



HAL
open science

Dépollution de l'air intérieur par catalyse économe en énergie sur catalyseurs en film mince chauffés par leur support métallique

Jérôme Leclercq

► **To cite this version:**

Jérôme Leclercq. Dépollution de l'air intérieur par catalyse économe en énergie sur catalyseurs en film mince chauffés par leur support métallique. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10265 . tel-01070795

HAL Id: tel-01070795

<https://theses.hal.science/tel-01070795>

Submitted on 2 Oct 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 265-2013

Année 2013

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Spécialité Chimie

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 19 décembre 2013

par

Jérôme LECLERCQ

**Dépollution de l'air intérieur par catalyse économe en énergie
sur catalyseurs en film mince chauffés par leur support
métallique**

Directeur de thèse : **Directeur de Recherche François GAILLARD**

JURY :

Rapporteurs :

Véronique PITCHON,
Jean-Michel TATIBOUET

Directeur de Recherche au CNRS, ICPEES et ArcHiMede, STRASBOURG
Directeur de Recherche au CNRS, IC2MP, POITIERS

Examineurs :

Pascal FONGARLAND,
Pascal GRANGER,
Koffi FIATY,
François GAILLARD

Professeur des Universités, IRCELYON, LYON
Professeur des Universités, UCCS, LILLE
Maitre de Conférences, LAGEP, LYON
Directeur de Recherche au CNRS, IRCELYON, LYON, Directeur de Thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Secrétaire Général

M. N. Gilly

M. le Professeur H. Ben Hadid

M. le Professeur P. Lalle

M. le Professeur G. Gillet

M. A. Helleu

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles
Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie
Humaine

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur C. Vinciguerra

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur A.M. Schott

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut de Science Financière et d'Assurances

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. le Professeur F. De Marchi

Directeur : M. le Professeur F. Fleury

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Directeur : M. N. Siauve

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Directeur : Mme S. Fleck

Directeur : Mme le Professeur I. Daniel

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Directeur : M. P. Fournier

Directeur : M. G. Pignault

Directeur : M. C. Viton

Directeur : M. N. Leboisne

Directeur : M. A. Mougnotte

« Fort heureusement, chaque réussite est l'échec d'autre chose. »

De Jacques Prévert

Remerciements

Je tenais tout d'abord à remercier Michel Lacroix, directeur de l'IRCELYON, de m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein de son établissement, mais aussi Jean-Marc Lancelin, directeur de l'école doctorale de chimie de Lyon.

Mes remerciements vont aussi vers Véronique Pitchon et Jean Michel Tatibouet pour avoir accepté d'être rapporteur de ces travaux malgré leurs nombreuses occupations. Je voudrais aussi remercier Koffi Fiaty d'avoir accepté de faire parti de mon jury de thèse et pour toute l'aide et la bonne humeur qu'il a su m'apporter. Je remercie aussi Pascal Fongarland d'avoir accepté d'être le président du jury.

Je remercie toutes les personnes des services techniques et administratifs de l'IRCELYON qui auront facilité le déroulement de cette thèse tout au long de ces trois années passées ici. J'aurai une pensée particulière pour Christine Delbecque, Ludovic Fine et Sébastien Albert. Je tiens à remercier les personnes avec qui j'ai pu travailler lors du monitorat, je pense notamment à Fernand, Didier, Stéphane, Didier et Shashank. Je veux aussi remercier la bande des acharnés du sport avec qui j'ai connu de nombreuses suées le vendredi midi, merci notamment à Michel pour son investissement, son humour et sa gentillesse. Je n'oublie pas non plus Fred et Gilles de l'atelier qui ont toujours su brillamment me dépanner quand j'en avais besoin.

J'ai une pensée pour tous les doctorants et post-doctorants, que j'ai pu croiser au sein de l'IRCELYON, pendant les animations scientifiques sur les stands de l'ATEC avec qui j'ai pu partagé le bonheur de faire découvrir cette science aux plus petits comme aux plus grands.

Je voudrais remercier chaleureusement mes collègues de bureau : Badr, Emmanuel, Julien et François. Si le plaisir de me rendre au laboratoire n'a fait que s'amplifier c'est grâce à eux. Tout au long de ces trois années, l'ambiance au laboratoire a toujours été fantastique. Plus que de simples collègues, j'ai trouvé de véritables amis, avec qui j'ai pu partager des discussions scientifiques, politiques, sportives etc..... Toutes ces personnes n'ont jamais été avares de conseils (et j'en ai eu besoin), d'aides et de discussions. Ils auront rendu chacun à sa façon mon séjour au sein de l'institut très agréable au quotidien. Il en était même agréable d'aller au bureau le lundi (surtout l'année 2011-2012 !!!).

Je remercie également Daniel Bianchi qui, de par son expérience, ses connaissances et ses conseils a contribué à l'élaboration de ce travail.

Je voudrais également remercier tous les enseignants et encadrants qui m'ont apporté l'envie d'aller au-delà de ce à quoi je me limitais, ma pensée la plus ancienne va pour Mme Bey. Dans le milieu universitaire, je pense à Stéphanie Roualdès, Sadok Letaief et Christian Detellier qui m'ont apporté une confiance en moi en tant que chercheur et au travers de qui

j'ai pu mieux appréhender ce travail et l'atmosphère qui l'entoure que ce soit en France ou au Canada dans un laboratoire universitaire.

Je tiens également à remercier la bande des CDC qui me traine depuis 96 : Gillou, Roms, Clem, Benou, Sims, Dji, Nico, MC23 (pardon si j'en oublie). Merci aussi à tous ceux qui ont su être là, de près ou de loin, je pense à Arthur, Valentine, Julien, Pauline, Aloïse, Guilhem, Claire, Julien, Benoit, Lolo, Amélie, Fabrice, Bernadette, JP, Clémence, Vivien, Marie, Alexis, Vivien, Jonathan, Laura, Dae-Nam, Elise.

Merci aussi aux membres de ma famille : Margot, Vincent, Laure et sa petite famille, Virginie et sa petite famille, Véronique, Colette, Didier, Noëlle et Bernard. J'ai également une pensée pour mes grands parents : Suzanne, Jules et José et mon arrière grand-mère Juliette que je n'ai pas assez inscrits dans ma mémoire. Je remercie enfin Thibault d'avoir longtemps manqué d'attention en cours, me permettant ainsi de rencontrer Sandra et Edgar.

Un grand merci également à la famille des ChemicalBrewers qui m'ont appris plus de choses qu'il n'y paraît et dont l'aventure, bien que récente (mais non terminée) a rendu cette thèse très agréable. Cette aventure inattendue a permis à la thèse de trouver un second souffle et j'ai particulièrement apprécié le fait d'utiliser mes connaissances scientifiques au service de quelque chose qui n'avait rien à voir avec le laboratoire.

Comment ne pas remercier François Gaillard, qui a su me faire confiance en me confiant le travail de cette thèse. Au-delà des excellents conseils et de ses connaissances, tant scientifiques que techniques, ce sont ses qualités humaines qui ont rendu ce travail particulièrement agréable. Il a su me cadrer quand je m'éparpillais en expériences décousues tout en me responsabilisant continuellement et m'apprendre à prendre davantage de recul. Ce travail et le scientifique que je deviens lui doivent beaucoup.

Enfin, mes remerciements les plus chaleureux vont vers Elodie, qui a su s'armer de la patience nécessaire pour me supporter au quotidien, qui m'a également ouvert à un milieu qui me serait resté inconnu sans elle et à qui je dois une (grande) partie de mon épanouissement individuel.

Mes derniers remerciements vont vers Antoinette, Benjamin, Isabelle et Dominique, qui ont participé et participent encore à ce que je suis aujourd'hui.

Introduction générale

Sommaire

Introduction générale.....	v
Sommaire	vi
1. Evolution de la pollution atmosphérique et traitements existants.....	vii
1.1. Evolution de la qualité de l'air en France et dans le monde.....	viii
1.1.1. Les oxydes d'azote	viii
1.1.2. Les particules.....	ix
1.1.3. Le dioxyde de soufre	x
1.1.4. Le monoxyde de carbone	x
1.1.5. L'ozone.....	xi
1.1.6. Les Composés Organiques Volatils	xi
1.2. Méthodes de traitement des COV	xi
1.3. La pollution intérieure.....	xii
2. Objectif de la thèse.....	xii
Références	14

1. Evolution de la pollution atmosphérique et traitements existants

Dès le Moyen-âge, il est fait état de pollution environnementale gênante pour les riverains des grandes villes possédant un artisanat développé. Au XV^e siècle, de nombreuses plaintes sont formulées dans les grandes villes contre certaines activités professionnelles telles que la métallurgie, la teinture, la tannerie..., de manière générale les métiers utilisant des chaudières dégageant des vapeurs polluantes ou des cuves de macération malodorantes[1]. Après la révolution industrielle, la pollution environnementale a pris une dimension plus grande. La catastrophe d'Engis en 1930, en Belgique, où plus de 60 personnes sont décédées en deux jours ainsi que celle, tristement célèbre, du grand Smog de Londres en 1952 qui provoqua la mort d'environ 12000 personnes révèlent les premiers « liens » entre pollution atmosphérique, climat et impact sur la santé (Figure 1). Ces catastrophes sont dues à l'accumulation de la pollution atmosphérique qui n'est pas évacuée car un anticyclone se crée : le vent est très faible et provoque un refroidissement, amenant les habitants à brûler davantage de charbon pour se chauffer, contribuant ainsi à augmenter la pollution atmosphérique.

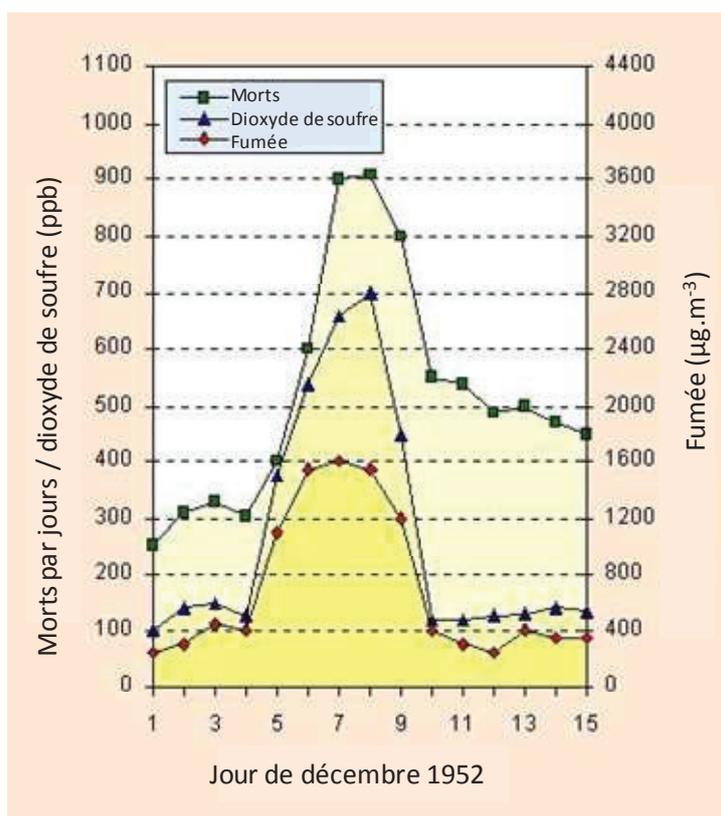


Figure 1 : Le Smog de Londres de 1952[2]

Cela a rapidement amené les pays à se doter de structures à même d'étudier les pollutions atmosphériques et de suivre leur évolution. Les premières mesures de pollution atmosphérique en France ont eu lieu en 1954 et ont mis en évidence un certain nombre de

polluants[3]. Certains, comme l’ozone, furent aussitôt révélés, d’autres en revanche, comme les Composés Organiques Volatils (COV) ne le furent que récemment.

Dans les années 1970, une prise de conscience généralisée amène différentes nations, par le biais de l’Organisation des Nations Unies, à se réunir pour légiférer sur une limitation de la pollution environnementale. Ainsi le premier « Sommet de la Terre » (nom donné *a posteriori*) s’est tenu en 1972 à Stockholm[4] ; une réunion de ce type a lieu tous les dix ans et d’autres réglementations voient également le jour, comme par exemple le protocole de Kyoto. Ces différentes mesures amènent les états à établir des règlements limitant les émissions de COV dans l’atmosphère. En France un code de l’environnement est notamment créé en 1976 dont la qualité de l’air et de l’atmosphère est encadré par les articles L220-1 à L220-2[5]. Cela va conduire les entreprises concernées à payer des taxes ou à se mettre en conformité en changeant leurs procédés polluants ou en traitant directement leurs sources de pollution environnementale.

1.1. Evolution de la qualité de l’air en France et dans le monde[6, 7]

Les principales sources de pollution de l’air intérieur et extérieur sont le chauffage (évaporation de solvants, cuisine), les fumées (usines, tabac, feux de forêts), les gaz d’échappement et les émissions liées aux activités agricoles. Cette pollution a des effets notoires sur l’environnement et sur la santé. L’effet de serre, la fonte des glaces, les pluies acides, les trous dans la couche d’ozone, la disparition de la faune et de la flore, l’augmentation alarmante des cas d’asthme et de maladies broncho-pulmonaires ne sont que quelques exemples médiatisés des conséquences dramatiques d’une « surpollution » de l’air.

Dans cette partie, nous n’étudierons que la pollution atmosphérique liée à l’intervention humaine (parfois appelée entropique). Ainsi, bien que participant à la pollution globale, les fumées de volcans et les feux de forêts, par exemple, ne seront pas étudiés. Les principaux polluants atmosphériques[7] présentés dans ce paragraphe ne représente pas une liste exhaustive de l’ensemble des polluants atmosphérique.

Le ministère de l’écologie, du développement durable et de l’énergie dresse chaque année un bilan de la qualité de l’air en France.

1.1.1. Les oxydes d’azote

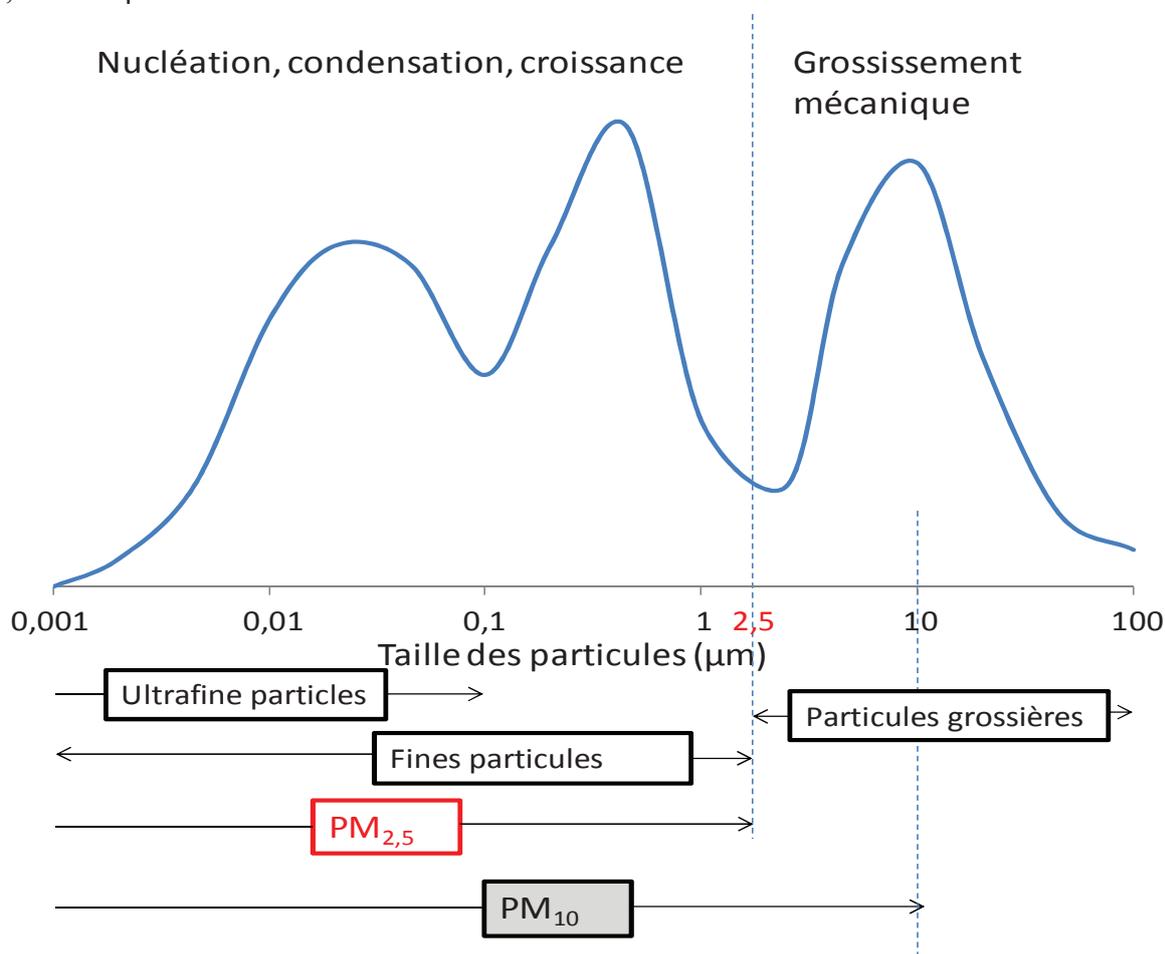
Dans les oxydes d’azote (NO_x) sont étudiés pour le bilan de la qualité de l’air [6, 7] le monoxyde d’azote (NO) et le dioxyde d’azote (NO_2). En 2011, les émissions dues au transport routier sont responsables de 56 % des émissions totales. Viennent ensuite l’industrie manufacturière (14 %) et l’agriculture (10 %). En effet, le monoxyde d’azote est formé principalement dans les moteurs à combustion des véhicules et s’oxyde dans l’atmosphère en dioxyde d’azote. Entre 2010 et 2012, les concentrations moyennes annuelles de NO_2 sont passées de 23 à 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les mises en place technologiques, avec notamment les pots catalytiques, expliquent en partie une telle diminution. Il a été déterminé que la valeur limite à ne pas dépasser plus de 18 heures par an est de 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Selon le rapport de 2012, ce taux a

été dépassé autour de 20 agglomérations en France alors que seulement 6 agglomérations dépassaient ce taux en 2000[7].

1.1.2. Les particules

Selon le rapport 2010 du ministère du développement durable : « *Les particules en suspension sont un des principaux indicateurs de la qualité de l'air* ». Parmi les particules en suspension, une attention particulière est portée à celles dont le diamètre est inférieur à $10\ \mu\text{m}$ (notée PM_{10} avec PM pour Particulate Matter) et celles dont le diamètre est inférieur à $2,5\ \mu\text{m}$ (notée $\text{PM}_{2,5}$).[6]

La figure 2 permet de distinguer les différents types de particules : les « Ultrafine Particles » (UFP) ont des tailles inférieures à $0,1\ \mu\text{m}$, les fines particules ont des tailles comprises entre $0,001$ et $2,5\ \mu\text{m}$ et les particules grossières dont le diamètre est compris entre $2,5$ et $100\ \mu\text{m}$.



Les principales sources d'émission en 2011 sont l'industrie manufacturière (qui participe à 31 % de la formation de PM_{10} et 24 % de $\text{PM}_{2,5}$), le secteur résidentiel et tertiaire (PM_{10} : 30 % et $\text{PM}_{2,5}$: 45 %) et l'agriculture (PM_{10} : 20 % et $\text{PM}_{2,5}$: 9 %)[7].

Il est intéressant de noter sur la figure 3 que les différences entre les milieux urbains et ruraux ne sont pas très marquées pour les PM_{10} et les $\text{PM}_{2,5}$. En revanche il existe un écart

important pour les UFP, ces dernières étant les particules suffisamment petites pour se déposer sur les alvéoles pulmonaires, la trachée et les bronches, causant des dégâts dans tout le système respiratoire.

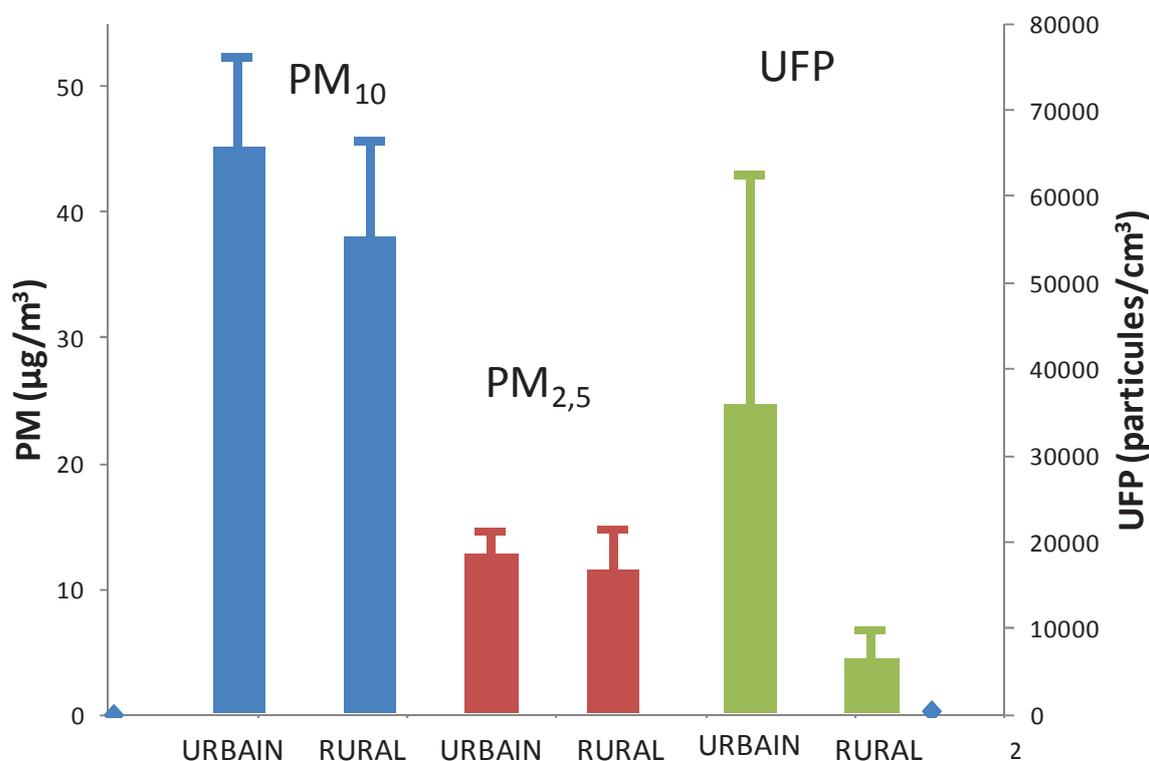


Figure 3 : Concentration de particules en milieu urbain et rural (bleu : PM₁₀, rouge : PM_{2,5} et en vert : UFP)[9]

1.1.3. Le dioxyde de soufre

En 2010, 85 % du dioxyde de soufre (SO₂) sont émis par les secteurs de la transformation d'énergie et de l'industrie manufacturière[6]. En effet, lors de la combustion des énergies fossiles, les impuretés soufrées s'oxydent en présence d'oxygène pour former le dioxyde de soufre. Depuis ces dix dernières années, les moyennes annuelles de SO₂ diminuent, notamment parce que les carburants contiennent moins de soufre et que l'énergie nucléaire est davantage utilisée.

1.1.4. Le monoxyde de carbone

Les principales sources d'émission du monoxyde de carbone (CO) en 2011 sont le secteur résidentiel et tertiaire (38 %), l'industrie manufacturière (36 %) et le transport routier (12 %)[7]. Les moyennes annuelles de teneur en CO diminuent depuis ces dix dernières années du fait principalement des progrès technologiques importants dans les émissions des véhicules routiers, passant de 1050 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2000 à 400 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2010.

1.1.5. L'ozone

L'ozone (O_3) est un polluant secondaire qui se forme lors de l'action des rayonnements solaires sur des polluants primaires, comme par exemple les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone ou encore les composés organiques volatiles. Ce gaz peut affecter les capacités respiratoires et a un effet néfaste sur les cultures et certains matériaux.

1.1.6. Les Composés Organiques Volatils

Les Composés Organiques Volatils (COV) sont des composés organiques qui ont une tension de vapeur supérieure à 10 Pa à 293 K[10]. Certains COV, comme par exemple le benzène, sont considérés comme cancérigènes ou potentiellement cancérigène. Les impacts directs des COV résultent de leurs accumulations. En effet, les COV ont une toxicité particulière pour lesquels une limite d'exposition à ne pas dépasser est fixée pour chacun des COV. Ainsi, le benzène, qui est classé comme produit cancérigène, a une limite très faible de toxicité : la limite d'exposition à ne pas dépasser plus de 15 minutes est de 8mg/m^3 . En revanche, l'acétone étant moins nocif, cette valeur est bien plus élevée (1780mg/m^3)[11].

La production de photo-oxydants dans la troposphère est le résultat de l'oxydation des COV hydrocarbures en présence d'oxydes d'azote[12]. Selon leur concentration, les NO_x conditionnent les rapports de branchement entre réactions compétitives. Ils gouvernent ainsi l'intensité de la production, voir de la destruction, de l'ozone troposphérique[13].

1.2. Méthodes de traitement des COV[14]

Afin de limiter la pollution par les COV, plusieurs approches sont à considérer : la prévention, la récupération et la destruction. La prévention va consister en plusieurs objectifs, d'une part, à la réduction de tout type de solvant source de COV, comme par exemple les peintures, et d'autre part en optimisant leur utilisation, par exemple, le rendement de transfert varie de 40 à 60 % en pulvérisation à 95 % dans les procédés à trempé et à rideau vernisseur[15]. La récupération met en place un système de traitement des effluents qui en fait un système particulièrement bien adapté lorsque les effluents ne sont composés que d'un seul COV. Enfin, la destruction, système très utilisé, consiste en la mise en place d'un système de récupération des COV dans le but de les oxyder de manière biologique, thermique ou catalytique. De très nombreuses techniques différentes existent dans le but d'incinérer ces composés organiques volatils et présentent un coût très élevé.

Les principales sources d'émission de composés organiques volatils sont le transport routier, la génération d'énergie et l'industrie. Les COV sont considérés comme des polluants importants puisqu'en plus d'être considérés de manière isolée, ils participent à l'augmentation de la quantité d'ozone et contribuent à la formation secondaire de particules dont le diamètre est inférieur à $10\ \mu\text{m}$. Des effets néfastes sur la santé et l'environnement ont amené les états à s'entendre sur des normes à respecter et l'augmentation de l'activité humaine implique la mise en place de systèmes visant à diminuer les quantités de COV. Pour ce faire, la méthode

la plus employée du fait de sa simplicité et de son faible coût énergétique est l'oxydation catalytique.

1.3. La pollution intérieure

L'homme vit 80 % de son temps à l'intérieur de divers locaux dans lesquels une certaine forme de pollution existe[16]. La pollution intérieure est due essentiellement aux nombreux polluants chimiques ou biologiques liés à l'activité humaine. Ainsi, des produits d'entretien aux isolants, en passant par la cuisine, les plantes, les animaux, les revêtements sols et murs... de nombreuses sources de pollution sont présentes dans les espaces clos[17]. Les polluants intérieurs sont essentiellement les COV, les NO_x, les particules, le plomb, le radon et les polluants biologiques. Les COV se retrouvent dans la plupart des sources de pollution intérieure et font parti des polluants les plus répandus. Les principaux composés organiques susceptibles d'être présents dans l'air intérieur sont le formaldéhyde, l'acroléine, l'acétaldéhyde, les éthers de glycol, les hydrocarbures, les cétones, les éthers et encore d'autres solvants particuliers tels que l'isopropanol présents dans la composition de vernis ou de parfums. De nombreux risques sanitaires découlent de la présence de ces composés dans l'environnement intérieur et la mesure la plus efficace actuellement est l'aération. En effet, nous avons pu voir que pour chaque COV, il existe une valeur limite d'exposition et l'aération permet un certain renouvellement de l'air. Les moyens de réduire la pollution intérieure sont dans un premier temps l'utilisation de matériaux ne contenant pas ou moins de COV et le développement de purificateur d'air [18]. Pour traiter les COV présents dans l'air intérieur, il est possible d'utiliser des plantes antipolluantes ou la destruction biocatalytique via l'utilisation d'enzymes mais ces deux outils ne permettent pas de travailler avec un large spectre de COV et les cinétiques de réaction sont faibles. Il est également possible d'utiliser des systèmes de stockage, comme par exemple les charbons actifs mais cette technique, utilisée seule, n'est pas très intéressante sur le long terme et doit être couplée avec des techniques de régénération bien contrôlée. La technique la plus intéressante est la destruction catalytique qui permet de traiter un large spectre de COV à des vitesses de réaction élevées.

2. Objectif de la thèse

La technique de traitement des COV la plus utilisée dans les installations d'épuration de l'air est la méthode d'adsorption sur un solide. Cette technique simple explique le grand nombre d'études liées aux processus mis en jeu dans ce procédé qui est majoritairement contrôlé par l'équilibre d'adsorption[19]. L'objectif de ce travail est de mettre au point un système permettant de répondre à une pollution accidentelle de l'air intérieur par des COV. Pour cela, un mode de chauffage performant va être étudié ; une technique de préparation des catalyseurs en adéquation avec le mode de chauffage retenu va être élaborée et un réacteur permettant l'utilisation de ces techniques va être mis au point.

Les COV sélectionnés sont un hydrocarbure aromatique, le toluène, et un alcool, l'isopropanol. Ces composés, présents dans les gaz d'échappement, dans les émissions industrielles et domestiques, participent notamment à la dégradation de la qualité de l'air.

Les supports de catalyseur choisis pour cette étude sont des oxydes métalliques (ex : Al_2O_3). Ils ont été choisis en tenant compte de leurs différentes capacités d'adsorption.

Dans ce travail, une **première partie** présentera la catalyse et différents types de catalyseurs d'oxydation permettant la destruction de COV. Après une description de la théorie de l'adsorption, nous présenterons des techniques d'étude de ce paramètre important. Il s'agit de la Désorption à Température Programmée (DTP) et de son adaptation en mode intermittent (DTPI).

Dans une **seconde partie**, les enjeux et la conception du réacteur permettant de répondre à une pollution accidentelle de l'air intérieur par des COV seront présentés puis le choix et la préparation de catalyseurs seront détaillés.

Dans une **troisième partie**, l'étude de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone par l'oxygène en utilisant le catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ permettra une comparaison avec un réacteur déjà étudié et défini du point de vue cinétique.

Dans une **quatrième partie**, nous présenterons les réactions d'oxydation de deux composés organiques volatiles, à savoir, l'isopropanol et le toluène sur le réacteur mis au point.

Pour finir, une **cinquième partie** présentera le système mis en place par rapport à l'objectif de la thèse et les applications possibles et les perspectives d'utilisation d'un tel système. Certains travaux illustratifs constitueront une base de travail pour une exploitation de ce système dans les différentes applications présentées.

Références :

- [1] J.P. Leguay, La pollution au Moyen Age: dans le royaume de France et dans les grands fiefs, Gisserot, 1999.
- [2] R.P. Turco, Earth Under Siege: From Air Pollution to Global Change, Oxford University Press, 2002.
- [3] S. Frère, H.J. Scarwell, Éco-fiscalité et transport durable: entre prime et taxe?, Presses Universitaires du Septentrion, 2011.
- [4] U.N.E. Programme, Déclaration finale de Stockholm de la Conférence des Nations Unies sur l'environnement, 1972.
- [5] Legifrance,
http://www.legifrance.gouv.fr/affichCode.do;jsessionid=E426D2573CA16E7AE95CF06F62B7720C.tpdjo12v_1?idSectionTA=LEGISCTA000006143738&cidTexte=LEGITEXT000006074220&dateTexte=20120529 (2010).
- [6] Direction Générale de l'Énergie et du Climat *Bilan de la qualité de l'air en France en 2010* (2010).
- [7] Direction Générale de l'Énergie et du Climat *Bilan de la qualité de l'air en France en 2012* (2012).
- [8] Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution, World Heart Organization - Europe, 2006.
- [9] B. Nemery, ICEC 2012 – Lyon (2012).
- [10] Élimination des Composés Organiques Volatils (COV), Société Chimique de France, 2009.
- [11] C.R. Company, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2003 - 2004.
- [12] E. Terrenoire, Application des systèmes MM5-chimère et MM5-flexpart à la modélisation de l'ozone et des pm10 sur la région Nord-Pas-de-Calais Optique et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère, Université Lille 1 Sciences et Technologies 2009.
- [13] P.E. Perros, T. Marion, *Analisis magazine* (1998).
- [14] E. Dumont, Traitement des COV et composés odorants, Ecole des Mines de Nantes, 2012.
- [15] L. Martin, Dépollution d'effluents chargés en composés organiques volatils cycliques (toluène et bêta-pinène) par décharge couronne à barrière diélectrique. Marquage isotopique et simulation du procédé. , Génie des Procédés et Haute Technologie, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, 2005.
- [16] Guide de la pollution de l'air intérieur, Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie, 2009.
- [17] Un air sain chez soi, ADEME, 2013.
- [18] C. Rosseels, A. Thirion, La pollution en air intérieur et les risques sanitaires Ecole de Mines de Douai 2009.
- [19] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* 209 (2002) 114-125.

Sommaire général

Introduction générale.....	v
Sommaire	vi
1. Evolution de la pollution atmosphérique et traitements existants.....	vii
1.1. Evolution de la qualité de l'air en France et dans le monde.....	viii
1.1.1. Les oxydes d'azote	viii
1.1.2. Les particules.....	ix
1.1.3. Le dioxyde de soufre	x
1.1.4. Le monoxyde de carbone	x
1.1.5. L'ozone.....	xi
1.1.6. Les Composés Organiques Volatils	xi
1.2. Méthodes de traitement des COV	xi
1.3. La pollution intérieure.....	xii
2. Objectif de la thèse.....	xii
Références	14
<hr/>	
Chapitre I : bibliographie	1
1. Les catalyseurs d'oxydation.....	5
1.1. Les catalyseurs d'oxydation à base de métaux noble.....	6
1.2. Les catalyseurs d'oxydation à base de métaux non-nobles.....	7
1.3. Les catalyseurs d'oxydation à base de zéolithe.....	8
1.4. Les catalyseurs d'oxydation à base d'oxydes métalliques	8
2. La Désorption à Température Programmée (DTP).....	9
2.1. Théorie de l'adsorption	9
2.1.1. Introduction	9
2.1.2. Théorie de l'adsorption	10
2.1.2.1. Théorie des collisions.....	10
2.1.2.2. Théorie du complexe activé	11
2.2. Les modèles d'adsorption.....	14
2.2.1. Modèle de Langmuir	14
2.2.2. Modèle de Temkin[44].....	15

2.3. Définition de la DTP	15
2.4. Théorie de la DTP	16
Conclusion.....	20

Chapitre II : Techniques expérimentales..... 23

Introduction..... 27

1. Le système de chauffage..... 27

1.1. Conditions nécessaires de chauffage..... 27

1.1.1. Homogénéité de la température..... 27

1.1.2. Vitesse de chauffage..... 28

1.1.3. Intérêt du chauffage de surface 28

1.2. Solutions classiques de chauffage..... 28

1.2.1. Chauffage par effet Joule 28

1.2.2. Chauffage optique 29

1.2.3. Chauffage LASER..... 29

1.2.4. Chauffage par induction électromagnétique 30

1.2.4.1. Principe de fonctionnement..... 30

1.2.4.2. Homogénéité des températures 31

1.2.4.3. Avantages et inconvénients 34

2. Préparation des échantillons..... 35

2.1. Choix des catalyseurs 35

2.1.1. L'alumine..... 35

2.1.2. Le dioxyde d'étain..... 36

2.1.3. La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ)..... 36

2.2. Préparation des catalyseurs 36

2.2.1. 1%Pt/Al₂O₃..... 36

2.2.2. 0,3%Pt/SnO₂ et 1%Pt/SnO₂..... 36

2.2.3. 1%Pt/YSZ..... 37

2.3. Méthodes de dépôts 37

2.3.1. La méthode Sol-Gel 37

2.3.2. Dépôt par pulvérisation pyrolytique..... 38

2.3.3. Dépôt par plasma..... 38

2.3.4. Dépôt par sérigraphie 38

2.3.5. Le dépôt par électrophorèse	38
2.4. Dépôts de catalyseurs sur acier inoxydable.....	41
2.4.1. Dépôt d'Al ₂ O ₃ et de 1%Pt/Al ₂ O ₃	42
2.4.2. Dépôt de SnO ₂ et de 1%Pt/SnO ₂	44
2.4.3. Dépôt de YSZ et de 1%Pt/YSZ.....	46
3. Le réacteur COV	48
3.1. Présentation	48
3.2. Temps de séjour du gaz au sein du réacteur.....	50
3.3. Contrôle et performances du système de chauffage par induction.....	56
3.3.1. Régulation interne	56
3.3.2. Régulation externe par un thermocouple	60
3.3.3. Gradient de température longitudinal.....	62
3.3.4. Influence du système sur l'extérieur	66
3.3.5. Comparaison des modes de chauffage	69
4. Le réacteur sous vide.....	70
Conclusion.....	73

Chapitre III : Comparaison de paramètres cinétiques entre deux réacteurs..... 77

Introduction	81
1. Le microréacteur à lit traversé	82
2. Comparaison des montages.....	83
3. Diffusion interne et externe	84
3.1. Diffusion externe.....	85
3.2. Diffusion interne	87
3.3. Etude théorique de la limitation de transfert	88
3.3.1. Résistance diffusionnelle externe.....	88
3.3.2. Résistance diffusionnelle interne	89
3. Comparaison entre les différents réacteurs	90
3.1. Test avec le microréacteur à lit traversé.....	91
3.2. Test avec le « réacteur COV » en	91
Conclusions	94
Références	95

Chapitre IV : Etude de l'oxydation catalytique de COV..... 97

Introduction	101
1. Caractéristiques des COV choisis	101
1.1. L'isopropanol	101
1.2. Le toluène	102
2. Caractérisation de la désorption des catalyseurs par DTP et DTP intermittente	103
3. Oxydation de l'isopropanol.....	108
3.1. Suivi par spectrométrie de masse de l'oxydation de l'isopropanol.....	108
3.2. Influence de la vitesse de chauffe sur l'oxydation de l'isopropanol	109
3.3. Influence de la quantité de catalyseur déposée sur l'oxydation de l'isopropanol.....	115
3.5. Influence du pourcentage de platine déposé sur l'oxydation de l'isopropanol ...	116
3.6. Etude du vieillissement du catalyseur	118
3.7. Influence de la nature du catalyseur sur l'oxydation de l'isopropanol	119
4. Oxydation du toluène	121
4.1. Suivi par spectrométrie de masse durant l'oxydation du toluène.....	121
4.2. Influence de la vitesse de chauffe sur l'oxydation du toluène	124
4.3. Influence du pourcentage de platine déposé sur l'oxydation du toluène	125
4.5. Influence de la nature du catalyseur sur l'oxydation du toluène.....	126
Conclusion.....	128
Références	129
<hr/>	
Chapitre V : Réponse du système mis au point à une pollution accidentelle de l'air intérieur et perspectives	131
Sommaire	133
Introduction	134
1. Réponse du système mis au point à une pollution accidentelle de l'air intérieur	134
2. Adsorption et décontamination de polluants atmosphérique au sein d'un même ensemble	136
3. Dépôt sur mousses métalliques pour chauffage par induction électromagnétique	138
4. Dopage par EPD	138
5. Utilisation de couches de conversion.....	139
Conclusion.....	141
Références	141
<hr/>	
Conclusion générale	143
Annexes	147

Annexes A : Novel inductively-heated catalytic system for fast VOCs abatement, application to IPA in air	149
Annexes B : New catalytic system for oxidation of isopropyl alcohol with thin films catalysts.	157

Chapitre I : bibliographie

Sommaire

Chapitre I : bibliographie	1
1. Les catalyseurs d'oxydation.....	5
1.1. Les catalyseurs d'oxydation à base de métaux noble.....	6
1.2. Les catalyseurs d'oxydation à base de métaux non-nobles.....	7
1.3. Les catalyseurs d'oxydation à base de zéolithe.....	8
1.4. Les catalyseurs d'oxydation à base d'oxydes métalliques	8
2. La Désorption à Température Programmée (DTP).....	9
2.1. Théorie de l'adsorption	9
2.1.1. Introduction	9
2.1.2. Théorie de l'adsorption	10
2.1.2.1. Théorie des collisions.....	10
2.1.2.2. Théorie du complexe activé	11
2.2. Les modèles d'adsorption.....	14
2.2.1. Modèle de Langmuir	14
2.2.2. Modèle de Temkin[44].....	15
2.3. Définition de la DTP	15
2.4. Théorie de la DTP	16
Conclusion.....	20

1. Les catalyseurs d'oxydation

Au début du XIX^{ème} siècle, plusieurs études ont mentionné l'existence de substances influençant la vitesse d'une réaction chimique sans être consommées ni modifiées par la réaction. Berzélius a été le premier à nommer ce phénomène « catalyse » en 1835[1]. W. Ostwald écrit en 1900 la première définition précise de la catalyse qui introduit, de plus, le concept de cinétique chimique : « Un catalyseur est une substance qui affecte la vitesse d'une réaction sans faire partie des produits finaux ». L'étude et l'utilisation de la catalyse a ensuite conduit à la mise au point d'un grand nombre de procédés industriels tels que la synthèse de l'ammoniac en 1914 par Fritz Haber et Carl Bosch[2] dont la production en 2008 était de 130 milliard de kg[3].

Par la suite trois branches de la catalyse se sont distinguées :

- la catalyse homogène : les réactifs et le catalyseur sont présents dans une seule phase.
- la catalyse hétérogène : les réactifs et les catalyseurs sont dans des phases différentes avec généralement : les réactifs en phase gazeuse et le catalyseur sous forme solide.
- la catalyse enzymatique : cette branche fait intervenir des molécules (à base de protéines) utilisées par les êtres vivants pour contrôler certaines réactions présentes dans leur organisme.

Ce travail porte sur la catalyse hétérogène (gaz/solide) qui est appliquée dans de nombreux procédés industriels tels que la synthèse de l'ammoniac, la pétrochimie et l'environnement. Selon un document du CNRS[4], le marché mondial des catalyseurs se situe autour de 10 milliards d'euros par an et la catalyse hétérogène représente plus de 75 % des procédés catalytiques employés.

Pour une réaction chimique bi-moléculaire du type $A + B \rightarrow C$ en phase gazeuse, l'interprétation de la vitesse de réaction par la théorie cinétique des gaz, indique que la réaction se produit lors d'un choc entre A et B à condition qu'une quantité d'énergie cinétique suffisante, dite énergie d'activation (E^*), soit transférée aux réactifs (Figure 4). Pour augmenter la cinétique de la réaction, deux méthodes sont possibles : (i) soit en augmentant la température ce qui fait croître l'énergie cinétique des réactifs, (ii) soit en abaissant significativement l'énergie d'activation de la réaction par l'ajout d'un catalyseur dont la fonction est de modifier le chemin réactionnel entraînant ainsi une baisse de l'énergie d'activation favorisant la réaction. La modification du chemin réactionnel par un catalyseur solide est associée au fait qu'au moins un des réactifs s'adsorbe à la surface du catalyseur ($A + * \rightarrow A^*$). Cette étape, généralement exothermique, est suivie par d'autres (par exemple $B + * \rightarrow B^*$) amenant à la formation du produit de la réaction à la surface du catalyseur ($A^* + B^* \rightarrow C^*$) qui passera en phase gazeuse par une étape de désorption ($C^* \rightarrow C + *$). Ainsi, une réaction bi-moléculaire en phase gazeuse se fait par une série d'étapes à la surface du catalyseur solide lorsqu'elle est catalysée.

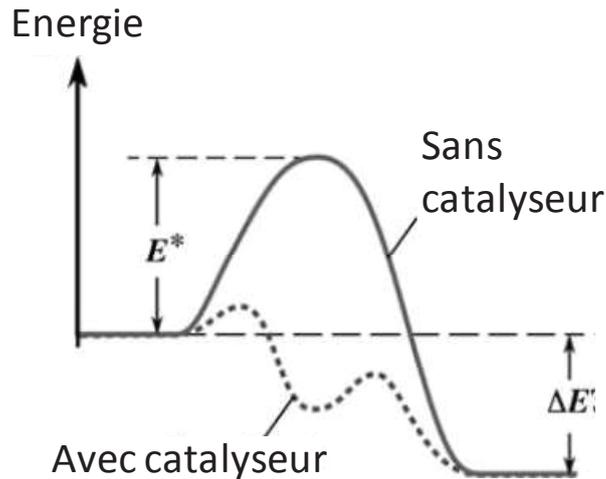


Figure 4 : Diagramme en énergie illustrant le chemin réactionnel au cours d'une réaction chimique avec et sans catalyseur[5].

