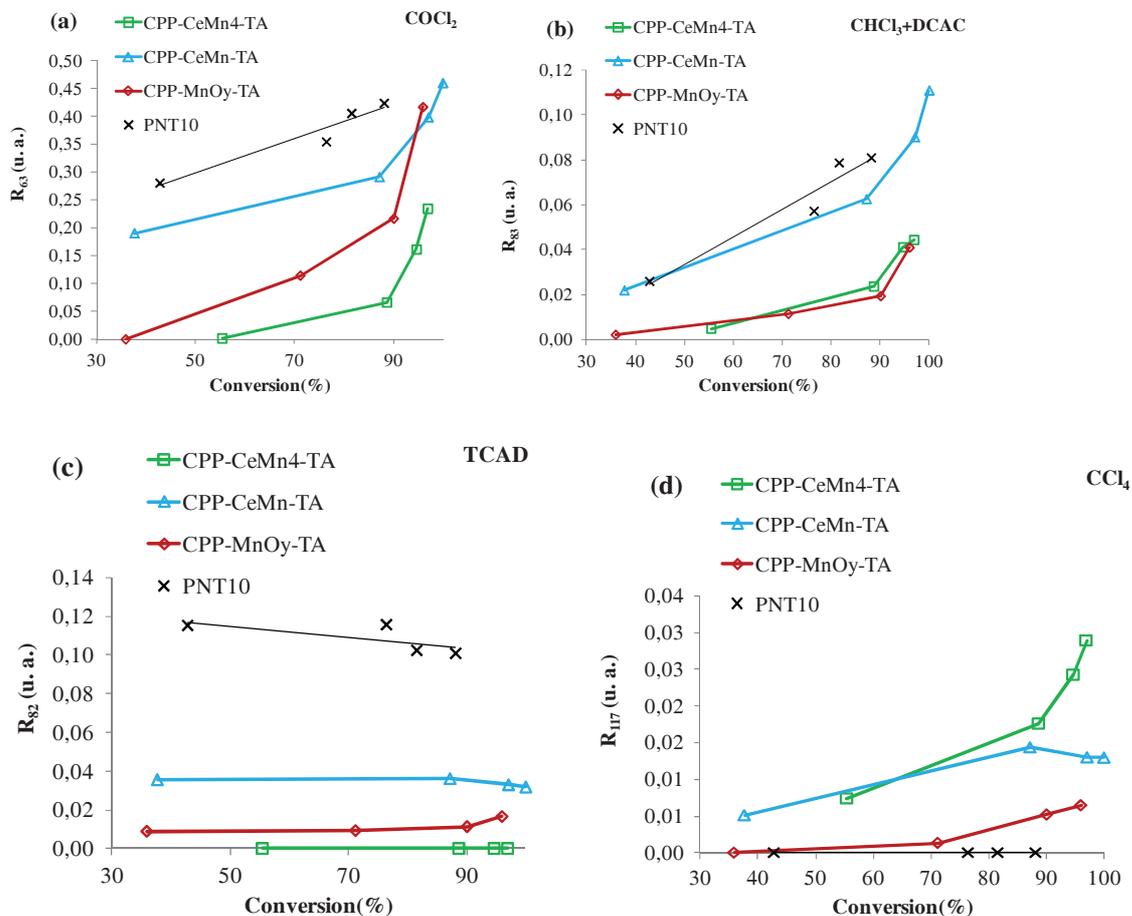


Figure IV-62: Evolution de (a)  $R_{63}$ , (b)  $R_{83}$ , (c)  $R_{82}$  ; (d)  $R_{117}$  en fonction de la DE.

## Chapitre IV

L'évolution des rapports confirment les données IR. Il apparaît que l'efficacité du catalyseur pour la destruction et/ou piégeage des sous-produits DCAC, TCAD et PG augmente suivant la même séquence que précédemment:  $CeMn < MnO_y < CeMn_4$ .

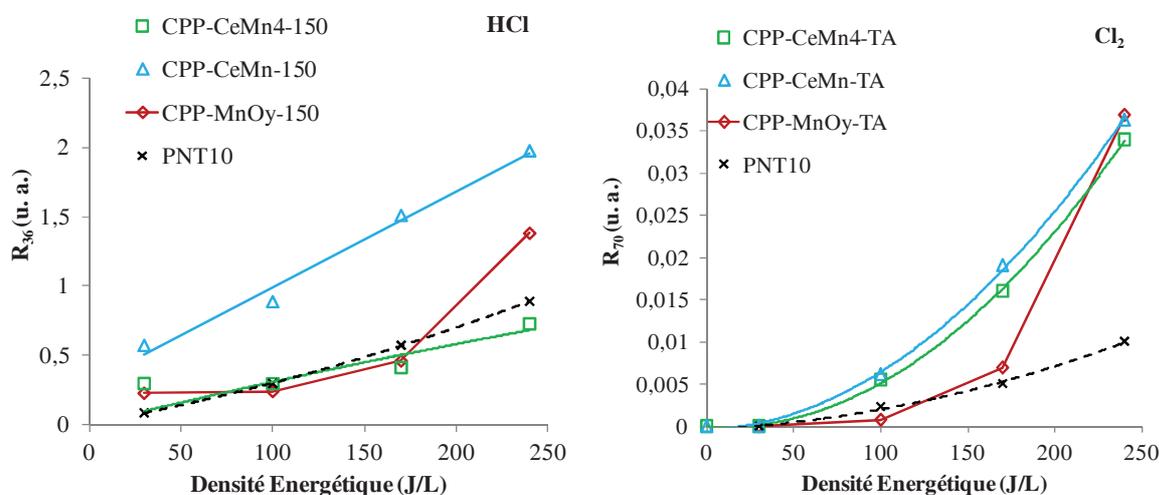


Figure IV-63: Evolution de  $R_{36}$  et  $R_{70}$  en fonction de DE

L'évolution des rapports  $R_{36}$  et  $R_{70}$  en fonction de la DE sont donnés Figure IV-64. Il apparaît que HCl soit le produit primaire de la réaction. Le signal relatif à  $Cl_2$  est peu intense et sa formation pourrait s'expliquer par la réaction de Deacon catalysée par le catalyseur.

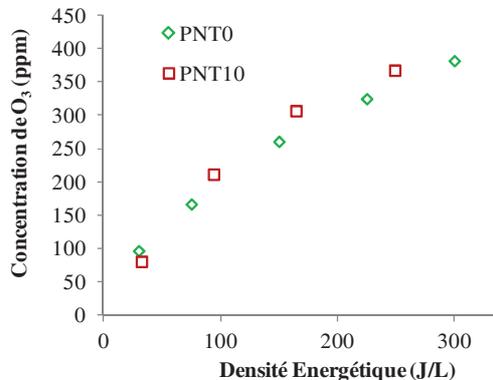


Figure IV-65: Production d' $O_3$  par PNT

La Figure IV-65 représente la formation d'ozone à partir de l'air sec ou légèrement humide ( $RH=10\%$ ) en fonction de la DE. Le profil des 2 tracés est similaire. Une concentration de l'ordre de 350ppm est obtenue pour une énergie spécifique de l'ordre de 240 J/L augmentant d'un facteur 2 par rapport aux résultats antérieurs.

### IV.6 Etude SPX des catalyseurs avant et après CPP

L'analyse SPX a été menée sur les échantillons frais et usés (après test en CPP à  $150^\circ C$ ). Les compositions SPX avant et après test sont données dans le Tableau IV-16. La composition de surface exprimée par le rapport atomique  $Mn/(Ce+Mn)_{SPX}$  a été comparée à celui

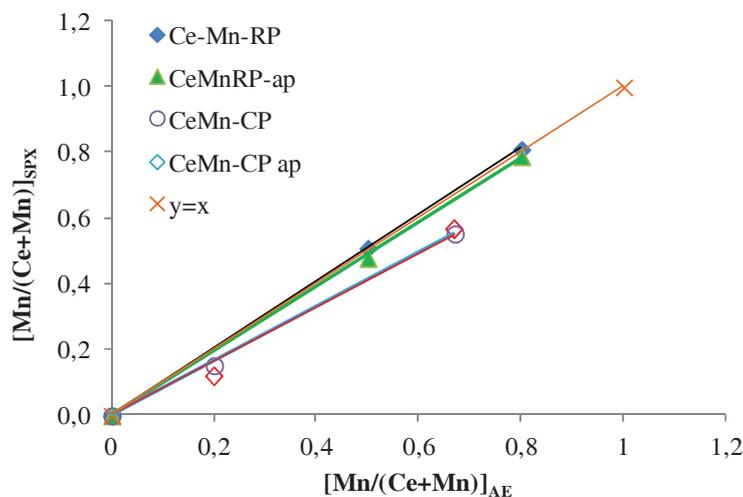
## Chapitre IV

correspondant aux valeurs nominales. On observe que les rapports sont égaux pour les 2 échantillons synthétisés par réaction rédox-précipitation successives. L'égalité des 2 rapports indique une distribution homogène des ions manganèse en surface et à cœur. Il est à noter que D. Delimaris <sup>[27]</sup> et M.Machida <sup>[11]</sup> obtiennent une telle homogénéité jusqu'à des teneurs atomiques limites en Mn respectivement de 25 et 50% lors de synthèse d'oxydes de cérium et de manganèse en utilisant la méthode combustion et co-précipitation. Les deux échantillons synthétisés par co-précipitation présentent par contre des points sous la droite précédente. D. Delimaris <sup>[27]</sup> a montré lors de la synthèse d'oxydes binaires Ce-Mn en utilisant la méthode combustion que la divergence des 2 rapports se traduit par l'observation de phases cristallisées attribuées à  $Mn_5O_8$  et  $Mn_2O_3$  par DRX.

**Tableau IV-16: Compositions SPX des catalyseurs frais et usés.**

Echantillons	Composition SPX	
	Avant test	Après test
<b>CeO<sub>y</sub></b>	CeO <sub>1,36</sub> C <sub>0,36</sub>	CeO <sub>1,8</sub> C <sub>0,2</sub> Cl <sub>0,18</sub>
<b>CeMn<sub>0,25</sub>O<sub>y</sub></b>	CeMn <sub>0,18</sub> O <sub>2,04</sub> C <sub>0,28</sub>	CeMn <sub>0,13</sub> O <sub>1,82</sub> C <sub>0,32</sub> Cl <sub>0,2</sub>
<b>CeMn<sub>2</sub>O<sub>y</sub></b>	CeMn <sub>1,24</sub> O <sub>3,24</sub> C <sub>0,51</sub>	CeMn <sub>1,29</sub> O <sub>3,15</sub> C <sub>0,51</sub> Cl <sub>0,39</sub>
<b>CeMn-RP5</b>	CeMn <sub>1,04</sub> O <sub>3,4</sub> C <sub>1,42</sub> Cl <sub>0,04</sub>	CeMn <sub>0,92</sub> O <sub>3,35</sub> C <sub>1,37</sub> Cl <sub>0,44</sub>
<b>CeMn<sub>4</sub>-RP5</b>	CeMn <sub>4,27</sub> O <sub>8,96</sub> C <sub>0,33</sub> K <sub>0,8</sub> Cl <sub>0,14</sub>	CeMn <sub>3,74</sub> O <sub>7,66</sub> C <sub>2,52</sub> K <sub>0,5</sub> Cl <sub>0,71</sub>
<b>MnO<sub>y</sub></b>	MnO <sub>1,43</sub> C <sub>0,66</sub> Cl <sub>0,015</sub>	MnO <sub>1,33</sub> C <sub>0,58</sub> Cl <sub>0,09</sub>
<b>OMS-2</b>	MnK <sub>0,16</sub> O <sub>2,03</sub> C <sub>0,95</sub> Cl <sub>0,01</sub>	MnK <sub>0,15</sub> O <sub>1,85</sub> C <sub>1,03</sub> Cl <sub>0,08</sub>

On note que le rapport atomique  $(Ce/Mn)_{SPX}$  est presque préservé après réaction (c.f. Figure IV-66 et Tableau IV-16). Le rapport  $[Mn/(Ce+Mn)]_{SPX}$  est légèrement inférieur à celui de l'analyse élémentaire, pour  $Mn/(Ce + Mn)$  proche de 0,2, et ceci d'autant plus que la teneur en Mn augmente avec les catalyseurs Ce-Mn coprécipitation.



**Figure IV-66: Représentation du rapport atomique  $Mn/(Ce + Mn)_{SPX}$  en fonction du rapport  $Mn/(Ce + Mn)_{AE}$ .**

On note que la composition SPX ne change pratiquement pas en accord avec les spectres quasi-superposables avant et après traitement CPP. La seule différence réside dans l'augmentation de la quantité de chlore.

### C 1s & K 2p

La Figure IV-67 montre les photopics C 1s et K 2p avant et après test des échantillons OMS-2 et CeMn<sub>4</sub>. Avant test, deux composantes C1s sont observées à 285eV et à 288,6eV caractéristique de la présence respectivement du carbone de type C-C et de carbone sous forme essentiellement de carbonate. Le deuxième maximum apparent de CeMn<sub>4</sub>- apparaissant à 289eV.

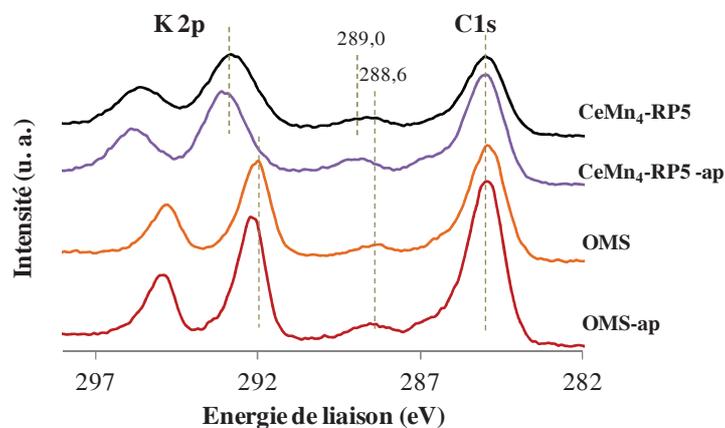


Figure IV-67: Photopics C 1s et K 2p de CeMn<sub>4</sub> et OMS-2 avant et après test

Le niveau K 2p se compose de 2 composantes K 2p<sub>3/2</sub> et K 2p<sub>1/2</sub> (c.f. Tableau IV-17). L'énergie de liaison du photopic K 2p<sub>3/2</sub> pour l'échantillon CeMn<sub>4</sub> est de 292,8 eV. Cette valeur est compatible avec un potassium ionique<sup>[71]</sup>. On observe un léger déplacement du pic à plus E<sub>l</sub> (292,3 eV) après CPP qui pourrait s'interpréter comme une augmentation de son caractère ionique. Par contre pour l'échantillon OMS-2 la valeur de K 2p<sub>3/2</sub> reste constante à 292,1 eV (± 0.1 eV). L'échantillon CeMn<sub>4</sub> se singularise par la présence d'une faible concentration d'ion K<sup>+</sup> à sa surface. Il est suggéré que les performances remarquables de ce catalyseur puissent s'expliquer par un effet promoteur du cation potassium. Celui-ci peut affecter les propriétés de surface du catalyseur. Il peut être impliqué dans des reconstructions de surface. Ainsi il semble qu'un début de cristallisation de la birnessite soit observé par DRX, or ce composé est un catalyseur efficace de décomposition de l'ozone. Il est aussi reconnu que les dopants alcalins stabilisent les hauts degrés d'oxydation des espèces oxydes.<sup>[72, 73,74]</sup> Il a été rapporté par ailleurs que le potassium ionique ajouté comme dopant puisse

## Chapitre IV

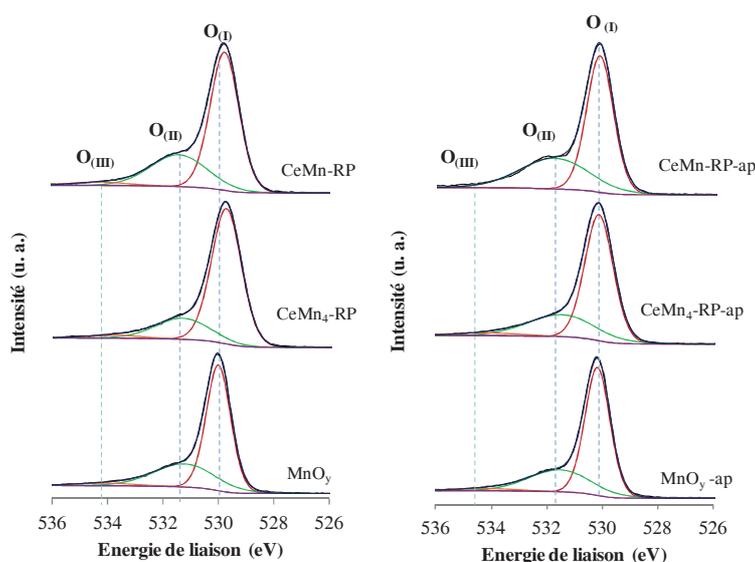
s'adsorber sur des sites particuliers de la surface du catalyseur contribuant à réduire le potentiel de surface de celui-ci<sup>[75]</sup>.

**Tableau IV-17: Photopics C 1s et K 2p**

	C 1s (I)	C 1s (II)	K 2p <sub>3/2</sub>	K 2p <sub>3/2</sub>
	/eV	/eV	/eV	/eV
CeMn <sub>4</sub> -RP	285	288,6	292,8	295,6
CeMn <sub>4</sub> -RP-ap	285	289,0	293,2	295,9
OMS-2	285	288,6	292,1	294,8
OMS-2-ap	285	288,6	292,3	294,9

### O 1s

Les spectres SPX de O 1s sont décomposés en trois composantes (c.f. Figure IV-68 et Tableau IV-18). On distingue les oxygènes de réseau (O<sub>(I)</sub>: O<sup>2-</sup>) 529-530eV<sup>[11,4]</sup>, des oxygènes de surface (O<sub>(II)</sub>) 531-532eV attribués à la présence de groupements hydroxyles ou carbonates adsorbés voire des défauts dans le solide<sup>[76,77]</sup> et les oxygène de type H<sub>2</sub>O adsorbés (O<sub>(III)</sub>).