L'un des concepts fondateurs de la catalyse hétérogène gaz/solide est celui *des sites actifs* introduit par H.S Taylor[6] en 1925. A partir d'observations expérimentales, Taylor concluait que certains atomes ou ensemble d'atomes situés en surface du catalyseur solide ont un rôle particulier dans la réaction catalytique. A la différence de la catalyse homogène où tous les sites peuvent être considérés identiques, en catalyse hétérogène l'identification des sites actifs parmi l'ensemble de ceux présents à la surface et leur implication dans la réaction catalytique constituent un thème de recherche même pour des réactions à priori simples comme l'oxydation du monoxyde de carbone sur des métaux nobles. Ce concept a conduit à évaluer la vitesse de la réaction en présence de catalyseur dite activité catalytique soit en la ramenant à la quantité de catalyseur (par exemple en moles par gramme de catalyseur et par seconde) soit par le nombre (ou la fréquence) de rotations (TurnOver Number : TON et TurnOver Frequency : TOF) donnant le nombre de molécules de réactif (ou de produit) consommées (ou formées) par site et par seconde. La recherche des sites actifs qui est indissociable de celle des intermédiaires réactionnels a été et est encore de nos jours le thème de nombreux travaux. De la même manière, les intermédiaires doivent être identifiés parmi l'ensemble des espèces adsorbées en surface du catalyseur, formées par les réactifs et les produits de la réaction.

1.1. Les catalyseurs d'oxydation à base de métaux noble

Du fait de leur fort pouvoir oxydant et de leur faculté à dissocier le dioxygène, les métaux nobles sont très utilisés pour l'oxydation. Le terme de « métaux nobles » fait essentiellement référence à l'argent (Ag), au rhodium (Rh), au platine (Pt), au palladium (Pd) et à l'or (Au). De nombreuses publications, notamment celle de Gonzales *et al.* en 1985[7], mettent en évidence la meilleure activité de catalyseur contenant des métaux nobles. Cependant, leurs prix et leurs propriétés une fois dispersés a conduit de nombreuses recherches à s'orienter vers le dépôt de ces métaux nobles sur des supports bien moins chers comme par exemple les oxydes métalliques. De nombreux catalyseurs à base de métaux nobles sont employés pour

l'oxydation de COV, le tableau 1 présente différents COV dégradés par l'utilisation de catalyseurs.

Tableau 1 : Divers COV convertis et catalyseurs correspondants

Auteurs	catalyseurs	COV convertis	Années
Andersen <i>et al.</i> [8]	pastilles contenant du Pt	CO	1961
Gangwal <i>et al.</i> [9]	0,1%Pt/3%Ni/Al ₂ O ₃	benzène, n-hexane	1988
Haruta <i>et al.</i> [10]	Au supporté (Co ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂)	CO	1993
Barresi <i>et al.</i> [11]	Pd/Al ₂ O ₃ /Cordiérite	benzène, toluène, éthylbenzène, o-xylène, styrène (et mélange de COV)	1994
Hoflund <i>et al.</i> [12]	Au/MnOx, Pt/SnO ₂ , Pt/SnO ₂ /SiO ₂	CO	1995
Beretta <i>et al.</i> [13]	Pt/Al ₂ O ₃	CO	1999
Centi <i>et al.</i> [14]	Pd supporté (Pd/La ₂ O ₃ stabilisé Al ₂ O ₃)	méthane, N ₂ O	2001
Bourane <i>et al.</i> [15-17]	Pt/Al ₂ O ₃	CO	2001 2003 2004
Roark <i>et al.</i> [18]	Pt supporté (CeO ₂ , ZrMnCeO ₂ , ZrCuCeO ₂ , MnCuCeO ₂ , FeCuCeO ₂ , MnCeO ₂ , ZrCeO ₂ , CoCuCeO ₂)	butanol, toluène	2004
Lambert <i>et al.</i> [19, 20]	xérogels (Pd-Ag/SiO ₂ , Pd-Cu/SiO ₂ , Ag/SiO ₂ , CuSiO ₂ , Pd/SiO ₂)	benzène	2005 2007
Egushi <i>et al.</i> [21-23]	Pt/SnO ₂	CO	2006 2009 2011
Mitsui <i>et al.</i> [24]	Pt supporté (SnO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂)	acétaldéhyde	2008
Liotta <i>et al.</i> [25]	Pt supporté (Al ₂ O ₃ , SnO ₂)	hexène, toluène, benzène, propène, éthylacétate, acétaldéhyde	2010
Peng <i>et al.</i> [26]	Pt/Al ₂ O ₃	C ₃ alcohols	2012

1.2. Les catalyseurs d'oxydation à base de métaux non-nobles

Du fait de l'augmentation des prix des métaux nobles et de leur raréfaction, de plus en plus de recherches visent à les remplacer par des métaux non-nobles sans pour autant diminuer les propriétés catalytiques. Ainsi, de plus en plus de catalyseurs à base de métaux non-nobles sont étudiés : Kim compare des catalyseurs à base de métaux non nobles (Cu, Mn, Fe, V, Mo, Co, Ni, Zn) sur Al₂O₃ pour l'oxydation du benzène, du toluène et du xylène[27], Lambert *et al.* déposent des métaux sur des xérogels (Cu/SiO₂) et les comparent à d'autres xérogels préparés avec des métaux nobles (Ag/SiO₂ et Pd/SiO₂) pour l'oxydation du benzène. Ils concluent que la conversion du benzène est fonction de la nature du métal déposé : Pd/SiO₂ > Ag/SiO₂ > Cu/SiO₂.

1.3. Les catalyseurs d'oxydation à base de zéolithe

Les catalyseurs d'oxydation à base de zéolithe ne sont pas la catégorie de catalyseur d'oxydation la plus répandue. Li *et al.* recensent différents catalyseurs utilisés à base d'oxyde et de zéolithes sans métaux nobles pour l'oxydation de COV[28].

1.4. Les catalyseurs d'oxydation à base d'oxydes métalliques

Certaines recherches visent à n'utiliser que des oxydes de métaux pour s'affranchir de l'utilisation de métaux nobles, soit en faisant des combinaisons de plusieurs oxydes, soit en préparant des oxydes mixtes. Plusieurs chercheurs synthétisent ce type de catalyseurs pour oxyder des COV variés : Terribile *et al.* utilisent des catalyseurs à base de cérium (CeO_2 , CeZrO_2 , CeZrMnO_2 , CeZrCuO_2) pour l'oxydation d'alcane (méthane, éthane, propane, butane)[29], de Leitenburg *et al.* utilisent des catalyseurs à base d'oxyde mixte (CeO_2 - ZrO_2 , CeO_2 - ZrO_2 - CuO , CeO_2 - ZrO_2 - MnO_2) pour l'oxydation de l'acide acétique[30], Al-Hardan *et al.* utilisent des films de ZnO pour détecter des COV (éthanol, isopropanol et acétone)[31], Taylor *et al.* étudient des oxydes d'uranium (U_3O_8 et $\text{U}_3\text{O}_8/\text{SiO}_2$) et les compare à Co_3O_4 pour l'oxydation de COV (benzène, butylacétate, cyclohexanone, toluène, méthanol, acétylène, butane, chlorobutane, chlorobenzène)[32], Liu *et al.* étudient la conversion catalytique de CO et CH_4 par ZrYO, Cu-CeLa-O₂, CuCeO₂, Au-CeLa-O₂[33, 34], Ide *et al.* présentent un réacteur/incinérateur oxydant les NO_x à partir de TiO_2 - V_2O_5 - WO_3 [35]. Bereta *et al.* oxydent le CO en utilisant $\text{BaMn}_1\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ [13]. De nombreuses études portent également sur l'utilisation des pérovskites comme catalyseurs. Ainsi, Pecchi *et al.* [36] utilisent des pérovskites à base de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ pour effectuer la réaction de conversion du méthane et Alifanti *et al.* [37] à base de LaCoO_3 pour réaliser la conversion du toluène et du benzène. Le tableau 2 résume ces différentes recherches.

Tableau 2 : Divers catalyseurs à base d'oxydes métalliques et leurs utilités

Auteurs	catalyseurs	But	Années
Fuller <i>et al.</i> [38]	SnO_2	Oxydation de CO	1973
Liu <i>et al.</i> [33, 34]	ZrYO, Cu-CeLa-O ₂ , CuCeO ₂ , Au-CeLa-O ₂	oxydation catalytique de CO et CH ₄	1995
de Leitenburg <i>et al.</i> [30]	oxyde mixte (CeO_2 - ZrO_2 , CeO_2 - ZrO_2 - CuO , CeO_2 - ZrO_2 - MnO_2)	oxydation d'acide acétique	1996
Terribile <i>et al.</i> [29]	Ce supporté (CeO_2 , CeZrO_2 , CeZrMnO_2 , CeZrCuO_2)	oxydation d'alcane (méthane, éthane, propane, butane)	1999
Bereta <i>et al.</i> [13]	$\text{BaMn}_1\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$	Oxydation de CO	1999
Taylor <i>et al.</i> [32]	oxydes d'uranium (U_3O_8 et $\text{U}_3\text{O}_8/\text{SiO}_2$)	oxydation de COV (benzène, butylacétate, cyclohexanone, toluène, méthanol, acétylène, butane, chlorobutane, chlorobenzène)	2000
Sergent <i>et al.</i> [39]	SnO_2	Oxydation de CO	2003
Alifanti <i>et al.</i> [37]	pérovskites de la forme LaCoO_3	oxydation du toluène et du benzène	2007
Pecchi <i>et al.</i> [36]	pérovskites à base de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$	oxydation du méthane	2008
Al-Hardan <i>et al.</i> [31]	films de ZnO	détection des COV (éthanol, isopropanol et acétone)	2010

2. La Désorption à Température Programmée (DTP)

Ce chapitre concerne le descriptif des différentes théories de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un catalyseur suivi d'une méthode expérimentale de détermination des chaleurs d'adsorption : la DTP. Cette technique est très employée en catalyse car elle donne des informations sur la quantité de sites présents et sur la force de leur interaction avec l'espèce adsorbée.

2.1. Théorie de l'adsorption

Les différentes théories de l'adsorption et les modèles de Langmuir et de Temkin vont être présentées au cours de ce chapitre.

2.1.1. Introduction

Un catalyseur a pour but de modifier le chemin de la réaction pour augmenter sa vitesse. L'interaction du catalyseur avec les réactifs est l'étape déterminante de la catalyse. En présence d'un couple solide-gaz approprié, les molécules gazeuses se fixent à la surface du catalyseur suivant un phénomène spontané dit d'adsorption. Cependant, suivant les conditions expérimentales (pression partielle, température) ces molécules adsorbées peuvent retourner en phase gaz par un processus dit de désorption. Les valeurs des vitesses d'adsorption et de désorption fixent la quantité de gaz adsorbé suivant l'équilibre d'adsorption.

Ces interactions entre le catalyseur et les réactifs gazeux peuvent se classer en deux catégories :

- la physisorption : phénomène faisant intervenir les forces de Van der Waals, caractérisée par des énergies de liaison gaz/solide faibles. Ce processus ne modifie pas les orbitales électroniques de l'adsorbat.
- la chimisorption : processus faisant intervenir des forces de liaisons plus élevées et révélant une association « chimique » entre l'adsorbat et le site d'adsorption impliquant leur recouvrement orbitalaire.

L'adsorption d'un gaz provoque une diminution du désordre du système conduisant à une variation d'entropie (ΔS) négative. La thermodynamique impose une variation de l'enthalpie libre négative pour une transformation spontanée. Ceci implique une variation d'enthalpie (ΔH) négative suivant l'équation : $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. L'adsorption est donc un processus exothermique et l'énergie libérée est appelée chaleur d'adsorption (notée E). Cependant un processus endothermique ($\Delta H > 0$) n'est pas à exclure notamment dans le cas d'une chimisorption dissociative avec des espèces adsorbées mobiles sur la surface pouvant conduire à une variation d'entropie positive ($\Delta S > 0$).

La valeur de la chaleur d'adsorption est une quantification de la force liant le réactif gazeux au catalyseur solide et elle contrôle en partie le recouvrement du solide en fonction des conditions opératoires (pression partielle et température).

2.1.2. Théorie de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption se décrit généralement suivant deux approches thermodynamiques : la théorie des collisions et la théorie du complexe activé.

2.1.2.1. Théorie des collisions

Vitesse d'adsorption

Cette théorie décrit l'adsorption comme étant le résultat d'un choc entre une molécule gazeuse (A) et la surface du catalyseur. La formule de Hertz-Knudsen permet de quantifier le nombre de chocs (μ).

$$\mu = \frac{P_a}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m_a \cdot k \cdot T}} \quad (1)$$

$$\mu = \text{chocs} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

P_a = pression partielle en gaz A (Pa)

m_a = masse moléculaire de A (g)

k = constante de Boltzmann ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)

T = température du système (K)

La vitesse d'adsorption est donc directement proportionnelle au nombre de chocs des molécules de gaz sur des sites spécifiques à la surface du catalyseur. Dans le cadre d'une adsorption non-dissociative activée ($A_{(g)} + s \rightarrow A_{\text{ads}}$) avec une chaleur d'adsorption indépendante du recouvrement (Modèle de Langmuir), la vitesse peut être déterminée par la formule (2) :

$$v_a = \mu \cdot \sigma \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot (1 - \theta) \quad (2)$$

$$v_a = \text{molécules} \cdot \text{site}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

σ = l'aire occupée par un site

E_a = l'énergie d'activation

R = constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

θ = recouvrement des sites à l'instant t par A

De même, lors d'une adsorption dissociative ($A_{2(g)} + 2 s \rightarrow 2 A_{\text{ads}}$), la formule de la vitesse devient :

$$v_a = \mu \cdot \sigma \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot (1 - \theta)^2 \quad (3)$$

Vitesse de désorption

La désorption peut intervenir pour un apport énergétique suffisant. Ce phénomène peut être considéré comme une réaction de décomposition unimoléculaire. La vitesse de désorption est proportionnelle au taux de recouvrement des sites et à la constante de vitesse k_d . Le facteur de fréquence de la constante de vitesse est fixé suivant le modèle de Lindemann à 10^{13} s^{-1} .

Dans le cadre d'une désorption du premier ordre (adsorption non-dissociative), la vitesse de désorption est :

$$v_d = 10^{13} \cdot e^{\frac{-E_d}{R.T}} \cdot \theta \quad (4)$$

E_d = énergie d'activation de désorption

D'une manière similaire, lors d'une désorption du second ordre (adsorption dissociative), la vitesse de désorption devient :

$$v_d = 10^{13} \cdot e^{\frac{-E_d}{R.T}} \cdot \theta^2 \quad (5)$$

Equilibre d'adsorption (modèle de Langmuir)

Les phénomènes d'adsorption et de désorption ont lieu simultanément. Il s'établit alors un équilibre d'adsorption, pour lequel $(v_a)_{\text{éq}} = (v_d)_{\text{éq}}$.

Le taux de recouvrement des sites à l'équilibre, après résolution des équations (3) et (5), est alors donné par :

$$\left(\frac{\theta_{eq}}{1 - \theta_{eq}}\right)^n = K_a \cdot P_a \quad (6)$$

Avec :

$$K_a = \frac{\sigma \cdot 10^{-13}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m_a \cdot k \cdot T}} \cdot e^{\frac{-E}{R.T}} \quad (7)$$

La chaleur d'adsorption (E) est définie par : $E = E_d - E_a$.

On obtient : pour n = 1 (adsorption non-dissociative) :

$$\theta_{eq} = \frac{K_a \cdot P_a}{1 + K_a \cdot P_a} \quad (8)$$

Pour n = 2 (adsorption dissociative) :

$$\theta_{eq} = \frac{\sqrt{K_a \cdot P_a}}{1 + \sqrt{K_a \cdot P_a}} \quad (9)$$

2.1.2.2. Théorie du complexe activé[40]

La théorie du complexe activé diffère de la théorie des collisions, puisqu'elle considère que l'adsorption des molécules gazeuses à la surface du catalyseur se fait via la formation d'un complexe activé, noté AS^* , selon l'équation suivante :



Cet état transitoire conduit à un équilibre fictif entre $A_{(g)}$, S et AS^* . Celui-ci peut être traité par les lois de la thermodynamique statistique et ainsi être caractérisé par les différentes fonctions de partition des espèces concernées[41]. La structure des molécules à l'état gazeux et à l'état adsorbé est ainsi prise en compte.

La vitesse d'adsorption est donnée par :

$$v_a = \frac{k \cdot T}{h} \cdot K_c^\circ \cdot [A_{(g)}] \cdot [S] \quad (10)$$

Avec K_c° une pseudo-constante d'équilibre exprimée suivant la formule :

$$K_c^\circ = \frac{Z_{AS^*}^\circ}{Z_{A(g)}^\circ \cdot Z_S^\circ} \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (11)$$

où Z° sont les fonctions de partition du complexe, des molécules et du site respectivement.

Fonctions de partition

La fonction de partition est une grandeur caractérisant les propriétés statistiques d'un système à l'équilibre thermodynamique. Elle correspond, pour un gaz, au produit des 3 fonctions de partition dépendantes des énergies de translation, de rotation et de vibration. Les énergies électroniques et nucléaires ne sont pas prises en compte.

Fonction de partition de translation :

$$Z_t^\circ = \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (12)$$

Fonction de partition de rotation :

$$Z_r = \sum (2J + 1) \cdot e^{-\frac{J(J+1) \cdot \theta_r}{T}} \quad (13)$$

Où J est le nombre quantique de rotation et θ_r est la température caractéristique de rotation. En catalyse, les gammes de température généralement utilisées amènent à la simplification suivante : $\theta_r \ll T$ et en tenant compte de la symétrie de la molécule, la contribution de la rotation à la fonction de partition devient $Z_r = \frac{T}{\sigma \cdot \theta_r}$ pour une molécule linéaire (avec $\sigma = 1$ ou 2 pour une molécule de type A-A et A-B).

Pour une molécule non-linéaire, Z_r devient :

$$Z_r = \sqrt{\pi} \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{\sigma \cdot \sqrt{\theta_1 \cdot \theta_2 \cdot \theta_3}}$$

où $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ sont les températures caractéristiques de rotation correspondant aux 3 degrés de liberté de rotation.

Fonction de partition de vibration :

$$Z_v = \prod_j \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{vj}}{T}}} \quad (14)$$

Où j varie de 1 à 3N-X, N étant le nombre d'atomes constituant la molécule et X = 6 ou 5 pour une molécule non linéaire et linéaire respectivement.

Si $\theta_v \ll T$, alors $Z_v = 1$ (cas fréquent)

Si $\theta_v \gg T$, alors $Z_v = \frac{T}{\theta_v}$

Phénomène d'adsorption :

La fonction de partition du site S est égale à 1, puisque seule la vibration est possible et contribue à la fonction. La fonction de partition de la molécule de gaz A est équivalente à la fonction de partition de translation (les contributions de la vibration et de la rotation sont souvent négligées dans la gamme de températures étudiées).

L'espèce adsorbée est considérée comme localisée ce qui permet de s'affranchir de la contribution de la fonction de partition de translation soit $Z_{(AS^*)}^0 = 1$. Cette hypothèse a été validée par Tompkins[42] qui justifie le caractère localisé par le fait que le temps de séjour de la molécule sur un site est plus grand que le temps mis pour passer d'un site à un autre. Le cas d'une adsorption non localisée n'est pas considéré.

Après simplification des formules (10) et (11), la vitesse d'adsorption est donnée par :

$$v_a = \frac{d\theta}{dt} = \frac{h^2}{(2\pi mkT)^2} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot (1 - \theta) \cdot P_a \quad (s^{-1}) \quad (15)$$

Phénomène de désorption :

Pour l'étape de désorption, nous considérons que l'espèce adsorbée AS_{ads} désorbe via le même complexe activé AS^* (principe de la réversibilité microscopique) pour donner $A_{(g)}$ et S suivant la réaction : $AS_{ads} \rightarrow AS^* \rightarrow A_{(g)} + S$.

La vitesse de désorption est donnée par :

$$v_d = \frac{kT}{h} \cdot K_c^* \cdot [AS_{ads}] \quad (16)$$

Avec :

$$K_c^* = \frac{Z_{AS^*}^0}{Z_{AS_{ads}}^0} \cdot e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (17)$$

Les espèces AS_{ads} et AS^* ont des structures similaires, leurs fonctions de partition sont donc égales. La vitesse de désorption devient :

$$v_d = -\frac{d\theta}{dt} = \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{E_d}{RT}} \cdot \theta \quad (s^{-1}) \quad (18)$$

Le facteur $\left(\frac{k \cdot T}{h}\right)$ est très proche de celui de la théorie des collisions. En effet, pour $T = 300 \text{ K}$, $\left(\frac{k \cdot T}{h}\right) \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Equilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption étant atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales, les équations (15) et (18) donnent l'expression du coefficient d'adsorption :

$$K_a = \frac{h^3}{k \cdot (2\pi mk)^{3/2}} \cdot \frac{1}{T^{5/2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (19)$$

avec $E = E_d - E_a =$ chaleur d'adsorption de A.

2.2. Les modèles d'adsorption

Il existe de nombreux modèles d'adsorption, parmi lesquels ceux de Langmuir, Temkin et Freundlich qui sont les plus fréquemment utilisés pour modéliser des données expérimentales. L'ensemble de ces modèles ont une base d'hypothèses communes :

- l'adsorption a lieu sur les sites en surface, et leur nombre étant connu, l'adsorption se limite à une mono-couche.
- une molécule s'adsorbe sur un site libre. Si le site est occupé, la molécule frappe la surface de manière élastique, et retourne en phase gaz sans perte d'énergie cinétique.
- une molécule adsorbée est désorbée dès lors que les vibrations transmises par le réseau du solide lui fournissent une énergie supérieure ou égale à sa chaleur d'adsorption.
- à l'équilibre, les vitesses de désorption et d'adsorption sont égales.

2.2.1. Modèle de Langmuir[43]

Le modèle de Langmuir a été le premier modèle proposé, il repose sur deux hypothèses supplémentaires : (i) la surface est idéalement homogène et par conséquent tous les sites sont équivalents, (ii) il n'existe pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées sur des sites voisins. Ceci signifie que la chaleur d'adsorption est indépendante du recouvrement des sites.

A l'équilibre d'adsorption, la théorie des collisions et la théorie du complexe activé mènent à des expressions similaires du taux de recouvrement des sites par les espèces adsorbées mais les coefficients d'adsorption n'ont pas les mêmes expressions :

$$\theta_{eq} = \frac{(K_a \cdot P_a)^{1/n}}{1 + (K_a \cdot P_a)^{1/n}} \quad (20)$$

avec $n = 1$ ou 2 pour l'adsorption non dissociative et dissociative respectivement.

Le modèle de Langmuir est un des plus utilisés en catalyse mais il possède de nombreux inconvénients. Il ne correspond que très rarement aux observations expérimentales en particulier pour de larges domaines de pression et de températures. Ceci est en partie dû à

l'hétérogénéité des sites superficiels. De même, les interactions entre les espèces adsorbées (augmentation du recouvrement) ne sont pas prises en compte dans le modèle.

D'autres modèles ont été développés afin de répondre de manière plus précise aux résultats expérimentaux. Ces modèles ont principalement comme base le modèle de Langmuir en ajoutant des contraintes sur la chaleur d'adsorption afin de prendre en compte la non-uniformité des sites d'adsorption. Ces sites superficiels sont différenciés en admettant une fonction de distribution de la chaleur d'adsorption (hétérogénéité intrinsèque ou induite). La prise en compte de cette hétérogénéité a amené au modèle proposé par Temkin.

2.2.2. Modèle de Temkin[44]

Le modèle de Temkin est basé sur une variation linéaire de la chaleur d'adsorption des espèces adsorbées en fonction du recouvrement.

Le taux de recouvrement de l'ensemble des sites est donné par :

$$\theta = \int \frac{K(E) \cdot P_a}{1 + K(E) \cdot P_a} \cdot \frac{dN}{N} \quad (21)$$

Avec $\frac{dN}{N} = \frac{dE}{\Delta E}$, $\Delta E = E_0 - E_1$

Soit

$$\theta = \int \frac{K(E) \cdot P_a}{1 + K(E) \cdot P_a} \cdot \frac{dE}{\Delta E} , \Delta E = E_0 - E_1 \quad (22)$$

Avec E_0 = chaleur d'adsorption à faible recouvrement et E_1 = chaleur d'adsorption à fort recouvrement.

L'expression du coefficient d'adsorption est fournie par la théorie du complexe activé en supposant que les espèces adsorbées soient localisées :

$$K(E) = \frac{h^3}{k \cdot (2\pi mk)^{3/2}} \cdot \frac{1}{T_a^{5/2}} \cdot e^{E/RT_a} \quad (23)$$

L'intégrale (22) devient :

$$\theta = \frac{RT_a}{E_0 - E_1} \cdot \ln \left(\frac{1 + K(E_0) \cdot P_a}{1 + K(E_1) \cdot P_a} \right) \quad (24)$$

D'autres modèles d'adsorption ont été élaborés pour prendre en compte l'hétérogénéité des sites comme le modèle d'adsorption de Freundlich qui diffère par sa fonction de distribution de forme exponentielle.

2.3. Définition de la Désorption à Température Programmée (DTP)

L'idée consistant à analyser puis à interpréter les phénomènes de désorption des espèces présentes à la surface des matériaux au cours d'une montée continue en température est née en même temps qu'un certain raffinement des techniques de mesure des basses pressions

résiduelles (jauges ioniques). Les premières interprétations et modélisations qui ont permis l'essor d'une technique performante d'analyse de surface sont dues à Smith et Aranoff[45], Carter[46], Redhead[47] et Amenomiya et Cvetanovic[48].

La DTP en tant que technique peut se définir de la manière suivante : la surface d'un matériau, un oxyde métallique par exemple, comporte des sites plus ou moins réactifs. Ces sites sont susceptibles d'adsorber des molécules présentes dans le milieu environnant. Il en résulte donc la présence d'atomes ou de molécules maintenus à la surface par des liaisons d'énergie E_L . Si le matériau est ensuite chauffé de façon croissante, sa surface passe par une température T suffisante pour rompre, par agitation thermique, les liaisons molécule/surface établies durant l'adsorption. Le résultat de ce chauffage est la désorption des molécules de la surface. Ces molécules peuvent (i) soit se réadsorber sur des sites libres, (ii) soit retourner dans le milieu environnant, l'enceinte d'analyse, où il suffit alors de les détecter. La théorie exposée dans la partie qui suit permet de calculer l'énergie d'activation de désorption E_d ainsi que le nombre de molécules ayant désorbé. Il convient cependant de prendre quelques précautions quant aux interprétations liées à la valeur de E_d ainsi obtenue.

La DTP intermittente est une technique permettant d'obtenir des informations supplémentaires sur la thermodynamique et les cinétiques de désorption de petites molécules, par exemple sur l'énergie d'activation de désorption de l'oxygène. Pour cela, nous utilisons une programmation de montée en température « en dents de scie » dans le but de perturber régulièrement la désorption[49].

2.4. Théorie de la Désorption à Température Programmée

Supposons un matériau ne présentant qu'un seul type de site. La fraction de sites occupés par une éventuelle molécule adsorbée est notée θ ($0 \leq \theta \leq 1$).

A la température T_0 , le taux de recouvrement initial est égal à θ_0 , le chauffage appliqué est tel que la température T est une fonction croissante du temps suivant le plus souvent la loi $T = T_0 + \beta.t$ (β est la vitesse de chauffage exprimée en $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$).

Une réaction de désorption obéit aux lois classiques de la cinétique, nous pouvons donc écrire :

$$-\frac{d\theta}{dt} = k\theta^n \quad (25)$$

où $-\frac{d\theta}{dt}$ est la vitesse de désorption et n l'ordre de la réaction
 k suit la loi d'Arrhenius :

$$k = \nu \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (26)$$

E est l'énergie d'activation de désorption en $\text{J}.\text{mol}^{-1}$

R est la constante des gaz parfaits et vaut $8,314 \text{ J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T est la température absolue en K

ν est le facteur pré-exponentiel souvent choisi égal à 10^{13} s^{-1} .

La vitesse de désorption s'écrit donc :

$$\frac{d\theta}{dt} = -v \cdot \theta^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (27)$$

n est l'ordre cinétique de la réaction.

Si nous appliquons une vitesse de chauffage linéaire du type : $T = T_0 + \beta \cdot t \Rightarrow dT = \beta \cdot dt$

Nous obtenons :

$$\frac{d\theta}{\theta^n} = -\frac{v}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot dt \quad (28)$$

L'équation (27) met en évidence qu'une représentation de la vitesse de désorption en fonction de la température (elle-même fonction du temps) donne accès à l'énergie d'activation de désorption. En effet, le maximum de la vitesse de désorption se trouve en calculant la dérivée seconde :

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} = -v \left[n \cdot \theta^{n-1} \cdot \frac{d\theta}{dt} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} + \theta^n \cdot \frac{E}{RT^2} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{dT}{dt} \right] \quad (29)$$

En injectant $\frac{d\theta}{dt}$ de l'équation (27) et en posant $\frac{d^2\theta}{dt^2} = 0$, nous obtenons :

$$n \cdot \left(-v \cdot \theta^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \right) + \theta \cdot \frac{E}{RT^2} \cdot \beta = 0 \quad (30)$$

Soit :

$$\frac{E}{RT_m^2} - \frac{vn}{\beta} \cdot \theta_m^{n-1} \cdot e^{-\frac{E}{RT_m}} = 0 \quad (31)$$

Où T_m et θ_m sont les valeurs de la température et du taux de recouvrement au maximum de la vitesse de désorption.

Le profil de la vitesse de désorption, permet de déterminer les ordres (n) de la vitesse de désorption. Si la courbe est symétrique l'ordre de la réaction est $n = 2$ et si la courbe de la vitesse de désorption est asymétrique l'ordre de la réaction est $n = 1$.

A l'ordre 2 :

T_{max} dépend du recouvrement θ_m .

A l'ordre 1 :

L'équation (31) devient :

$$\frac{E}{RT_m^2} - \frac{v}{\beta} \cdot e^{-\frac{E}{RT_m}} = 0 \quad (32)$$

Nous constatons que la position du pic représentée par T_m est indépendante du taux de recouvrement θ_m et donc également du taux de recouvrement initial θ_0 .

En passant au logarithme, l'équation (32) peut aussi s'écrire :

$$\ln \frac{E}{RT_m^2} = \ln \frac{v}{\beta} - \frac{E}{RT_m} \quad (33)$$

Soit :

$$E = RT_m \left[\ln \frac{v}{\beta} - \ln \frac{E}{RT_m^2} \right] \quad (34)$$

L'approximation suivante est souvent réalisée :

$$\ln \frac{E}{RT_m^2} \ll \ln \frac{\nu}{\beta}$$

D'où :

$$E \approx RT_m \ln \frac{\nu}{\beta} \quad (35)$$

Puis en injectant ce résultat dans (34), nous pouvons obtenir :

$$E = RT_m \left[\ln \frac{\nu}{\beta} - \ln \frac{\nu}{T_m} \right] \quad (36)$$

L'équation (36) est généralement utilisée pour calculer la valeur de l'énergie d'activation de désorption à partir de T_m (température au maximum de la vitesse de désorption) et β (vitesse de chauffage). Notons que si la température n'est pas une fonction affine du temps, donc si β n'est pas constant, la valeur de la vitesse de chauffage est celle correspondant au maximum de la vitesse de désorption. Ceci permet d'utiliser les lois de montées en température non linéaires (hyperboliques par exemple) entrecoupées de paliers.

D'autre part, si les valeurs des autres constantes utilisées dans cette théorie sont généralement admises, il n'en est pas de même pour la valeur du facteur de fréquence. Armand et Lapujoulade[50] ont ainsi montré l'insuffisance de la loi cinétique :

$$\frac{d\theta}{dt} = -\nu \cdot \theta^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

$\nu = kT/h \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ est le facteur de fréquence

k : constante de Boltzmann

h : constante de Planck

Ces auteurs expliquent les différences observées expérimentalement ($10^9 \text{ s}^{-1} < \nu < 10^{13} \text{ s}^{-1}$) par une distribution des sites en énergie (surface hétérogène) et par une variation d'énergie lorsque la particule passe de l'état adsorbé à l'état activé (théorie du complexe activé).

D'autres phénomènes, tels que la réadsorption importante de molécules sur les sites libres durant la DTP, peuvent faire chuter la valeur du facteur de fréquence jusqu'à 10^3 s^{-1} . La réadsorption est essentiellement associée à de mauvaises conditions expérimentales (vide insuffisant) et se traduit par un décalage des pics de DTP vers les hautes températures.

Il est possible de déterminer expérimentalement ν et E simultanément par une série d'expériences ne différant que par β , la vitesse de montée en température. Cette procédure indispensable donne accès au facteur de fréquence et à l'énergie d'activation d'adsorption.

Ces multiples expériences peuvent être difficiles à mettre en place et entraînent une augmentation de l'incertitude. Il faut, de plus, que l'état de surface du matériau et le recouvrement soient rigoureusement répétables sur des surfaces très homogènes avec peu d'interactions latérales. Habenschaden et Küppers[51] proposent une méthode de seuil avec un chauffage en dents de scie : l'analyse se fait au début de la désorption car le recouvrement ne varie pas de façon significative.

A partir du travail de Joly[52], Alvarez-Merino[53] propose l'équation suivante :

$$r_d = -q_m \frac{d\theta}{dt} = \frac{q_m \cdot v \cdot \theta^n \cdot e^{-E_d/RT}}{1 + \frac{q_m \cdot k_a}{C} \cdot (1 - \theta^n) \cdot e^{-E_a/RT}} \quad (37)$$

r_d : vitesse de désorption

θ : recouvrement

E_d : énergie d'activation de désorption (peut être fonction de θ)

E_a : énergie d'activation d'adsorption

v : facteur de fréquence (peut être fonction de θ)

q_m : quantité d'oxygène à saturation

k_a : facteur pré-exponentiel relatif à l'adsorption

n : ordre cinétique

C : conductance entre le réacteur et le pompage

Si le recouvrement est quasi constant, alors l'équation (37) devient :

$$r_d = \frac{a \cdot e^{-E_d/RT}}{1 + b \cdot e^{-E_a/RT}} \quad (38)$$

S'il n'y a pas de réadsorption, l'équation (38) devient :

$$r_d = a \cdot e^{-E_d/RT} \quad (39)$$

En revanche, avec réadsorption, l'équation (38) devient :

$$r_d = \frac{a}{b} \cdot e^{-(E_d - E_a)/RT} \quad (40)$$

Ces équations sont directement exploitables dans un simple diagramme d'Arrhenius en traçant le logarithme népérien de la vitesse de désorption en fonction de l'inverse de la température en Kelvin et en exploitant les différentes pentes correspondant aux désorptions obtenues.

Ainsi, par exemple Gaillard *et al.*[54] étudient la désorption de l'oxygène de pérovskites et obtiennent le profil de DTP intermittent suivant :

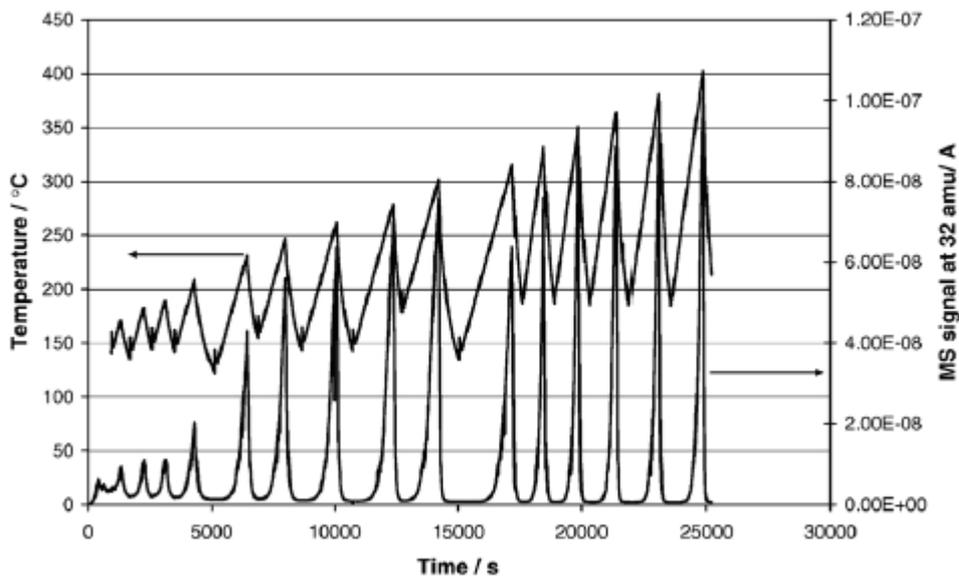


Figure 5 : Programmation de chauffage en dent de scie dans le vide et signal SM à 32 uma sur un pérovskite[54]

A partir de cela, Gaillard *et al.*[54] tracent le logarithme népérien de la vitesse de désorption en fonction de l'inverse de la température en Kelvin ce qui conduit la figure suivante :

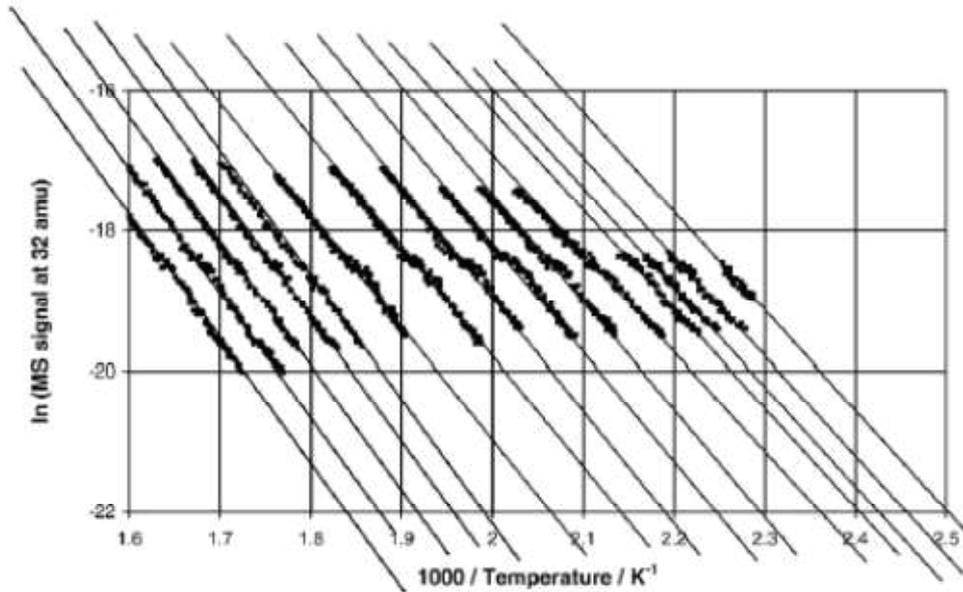


Figure 6 : Tracé en Arrhenius des parties d'intermittentes pour un pérovskite[54]

L'exploitation de ce tracé a permis de déterminer les énergies d'activation de désorption apparente de deux états d'oxygène adsorbé.

Conclusion

L'oxydation des composés organiques volatils présents dans l'air intérieur pour leur destruction ou dépollution étant une préoccupation de plus en plus importante il apparaît urgent de mettre en place des systèmes innovants permettant l'élimination de ces polluants. La destruction par voie catalytique présente de nombreux avantages, elle est simple à mettre en œuvre et à contrôler, répétable et nécessite moins d'énergie que la destruction des COV par voie thermique. De plus, les autres techniques envisagées présentent des inconvénients rédhibitoires : une trop grande sélectivité vis-à-vis d'un ou d'une famille de COV et/ou une cinétique d'oxydation trop faible.

Dans le but de répondre efficacement à une pollution accidentelle de l'air intérieur, nous mettrons en place un système performant permettant de remplir l'objectif fixé et d'être utilisé pour l'étude de catalyseurs déposés en films minces, en utilisant la DTP ou la DTP intermittente par exemple.

Dans cette partie, nous avons pu voir que les catalyseurs d'oxydation à base de métaux nobles et les catalyseurs à base d'oxydes métalliques représentent la part la plus importantes des recherches faites sur ce type de solide et c'est de tels catalyseurs que nous utiliserons pour effectuer l'oxydation de COV. L'objet de la présente thèse est (i) la mise au point d'un système innovant de conversion des COV et (ii) leur étude à travers l'utilisation de catalyseurs de références (platine supporté sur oxydes métalliques. La théorie de l'adsorption

a permis de mettre au point des techniques de détermination des énergies d'activation de désorption E_d . Ces techniques seront utilisées dans notre cas pour comparer les différents catalyseurs qui seront utilisés.

Références

- [1] C. Lance, *Respiration et photosynthèse: Histoire et secrets d'une équation*, EDP Sciences, 2013.
- [2] J.R. Jennings, *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*, Springer, 1991.
- [3] L.E. Apodaca, *USGS Mineral I* (2011) 53-53.15.
- [4] M. Lacroix, *La catalyse et le développement durable*, <http://www.cnrs.fr/inc/recherche/programmes/docs/Lacroix.pdf>, 2010, consulté le 18/10/2013.
- [5] J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*, Technip, 2001.
- [6] H.S. Taylor, *Proc. R. Soc. London A* 108 (1925) 105.
- [7] R.D. Gonzalez, M. Nagaia, *Applied Catalysis* 18 (1985) 57-70.
- [8] H.C. Andersen, W.J. Green, *Industrial and Engineering Chemistry* 53 (1961) 645-646.
- [9] S.K. Gangwal, M.E. Mullins, J.J. Spivey, P.R. Caffrey, B.A. Tichenor, *Applied Catalysis* 36 (1988) 231-247.
- [10] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *Journal of Catalysis* 144 (1993) 175-192.
- [11] A.A. Barresi, G. Baldi, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33 (1994) 2964-2974.
- [12] G.B. Hoflund, S.D. Gardner, D.R. Schryer, B.T. Upchurch, E.J. Kielin, *Applied Catalysis B: Environmental* 6 (1995) 117-126.
- [13] A. Beretta, P. Baiardi, D. Prina, P. Forzatti, *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 765-773.
- [14] G. Centi, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 173 (2001) 287-312.
- [15] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* 202 (2001) 34-44.
- [16] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* 220 (2003) 3-12.
- [17] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 499-510.
- [18] S.E. Roark, J. Cabrera-Fonseca, M.C. Milazzo, J.H. White, J.D. Wander, *J. Environ. Eng.-ASCE* 130 (2004) 329-337.
- [19] S. Lambert, C. Cellier, E.M. Gaigneaux, J.P. Pirard, B. Heinrichs, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1244-1248.
- [20] S. Lambert, F. Ferauche, A. Basseur, J.P. Pirard, B. Heinrichs, *Catalysis Today* 100 (2005) 283-289.
- [21] N. Kamiuchi, K. Taguchi, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Applied Catalysis B-Environmental* 89 (2009) 65-72.
- [22] T. Okanishi, T. Matsui, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Applied Catalysis A: General* 298 (2006) 181-187.
- [23] N. Yamaguchi, N. Kamiuchi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, *Catalysis Today* 164 (2011) 169-175.
- [24] T. Mitsui, K. Tsutsui, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Applied Catalysis B-Environmental* 78 (2008) 158-165.
- [25] L.F. Liotta, *Applied Catalysis B-Environmental* 100 (2010) 403-412.
- [26] B. Peng, C. Zhao, I. Mejía-Centeno, G.A. Fuentes, A. Jentys, J.A. Lercher, *Catalysis Today* 183 (2012) 3-9.
- [27] S.C. Kim, *Journal of Hazardous Materials* 91 (2002) 285-299.
- [28] W.B. Li, J.X. Wang, H. Gong, *Catalysis Today* 148 (2009) 81-87.