**Figure IV-69: Signaux SPX de O 1s des échantillons CeMn, CeMn<sub>4</sub> avant et après test**

Les énergies de liaison différentes des deux composantes O1s du réseau (529,9 eV pour MnO<sub>x</sub> et 529,4 eV pour CeO<sub>2</sub>) reflètent le caractère ionique plus marqué de la liaison Ce-O. Le transfert électronique Mn←O entre l'orbitale 2p de l'oxygène vers l'orbitale vide de Mn diminue l'électronégativité de l'oxygène<sup>[78]</sup>. Il est à noter que quelle soit la méthode de préparation les largeurs à mi-hauteur de la composante de l'oxygène de réseau attestent de l'interaction entre les 2 cations. Des mélanges mécaniques ayant été réalisés par l'équipe de X. Wang montrent que les largeurs sont la somme des deux contributions des oxydes<sup>[78]</sup>.

Tableau IV-19: Photopics O1s

Echantillons	O (I)			O (II)			O (III)		
	EI /eV	LMH /eV	%	EI /eV	LMH /eV	%	EI /eV	LMH /eV	%
MnO <sub>y</sub>	530,0	1,0	65,8	531,2	2,6	30,8	534,1	2,6	3,4
MnO <sub>y</sub> -ap	530,2	1,1	67,7	531,5	2,64	29,5	534,3	2,6	2,8
CeMn <sub>2</sub> O <sub>y</sub>	529,7	1,3	59,4	531,0	2,4	35,9	533,5	2,4	4,7
CeMn <sub>2</sub> O <sub>y</sub> -ap	530,1	1,2	73,8	531,5	2,5	25,5	534,0	2,5	0,7
CeMn <sub>0,25</sub> O <sub>y</sub>	529,4	1,2	76,1	531,2	2,6	22,1	533,7	2,6	1,9
CeMn <sub>0,25</sub> O <sub>y</sub> -ap	529,7	1,3	59,4	531,0	2,5	35,9	533,5	2,5	4,7
CeO <sub>y</sub>	529,4	1,2	63,6	531,0	2,1	32,6	533,4	2,1	3,8
CeO <sub>y</sub> -ap	529,9	1,4	71,1	531,6	2,6	26,3	534,4	2,6	2,6
CeMn	529,7	1,2	66,5	531,4	2,4	30,7	534,3	2,4	2,8
CeMn-ap	530,2	1,2	63,2	531,8	2,9	36,8	--	--	0,0
CeMn <sub>4</sub>	529,7	1,3	75,6	531,3	2,3	21,4	533,8	2,3	3,1
CeMn <sub>4</sub> -ap	530,1	1,2	69,0	531,5	2,9	27,9	534,3	2,9	3,1
OMS-2	530,0	1,0	67,1	531,2	2,7	32,3	534,2	2,7	0,6
OMS-2-ap	530,1	1,0	68,1	531,3	2,6	31,9	--	--	0,0

### Mn 2p & Mn 3s

L'étude du manganèse a été menée à partir de l'examen des niveaux Mn 3s et Mn 2p. Les différents résultats sont consignés dans le Tableau IV-20 et les Figure IV-70 et Figure IV-71. L'interprétation de ces niveaux est compliquée par la présence de satellites (processus shake up et shake down) et effet multiplet<sup>[79]</sup>. Pour nous aider dans nos interprétations la comparaison des caractéristiques de nos catalyseurs a été réalisée par rapport à celles de 2 échantillons de référence: Ref-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ref-MnO<sub>2</sub> respectivement de N.O. de 3 et 4.

L'apport de l'étude du signal Mn 2p a résidé dans l'obtention de la contribution atomique du manganèse de surface et de l'observation de l'évolution de l'énergie de liaison du maximum apparent de la composante Mn 2p<sub>3/2</sub> reflet du nombre d'oxydation moyen du manganèse de surface permettant de classer les catalyseurs les uns par rapport aux autres.

L'analyse du niveau Mn 3s nous a permis d'obtenir des informations supplémentaires sur l'état chimique du manganèse par détermination du N.O.M. basé sur l'amplitude énergétique d'éclatement des 2 composantes du niveau Mn 3s. La configuration de la couche de valence du manganèse est 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>. Les transitions photoélectroniques sont permises entre l'état initial 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>N</sup> (N=3,4 et 5 pour respectivement Mn(IV), Mn(III) et Mn(II) et l'état final 3s<sup>1</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>N+1</sup>. Le vecteur spin de l'électron sur le niveau 3s peut être parallèle ou antiparallèle

## Chapitre IV

aux spins des électrons 3d ; dans le cas de spins parallèles, un échange apparaît entre les électrons sur les orbitales 3s et 3d ayant pour conséquence une diminution de l'énergie de liaison. Ainsi le signal à EI de plus faible énergie correspond à la configuration spins parallèles alors que celle à forte énergie est associée aux spins anti-parallèles. L'amplitude de l'éclatement peut être donc être utilisée pour calculer le nombre d'oxydation moyen N.O.M. en accord avec la formulation suivante <sup>[79]</sup>:

$$\text{N.O.M.} = 8,95 - 1,13\Delta E_s \text{ (eV)}.$$

Examinons dans un premier temps les valeurs et l'évolution de l'énergie de liaison du maximum apparent de la composante Mn 2p<sub>3/2</sub> des catalyseurs sachant que les valeurs EI (Mn 2p<sub>3/2</sub>) pour les échantillons Ref-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ref-MnO<sub>2</sub> sont respectivement égales à 641,6 et 642,1 eV.

On observe que pour les 2 échantillons CeMnO<sub>y</sub> frais EI varie entre 641,6 et 641,9 eV et pour les catalyseurs CeMn<sub>x</sub>, la valeur est stable à 642,3 eV. Par comparaison directe avec les valeurs étalon, il apparaît que le manganèse apparaît à un N.O.M. proche de 3 pour les co-précipités et de 4 pour les rédox-précipités.

On observe une valeur de 642,1 eV pour l'échantillon MnO<sub>y</sub>. Cette valeur est surprenante car elle est très haute devant conduire à un Mn<sup>4+</sup>. L'observation du signal représenté Figure IV-70 montre clairement un pic positionné à 640,2 eV attestant de la présence d'un Mn<sup>2+</sup> <sup>[19]</sup>. On en conclue que pour les échantillons riches en Mn<sup>2+</sup> notre approche doit être critique.

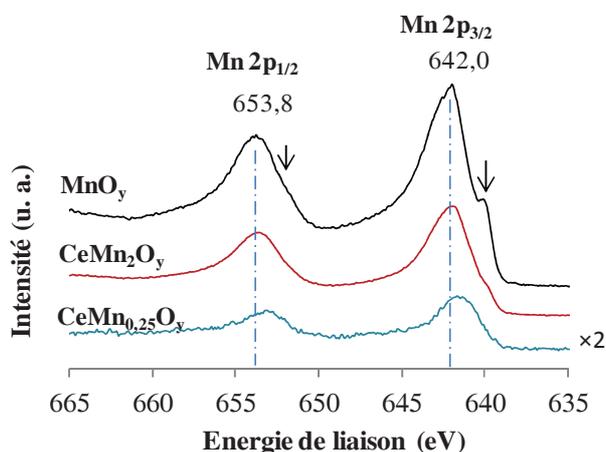


Figure IV-70: Spectres SPX du niveau Mn 2p des échantillons MnO<sub>y</sub> et co-précipités

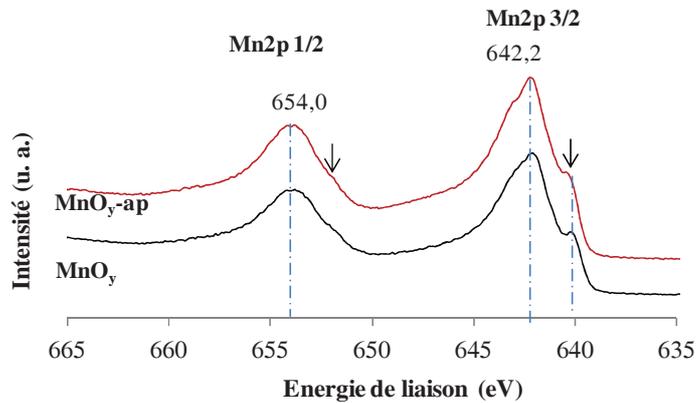


Figure IV-71: Spectre SPX du niveau Mn 2p de l'échantillon MnO<sub>y</sub> avant et après test.

La Figure IV-72 représente les spectres du niveau Mn 2p du catalyseur OMS-2 avant et après traitement catalyse post-plasma ainsi que ceux des échantillons de référence. La valeur de El est de 642,6 eV sur OMS, supérieure à celle obtenue sur MnO<sub>2</sub>. Il est à noter qu'une telle observation a déjà été mentionnée dans la littérature [80]. On note à 641,6 eV un épaulement caractéristique du Mn<sup>3+</sup> par comparaison avec le spectre de l'échantillon Ref-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La position d'El (Mn 2p<sub>3/2</sub>) glisse systématiquement vers des énergies de liaisons plus importantes, de l'ordre de 0,3-0,4 eV pour les oxydes binaires, quelle que soit la méthode de préparation, par contre celle-ci reste inchangée pour les oxydes simples. Il semblerait donc que le manganèse augmente son nombre d'oxydation formel au cours de la réaction en présence de cérium.

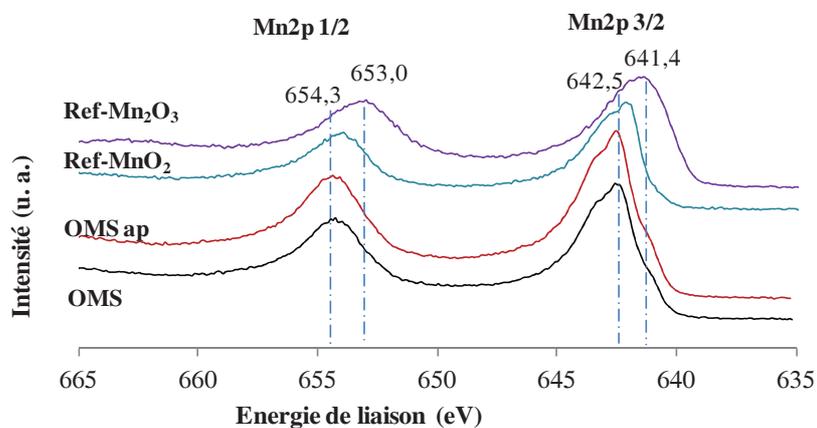


Figure IV-72: Spectres SPX du niveau Mn 2p de l'échantillon OMS-2 et des références avant et après CPP.

Tableau IV-20: Mn 3s et Mn 2p

Echantillons	Mn 3s			N.O.M.	Mn2p			
	El <sub>1</sub> /eV	El <sub>2</sub> /eV	ΔE /eV		Mn 2p <sub>1/2</sub> /eV	Mn 2p <sub>3/2</sub> /eV	ΔE /eV	Mn 2p <sub>3/2</sub> (II) /eV
MnO <sub>y</sub>	84,5	89,0	4,5	3,9	653,9	642,1	11,8	640,2
MnO <sub>y</sub> -ap	84,5	89,3	4,8	3,5	654,0	642,2	11,8	640,5
CeMn <sub>2</sub> O <sub>y</sub>	83,8	89,0	5,2	3,1	653,6	641,9	11,7	640,0
CeMn <sub>2</sub> O <sub>y</sub> -ap	84,2	89,3	5,1	3,2	654,1	642,4	11,7	640,5
CeMn <sub>0,25</sub> O <sub>y</sub>	83,5	88,9	5,4	2,8	653,3	641,6	11,7	non
CeMn <sub>0,25</sub> O <sub>y</sub> -ap	83,8	89,2	5,4	2,8	653,6	641,9	11,7	non
CeMn-RP5	84,2	89,2	5,0	3,3	654,0	642,3	11,7	non
CeMn-RP5-ap	84,6	89,6	5,0	3,3	654,4	642,7	11,7	non
CeMn <sub>4</sub> -RP5	84,3	89,1	4,8	3,5	653,9	642,3	11,6	non
CeMn <sub>4</sub> -RP5-ap	84,6	89,6	5,0	3,3	654,3	642,6	11,7	non
OMS	84,7	89,4	4,7	3,6	654,3	642,6	11,7	641,0
OMS-ap	84,7	89,5	4,8	3,5	654,4	642,6	11,8	641,0
Ref-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	83,7	89,1	5,4	3	653,2	641,6	11,6	non
Ref-MnO <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	84,4	88,8	4,4	4	653,9	642,1	11,8	non

(1), (2) échantillons de référence, El: Energie de liaison, ΔE: Ecart de l'énergie de liaison, N.O.M nombre d'oxydation moyen.

Les écarts énergétiques ΔE entre les 2 niveaux Mn 3s et le N.O.M. du Mn sont montrés dans le Tableau IV-20 pour les différents catalyseurs. On note une valeur de 5,4 eV et de 4,4 eV respectivement pour les échantillons Ref-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ref-MnO<sub>2</sub> respectivement de N.O. de 3 et 4.

On observe que les valeurs ΔE sont de 5,2 et 5,4 eV pour les échantillons CeMn<sub>2</sub>O<sub>y</sub> et CeMn<sub>0,25</sub>O<sub>y</sub>. Celles-ci diminuent pour les solides CeMn et CeMn<sub>4</sub> à 5,0 et 4,8 eV. On obtient les valeurs les plus faibles pour OMS-2 et MnO<sub>y</sub> de 4,7 et 4,5 eV tout en gardant en mémoire les conclusions données précédemment pour l'échantillon MnO<sub>y</sub>. On obtient donc par N.O.M. croissant: CeMn<sub>0,25</sub>O<sub>y</sub> (2,8) < CeMn<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (3,1) < CeMn (3,3) < CeMn<sub>4</sub> (3,5) < OMS-2 (3,6). On observe les mêmes tendances que précédemment. Pour les échantillons issus de la voie « rédox-précipitation » on obtient un N.O.M. de +4, celui-ci diminuant à 3,5-3,3 eV respectivement par l'étude des spectres Mn 2p et Mn 3s. Il faut néanmoins considérer que le libre parcours moyen doit être plus important pour l'électron éjecté du niveau Mn 3s, on en conclue que les premières couches de surface doivent être enrichies en manganèse.

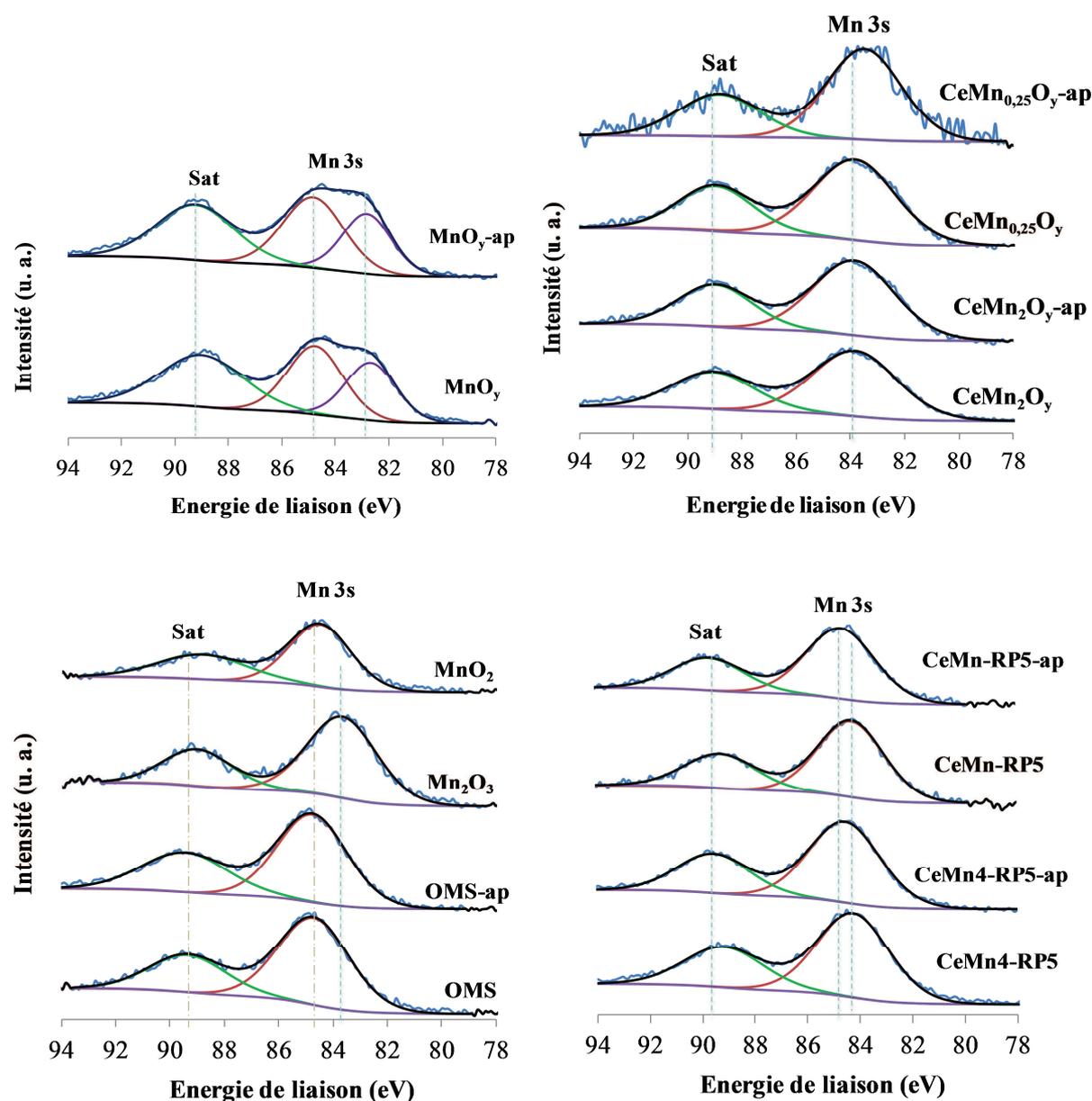


Figure IV-73: Signal SPX de Mn 3s des échantillons avant et après test de CPP

On en conclue que le mode de préparation affecte grandement le N.O.M. de surface du manganèse dans les oxydes binaires Ce-Mn, la voie « rédox-précipitation modifiée » permettant l'obtention d'un manganèse à haut N.O.M. comparativement à la méthode de co-précipitation.