- [29] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, A. Primavera, G. Dolcetti, *Catalysis Today* 47 (1999) 133-140.
- [30] C. de Leitenburg, D. Goi, A. Primavera, A. Trovarelli, G. Dolcetti, *Applied Catalysis B: Environmental* 11 (1996) L29-L35.
- [31] N.H. Al-Hardan, M.J. Abdullah, A.A. Aziz, H. Ahmad, L.Y. Low, *Vacuum* 85 (2010) 101-106.
- [32] S.H. Taylor, C.S. Heneghen, G.J. Hutchings, I.D. Hudson, *Catalysis Today* 59 (2000) 249-259.
- [33] W. Liu, M. Flytzanistephanopoulos, *Journal of Catalysis* 153 (1995) 304-316.
- [34] W. Liu, M. Flytzanistephanopoulos, *Journal of Catalysis* 153 (1995) 317-332.
- [35] Y. Ide, K. Kashiwabara, S. Okada, T. Mori, M. Hara, *Chemosphere* 32 (1996) 189-198.
- [36] G. Pecchi, P. Reyes, R. Zamora, C. Campos, L.E. Caduus, B.P. Barbero, *Catalysis Today* 133 (2008) 420-427.
- [37] M. Alifanti, M. Florea, V.I. Parvulescu, *Applied Catalysis B-Environmental* 70 (2007) 400-405.
- [38] M.J. Fuller, M.E. Warwick, *Journal of Catalysis* 29 (1973) 441-450.
- [39] N. Sergent, P. Gélén, L. Périer-Camby, H. Praliaud, G. Thomas, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 72 (2003) 1117-1126.
- [40] J.E. Germain, *Catalyse hétérogène*, Dunod, 1959.
- [41] A. Pacault, Edts Masson et Cie (1963).
- [42] P.M. Gundry, F.C. Tompkins, *Quarterly Reviews, Chemical Society* 14 (1960) 257-291.
- [43] I. Langmuir, *Physical Review* 6 (1915) 79-80.
- [44] M. Temkin, *Acta Physicochimica Urss* 2 (1935) 313-316.
- [45] A.W. Smith, S. Aranoff, *Journal of Physical Chemistry* 62 (1958) 684-686.
- [46] C. Carter, *Vacuum* 12 (1962) 245.
- [47] P.A. Redhead, *Vacuum* 12 (1962) 203.
- [48] Y. Amenomiya, R.J. Cvetanovic, *The Journal of Physical Chemistry* 67 (1963) 144-147.
- [49] F. Gaillard, M. Abdat, J.P. Joly, A. Perrard, *Applied Surface Science* 238 (2004) 91-96.
- [50] G. Armand, J. Lapujoulade, *Surface Science* 6 (1967) 345-361.
- [51] E. Habenschaden, J. Koppers, *Surface Science* 138 (1984) L147-L150.
- [52] J.P. Joly, A. Perrard, *Langmuir* 17 (2001) 1538-1542.
- [53] M.A. Alvarez-Merino, J.P. Joly, F. Carrasco-Marin, C. Moreno-Castilla, *Journal of Colloid and Interface Sciences* 260 (2003) 449-453.
- [54] F. Gaillard, J.P. Joly, N. Li, A. Boréave, J.P. Deloume, *Solid State Ionics* 179 (2008) 941-945.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Sommaire

Chapitre II : Techniques expérimentales.....	23
Introduction	27
1. Le système de chauffage	27
1.1. Conditions nécessaires de chauffage	27
1.1.1. Homogénéité de la température.....	27
1.1.2. Vitesse de chauffage.....	28
1.1.3. Intérêt du chauffage de surface	28
1.2. Solutions classiques de chauffage	28
1.2.1. Chauffage par effet Joule	28
1.2.2. Chauffage optique	29
1.2.3. Chauffage LASER.....	29
1.2.4. Chauffage par induction électromagnétique	30
1.2.4.1. Principe de fonctionnement.....	30
1.2.4.2. Homogénéité des températures	31
1.2.4.3. Avantages et inconvénients	34
2. Préparation des échantillons.....	35
2.1. Choix des catalyseurs	35
2.1.1. L'alumine	35
2.1.2. Le dioxyde d'étain.....	36
2.1.3. La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ).....	36
2.2. Préparation des catalyseurs	36
2.2.1. 1%Pt/Al ₂ O ₃	36
2.2.2. 0,3%Pt/SnO ₂ et 1%Pt/SnO ₂	36
2.2.3. 1%Pt/YSZ.....	37
2.3. Méthodes de dépôts	37
2.3.1. La méthode Sol-Gel	37
2.3.2. Dépôt par pulvérisation pyrolytique.....	38
2.3.3. Dépôt par plasma.....	38
2.3.4. Dépôt par sérigraphie	38

2.3.5. Le dépôt par électrophorèse	38
2.4. Dépôts de catalyseurs sur acier inoxydable.....	41
2.4.1. Dépôt d'Al ₂ O ₃ et de 1%Pt/Al ₂ O ₃	42
2.4.2. Dépôt de SnO ₂ et de 1%Pt/SnO ₂	44
2.4.3. Dépôt de YSZ et de 1%Pt/YSZ.....	46
3. Le réacteur COV	48
3.1. Présentation	48
3.2. Temps de séjour du gaz au sein du réacteur.....	50
3.3. Contrôle et performances du système de chauffage par induction.....	56
3.3.1. Régulation interne	56
3.3.2. Régulation externe par un thermocouple	60
3.3.3. Gradient de température longitudinal.....	62
3.3.4. Influence du système sur l'extérieur	66
3.3.5. Comparaison des modes de chauffage	69
4. Le réacteur sous vide.....	70
Conclusion.....	73

Introduction

La partie précédente a souligné l'importance de la mise au point de systèmes permettant d'oxyder efficacement les composés organiques volatils qui présentent des risques sanitaires importants. Notre travail va donc s'orienter vers le développement d'un système de chauffage ne consommant peu énergivore tout en étant applicable à la combustion catalytique de COV, c'est-à-dire, un système qui puisse répondre rapidement et précisément à une demande de montée en température du catalyseur. Pour cette étude, un choix de COV et de catalyseurs pertinents devra être fait. Par la suite, la détermination de certaines propriétés physico-chimiques des catalyseurs synthétisés sera effectuée en utilisant les techniques de la DTP et la DTP intermittente. Dans le but de répondre rapide à une pollution accidentelle de l'air intérieur, le système de chauffage doit être rapide et présenter une faible inertie thermique, avec peu de gradient thermique. Le système doit être facile à mettre en œuvre sur un réacteur de laboratoire et doit être adaptable à la montée en échelle. De plus, le contrôle de la température du catalyseur doit être précis pour être utilisé pour la DTP et l'étude de réaction chimique.

La mise en œuvre de l'échantillon fait également l'objet d'une réflexion pour être en adéquation avec le mode de chauffage finalement choisi.

Par la suite, la mise en œuvre d'un réacteur utilisant le mode de chauffage sélectionné et les échantillons élaborés a été réalisée.

1. Le système de chauffage

Pour répondre efficacement à l'objectif fixé, il va être nécessaire d'avoir un système de chauffage adéquat. Si en plus, on désire mettre au point un système utilisable pour la méthode de Désorption à Température Programmée et l'étude de réaction chimique, le système de chauffage devra remplir certaines conditions pour être optimale.

1.1. Conditions nécessaires de chauffage

Afin de pouvoir d'une part optimiser la technique DTP et d'autre part agir rapidement face à une pollution accidentelle dans le cas du réacteur catalytique, il convient de travailler sur trois points : homogénéité de la température, vitesse de chauffage et chauffage de surface. Ces points sont détaillés dans la partie qui suit.

1.1.1. Homogénéité de la température

Nous avons vu lors de l'approche théorique de la DTP que la température à la surface de l'échantillon doit être bien définie et homogène. En effet, un gradient de température entre le centre de l'échantillon et ses extrémités se traduirait par un élargissement des pics de

désorption et donc par une dégradation de la résolution spectrale. Plusieurs pics pourraient se confondre en un seul et l'exploitation des résultats en serait d'autant plus compliquée.

1.1.2. Vitesse de chauffage

Pour répondre de manière efficace à l'objectif fixé, il va falloir utiliser un système permettant des montées en température rapides. De même, la DTP est une technique classique utilisée depuis de nombreuses années principalement en catalyse hétérogène. Elle est cependant généralement utilisée sur des matériaux divisés de grande surface spécifique tels que les poudres ou les matériaux micro ou méso poreux. Lors de l'utilisation de la technique DTP sur de petites surfaces, il est nécessaire de travailler avec une montée en température suffisamment rapide afin d'obtenir un flux de molécules désorbées suffisant pour être détecté avec fiabilité.

1.1.3. Intérêt du chauffage de surface

Un des points délicats lors d'une expérience de DTP est la provenance des molécules analysées lors de la détection. Ces molécules peuvent en effet provenir du matériau, de l'échantillon analysé, ou de son environnement, par exemple les parois du réacteur sur lesquelles s'est adsorbé de l'eau ou, dans notre cas, un COV. Un moyen permettant d'éviter la confusion va être de ne chauffer que l'échantillon.

1.2. Solutions classiques de chauffage

1.2.1. Chauffage par effet Joule

Ce mode de chauffage est le plus utilisé pour les échantillons massiques en raison de sa simplicité d'emploi et de son faible coût. Le principe de fonctionnement consiste à faire passer un courant dans l'échantillon ou dans un support si l'échantillon est lui-même trop mince ou non conducteur. Le tableau 3 suivant montre les avantages et les inconvénients de ce mode de chauffage.

Tableau 3 : Avantages et inconvénients du chauffage par effet Joule

Avantages	Inconvénients
Grande simplicité	Câbles d'alimentation massifs générant des fuites thermiques importantes
Faible coût	Soudage des câbles sur l'échantillon
Vitesse de chauffe élevée	Pas d'effet de peau (chauffage de la masse)

Le principal inconvénient de ce système de chauffage est provoqué par le contact entre les câbles amenant le courant et l'échantillon. En effet, de façon à ne pas s'échauffer et à ne pas désorber eux-mêmes des molécules, les câbles doivent être surdimensionnés. Ceci

provoque une déperdition thermique des extrémités de l'échantillon dans les câbles et tend à dégrader l'homogénéité de température des plaquettes. Ce phénomène est aggravé par le fait que c'est le cuivre (bon conducteur électrique mais aussi excellent conducteur thermique) qui est généralement utilisé. Enfin les soudures entre l'échantillon et les fils de cuivre sont volumineuses et provoquent inévitablement une variation de la composition du métal dans leurs environnements ce qui est problématique dans le cas d'échantillons métalliques.

1.2.2. Chauffage optique

Cette technique de chauffage consiste à envoyer un faisceau lumineux homogène et intense à la surface de l'échantillon. En dépit d'avantages significatifs, il s'agit d'un moyen de chauffage peu utilisé en raison de ses inconvénients, en effet, la possibilité de ne pas avoir un chauffage homogène sur de grandes surfaces et les problèmes de chauffage liés aux différents matériaux sont rédhibitoires. Le tableau 4 présente les avantages et les inconvénients de cette technique de chauffage.

Tableau 4 : Avantages et inconvénients du chauffage optique

Avantages	Inconvénients
Système assez simple	Faisceau non homogène sur des surfaces trop grandes
Absence de contact physique avec l'échantillon (pas de fuites thermiques)	Le réacteur en verre est opaque aux infrarouges et risque de chauffer selon la source lumineuse choisie
Effet de peau assuré	Les métaux sont réfléchissants et ne chauffent pas bien

Les métaux réfléchissent une grande partie du spectre émis par les lampes classiques à filament de tungstène. Ce procédé de chauffage ne convient donc pas car les vitesses de chauffage attendues seraient faibles et des difficultés à obtenir un chauffage homogène rendraient les expériences incertaines sur les métaux, ce qui est problématique car les supports métalliques sont très utilisés pour les réacteurs catalytiques structurés et sont donc d'une grande importance dans notre étude.

1.2.3. Chauffage LASER

Il s'agit d'un cas particulier du chauffage optique dans la mesure où le faisceau émis par une cavité LASER (pour « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation ») est mono-énergétique. Il est donc possible de choisir un laser dont la longueur d'onde est compatible avec le matériau chauffé, par exemple un porte échantillon sur lequel le catalyseur sera déposé. Ceci lève le problème de la réflexion des rayonnements du visible par les métaux que nous avons précédemment abordée dans le cas du chauffage optique. Cependant l'inhomogénéité du chauffage sur de grandes surface et le prix d'un laser suffisamment puissant pour chauffer des quantités suffisantes de catalyseur à des vitesses de chauffage

relativement conséquentes (de 10 à 100 °C/min) étant beaucoup trop élevé, ce type de chauffage ne sera pas choisi.

1.2.4. Chauffage par induction électromagnétique

Les différents inconvénients des chauffages par effet Joule, optique et LASER, nous ont amené à considérer le chauffage par induction électromagnétique.

1.2.4.1. Principe de fonctionnement

Une variation de flux magnétique au travers d'un circuit électrique fermé (une spire de cuivre par exemple) engendre une force électromotrice dans ce même circuit. Cette force électromotrice est associée à un courant i appelé courant induit dont l'intensité va de valeurs extrêmement élevées pour les supraconducteurs (cas du mercure α à 4,154 K[1]) à zéro pour les isolants. Les isolants ne sont donc pas le siège de courants induits : ils sont insensibles aux variations de flux. Les conducteurs ordinaires dissipent ces courants sous forme de chaleur selon leur résistivité (effet Joule).

De la même façon que pour une spire de cuivre, un matériau conducteur de forme quelconque (anneau, tôle, cylindre...) soumis à une variation de flux électromagnétique est le siège de courants induits appelés courants de Foucault. Ces courants, dont les trajets dépendent de façon assez complexes de la géométrie des pièces et des champs magnétiques, génèrent également des échauffements. Les courants de Foucault sont par exemple exploités dans les ralentisseurs de poids-lourds et dans la technologie du chauffage à induction domestique ou industriel.

L'échauffement recherché est donc lié à la dissipation des courants induits dans l'échantillon. Les caractéristiques de cet échauffement dépendent :

- Du champ magnétique oscillant appliqué (fréquence, intensité, géométrie, homogénéité au voisinage de l'échantillon)
- De la susceptibilité de l'échantillon (aptitude à l'induction de courant)
- De la résistivité de l'échantillon (dissipation des courants induits)
- De la géométrie de l'échantillon (surface offerte au flux, points singuliers : angles, coins)

Il est connu d'autre part que les courants à haute fréquence se propagent préférentiellement à la surface des conducteurs[2]. Ce phénomène appelé effet de peau est utilisé dans les connections hautes fréquences (UHF-VHF (pour Ultra et Very High Frequency)) où la surface des câbles est augmentée par tressage d'un grand nombre de fils. Ce phénomène contribue à promouvoir le chauffage de la surface de l'échantillon métallique et permet de chauffer des matériaux conducteurs peu épais. En effet, l'échauffement massif se produit avec un retard (par rapport à la surface) dépendant de la conductivité thermique du matériau considéré.

La formule suivante permet, en première approximation, d'estimer l'épaisseur chauffée dans le cas d'un cylindre de longueur infinie soumis à un champ magnétique oscillant homogène et symétrique.

$$\delta = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\rho}{\mu F}}$$

μ est la perméabilité magnétique du matériau

ρ est la résistance spécifique du matériau

F est la fréquence d'oscillation du champ magnétique

Pour une fréquence $F = 1.10^6$ Hz, nous obtenons avec le fer ($\rho = 9,71.10^{-8}$ $\Omega.m$ et $\mu = 1040$ Gauss.Oersted⁻¹ (= 1040.10^{-9} MKSA))[1] une épaisseur chauffée inférieure à 0,05 mm.

1.2.4.2. Homogénéité des températures

Un milieu conducteur homogène, isotrope et infini (un cylindre très long par exemple) placé dans un champ magnétique oscillant également homogène est le siège de courants induits selon la symétrie de la pièce. Dans le cas d'un cylindre, ces courants (à haute fréquence) décroissent de la surface vers le centre mais sont identiques en tout point placé à la distance R de l'axe de révolution du cylindre. Vu de l'extérieur, le chauffage de surface est, dans ce cas, parfaitement homogène.

D'un point de vue réel, l'échantillon n'est pas parfaitement symétrique, d'une part au niveau de la soudure du thermocouple, mais aussi parce qu'il y a une différence de température due à la position de l'échantillon dans les spires d'induction. Le champ magnétique appliqué n'est pas non plus parfaitement symétrique et homogène. L'homogénéité de température à la surface durant le chauffage est donc dépendante :

- de la géométrie de l'échantillon (taille, épaisseur, coins, bords, défauts).
- de la géométrie de la bobine d'induction.
- de la sensibilité à l'induction du matériau et de sa résistivité.
- de la conductivité thermique du matériau.

La conductivité thermique du matériau est un paramètre de première importance dans le chauffage par induction. La figure 7 montre les phénomènes en jeu lors du chauffage d'un cylindre métallique placé dans une spire d'induction.

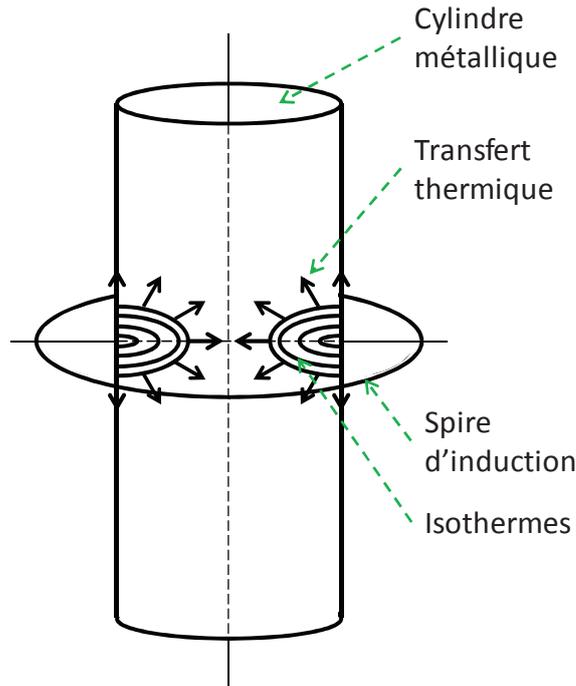


Figure 7 : Induction par une spire sur un cylindre

Nous constatons que dans ce cas, seule une petite zone située à l'aplomb de la spire est soumise au chauffage par induction. L'homogénéisation n'est due qu'au transfert thermique dans le matériau. Une solution pour répartir la chaleur à la surface du cylindre consiste à multiplier le nombre de spires et donc à utiliser une bobine d'induction.

En plus d'une meilleure répartition de la chaleur à la surface de la pièce à chauffer, la bobine d'induction permet de trouver un compromis propre à chaque matériau. En effet, si le matériau conduit très mal la chaleur, il est possible de resserrer le pas de la bobine de façon à rapprocher les zones de chauffage. Si, au contraire, le matériau est un bon conducteur thermique, la bobine peut être étirée.

Pour le type d'échantillons utilisés (métaux et oxyde de métaux), les fuites thermiques sont plus élevées aux extrémités qu'au centre. L'adaptation de la bobine consiste alors à resserrer les spires aux extrémités et à les desserrer au centre de l'échantillon (Figure 8).

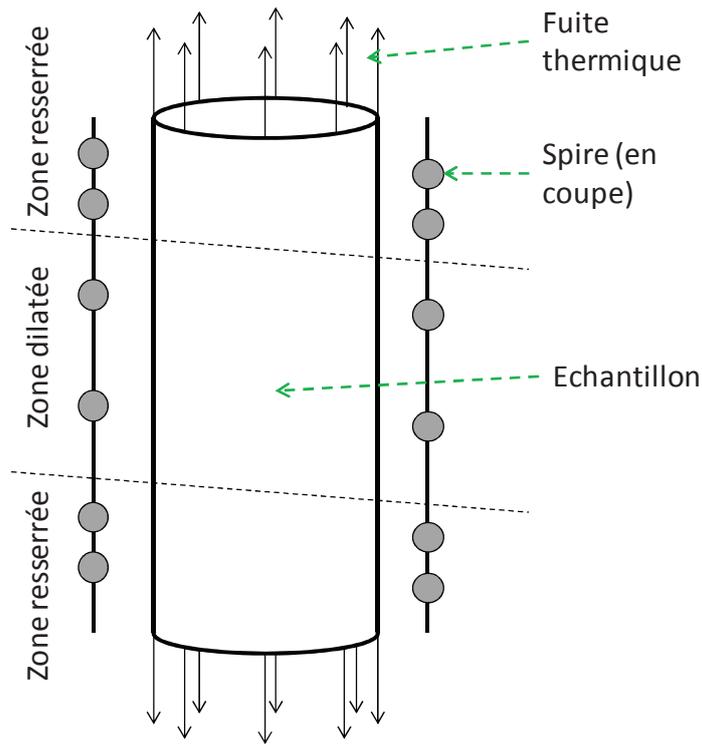


Figure 8 : Réglage de la bobine d'induction

Le second mode d'adaptation des bobines consiste à optimiser leur symétrie de révolution, c'est-à-dire à éloigner ou à rapprocher les spires de l'échantillon en jouant sur le rayon local de la bobine. La figure 9 montre deux exemples de ces formes de bobines qui permettent de concentrer ou de diluer les zones de chauffage appelées aussi zones de couplages.

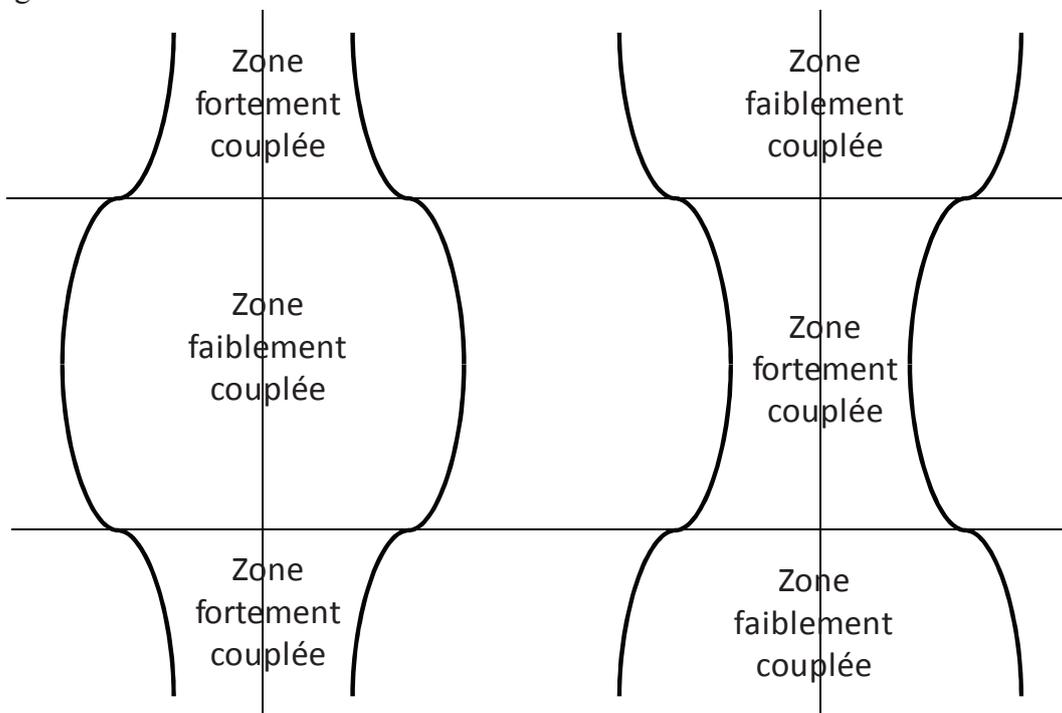


Figure 9 : Deux exemples d'enveloppes de bobines permettant de chauffer préférentiellement le centre ou les extrémités d'un échantillon par variation du couplage

L'optimisation des bobines d'induction permet de parvenir à un chauffage efficace et homogène quelle que soit la géométrie des échantillons.

1.2.4.3. Avantages et inconvénients

Résumons les avantages qui nous ont amené à choisir le chauffage par induction électromagnétique ainsi que les inconvénients dont il faudra tenir compte lors de la mise en place d'un système.

Avantages :

- Le chauffage est **homogène** grâce à l'absence de contact physique entre l'inducteur et l'échantillon (la bobine est externe au réacteur) et grâce à l'optimisation des bobines inductrices (pas, profil) selon la pièce à chauffer.
- Ce mode de chauffage est **puissant et réglable**. La vitesse de chauffage peut être sélectionnée entre 0,5 à 400 °C.min⁻¹ tout en étant parfaitement contrôlée.
- Les échantillons chauffés par induction bénéficient de l'**effet de peau** : la surface est chauffée préférentiellement par rapport à la masse. L'échauffement de la masse est uniquement dû à un transfert thermique depuis la surface (conduction). Ceci permet de retarder les désorptions depuis la masse des matériaux qui pourraient être confondues avec les désorptions des surfaces étudiées.
- Il n'y a **pas de contact** entre l'élément chauffant et l'échantillon.
- Le verre **Pyrex**[®] ou **quartz** constituant le réacteur sont totalement **transparents** à l'induction. Les parois ne risquent pas de s'échauffer et de désorber elles-mêmes des molécules. Cette caractéristique permet de plus, de placer la bobine hors du réacteur et de simplifier ainsi les problèmes liés aux passages de courant (fuites, fragilisation du verre) et de supprimer les désorptions du matériau constituant la bobine.
- Le **rendement** énergétique du système est supérieur à 70% pour des températures supérieures au point de Curie[3].

Inconvénients :

- Il est impossible de chauffer des matériaux **isolants** de façon directe. Le seul moyen consiste à les placer sur ou dans un suscepteur s'échauffant lui-même par induction électromagnétique et transférant de la chaleur par conduction et/ou par rayonnement.
- L'énergie perdue sous forme électromagnétique lors du couplage inducteur/échantillon peut **parasiter** certains instruments de mesure.
- Le **prix** de l'ensemble est relativement élevé (7500€ HT)
- La bobine d'induction est sous courant induit tout en restant accessible au manipulateur, ce qui constitue un **danger** potentiel.

Les nombreux avantages du chauffage par induction électromagnétique (effet de peau, adaptation de la bobine aux échantillons, puissance élevée, bobine à l'extérieur du réacteur) nous ont conduits à opter pour ce système. Le contrôle expérimental de l'homogénéité de la température en surface des échantillons sera détaillé ultérieurement.

2. Préparation des échantillons

Pour avoir un chauffage rapide permettant de répondre efficacement à une pollution accidentelle, nous avons choisi de travailler avec le chauffage par induction électromagnétique. Cependant, certaines contraintes liées à ce type de chauffage sont à prendre en compte pour le choix du catalyseur et de la méthode de dépôt. En effet, nous nous orientons vers l'utilisation de catalyseurs d'oxydation à base d'oxydes (isolants électriques) qui ne peuvent pas être directement chauffés par le mode de chauffage choisi.

Dans cette partie, la préparation des différents échantillons va être explicitée. Notre stratégie d'étude s'est orientée sur la comparaison entre trois supports différents et ces mêmes supports après imprégnation de platine.

2.1. Choix des catalyseurs

Il apparaît idéal de pouvoir comparer les résultats de notre étude avec d'autres expériences qui pourraient être faites. Dans cette optique là, notre choix va se porter sur des catalyseurs de références, c'est-à-dire des catalyseurs sur lesquels beaucoup de recherches ont été faites.

2.1.1. L'alumine[4]

L'alumine, aussi appelé oxyde d'aluminium, de formule chimique Al_2O_3 est un composé chimique se présentant sous la forme d'une poudre blanche. C'est un oxyde réfractaire, car sa température de fusion est très élevée (2054 °C). Il existe plusieurs formes d'alumine plus ou moins hydratées :

- la bayerite, polymorphe de la gibbsite, de structure monoclinique, hydroxyde de composition $\alpha-Al(OH)_3$,
- la boémite de structure orthorhombique, oxy-hydroxyde de composition $\gamma-AlOOH$
- le corindon de structure hexagonale, oxyde de formule $\alpha-Al_2O_3$

Au cours de la déshydratation, des phases métastables apparaissent. Elles sont mal cristallisées et quasi cubiques et sont presque toutes désignées par des lettres de l'alphabet grec : ϵ , γ , δ , θ . Cependant elles se convertissent toutes en oxyde $\alpha-Al_2O_3$ (corindon) au dessus de 1000 °C.

L'intérêt que représente l'alumine est que pour la gamme de température étudiée, soit entre 20 et 500 °C, ce composé est stable thermiquement, il ne coûte pas cher et est de faible toxicité. L'alumine que nous utiliserons est de la $\gamma-Al_2O_3$, du fabricant Degussa, dont la surface spécifique est d'environ $105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les propriétés d'oxydation de l'alumine sont limitées mais c'est un support intéressant de par sa surface spécifique assez élevée. Enfin, notre choix s'est porté sur l'alumine car c'est un bon adsorbant inorganique polaire très utilisé en chromatographie qui convient bien à l'adsorption d'alcools et autres composés polaires[5].

2.1.2. Le dioxyde d'étain

Le dioxyde d'étain, cassitérite est le principal minéral d'étain. Il cristallise dans une structure de type rutile et est un semi-conducteur de type n. Le dioxyde d'étain, de formule chimique SnO_2 , nous intéresse pour les mêmes raisons que l'alumine. En effet, il est stable thermiquement dans nos gammes de température (entre 20 et 500 °C), il n'est pas cher et ne présente pas de toxicité particulière. Le SnO_2 commercial que nous utiliserons est 325 mesh d'Aldrich[®] et sa surface spécifique est de $7,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le SnO_2 est intéressant car, contrairement à l'alumine, il est employé en tant que catalyseur d'oxydation [6, 7].

2.1.3. La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ)

La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (8 %) est produite par Tosoh[®]. C'est un composé qui se présente sous la forme d'une poudre blanche. Il est stable thermiquement dans nos gammes de température (entre 20 et 500 °C). L'intérêt de ce composé est sa conduction par les ions O^{2-} même à températures modérées (300°C), ce qui peut en faire un catalyseur de choix pour des réactions d'oxydation. En revanche il présente un coût plus élevé que les oxydes précédents. L'YSZ utilisé dans cette étude a une surface spécifique de $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

2.2. Préparation des catalyseurs

2.2.1. 1%Pt/Al₂O₃

La préparation de Pt/Al₂O₃ va être faite par imprégnation à sec. Dans cette méthode, le support est mis en contact avec une solution du précurseur de platine. La technique consiste à ajouter de l'eau de manière très précise en présence d'une quantité connue d'alumine jusqu'à l'obtention d'un « gel » pour connaître le volume exact nécessaire pour remplir l'ensemble de la porosité du support. Une fois que le volume d'eau est connu, le précurseur contenant le platine (acide chloroplatinique hexahydraté de Sigma-Aldrich[®]) est dissous dans une même quantité d'eau, en chauffant légèrement si nécessaire, et ajouté lentement au goutte à goutte sous agitation à l'alumine jusqu'à l'obtention d'un gel. Après un séchage de 24h à l'air libre, l'échantillon est broyé et placé dans un four propre programmé à 500 °C.

Pour 9,7 g d'alumine, 0,3 g de précurseur platinique sont dissous dans 13 ml d'eau. L'analyse ICP-AES confirme 1,14 % de platine sur l'alumine.

2.2.2. 0,3%Pt/SnO₂ et 1%Pt/SnO₂

La méthode de préparation est la même que pour 1%Pt/Al₂O₃, nous utilisons 9,9 g de SnO₂ mis en présence de 4 ml d'eau dans lequel a été dissous 0,1 g de précurseur platinique pour 0,3%Pt/SnO₂. Les mêmes proportions sont conservées pour la préparation du 1%Pt/SnO₂. L'analyse ICP-AES confirme 1,03 % de platine sur l'oxyde d'étain.

2.2.3. 1%Pt/YSZ

Pour préparer ce catalyseur, le même mode opératoire d'imprégnation que pour 1%Pt/Al₂O₃ est utilisé. Pour 9,7g de 8YSZ, 0,3g de précurseur platinique sont dissous dans 3 ml d'eau. L'analyse ICP-AES confirme une teneur de 1,2 % de platine sur la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium

Les catalyseurs que nous avons préparés ne sont pas sensibles au chauffage par induction électromagnétique car ils ne sont pas suffisamment conducteurs (cf. II.1.2.4.1.). Il est cependant possible de chauffer indirectement ces matériaux en les plaçant sur un suscepteur s'échauffant lui-même par induction électromagnétique et transférant la chaleur par conduction et/ou rayonnement. Notre choix va se porter sur des tubes en acier inoxydable AISI 304L austénitique (18%Cr, 10%Ni, Afnor Z2CN18-10) en ¼ de pouce de la marque Swagelok[®]. Le catalyseur sera déposé sur la face externe de ces tubes. Ce support est peu coûteux et stable après une première oxydation dans nos gammes de température (entre 20 et 500 °C).

2.3.Méthodes de dépôts

De nombreuses recherches concernant le dépôt d'oxydes sur des métaux existent et diverses techniques sont utilisées. Les techniques les plus simples et les plus utilisées sont présentées dans la partie qui suit.

2.3.1. La méthode Sol-Gel

Le procédé sol-gel est une technique de polymérisation inorganique comportant une étape d'hydrolyse, permettant d'obtenir le « sol », et une étape de condensation durant laquelle un « gel » est obtenu. Plusieurs auteurs font des films fins de SnO₂ en utilisant ce procédé : Rella[8] utilise du SnCl₄ et de l'isopropanol pour former des films sensibles au CO, Quaranta[9] utilise les mêmes réactifs et étudie la sensibilité de ses films au méthane à basse température, Zhao[10] utilise comme réactif SnCl₂, 2H₂O et de l'éthanol pour étudier la sensibilité de films au méthanol, à l'éthanol, au propanol et à l'acétone. Zhang[11] fait des films d'Al₂O₃ par voie sol-gel en utilisant du chlorure d'ammonium, de l'ammoniaque, de l'acide acétique glacé et du polyéthylène glycol et en étudie le comportement. Dressler[12] fait lui aussi des films d'Al₂O₃ en utilisant du nitrate d'aluminium, du tri-sec-butoxyde d'aluminium et de l'eau pour étudier les différences entre le catalyseur sous forme de film et sous forme de monolithe. Celik[13] fait des films d'Al₂O₃/TiO₂ actifs en photocatalyse.

Cette technique présente de nombreux avantages, les préparations sont assez simples et bien contrôlables. Cependant, les films obtenus sont fins, les manipulations sont assez longues à faire et les précurseurs utilisés en solutions peuvent être chers. Les essais préliminaires d'utilisation de la technique du trempage-tirage (aussi appelé « dip coating »), de la centrifugation (« spin coating ») et de l'enduction (« washcoat ») ne nous ont pas permis d'obtenir des dépôts homogènes.

2.3.2. Dépôt par pulvérisation pyrolytique

Dans son travail de thèse, Gourari[14] met au point un dépôt de SnO₂ sur substrat métallique. Ce système comporte une aiguille creuse reliée à une solution saline de SnCl₄ et reliée à la borne positive d'une alimentation haute tension (10 kV) et le substrat métallique est relié à la terre. Le champ électrique qui se forme provoque un jet de liquide sur le substrat. Cette technique est assez simple à mettre en place et ne représente pas un coût élevé, si ce n'est la mise en place d'un système haute tension.

2.3.3. Dépôt par plasma

Le plasma est le quatrième état de la matière et constitue l'état le plus répandu dans la galaxie. Cet état peut être produit en faisant passer une tension entre deux électrodes pour former un gaz ionisé. Pour obtenir un film de SnO₂, Di Giulio[15] place son oxyde d'étain dans la chambre, face au substrat et produit un plasma d'argon et d'oxygène.

2.3.4. Dépôt par sérigraphie

Le principe du dépôt par sérigraphie est basé sur la production d'une encre qui sera appliquée sur le support choisi. Dans sa thèse, Rivière[16] explique qu'une encre est composée d'un matériau actif, par exemple Al₂O₃ ou SnO₂, et un liant, comme par exemple un verre. Nous avons essayé de reproduire cette technique avec SnO₂ mais il nous est apparu que sa reproductibilité n'était pas assez bonne et les échantillons pas assez homogènes par rapport à ce que nous attendions, de plus, les échantillons ne supportaient pas la cuisson à 900°C, ce qui, dans un premier temps, était considéré comme problématique.

2.3.5. Le dépôt par électrophorèse

Le dépôt par électrophorèse permet de réaliser des dépôts de particules sur des supports métalliques. Pour cela, les particules à déposer vont être dispersées dans un bain contenu dans un récipient et chargées en utilisant les propriétés du solvant ou en ajoutant un élément et le support métallique à recouvrir de particule va être lui placé au centre du bain et relié à une électrode. Le récipient peut contenir par exemple un feuillet métallique qui va faire office de contre-électrode. La figure 10 schématise le principe du dépôt par électrophorèse.

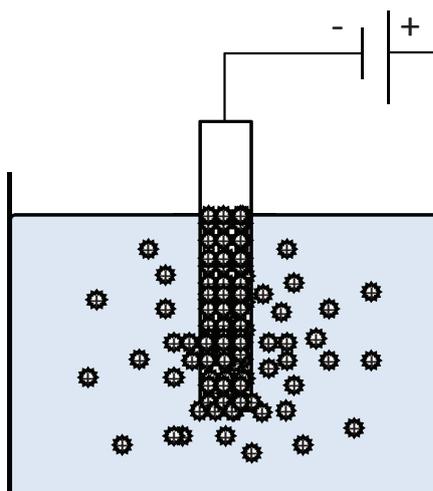


Figure 10 : Schéma du dépôt par électrophorèse

Ce procédé de dépôt est une technique qui est utilisée aussi bien en chimie qu'en biologie et en bio-ingénierie. Afin de connaître différents moyens de les réaliser, une recherche détaillée sur cette technique a été réalisée et les résultats sont résumés dans le tableau 5 ci après :

Tableau 5 : Divers dépôts effectués par électrodéposition ionique et conditions opératoires résumées

Auteurs	Dépôts	Conditions opératoires
Belaroui[17]	Al ₂ O ₃	dispersion dans éthanol à pH=3 10 V
Corni[18]	Al ₂ O ₃ et de polymère (PEEK)	en fonction du potentiel zêta : pH (étudié entre 2 et 13)
Kaya[19]	TiO ₂	dispersion dans l'acétylacétone avec addition de diode 4 - 30 V
Hayashi[20]	YSZ	suspension dans l'éthanol avec comme dispersant HNO ₃ 100 – 200 V
Xu[21]	YSZ (8%)	dispersion dans de l'éthanol et de l'acétylacétone 1 – 300 V
Chen[22]	YSZ	dispersion dans acétone et éthanol et ajout de diode 5 – 40 V
Aruna[23]	YSZ	dispersion dans acétone et éthanol et ajout de diode 10 – 40 V/cm
Grinis[24]	TiO ₂	Mélange d'une suspension de TiO ₂ dans l'alcool (méthanol, éthanol ou isopropanol) et dans de l'acétylacétone
Zhou[25]	SnO ₂ /TiO ₂	suspension dans du méthanol et de l'eau (pH=9) 15 V
Gardeshzadeh [26]	SnO ₂	suspension dans l'acétone pure

Bazin[27]	SnO ₂	suspension dans de l'isopropanol puis ajout d'une solution de diiode dans de l'acétone 100 – 200 V/cm
Wu[28]	BaTiO ₃	sol-gel du précurseur BTO puis dispersion dans l'éthylène glycol monométhyléther (EGMME) et acétylacétone 1 – 15 V
Zunic[29]	pérovskite (BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{3-x})	suspension de BCY dans du diiode et de l'acétylacétone 40 V
Guo[30]	pérovskite (Ba _{0,7} Sr _{0,3} TiO ₃)	dispersion de BST dans de l'éthanol 200 V/cm
Bozza[31]	pérovskite (LSGMC)	dispersion dans de l'acétone et de l'eau en présence de diiode 80 V
Negishi[32]	YSZ (3 à 8%)	Méthanol, éthanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, éthylène glycol, acétone ou acétylacétone 100 V/cm
Stefanov[33, 34]	ZrO ₂	ZrCl ₄ dissout dans l'éthanol 3 – 9 V
Wunsch[33, 35]	Al ₂ O ₃	Dépôt sur réacteur microstructuré 50 V
Chen[36-39]	oxydes de Co-Mn	dissolution de CoSO ₄ et MnSO ₄ dans H ₂ O et EDTA
Wei[39, 40]	oxydes de Cu-Mn et Co-Mn	dissolution de MnSO ₄ et (NH ₄) ₂ SO ₄ , de CoCl ₂ et de HBO ₃ , de CuSO ₄ et de H ₂ SO ₄ dans H ₂ O 100 mA
Wu[41, 42]	oxydes de Cu-Mn et Co-Mn	dissolution de CoSO ₄ , de MnSO ₄ , d'acide borique et de gluconate dans H ₂ O _ pH=3
Wu[43]	oxydes de Cu-Mn et Co-Mn	dissolution de CoSO ₄ , de saccharine, de MnSO ₄ , de gluconate de sodium, de H ₃ BO ₄ et de (NH ₄) ₂ SO ₄ dans H ₂ O
Shaigan[44]	Co/LaCrO ₃	dissolution de CoSO ₄ , d'acide borique, de SDS (Sodium dodecyl sulfate) et suspension de LaCrO ₃ dans H ₂ O _ pH=3 45 mA.cm ⁻²
Shaigan[45, 46]	Ni/LaCrO ₃	dissolution de NiSO ₄ , de NiCl ₂ , d'acide borique, de coumarine, de SDS, de LaCrO ₃ dans H ₂ O _ pH=4 40 mA.cm ⁻²
Bateni[47]	MnCo ₂ O ₄ et Cu _{1,4} Mn _{1,6} O ₄	dissolution de CuSO ₄ et H ₂ SO ₄ , de MnSO ₄ et (NH ₄) ₂ SO ₄ , de CoCl ₂ et HBO ₃ dans H ₂ O
Deng[48]	oxydes de Co, de Co-Cr et de Co-Cr-Fe	dissolution de CoSO ₄ , CoCl ₂ et H ₃ BO ₄ dans H ₂ O 22 mA.cm ⁻²

La facilité de mise en œuvre, la précision, la reproductibilité, le contrôle sur l'épaisseur et le faible coût de cette technique en ont fait notre choix pour la préparation de tous nos

échantillons. En effet, cette technique nous apparaît plus simple et plus contrôlable que le dépôt par pulvérisation pyrolytique. En effet, le solide présent dans le bain est caractérisable avant le dépôt et n'est pas, a priori, modifié par le dépôt par électrophorèse.

Les différentes conditions présentées pour réaliser des dépôts vont être employées en fonction du catalyseur. Ainsi, pour déposer (i) du SnO_2 (Figure 11), le bain à réaliser est composé de 0,4 g de SnO_2 , de 0,12 g de I_2 , de 50 ml d'éthanol et de 150 ml d'acétone ; (ii) du YSZ, le bain sera constitué de 0,4 g de YSZ, 0,12 g de I_2 , de 50 ml d'éthanol et de 150 ml d'acétone ; (iii) de l' Al_2O_3 , le bain à réaliser est composé de 0,75 g de Al_2O_3 et 700 ml d'éthanol à $\text{pH} = 3$. Une fois que le bain est réalisé, un passage aux ultrasons permet de disperser le solide au sein du bain. Le dépôt par électrophorèse se fait à 15 V durant 15 minutes pour déposer SnO_2 et YSZ et à 20 V durant 10 minutes pour Al_2O_3 , cependant les durées et les tensions pourront être modifiées pour effectuer des dépôts d'épaisseurs différentes. Pour chaque catalyseur contenant du platine, il sera réalisé le bain et le mode de dépôt correspondant au substrat seul, en effet la faible proportion de platine ajouté n'a finalement que peu d'incidence sur le bain et sur le dépôt par électrophorèse.

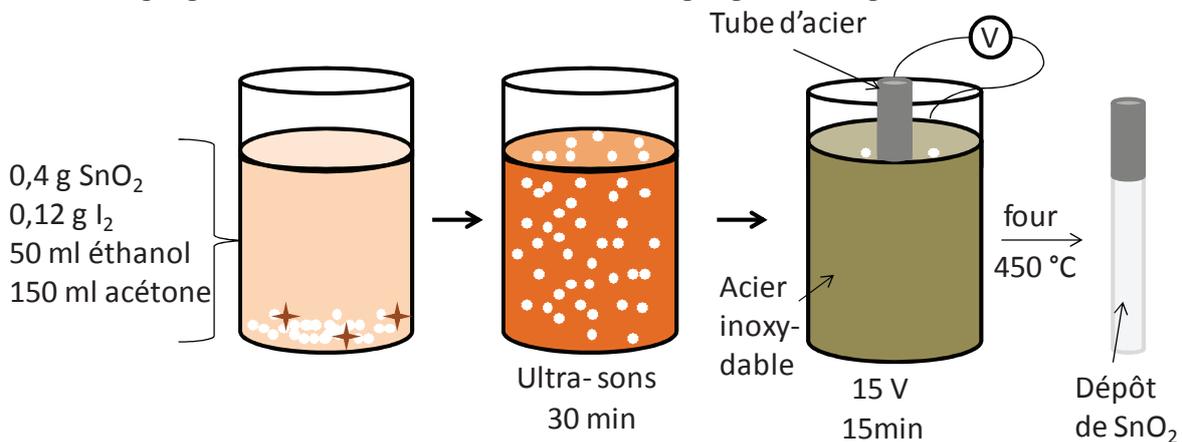


Figure 11 : Schéma d'un dépôt de SnO_2 sur acier inoxydable

2.4. Dépôts de catalyseurs sur acier inoxydable

Le dépôt par électrophorèse est la technique employée dans ce travail pour déposer les catalyseurs présentés précédemment sur de l'acier inoxydable 304L. Pour l'ensemble de nos expériences, les dépôts se font sur des parties de tubes d'acier dégraissées à l'acétone et décapées dans un bain contenant de l'acide nitrique et de l'acide fluorhydrique[49]. Le but de ce traitement est de parfaire la décontamination de surface en enlevant les couches d'oxydes résiduelles (environ 5 nm). Cependant, pour pouvoir faire des échantillons observables plus facilement au microscope électronique à balayage (MEB), certains dépôts ont également été réalisés sur des plaques d'acier inoxydable 304L de 5 cm de long et 0,8 cm de long puis découpés sous forme de carrés de 0,8 cm de côté environ avant d'être déposés sur le porte échantillon du MEB. A l'aide d'un stéréomicroscope (Motic[®], DM 143 series), nous prendrons également des photos à la jonction entre le dépôt et le support.

2.4.1. Dépôt d' Al_2O_3 et de $1\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Sur les photos prises au stéréomicroscope (Figure 12), nous pouvons observer que le dépôt semble craquelé sur le support. Le dépôt de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (e-f) paraît mieux tenir que celui d' Al_2O_3 (a-d) qui, lui, présente davantage de craquelures.