### Cl 2p

La Figure IV-74 présente l'enveloppe Cl 2p obtenue sur les différents catalyseurs testés. On observe les 2 contributions Cl 2p<sub>3/2</sub> et Cl 2p<sub>1/2</sub> dues à l'interaction spin-orbite. La décomposition du signal a été réalisée en imposant une intensité relative du pic Cl 2p<sub>1/2</sub> égale à 1/2 de celle du pic Cl 2p<sub>3/2</sub>, une séparation Cl 2p<sub>3/2</sub>-Cl 2p<sub>1/2</sub> de 1,6 eV et des largeurs à mi-

## Chapitre IV

hauteur équivalentes (la valeur de ce paramètre étant laissé libre) <sup>[45]</sup>. La décomposition du signal SPX du niveau Cl 2p donnée Figure IV-74 montre deux composantes de Cl distinctes. Celle apparaissant à la plus basse EI (198,2-198,8) a été associée à un chlore minéral alors que l'on a attribué un chlore d'origine organique à la deuxième composante pointant à  $200,5 \pm 0,5$  eV.

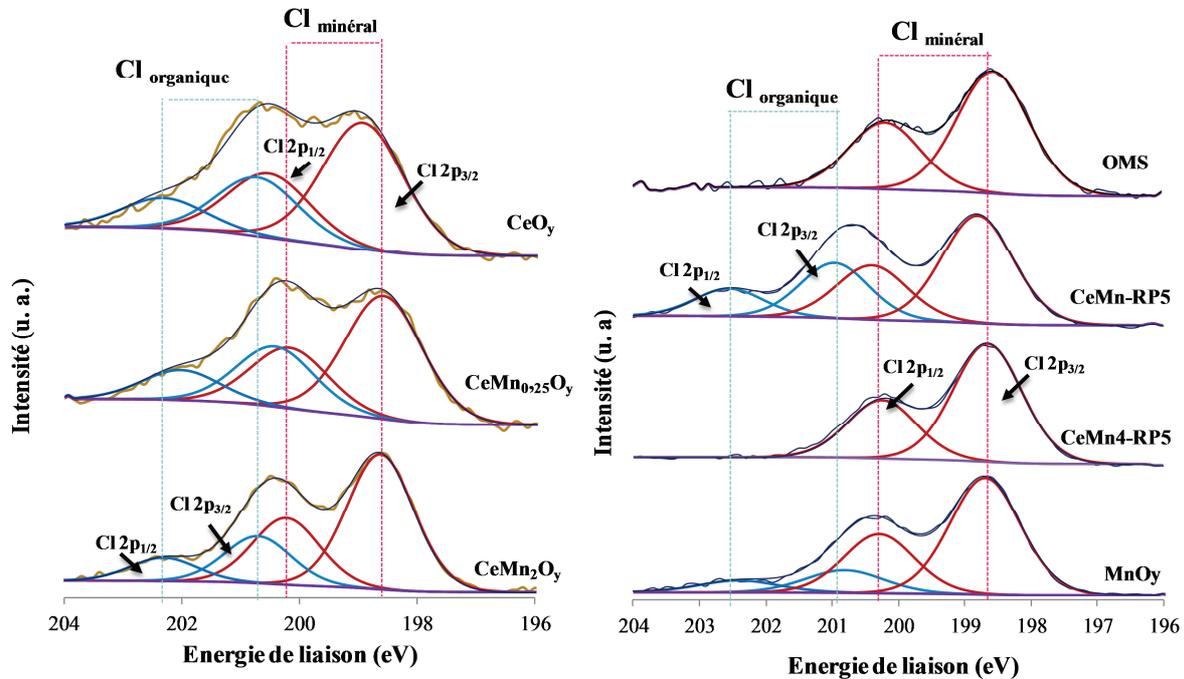


Figure IV-74: Décomposition des photopics issus de l'enveloppe du niveau Cl 2p.

Les caractéristiques du chlore obtenues par SPX sont reportées dans le Tableau IV-21. La concentration atomique de chlore à la surface de l'échantillon est de 9 à 18 atomes de Cl pour 100 atomes métalliques de surface. Afin d'analyser plus finement les données il faut préciser que pour les 3 premiers catalyseurs (1<sup>er</sup> lot) l'exposition au flux réactif traité par le plasma a été plus longue à chaque DE, 50 minutes, au lieu de 30 minutes pour les catalyseurs du 2<sup>ème</sup> lot (4 derniers catalyseurs). Le temps d'exposition total au flux réaction tenant compte des durées d'exposition avant mise en route du plasma varie entre 5 et 7 heures. De plus les concentrations initiales en TCE diffèrent légèrement et HR est de 22% à comparer à 10% pour les catalyseurs du 2<sup>ème</sup> lot. Tenant compte de ces différentes remarques on observe que les concentrations en Cl les plus faibles sont associées aux échantillons d'oxydes simples de manganèse. Quoiqu'il en soit la composante minérale est toujours prédominante. En effet la contribution de Cl minéral varie entre 6 et 12 atomes de Cl alors que celle de Cl organique varie entre 0 à 6 atomes pour 100 atomes métalliques. La densité atomique de Cl minéral (ramené au nombre d'atomes total de métal) ne semble pas être influencé par la teneur en métal. Sur les oxydes simples le Cl 2p<sub>3/2</sub> apparaît respectivement à 198,8 eV pour l'échantillon

## Chapitre IV

CeO<sub>y</sub> et à 198,6 ± 0,1 eV sur les solides MnO<sub>y</sub> et OMS. Il est donc ici impossible de distinguer sur ce critère le site métallique de chloration pour conduire à un (oxy)chlorure de cérium ou manganèse. On note cependant que les valeurs de El(Cl 2p<sub>3/2</sub>) relatives obtenues sur les composés binaires CeMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> sont légèrement plus faibles de celles obtenues par rédox-précipitation.

Tableau IV-21: Cl 2p

	[Cl/(Ce + Mn)] <sub>SPX</sub> *	(Cl 2p <sub>3/2</sub> ) <sub>min</sub> eV	Cl <sub>min</sub> *	(Cl 2p <sub>3/2</sub> ) <sub>org</sub> eV	Cl <sub>org</sub> *	[Cl <sub>min</sub> /(Ce + Mn)] <sub>SPX</sub> *	[Cl <sub>org</sub> /(Ce + Mn)] <sub>SPX</sub> *
CeO <sub>y</sub>	18,0	198,8	68,4	200,6	31,6	12,3	5,7
CeMn <sub>0,25</sub> O <sub>y</sub>	18,0	198,2	67,2	200,1	32,8	12,1	5,9
CeMn <sub>2</sub> O <sub>y</sub>	17,0	198,3	74,3	200,3	25,7	12,6	4,4
CeMn-RP5	9,0	198,8	67,0	201,0	33,0	6,0	3,0
CeMn <sub>4</sub> -RP5	15,0	198,6	100,0	--	0,0	15,0	0,0
MnO <sub>y</sub>	9,0	198,7	82,2	200,8	17,8	7,4	1,6
OMS	7,7	198,5	100,0	--	0,0	7,7	0,0

\*: donnée en %

Concernant la composante organique les valeurs de Cl 2p<sub>3/2</sub> de 200,5 ± 0,5 eV sont pleinement en accord avec la présence de fragments chlorocarbonés de type -C<sub>x</sub>Cl (200,5 eV), -C<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub> (200,8 eV) et -CCl<sub>3</sub> (200,7 eV) à la surface du catalyseur<sup>[81]</sup>. Ces résidus sont susceptibles d'empoisonner les sites catalytiques et de réduire ce faisant l'activité du catalyseur. Il est remarquable que ce Cl organique est exempt sur les catalyseurs CeMn<sub>4</sub> et OMS-2. A partir de ce critère d'observation ou non de Cl organique nous avons classé les catalyseurs en 2 catégories. La catégorie 1 incorpore les catalyseurs CeMn<sub>4</sub> et OMS exempt de Cl organique et la 2<sup>ème</sup> inclue les autres solides. On peut de plus classer ces derniers par densité atomique de Cl organique croissante: MnO<sub>y</sub> (1,6) < CeMn (3,0) < CeMn<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (4,4) < CeO<sub>y</sub> (5,7) ≈ CeMn<sub>0,25</sub>O<sub>y</sub> (5,9). On en déduit que l'ajout de manganèse au cérium assiste le retrait de ces fragments organochlorés.

### IV.7 Conclusion

Le premier volet de ce chapitre est consacré à la synthèse et caractérisation des catalyseurs. La synthèse des oxydes de Ce-Mn par « réactions rédox-précipitation modifiée » entre les précurseurs de  $Mn^{VII}$ ,  $Ce^{III}$  et  $Mn^{II}$  à pH variable conduit à des catalyseurs calcinés à 400-500°C  $CeMn_x$ -RP4(5) (Mn/Ce: 0,4-4) présentant une dispersion (quasi moléculaire) de la phase active avec des surfaces spécifiques pouvant aller jusqu'à 200 (165)  $m^2/g$ . Au vu des résultats de caractérisation, nous suggérons que les oxydes de cérium et manganèse sont mélangés au niveau quasi-moléculaire formant une matrice amorphe intégrant des domaines constitués de nanocristaux de cérine contrairement à la voie co-précipitation qui conduit à l'insertion de  $Mn^{n+}$  dans la structure hôte de la cérine. On observe pour de fortes teneurs en Mn (Mn/Ce=2) la coexistence d'une phase oxyde mixte type cérianite avec  $Mn_2O_3$  et  $Mn_5O_8$  pour l'échantillon  $CeMn_2O_y$  attestant d'une ségrégation de phases alors que le catalyseur  $CeMn_2$  garde une phase amorphe incluant des domaines de cérine nanostructurée. L'oxyde simple synthétisé par précipitation est un mélange de l'oxyde métastable  $Mn_5O_8$  et  $Mn_2O_3$ . Il est à noter pour l'échantillon  $CeMn_4$  la détection d'une phase probablement de type birnessite avec le cation potassium en position inter foliaire. Quelle que soit la méthode de synthèse les isothermes sont de type IV à faible teneur en Mn puis se classent en type II. A partir de l'étude de la mobilité des oxygènes par DTP- $O_2$  il apparaît que la méthode « rédox-précipitation modifiée » conduit à des espèces oxygènes à basse température (BT) plus mobiles et en plus grande quantité que par voie « co-précipitation », l'effet étant amplifié sur le catalyseur  $CeMn_4$ -RP5 probablement par la présence de potassium à sa surface. Une accessibilité supérieure des oxydes  $MnO_x$ , une interaction forte entre  $MnO_x$ - $CeO_2$  et un N.OM. du manganèse plus important (voir partie SPX) promeut la disponibilité des oxygènes de surface réactifs.

L'influence de la mobilité des oxygènes est une étape importante dans le processus d'oxydation. La thermodésorption du dioxygène à température programmée (TPD- $O_2$ ) est une méthode reconnue pour déterminer cette mobilité. Il apparaît que les oxydes binaires présentent tous un pic à basse température 250-280°C absent dans les oxydes simples. Ces entités oxygénées actives ont été attribuées à des ions superoxo  $O_2^-$  générés à l'interface  $MnO_y/CeO_2$  lors du traitement de calcination. La quantité d'oxygène désorbé à basse température (<400°C) augmente environ d'un facteur 20 sur les échantillons  $CeMn_4$ -RP5.

De plus la mobilité des oxygènes est exaltée à la surface des catalyseurs après exposition au mélange  $O_3$ /air: apparition de pics et quantité d' $O_2$  désorbé plus importante à basse température. Deux catalyseurs semblent décomposer  $O_3$  à basse température, il s'agit des catalyseurs OMS et  $CeMn_4$ -RP5.

## Chapitre IV

---

L'oxydation catalytique de l'abatement de TCE a été étudiée par traitement d'un flux d'air contaminé par le COV en absence et en présence d'eau. La réaction d'oxydation totale est complexe car beaucoup de paramètres peuvent influencer les performances du catalyseur. Entre autres l'acidité du catalyseur, la disponibilité en oxygène actifs à basse température, la porosité du matériau et une résistance à l'empoisonnement, essentiellement par formation d'espèces chlorocarbonées à la surface du catalyseur. Les résultats de notre étude ont montrés clairement l'effet promoteur de l'ajout de manganèse à la cérine pour la destruction du TCE sous air sec. L'élimination des espèces chlorées susceptibles d'empoisonnés les sites actifs de la cérine en présence de manganèse permet d'expliquer les meilleures performances du catalyseur  $\text{CeMn}_{0,4}\text{O}_y$ . Par ailleurs nous avons mis en évidence l'effet bénéfique de l'eau qui en tant que donneur d'hydrogène conduit à une minimisation des sous-produits. Dans ce cas-là la disponibilité des oxygènes mobiles à basse température permet de rendre compte des performances du catalyseur. On note néanmoins qu'à basse température le dépôt de chlore est important.

L'étude de l'oxydation totale de TCE par catalyse post-plasma ( $T_{\text{cat}}=150^\circ\text{C}$ ) a été étudiée avec 2 plasmas à décharge couronne (-) différant par leurs caractéristiques. PNT22 (RH: 22;  $\eta_{\text{TCE}} = 89\%$ ,  $[\text{O}_3] = 140$  ppm et B.C.= 32% à DES de 750 J/L) a été utilisé avec les oxydes binaires Ce-Mn co-précipités et PNT10 (RH:10;  $\eta_{\text{TCE}}= 94\%$ ,  $[\text{O}_3] = 370$  ppm et B.C.= 28% à DES de 240 J/L) pour les autres échantillons. La nature des sous-produits polychlorés avec le PNT seul est inchangée: DCAD, TCAD et  $\text{Cl}_2\text{CO}$ ; une teneur relative plus importante en phosgène étant observée avec PNT22. Les performances du procédé CPP sont améliorées avec le deuxième jeu de catalyseurs. Un effet de synergie est observé sur l'activité pour les échantillons  $\text{MnO}_y$  et  $\text{CeMn}_4$ . Le catalyseur le plus actif est néanmoins le cryptomélane donnant 100% de conversion à 170J/L. Une amélioration spectaculaire de la sélectivité de transformation du TCE résiduel et de ses sous-produits chlorés en  $\text{CO}_x$ ,  $\text{HCCl}_3$  et  $\text{CCl}_4$  est observée sur les catalyseurs  $\text{CeMn}_4$ -RP5 et OMS. Les bilans carbone sont respectivement de 56 et 52% et les rapports de surface  $\text{HCCl}_3/\text{CCl}_4$  de 1,90 et 0,85. L'effet de la température a été étudié sur les échantillons  $\text{MnO}_y$ ,  $\text{CeMn}$ -RP5,  $\text{CeMn}_4$ -RP5. A température ambiante l'échantillon  $\text{CeMn}_4$ -RP5 présente des caractéristiques remarquables: une conversion de TCE de 100% à 170J/L, disparition de DCAC, TCAD et une forte minimisation du phosgène. Le bilan carbone à 59% est amélioré à température ambiante.

Les résultats SPX ont permis de montrer que le mode de préparation des oxydes binaires affecte grandement les propriétés de surface du catalyseur. Les échantillons issus de la voie « rédox-précipitation modifiée » présentent une dispersion de type « monocouche » et le N.O.M. du Mn est élevé contrairement à ceux obtenus par co-précipitation. Deux catalyseurs

## Chapitre IV

---

se singularisent par leur faculté à résister à l'empoisonnement des sites actifs par les résidus chlorocarbonés, il s'agit des échantillons CeMn<sub>4</sub>-RP5 et OMS-2. Dans tous les cas de figure on observe une réorganisation structurale plus ou moins importante conduisant à la formation d'(oxy)chlorures de cérium ou de manganèse.

1. G. Qi, R.T. Yang, R. Chang, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 93–106.
2. F. Zamar, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication* (1995) 965-966.
3. B. Murugan, A. V. Ramaswamy, D. Srinivas, C. S. Gopinath, and V. Ramaswamy, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 3983–3993.
4. Z. Q. Zou, M. Meng, and Y. Q. Zha, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2009) 468–477.
5. X. Wang, Q. Kang, and D. Li, *Catalysis Communications* 9 (2008) 2158–2162.
6. H. Li, G. Lu, Q. Dai, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 475–483.
7. Q. Dai, X. Wang, G. Lu *Applied Catalysis B: Environmental* 81(2008) 192–202.
8. F. Arena, G. Trunfio, J. Negro, B. Fazio, L. Spadaro. *Chemistry of Materials* 19 (2007) 2269-2276.
9. F. Arena, G. Trunfio, J. Negro, B. Fazio, L. Spadaro, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 6724-6731.
10. F. Arena, G. Trunfio, B. Fazio, L. Spadaro, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 2822–2829.
11. M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, T. Kijima, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 3158–3164.
12. Z.R.Tian, W.Tong, J.Y.Wang, N.G. Duan, V.V. Krishnan, S.L. Suib, *Science* 276 (1997) 926-930.
13. K. Frey, V. Iablokov, G. Sáfrán, J. Osán, I. Sajó, R. Szukiewicz, S. Chenakin, *Journal of Catalysis* 287 (2012) 30–36.
14. J. Cai, J. Liu, W.S. Willis, S.L. Suib, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 2413–2422.
15. V.P. Santos, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 470–481.
16. J. Luo, Q. Zhang, A. Huang, S.L. Suib, *Microporous and Mesoporous Materials* 35–36 (2000) 209–217.
17. J. Luo, Q. Zhang, J. Garcia-Martinez, S.L. Suib *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 3198-3207.
18. S.L. Suib, *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008) 1623–1631.
19. T. Gao, P. Norby, F. Krumeich, H. Okamoto, R. Nesper, H. Fjellvåg, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 922-928.
20. B. Murugan, A. V. Ramaswamy, D. Srinivas, C. S. Gopinath, and V. Ramaswamy, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 3983–3993.
21. G. Picasso, M. Gutierrez, M.P. Pina, J. Herguido, *Chemical Engineering Journal* 126 (2007) 119–130.
22. H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi, *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 195–204.
23. G. Qi, R.T. Yang, R. Chang, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 93–106.
24. A. G. Murillo, thèse de l'université Claude Bernard Lyon I (2002).
25. C.H.Y. Kang, H. Kusaba, H. Yahiro, K. Sasaki, Y. Teraoka, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1799-1802.
26. H. Li, G. Lu, G., Q. Dai, Y. Wang, Y. Guo, Yl. Guo, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102 (2011) 475–483.
27. D. Delimaris, T. Ioannides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(2008) 303–312.
28. Thèse Anne-Claire GAILLOT, Caractérisation structurale de la birnessite : Influence du protocole de synthèse, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002.
29. S.L. Brock, N. Duan, Z.R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S.L. Suib, *Chemistry of Materials* 10 (1998) 2619–2628.
30. W.S. Kijlstra, D.S. Brands, E.K. Poel, A. Bliet, *Journal of Catalysis* 171(1997) 208–218.