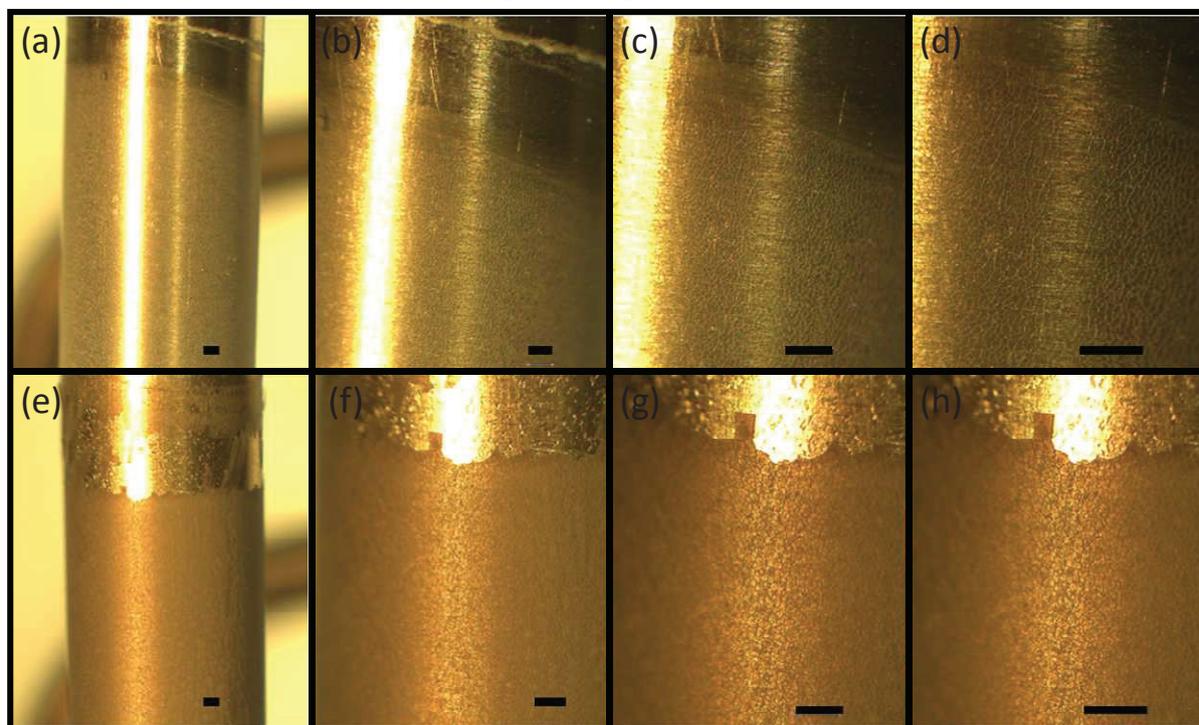


Figure 12 : Photos d' Al_2O_3 (a-d) et de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les traits noirs représentent 0,5mm.

La figure 13 présente des clichés MEB de dépôt d' Al_2O_3 (a) et de $1\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b). Ces clichés donnent de bonnes indications sur la qualité et l'uniformité du dépôt de catalyseur sur le support. En effet, les nombreuses et larges craquelures présentes sur le dépôt d'alumine indiquent que l'alumine n'adhère pas aisément au support acier inoxydable. Il a été observé à l'échelle macroscopique que ce catalyseur est le moins adhérent de ceux que nous avons déposés. De la même façon, le dépôt de $1\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ présente de nombreuses craquelures, cependant ce dépôt recouvre bien mieux le support que l' Al_2O_3 seule. Dans les deux cas, les dépôts sont relativement réguliers.

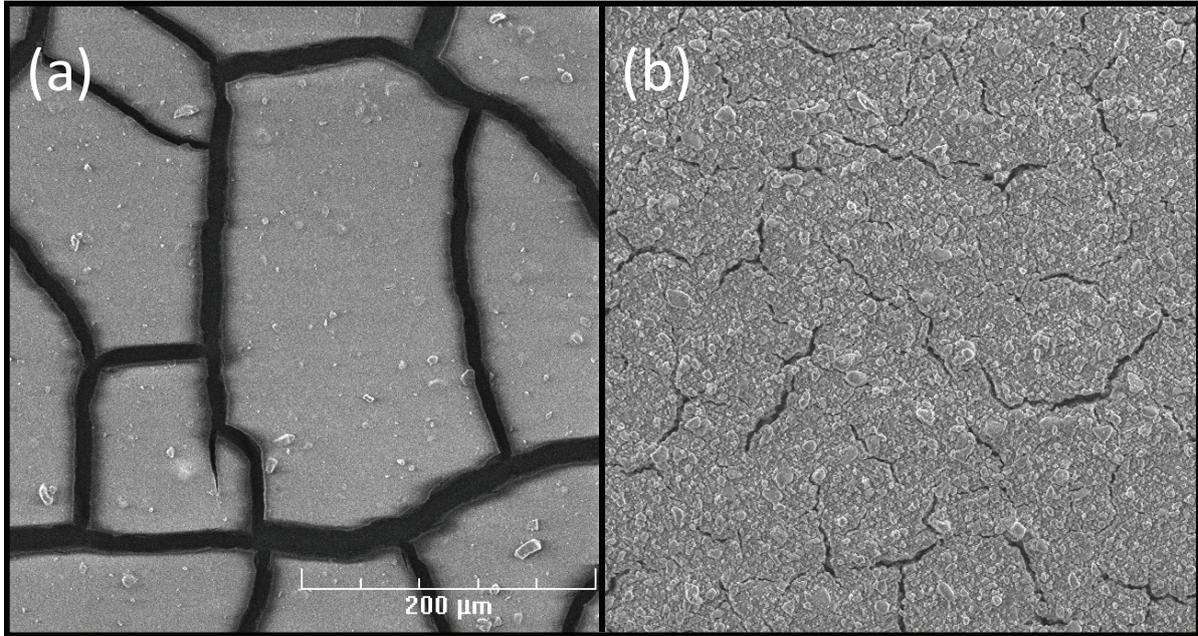


Figure 13 : Clichés MEB de (a) Al_2O_3 et de (b) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Les clichés présents sur la figure 14 donnent une bonne indication de l'épaisseur des dépôts formés. Ainsi, les dépôts d' Al_2O_3 (a) font, a priori, 25 μm et les dépôts de 1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) environ 28 μm .

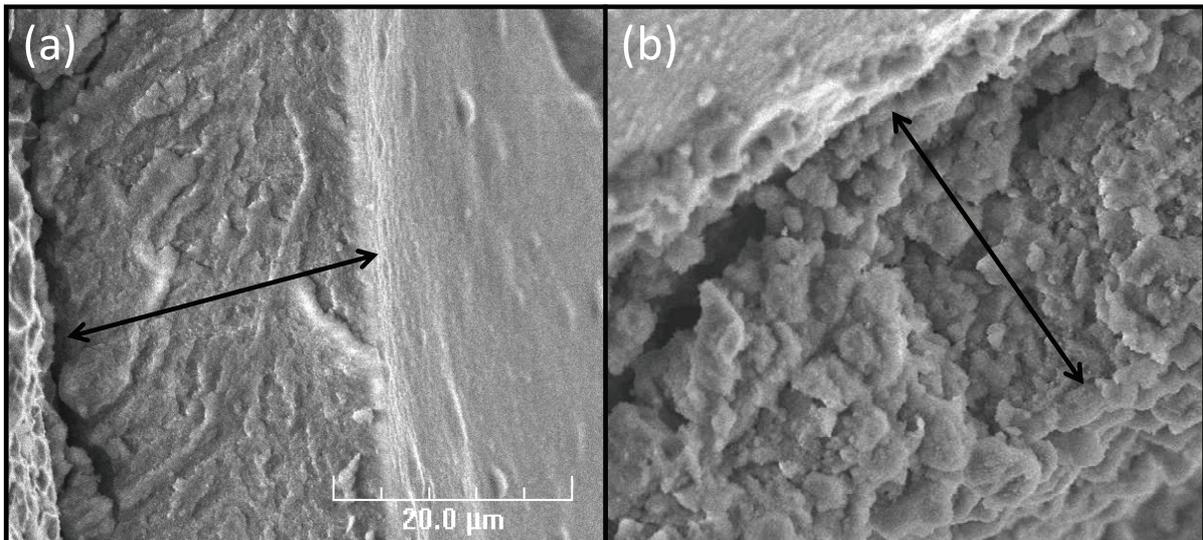


Figure 14 : Clichés MEB de (a) Al_2O_3 et de (b) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Les clichés de la figure 15 permettent de se faire une idée de la texture et de la rugosité des catalyseurs. Les grains paraissent fins pour les deux échantillons, mais l'ajout de platine semble créer des agglomérats.

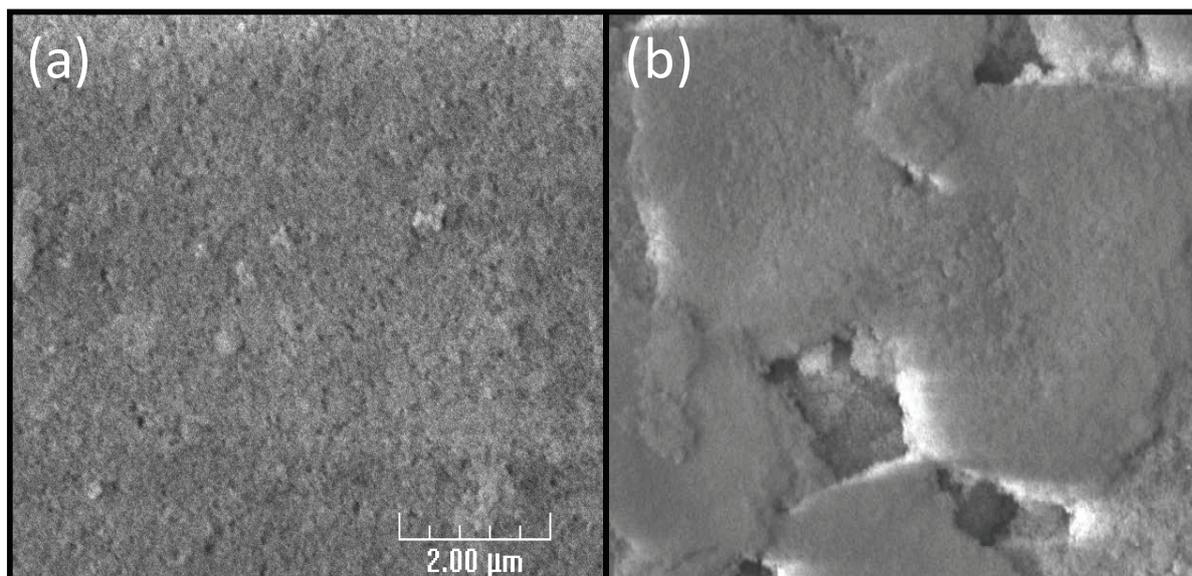


Figure 15: Clichés MEB de (a) Al_2O_3 et de (b) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

2.4.2. Dépôt de SnO_2 et de $1\% \text{Pt}/\text{SnO}_2$

Sur les photos prises au stéréomicroscope (Figure 16), nous pouvons observer que le dépôt semble lisse et recouvre parfaitement le support.

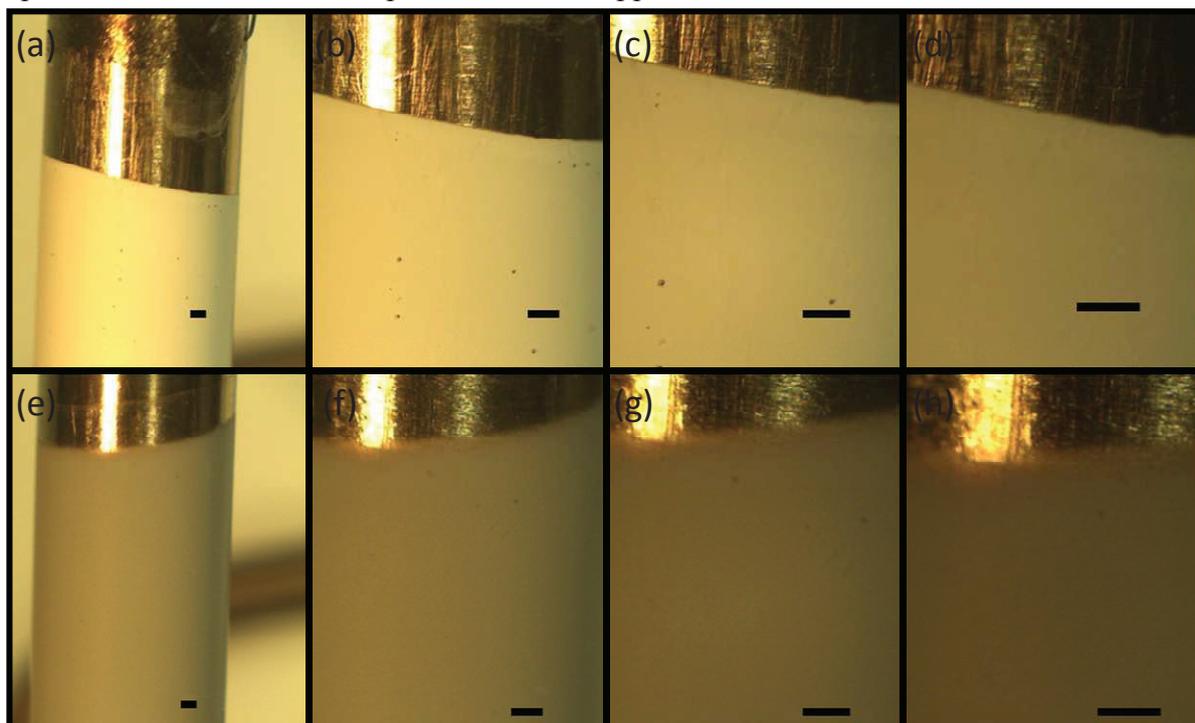


Figure 16 : Photos de SnO_2 (a-d) et de Pt/SnO_2 (e-h). Les traits noirs représentent 0,5mm.

La figure 17 présente des clichés des films de SnO_2 (a) et de Pt/SnO_2 (b). Ces clichés donnent des indications sur les morphologies du catalyseur. En effet, le dépôt de SnO_2 est lisse, ne présente pas de craquelure et paraît recouvrir très uniformément le support. Bien qu'il soit un peu moins lisse, les mêmes observations sont faites pour le dépôt de Pt/SnO_2 .

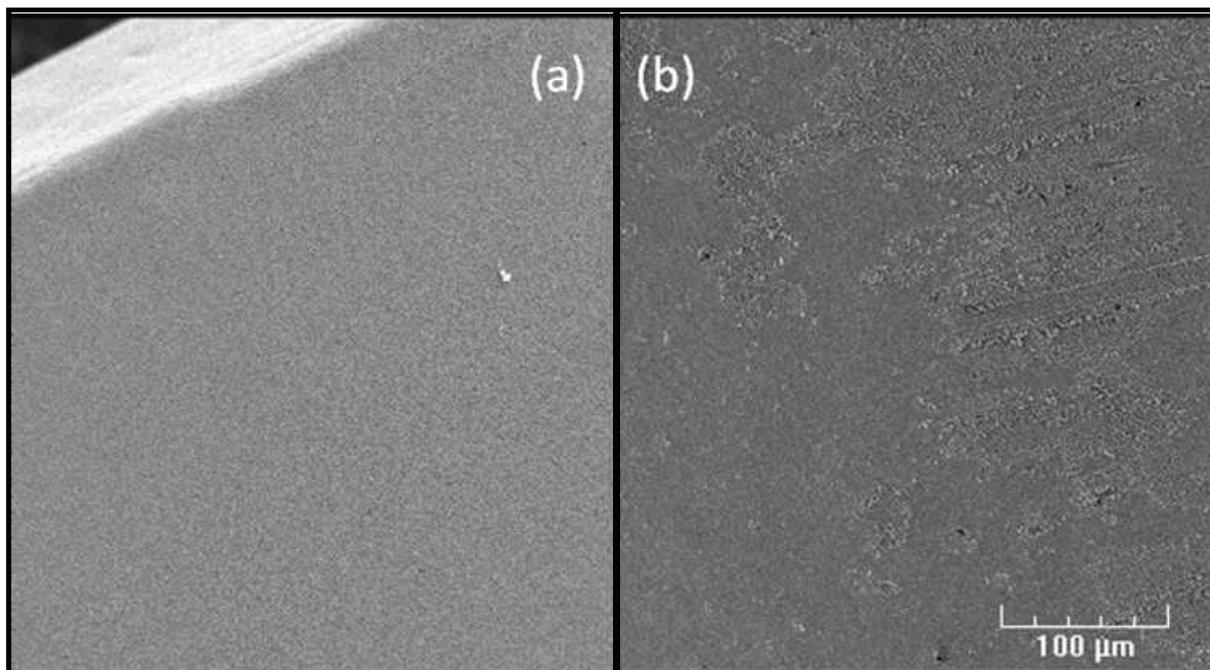


Figure 17: Clichés MEB de (a) SnO_2 et de (b) Pt/SnO_2

Les clichés présents sur la figure 18 donnent une indication de l'épaisseur des dépôts formés. Ainsi, les dépôts de SnO_2 (a) font environ $8\ \mu\text{m}$ et les dépôts de Pt/SnO_2 (b) environ $7,5\ \mu\text{m}$.

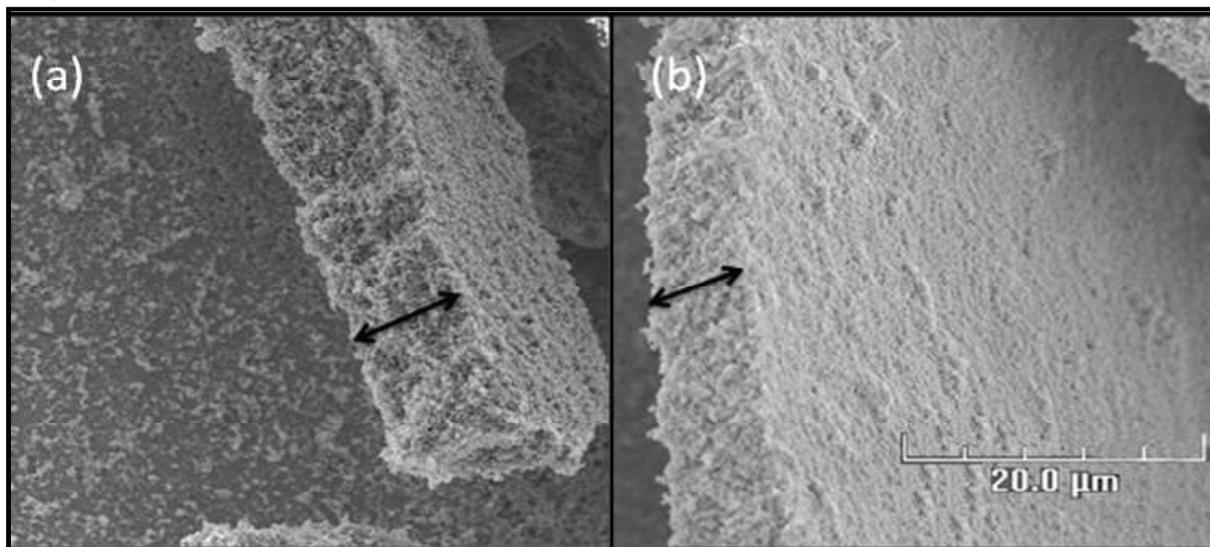


Figure 18: Clichés MEB de (a) SnO_2 et de (b) Pt/SnO_2

Les clichés de la figure 19 permettent de se faire une idée de la granulométrie et de la rugosité des catalyseurs. Les grains paraissent très fins pour les deux échantillons et le catalyseur déposé est très poreux ; une idée du recouvrement du catalyseur SnO_2 sur le support acier inoxydable peut se faire à l'aide du cliché (a).

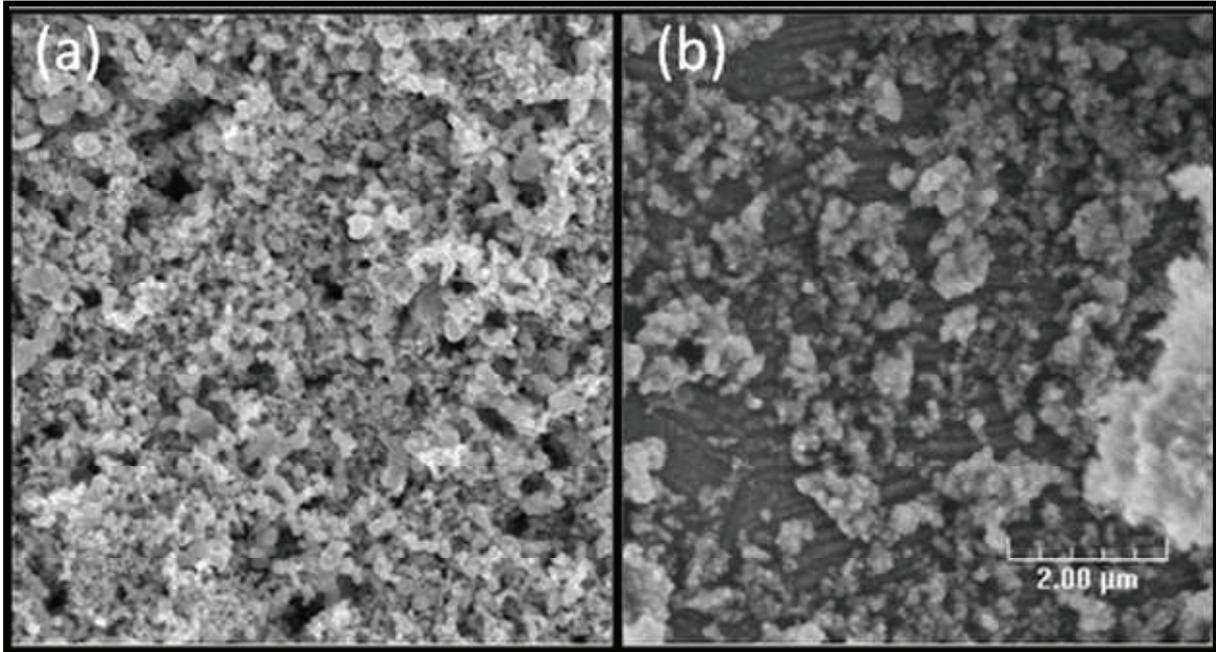


Figure 19: Clichés MEB de (a) SnO_2 et de (b) Pt/SnO_2

2.4.3. Dépôt d'YSZ et de 1%Pt/YSZ

Sur les photos prises au stéréomicroscope (Figure 20), nous pouvons observer que le dépôt d'YSZ recouvre de façon assez homogène le support, davantage que le dépôt de 1%Pt/YSZ qui est plus éparpillé. En effet, nous observons des rayures à la surface de l'acier.

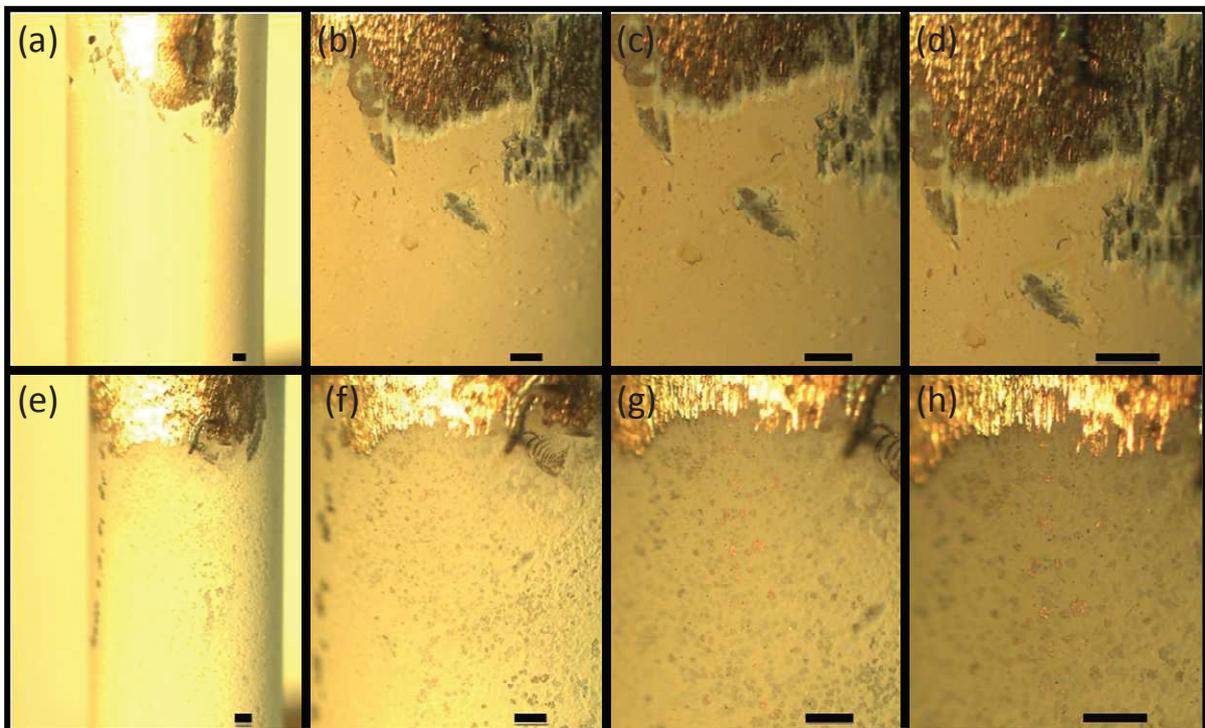


Figure 20 : Photos d'YSZ (a-d) et de 1%Pt/YSZ (e-h). Les traits noirs représentent 0,5mm.

La figure 21 présente un cliché de 1%Pt/YSZ. Ce cliché donne de bonnes indications sur la texture du catalyseur déposé sur le support. En effet, le 1%Pt/YSZ présente de nombreuses craquelures et le dépôt ne semble pas régulier.

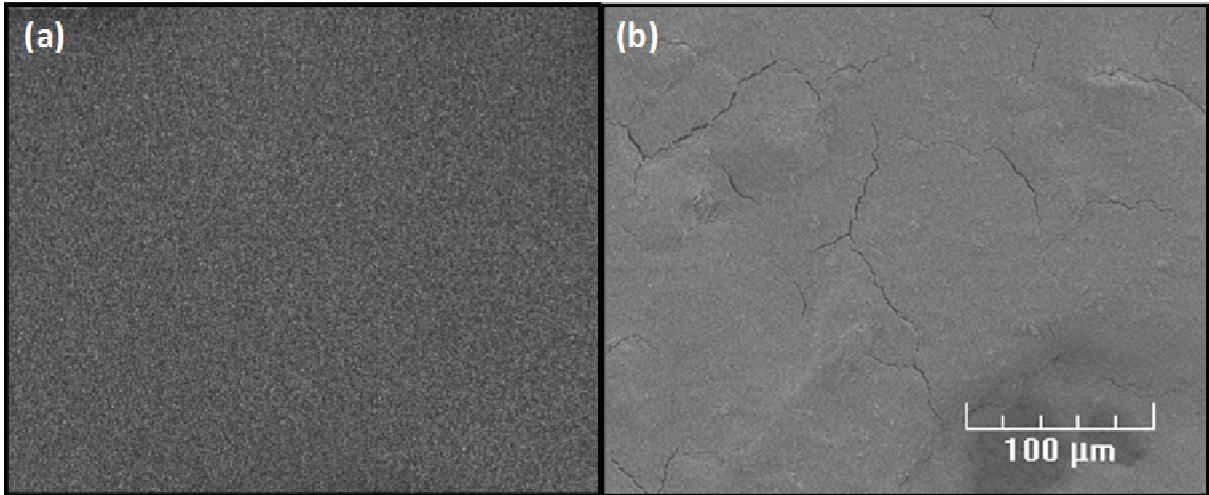


Figure 21 : Clichés MEB de (a) YSZ et de (b) Pt/YSZ

Les clichés présents sur la figure 22 donnent une bonne indication de l'épaisseur des dépôts formés. Ainsi, les dépôts d'YSZ (a) font environ 7 µm tout comme les dépôts de Pt/YSZ (b).

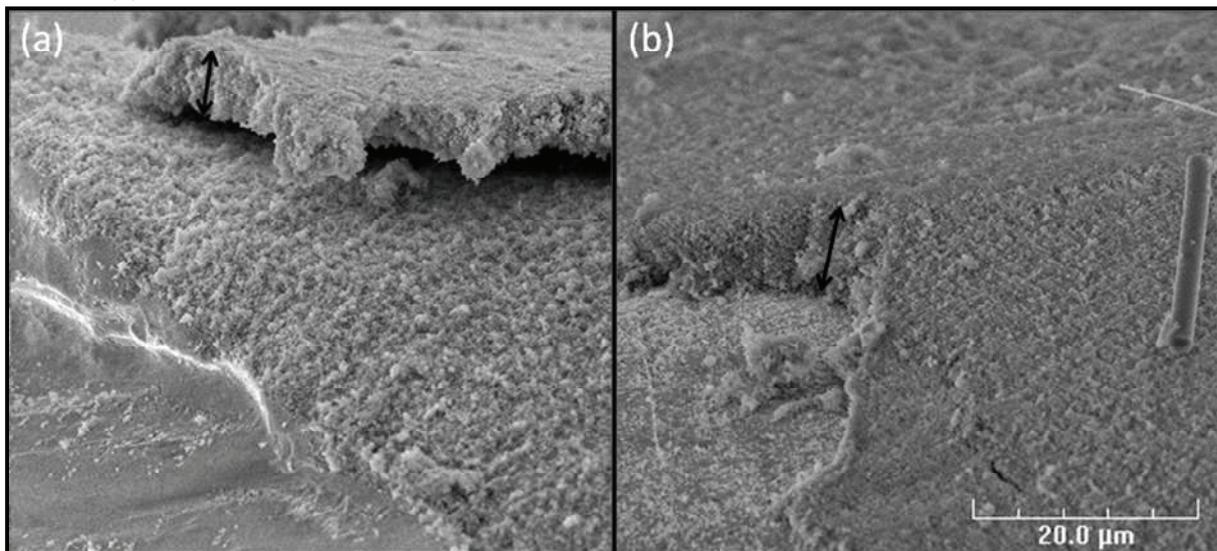


Figure 22: Clichés MEB de (a) YSZ et de (b) Pt/YSZ

Les clichés de la figure 23 permettent de se faire une idée de la granulométrie et de la rugosité des catalyseurs. Les grains paraissent très fins pour les deux échantillons et le catalyseur déposé est très poreux. Sur les deux clichés, une craquelure est visible à un grossissement de 5000.

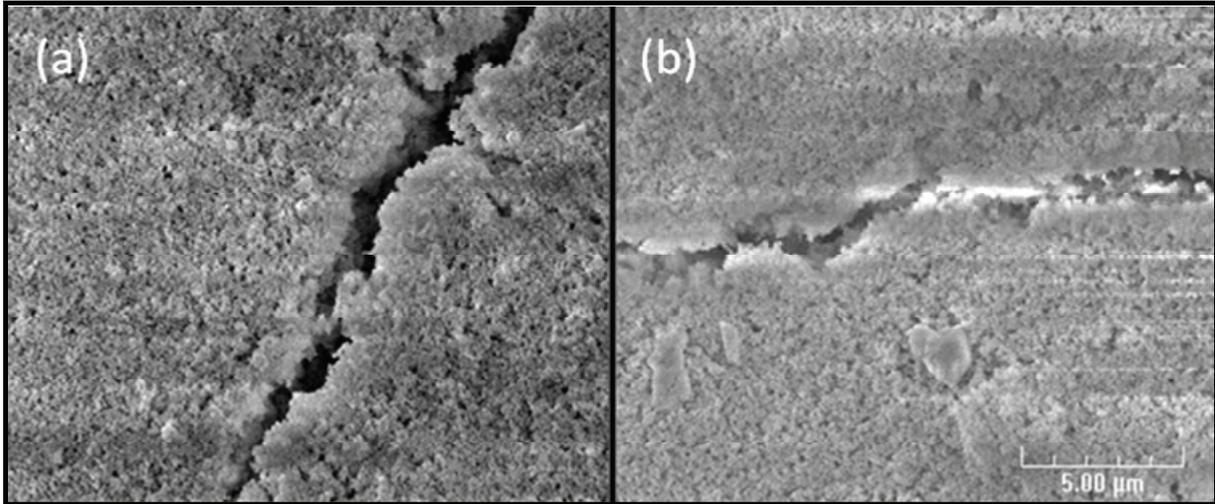


Figure 23: Clichés MEB de (a) YSZ et de (b) Pt/YSZ

Les différentes photos prises au stéréomicroscope et les différents clichés pris en microscopie électronique à balayage ont permis d'évaluer (a) le recouvrement catalyseurs/support acier inoxydable, (b) la granulométrie, (c) l'épaisseur des dépôts et (d) la rugosité.

3. Le réacteur COV

La mise en place de ce réacteur présente un enjeu particulier, en effet, l'objectif est de répondre efficacement à une pollution accidentelle de l'air intérieur par des COV. Le réacteur devra donc s'articuler autour de la technique de chauffage choisie, le chauffage par induction électromagnétique, et permettre l'utilisation des catalyseurs préparés et déposés en film mince sur acier. La prise en compte de ces paramètres a permis la réalisation du réacteur COV.

3.1. Présentation

Le « réacteur COV » est appelé ainsi car sa principale fonction va être d'étudier l'oxydation de différents composés organiques volatils à partir de différents échantillons. Nous avons fait le choix de proposer une large possibilité d'introduction de gaz et de pouvoir faire des mélanges au sein du montage. Pour l'introduction des gaz, nous utilisons 4 vannes 5 voies et les gaz sélectionnés peuvent être mélangés ou envoyés seuls. Nous avons fait le choix de travailler à des débits peu élevés avec deux régulateurs précis jusqu'à 100 ml/min et deux autres précis jusqu'à 10 ml/min. En effet, nous désirons travailler avec des proportions en COV d'environ 1000 ppm et pour ce faire, un des deux régulateurs permettant de travailler dans la gamme de débits la plus faible y sera dédié. Le montage sera équipé d'un bulleur contenant le COV sous forme liquide permettant son introduction par l'intermédiaire d'un gaz porteur. Le bulleur est en deux parties, la première qui contient le COV et la deuxième qui est placée dans un piège froid permettant de travailler à des concentrations en COV fixes. L'utilisation d'une vanne 6 voies permet l'introduction d'un gaz de prétraitement et une vanne 4 voies permet de passer hors réacteur. Le réacteur a été dessiné pour pouvoir contenir des

échantillons en lit léché et surtout éviter les contacts avec les parois du réacteur pour limiter les fuites thermiques.

Le réacteur COV que nous avons mis au point est l'ensemble du montage comprenant les vannes de sélection des gaz, les régulateurs de débit (4 Brooks[®] Smart mass flow II Delta), le bulleur contenant le COV, les débitmètres (2 Brooks[®] Sho-Rate avec tube R2-15-AA), les entrées dans le spectromètre de masse (Hiden[®] HAL 201), l'entrée de mesure de pression (Keller[®] PAA-21Y/2bar ABS) et le réacteur en L (Figure 24). Le montage est équipé de deux régulateurs de débit calibrés de 0 à 10 ml/min sur de l'azote et deux autres de 0 à 100 ml/min sur de l'azote. Enfin, les gaz de prétraitement sont contrôlés par un régulateur de débit (Brooks[®] 5850TR étalonné de 50 à 500 ml/min sur de l'azote). Plusieurs gaz peuvent être mélangés à partir des gaz réactifs contenu dans les différentes voies en ouvrant de manière adéquat les vannes 3 et 4 voies situées avant la première entrée dans le spectromètre de masse. Dans le réacteur en L, le gaz de prétraitement va dans le sens opposé au flux de gaz de prétraitement.

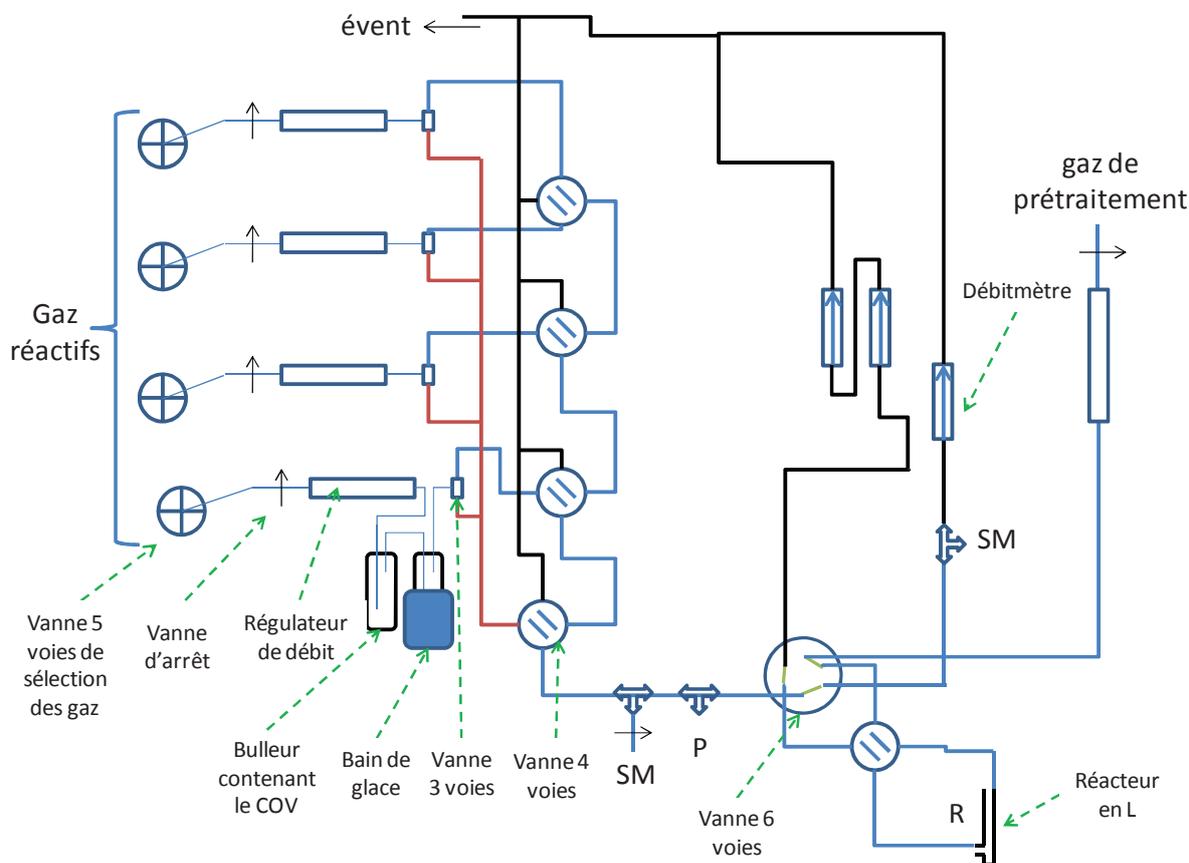


Figure 24 : Schéma du réacteur COV

Le réacteur en L est constitué d'un tube en Pyrex[®] au fond duquel une rondelle en alumine a été placée (Figure 25). Dans cette rondelle va venir se placer un tube en Pyrex[®] creux de 8 cm de long et de 0,8 cm de diamètre externe qui servira de support à l'échantillon. Cet échantillon est un tube d'acier inoxydable de 5 cm de long et de 0,64 cm de diamètre recouvert ou non de catalyseur. A l'intérieur de ces deux tubes est introduite une baguette en mullite de 20 cm contenant deux trous séparés dans lesquels vont être insérés des fils de thermocouples (Goodfellow[®]) T1 et T2, reconstituant un thermocouple de type K, de 125 μm

de diamètre qui vont être soudés à la partie inférieure de l'échantillon ce qui permet de connaître la température de l'échantillon et de la réguler lors du chauffage. L'espace entre le tube de mullite et le té est étanchéifié par de la piscéine ou par un septum (SGE[®] Shimadzu septa 041895).

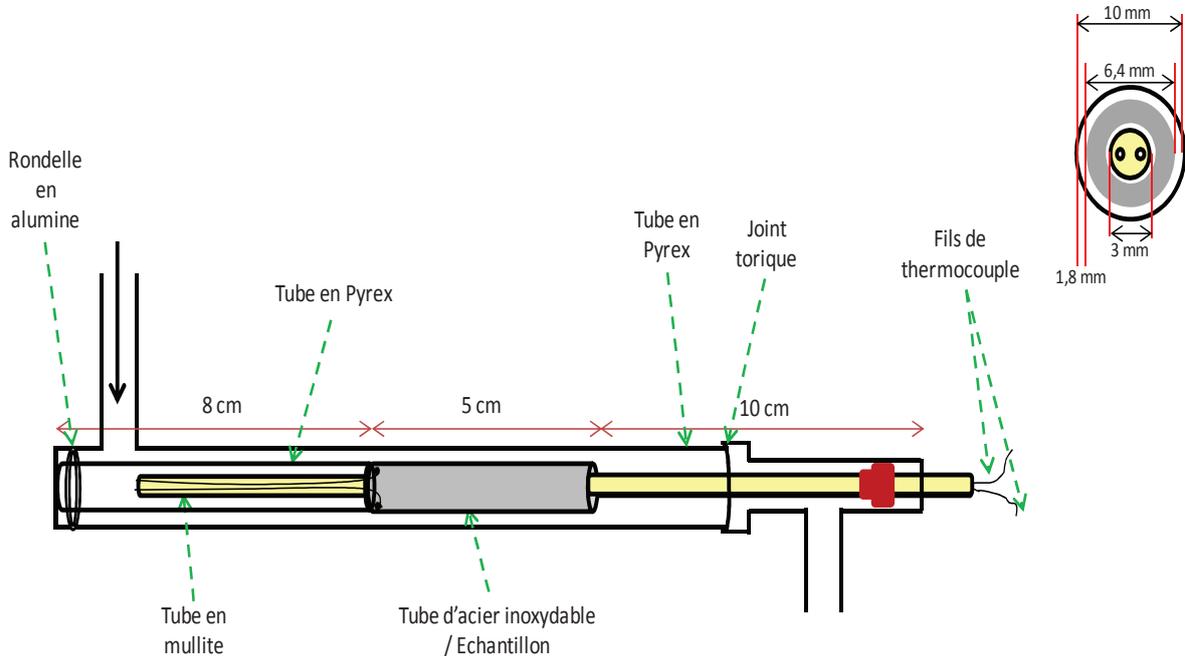


Figure 25 : Schéma du réacteur en L

3.2. Temps de séjour du gaz au sein du réacteur [50-53]

Il est important de caractériser les écoulements dans les réacteurs chimiques. Un réacteur réel aura un comportement qui s'écarte plus ou moins d'un modèle idéal et il serait intéressant de pouvoir chiffrer cet écart. Dans ce contexte, la détermination de la distribution des temps de séjour présente un intérêt tout particulier.

Lors de l'écoulement d'un fluide à travers un récipient de volume V , les diverses molécules du fluide séjournent à l'intérieur du volume V pendant des temps t_s qui dépendent directement du type d'écoulement réalisé. Ces temps de séjour t_s peuvent s'écarter notablement du temps de séjour moyen $\theta = V/Q$ (avec Q le débit de fluide). Les performances du système en tant que réacteur seront souvent liées à cette distribution des temps de séjour.

Pour déterminer la distribution des temps de séjour, il faut utiliser un traceur permettant de différencier le gaz injecté du flux total. Il faut donc utiliser une substance miscible au fluide et ne modifiant pas ses caractéristiques hydrodynamiques, mais détectable par une propriété physique particulière (la masse dans notre cas) et ne s'adsorbant pas sur les divers éléments du réacteur et du montage. Notre choix s'est porté sur l'hélium qui remplit toutes ces conditions.

La méthode expérimentale consiste alors à appliquer à injecter de faibles quantités (pulses) du traceur à l'entrée du système, sans perturber l'écoulement et à observer la réponse à la sortie du système. Les pulses peuvent être théoriquement de forme quelconque ; cependant, pour que la réponse soit exploitable rigoureusement d'un point de vue

mathématique, il faut idéalement des signaux de forme de distribution de Dirac ou sinon des signaux de formes de type échelon ou impulsion.

Le réacteur étudié est un réacteur de type annulaire d'un volume total de 17 cm^3 , présenté sur la figure 26. Le traceur hélium a été injecté à l'entrée du système à l'aide d'une seringue (1 ml) à travers un septum. Une quantité donnée de traceur (n moles) est injectée durant un temps très court, pour obtenir une injection de type Dirac. La concentration d'hélium dans le flux gazeux est analysée en continu en sortie de réacteur par un spectromètre de masse.

Flux de gaz réactifs

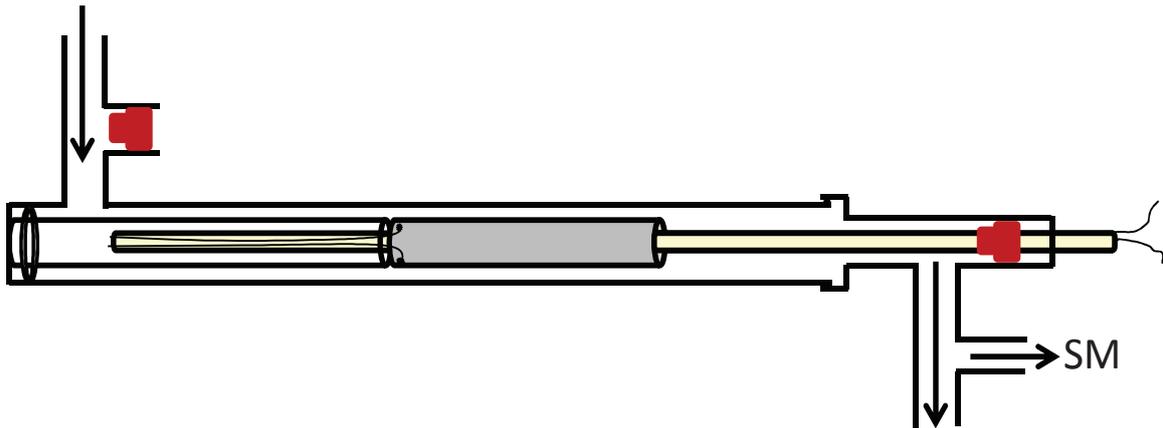


Figure 26 : Schéma du montage lors de la détermination des temps de séjour du réacteur en L

Pour un temps t compté à partir du moment de l'injection, la quantité de traceur qui est sortie du réacteur depuis l'injection est celle qui a un temps de séjour inférieur à t [53] :

$$\int_0^t Q * C * dt = n * \int_0^t E(t_s) * dt_s \quad (1)$$

L'expression de la fonction de distribution des temps de séjour devient :

$$E(t_s) = \frac{c(t_s)}{\int_0^\infty c(t_s) * dt_s} \quad (2)$$

Il existe deux principaux réacteurs idéaux : le réacteur parfaitement agité et le réacteur piston. Pour un système quelconque, il existe des fonctions de distributions de formes variées. La connaissance de ces fonctions de distribution pour un système donné sera très importante, car par comparaison avec les courbes correspondant aux systèmes idéaux, il est possible de voir de quel type d'écoulement le système se rapproche le plus. Si les différences sont minimales, il est possible d'assimiler le système considéré à un modèle idéal. Dans le cas où les différences sont importantes, les modèles idéaux peuvent être compliqués de manière à rendre compte du comportement réel du système.

Un modèle simple, permettant de réaliser la transition entre un réacteur parfaitement agité et un réacteur piston consiste à créer une cascade de réacteurs parfaitement agités. Il est donc possible de tenter de représenter l'écoulement d'un fluide dans un réacteur réel en assimilant celui-ci à une cascade de J réacteurs agités en série dont la somme des volumes des J réacteurs est égale à V (Figure 27).

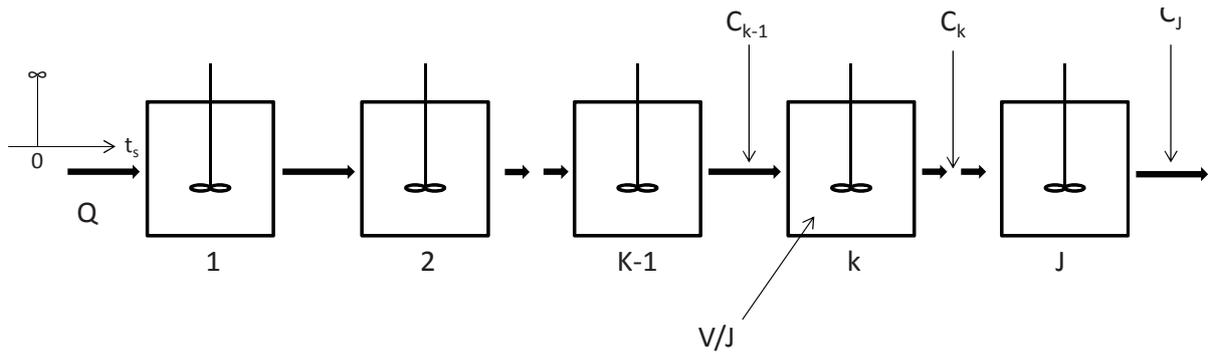


Figure 27 : Modèle de réacteurs parfaitement agités en série.

L'expression de la distribution des temps de séjour associée à ce modèle est :

$$E(t_s) = \left(\frac{J}{\theta}\right)^J * \frac{t_s^{J-1}}{(J-1)!} * \exp\left(-J * \frac{t_s}{\theta}\right) \quad (3)$$

La figure 28 présente la distribution expérimentale des temps de séjour de l'hélium pour un débit total de 20 ml/min ($T_{\text{échantillon}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$). L'ajustement du modèle théorique avec la courbe expérimentale est obtenu avec un nombre de CSTR (pour Continuous Stirred-Tank Reactor) égal à 12. Pour ce débit, le modèle de CSTR en cascade est tout à fait justifié car la courbe de distribution des temps de séjour indique clairement que l'écoulement se fait entre le réacteur piston et la cuve parfaitement agitée.

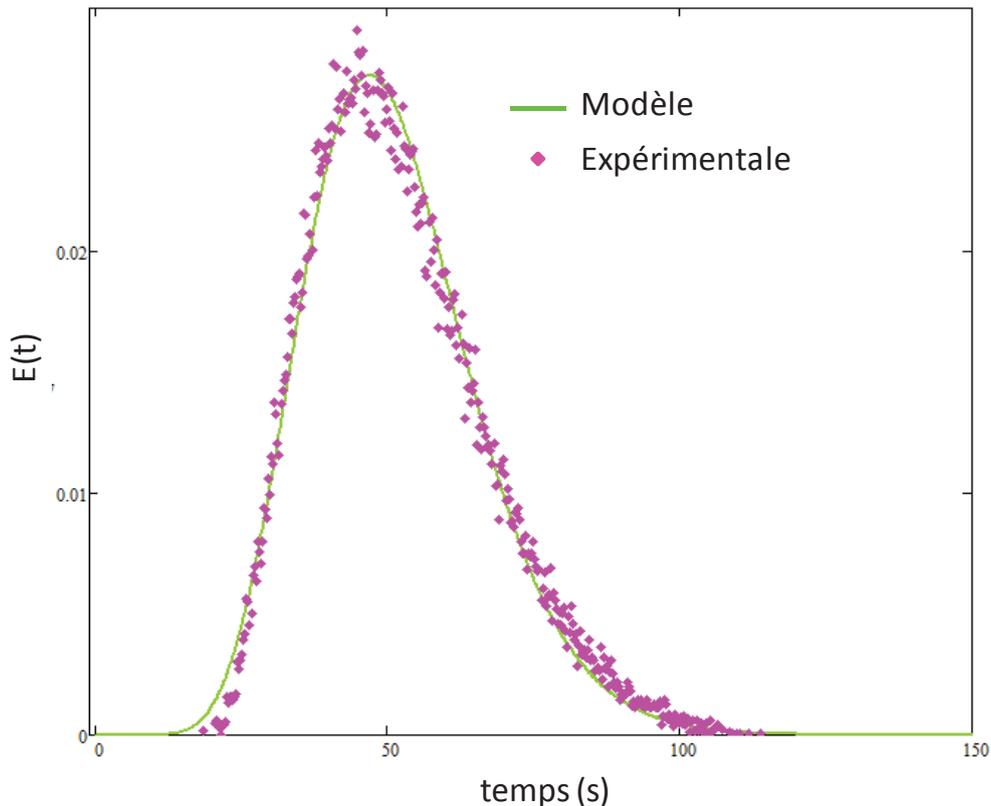


Figure 28 : Distribution des temps de séjour $E(t)$, dans le réacteur en L (débit = 20 ml/min, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

La figure 29 présente la distribution expérimentale des temps de séjour de l'hélium pour un débit total de 200 ml/min ($T_{\text{échantillon}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$). L'ajustement du modèle théorique avec la courbe expérimentale est obtenu avec un nombre de CSTR égal à 40. L'utilisation d'un

nombre de CSTR aussi important pour se rapprocher de la courbe expérimentale indique que pour ce débit (200 ml/min), le système se rapproche du comportement d'un réacteur piston idéal.

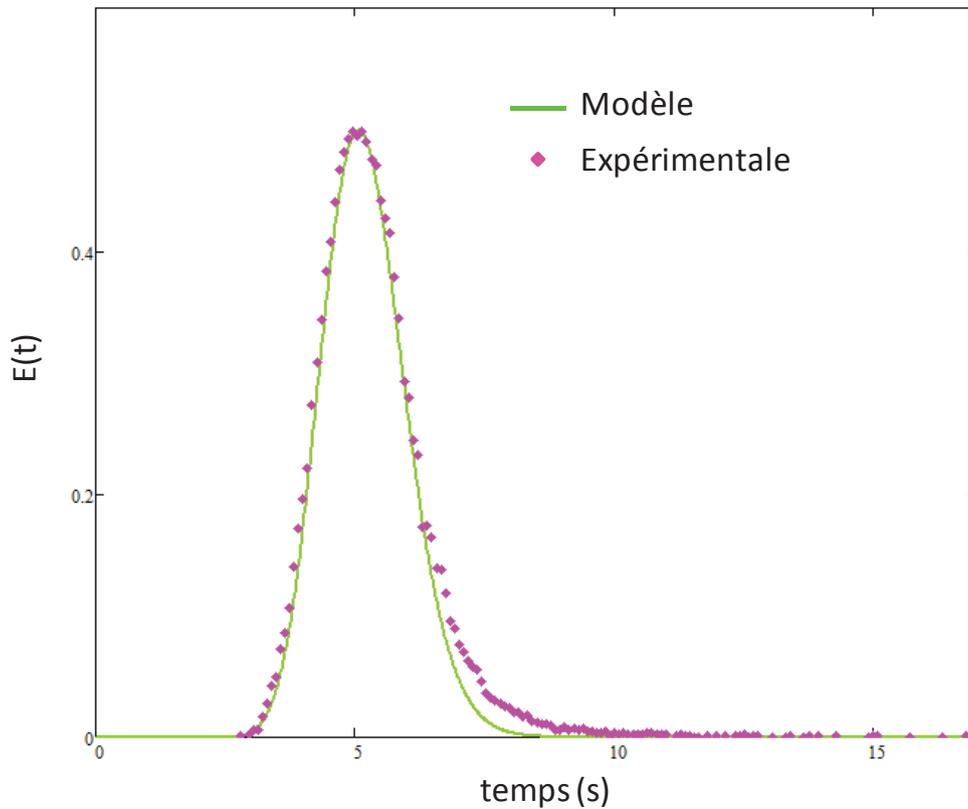


Figure 29 : Distribution des temps de séjour $E(t)$, dans le réacteur en L (débit = 200 ml/min, $T = T_a$).

L'écart observé sur la figure 29 entre la courbe expérimentale et le modèle est dû à une traîne de l'hélium dans le système d'injection. Cela fait qu'une partie de l'hélium apparaît dans le système plus tardivement.

La figure 30 présente la distribution expérimentale des temps de séjour de l'hélium pour un débit total de 20 ml/min ($T_{\text{échantillon}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$). L'ajustement du modèle théorique avec la courbe expérimentale est obtenu avec un nombre de CSTR égal à 16. Par comparaison avec la distribution des temps de séjour obtenue avec le même débit mais à température ambiante, le nombre de réacteurs CSTR dans le modèle doit être augmenté. Cette observation montre que l'augmentation de la température au niveau de l'échantillon de modifie pas complètement le mode d'écoulement dans le système, mais doit perturber l'écoulement dans la région de l'échantillon.

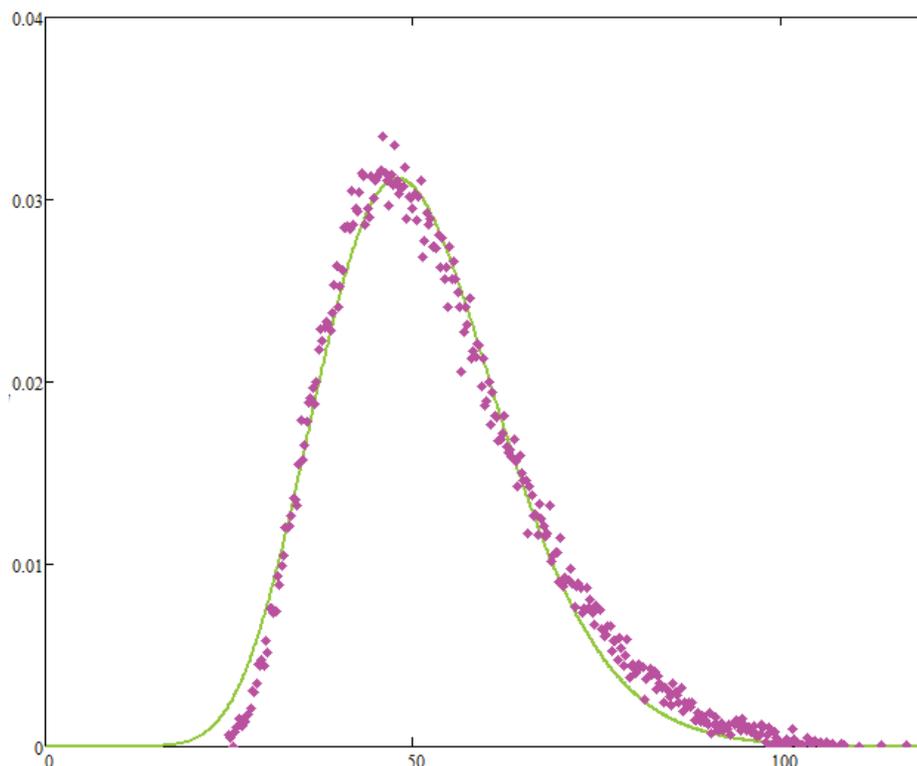


Figure 30 : Distribution des temps de séjour $E(t_s)$ dans le réacteur en L (débit = 20 ml/min, $T = 400$ °C).

Afin d'être le plus juste possible, la même étude est faite sur la partie du système où la réaction se produit, c'est-à-dire la gaine comprise entre l'extérieur du tube supportant le catalyseur et l'intérieur du tube de verre. Ainsi, le réacteur étudié est un réacteur de type annulaire dont le volume de la gaine réactive est de $2,3 \text{ cm}^3$ (Figure 31). Le traceur hélium a été, comme précédemment, injecté à l'entrée du système à l'aide d'une seringue (1 ml) à travers un septum. Une quantité donnée de traceur (n moles) est injectée durant un temps très court, pour obtenir une injection de type Dirac. La concentration d'hélium dans le flux gazeux est analysée en continue en sortie de réacteur par un spectromètre de masse.

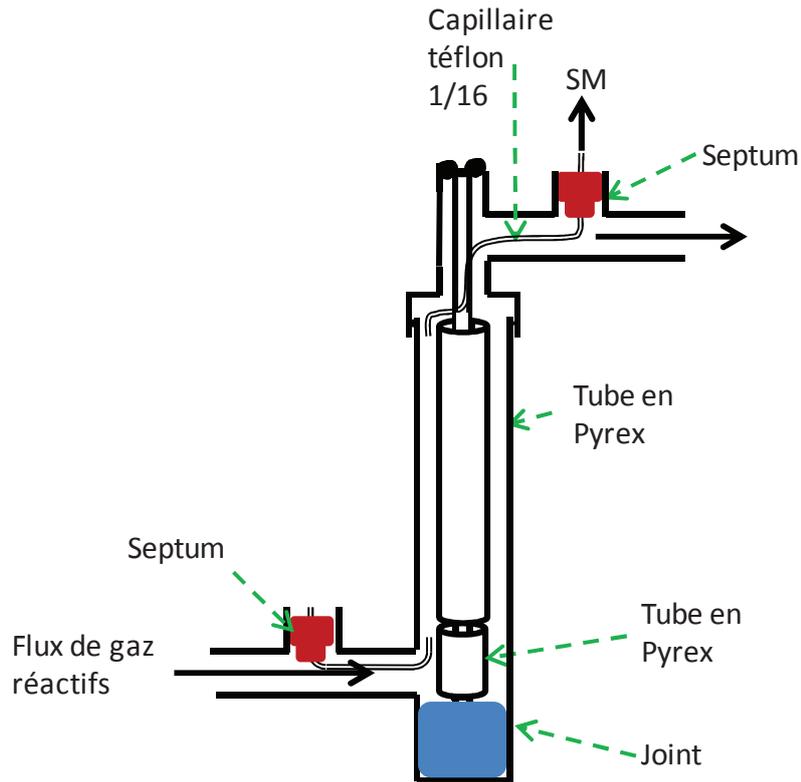


Figure 31 : Schéma du montage lors de la détermination des temps de séjour de la partie échantillon

La figure suivante 32 présente la distribution expérimentale des temps de séjour de l'hélium pour un débit total de 20 ml/min ($T_{\text{échantillon}} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Pour ce débit, le modèle de CSTR en cascade est tout à fait justifié car la courbe de distribution des temps de séjour indique clairement que l'écoulement se fait entre le réacteur piston et la cuve parfaitement agitée. Il apparaît que la distribution des temps de séjour dans le réacteur annulaire est proche de la théorie pour un nombre de CSTR de 3.

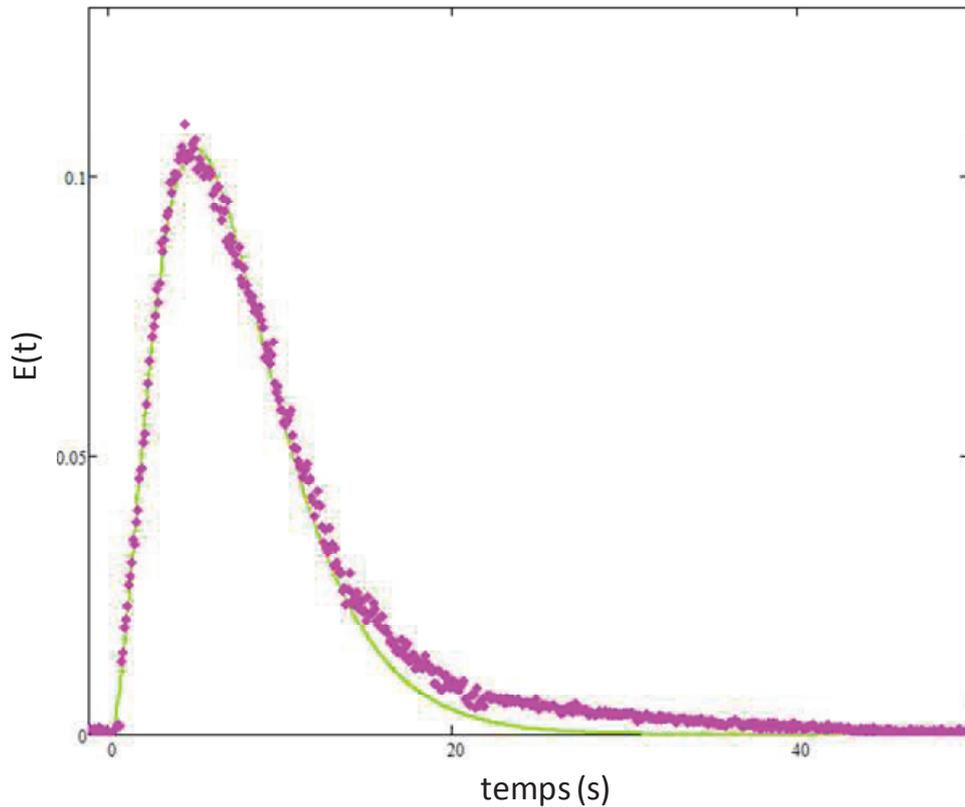


Figure 32 : Distribution des temps de séjour $E(t)$ dans la partie échantillon du réacteur en L pour un débit de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ à température ambiante.

L'analyse des courbes de distribution de temps de séjour a permis de mettre en évidence que pour les faibles débits ($< 50 \text{ ml}/\text{min}$) l'écoulement se fait entre un réacteur parfaitement agité et un réacteur piston. Pour des débits élevés ($> 100 \text{ ml}/\text{min}$), l'écoulement du fluide se rapproche du comportement d'un réacteur piston. Concernant la gaine réactive, le nombre de CSTR à la température ambiante pour un débit de $100 \text{ ml}/\text{min}$ est de 3.

3.3. Contrôle et performances du système de chauffage par induction

Avant de commencer les diverses expériences que nous pourrons faire sur le réacteur COV, il convient de vérifier la qualité du chauffage obtenu. Ainsi, nous avons réalisé diverses expériences à partir de l'inducteur placé sur le montage COV.

3.3.1 Régulation interne

Pour commencer, le comportement de l'échantillon lors de la régulation de la température par l'intérieur de l'échantillon (tube d'acier inoxydable creux $1/4''$) est étudié. La température est régulée par le thermocouple placé dans le tube d'acier inoxydable et la température de la surface du tube est mesurée à l'aide d'un thermocouple soudé à l'extérieur du tube en son milieu (Figure 33). Pour les expériences qui suivent, il est important de noter que le thermocouple placé au sein du tube, le thermocouple interne, plus épais ($1,5 \text{ mm}$), est sensible à l'induction et peut être chauffé par ce moyen jusqu'à une certaine température (environ $125 \text{ }^\circ\text{C}$).

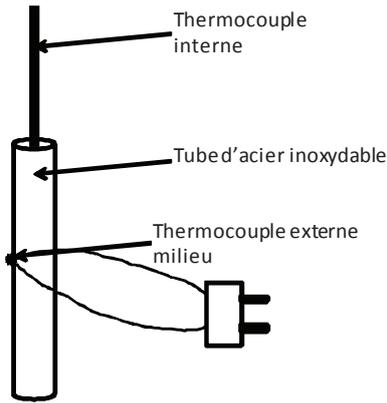


Figure 33 : Représentation de l'échantillon et des thermocouples

Les mesures sont faites à partir de l'échantillon placé dans un tube en Pyrex[®] de diamètre interne de 1 cm à l'air libre aux vitesses de chauffe suivantes : 50, 100 et 200 °C/min.

La figure 34 illustre bien le phénomène d'effet de peau attendu avec le chauffage par induction électromagnétique. L'extérieur chauffe davantage (+10 °C à 50 °C/min et +40 °C à 200 °C/min) que l'intérieur, en effet les lignes de champs sont portées vers l'extérieur du tube et chauffe l'intérieur par conduction, comme cela a pu être vu dans la partie 1.2.4.

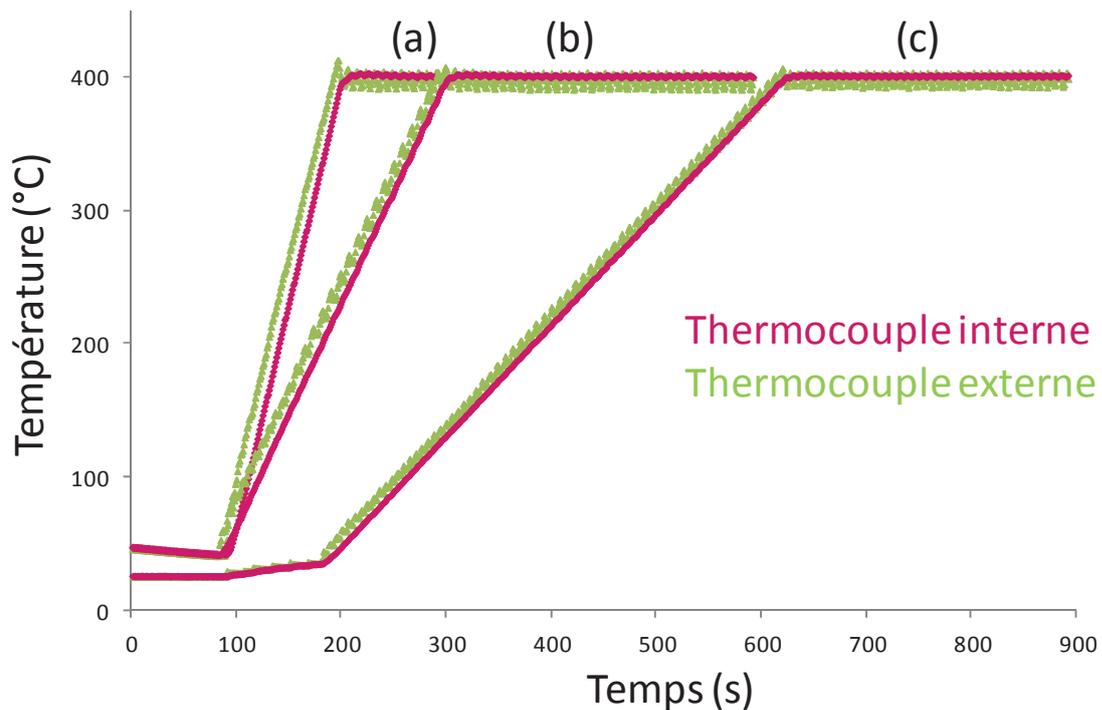


Figure 34 : Température à la surface de l'échantillon (en vert) quand la régulation est faite par l'intérieur (en rose) sous air ambiant pour des vitesses de chauffe de 200, 100 et 50 °C.min⁻¹ pour respectivement (a), (b) et (c).

Sur l'échantillon représenté par la figure 33, ce mode de régulation induit :

- Une température à l'extérieur plus élevée pendant la montée en température.
- Un écart de la température extérieure sur la consigne en début de palier.
- A l'équilibre thermique, la température extérieure est inférieure à la consigne.

Cette expérience illustre le fait que pour avoir un système le plus précis possible et avoir un meilleur contrôle de la température du catalyseur déposé, la régulation devra être faite par l'extérieur du tube.

Une fois la température de 400 °C atteinte, il est visible sur la figure 35 que la température mesurée par le thermocouple extérieur est très sensible à l'action de la régulation (oscillations).

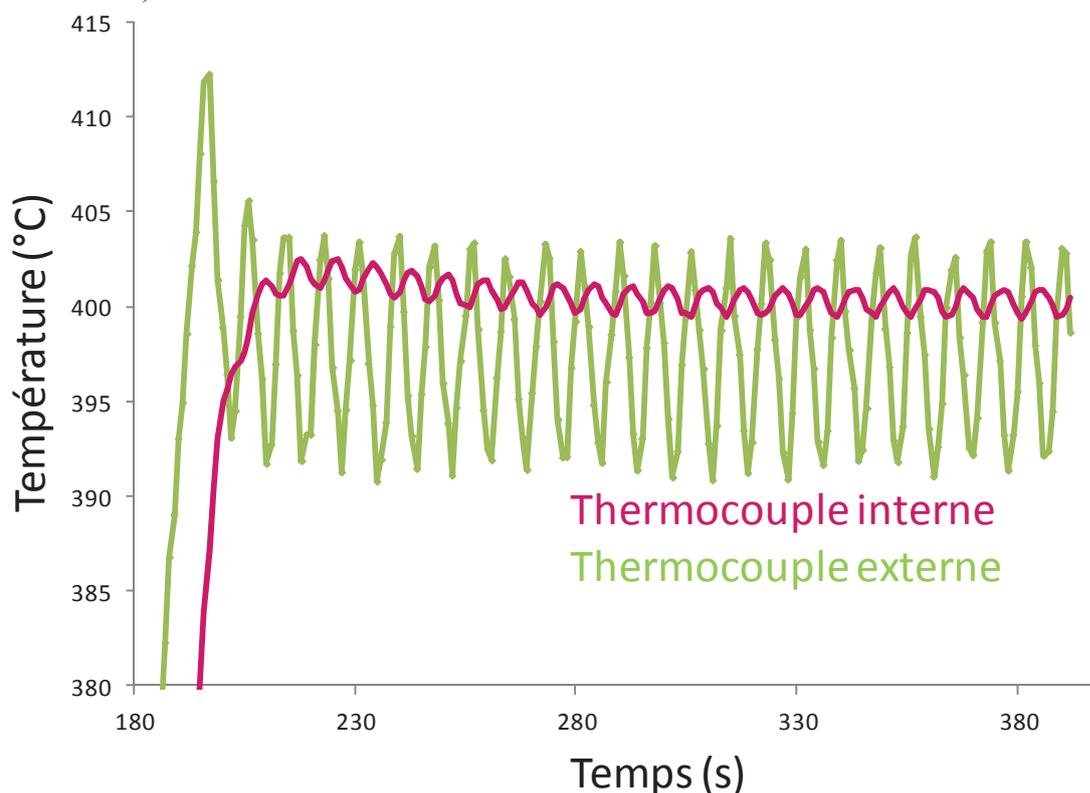


Figure 35 : Evolution de la température quand la régulation est faite par le thermocouple placé à l'intérieur de l'échantillon (rose) au voisinage de 400 °C pour une montée en température de 200 °C/min sous air ambiant.

La figure 36 présente la même expérience faite sous azote à 100 et 200 ml/min. Contrairement à ce que nous pensions du fait du renouvellement continu de gaz plus froid léchant l'extérieur du tube d'acier par rapport à l'expérience précédente, une amplification de l'oscillation et de l'écart entre les thermocouples interne et externe n'est pas observé. L'échantillon paraît donc assez peu sensible au débit dans la gamme de débit comprise entre 0 et 200 ml/min.

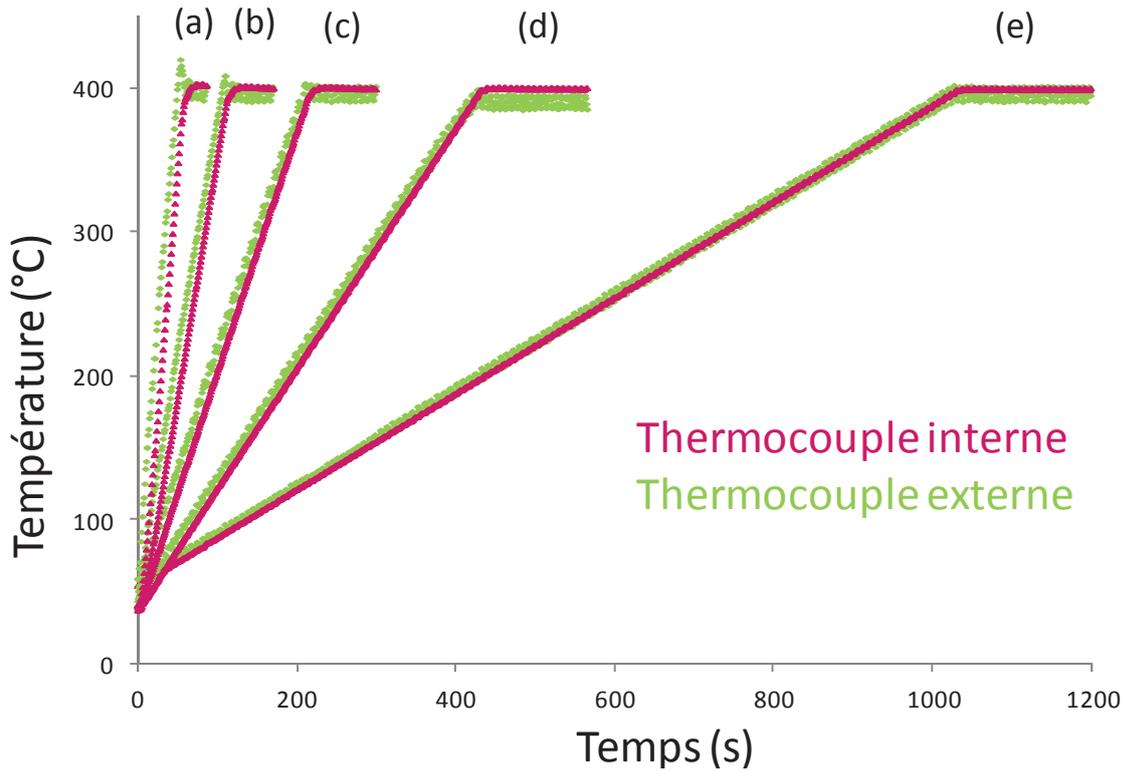


Figure 36 : Température à la surface de l'échantillon (en vert) quand la régulation est faite par l'intérieur (en rose) sous flux de N_2 (100 pour (e) et 200 $ml.min^{-1}$ pour (a-d)). Les vitesses de montée en température sont respectivement pour (a), (b), (c), (d) et (e) de 400, 200, 100, 50 et 20 $^{\circ}C.min^{-1}$.

Les mêmes tendances sont observées aussi bien à l'air ambiant statique que sous flux de N_2 .

Pour étudier l'influence du débit, nous allons nous stabiliser à une température de 400 $^{\circ}C$ et faire varier le débit de N_2 entre 0 et 200 ml/min . La figure 37 présente cette expérience.

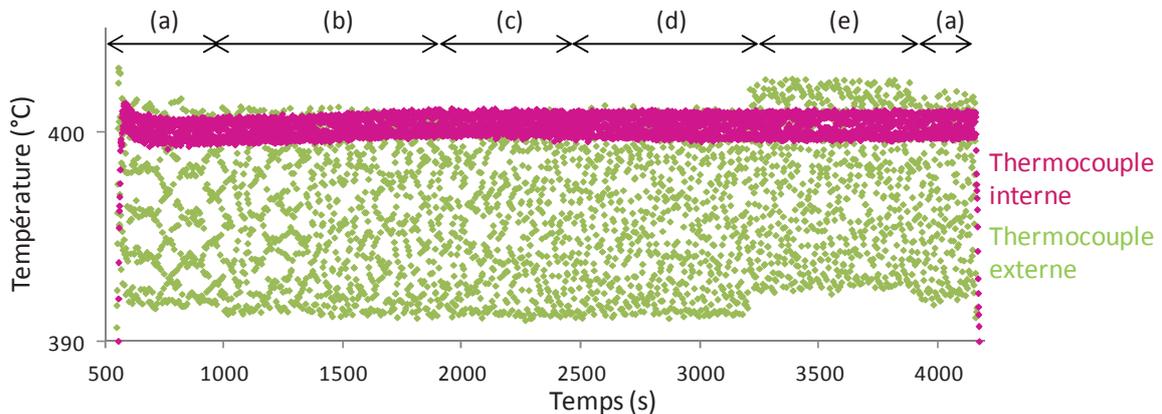


Figure 37 : Evolution de la température quand la régulation est faite par l'intérieur (en rose) à une consigne de 400 $^{\circ}C$ et quand le débit de N_2 est respectivement pour (a), (b), (c), (d) et (e) de 0, 20, 50, 100 et 200 $ml.min^{-1}$.

Le débit d'azote a une influence très limitée sur la température de surface de l'acier inoxydable. En effet, quand le débit d'azote augmente, une différence de température est remarquée seulement durant la transition 100 ml/min à 200 ml/min .

Il sera maintenant intéressant de réaliser la même étude en faisant la régulation du chauffage par induction électromagnétique par le thermocouple externe.

3.3.2. Régulation externe par un thermocouple

Le même échantillon que celui décrit sur la figure 33 est utilisé pour les expériences suivantes. La température est réglée à partir de la mesure faite par le thermocouple placé à l'extérieur du tube et nous enregistrons de manière simultanée la température de l'intérieur du tube à l'aide du thermocouple interne.

Les mesures sont faites aux vitesses de chauffe suivantes : 20, 50, 100, 200 et 400 °C/min et sous débit d'azote (sauf pour le chauffage à 20 °C/min). La figure 38 présente cette expérience.

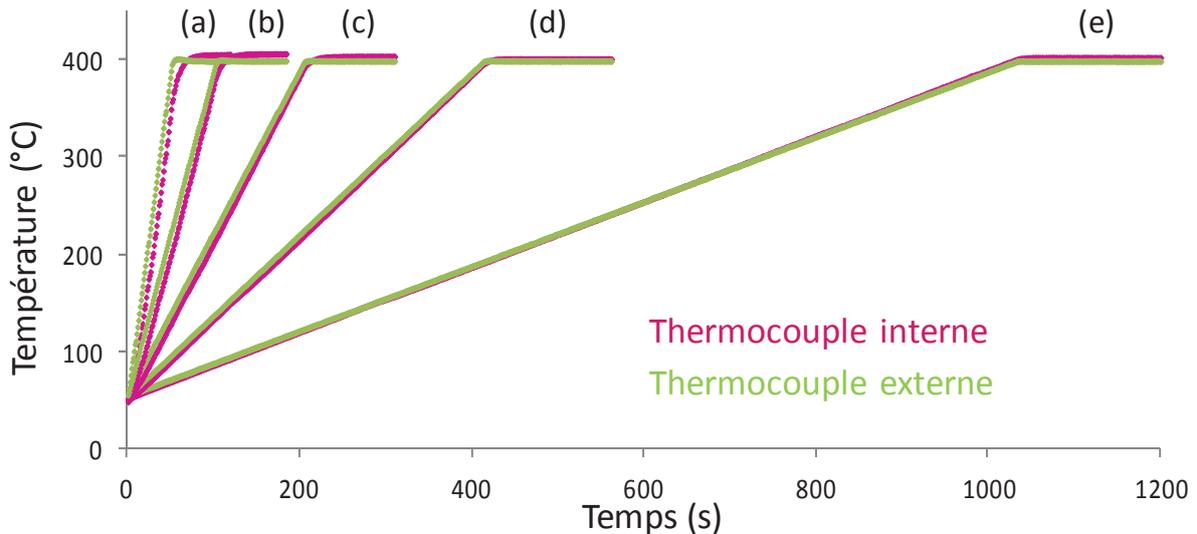


Figure 38 : Evolution de la température quand la régulation est faite par le thermocouple à la surface de l'échantillon (en vert) avec respectivement 400, 200, 100, 50 et 20 °C.min⁻¹ pour (a), (b), (c), (d) et (e).

Les mêmes tendances que lors des essais de régulation interne sont retrouvées, à savoir que lors de la montée, l'extérieur du tube est à une température plus élevée que l'intérieur. Cependant, à une certaine température la chaleur à l'intérieur s'évacue moins bien qu'à l'extérieur et le thermocouple interne affiche donc une température supérieure à celle affichée par le thermocouple externe. Cette inversion se fait au palier à 400 °C dans tout les cas sauf pour la vitesse de chauffe la plus faible. A la vitesse de chauffe de 20 °C/min la température à laquelle cette transition s'observe est comprise entre 290 et 300 °C. Nous attribuons cela à l'échauffement massique au sein du matériau et à la concentration de chaleur au sein de matériau.

Nous pouvons voir également que l'écart par rapport à la consigne est très faible pour le thermocouple externe. En effet, pour une vitesse de chauffe de 400 °C/min, l'écart au niveau du plateau à 400 °C est de 3 °C et de 1 °C pour une vitesse de 200 °C/min. De plus, ces écarts sont limités dans le temps car la température de 400 °C est atteinte quelques secondes après.

Dans le cas de la régulation externe, les grandes oscillations de température mesurées par le thermocouple externe observées quand la régulation se faisait par le thermocouple interne ne sont pas retrouvées (Figure 39). En effet, la régulation utilisant les données mesurées par le thermocouple externe, qui est composé de fils très fins et donc avec peu d'inertie, permet une régulation plus réactive et permet également de mieux tirer parti des performances du système de chauffage par induction électromagnétique.

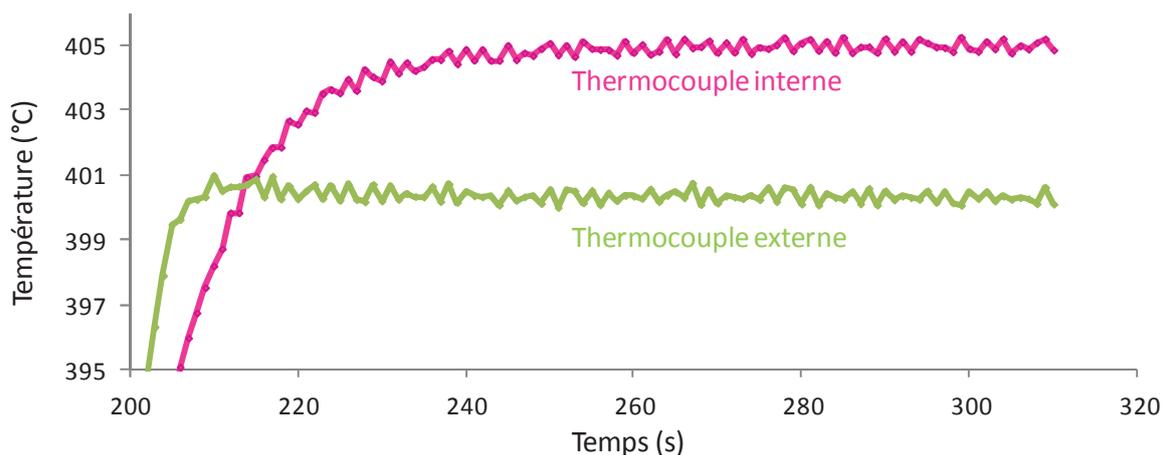


Figure 39 : Evolution de la température quand la régulation est faite à partir du thermocouple à la surface de l'échantillon (en vert) au voisinage de 400 °C pour une montée en température de 100 °C/min sous 100 ml.min⁻¹ de N₂

Nous avons finalement comparé le changement de paramètres (paramètres du PID : bande passante, action proportionnelle, action dérivée), pour une même expérience sous 100 ml/min de N₂ pour une vitesse de chauffe de 400 °C/min ; ainsi le paramètre intitulé « jeu 1 » désigne l'ensemble des paramètres optimisés pour la régulation par le thermocouple interne et « paramètre 2 » est l'équivalent lorsque la régulation est faite par le thermocouple externe.

Le tableau 6 présente les différentes données des deux paramètres de régulation.

Tableau 6 : données des paramètres de régulation

	« jeu 1 »	« paramètre 2 »
Bande proportionnelle	40,10	19,12
Temps d'intégrale (s)	29	9,20
Temps de dérivée (s)	5	1,53
Temps de rupture de boucle (s)	100	18,40

La figure 40 présente la comparaison entre les deux différents jeux de paramètre (« jeu 1 » et « paramètre 2 »).

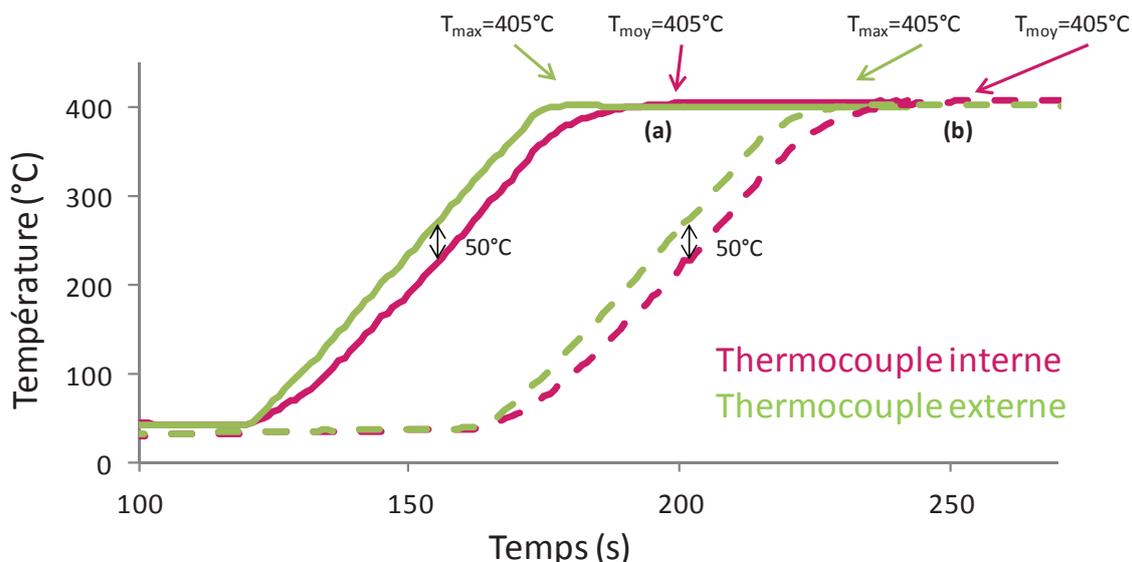


Figure 40 : Evolution de la température quand la régulation est faite à partir du thermocouple à la surface de l'échantillon (en vert) pour deux jeux de paramètres de régulation : « paramètre 2 » (a) et « jeu 1 » (b). Vitesse de montée en température de $200\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. T_{moy} correspond à la moyenne de températures sur un échantillon de 200 valeurs qui suivent le premier point à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nous constatons tout d'abord qu'il y a peu de différences entre ces deux expériences. De plus, les écarts sur consigne sont très faibles. Le domaine de précision sur les thermocouples étant de $\pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, il est difficile de comparer les deux jeux de paramètres. Cependant, le « paramètre 2 » étant programmée pour la régulation externe, nous utiliserons ce paramètre de régulation avec les thermocouples placés à l'extérieur du support.

En conclusion de cette étude portant sur la régulation interne et externe, il apparaît que la régulation à partir de la température externe en utilisant un thermocouple capillaire est plus adaptée pour contrôler le chauffage par induction électromagnétique. Il a également été vu que l'influence du débit sur la température de l'échantillon, débit d'azote allant même jusqu'à $200\text{ ml}/\text{min}$, est assez faible, ce que nous pouvons attribuer à la rapidité d'action autorisée par le mode de chauffage choisi.