31. Dhandapani B, Oyama ST, *Chemistry Letters* (1995) 413–413.
32. Nguyen PH, Stern EW, Deeba M, Bulk PL. *US Patent* 5 (1994) 283.
33. T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan, W. Hu, X. Zou, *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 467–473.
34. N. Kijima, H. Yasuda, T. Sato, Y. Yoshimura, *Journal of Solid State Chemistry* 159 (2001) 94–102.
35. Z.-M. Wang, S. Tezuka, H. Kanoh, *Chemistry Letters* 5 (2000) 560–561.
36. J.H. de Boer, in: D.H. Everett, F.S. Stone (Eds.), *The Structure and Properties of Porous Materials*, Butterworth, London, 1958.
37. S. Phoka, P. Laokul, E. Swatsitang, V. Promarak, S. Seraphin, and S. Maensiri, *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 423–428.
38. H. Palneedi, V. Mangam, S. Das, and K. Das, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 9912–9918.
39. L. Shi, W. Chu, F. Qu, J. Hu, M. Li, *Journal of Rare Earths*, 26 (2008) 836–840.
40. Meng, M.; Lin, P. Y.; Fu, Y. L. *Catalysis Letters* 18 (1997) 213–222.
41. V.P. Santos, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2000) 353–363.
42. S. T. Oyama, *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 42 (2012) 279–322.
43. R. Radhakrishnan, S.T. Oyama, Y. Ohminami, K. Asakura, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), 4245–4253.
44. M. Taralunga, B. Innocent, J. Mijoin, P. Magnoux *Applied Catalysis B: Environmental* 75 (2007) 139–146.
45. J.-M. Giraudon, A. Elhachimi, G. Leclercq, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 251–261.
46. A. Aranzabal, J.A. González-Marcos, M. Romero-Sáez, J.R. González-Velasco, M. Guillemot, P. Magnoux, *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 533–541.
47. J.S. Choi, H.K. Youn, B.H. Kwak, Q. Wang, K.S. Yang, J.S. Chung, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 210–216.
48. J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 191
49. M. Magureanu, N.B. Mandache, J. Hu, R. Richards, M. Florea, V.I. Parvulescu, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007) 275–281.
50. A. Musialik-Piotrowska, *Catalysis Today* 119 (2007) 301–304.
51. M. Guillemot, J. Mijoin, S. Mignard, P. Magnoux, *Applied Catalysis B: Environmental*, 75 (2007) 249–255.
52. M.E. Swanson, H.L. Greene, S. Qutubuddin, *Applied Catalysis B: Environmental*, 52 (2004) 91–108.
53. R. Lopez-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz, J.L. Ayastui, M.A. Gutierrez-Ortiz, J.R. Gonzalez-Velasco, *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) 13–21.
54. Q.G. Dai, X.Y. Wang, G.Z. Lu, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1645–1649.
55. J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. Rivas, R. López-Fonseca, S. Martín, J.R. González-Velasco, *Chemosphere*, 68 (2007) 1004–1012.
56. T.K. Tseng, L. Wang, C.T. Ho, H. Chu, *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 1035–1040.
57. J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, U. Aurrekoetxea, J.R. González-Velasco, *Journal of Catalysis* 218 (2003) 148–154.
58. X.F. Tang, J.L. Chen, Y.G. Li, Y. Li, Y.D. Xu, W.G. Shen, *Chemical Engineering Journal*, 118 (2006) 119–125.
59. D. Delimaris, T. Ioannides, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 303–312.

60. X.Y. Wang, Q. Kang, D. Li, *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (2009)166-175.
- 61 H.F. Li, G.Z. Lu, Q.G. Dai, Y.Q. Wang, Y. Guo, Y.L. Guo, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 (2010), 838.-846.
- 62 J.R. González-Velasco, A. Aranzabal, R. López-Fonseca, R. Ferret, J.A. González-Marcos, *Applied Catalysis B: Environmental* 24 (2000) 33-43.
- 63 A.Z. Abdullah, M.Z. Abu Bakar, S. Bhatia, *Journal of Hazardous Materials* B129 (2006) 39-49.
- 64 Q.-H. Xia, K. Hidajat, S. Kawi, *Materials Letters* 42 (2000) 102-107.
- 65 F. Bertinchamps, A. Attianese, M.M. Mestdagh, E.M. Gaigneaux, *Catal. Today*, 112 (2006), p. 165
- 66.. K. Everaert, J. Baeyens, *Journal of Hazardous Materials* B109 (2004) 113–139.
- 67 B. Miranda, E. Díaz, E., S. Ordóñez, A. Vega, F. V. Díez, *Chemosphere* 66 (2007) 1706–1715.
68. O. L. Hollis, W. V. Hayes, *Analytical Chemistry* 34 (1962) 1223-1226.
69. A. P. Amrute, C. Mondelli, M.A.G. Hevia, J. P-Ramirez, *ACS Catalysis* 1 (2011) 583-590.
70. L. Prager, H. Langguth, S. Rummel, R. Mehnert, *Radiation Physics and Chemistry* 46 (1995) 1137–1142.
71. A. Miyakoshi, A. Uenob, M. Ichikawa, *Applied Catalysis A: General* 219 (2001) 249–258.
72. S. Hamoudi, F. Larachi, A. Sayari, *Journal of Catalysis* 177 (1998) 247-258.
73. S. Hamoudi, F. Larachi, A. Sayari, *Applied Catalysis B: Environmental* 34 (2001)1-9.
74. M. A.-Wolfovich, M. V. Landau, A. Brenner, M. Herskowitz, *Journal of Catalysis* 247 (2007) 201-213.
75. D. Courcot, L. Gengembre, M. Guelton, Y. Barboux, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 90 (1994) 895-898.
76. F. Larachi, J. Pierre, and A. Adnot, *Applied surface science*, 195 (2002). 236-250.
77. S. Hamoudi, F. Larachi, A. Adnot, and A. Sayari, *Journal of Catalysis*, 185 (1999) 333–344.
78. X. Wang, Q. Kang, D. Li, *Catalysis communication* 9 (2008) 2158-2162.
79. V.P. Santos, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão , J. J. W Bakker, J. Gascon, F. Kapteijn, *Journal of Catalysis* 293 (2012) 165–174.
80. Peluso, M. A., Gambaro, L. a., Pronsato, E., Gazzoli, D., Thomas, H. J., & Sambeth, J. E.. *Catalysis Today*, 133-135 (2008) 487–492.
81. C.D. Wagner - J.F. Moulder - L.E. Davis - W.M. Riggs, Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979.

## Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail nous avons clairement mis en évidence les effets bénéfiques du procédé « Catalyse Post-Plasma » (CPP) vis-à-vis du « Plasma Non-Thermique » (PNT) seul. Le procédé CPP mené sous flux d'air humide (RH : 10%) conduit à une meilleure efficacité de destruction du trichloréthylène (TCE) avec une densité énergétique minimisée. Le procédé CPP associant le cryptomélane (OMS) à 150°C comme catalyseur donne une conversion de TCE de 100% pour une densité énergétique spécifique de 170 J/L ( $\approx 5$  W), avec les autres catalyseurs étudiés la conversion de TCE se situe dans la gamme 96-99% pour seulement 82% pour PNT seul. En termes de sélectivité les 2 catalyseurs les plus performants sont OMS et  $\text{CeMn}_4\text{O}_y$ . Ces 2 catalyseurs détruisent efficacement les sous-produits toxiques issus du traitement plasma, soient le chlorure de dichloroacétyle (DCAC), le trichloroacétaldéhyde (TCAD) ainsi que le phosgène. Néanmoins le bilan carbone est dans le meilleur des cas de l'ordre de 50 à 60% respectivement pour OMS et  $\text{CeMn}_4\text{O}_y$ . Pour ce dernier catalyseur, des meilleurs résultats ont été obtenus en travaillant à pression atmosphérique et à température ambiante en comparaison des expériences menées à une température de fonctionnement du catalyseur de 150°C.

La formation de chloroforme et de tétrachlorocarbène en sortie de réacteur catalytique rend compte en partie du bilan carbone déficitaire. La contribution du polymère formé sur les électrodes doit être aussi prise en compte. Il a été montré que la formation de celui-ci peut contribuer à hauteur d'environ 10% dans le bilan carbone <sup>[1]</sup>. Ceci laisse supposer que le catalyseur puisse subir des modifications structurales telle la formation d'(oxy)chlorures de manganèse en cours de réaction comme le suggère une analyse Tof-SIMS de la pérovskite après test. On observe de plus des quantités résiduelles de  $\text{N}_2\text{O}$  formé dans le plasma, non détruites par nos catalyseurs ainsi que la formation d'une vingtaine de ppm de  $\text{NO}_2$  en CPP. Enfin la formation de chlorure d'hydrogène est plus importante sur  $\text{CeMn}_4\text{O}_y$  que sur OMS due au caractère hydrophile de l'oxyde binaire permettant de s'affranchir plus facilement du chlore adsorbé sous forme de HCl.

Le tableau 1 récapitule tous les résultats obtenus au cours de ce travail de recherche.

Pour le procédé de plasma non thermique seul, le PNT10 donne une meilleure conversion du TCE avec une productivité énergétique la plus élevée à  $24,1\text{g.kWh}^{-1}$ . Les rendements en CO et en  $\text{CO}_2$  dans tous les procédés de PNT sont très faibles et varient de 3-7%. Comparativement aux performances des procédés de PNT décrits dans la littérature, notre procédé est relativement efficace pour la destruction du TCE avec une énergie relativement

faible (voir tableau 2). La quantité d'ozone formé par cette décharge lumineuse est dans le meilleur des cas d'environ 360 ppm pour une DE à 240J/L.

**Tableau 1: récapitulatif des résultats de tous les tests PNT et CPP**

		[TCE] <sub>0</sub> /ppm	m <sub>cat</sub> /g	VVH /h <sup>-1</sup>	HR /%	T /°C	DE /J.L <sup>-1</sup>	η /%	η <sub>E</sub> /g.kWh <sup>-1</sup>	Bilan C /%	R <sub>CO2</sub> /%
PNT0	avril-mai 2011	600	--	--	0	--	490	71,3	18,4	32,0	3,2
PNT18	avril-mai 2012	580	--	--	18	--	520	88,6	20,9	42,0	7,0
CPP-LM0-25	avril-mai 2013	600	0,5*	40000	0	--	460	91,3	25,1	26,9	4,1
CPP-LM0-100	avril-mai 2014	600	0,5*	40000	0	100	400	96,6	30,4	31,9	8,3
CPP-LM0-150	avril-mai 2015	550	0,5*	40000	0	150	460	87,9	22,2	34,9	12,7
CPP-LM18-150	avril-mai 2016	510	0,5*	40000	18	150	460	92,5	21,6	74,4	26,5
CPP-PdLM18-100	avril-mai 2017	560	0,5*	40000	18	100	460	91,7	23,6	44,2	9,2
CPP-PdLM18-150	avril-mai 2018	500	0,5*	40000	18	150	460	96,2	22,1	46,0	12,0
CPP-PdLM18-200	avril-mai 2019	520	0,5*	40000	18	200	460	89,0	21,2	55,0	16,0
PNT22	Août 2011	550	--	--	22	25	750	89,4	13,8	32,0	2,3
CPP-CeMn2	Août 2011	520	1*	30000	22	150	750	97,8	14,3	37,6	11,6
CPP-CeMn0,25	Août 2011	555	1*	30000	22	150	750	96,4	15,5	37,3	10,5
CPP-Ce	Août 2011	555	1*	30000	22	150	750	92,5	14,5	39,8	10,9
PNT0	juillet-Sep 2012	360	--	--	0	25	300	93,7	23,7	17,5	5,6
PNT10	juillet-Sep 2012	365	--	--	10	25	240	93,9	24,1	28,2	3,4
CPP-MnOy-25	juillet-Sep 2012	532	1	70000	10	25	240	96,0	45,0	40,7	10,8
CPP-CeMn4-25	juillet-Sep 2012	463	1	70000	10	25	240	100,0	40,7	59,0	20,6
CPP-CeMn-25	juillet-Sep 2012	543	1	70000	10	25	240	100,0	47,8	39,3	9,8
CPP-MnOy-150	juillet-Sep 2012	378	1	70000	10	150	240	99,3	33,0	54,6	25,1
CPP-CeMn4-150	juillet-Sep 2012	413	1	70000	10	150	240	96,9	35,2	56,0	28,1
CPP-CeMn-150	juillet-Sep 2012	397	1	70000	10	150	240	99,5	34,8	49,8	20,1
CPP-OMS-150	juillet-Sep 2012	398	1	70000	10	150	240	100,0	35,0	51,6	25,9

\* dilué avec 3g SiC, R<sub>CO2</sub>: Rendement en CO<sub>2</sub>

Tableau 2: Comparaison de la destruction du TCE par PNT et CPP

TCE /ppm	Débit /L.min <sup>-1</sup>	Décharge PNT	DE /J.L <sup>-1</sup>	Catalyseurs	m <sub>cat</sub> /g	Tc /C	Efficacité								Réf.
							PNT				CPP				
							η /%	C** /%	O <sub>3</sub> /ppm	η <sub>E</sub> /g.kWh <sup>-1</sup>	η /%	C** /%	R <sub>CO2</sub> /%	η <sub>E</sub> /g.kWh <sup>-1</sup>	
460*	2	Couronne négative	100 240	CeMn4-RP5	1	25	76			58	100	45	20	96	CPP-CeMn4-25
							94	28	360	24	100	59	21	41	
400*	2	Couronne négative	240	OMS	1	150	94	28	360	24	100	52	26	52	CPP-CeMn4-150
250	2	DBD 2,2mm	60 400	MnO <sub>2</sub>	25	25	83	24	400	68	99	35	--	81	[2]
							--	--	--	--	98		12		
250	0,5	DBD	240	MnO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CuO	10	25	99	--	1750	20	99	62	--	20	[3]
250	0,5-2	DBD 0,4-5mm	11 90	MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,5;1;5% pds	1	25	--	--	--	--	95	25	--	426	[4]
							99	99	68	54					
300	5	DBD 100-200°C	216	10%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub>		100	98	--	--	27	99	--	--	27	[5]
430	0,51	DBD 2mm	670	Au/GMS	0,05	25	100	--	5000	--	100	95	--	13	[6]
600-700*	2	Couronne négative	300	Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		100	35	--	--	16	80	--	--	37	[7]

\*: air non synthétique, Tc: Température du catalyseur, R<sub>CO2</sub>: Rendement en CO<sub>2</sub>

\*\* : Bilan carbone: calculé à partir de concentration du CO+CO<sub>2</sub> et de TCE ayant réagi donné dans chaque référence

**Tableau 3: Données de la littérature sur la destruction du TCE par IPC (In plasma-catalysis)**

TCE /ppm	Débit L.min <sup>-1</sup>	Réacteur PNT	DE /J.L <sup>-1</sup>	Catalyseurs	Efficacité				Réf.
					$\eta$ /%	C /%	R <sub>CO2</sub> /%	$\eta_E$ /g.kWh <sup>-1</sup>	
250	0,7	DBD	1200	3%pds MnO <sub>2</sub> /SMF	99	95	45	4,1	[8]
150-200	0,5	DBD	700	3%pds MnO <sub>2</sub> /SMF	92	68	50	5,2	[9]
1000	0,4	DBD	120	TiO <sub>2</sub>	99	--	--	162,7	[10]
100	1,5	Couronne	600	TiO <sub>2</sub>	85	--	--	2,8	[11]
		négative							

Les performances du procédé post plasma catalyse sont données dans le tableau 2 et comparées à celles données dans la littérature pour la même configuration ainsi qu'à celles obtenues par la configuration in -plasma (tableau 3). Nos 2 meilleurs résultats obtenus par catalyse post-plasma sont résumés sur les deux premières lignes du tableau 2. Il est à noter que ceux de la littérature sont donnés sous air synthétique sec, pour un air non reconstitué (présence de CO<sub>2</sub>) contenant de l'eau dans notre cas, afin d'être au plus près des conditions réelles des effluents gazeux industriels contaminés à traiter. Le procédé DBD-MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> post-plasma [2,3,4] est le plus performant donnant une efficacité énergétique  $\eta_E$  de 54 g.kWh<sup>-1</sup> à comparer à 41 g.kWh<sup>-1</sup> dans notre cas. Par contre Oda et al. obtiennent un rendement en CO<sub>x</sub> de 99% (66% en CO<sub>2</sub>), pour 59% (21% en CO<sub>x</sub>) sur notre catalyseur, avec une concentration en TCE 2 fois plus faible. Ils ont observé encore des sous-produits comme Phosgène, DCAC et TCAD. Si, à la température ambiante, notre catalyseur CeMn<sub>4</sub>-RP5 assisté par plasma est capable de détruire efficacement les polluants générés par le PNT, il subsiste néanmoins du phosgène résiduel et on note la production de HCCl<sub>3</sub>, produit de valorisation de CCl<sub>4</sub>, et du CCl<sub>4</sub>. Dans le cas du cryptomélane fonctionnant à 150°C le phosgène est entièrement transformé, mais il y a aussi la production de C1 polychlorés. Les résultats obtenus par ailleurs par l'équipe de Magureau et al [6] sur Au/GSM montrent un procédé très sélectif en CO<sub>x</sub>, la sélectivité en CO et en CO<sub>2</sub> de 70 et 25% mais la productivité énergétique est faible. La comparaison avec les autres procédés n'est pas possible car souvent la nature des sous-produits, voir les bilans carbone ne sont pas accessibles.