3.3.3. Gradient de température longitudinal

Il est intéressant d'étudier le chauffage de l'échantillon à différents endroits pour savoir si les pas des spires sont bien adaptés à la géométrie d'échantillon. Pour faire cela, nous utilisons l'échantillon représenté par la figure 41.

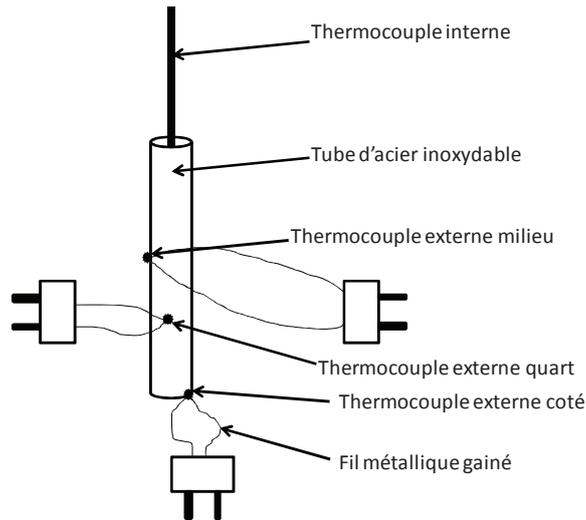


Figure 41 : Représentation de l'échantillon et des thermocouples

Ce montage permet l'étude du comportement thermique du tube lors du chauffage puisque nous allons pouvoir observer si le chauffage se fait de façon uniforme à différents points. Ces différents points sont stratégiquement placés puisque le thermocouple externe milieu correspond au milieu des spires d'induction électromagnétiques, le thermocouple externe quart correspond à l'endroit où les spires sont les plus espacées et le thermocouple externe coté correspond à la dernière spire du système de chauffage.

Pour commencer l'étude, nous allons observer le comportement des différents thermocouples lorsque la régulation se fait par le thermocouple externe milieu aux différentes vitesses de chauffe (20, 50, 100, 200 et 400 °C/min) et sous flux d'azote (100 ml/min).

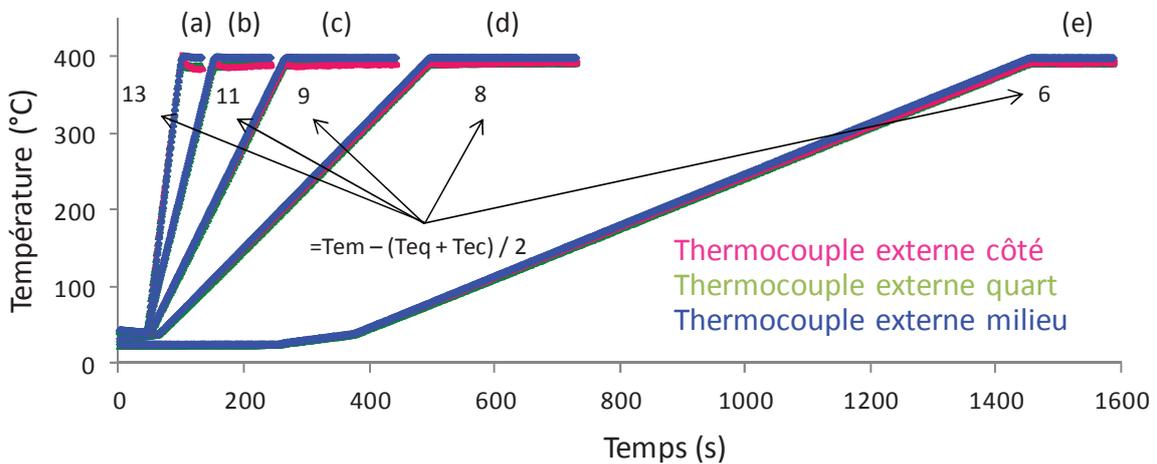


Figure 42 : Montée en température avec régulation par le thermocouple externe milieu pour des vitesses de montées en température respectivement de 400, 200, 100, 50 et 20 °C.min⁻¹ pour (a), (b), (c), (d) et (e) sous 100 ml.min⁻¹ de N₂.

L'écart entre la température mesurée après le plateau à 400 °C par le thermocouple externe milieu (T_{em}) sur lequel se fait la régulation et les autres thermocouples externes (coté (T_{ec}) et quart (T_{eq})) est plus élevé lorsque la vitesse de chauffe augmente. Ainsi, il est de 6 °C environ lors d'une montée en température à 20 °C/min et d'environ 13 °C lorsque la vitesse de chauffe est de 400 °C/min. Cependant, nous pouvons constater sur la figure 43 que cet écart tend à diminuer en fonction du temps sachant que 100 prises de température

correspondent exactement à 100 s (fréquence d'acquisition programmée 1 Hz) et que durant ce temps là, la différence de température diminue d'environ 1 °C.

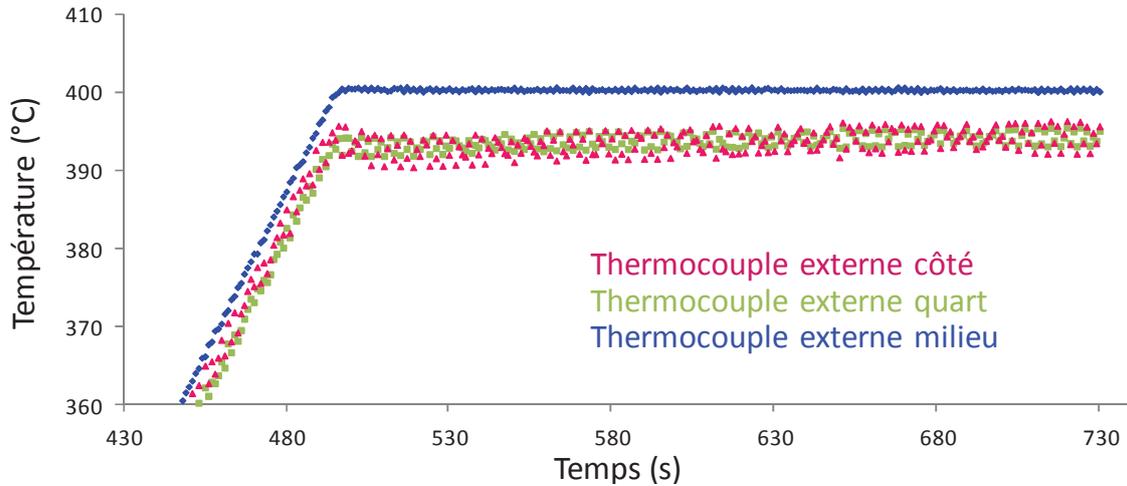


Figure 43 : Evolution de la température pour une régulation par le thermocouple externe milieu à une vitesse de chauffe de 50 °C/min

L'étude du comportement des thermocouples en fonction de l'emplacement sur le tube du thermocouple à partir duquel se fait la régulation va être présentée. Pour les figures suivantes, la comparaison n'est pas faite en fonction du temps car elles compilent des expériences différentes mais en fonction de leurs pentes ou palier de température par exemple. La figure 44 présente le comportement du thermocouple milieu lorsque la régulation se fait par les thermocouples externes pour des vitesses de chauffe de 20 et 400 °C.min⁻¹.

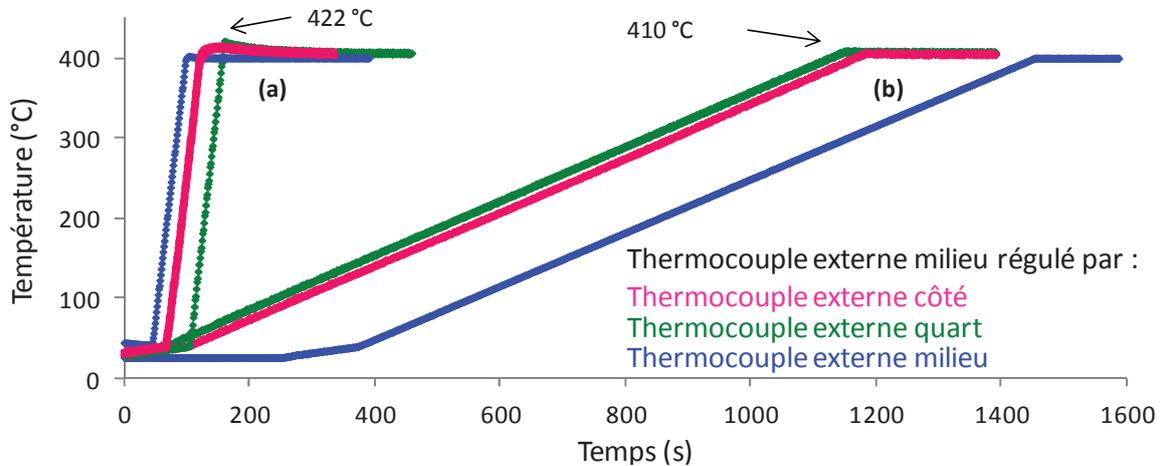


Figure 44 : Montée en température du thermocouple externe milieu pour des vitesses de chauffe de 400 et de 20 °C/min respectivement pour (a) et (b) sous 100 ml.min⁻¹ de N₂.

Nous pouvons voir que quel que soit l'endroit par lequel la régulation externe va se faire, le thermocouple externe du milieu affiche une température supérieure à la consigne (sauf bien sûr lorsque la régulation se fait à travers lui, dans ce cas, elle suit la consigne). Le fait que la chaleur s'évacue moins bien vers l'extérieur du tube à cet endroit et/ou que les courants de Foucault y aient une intensité plus importante pourrait expliquer ce phénomène. Il est à noter que lorsque la régulation se fait par le thermocouple externe quart, le thermocouple externe du milieu indique une température jusqu'à 422 °C environ (pour une vitesse de chauffe de 400 °C/min). De même, lorsque la régulation se fait par le thermocouple externe coté, la température indiquée par le thermocouple externe milieu met un certain temps à se rapprocher

de la température de consigne. Lors du chauffage à 20 °C/min, la température dépasse à nouveau la consigne et est d'environ 410 °C.

La figure 45 présente le comportement du thermocouple quart lorsque la régulation se fait par les thermocouples externes pour des vitesses de chauffe de 20 et 400 °C.min⁻¹.

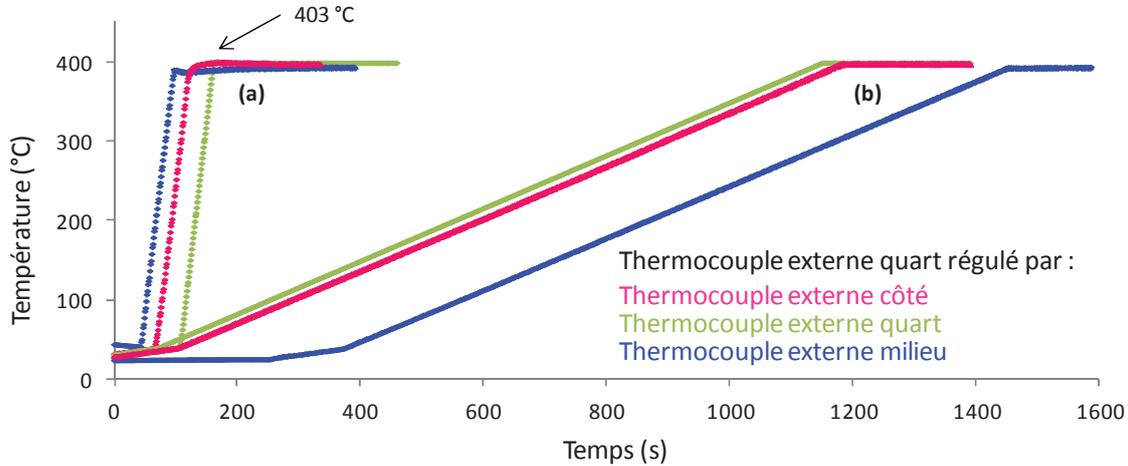


Figure 45 : Montée en température du thermocouple externe quart pour des vitesses de chauffe de 400 et de 20 °C/min respectivement pour (a) et (b) sous 100 ml.min⁻¹ de N₂.

Nous pouvons tout d'abord constater que lorsque la régulation est faite par le thermocouple externe milieu, la température indiquée par le thermocouple externe quart est inférieure à la consigne. Nous pouvons également voir que dans le cas où la régulation se fait par le thermocouple externe coté, la consigne est bien suivie par les autres thermocouples et la température au début du plateau de 400 °C la dépasse peu (403 °C à 400 °C/min et moins de 401 °C à 20 °C/min).

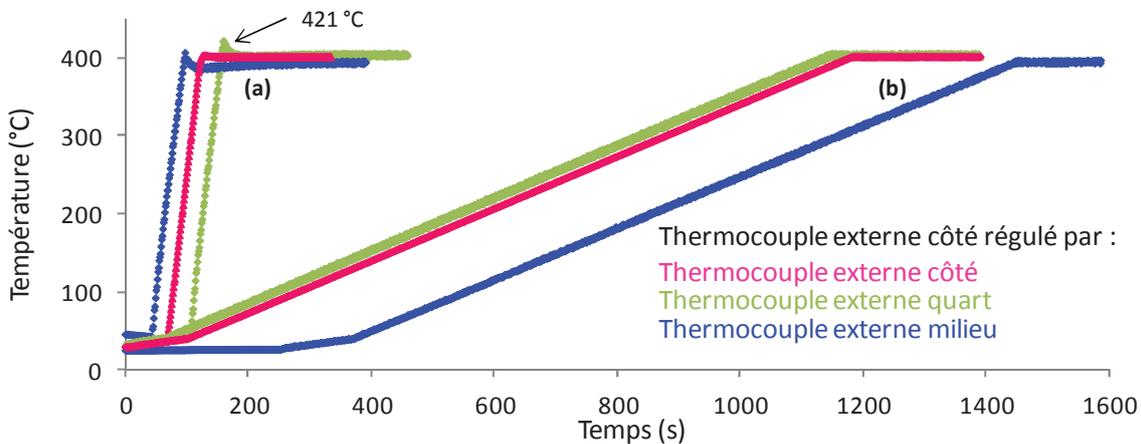


Figure 46 : Montée en température du thermocouple externe côté pour des vitesses de chauffe de 400 et de 20 °C/min respectivement pour (a) et (b) sous 100 ml.min⁻¹ de N₂.

Pour ce qui est de l'étude du thermocouple externe côté (Figure 46), nous pouvons constater que lorsque la régulation se fait par le thermocouple externe du milieu à 400 °C/min, sa valeur est inférieure à la consigne tandis que lorsque la régulation se fait par le thermocouple quart, elle est supérieure à la consigne (le thermocouple indique 421 °C pour une vitesse de chauffe de 400 °C.min⁻¹) et se rapproche très rapidement de la consigne. En revanche, lorsque la vitesse de chauffe est de 20 °C/min, la température ne dévie pas de la consigne de plus de 1 °C.

Cette étude nous permet de constater que le fait de travailler à une vitesse de chauffe peu élevée (20 °C/min) permet d'avoir peu d'écart entre la consigne et les autres thermocouples externes. De plus à une telle vitesse, le dépassement de la consigne est moins élevé et pratiquement négligeable. Dans ces conditions, du fait de son aspect pratique lors de la mise en place, la température sera, pour nos expériences, réglée par le thermocouple côté, ce qui assure une très bonne précision pour des vitesses de chauffe modérées (entre 20 et 50 °C/min) lorsque l'on s'intéresse à l'analyse et permet de travailler à des vitesses de chauffe importantes (≥ 400 °C/min) avec un contrôle suffisant pour répondre à des pollutions accidentelles de l'air intérieur.

Ces différents montages nous ont permis de mieux évaluer les écarts de température possibles, il sera maintenant intéressant d'étudier l'influence du chauffage par induction électromagnétique sur la température du tube en Pyrex[®] qui constitue la paroi du réacteur.

3.3.4. Influence du système sur l'extérieur

La température est réglée par le thermocouple placé dans le tube d'acier et un thermocouple (1,5 mm) est placé à 1,5 cm au dessus du tube permettant la mesure des températures des gaz en sortie du réacteur. Un troisième thermocouple est placé sur l'extérieur du tube, ce qui donnera une indication de l'échauffement de l'extérieur de la paroi du réacteur à la hauteur du milieu du tube d'acier inoxydable (Figure 47).

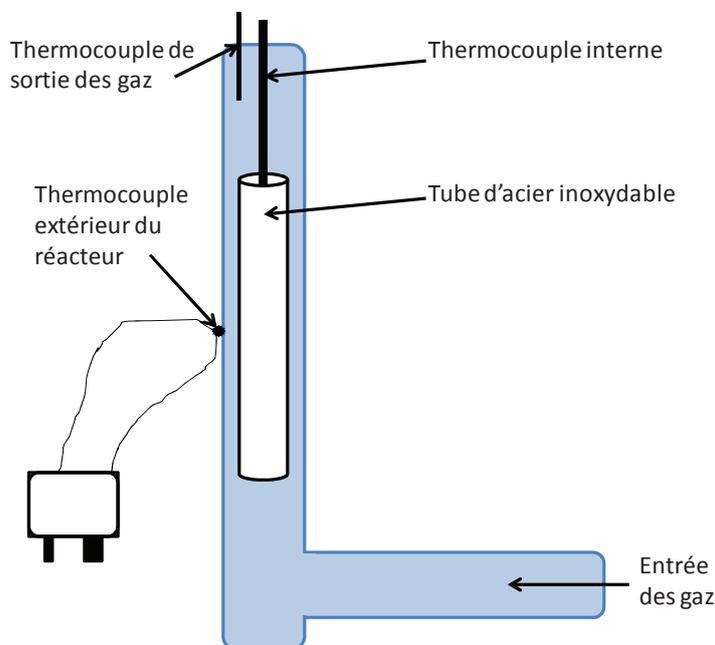


Figure 47 : Représentation de l'échantillon, du réacteur et des thermocouples

Les mesures sont faites sous azote (100 ml/min) à la vitesse de chauffe suivante : 400 °C/min. Le tube est centré de telle sorte qu'il ne soit pas en contact avec le réacteur, prévenant ainsi toute éventuelle fuite thermique et recréant les conditions rencontrées lors de tests catalytiques.

La figure 48 présente l'évolution de la température des trois thermocouples lors du chauffage du tube régulé par le thermocouple interne. Il est intéressant de constater que la température du réacteur au niveau du tube est supérieure à celle des gaz en sortie. En effet, nous pouvons voir que lorsque la température indiquée par le thermocouple interne atteint le palier de 400 °C, la température des gaz en sortie du réacteur est de 100 °C tandis que celle indiquée par le thermocouple extérieur du réacteur est d'environ 173 °C. Nous expliquons cela par le fait que le tube est distant de la paroi interne du réacteur de seulement 2 mm alors que la mesure de température des gaz est faite à 1 cm au dessus (en aval) du tube. Nous devons également prendre en compte la mauvaise conductivité thermique du matériau (Pyrex[®] ou quartz), qui minimise la température de la paroi externe du réacteur pendant les phases de montée en température du tube (cela n'est plus vrai au palier en température). Ainsi la température de la paroi interne du réacteur est probablement supérieure à cette température.

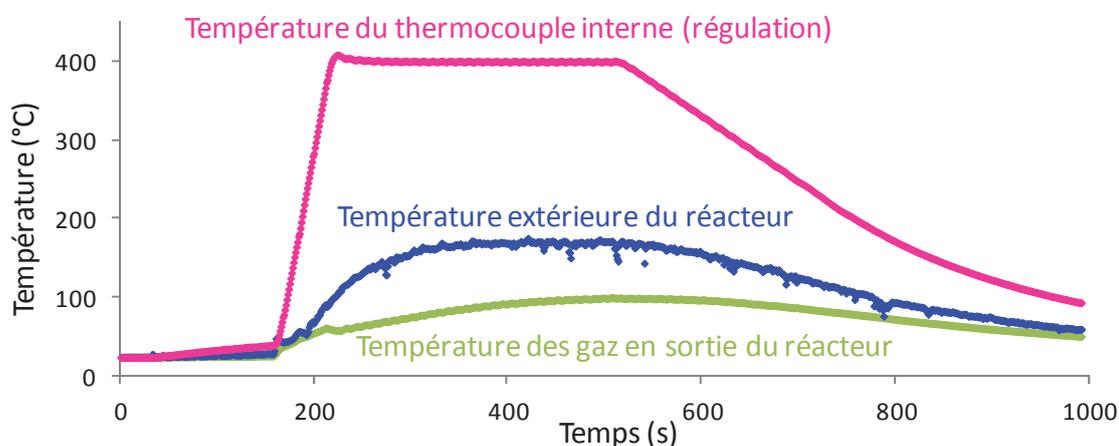


Figure 48 : Evolution de la température lors d'un chauffage régulé par un thermocouple interne pour une vitesse de chauffe de 400 °C.min⁻¹ sous 100 ml.min⁻¹ de N₂.

Pour étudier la température du réacteur, nous avons placé le thermocouple qui était sur la paroi extérieure du réacteur sur la paroi interne du réacteur. L'expérience a été réalisée sous flux de diazote (100 ml/min) et la vitesse de chauffe est de 400 °C/min (Figure 49).

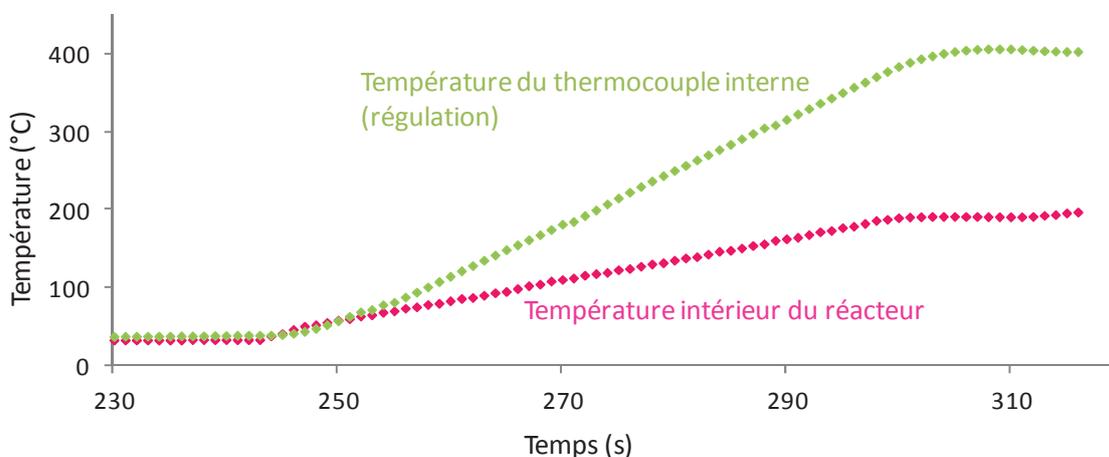


Figure 49 : Evolution de la température lors d'un chauffage régulé par un thermocouple interne pour une vitesse de chauffe de 400 °C.min⁻¹ sous 100 ml.min⁻¹ de N₂.

Nous constatons que dans ces conditions, lorsque la température indiquée par le thermocouple interne atteint le palier de 400 °C, la température de la paroi interne du réacteur se stabilise à 200 °C environ, soit environ 27 °C de plus que la température que nous avons mesurée sur la paroi externe du réacteur après stabilisation.

Pour finir, nous avons étudié la température des gaz en fonction de la distance avec la dernière spire du système de chauffage par induction électromagnétique. La régulation se fait par un thermocouple interne et est programmée à 400 °C pour une vitesse de chauffe de 400 °C/min ; le flux d'azote est de 100 ml/min (Figure 50).

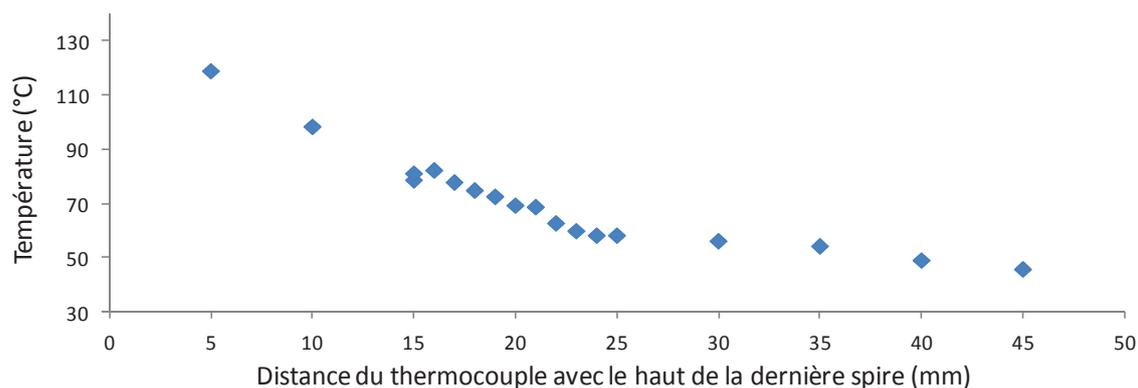


Figure 50 : température en sortie de réacteur en fonction de la distance avec la dernière spire

Dans un premier temps la température diminue d'environ 3 °C/mm lorsque le thermocouple est éloigné de la dernière spire de 5 à 22 mm. Cela correspond à la sensibilité du thermocouple au champ magnétique induit par le mode de chauffage. Dans un deuxième temps, la température indiquée par le thermocouple va diminuer de 1,6 °C/mm lorsque le thermocouple est éloigné de 25 à 45 mm. Cela correspond à la température des gaz en sortie de réacteur. La figure 50 met ainsi en évidence qu'au-delà de 2 cm de la dernière spire, l'influence du champ magnétique est négligeable par rapport à la température des gaz. D'un point de vue pratique, ce système présente l'avantage de rejeter les gaz à une température proche de l'ambiante.

Ces différentes études sur le chauffage nous ont apporté de nombreuses informations :

- Importance de choisir la régulation externe par rapport à la régulation interne.
- Le flux de gaz n'influe pas sur la température de l'échantillon.
- Peu d'écart entre les températures et les consignes (maximum 15 °C d'écart par rapport à la consigne au niveau du plateau à 400 °C pour une vitesse de chauffe élevée : 400 °C/min).
- Bonne régulation par le thermocouple côté qui est le plus facile à positionner sur l'échantillon.
- La régulation la plus précise testée est à 20 °C/min.
- Le chauffage a peu d'influence sur le reste du système (les gaz chauffent peu et la paroi en Pyrex atteint 200 °C quand le thermocouple est à 400 °C).

3.3.5. Comparaison des modes de chauffage

Afin de comparer le chauffage par induction électromagnétique avec le chauffage par effet Joule, nous avons réalisé une expérience d'oxydation du toluène par 23 mg de 1%Pt/Al₂O₃ pour un débit de 100 ml/min. La figure 51 présente les courbes de température obtenues lors de l'expérience avec les deux modes de chauffage.

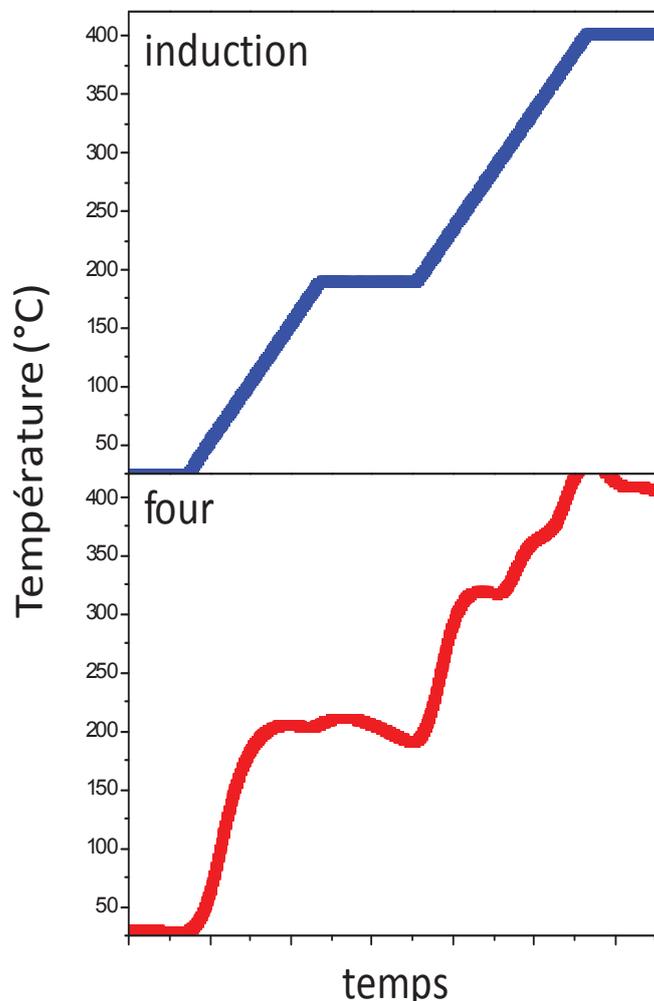


Figure 51 : courbe de température lors d'une expérience de conversion du toluène avec chauffage par induction et four classique

Dans le cas du chauffage par induction, la température suit parfaitement la consigne tandis que pour le chauffage par four classique nous observons des fluctuations importantes. Cela s'explique d'une part parce que le système utilisé (régulateur PID) n'est pas optimisé, mais également par le fait que l'enceinte nécessite davantage de temps pour refroidir. Il est intéressant de comparer l'énergie utilisée pour les 2 types de chauffage pour la même expérience. Pour cela, nous utilisons un appareil de mesure de la marque Voltcraft[®], modèle *Energy monitor 3000*. Nous obtenons dans le cas du chauffage par induction électromagnétique 24 kWh alors que dans le cas du chauffage par four, 187 kWh, soit environ 7 fois plus.

La figure 52 présente la conversion du toluène obtenue.

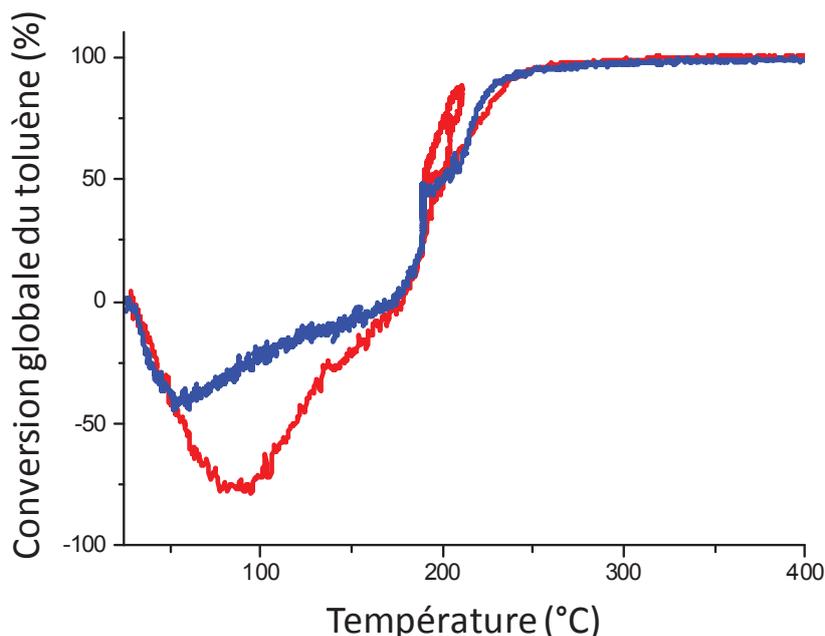


Figure 52 : conversion du toluène en fonction de la température et du mode de chauffage utilisé en bleu : induction, en rouge : four. Concentration en toluène : 900 ppm, vitesse de chauffe : 20 °C/min et flux total : 100 ml/min

Nous observons pour des températures inférieures à 200 °C des conversions négatives, ce qui correspond à la désorption du toluène. Dans le cas de l'utilisation du chauffage par induction, cette désorption est plus faible, cela car ce type de chauffage ne cible que l'échantillon tandis que le four chauffe l'échantillon et le réacteur dont les parois sont susceptibles d'adsorber de nombreux composés.

A la température de 200 °C, correspondant environ à la température à 50 % de conversion (T50), nous observons que la courbe rouge présente une allure particulière, ce qui correspond aux fluctuations de la température au palier à 200 °C (Figure 51). En effet, il est plus difficile dans le cas d'un chauffage par un four classique d'obtenir un palier précis car l'inertie thermique est plus élevée que pour le chauffage par induction.

Cependant, nous observons une bonne correspondance des conversions obtenues par les deux modes de chauffage et cette expérience met en évidence certains avantages du chauffage par induction par rapport au chauffage classique.

4. Le réacteur sous vide

Le « réacteur sous vide » est appelé ainsi car il est capable de travailler avec des pressions inférieures à 10^{-6} mbar. C'est un système qui a été mis au point afin d'effectuer des expériences de DTP et de DTP intermittente dans le but de caractériser des échantillons et des métaux. Le système est équipé d'un système de chauffage par induction électromagnétique (Figure 53).

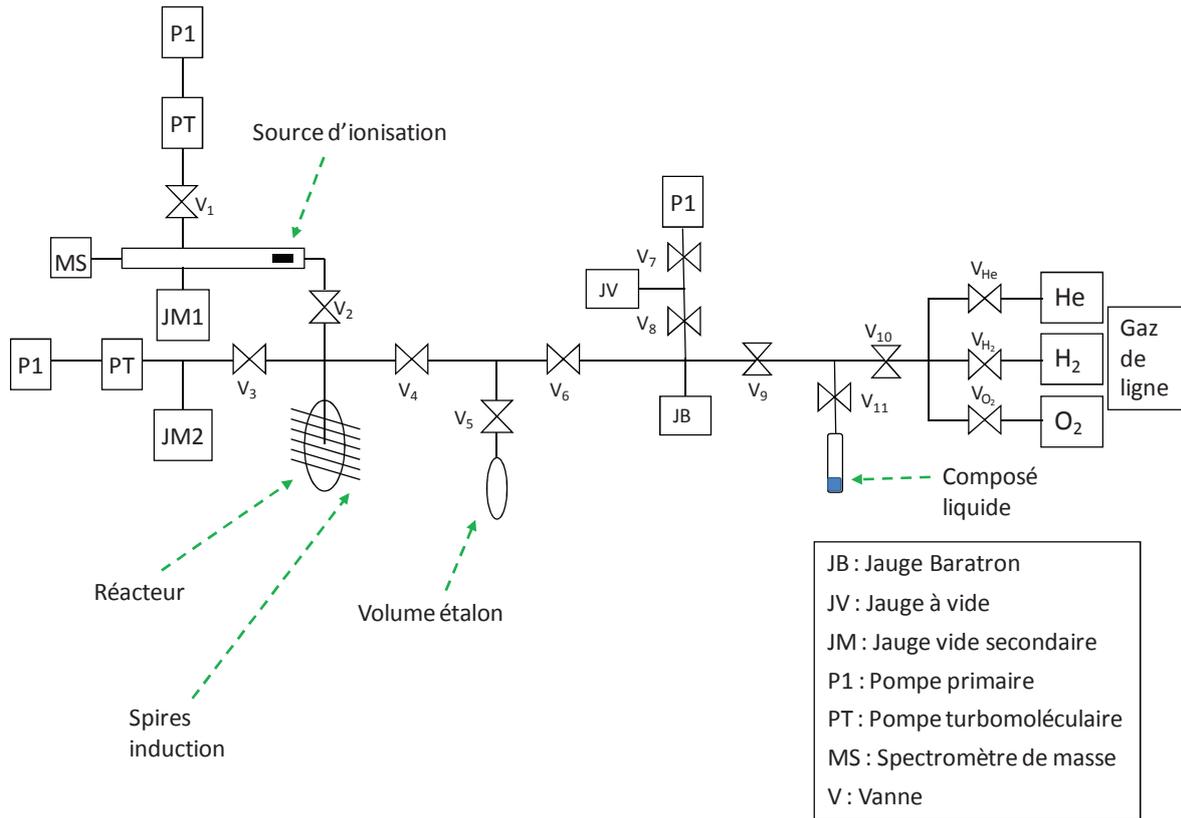


Figure 53 : Schéma du montage du réacteur sous vide

Ce montage comporte trois parties, la première, présentée sur la figure 54 est celle qui travaille sous un vide primaire, elle comporte les arrivées des gaz par les vannes V_{10} , V_{He} , V_{O_2} et V_{H_2} qui permettent d'introduire dans le système différents gaz de ligne (He , O_2 et H_2). Par l'intermédiaire de la vanne V_{11} , il est possible d'envoyer dans le système un composé gazeux en l'introduisant sous forme liquide à température et pression ambiante. Le volume étalon permet d'étalonner les différents gaz introduit dans le milieu ($V_e = 6,97 \text{ cm}^3$). Cette partie fait la transition entre la pression atmosphérique, le vide primaire et le vide secondaire du réacteur par l'intermédiaire de la vanne V_4 .

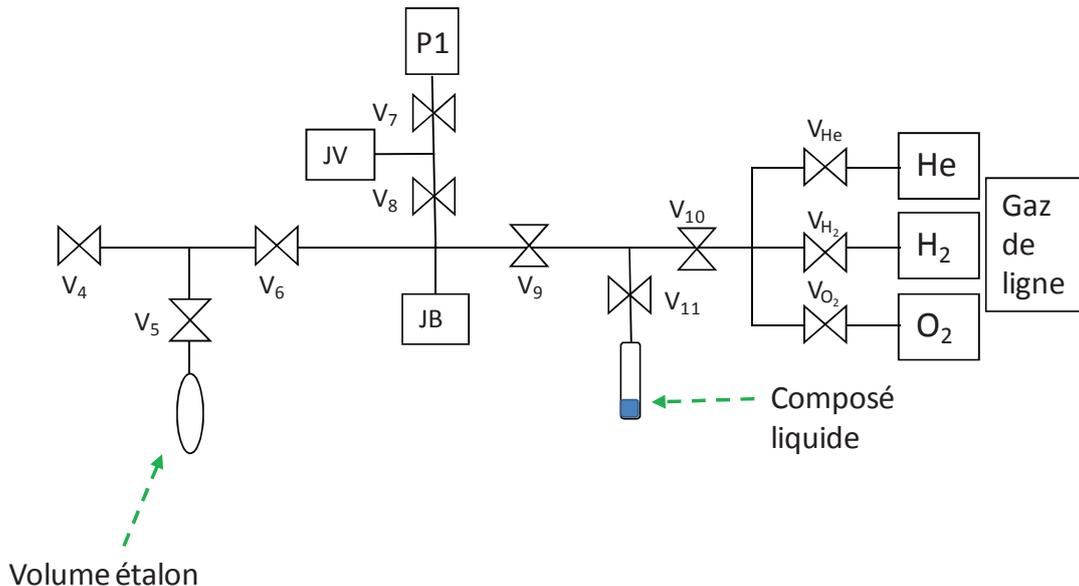


Figure 54 : Partie « vide primaire » du réacteur sous vide

La seconde partie comprend le réacteur et est généralement sous vide secondaire. Ce vide est permis grâce au couplage de la pompe turbomoléculaire et d'une pompe primaire présentées sur la figure 55. Cette partie va permettre d'obtenir dans le réacteur un vide suffisamment bon pour le mettre en lien avec la troisième partie.

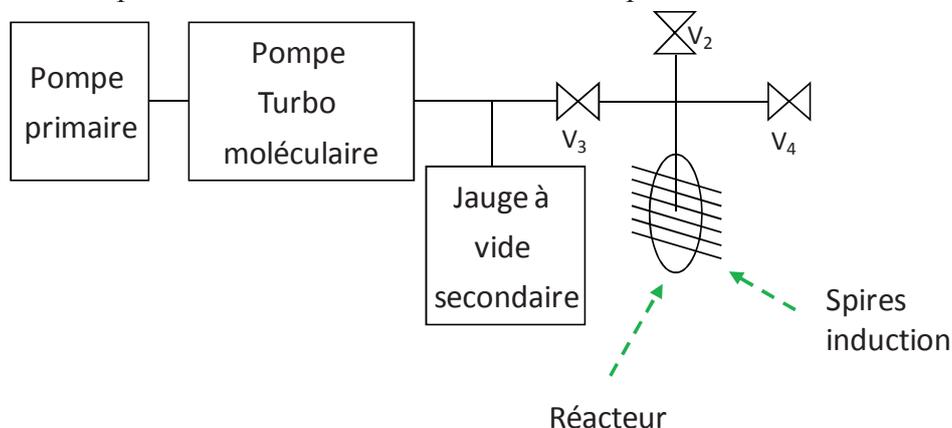


Figure 55 : Partie « réacteur » du réacteur sous vide

Dans le réacteur est introduit l'échantillon, sur lequel sont soudés deux fils métalliques (Goodfellow[®], Ni95/(Al+Mn+Si)05, 0,05 mm de diamètre, NI105120 et Ni90/Cr10, 0,05 mm de diamètre, NI095120). Cette association reconstitue un thermocouple de type K. Les deux fils de thermocouples sont accrochés à des pinces situées au dessus du réacteur de manière à éviter que l'échantillon ne soit en contact avec le réacteur. Le système d'induction est composé d'un bloc alimentation haute fréquence maximale de 6 kW et une fréquence moyenne d'oscillation de 1,1 MHz de CFEI[®] et d'un bloc induction du même fabricant disposant de 6 spires.

La troisième partie présentée sur la figure 56 comprend un spectromètre de masse et la source d'ionisation, ce qui nécessite un vide inférieur à 10^{-5} mbar. Cette partie comprend également une pompe turbomoléculaire dont le vide est amorcé par une pompe primaire.

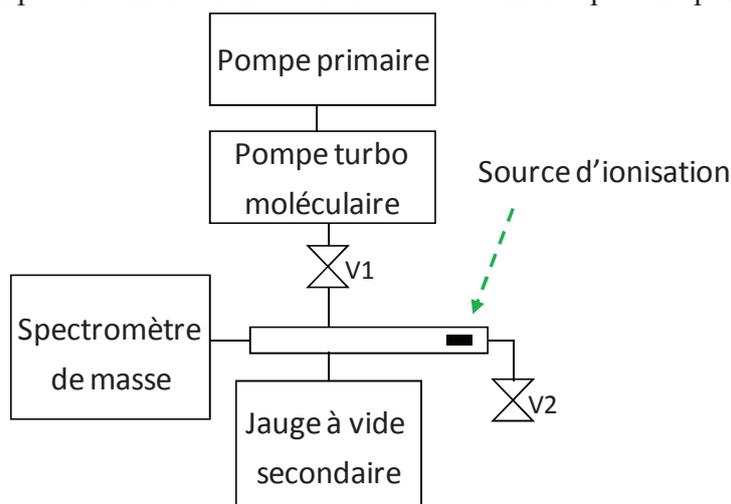


Figure 56 : Partie « spectromètre de masse » du réacteur

Le spectromètre de masse est un Smart IQ+ du fabricant VGGas[®].

Le réacteur sous vide est un outil particulièrement adapté à l'utilisation de la technique DTP et DTP intermittente et sera utilisé avec les échantillons préparés pour comparer les quantités d'oxygène désorbables et mesurer les énergies d'activation de désorption.

Conclusion

Cette partie a mis en évidence les conditions de chauffage requises pour l'application de la technique de désorption programmée en température et pour les études de combustion catalytique des COV. Ces exigences font du chauffage par induction électromagnétique un procédé de choix, en effet le chauffage est homogène, il est également souple et réactif, avec la possibilité d'avoir des régulations de 0,5 à 400 °C.min⁻¹ et ne présente pas d'inertie. Par ailleurs un réacteur en Pyrex[®] ou en quartz est totalement transparent à l'induction électromagnétique ce qui fait que le réacteur ne chauffe que par rayonnement de l'échantillon, qui est négligeable pour des températures inférieures à 500 °C, et par conduction par le flux gazeux. La température du réacteur durant une montée en température d'un échantillon a été évaluée et se stabilise à environ 200 °C pour une montée en température de 20 °C/min sous flux d'azote de 100 ml/min quand l'échantillon est à 400 °C.

Différents supports de catalyseur ont été choisis : Al₂O₃, SnO₂ et YSZ afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la bibliographie. La préparation des catalyseurs a été réalisée par imprégnation à sec. Ensuite, la méthode de dépôt par électrophorèse a été choisie pour sa simplicité de mise en œuvre et sa répétabilité. Cette technique a permis d'effectuer des dépôts homogènes sur le support acier inoxydable. La Microscopie Electronique à Balayage a permis d'évaluer qualitativement l'interaction support/catalyseur qui paraît très bonne pour SnO₂, Pt/SnO₂, YSZ et Pt/YSZ et moins pour Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃. Il apparaît que les grains les plus gros sont ceux que forment le SnO₂ et sont inférieurs à 1 µm. Les dépôts de SnO₂, Pt/SnO₂, YSZ et Pt/YSZ sont compris entre 7 et 8 µm environ tandis que l'Al₂O₃ et le Pt/Al₂O₃ qui présentent une interaction moins bonne sont plus épais (entre 25 et 28 µm). Une différence de qualité de dépôt est observée entre le support et le support sur lequel est déposé le platine. Nous attribuons cela au changement de potentiel zêta de la solution induit par la présence du platine qui modifie notablement l'agglomération des particules dans le bain EPD.

Les différents réacteurs utilisés ont été présentés et notamment le réacteur en L. Ce réacteur, testé dernièrement, devra faire l'objet d'une étude théorique, afin d'évaluer le régime diffusionnel de celui-ci. Pour cela, une réaction très connue, l'oxydation du monoxyde de carbone par l'oxygène, va être étudiée sur un microréacteur à lit traversé comme référence avec pour objectif final de comparer les paramètres cinétique obtenus. Ce sera l'objet de la partie suivante.

Références

- [1] C.R. Company, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2003 - 2004.
- [2] W.S. Curtis, Applications industrielles du chauffage HF, Editions DUNOD, Paris, 1948.
- [3] C. Oberlin, Rechauffage par Induction lors de la Transformation des Metaux, Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [4] Alumine, Société chimique de France.
- [5] L.R. Snyder, M. Dekker, Journal of Pharmaceutical Sciences 57 (1968) 1824-1824.
- [6] M.J. Fuller, M.E. Warwick, Journal of Catalysis 29 (1973) 441-450.
- [7] N. Sergent, P. Gélin, L. Périer-Camby, H. Praliaud, G. Thomas, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 72 (2003) 1117-1126.
- [8] R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. De, A. Licciulli, Thin Solid Films 304 (1997) 339-343.
- [9] F. Quaranta, R. Rella, P. Siciliano, S. Capone, M. Epifani, L. Vasanelli, A. Licciulli, A. Zocco, Sensors and Actuators B-Chemical 58 (1999) 350-355.
- [10] J. Zhao, L.H. Huo, S. Gao, H. Zhao, J.G. Zhao, Sensors and Actuators B-Chemical 115 (2006) 460-464.
- [11] W. Zhang, W. Liu, C. Wang, Ceramics International 29 (2003) 427-434.
- [12] M. Dressler, M. Nofz, P. Klobes, I. Dörfel, S. Reinsch, Thin Solid Films 519 (2010) 42-51.
- [13] E. Celik, I. Keskin, I. Kayatekin, F. Ak Azem, E. Özkan, Materials Characterization 58 (2007) 349-357.
- [14] H. GOURARI, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde mixte d'étain et de manganèse en vue de la réalisation de capteurs d'hydrogène, Electronique, Université de Metz, 1999.
- [15] M. Digiulio, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, R. Rella, P. Siciliano, Sensors and Actuators B-Chemical 25 (1995) 465-468.
- [16] B. Riviere, Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse. Etude de la compatibilité avec la technologie microélectronique, Génie des procédés, Ecole Nationale supérieure des Mines de Saint Etienne, Saint Etienne, 2004.
- [17] K. Belaroui, G. Rapillard, P. Bowen, H. Hofmann, V. Shklover, Ttp, Euro Ceramics Vii, Pt 1-3, 2002, pp. 519-522.
- [18] I. Corni, N. Neumann, S.a. Novak, K. König, P. Veronesi, Q. Chen, M.P. Ryan, A.R. Boccaccini, Surface and Coatings Technology 203 (2009) 1349-1359.
- [19] C. Kaya, F. Kaya, B. Su, B. Thomas, A.R. Boccaccini, Surface & Coatings Technology 191 (2005) 303-310.
- [20] S. Hayashi, C. Sato, Z. Nakagawa, Journal of Materials Science 41 (2006) 8068-8073.
- [21] Z.G. Xu, G. Rajaram, J. Sankar, D. Pai, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 4484-4488.
- [22] F.L. Chen, M.L. Liu, Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 127-134.
- [23] S.T. Aruna, K.S. Rajam, Materials Chemistry and Physics 111 (2008) 131-136.
- [24] L. Grinis, S. Dor, A. Ofir, A. Zaban, Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry 198 (2008) 52-59.
- [25] M.H. Zhou, J.G. Yu, S.W. Liu, P.C. Zhai, L. Jiang, Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 1141-1148.
- [26] A.R. Gardeshzadeh, B. Raissi, E. Marzbanrad, Materials Letters 62 (2008) 1697-1699.

- [27] L. Bazin, Anodes nanostructurées pour microbatteries 3D Li-ion, Sciences et Génie des Matériaux, l'université Toulouse III – Paul Sabatier, Toulouse, 2009.
- [28] Y.J. Wu, J. Li, H. Tanaka, M. Kuwabara, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 2041-2044.
- [29] M. Zunic, L. Chevallier, F. Deganello, A. D'Epifanio, S. Licoccia, E. Di Bartolomeo, E. Traversa, *Journal of Power Sources* 190 (2009) 417-422.
- [30] H.L. Guo, W. Gao, J.Y. Yoo, *Materials Letters* 58 (2004) 1387-1391.
- [31] F. Bozza, R. Polini, E. Traversa, *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009) 1999-2004.
- [32] H. Negishi, K. Yamaji, N. Sakai, T. Horita, H. Yanagishita, H. Yokokawa, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 833-838.
- [33] V. Meille, *Applied Catalysis A-General* 315 (2006) 1-17.
- [34] P. Stefanov, D. Stoychev, I. Valov, A. Kakanakova-Georgieva, T. Marinova, *Materials Chemistry and Physics* 65 (2000) 222-225.
- [35] R. Wunsch, M. Fichtner, O. Gorke, K. Haas-Santo, K. Schubert, *Chemical Engineering & Technology* 25 (2002) 700-703.
- [36] W.F. Wei, W. Chen, D.G. Ivey, *Chem. Mat.* 19 (2007) 2816-2822.
- [37] W.F. Wei, W.X. Chen, D.G. Ivey, *Chem. Mat.* 20 (2008) 1941-1947.
- [38] W.F. Wei, W.X. Chen, D.G. Ivey, *Journal of Power Sources* 186 (2009) 428-434.
- [39] N. Shaigan, W. Qu, D.G. Ivey, W.X. Chen, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 1529-1542.
- [40] P. Wei, X. Deng, M.R. Bateni, A. Petric, *Corrosion* 63 (2007) 529-536.
- [41] J.W. Wu, Y.L. Jiang, C. Johnson, X.B. Liu, *Journal of Power Sources* 177 (2008) 376-385.
- [42] J.W. Wu, C.D. Johnson, Y.L. Jiang, R.S. Gemmen, X.B. Liu, *Electrochimica Acta* 54 (2008) 793-800.
- [43] J.W. Wu, C.D. Johnson, R.S. Gemmen, X.B. Liu, *Journal of Power Sources* 189 (2009) 1106-1113.
- [44] N. Shaigan, D.G. Ivey, W.X. Chen, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 331-337.
- [45] N. Shaigan, D.G. Ivey, W.X. Chen, *Journal of the Electrochemical Society* 155 (2008) D278-D284.
- [46] N. Shaigan, D.G. Ivey, W.X. Chen, *Journal of Power Sources* 183 (2008) 651-659.
- [47] M.R. Bateni, P. Wei, X.H. Deng, A. Petric, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4677-4684.
- [48] X.H. Deng, P. Wei, M.R. Bateni, A. Petric, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1225-1229.
- [49] F. Gaillard, Collage des aciers inoxydables: traitement de surface, caractérisation, mesure d'adhérence, Université Claude Bernard Lyon 1, 1987.
- [50] J. Villermaux, Lavoisier, Paris (1993).
- [51] P. Trambouze, H. Van Landeghem, J.P. Wauquier, *Les réacteurs chimiques*, Technip Paris, 1984.
- [52] G. Vincent, A. Queffeuilou, P.M. Marquaire, O. Zahraa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 191 (2007) 42-50.
- [53] J. Villermaux, *Techniques de l'ingénieur Réacteurs chimiques base documentaire : TIB330DUO* (1994).

Chapitre III : Comparaison de paramètres cinétiques entre deux réacteurs

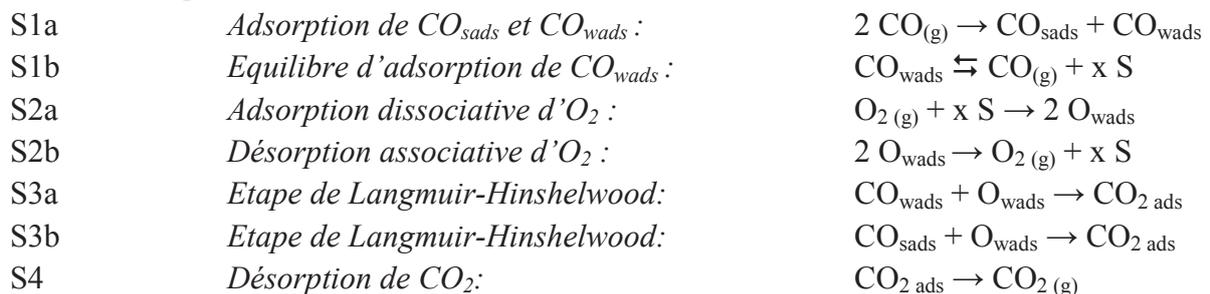
Sommaire

Chapitre III : Comparaison de paramètres cinétiques entre deux réacteurs	77
Introduction	81
1. Le microréacteur à lit traversé	82
2. Comparaison des montages.....	83
3. Diffusion interne et externe	84
3.1. Diffusion externe.....	85
3.2. Diffusion interne	87
3.3. Etude théorique de la limitation de transfert	88
3.3.1. Résistance diffusionnelle externe.....	88
3.3.2. Résistance diffusionnelle interne	89
3. Comparaison entre les différents réacteurs	90
3.1. Test avec le microréacteur à lit traversé.....	91
3.2. Test avec le « réacteur COV » en	91
Conclusions	94
Références	95

Introduction

Dans la partie précédente, le chauffage par induction électromagnétique a été présenté ainsi que les avantages de ce procédé. Deux réacteurs utilisant ce système ont été mis au point dans notre laboratoire. Le « réacteur sous vide » permet d'effectuer des expériences de désorption (DTP) et de déterminer les énergies d'activation par la technique de la DTP intermittente. Le « réacteur COV » permet l'étude de la dégradation catalytique des COV dans un réacteur de type annulaire et son utilisation potentielle pour remédier à des pollutions accidentelles de l'air intérieur.

Une analogie entre le microréacteur à lit traversé et le réacteur en L a été réalisée afin de finaliser la validation du montage. Une réaction modèle en présence de platine a été étudiée : l'oxydation du monoxyde de carbone par l'oxygène sur un catalyseur 1%Pt/Al₂O₃. Ce travail s'inspire de nombreux travaux qui ont pu être réalisés au laboratoire sur des catalyseurs à base de platine, de rhodium et de palladium par A. Bourane[1-6], S. Derrouiche[7], E. Rozé[8] et J. Couble[9]. L'étude de ces différents catalyseurs a permis le développement d'un mécanisme réactionnel généralisable **M1_{MN}** (adsorption majoritaire de CO à la surface) à basse température et quel que soit le rapport CO/O₂. Ce mécanisme est basé sur la présence (i) de deux espèces CO adsorbées ayant des chaleurs d'adsorption différentes : l'une est faiblement adsorbée notée CO_{wads}, l'autre fortement adsorbée notée CO_{sads} (par exemple, CO_{sads} et CO_{wads} sont les espèces linéaires et pontées respectivement sur des particules de platine[10] et CO_{sads} et CO_{wads} sont les espèces pontées et linéaires respectivement sur les particules de palladium[11, 12]) et (ii) d'une espèce oxygène faiblement adsorbée formée uniquement en présence des espèces CO_{sads} adsorbées sur les sites disponibles suite à la désorption/oxydation de l'espèce CO_{wads}. A haute température, il a été montré qu'un deuxième mécanisme existe impliquant une surface recouverte d'espèces oxygènes fortement adsorbées (M2_{MN}). Le mécanisme **M1_{MN}** de l'oxydation de CO à basse température est ainsi formé des étapes suivantes:



Ce modèle a été validé par la procédure d'oxydation isotherme en CO₂ des espèces CO_{ads} (notée OI-O_{ads}). En effet, elle peut conduire sous certaines conditions à l'observation d'une courbe RCO₂(t), avec t la durée de l'oxydation, caractérisée par une période d'induction[13-17]. La période d'induction est caractérisée par le couple de coordonnées du maximum de la vitesse de production de CO₂ (RCO_{2m}, t_m). La position de ce maximum permet la caractérisation des différentes étapes superficielles impliquant l'ensemble des espèces

adsorbées en étudiant sa variation en fonction de différents paramètres expérimentaux tels que : la température d'oxydation (T_O), la pression partielle en oxygène (PO_2) et la durée de désorption avant l'introduction de l'oxygène (t_D).

Ces travaux ont mis en évidence une grande similarité entre les différents catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Pd, Rh). A basse température, la surface des particules métalliques est dominée par l'espèce fortement adsorbée CO_{sads} (linéaire pour le platine et le rhodium, pontée pour le palladium). L'espèce CO faiblement adsorbée CO_{wads} co-existe en surface des particules (pontée pour le platine et le rhodium, linéaire pour le palladium). La durée de désorption isotherme de l'espèce CO_{wads} t_D permet de libérer plus ou moins de sites métalliques pour l'adsorption dissociative de l'oxygène (O_{wads}). L'étape L-H (Langmuir-Hinshelwood) a ensuite lieu entre les espèces CO adsorbées (CO_{sads} et CO_{wads}) et l'espèce O_{wads} suivant le mécanisme $M1_{MN}$. Au cours de la procédure d'OI- CO_{ads} , l'élimination des espèces CO_{sads} par oxydation permet la formation d'espèces oxygènes fortement adsorbées (O_{sads}) qui dominent ensuite le recouvrement des particules métalliques en fin de réaction. Ces espèces O_{sads} , qui ne participent pas aux réactions d'oxydation des espèces CO pré-adsorbées à basse température, peuvent alors être réduites en CO_2 en présence de CO gazeux suivant une procédure dite de réduction isotherme des espèces oxygènes adsorbées (notée RI- O_{ads}) et permettre ainsi d'obtenir une surface couverte de CO_{ads} . Les réactions globales étudiées lors des procédures en isotherme sont donc :



Le but de ce chapitre n'est pas de faire une étude mécanistique de la réaction chimique mais de faire une analogie entre le microréacteur à lit traversé et le réacteur en L. Pour cela, la réaction d'oxydation du CO par Pt/ Al_2O_3 sera effectuée dans un premier temps dans le microréacteur à lit fixe, puis dans le réacteur en L avec pour objectif de comparer les vitesses de réaction par des conditions expérimentales similaires.

1. Le microréacteur à lit traversé

Le microréacteur à lit traversé est représenté sur la figure 57. Le réacteur et la mise en forme du catalyseur répondent à différents critères, un fonctionnement différentiel en régime chimique. Le microréacteur en quartz utilisé est de type en U. Le catalyseur initialement sous forme de poudre est comprimé sous forme de pastille, puis fragmenté, tamisé pour obtenir des grains de différentes tailles (tailles moyennes de 377,5, 450, 650 et 825 μm) et introduit dans le microréacteur en quartz ($V \approx 1 \text{ cm}^3$). L'échantillon (masses généralement comprises entre 100 et 500 mg) est placé sur un tampon de laine de quartz.

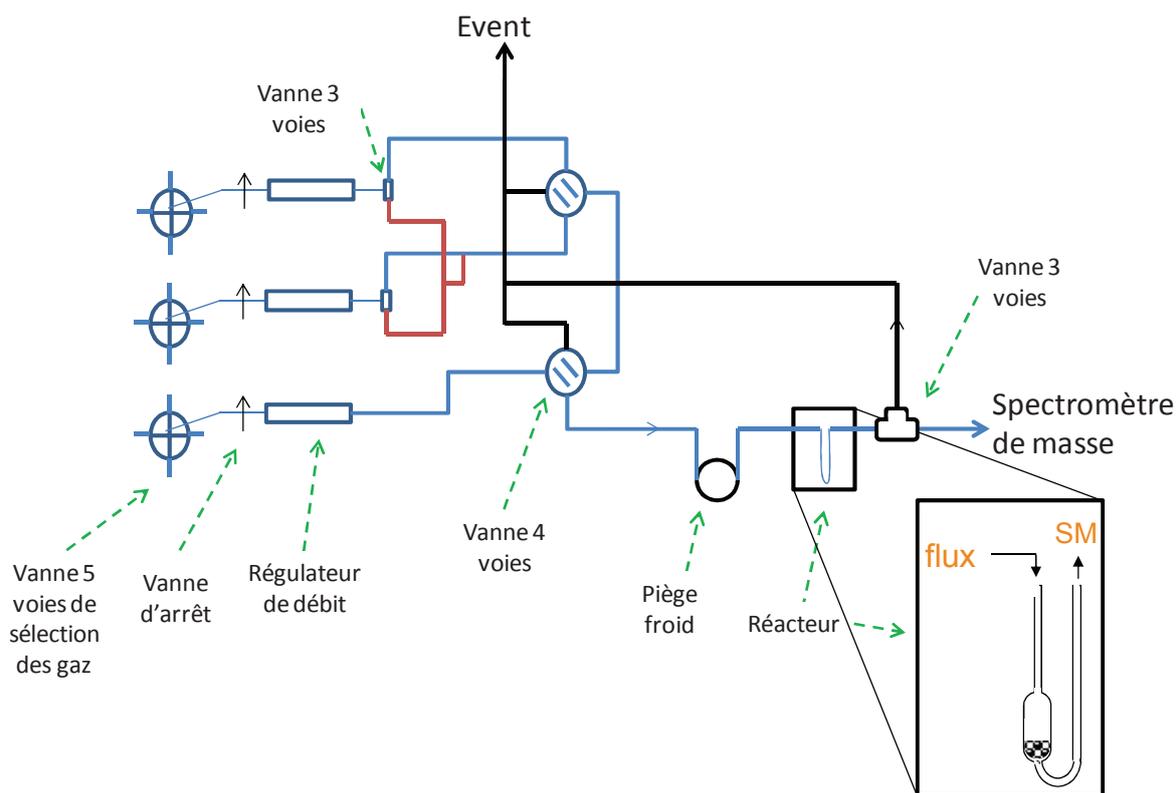


Figure 57 : Schéma du réacteur comprenant le microréacteur à lit traversé

Le système de contrôle et de régulation du flux gazeux est composé de 3 régulateurs de débit (Brooks® 5850S) et d'un contrôleur (Brooks® 0154). La température du lit catalytique est relevée grâce à un thermocouple gainé de type K (diamètre 0,25 mm) placé dans la masse de catalyseur. Les montées en température sont assurées par un four de faible inertie contrôlé par un système de régulation électronique. Celui-ci permet d'atteindre 1000 °C avec une vitesse de montée linéaire de 1 à 30 °C/min. L'analyse est assurée par un spectromètre de masse quadripolaire « Transpector CIS 200M » de la société Inficon® permettant une analyse des pics de masse entre 1 et 200 uma (unité de masse atomique) à la fréquence de 1 Hz. L'acquisition des données (amplitude des pics et relevé de la température) se fait via le logiciel Transpector Ware.

2. Comparaison des montages

Le tableau 7 présente les principales différences entre les deux types de réacteur. Le réacteur en lit traversé peut recevoir une masse de catalyseur jusqu'à environ 500 mg, mais une masse minimale est nécessaire pour créer le lit (≈ 50 mg). Dans le réacteur L, il est possible de travailler avec des masses déposées extrêmement faibles (de l'ordre du mg) jusqu'à la limite de la quantité de catalyseur déposable sur le support (cela dépend du catalyseur, du support et de la technique de dépôt) ce qui, dans le cas de 1%Pt/Al₂O₃, est de 35 mg. Un des atouts de ce réacteur par rapport au microréacteur à lit traversé est que le système de chauffage par induction électromagnétique est bien plus précis et rapide et requiert moins d'énergie.

La valeur d'énergie utilisée a été déterminée en utilisant un appareil de mesure des coûts énergétiques de la marque Voltcraft[®], modèle *Energy monitor 3000*. L'expérience réalisée consiste en la mesure de la consommation d'énergie (donné en kWh) pour les deux réacteurs pour une montée en température à 10 °C/min en partant de la température ambiante (plateau de 10 secondes avant la montée) et en allant jusqu'à 400 °C (plateau de 10 minutes).

Tableau 7 : comparaison de paramètres expérimentaux pour les deux montages

	Microréacteur à lit traversé	Réacteur en L
Masse de catalyseur (mg)	50 - 500	0 – 35
Nature du réacteur	Lit traversé	Lit léché
Taille de grain (µm)	300 - 850	< 2 (selon clichés MEB)
Vitesse de chauffe (°C/min)	1 - 30	1 – 400
Energie utilisée (kWh)	156	20

3. Diffusion interne et externe [18-21]

Il existe différents phénomènes physique pouvant contribuer à la vitesse globale de la réaction en particulier ceux liés aux transports de la matière : (i) par convection (dû au mouvement du fluide) naturelle ou forcée et (ii) par diffusion (transport de la matière vers des zones de concentration plus faible).

Le transport de matière se quantifie par une densité de flux de matière qui représente le nombre de moles passant à travers une unité de surface par unité de temps ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Pour l'étude du fonctionnement du catalyseur connu 1%Pt/Al₂O₃, il doit être vérifié qu'il n'existe pas de limitation de transfert de matière interne ou externe. Pour se faire, une série de plusieurs expériences a été réalisé, en accord avec la littérature[18-21] afin de vérifier que ni la diffusion externe, ni la diffusion interne ne contrôle la vitesse globale de la réaction CO/O₂ sur 1%Pt/Al₂O₃. Le catalyseur a été préparé par imprégnation à sec à partir de H₂PtCl₆, 6H₂O et d'alumine Degussa[®]. Après séchage, une masse d'environ 2 g est placée dans une pastilleuse à 7 bars durant 30 secondes puis la pastille est concassée et la poudre est tamisée pour sélectionner des grains de tailles moyennes de 377,5, 450, 650 et 825 µm (par exemple, la taille de grains moyenne de 377,5 µm correspond à des grains tamisés entre 355 et 400 µm).

Avant utilisation, le catalyseur est prétraité dans le microréacteur. Une montée en température à 20 °C/min sous hélium (100 ml/min) jusqu'à 400 °C est effectuée puis une permutation est réalisé avec l'oxygène (100 ml/min pendant 10 minutes). Après permutation avec l'hélium (100 ml/min) pendant 5 minutes, la réduction du platine se fait ensuite sous hydrogène à 100 ml/min durant 15 minutes avant de redescendre à température ambiante sous hydrogène.

Deux mélanges gazeux sont préparés : F₁ contenant 0,4% de monoxyde de carbone, 0,4 % d'argon dans l'hélium et F₂ contenant 1% d'oxygène dans de l'hélium. L'argon est utilisé comme un traceur. Ces mélanges sont utilisés lors des tests pour envoyer vers le réacteur le mélange réactionnel constitué de 0,2% de monoxyde de carbone, 0,2% d'argon, 0,5% d'oxygène dans de l'hélium.

La figure 58 est un exemple de l'évolution du flux gazeux en sortie de réacteur pour 300 mg de 1%Pt/Al₂O₃ avec une taille moyenne de grain de 377,5 μm. La partie A de la figure 58 correspond à l'envoi d'hélium (100 ml/min) dans le réacteur. La partie B correspond à l'envoi de flux gazeux hors réacteur. La partie C est l'envoi d'un flux d'hélium par le réacteur et en D le flux de réactifs est envoyé. Un décalage entre le signal d'Ar et de CO est observé et est dû à l'adsorption de CO sur le catalyseur. L'O₂ est consommé également mais dans une moindre mesure. Après l'attente d'un état stationnaire, une montée en température à 100 °C (10 °C/min) est effectuée (partie E) puis le chauffage est coupé et de l'hélium est envoyé au système à la place du flux de réactifs (partie E).

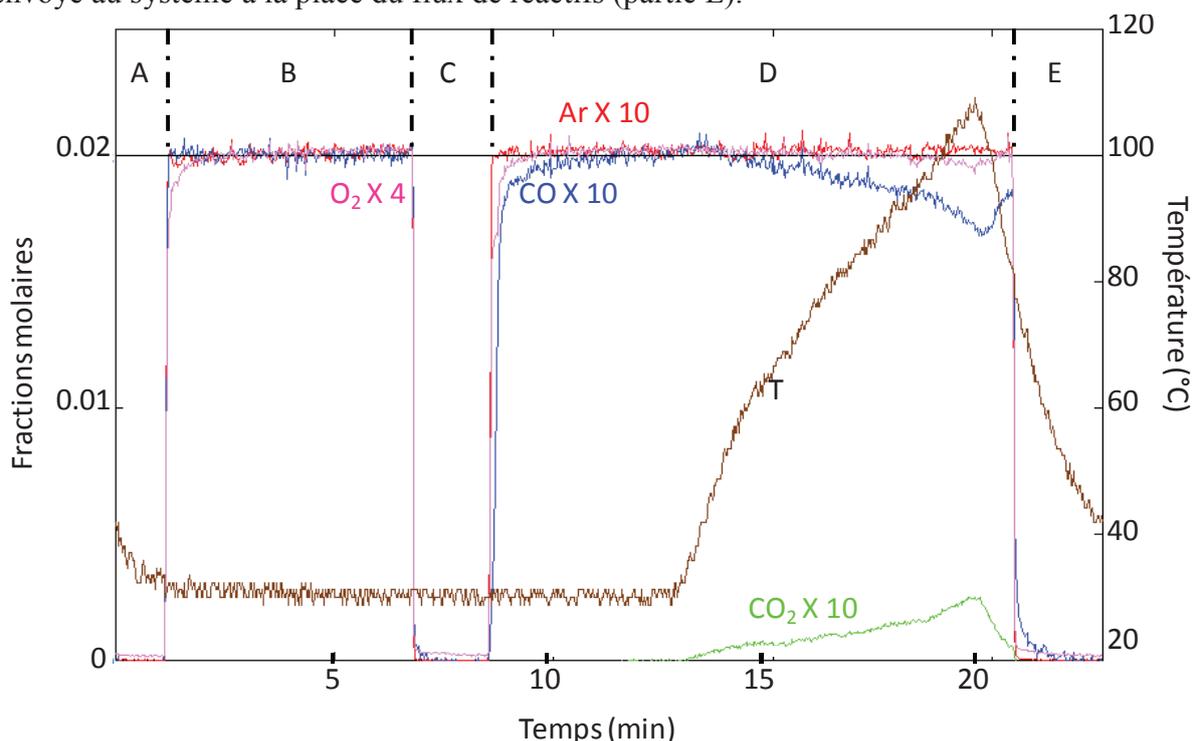


Figure 58 : Evolution de la composition du flux gazeux sous 0,2% CO / 0,2% Ar / 0,5% O₂ / He (100 ml/min) entre TA et 110 °C sur 1%Pt/Al₂O₃ (300 mg – 377,5 μm)

3.1. Diffusion externe

Dans un premier temps, la diffusion externe a été évaluée par l'impact de la variation du débit en conservant les autres paramètres inchangés. Une quantité de 400 mg de 1%Pt/Al₂O₃ avec une taille de grain moyenne de 650 μm est placée dans le réacteur. Après prétraitement, une succession de montées en température est réalisée ($T_{\text{amb}} \approx 20^\circ\text{C}$) jusqu'à 100 °C. Pour la première montée en température à 10 °C/min, le débit des gaz (constitué de 0,2% de CO, 0,2% d'Ar, 0,5% d'O₂ dans He) est de 70 ml/min, lors des montées en températures successives, les débits seront de 100, 200, 300 et 400 ml/min. Les propriétés catalytiques des solides n'étant pas affectés par les montées à 100 °C, il n'est pas nécessaire de faire un prétraitement entre chaque montée en température.

La figure 59 représente la vitesse apparente de la réaction d'oxydation du CO par 300 mg de 1%Pt/Al₂O₃ avec une taille moyenne de grain de 377,5 μm en fonction de la température pour deux débits différents (100 et 300 ml/min). Lorsque la température est de 100 °C, les

deux vitesses de réaction sont assez proches ($4,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ à 300 ml/min et $5,5 \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ à 100 ml/min) et les taux de conversion sont de 4% à 100 ml/min et de 10% à 300 ml/min. Ces vitesses de réaction ont été déterminées à la fois à partir de la consommation de monoxyde de carbone et de la production de dioxyde de carbone. Une bonne concordance est observée.

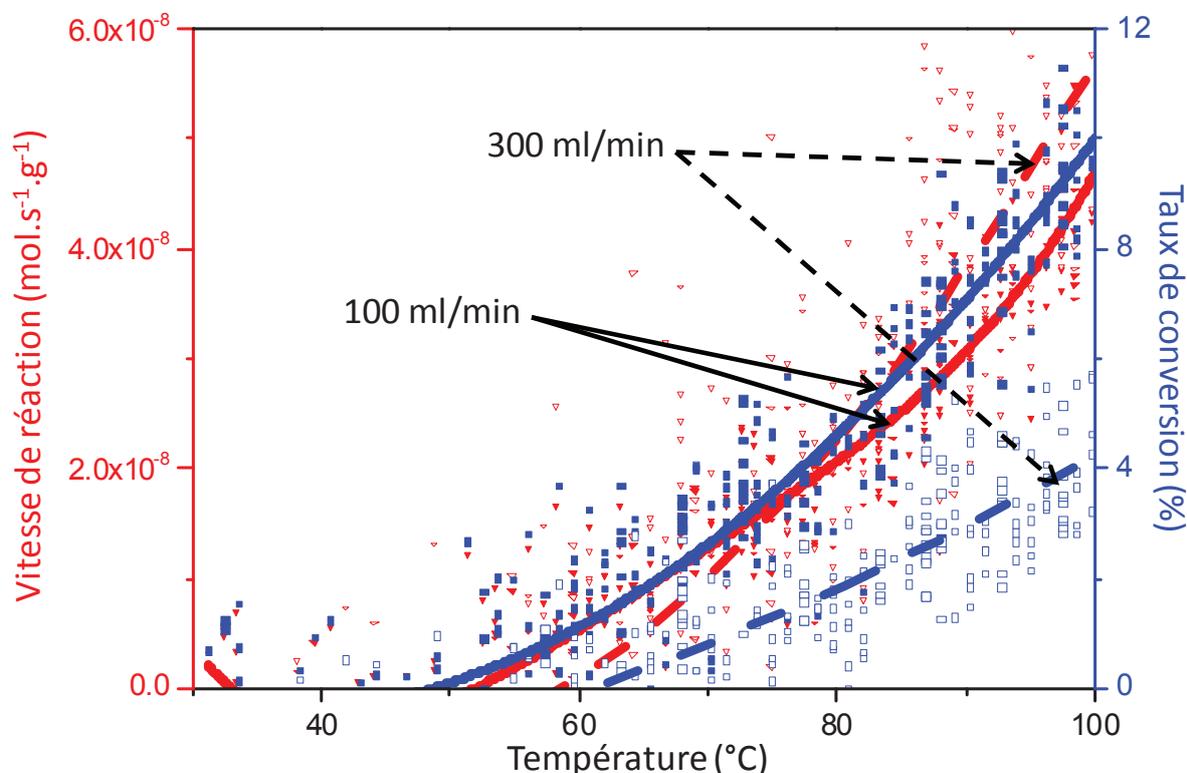


Figure 59 : Vitesse de réaction en fonction de la consommation de CO sous 0,2% CO / 0,2% Ar / 2% O₂ / He (à 100 et 300 ml/min) lors de la montée en température pour 1%Pt/Al₂O₃ (300 mg – 377,5 μm)

Pour chacune des montées en température effectuées, nous obtenons des vitesses de réaction apparente proches ($4,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ à 100 $^{\circ}\text{C}$), ce qui est une indication du fait que la diffusion externe n'est pas limitante. De plus, nous obtenons des taux de conversion à 100 $^{\circ}\text{C}$ qui vont dans le même sens, avec par exemple environ 10 % de conversion à 100 ml/min, 3,3 % de conversion à 300 ml/min et 2,5 % de conversion à 400 ml/min.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons fait varier la masse de catalyseur introduit dans le réacteur tout en conservant les autres paramètres fixes. Ainsi, des grains de tailles moyennes de 650 μm et des masses de 100, 200, 300 et 400 mg de catalyseur ont été utilisés. Différentes montées en température à des débits de 70, 100 et 200 ml/min ont été faites. Les mêmes mélanges de gaz sont utilisés et avant l'étude de chaque masse, le même prétraitement que précédemment décrit est réalisé. Ces essais sont conduits à 100 $^{\circ}\text{C}$.

La même vitesse de réaction apparente est observée ($4,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) et les taux de conversion à 100 $^{\circ}\text{C}$ (3,3 % de conversion pour 100 mg, 10 % pour 300 mg et 13,3 % pour 400 mg de catalyseur). La diffusion externe ne contrôle pas la mesure de la vitesse dans les conditions expérimentales étudiées.

3.2. Diffusion interne

Afin de déterminer si la diffusion interne peut avoir une influence, une série de montée en température sous flux (100 ml/min) sous le mélange réactionnel (0,2% CO/ 0,2% Ar/ 0,5% O₂ / He) a été réalisée pour 300 mg de catalyseur 1%Pt/Al₂O₃ pour des tailles de grains différentes.

Pour les différentes tailles de grain nous obtenons un taux de conversion de 10 % à 100 °C pour un débit de 100 ml/min et une vitesse de réaction moyenne apparente de $4,7.10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ce qui indique que la diffusion interne n'est pas limitante.

Afin de confirmer que les conditions opératoires obtenus sont bien significatives, nous avons réalisé une expérience similaire mais dans des conditions extrêmes. Ainsi, des grains de catalyseur 1%Pt/Al₂O₃ (300 mg) de diamètre très largement supérieur à 825 µm, pastillés à 12 bars, ont été placés au sein du réacteur. Nous obtenons une vitesse moyenne apparente de réaction de $3,8.10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$ à 100 °C, soit une valeur inférieure à celle que nous avons déterminée. Dans ces conditions opératoires la diffusion interne contribue à la mesure de la vitesse global de réaction.

Le tableau 8 regroupe les résultats obtenus.

Tableau 8 : Résultats d'expériences faites pour la détermination des limitations de transfert sur 1%Pt/Al₂O₃

		Paramètre fixe	Taux de conversion (%)	Vitesse de réaction (mol.s ⁻¹ .g ⁻¹)
Diffusion externe	Masse de catalyseur (mg)	100	650 µm	3,2
		300		10,8
		400	100 ml/min	14,6
	Débit (ml/min)	100	650 µm	14,6
		200		7,5
		300	400 mg	5,0
400		3,2		
Diffusion interne	Taille moyenne des grains (µm)	377,5	100 ml/min	10,3
		450		10,0
		650	300 mg	10,5
		825		10,4

Pour des conversions inférieures à 10 %, le système n'est pas limité par la diffusion externe. En effet lorsque la masse de catalyseur est triplée, le taux de conversion doit aussi être triplé, cette tendance est observée bien que 100 mg de catalyseur 1%Pt/Al₂O₃ soit une masse limite pour la détection pour le spectromètre de masse. De la même façon, lorsque le débit est doublé, le taux de conversion diminue de moitié, de plus, expérimentalement, il est constaté que la vitesse de réaction reste constante pour une gamme de taille moyenne de grains allant de 377,5 à 825 µm. Cela démontre que pour des conversions inférieures à 10 % le système n'est pas limité par la diffusion interne mais fonctionne en régime chimique.

3.3. Etude théorique de la limitation de transfert

Nous allons dans un premier temps vérifier qu'il n'y a pas de limitation externe en calculant la fraction de résistance externe (f_{ex}), puis nous vérifierons le régime chimique interne par le calcul du module de Weisz (Φ'_{SU}).

3.3.1. Résistance diffusionnelle externe :

La fraction de résistance diffusionnelle externe (f_{ex}) peut être calculée à partir de la formule suivante[18] :

$$f_{ex} = \frac{(C_{A,ex} - C_{A,su})}{C_{A,ex}} = \frac{\bar{r}_p \cdot L}{K_{D,A} \cdot C_{A,ex}}$$

Avec :

r_p est la vitesse apparente ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)

L est la dimension caractéristique d'un grain (m) vaut $d_p/6$ avec d_p : diamètre d'un grain (m)

$$K_{D,A} = \frac{K_{D,A}^0}{X_{f,A}} \approx K_{D,A}^0$$

$K_{D,A}^0$ est le coefficient de diffusion de matière externe ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

$X_{f,A}$ est le facteur de film, c'est une valeur rendant compte de la « facilité » pour les molécules gazeuses d'être en contact du grain catalytique en fonction de la réaction qui se produit à sa surface. Dans notre cas, pour la réaction d'oxydation de CO par O₂, 1,5 molécules réagissent pour n'en former qu'une seule (CO₂), la convection vers le grain est favorisée, le facteur de film est proche de 1. En milieu très dilué, il est souvent considéré que $X_{f,A} \approx 1$.

$C_{A,ex}$ est la concentration ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Pour déterminer $K_{D,A}$, il est nécessaire de déterminer le nombre de Sherwood, qui lui-même dépend du nombre de Schmidt et du nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho \cdot U_v \cdot dp}{\mu} = \frac{0,129 \cdot 1,082 \cdot 10^{-2} \cdot 6,5 \cdot 10^{-4}}{1,86 \cdot 10^{-5}} = 4,88 \cdot 10^{-2} \text{ sans unité}$$

ρ est la masse volumique du gaz ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

U_v est la vitesse linéaire axiale ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

μ est la viscosité dynamique du gaz ($\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$)

Une fois que le nombre de Reynolds est déterminé, le calcul du nombre de Schmidt est requis afin de pouvoir estimer la valeur du nombre de Sherwood :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{m,A}}$$

$D_{m,A}$ est la diffusivité matérielle ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) selon Fuller *et al.* [22-24]

$$D_{m,A} = \frac{4,522 \cdot 10^{-9} \cdot T^{1,75}}{P \cdot \sqrt{M_{AB}} \cdot \left(\sqrt[3]{(\Sigma_v)_A} + \sqrt[3]{(\Sigma_v)_B} \right)^2}$$

P est la pression du milieu (bar)

$$M_{AB} = 2 \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{-1} = 2 \cdot \left(\frac{1}{28 \cdot 10^{-3}} + \frac{1}{4 \cdot 10^{-3}} \right)^{-1} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ sans unité}$$

M_A est la masse molaire de A ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Σ_v est le volume de diffusion de la molécule. Il vaut 2,67 (sans unité) pour He et 18,0 (sans unité) pour CO[21]

$$D_{m,A} = \frac{4,522 \cdot 10^{-9} \cdot 373^{1,75}}{1,013 \cdot \sqrt{7 \cdot 10^{-3}} \cdot (\sqrt[3]{2,67} + \sqrt[3]{18})^2} = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Il en est donc déduit la valeur du nombre de Schmidt :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{m,A}} = \frac{1,86 \cdot 10^{-5}}{0,1306 \cdot 1,05 \cdot 10^{-4}} = 1,36 \text{ sans unité}$$

A partir du module de Schmidt, il est possible de calculer le nombre de Sherwood :

$$Sh = 2 + 1,8 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} = 2,44 = \frac{K_{D,A}^0 \cdot d_p}{D_{m,A}} \text{ sans unité}$$

La détermination du nombre de Sherwood permet d'estimer la valeur du coefficient de matière externe, valeur nécessaire au calcul de f_{ex} :

$$K_{(D,A)} = \frac{Sh \cdot D_{m,A}}{d_p} = \frac{2,44 \cdot 7,92 \cdot 10^{-5}}{6,5 \cdot 10^{-4}} = 2,97 \cdot 10^{-1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Généralement[18], il est admis que la fraction de résistance externe doit être inférieure à $5 \cdot 10^{-2}$ pour négliger l'influence de la résistance de transfert externe sur la cinétique global de la réaction.

$$f_{ex} = \frac{\bar{r}_p \cdot L}{K_{D,A} \cdot C_{A,ex}} = \frac{4,89 \cdot 10^{-2}}{2,97 \cdot 10^{-1} \cdot 6,45 \cdot 10^{-2}} \cdot \frac{650 \cdot 10^{-6}}{6} \\ = 2,77 \cdot 10^{-4} \text{ sans unité}$$

La fraction de résistance externe étant inférieure à $5 \cdot 10^{-2}$ (sans unité), nous pouvons considérer qu'il n'y a pas de limitation de transfert externe. Ces calculs sont en accord avec les conclusions auxquelles nous étions parvenus avec les expériences réalisées.

3.3.2. Résistance diffusionnelle interne

Il est possible d'évaluer la limitation interne en calculant, à partir de la vitesse intrinsèque, le module de Thiele[19], ou à partir de la vitesse apparente, le module de Weisz[25]. Etant donné que l'expérience a permis de mettre en évidence une valeur de vitesse moyenne apparente, cette donnée sera utilisée pour le calcul du module de Weisz :

$$\Phi'_{SU} = \frac{\bar{r}_p ([C_{A,SU}]) \cdot L^2}{D_{e,A} \cdot C_{A,SU}}$$

$C_{A,su}$ est la concentration ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Cette valeur se retrouve facilement une fois que la fraction de résistance interne est déterminée (partie 3.3.1).

$D_{e,A}$ est la diffusivité effective ($m^2 \cdot s^{-1}$)

$$D_{e,A} = \frac{\beta_p}{\tau_p} \cdot \left(\frac{1}{D_{K,A}} + \frac{1}{D_{m,A}} \right)$$

β_p est la porosité

τ_p est la tortuosité (si inconnue, une valeur de 3 est choisi)

$D_{K,A}$ est la diffusion de Knudsen ($m^2 \cdot s^{-1}$)

$$\begin{aligned} D_{K,A} &= \frac{4}{3} \cdot r_{pore} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_A}} = \frac{4}{3} \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 8,314 \cdot 373}{\pi \cdot 28 \cdot 10^{-3}}} \\ &= 3,54 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1} \end{aligned}$$

r_{pore} est le rayon des pores (m) (ordre de grandeur de 10^{-8} m)

M_A est la masse molaire du composé A ($kg \cdot mol^{-1}$)

T est la température (K)

Il est maintenant possible de déterminer la diffusivité effective :

$$\begin{aligned} D_{e,A} &= \frac{\beta_p}{\tau_p} \cdot \left(\frac{1}{D_{K,A}} + \frac{1}{D_{m,A}} \right)^{-1} = \frac{0,5}{3} \cdot \left(\frac{1}{3,54 \cdot 10^{-6}} + \frac{1}{7,82 \cdot 10^{-5}} \right)^{-1} \\ &= 5,645 \cdot 10^{-7} m^2 \cdot s^{-1} \end{aligned}$$

Le module de Weisz est souvent utilisé devant le module de Thiele car il prend en compte la vitesse de réaction apparente, donnée observable. Cependant les deux modules ont les mêmes comportements limites et permettent d'estimer l'efficacité du grain catalytique. Il est considéré[25] que si le module de Weisz (ou de Thiele) est grand devant 1, alors la vitesse de réaction est limitée par la diffusion interne ; en revanche, si le module est petit devant 1, alors le régime chimique interne peut être considéré.

$$\begin{aligned} \Phi'_{SU} &= \frac{\bar{r}_p([C_{A,SU}]) \cdot L^2}{D_{e,A} \cdot C_{A,su}} = \frac{4,89 \cdot 10^{-2}}{5,645 \cdot 10^{-7} \cdot 8,07 \cdot 10^{-2}} \cdot \left(\frac{650 \cdot 10^{-6}}{6} \right)^2 \\ &= 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ sans unité} \end{aligned}$$

Le module de Weisz calculé est bien plus petit que 1, nous pouvons donc considérer que le fonctionnement du catalyseur est en régime chimique. Ces calculs sont en accord avec les expériences réalisées en ayant les mêmes paramètres, masse de catalyseur, débit de gaz, tailles de particules.

4. Comparaison entre les différents réacteurs

Les contraintes de travail imposées par le réacteur en L ne permettent pas l'étude de la contribution aux transferts de matière. Afin de faire l'analogie entre le réacteur en L et le microréacteur à lit traversé, la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone par 1%Pt/Al₂O₃

va être étudiée sur les deux réacteurs et les vitesses apparentes de réactions vont être déterminées et comparées. Nous avons repris la plupart des expériences réalisées pour la détermination des limitations de transfert.

4.1. Test avec le microréacteur à lit traversé

Les premières études qui ont été faites sur le microréacteur à lit traversé avaient pour objectif de vérifier qu'il n'y a pas de limitation de transfert dans les conditions de taille de grain et de débits. Dans l'optique de pouvoir comparer les deux systèmes, la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en présence de platine déposé sur alumine soit sous forme de poudre soit déposé sur acier inoxydable.

4.2. Test avec le réacteur en L

La première difficulté existante dans la comparaison entre les deux réacteurs est d'une part l'écoulement du flux gazeux : lit traversé et lit léché et d'autre part leurs géométries : le microréacteur à lit traversé est en forme de U, tandis que sur le réacteur à lit léché est en forme de L. La masse minimale de catalyseur va représenter la seconde difficulté. Dans la partie précédente, nous avons pu voir que 100 mg était la masse minimale à placer dans le réacteur pour observer une conversion de monoxyde de carbone à $T < 100$ °C. Or, nos conditions de dépôts ne nous permettent pas d'avoir des dépôts de masses supérieures à 35 mg; il ne serait donc pas possible de quantifier la conversion pour ces températures. A priori, il paraît difficile de quantifier la conversion de CO à des températures inférieures à 100 °C.