Les résultats obtenus sont très encourageants. Néanmoins le procédé peut être amélioré.

Au niveau du plasma, il est souhaitable d'améliorer le temps de résidence du flux gazeux en augmentant le nombre de pointes dans le réacteur.

Concernant le procédé catalyse post-plasma, il a été clairement montré que le catalyseur doit convertir de très faibles quantités de TCE mais également des quantités de phosgène d'autant plus importantes que le PNT est actif. Il faut donc continuer à optimiser la formulation des catalyseurs en s'attachant à éviter une chloration trop prononcée de la surface du catalyseur afin de minimiser les quantités de C1 polychlorés. Par ailleurs il faut clarifier le rôle des propriétés adsorptives des catalyseurs et en particulier celle du cryptomélane tout en continuant à travailler avec un air humide non reconstitué plus proche des réalités industrielles.

Ce travail de recherche permettra de pouvoir proposer un procédé de traitement efficace pour l'élimination du TCE en faible concentration dans l'air qui pourra être étendu à d'autres COV chlorés tels le perchloroéthylène et le chlorobenzène.

---

<sup>1</sup> M. Magureanu, N. B. Mandache, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, V. I. Parvulescu, *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 12–20.

<sup>2</sup> S.B. Han, T. Oda, R. Ono, *IEEE Transactions on Industry Applications* 41 (2005) 1343–1349.

<sup>3</sup> S.Han, T. Oda, *Plasma Sources Science and Technology* 16 (2007) 413–421.

<sup>4</sup> T. Oda, K. Ono, R. Ono, *Industry Applications Conference*, 2007. 42nd IAS Annual Meeting. 23-27 Sept. (2007) 1479 - 1484.

<sup>5</sup> Y. S. Mok, *Plasma Science and Technology* 8 (2006) 661-665.

<sup>6</sup> M. Magureanu, N.B. Mandache, J.C. Hu, R. Richards, M. Florea, V.I. Parvulescu, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007) 275–281.

<sup>7</sup> A. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, M. T. Nguyen Dinh, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, C. Leys, *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology* 4 (2010) 135-138.

<sup>8</sup> C. Subrahmanyam, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *Chemical Engineering Journal*, 134 (2007) 78–83.

<sup>9</sup> M. Magureanu, N.B. Mandache, V.I. Parvulescu, C. Subrahmanyam, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007) 270–277.

<sup>10</sup> T. Oda, T. Takahashi, K. Yamaji, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 38 (2002) 873–878.

<sup>11</sup> R. Morent, J. Dewulf, N. Steenhaut, C. Leys, H. Van Langenhove, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 9 (2006) 53–58

# Annexes

## Annexe 1. Identification des sous-produits par spectroscopie de masse et infra-rouge

### Qualitative by-product identification of plasma-assisted TCE abatement by mass spectroscopy and Fourier- transform infrared spectroscopy

Arne M. Vandenbroucke <sup>a,\*</sup>, Minh Tuan Nguyen Dinh <sup>b</sup>, Jean-Marc Giraudon <sup>b</sup>,  
Rino Morent <sup>a</sup>, Nathalie De Geyter <sup>a</sup>, Jean-Francois Lamonier <sup>b</sup>, Christophe Leys <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ghent University, Faculty of Engineering, Department of Applied Physics, Research Unit Plasma  
Technology, Jozef Plateaustraat 22, 9000 Ghent, Belgium

<sup>b</sup> Université des Sciences et Technologies de Lille, Unité de Catalyse et Chimie du Solide UMR CNRS  
8181, Bât. C3, Cité Scientifique 59655 Villeneuve d'Ascq, France

\* Corresponding author

" *Plasma Chem Plasma Process* (2011) 31:707–718"

Abstract: In this study, the formation of byproducts resulting from the decomposition of trichloroethylene with a negative DC glow discharge has been presented for the first time. By combining the qualitative data from mass spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy, the formation of phosgene, dichloroacetylchloride and trichloroacetaldehyde have been confirmed as incomplete oxidation products. Hydrogen chloride, chlorine, carbon monoxide and carbon dioxide were also detected. Also, formation of ozone was found in the outlet stream. Based on this information, it is possible to chose an appropriate catalyst to combine with non thermal plasma. In this way emission of harmful, incomplete oxidation products can be further reduced at a lower energy cost.

#### 1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are known to affect the environment and human health in a negative way despite their good commercial value. Various sources of VOCs (industrial processes, transportation, household products,...) contribute to their accumulation in the

earth's troposphere. The complex chemical and physical transformations that these compounds undergo in the atmosphere results in such effects as the formation of photochemical smog and ozone in urban areas, the greenhouse effect, the destruction of the stratospheric ozone layer and acid deposition [1]. VOCs also endanger human health due to their potential toxic risks causing respiratory problems, allergic reactions or in the worst case even cancer (

Table I). Hence, different techniques have been developed to control VOCs emissions such as adsorption [2, 3], bioprocesses [4, 5], thermal/catalytic oxidation [6-8] and membrane separation [9-11] each with their own advantages and limitations [12].

As a cost and energy efficient alternative, application of atmospheric non thermal plasma (NTP) technology has been established over the last two decades [13-15]. NTPs are attractive in such a way that almost no energy is dissipated in heating up the entire gas flow. On the contrary, the energy delivered to the system is efficiently used to create an intense electric field in which electrons are selectively accelerated. Hence, multiple chemical processes such as excitation, ionization and dissociation are initiated by collisions between background molecules ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ) and these highly energetic electrons. This leads to the formation of active, unstable species (radicals, ions, photons) which are responsible for the decomposition of VOCs. In an ideal process, these pollutants are mineralized to  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $HX$  and  $X_2$  with  $X$  being a halogen (if this element is present in the target compound). However, incomplete oxidation of VOCs by NTP has led to the formation of unwanted byproducts (e.g.  $NO_x$ ,  $CO$ ,  $O_3$ , other VOCs, aerosols) and can sometimes result in an increase of the overall toxicity of the treated gas stream [16-20]. Nevertheless, a thorough analysis of the identification of byproducts is indispensable to elucidate the breakdown mechanism of VOCs by NTP. This information can consequently help to improve the design of NTP systems, ultimately increasing the mineralization degree. From this point of view, combination of NTP with

heterogeneous catalysis has attracted much attention of research groups in the field since approximately the last decade. Therefore, most of recent published work focuses on this plasma catalysis. A detailed and comprehensive discussion of the mechanisms and application of plasma catalysis is given by Van Durme *et al.* [21] and Chen *et al.* [22].

However, when an appropriate catalyst has to be chosen, it is of great importance to know all the byproducts of NTP treatment in order to fulfill complete oxidation at a minimum energy cost. In the past, the application of a negative DC glow discharge has already been studied for the abatement of trichloroethylene [23], but minor or no attention has been given to the determination of the possible byproducts formed due to incomplete oxidation [24]. Therefore, in this paper, mass spectroscopy and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy have been applied for the first time to qualitatively analyze the byproducts of TCE abatement with a negative DC glow discharge. Each method will separately be discussed followed by a discussion of the results of both spectroscopic techniques.

## 2. Experimental set-up

### *2.1 Negative DC glow discharge*

The experimental set-up is shown in Fig. 1. A compressor delivers ambient air to an air dryer (MSC-Air, Model Compact 10) which controls the relative humidity at approximately 8 %. A bubbler system is used to set the TCE concentration in the gas stream. The initial TCE concentration is controlled by either adjusting the temperature of the water bath or by changing the flow rate of ambient air through the bubbler system. Experiments are carried out with a total air flow of  $2 \text{ L min}^{-1}$  initially containing 1000 ppm TCE.

The multi-pin-to-plate plasma source is based on the concept of a negative DC glow discharge [25, 26]. It consists of 5 aligned cathode pins which were positioned 28 mm from each other. The inter-electrode gap in this configuration and the total reactor length are 9 mm and 200 mm respectively. The discharge is powered with a 30 kV/20 mA DC power supply

and generated at atmospheric pressure and room temperature. For a total gas flow of  $2 \text{ L min}^{-1}$ , the gas residence time in the plasma reactor is 2.16 seconds. During experiments, the energy density of the plasma (i.e. the ratio of discharge power to gas flow rate) is fixed at  $300 \text{ J L}^{-1}$ .

A high voltage probe (Fluke 80K-40, division ratio 1/1.000) measures the voltage applied to the inner electrode. The discharge current is determined by recording the voltage signal across a  $100 \Omega$  resistor placed in series between the counter electrode and ground.

The threshold current for the glow-to-spark transition is increased by profiling the anode surface with hollow spherical surface segments centered on the tip of each crenellated cathode pin [26]. The spherical surface segment has a radius of curvature of 17.5 mm and a depth of 5 mm. Stable and uniform glow discharge operation is ensured by the fast gas flow and by ballasting each cathode pin with a  $1.5 \text{ M}\Omega$  resistor. The fraction of the total electrical power that is dissipated in these resistors amounts to 10 % at most.

## *2.2 Mass spectrometry*

The mass spectrometer (MS) used in these experiments is a Quadrupole MS (Omnistar GSD 301 O<sub>2</sub> Pfeiffer Vacuum) equipped with a Faraday cup and an SEM (channeltron<sup>TM</sup>) detector. Balzers Quadstar 200 (QMS 200) software (Pfeiffer Vacuum) is applied for collecting and displaying data. Only the maximum peak intensities and the corresponding  $m/z$  numbers are collected. The peaks are represented as bar lines over the corresponding  $m/z$ .

The qualitative identification of the by-products is achieved using Scan Bargraph mode and a SEM voltage of 1600 V in the mass range 0-200  $m/z$  and an acquisition rate of 1.5 scan/min. A resolution of 50 with electron ionization energy of 60V was adopted.

## *2.3 Fourier-transform infrared spectroscopy*

At the same time, the decomposition efficiency of TCE and the formation of byproducts after plasma treatment is also determined with a FT-IR spectrometer (Bruker, Vertex 70). The optical length of the adjustable gas cell and the resolution of the spectrometer are set at 0.80

m and  $4\text{ cm}^{-1}$  respectively. For each spectrum, 40 samples are averaged from 600 to  $4800\text{ cm}^{-1}$ . The mercury-cadmium-telluride (MCT) detector is nitrogen cooled and OPUS (Bruker) software is used to collect and analyze the obtained spectra.

The spectra are limited to  $3050\text{ cm}^{-1}$  due to the fact that a large band of OH, originating from water, is always present. The purge system of the FT-IR is not able to fully absorb all the  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  from the ambient air. However, no significant loss of spectroscopic information is caused due to this limitation.

#### *2.4 Other characterization techniques*

The formation of ozone is analyzed by an ozone monitor (Envitec, model 450). During TCE abatement, the formation of a yellow/brown deposit on the anode surface of the plasma reactor is observed. Therefore, additional experiments are carried out to gather and analyze the deposit on the anode surface. After attaching a polypropylene substrate ( $5 \times 5\text{ mm}$ ) to the center of a hollow spherical surface segment, decomposition of  $600\text{ ppm}$  in  $2\text{ L min}^{-1}$  air is carried out during 10 h at an averaged energy density of  $300\text{ J L}^{-1}$ . XPS analysis of the polymer film ...

### 3. Results and discussion

#### *3.1 Mass spectroscopy*

Fig. 2 exhibits the  $60\text{ eV}$  mass spectrum of the inlet gas stream. With no NTP, the mass spectrum only shows the characteristic TCE fragment ions (Table II) and the one of  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ). The mass spectrum of the outlet gas (Fig. 3) shows a decrease in the abundance of the TCE fragment ions, which suggests partial TCE degradation. Additionally, new ions are detected. The peaks in these spectra are firstly identified by comparison to the National Institute of Standards (NIST) mass spectral library . Identification is simplified in many cases

because of the characteristic peak intensity patterns which arise as a result of the natural abundance of the chlorine isotopes.

The characteristic fragment ions (Table II) of  $m/z$  146, 148, 150 ( $C_2HCl_3O^+$ ),  $m/z$  117, 119 ( $CCl_3^+$ ),  $m/z$  111, 113 ( $C_2HCl_2O^+$ ) can be ascribed to dichloroacetylchloride (DCAC) or/and to trichloroacetaldehyde (TCAD) with possible contribution of adventitious tetrachloromethane at  $m/z$  117 and 119. However the simultaneous detection of the fragment ions of  $m/z$  82, 84 ( $CCl_2^+$ ) and of  $m/z$  83, 85 ( $CHCl_2^+$ ) (with a relative higher intensity) accounts for a mixture of the two chlorinated VOCs. A good agreement is obtained when comparing the mass spectrum peaks intensity in the 80-150  $m/z$  range considering only the contribution of DCAC and TCAD to the experimental one. Hence a production of TCAD and DCAC with a respective contribution of 12% (TCAD) and 88% (DCAC) considering a similar response factor can account for the mass spectrum in the considered  $m/z$  range.

The formation of hydrogen chloride and molecular dichlorine from TCE was established by the peaks in the mass spectrum at  $m/z$  of 36 ( $H^{35}Cl^+$ ) and 38 ( $H^{37}Cl^+$ ) and of  $m/z$  70 ( $^{35}Cl^{35}Cl^+$ ), 72 ( $^{35}Cl^{37}Cl^+$ ) and 74 ( $^{37}Cl^{37}Cl^+$ ) respectively.  $CO_2$  and phosgene are also detected in the outlet gas mixture by their characteristic fragment ions  $m/z$  of 44 ( $CO_2^+$ ) and 63/65  $m/z$  ( $CO^{35}Cl^+$  and  $CO^{37}Cl^+$ ). The background subtracted mass spectrum is simulated in the  $m/z$  range of 30-70 considering the presence of HCl,  $Cl_2$ , phosgene and  $CO_2$  with the presence of DCAC and TCAD determined previously. The simulated spectrum fits in a rather good accordance the experimental one (Fig. 4).

These results suggest therefore that under the presence of NTP degradation conditions, TCE is mineralized to  $CO_2$  with HCl,  $Cl_2$ , phosgene, DCAC and TCAD participating as by-products. CO as a by-product must also be present but is not detected here. Indeed CO formation can not be monitored owing to the presence of  $N_2$  in the carrier gas, and the unit mass resolution of the quadrupole mass analyzer.

### 3.2 Fourier-transform infrared spectroscopy

Fig. 5 shows the FT-IR spectra of both the inlet and outlet stream when the plasma reactor is operated at the same conditions as in Fig. 3. The characteristic IR bands of TCE are listed in Table III. Fig. 6 to Fig. 8 show zoomed spectra to study the plasma treated exhaust stream in more detail. In these spectra, numbers are used to allocate different IR bands to the appropriate (by)product (Table IV).

The decomposition efficiency of TCE is calculated by taking the ratio of the integrated surface area of the in- and outlet band of TCE at  $945\text{ cm}^{-1}$ . Preliminary experiments show that this band is not disturbed by interference of bands originating from byproducts. Based on the spectra of Fig. 5, the calculated decomposition efficiency reaches 47 %.

By carefully comparing Fig. 6 and Fig. 7 with reference spectra of NIST, the formation of DCAC is detected. This is confirmed by the presence of the peaks, allocated with number 2, at  $740, 800, 989, 1076, 1225, 1789$  and  $1820\text{ cm}^{-1}$ . TCE is also further mineralized to other decomposition products such as CO, CO<sub>2</sub> and HCl. For HCl this is verified by the characteristic band in the region  $2698 - 3040\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 8). CO and CO<sub>2</sub> can respectively be detected by the bands in the region  $2035 - 2225\text{ cm}^{-1}$  and  $2285 - 2396\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 8). Molecular chlorine cannot be detected by the FT-IR spectrometer because this diatomic molecule is IR-transparent. The formation of toxic phosgene is suggested based on the following observations. In Fig. 5, the intensity of the C-H out of plane deformation band of TCE at  $945\text{ cm}^{-1}$  shows a significant decrease while the band at  $850\text{ cm}^{-1}$  of TCE does not decrease to the same extent after plasma treatment. Hence, analysis of the spectra suggests that phosgene interferes with the band of TCE at  $850\text{ cm}^{-1}$ . The band of DCAC at  $1820\text{ cm}^{-1}$  also shows a small shoulder at  $1830\text{ cm}^{-1}$ . Therefore, it is believed that this shoulder originates from the C-O stretch vibration from phosgene which, according to the NIST databank, is

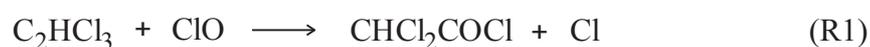
located at  $1827\text{ cm}^{-1}$ . Moreover, the small band at  $1685\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 7) can be ascribed to the C-Cl<sub>2</sub> vibration of phosgene. Finally, ozone is detected in the outlet stream at  $1014 - 1046\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 6) with a concentration of 82 ppm. The exposure of air to the active plasma volume inherently leads to the formation of ozone from oxygen [24, 27].

### 3.3 Formation of deposit on the anode surface

### 3.4 Overview and discussion of by-product identification

Different groups have studied the decomposition of TCE with NTP technology. TCE is often chosen as a target compound for laboratory experiments because of the relative ease to abate this compound with NTP. Evans *et al.* [28] have reported that the ClO radical is an important intermediate which oxidizes TCE in dry and wet Ar/O<sub>2</sub> mixtures. The authors suggest a diagram of the dominant reaction pathways of TCE remediation in dry Ar/O<sub>2</sub> mixtures giving CO, CO<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub> and HCl as main byproducts. Additionally, CHCl<sub>2</sub>-C(O)Cl (dichloroacetylchloride, DCAC) and CHCl<sub>2</sub> can be produced by reaction of the OH radical with TCE in wet Ar/O<sub>2</sub> mixtures. Hsiao *et al.* [29] have studied the plasma-assisted decomposition of TCE in air and confirmed the formation of the same byproducts as detected in the latter study. Under our conditions, these products are also found after plasma treatment. However, MS spectroscopy additionally confirms the formation of TCAD and Cl<sub>2</sub>.

Under dry air conditions, Kirkpatrick *et al.* [30] have also suggested the reaction of TCE with ClO radicals leading to the formation of DCAC as main byproduct as followed:



In humid conditions, DCAC formation is suppressed, suggesting that ClO radicals are quenched by OH radicals by the reaction:



DCAC can further decompose by attack of Cl radicals, leading to the formation of CO, HCl, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> and COCl<sub>2</sub> as final products. In the present study, DCAC is found to be a major byproduct although humid air (8 % relative humidity) is used as carrier gas.

For small initial TCE concentrations in dry air (100 ppm), Penetrante *et al.* have presumed that the primary decomposition mechanism is initiated by reactions with O radicals and electrons [31]. Next, these reactions initiate the detachment of Cl radicals which causes a Cl radical addition chain reaction as proposed by Vitale and co-workers [32].

By combining the data gathered with mass and FT-IR spectroscopy in the present study, the formation of CO<sub>2</sub>, HCl, DCAC and phosgene (COCl<sub>2</sub>) can be confirmed by both techniques (Table V). FT-IR measurements additionally detects small production of CO. Molecular chlorine, which is transparent for IR light, is detected with mass spectroscopy. For TCAD, no reference spectrum is found in the NIST databank. However, analysis of the mass spectrum can reveal the formation of this chlorinated VOC as a byproduct. Hence, the decomposition of TCE with non thermal plasma operated at an energy density of 300 J L<sup>-1</sup> led to the formation of phosgene, DCAC and TCAD as incomplete oxidation products. Under these conditions, TCE is mineralized to a lesser extent to CO<sub>x</sub>, HCl and Cl<sub>2</sub>. The production of ozone is also confirmed in the outlet stream. The emission of this harmful compound can substantially be lowered by adding a catalyst downstream of the plasma reactor. Moreover the presence of ozone is favorable when combined with a catalyst. Dissociation of ozone on the catalyst surface can lead to the production of atomic oxygen species, enhancing the overall removal efficiency and causing synergistic effects by reacting with (adsorbed) VOC molecules [33-37].

#### 4. Conclusions

In this paper the decomposition of TCE in humid air is studied with a non thermal plasma source operating at 300 J L<sup>-1</sup>. The abatement of TCE has qualitatively been analyzed with mass spectroscopy and FT-IR spectroscopy in order to detect all byproducts. By combining

data from both techniques, the formation of DCAC, TCAD and phosgene as intermediate oxidation products can be confirmed. TCE is mineralized to a lesser extent to CO<sub>2</sub>, CO, HCl and Cl<sub>2</sub>. Formation of ozone is also detected in the outlet stream. This information on the byproduct distribution enables to chose an appropriate catalyst to obtain a high mineralization degree at low energy cost in a plasma catalytic system, which will be the subject of future work.

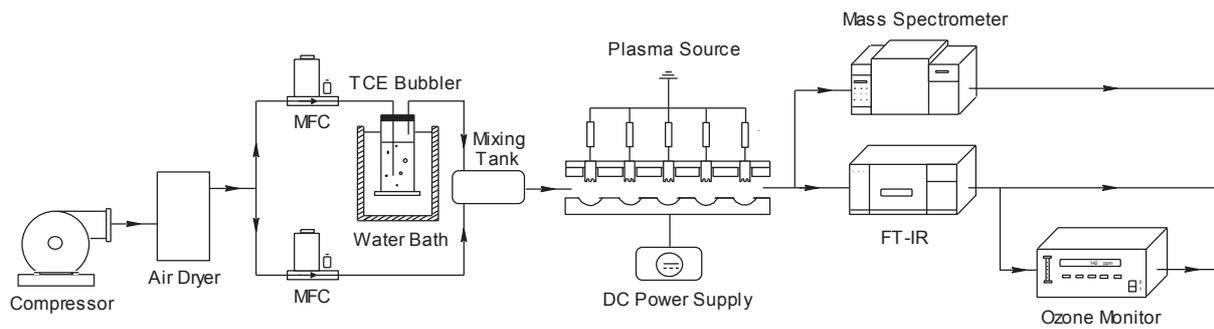
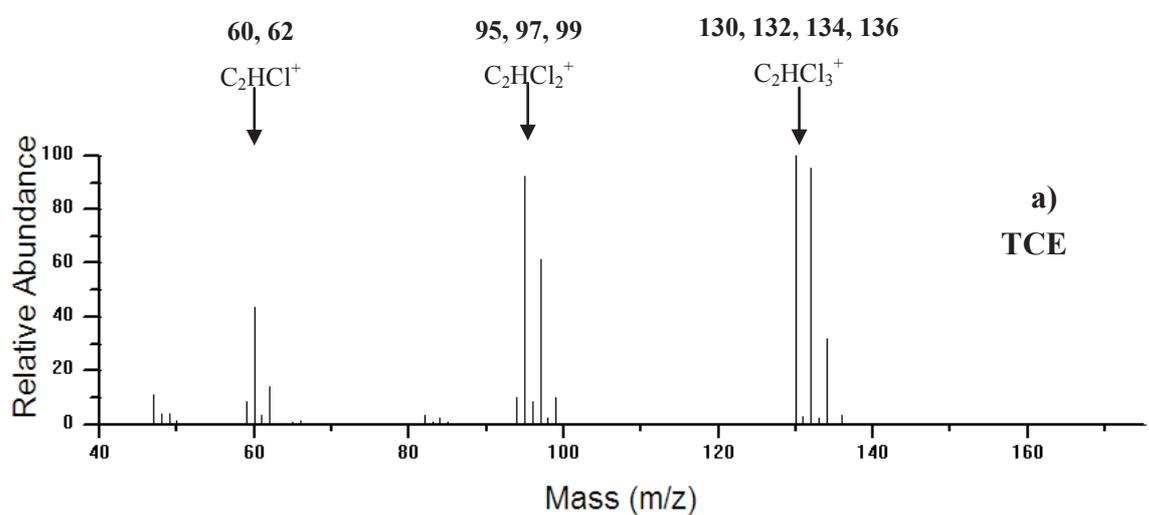
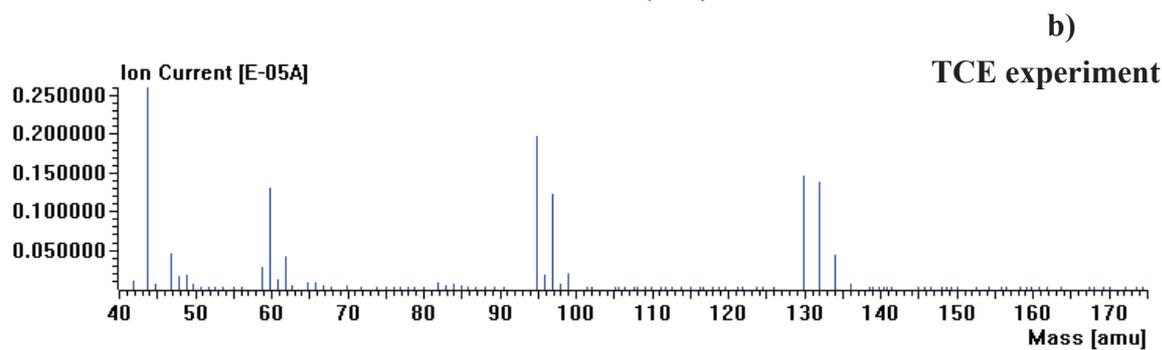


Fig. 1 Experimental set-up

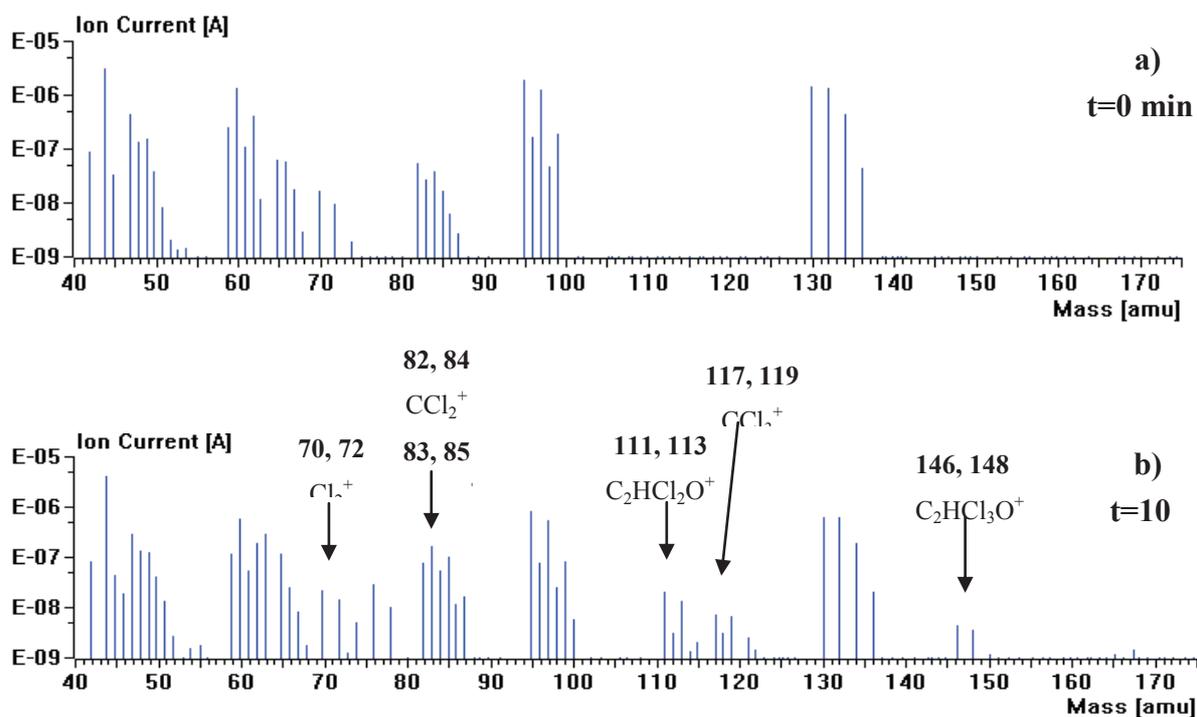


a)  
TCE



b)  
TCE experiment

Fig. 2 TCE mass spectrum: (a) reported by NIST, (b) experimental gas inlet



**Fig. 3** Mass spectrum of the gas outlet after (a) 0 min, (b) 10 min of NTP exposure

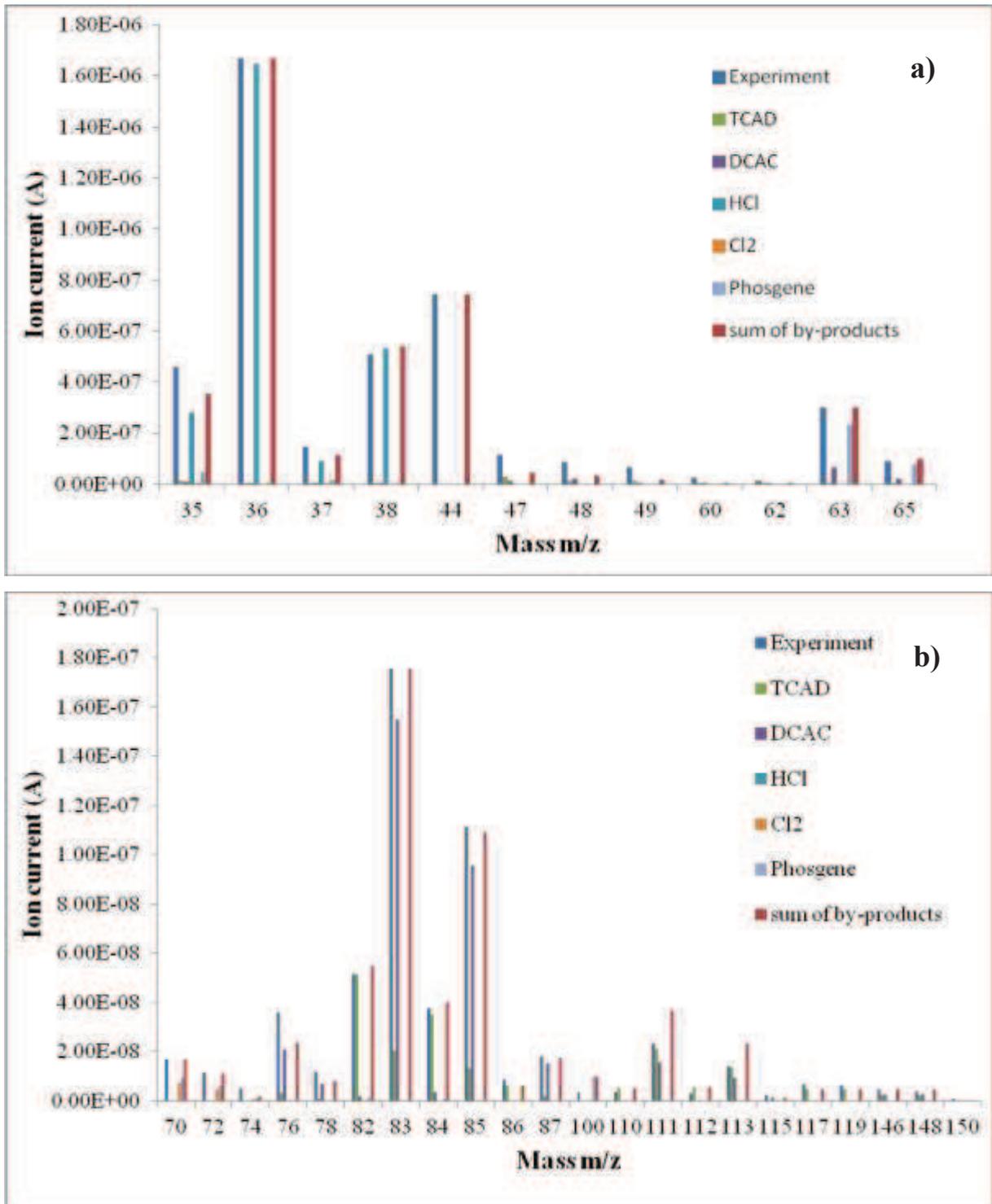
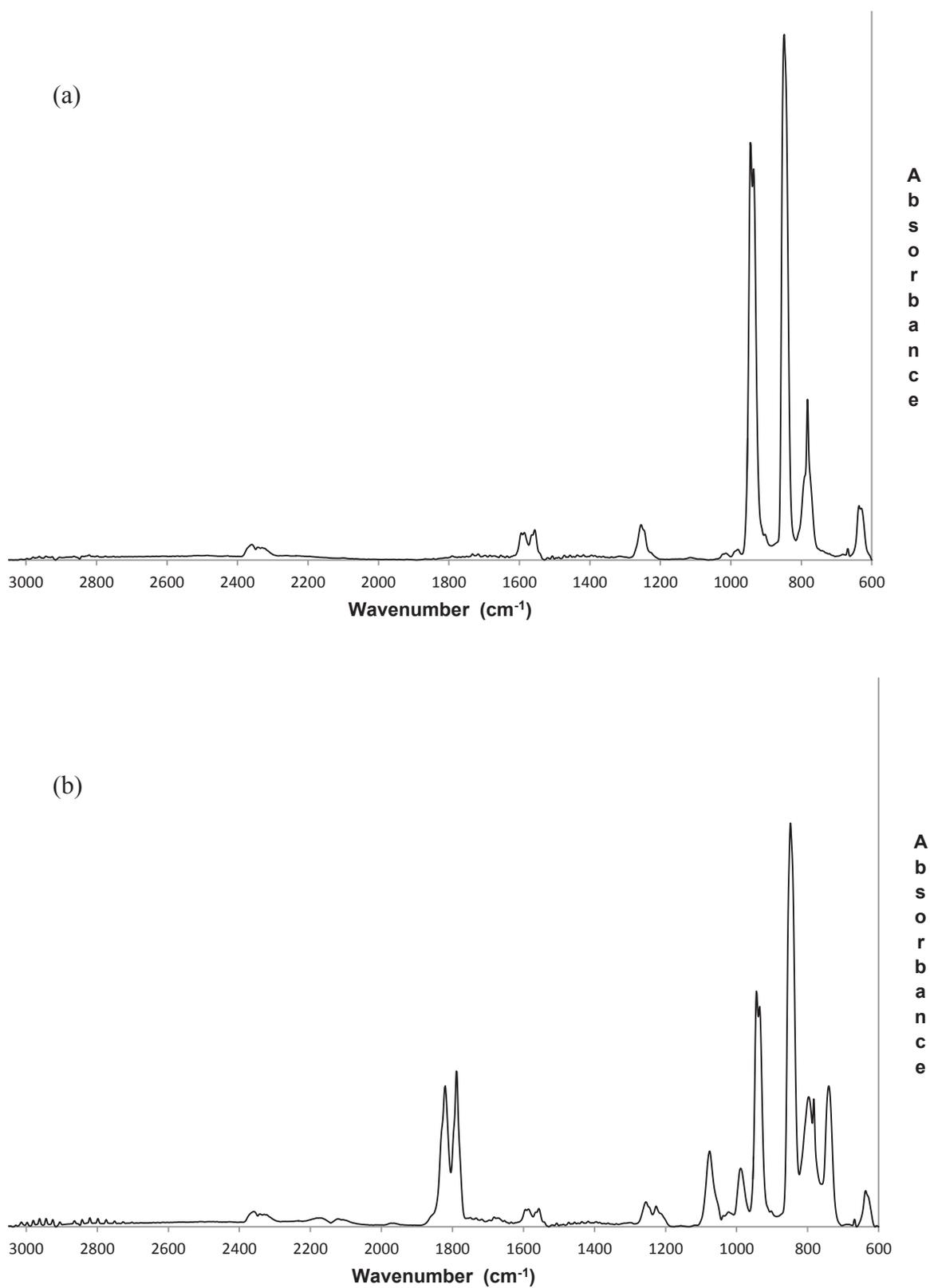
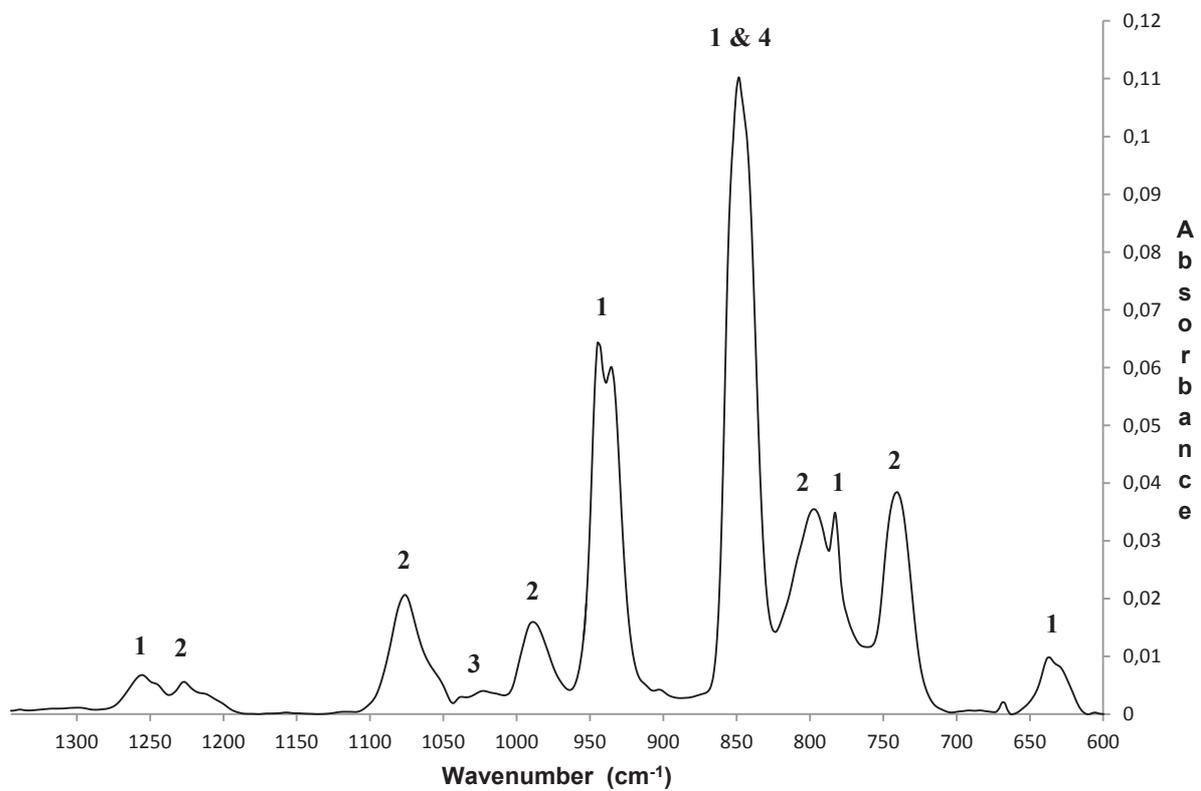


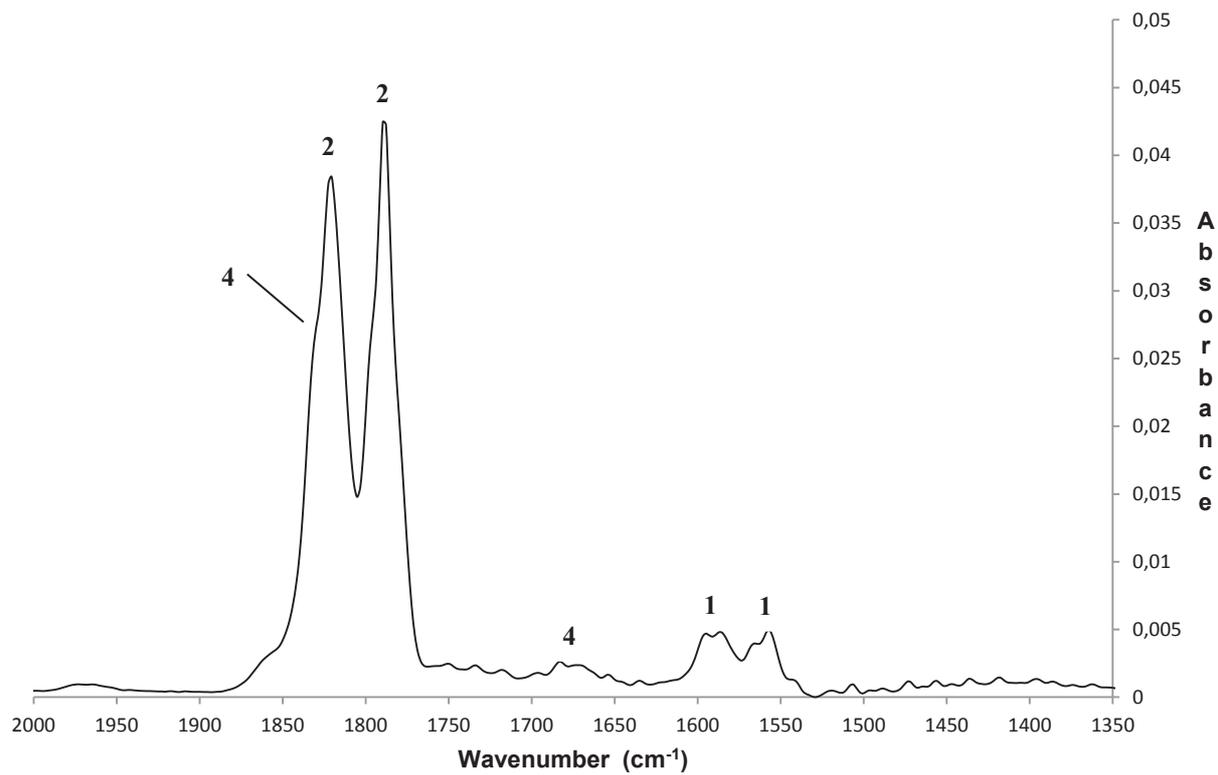
Fig. 4 Experimental and simulated mass spectra of the outlet gas mixture sampled after 10 min of NTP exposure in the m/z range (a) 30-70 and (b) 70-150



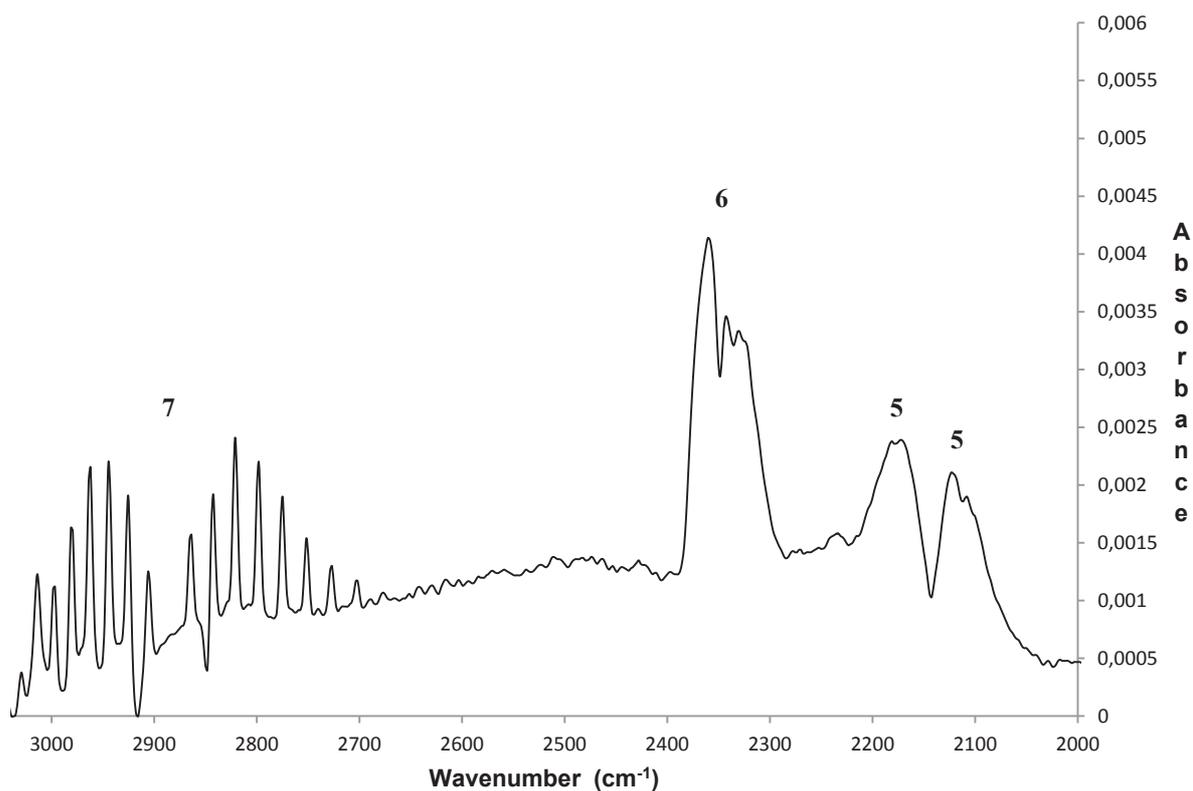
**Fig. 5** FT-IR spectra between 600 and 3050  $\text{cm}^{-1}$  of TCE before (a) and after (b) plasma treatment at an energy density of 300  $\text{J L}^{-1}$



**Fig. 6** Detailed FT-IR spectrum between 600 and 1350 cm<sup>-1</sup> of the plasma treated TCE stream



**Fig. 7** Detailed FT-IR spectrum between 1350 and 2000 cm<sup>-1</sup> of the plasma treated TCE stream



**Fig. 8** Detailed FT-IR spectrum between 2000-3050  $\text{cm}^{-1}$  of the plasma treated TCE stream

**Table I** Important VOCs and their health effects

VOC	Formula	Effects
Acetone	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	Carcinogen
Benzene	$\text{C}_6\text{H}_6$	Carcinogen
Formaldehyde	$\text{HC}(\text{O})\text{H}$	Sore throat, dizziness, headache
Toluene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Headache, dizziness
Trichloroethylene	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	Liver and kidney disease, paralysis of the nerve center

**Table II** Major ions in the NIST mass spectra of selected compounds

Compound	Name	m/z (relative abundance)
CHCl=CCl <sub>2</sub>	Trichloroethylene (TCE)	<b>C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub><sup>+</sup></b> : 130(100), 132(95), 134(32), 136(3); <b>C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub><sup>+</sup></b> : 95(92), 97 (61), 99 (10); <b>C<sub>2</sub>HCl<sup>+</sup></b> : 60 (43), 62 (14); <b>CCl<sup>+</sup></b> : 47(11), 49(4)
CHCl <sub>2</sub> -C(O)Cl	Dichloroacetyl chloride (DCAC)	<b>C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b> : 146(2), 148(2); <b>C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub>O<sup>+</sup></b> : 111(10), 113(6), 115(1); <b>CHCl<sub>2</sub><sup>+</sup></b> : 83(100), 85(62), 87(10); <b>C<sub>2</sub>HClO<sup>+</sup></b> : 76(13), 78(4); <b>CHCl<sup>+</sup></b> : 48(13), 50(4); <b>CCl<sup>+</sup></b> : 47(8), 49(3)
CCl <sub>3</sub> -CHO	Trichloro-acetaldehyde (TCAD)	<b>C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b> : 146(5), 148(4); <b>C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub>O<sup>+</sup></b> : 111(41), 113(27); <b>CHCl<sub>2</sub><sup>+</sup></b> : 83(40), 85 (25); <b>CCl<sub>2</sub><sup>+</sup></b> : 82(100), 84 (68); <b>CHCl<sup>+</sup></b> : 48(27), 50(8); <b>CCl<sup>+</sup></b> : 47(61), 49(23)
C(O)Cl <sub>2</sub>	Phosgene	<b>CCl<sub>2</sub>O<sup>+</sup></b> : 98(7), 100 (4); <b>CClO<sup>+</sup></b> : 63(100), 65 (34); <b>CCl<sup>+</sup></b> : 47(3), 49(1)
Cl <sub>2</sub>	Dichlorine	<b>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup></b> : 70(100), 72(63), 74(10); <b>Cl<sup>+</sup></b> : 35(83), 37(26)
HCl	Hydrogen chloride	<b>HCl<sup>+</sup></b> : 36(100), 38(32); <b>Cl<sup>+</sup></b> : 35(17), 37(5)
CO <sub>2</sub>	Carbone dioxide	<b>CO<sub>2</sub><sup>+</sup></b> : 44(100)

**Table III** Characteristic IR bands of TCE

Wavenumber range (cm <sup>-1</sup> )	Vibration
655 - 605	C-Cl vibration
785	C-Cl vibration
865 - 815	no unambiguous explanation
970 - 885	C-H out of plane deformation
1305 - 1215	C-H deformation
1615 - 1530	C=C stretch vibration
3115 - 3065	C-H olefinic C-H stretch vibration

**Table IV** (By)products of TCE abatement detected with FT-IR spectroscopy

Number	Compound	Structure
1	Trichloroethylene	CHCl=CCl <sub>2</sub>
2	Dichloroacetylchloride	CHCl <sub>2</sub> -C(O)Cl
3	Ozone	O <sub>3</sub>
4	Phosgene	C(O)Cl <sub>2</sub>
5	Carbon monoxide	CO
6	Carbon dioxide	CO <sub>2</sub>
7	Hydrogen chloride	HCl

**Table V** Byproducts of TCE abatement detected with mass spectroscopy and/or FT-IR spectroscopy

	MS	FT-IR
DCAC	✓	✓
TCAD	✓	
Phosgene	✓	✓
O <sub>3</sub>		✓
CO		✓
CO <sub>2</sub>	✓	✓
HCl	✓	✓
Cl <sub>2</sub>	✓	

## References

- [1] R. Atkinson, Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 2063-2101.
- [2] J. Chorria, M. Jaroniec, M. Kloske, Ordered siliceous and carbonaceous nanomaterials in environmental protection, *Ochrona Srodowiska*, 29 (2007) 3-12.
- [3] F.Y. Yi, X.D. Lin, S.X. Chen, X.Q. Wei, Adsorption of VOC on modified activated carbon fiber, *Journal of Porous Materials*, 16 (2009) 521-526.
- [4] C. Kennes, E.R. Rene, M.C. Veiga, Bioprocesses for air pollution control, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84 (2009) 1419-1436.
- [5] S. Mudliar, B. Giri, K. Padoley, D. Satpute, R. Dixit, P. Bhatt, R. Pandey, A. Juwarkar, A. Vaidya, Bioreactors for treatment of VOCs and odours - A review, *Journal of Environmental Management*, 91 (2010) 1039-1054.
- [6] K. Everaert, J. Baeyens, Catalytic combustion of volatile organic compounds, *Journal of Hazardous Materials*, 109 (2004) 113-139.
- [7] H.L. Tidahy, S. Siffert, J.F. Lamonier, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukais, Z.Y. Yuan, A. Vantomme, B.L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frere, T.B. N'Guyen, J.M. Giraudon, G. Leclercq, New Pd/hierarchical macro-mesoporous ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts for VOCs total oxidation, *Applied Catalysis A-General*, 310 (2006) 61-69.
- [8] W.B. Li, H. Gong, Recent progress in the removal of volatile organic compounds by catalytic combustion, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 26 (2010) 885-894.
- [9] M.W. Reij, J.T.F. Keurentjes, S. Hartmans, Membrane bioreactors for waste gas treatment, *Journal of Biotechnology*, 59 (1998) 155-167.
- [10] J. Degreve, K. Everaert, J. Baeyens, The use of gas membranes for VOC-air separations, *Filtration & Separation*, 38 (2001) 49-54.
- [11] A. Kumar, J. Dewulf, H. Van Langenhove, Membrane-based biological waste gas treatment, *Chemical Engineering Journal*, 136 (2008) 82-91.
- [12] F.I. Khan, A.K. Ghoshal, Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13 (2000) 527-545.
- [13] R. Hackam, H. Akiyama, Air pollution control by electrical discharges, *Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 7 (2000) 654-683.
- [14] H.H. Kim, Nonthermal plasma processing for air-pollution control: A historical review, current issues, and future prospects, *Plasma Processes and Polymers*, 1 (2004) 91-110.
- [15] A. Fridman, A. Chirokov, A. Gutsol, Non-thermal atmospheric pressure discharges, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 38 (2005) R1-R24.
- [16] J.P. Borra, A. Goldman, M. Goldman, D. Boulaud, Electrical discharge regimes and aerosol production in point-to-plane dc high-pressure cold plasmas: Aerosol production by electrical discharges, *Journal of Aerosol Science*, 29 (1998) 661-674.
- [17] H.H. Kim, H. Kobara, A. Ogata, S. Futamura, Comparative assessment of different nonthermal plasma reactors on energy efficiency and aerosol formation from the decomposition of gas-phase benzene, *Ieee Transactions on Industry Applications*, 41 (2005) 206-214.
- [18] M. Magureanu, N.B. Mandache, V.I. Parvulescu, C. Subrahmanyam, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Improved performance of non-thermal plasma reactor during decomposition of trichloroethylene: Optimization of the reactor geometry and introduction of catalytic electrode, *Applied Catalysis B-Environmental*, 74 (2007) 270-277.
- [19] J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove, Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge, *Chemosphere*, 68 (2007) 1821-1829.
- [20] J.H. Byeon, J.H. Park, Y.S. Jo, K.Y. Yoon, J. Hwang, Removal of gaseous toluene and submicron aerosol particles using a dielectric barrier discharge reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010) 417-422.
- [21] 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 (2008) 324-333.

- [22] H.L. Chen, H.M. Lee, S.H. Chen, M.B. Chang, S.J. Yu, S.N. Li, Removal of Volatile Organic Compounds by Single-Stage and Two-Stage Plasma Catalysis Systems: A Review of the Performance Enhancement Mechanisms, Current Status, and Suitable Applications, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 2216-2227.
- [23] R. Vertriest, R. Morent, J. Dewulf, C. Leys, H. Van Langenhove, Multi-pin-to-plate atmospheric glow discharge for the removal of volatile organic compounds in waste air, *Plasma Sources Science & Technology*, 12 (2003) 412-416.
- [24] R. Morent, C. Leys, Ozone generation in air by a DC-excited multi-pin-to-plane plasma source, *Ozone-Science & Engineering*, 27 (2005) 239-245.
- [25] Y.S. Akishev, A.A. Deryugin, I.V. Kochetov, A.P. Napartovich, N.I. Trushkin, DC glow discharge in air flow at atmospheric pressure in connection with waste gases treatment, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 26 (1993) 1630-1637.
- [26] Y. Akishev, O. Goossens, T. Callebaut, C. Leys, A. Napartovich, N. Trushkin, The influence of electrode geometry and gas flow on corona-to-glow and glow-to-spark threshold currents in air, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 34 (2001) 2875-2882.
- [27] B. Eliasson, M. Hirth, U. Kogelschatz, Ozone Synthesis from Oxygen in Dielectric Barrier Discharges, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 20 (1987) 1421-1437.
- [28] D. Evans, L.A. Rosocha, G.K. Anderson, J.J. Coogan, M.J. Kushner, Plasma Remediation of Trichloroethylene in Silent Discharge Plasmas, *Journal of Applied Physics*, 74 (1993) 5378-5386.
- [29] M.C. Hsiao, B.T. Merritt, B.M. Penetrante, G.E. Vogtlin, P.H. Wallman, Plasma-Assisted Decomposition of Methanol and Trichloroethylene in Atmospheric-Pressure Air Streams by Electrical-Discharge Processing, *Journal of Applied Physics*, 78 (1995) 3451-3456.
- [30] M.J. Kirkpatrick, W.C. Finney, B.R. Locke, Chlorinated organic compound removal by gas phase pulsed streamer corona electrical discharge with reticulated vitreous carbon electrodes, *Plasmas and Polymers*, 8 (2003) 165-177.
- [31] 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 & Technology*, 6 (1997) 251-259.
- [32] S.A. Vitale, K. Hadidi, D.R. Cohn, P. Falkos, The effect of a carbon-carbon double bond on electron beam-generated plasma decomposition of trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 17 (1997) 59-78.
- [33] S. Futamura, H. Einaga, H. Kabashima, L.Y. Hwan, Synergistic effect of silent discharge plasma and catalysts on benzene decomposition, *Catalysis Today*, 89 (2004) 89-95.
- [34] V. Demidiouk, J.O. Chae, Decomposition of volatile organic compounds in plasma-catalytic system, *Ieee Transactions on Plasma Science*, 33 (2005) 157-161.
- [35] M. Magureanu, N.B. Mandache, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, V.I. Parvulescu, Plasma-assisted catalysis for volatile organic compounds abatement, *Applied Catalysis B-Environmental*, 61 (2005) 12-20.
- [36] 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 (2009) 78-83.
- [37] A.M. Harling, D.J. Glover, J.C. Whitehead, K. Zhang, The role of ozone in the plasma-catalytic destruction of environmental pollutants, *Applied Catalysis B-Environmental*, 90 (2009) 157-161.

## Annexe 2. Quantification de la quantité d'oxygène désorbé par DTP-O<sub>2</sub> (Lille)

La quantification de O<sub>2</sub> désorbé dû à la décomposition de O<sub>3</sub> a été effectuée en considérant que la quantité de O<sub>2</sub> obtenu à HT est similaire que l'on considère le thermogramme obtenu à Lille par DTP-O<sub>2</sub> (sans O<sub>2</sub>) et celui obtenu à Gand (avec O<sub>3</sub>). Les figures 1 et 2 montrent 2 exemples significatifs des surfaces estimées comme constantes. C'est donc l'étalonnage réalisé à Lille par injection de pulses d'oxygène après manipulation qui nous permet de quantifier l'oxygène provenant de la décomposition de l'ozone.

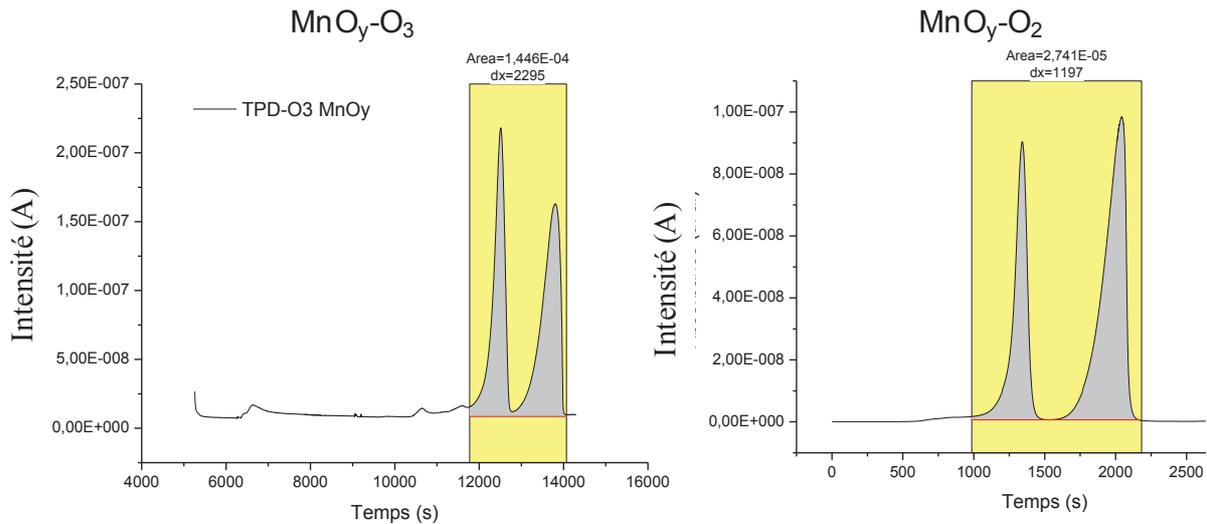


Figure 1. Profils de désorption d'oxygène avec/sans exposition de O<sub>3</sub> de MnO<sub>y</sub>

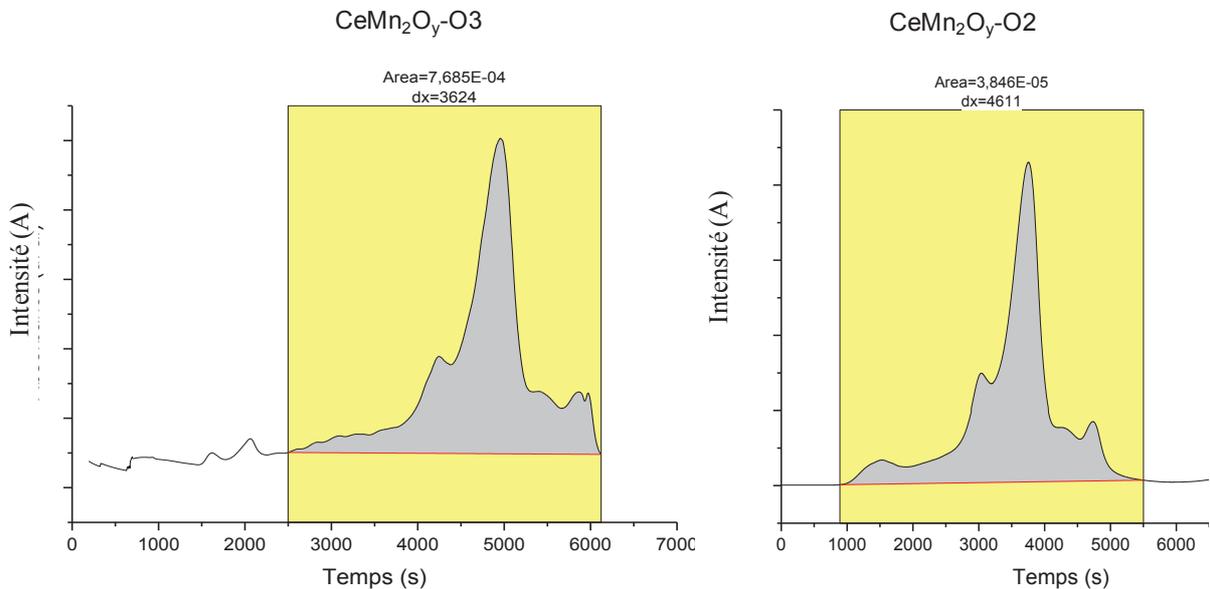
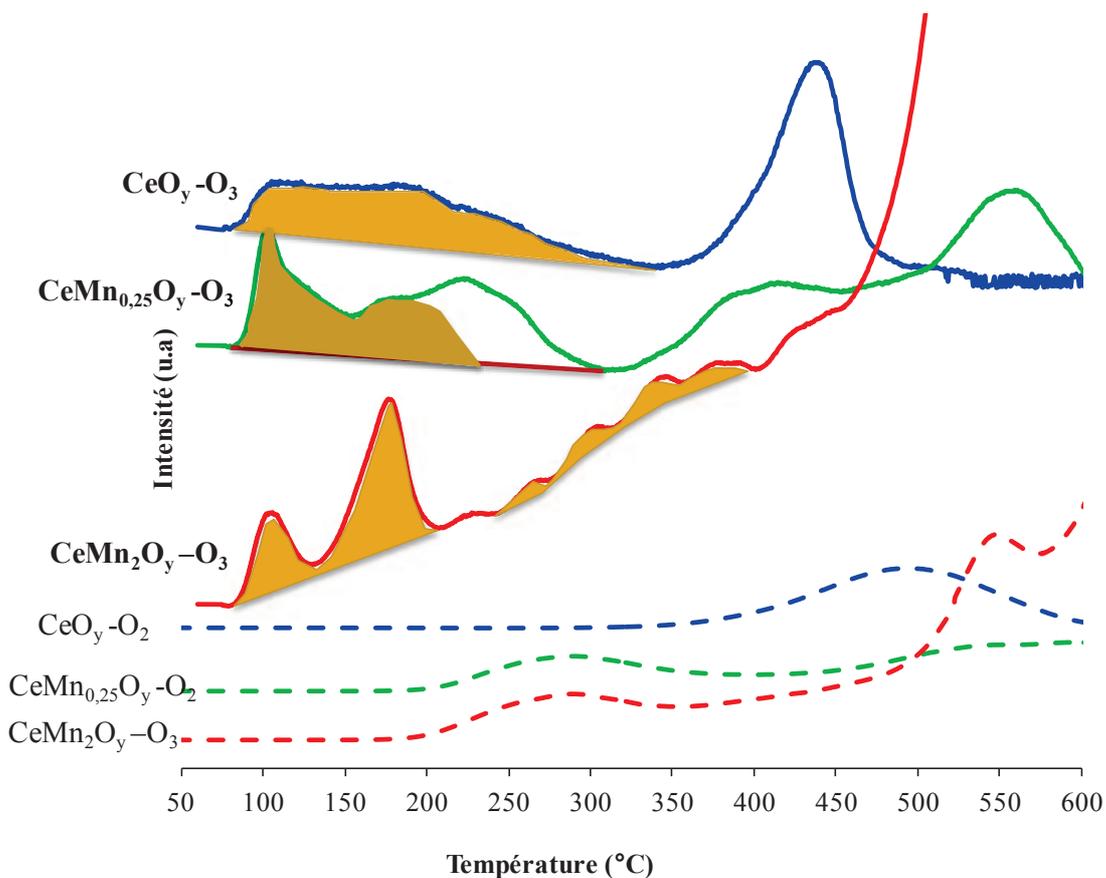
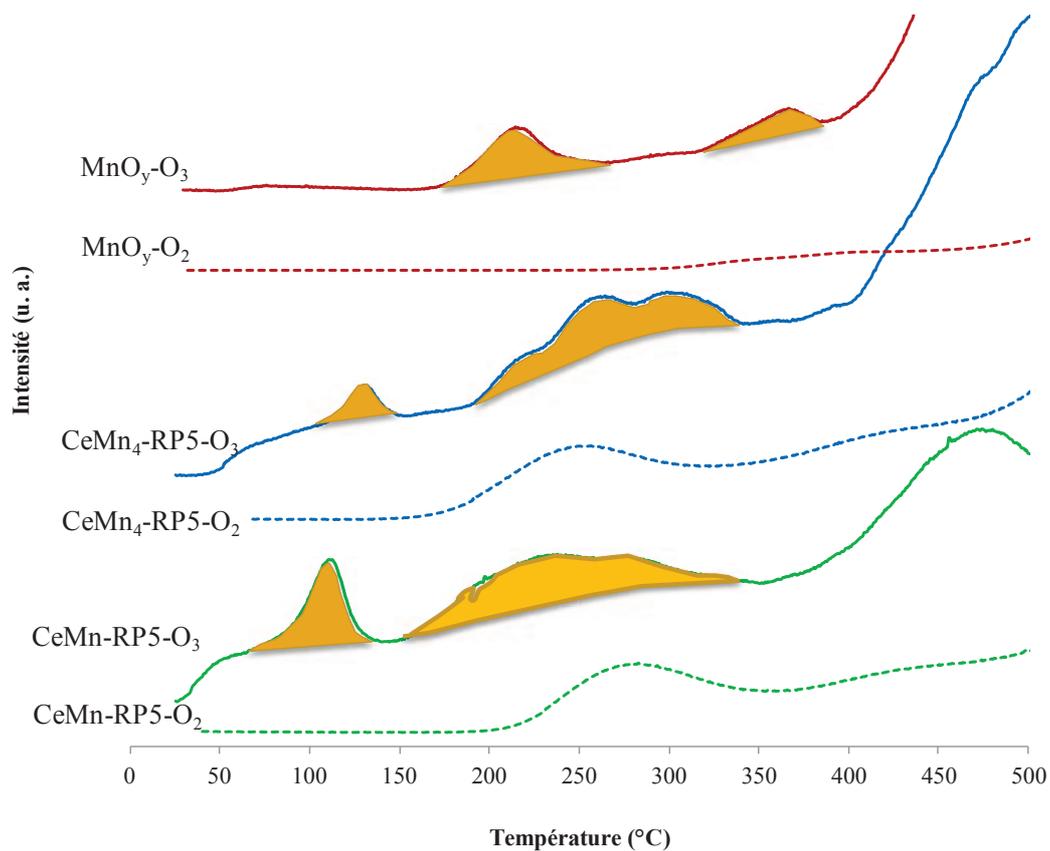
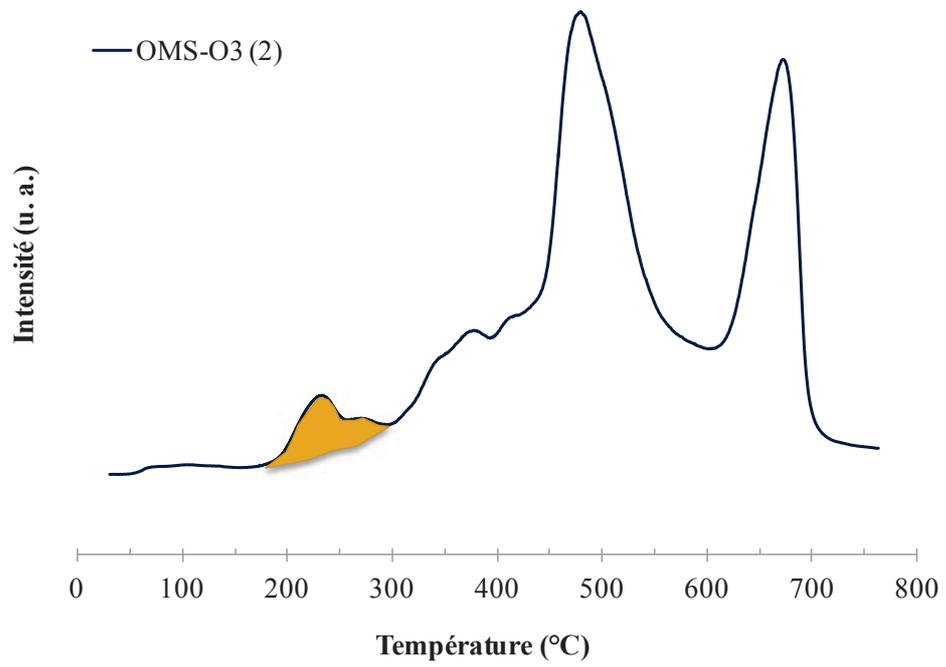


Figure 2. Profils de désorption d'oxygène avec/sans exposition de O<sub>3</sub> de CeMn<sub>2</sub>O<sub>y</sub>

Les surfaces attribuées à l'oxygène issu de la décomposition de l'ozone sont donnés en figures 3 et figures 4.



**Figure 3: Profils de désorption d'oxygène avec/sans exposition de O<sub>3</sub> (zone coloré: O<sub>2</sub> désorbé du à O<sub>3</sub>)**



**Figure 4. Profils de désorption d'oxygène (avec exposition de O<sub>3</sub>) de OMS**

## RESUME DE LA THESE

Cette étude vise à étudier le procédé innovant de catalyse post-plasma pour l'abattement de faibles teneurs de trichloroéthylène (TCE), présent dans des effluents gazeux, à la pression atmosphérique et à la température la plus basse possible de fonctionnement du catalyseur. L'objectif est de trouver une alternative aux méthodes traditionnelles de remédiation de COVs non adaptées dans ces conditions. Le réacteur Plasma Non Thermique (PNT) utilisé dans ce travail est à multipointes-plaque à décharge luminescente à courant continu. Bien qu'attractif pour la décomposition du TCE du fait de sa facilité d'utilisation et de son faible coût de fonctionnement, il conduit cependant à une oxydation incomplète du COV. Le catalyseur doit palier aux insuffisances du PNT. L'ajout d'un catalyseur à base d'oxyde de manganèse en aval du réacteur PNT à 150°C voire à température ambiante améliore significativement l'efficacité du procédé. Les meilleures formulations catalytiques minimisent les phénomènes inhibiteurs de l'eau et décomposent fortement l'ozone.

Mots clés: environnement, plasma non thermique, catalyse post-plasma, traitement des effluents gazeux, cryptomélane, oxydes binaires cérium-manganèse, pérovskite.

---

This study concerns the innovative post-plasma catalysis process for abatement of low levels of trichloroethylene (TCE) in gaseous exhausts at atmospheric pressure and at the lowest operating temperature of the catalyst. The aim is to find an alternative to the conventional VOCs remediation methods which are not adapted in these conditions. The Non Thermal Plasma (NTP) reactor used in this work is a direct current luminescent glow discharge multipins to plate reactor. Although attractive for TCE decomposition due to its ease of use and its low operating cost, it leads however to incomplete VOC oxidation. The catalyst must overcome the weaknesses of NTP. Adding a manganese oxide type catalyst downstream the NTP reactor at 150°C even at room temperature significantly increases the effectiveness of the process. It has been shown that the best catalytic formulations lower the inhibiting factors of water and are efficient catalysts for ozone decomposition.

---