Une masse de 35 mg de Pt/Al₂O₃ est déposée sur un tube d'acier inoxydable. Le même prétraitement (débit total de 100 ml/min et montée en température de 10 °C/min) est réalisée avant la réaction d'oxydation de CO. La figure 60 représente la vitesse de réaction d'oxydation calculée à partir de la consommation du monoxyde de carbone sous 0,2% CO / 0,5% Ar / 0,5% O₂ / He (100 ml/min) à une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Cette courbe montre que pour le réacteur à lit léché une petite quantité de catalyseur déposée donne une vitesse de réaction environ 10 fois plus élevée.

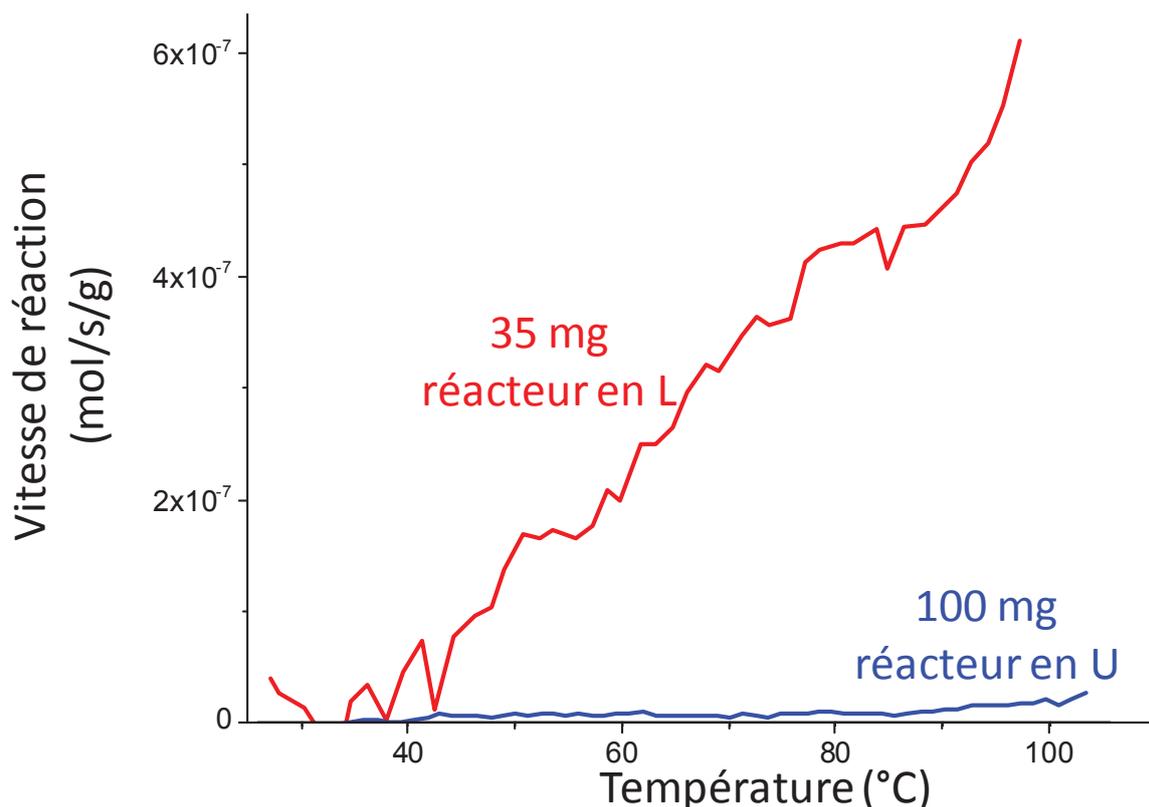


Figure 60 : Conversion du monoxyde de carbone en fonction de la température avec 35 mg de 1%Pt/Al₂O₃ sur SS dans le réacteur en L et 100 mg de 1%Pt/Al₂O₃ dans le microréacteur sous 0,2% CO / 0,5% Ar / 0,5% O₂ / He (100 ml/min), vitesse de chauffe 10 °C/min

Face à ces résultats, nous avons postulé que le dépôt par électrophorèse modifie suffisamment la nature du solide initial pour changer drastiquement son comportement catalytique lors de la réaction CO/O₂. Pour vérifier cette hypothèse, une série de dépôts par électrophorèse a été effectuée puis les dépôts ont été désolidarisés de leurs supports en acier inoxydable jusqu'à obtenir une masse suffisante (80 mg) pour l'étudier en lit traversé.

La figure 61 représente la vitesse de réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone lors de l'oxydation sous 0,2% CO / 0,5% O₂ / 0,5% Ar / He (100 ml/min) à une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Il peut être clairement observé que les vitesses de réaction sont supérieures à celles du catalyseur 1%Pt/Al₂O₃ initial, indiquant que le catalyseur est modifié par le dépôt par électrophorèse. A 65 °C, température pour laquelle 10 % de conversion est atteint en utilisant l'échantillon 35 mg déposé sur tube, la vitesse de réaction est d'environ $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

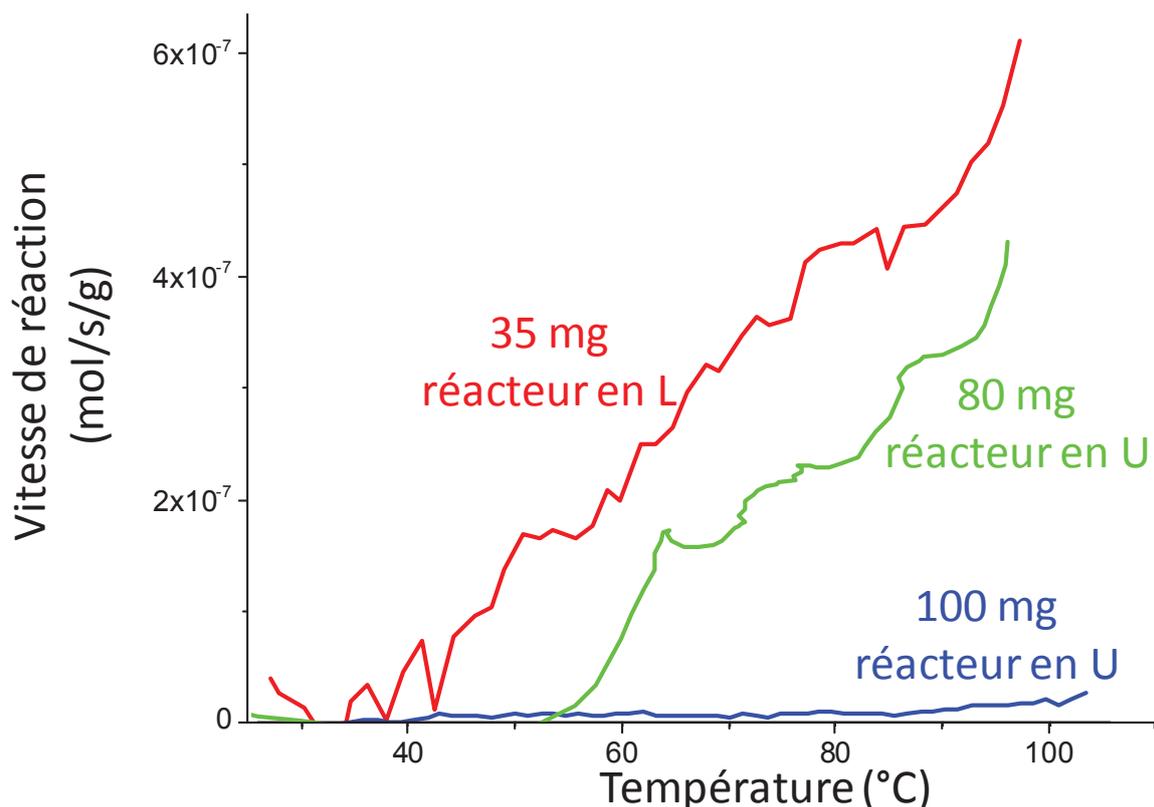


Figure 61 : vitesse de réaction par rapport à la température pour 35 mg de 1%Pt/Al₂O₃ déposé par EPD sur acier inoxydable, 80 mg de 1%Pt/Al₂O₃ déposé par EPD puis gratté et 100 mg de 1%Pt/Al₂O₃ sous 0,2% CO / 0,5% Ar / 0,5 % O₂ / He (100 ml/min), vitesse de chauffe 10 °C/min

Afin de confirmer la modification du catalyseur lors du dépôt par EPD, des analyses ICP-AES, permettant de connaître les concentrations en Pt, en Fe et en Ni ont été réalisées. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Analyses ICP-AES des catalyseurs avant et après leur dépôt par EPD

Echantillons		Pt	Fe	Ni
1%Pt/Al ₂ O ₃	avant EPD	1,14 %	< 210 ppm	< 210 ppm
	après EPD	0,66 %	0,94 %	0,20 %
	solution EPD	80 ppm	< 9 ppm	< 4 ppm
1%Pt/SnO ₂	après EPD	1,03 %	1,35 %	0,25 %

Nous constatons qu'après dépôt par EPD, la concentration en Pt diminue dans le cas de 1%Pt/Al₂O₃ et non dans le cas de 1%Pt/SnO₂. Nous attribuons cela au pH du bain EPD qui est acidifié pour le dépôt de 1%Pt/Al₂O₃ tandis que ce n'est pas le cas pour le dépôt de 1%Pt/SnO₂. La deuxième information est que les proportions en Fe et en Ni, métaux contenus dans la contre électrode en acier inoxydable, ont augmenté de manière significative (1 % pour Fe et 0,2 % pour Ni), ce qui prouve que le catalyseur est modifié chimiquement lors du dépôt par EPD.

L'impact du dépôt par électrophorèse sur les propriétés du catalyseur peut être attribué à deux processus. D'une part, la suspension de 1%Pt/Al₂O₃ préparée pour le dépôt par électrophorèse est une solution acide (pH = 3), l'analyse ICP-AES met en évidence le fait que la teneur en platine sur le solide diminue lors du passage du catalyseur dans le bain. D'autre part, pour obtenir les 80 mg de solide recueillis dans le tube en U, l'échantillon est resté plus longtemps dans le bain que l'autre dépôt déposé sur acier, ce qui pourrait diminuer la quantité de platine déposée dans les 80 mg de solide recueilli. Lors du dépôt par électrophorèse, les métaux susceptibles d'être présent sur le solide sont ceux présent dans la contre électrode, à savoir principalement du fer, du chrome et du nickel. L'analyse ICP-AES confirme la présence de nickel (0,2%) et de fer (0,9%) sur le solide. Un autre phénomène également possible est la redispersion du platine lors du dépôt par électrophorèse, en effet, puisque du platine passe dans la solution, il est possible qu'une partie se dépose sur le solide, modifiant ainsi sa dispersion et donc ses propriétés catalytiques. Un autre facteur important est l'incertitude faite sur la mesure. En effet, avec seulement 80 mg dans le microréacteur, le signal à exploiter est proche de la ligne de base. De plus, la prise de température a son importance : dans le cas du microréacteur, la température mesurée correspond à une moyenne faite sur le lit, tandis que dans le cas du réacteur en L, la mesure est plus homogène. Nous observons que pour une vitesse de réaction donnée, l'écart de température est inférieur à 10 °C. Davantage d'expériences permettraient d'en savoir plus sur la nature des dépôts et du réacteur en L.

Bien que la modification du catalyseur après dépôt par électrophorèse ait été mis en évidence, il sera conservé tout au long de ce travail la même nomenclature utilisée jusque là pour les différents échantillons préparés.

Conclusion

Cette partie a mis en évidence certaines différences entre le microréacteur à lit traversé et le réacteur en L mais aussi une certaine analogie entre les deux. Le premier est un réacteur en lit traversé et nécessite des tailles de grains moyens assez gros (377,5 μm) tandis que le second est un réacteur à lit léché et le mode dépôt implique une taille de grain bien inférieure (< 2 μm) mais nécessite moins d'énergie pour chauffer. Avant de faire l'analogie entre ces deux réacteurs, les limitations de transfert sur le microréacteur ont été étudiées de manière théorique et de manière pratique. Les conclusions ont été les mêmes dans les deux cas, mettant en évidence qu'il n'y avait pas de limitation de transfert dans les conditions d'expériences pour des conversions inférieures à 10%. L'analogie entre les deux réacteurs a été difficile à réaliser. L'évaluation obtenue a toutefois permis de mettre en évidence la modification du catalyseur de départ lors du dépôt par électrophorèse. En effet, les vitesses de réaction lors de l'utilisation des catalyseurs déposés par EPD sont bien plus élevées ($4 \cdot 10^{-8}$ pour le catalyseur avant EPD contre $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le catalyseur après EPD). En revanche, pour deux catalyseurs identiques, les vitesses de réaction apparentes obtenues sont comparables entre le réacteur en L et le microréacteur en U. Ceci valide en partie les résultats qui seront fournis par le système développé au cours de ce travail

Références

- [1] A. Bourane, Oxydation de CO sur Pt/Al₂O₃ : étude des paramètres cinétiques des étapes élémentaires et modélisation des tests de light-off, Chimie, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2002.
- [2] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* 202 (2001) 34-44.
- [3] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* 209 (2002) 114-125.
- [4] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* 209 (2002) 126-134.
- [5] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* 220 (2003) 3-12.
- [6] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 499-510.
- [7] S. Derrouiche, Approche micro cinétique des réactions CO/O₂ et CO/NO sur des catalyseurs à base de Pt et Rh supportés : expériences et modélisations, Chimie, Université Claude Bernard Lyon 1, 2006.
- [8] E. Rozé, Processus élémentaires associés à la réaction d'oxydation de CO à basses températures sur des catalyseurs à base de Palladium et d'Or supportés sur Al₂O₃ et SiO₂, Chimie, Université Claude Bernard Lyon 1, 2010.
- [9] J. Couble, Développement d'outils et de procédures pour la micro-cinétique expérimentale : Application à la réaction CO/O₂ sur des catalyseurs Ir/Al₂O₃ et bimétalliques Pt-Pd/Al₂O₃, Chimie, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2012.
- [10] A. Bourane, S. Derrouiche, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* 228 (2004) 288-297.
- [11] K.I. Choi, M.A. Vannice, *Journal of Catalysis* 127 (1991) 465-488.
- [12] M. Valden, R.L. Keiski, N. Xiang, J. Pere, J. Aaltonen, M. Pessa, T. Maunula, A. Savimäki, A. Lahti, M. Härkönen, *Journal of Catalysis* 161 (1996) 614-625.
- [13] M. Bowker, I.Z. Jones, R.A. Bennett, S. Poulston, *Catalysis and Automotive Pollution Control* Iv, 1998, pp. 431-439.
- [14] S. Derrouiche, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* 230 (2005) 359-374.
- [15] B.N. Racine, M.J. Sally, B. Wade, R.K. Herz, *Journal of Catalysis* 127 (1991) 307-331.
- [16] S.M. Dwyer, C.O. Bennett, *Journal of Catalysis* 75 (1982) 275-283.
- [17] J. Sarkany, M. Bartok, R.D. Gonzalez, *Journal of Catalysis* 81 (1983) 347-357.
- [18] J.-L. Houzelot, Calcul des réacteurs catalytiques Déshydrogénation de l'éthanol, Techniques de l'ingénieur, Paris, France, 2005.
- [19] J.-C. Charpentier, S. Rode, Techniques de l'ingénieur Réacteurs chimiques base documentaire : TIB330DUO (2011).
- [20] P. Trambouze, J.-P. Euzen, Les réacteurs chimiques: de la conception à la mise en oeuvre, Editions Technip, 2002.
- [21] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, The properties of gases and liquids, McGraw-Hill, 1987.
- [22] E.N. Fuller, J.C. Giddings, *Journal of Chromatographic Science* 3 (1965) 222-227.
- [23] E.N. Fuller, K. Ensley, J.C. Giddings, *The Journal of Physical Chemistry* 73 (1969) 3679-3685.
- [24] E.N. Fuller, P.D. Schettler, J.C. Giddings, *Industrial & Engineering Chemistry* 58 (1966) 18-27.
- [25] J.-L. Houzelot, Calcul des reacteurs catalytiques, Ed. Techniques Ingénieur, 2005.

Chapitre IV : Etude de l'oxydation catalytique de COV

Sommaire

Chapitre IV : Etude de l'oxydation catalytique de COV.....	97
Introduction.....	101
1. Caractéristiques des COV choisis.....	101
1.1. L'isopropanol.....	101
1.2. Le toluène.....	102
2. Caractérisation de la désorption des catalyseurs par DTP et DTP intermittente.....	103
3. Oxydation de l'isopropanol.....	108
3.1. Suivi par spectrométrie de masse de l'oxydation de l'isopropanol.....	108
3.2. Influence de la vitesse de chauffe sur l'oxydation de l'isopropanol.....	109
3.3. Influence de la quantité de catalyseur déposée sur l'oxydation de l'isopropanol.....	115
3.5. Influence du pourcentage de platine déposé sur l'oxydation de l'isopropanol...	116
3.6. Etude du vieillissement du catalyseur.....	118
3.7. Influence de la nature du catalyseur sur l'oxydation de l'isopropanol.....	119
4. Oxydation du toluène.....	121
4.1. Suivi par spectrométrie de masse durant l'oxydation du toluène.....	121
4.2. Influence de la vitesse de chauffe sur l'oxydation du toluène.....	124
4.3. Influence du pourcentage de platine déposé sur l'oxydation du toluène.....	125
4.5. Influence de la nature du catalyseur sur l'oxydation du toluène.....	126
Conclusion.....	128
Références.....	129

Introduction

Dans la partie précédente, la comparaison entre un réacteur de référence et le réacteur que nous avons mis en place a été faite. Ce réacteur en L va être utilisé pour étudier des réactions d'oxydation. Pour ce faire, deux composés organiques volatils usuels vont être employés, un alcool, l'isopropanol et un composé aromatique, le toluène. Ces deux composés sont des molécules de COV de références. De nombreuses publications [1-13] traitent en effet de l'oxydation de ces composés. Dans un premier temps, la description de ces deux composés et la caractérisation des catalyseurs employés par désorption programmée en température et par désorption programmée en température intermittente sera effectuée. Dans une partie suivante, l'oxydation de l'isopropanol sera étudiée ainsi que l'influence du débit, de la vitesse de chauffe, de la quantité de catalyseur et du catalyseur en lui-même. Enfin, l'oxydation du toluène par les différents catalyseurs sera exposée.

1. Caractéristiques des COV choisis [14]

1.1. L'isopropanol

L'isopropanol (IPA) est aussi appelé propan-2-ol ou alcool propylique. De formule brute C_3H_8O , son numéro CAS est le 67-63-0 et sa masse molaire est de $60,095 \text{ g.mol}^{-1}$. Son point de fusion se situe à $-87,9 \text{ }^\circ\text{C}$ et son point d'ébullition à $82,3 \text{ }^\circ\text{C}$; la densité de l'isopropanol à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ est de $0,7809$ et son indice de réfraction à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ est de $1,3776$. Il est miscible avec l'eau, l'éthanol et le diéthyléther, soluble dans l'acétone et le chloroforme et très soluble dans le benzène. Les principaux pics de l'isopropanol en spectrométrie de masse sont $m/z = 45$ (100%), 43 (19%), 27 (17%), 29 (12%), 41(7%), 31 (6%), 19 (6%), 42 (5%), 44 (4%) et 59 (3%) uma. La concentration maximale pour une journée de 8 heures ou une semaine de 40 heures est de 400 ppm ou 983 mg.m^{-3} et la limite d'exposition à court terme, qui ne doit pas excéder 15 minutes, est de 500 ppm ou 1230 mg.m^{-3} . La figure 62 présente la pression de vapeur saturante de l'isopropanol en fonction de la température, cette figure est tracée à partir d'une fonction empirique[15] et est en bon accord avec les coefficients d'Antoine[16].

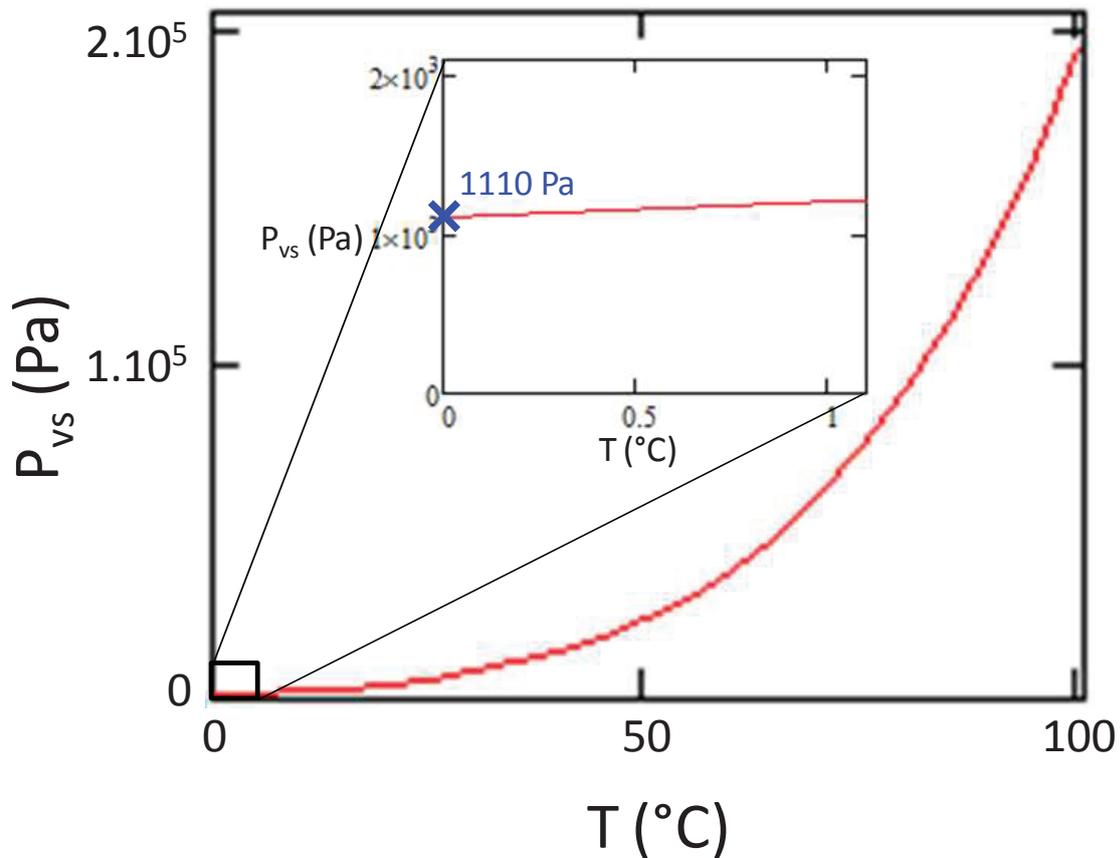


Figure 62 : Pression de vapeur saturante de l'isopropanol en fonction de la température

1.2. Le toluène

Le toluène aussi appelé le méthylbenzène est de formule brute C_7H_8 . Son numéro CAS est le 108-88-3, sa masse molaire est de $92,139 \text{ g.mol}^{-1}$, son point de fusion se situe à $-94,95 \text{ °C}$ et son point d'ébullition à $110,63 \text{ °C}$. La densité du toluène à 20 °C est de $0,8668$ et son indice de réfraction à 20 °C est de $1,4961$. Il est miscible avec l'éthanol et le diéthyléther, soluble dans l'acétone et insoluble dans l'eau. Les principaux pics du toluène en spectrométrie de masse sont $e/m = 91$ (100%), 92 (73%), 39 (20%), 65 (14%), 63 (11%), 51 (11%), 50 (7%), 27 (6%), 93 (5%) et 90 (5%) uma. La concentration maximale pour une journée de 8 heures ou une semaine de 40 heures est de 50 ppm ou 188 mg.m^{-3} . La figure 63 représente la pression de vapeur saturante du toluène en fonction de la température[15].

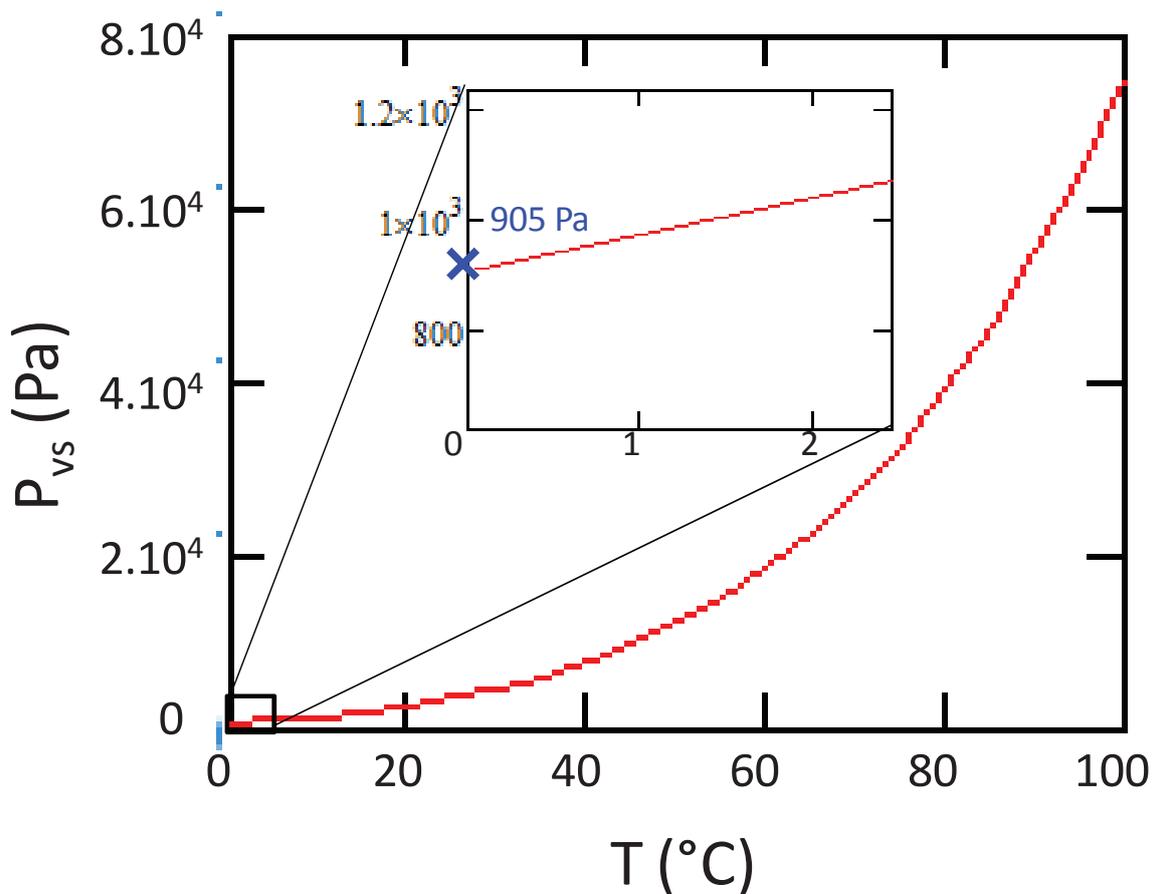


Figure 63 : Pression de vapeur saturante du toluène en fonction de la température

2. Caractérisation de la désorption des catalyseurs par DTP et DTP intermittente

La désorption programmée en température est une technique permettant, après adsorption sur un matériau sous certaines conditions, d'évaluer les affinités chimiques entre le matériau et une molécule adsorbée. Cette technique permet ainsi de déterminer et de quantifier les sites actifs qui ont une affinité particulière avec la molécule.

Dans le cas de l'oxydation de composés organiques volatils par l'oxygène, la molécule dont l'affinité va être étudiée est l'oxygène. Expérimentalement, après une première montée en température à $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 400 °C permettant de désorber la plupart des espèces présentes à la surface de l'échantillon, l'adsorption d'oxygène va être réalisée sous 10 Torr d' O_2 à 400 °C durant 10 minutes puis le chauffage est coupé. Une fois que l'échantillon atteint la température ambiante, il est mis sous vide secondaire (10^{-6} mbar) puis une seconde montée en température permet l'évaluation de la désorption d'oxygène par l'enregistrement du pic majoritaire (32 uma). En fin d'expérience un volume étalon est rempli d'oxygène sous une pression connue puis envoyé vers l'outil d'analyse. L'objet de cette expérience va être d'étudier en utilisant cette technique les catalyseurs préparés et déposés sur les tubes d'acier inoxydable dans des conditions de température proche de celles étudiées lors des réactions d'oxydation.

La figure 64 présente l'allure du signal du pic majoritaire de l'oxygène lors d'une désorption programmée en température pour 34 mg de SnO₂ déposé sous forme de film sur un tube d'acier inoxydable. Cette montée en température fait suite à plusieurs cycles de chauffage/refroidissement. Sur cette figure, deux pics de désorption peuvent être observés, ils correspondent à deux états différents dont le premier correspond à un maximum de désorption vers 110 °C et le second au-delà de 310 °C. Il est déterminé après l'envoi de l'étalon que $1,5 \cdot 10^{-9}$ mol d'oxygène se désorbe de cet échantillon, soit $4,4 \cdot 10^{-8}$ mol.g⁻¹ de catalyseur ou encore $6,1 \cdot 10^{-9}$ mol.m⁻² de catalyseur. Ces valeurs sont celles du dépôt seul, c'est-à-dire que la contribution du tube en acier inoxydable a été retranchée. Cependant, dans le but de comparer les différents dépôts et puisque les tubes ont les mêmes dimensions, les valeurs présentées ultérieurement seront celles de l'ensemble dépôt sur tube.

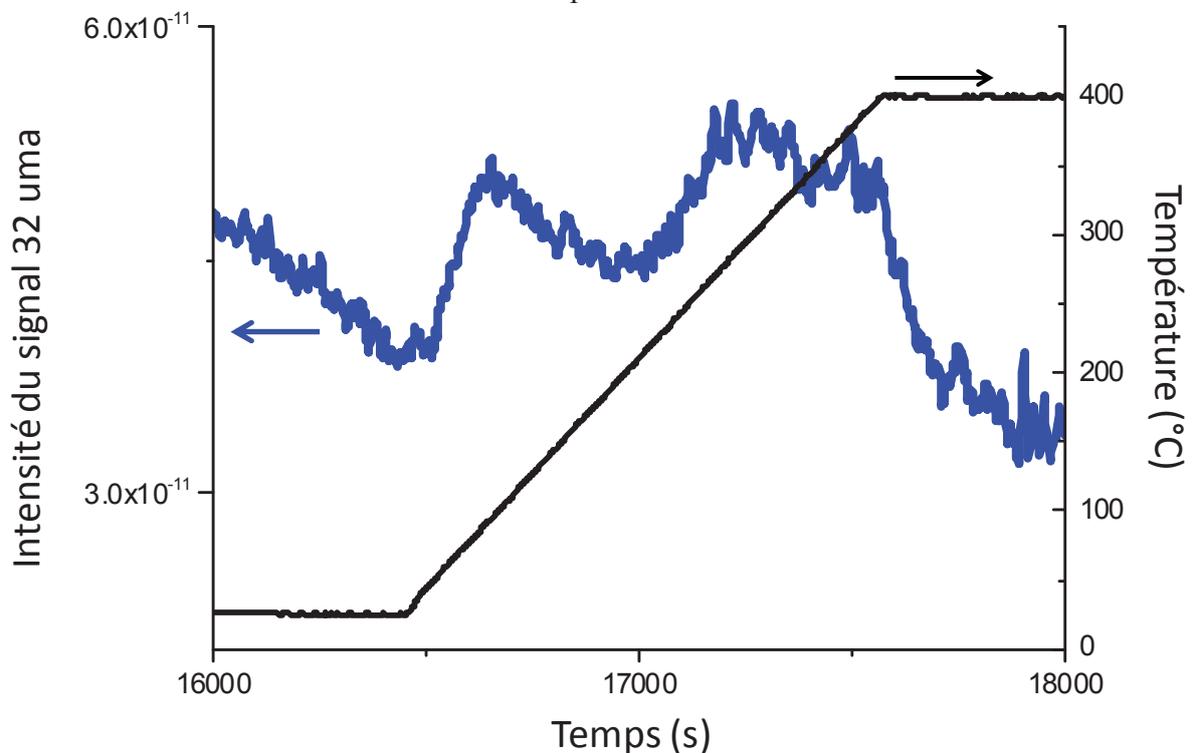


Figure 64 : Suivi des signaux à 32 et 44 uma lors d'une DTP sur 34 mg de SnO₂, montée en température : 20 °C.min⁻¹

Pour le catalyseur SnO₂, les désorptions se font pour des températures centrées sur 100 et 300 °C, pour 0,3% Pt/SnO₂, cette température est de 150 °C et de 400 °C pour 1%Pt/SnO₂. Pour YSZ, ces températures sont centrées sur 130 et 400 °C alors que pour 1%Pt/YSZ, la désorption se fait à 400 °C. Pour Al₂O₃, ces températures sont centrées sur 110 °C et 400 °C et sur 130 et 380 °C pour 1%Pt/Al₂O₃.

Le tableau 10 présente les résultats obtenus pour les différents dépôts :

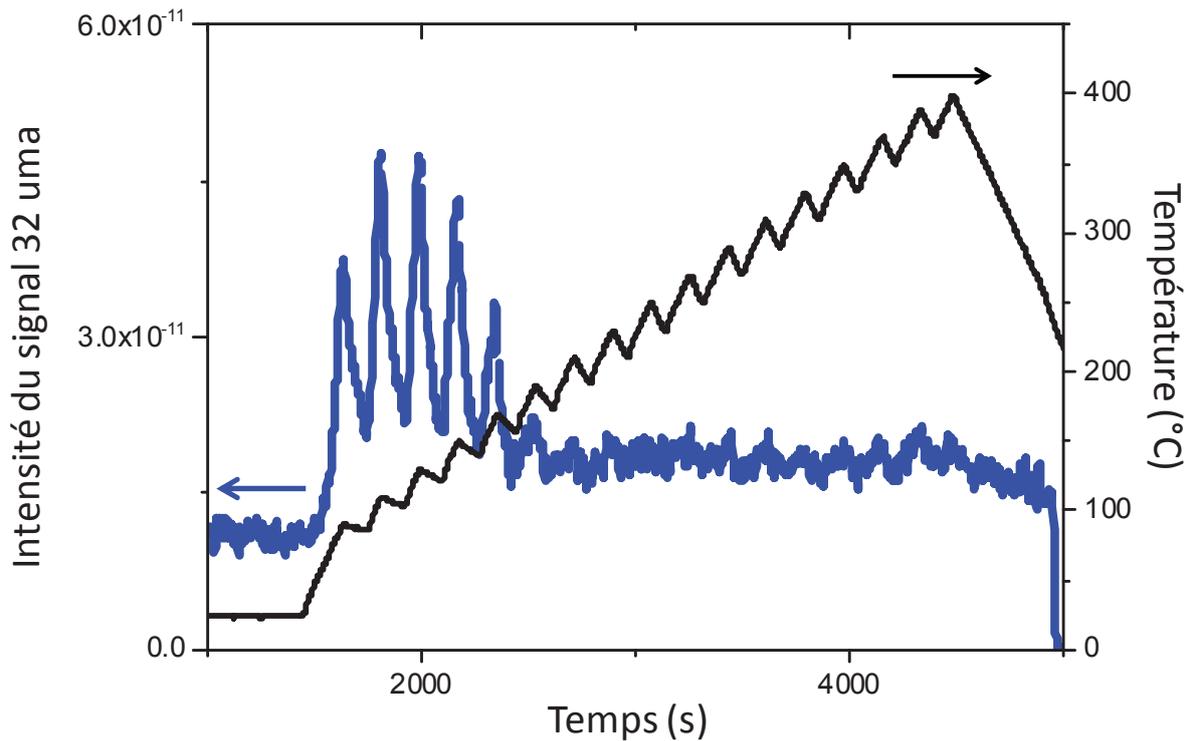
Tableau 10 : Résultats obtenus après DTP d'O₂ et de H₂

	Désorption de l'oxygène de Ta à 400 °C (mol/g de catalyseur)	Désorption de l'hydrogène de Ta à 400 °C (mol/g de catalyseur)
SnO ₂	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
0,3%Pt/SnO ₂	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$
1%Pt/SnO ₂	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
Al ₂ O ₃	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
1%Pt/Al ₂ O ₃	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
YSZ	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$
1%Pt/YSZ	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$

Sur le tableau 10, il est intéressant de noter que l'ajout de platine favorise la désorption d'oxygène. En dispersant 1% de platine par exemple, il y a cinq fois plus de désorption d'oxygène pour l'oxyde d'étain, quatre fois plus pour la zircone sur oxyde d'yttrium et plus de quinze fois plus pour l'alumine. En revanche, il n'y a pas de tendance nette sur l'influence de la dispersion du platine par rapport à la désorption de l'hydrogène.

La DTP intermittente est une technique basée sur la DTP mais présente la différence de séquencer la montée en température suivant un programme en dents de scie à des vitesses de chauffe identiques. Cette technique permet notamment de pouvoir déterminer les énergies d'activation de désorption d'une molécule sur un matériau. Cette technique n'est pas très répandue car difficile à mettre en œuvre, néanmoins, la désorption programmée en température intermittente a été utilisée pour étudier la désorption de NH₃ pour une surface hétérogène type zéolithe[17], pour évaluer la désorption de l'oxygène de l'oxyde d'étain sous forme de poudre[18] et la désorption de l'oxygène de catalyseurs de types pérovskites[19, 20]. Expérimentalement, les montées en température sont de 40 °C pour des vitesses de 20 °C/min⁻¹ suivi d'une descente de 20 °C à une vitesse de 20 °C.min⁻¹.

La figure 65 représente le signal majoritaire de l'oxygène en spectrométrie de masse en fonction du temps lors d'une expérience de désorption programmée en température intermittente. L'utilisation du chauffage par induction est une technique extrêmement puissante pour ce type d'expérience de part l'excellente régulation que ce système offre. Il est intéressant de noter qu'en dépit de la faible quantité de catalyseur étudiée, il est quand même possible d'observer la désorption correspondant au premier état actif.

Figure 65 : DTP intermittente de l'oxygène sur 34 mg de SnO₂

La figure 66 représente en bleu la DTP de 34 mg de SnO₂ et en noir la DTP intermittente correspondante, tracé selon un diagramme d'Arrhenius. Les droites rouges correspondent aux parties linéaires de chaque courbe obtenue. Il est intéressant de constater que seul le premier état bien caractérisé et qu'au-delà d'une certaine température, le tracé n'est plus exploitable, cela sera imputé à la faible quantité de catalyseur présent. Néanmoins, nous pouvons déterminer que l'énergie d'activation de désorption correspondant au premier état est d'environ 40 kJ.mol⁻¹ pour des températures comprises entre 90 et 150 °C.

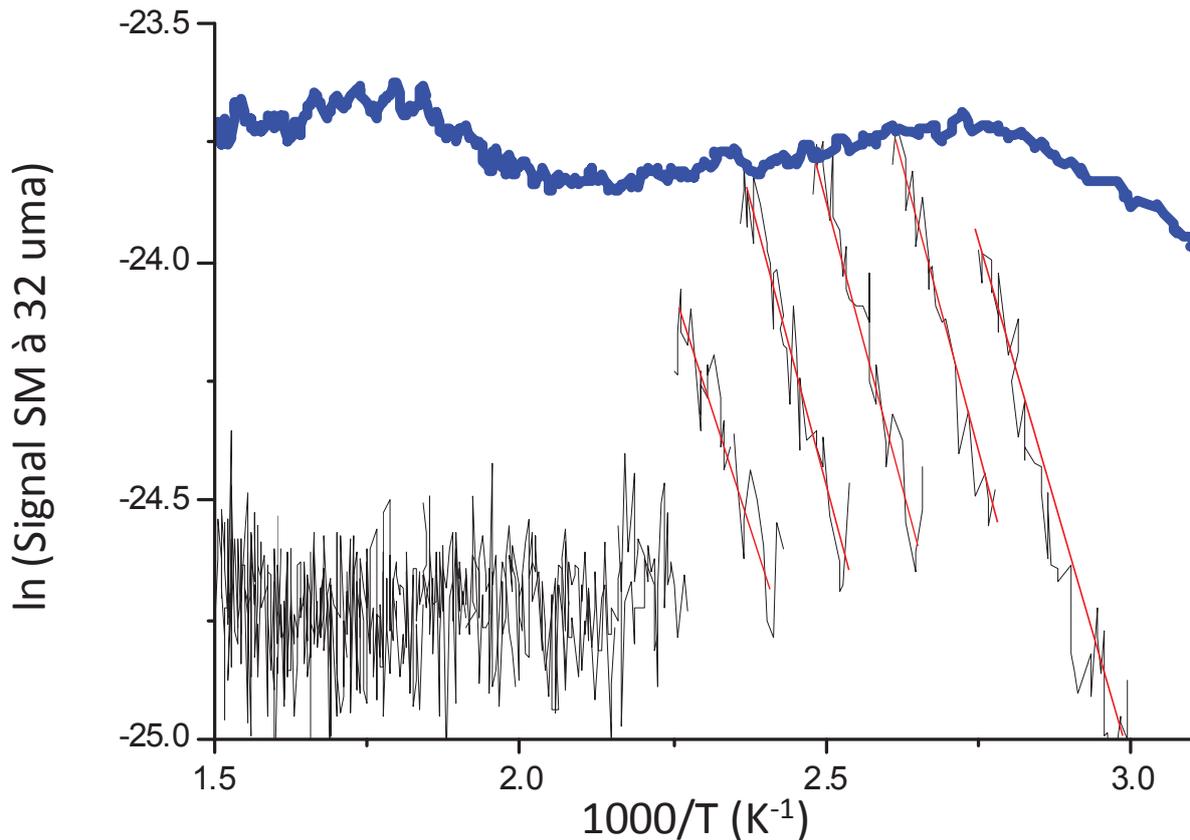


Figure 66 : En noir : Tracé d'Arrhenius des parties d'intermittentes lors de DTP intermittente en noir. En bleu : DTP correspondante. En rouge : correspondance par des droites de la partie linéaire. 34 mg de SnO₂, 20 °C.min⁻¹.

De manière générale, les faibles quantités de catalyseur déposées ne permettent pas d'exploiter de façon totalement satisfaisante les désorptions programmées en température, et ce pour tous les catalyseurs.

La dispersion du platine à la surface du support (Al₂O₃, SnO₂ et YSZ) préparé par imprégnation à sec a été déterminée par adsorption de CO et désorption de dihydrogène après réduction du catalyseur lors d'un traitement réducteur. On considère qu'il y a un site de platine pour une molécule de monoxyde de carbone adsorbé ou une demi-molécule de dihydrogène formée. L'étude de la dispersion du platine sur SnO₂ n'a pu être réalisée car la réduction n'a pas pu être effectuée correctement. Plusieurs essais à des températures de réduction différentes (200, 300 et 400 °C) ont été effectués, mais il n'a pas été observé d'adsorption du monoxyde de carbone. Cela est en accord avec la littérature[21]. En revanche, il a été déterminé que le platine à la surface de l'alumine est dispersé à 33%. Cela paraît faible mais il a été montré que de faibles dispersions favorisent la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone[22]. Cette faible dispersion est imputable à la méthode de préparation, et plus précisément de calcination sous air. La même valeur de dispersion est déterminée pour 1%Pt/YSZ.

3. Oxydation de l'isopropanol

En présence d'oxygène et dans des conditions de température et de pression favorables, les composés organiques volatiles vont s'oxyder en dioxyde de carbone et en eau. Lors des expériences d'oxydation de COV sur le réacteur en L, la pression générale du système est proche de la pression atmosphérique. Les pics majoritaires de fragmentation du COV choisi, des produits de la conversion (eau et dioxyde de carbone) ainsi que des sous-produits susceptible d'être formés lors de la réaction vont être suivis à l'aide d'un spectromètre de masse lors de la montée en température.

Concernant l'oxydation de l'isopropanol, la réaction de conversion d'un alcool primaire catalysée par du platine, produit dans un premier temps, l'aldéhyde et l'acide carboxylique correspondant à l'alcool ainsi que de l'eau, puis du dioxyde de carbone et de l'eau. En revanche, dans le cas d'un alcool secondaire ou tertiaire, la réaction d'oxydation produit dans un premier temps la cétone correspondant à l'alcool et de l'eau, puis du dioxyde de carbone et de l'eau (Figure 67)[23].

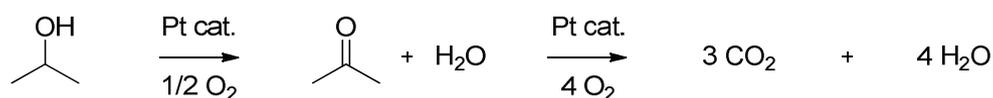


Figure 67 : Schéma de la réaction d'oxydation de l'isopropanol

3.1. Suivi par spectrométrie de masse de l'oxydation de l'isopropanol

La figure 68 correspond au signal du spectromètre de masse durant l'expérience d'oxydation de l'isopropanol catalysée par un dépôt de 0,3%Pt/SnO₂ (26 mg). Les signaux de l'acétone (a), du dioxyde de carbone (b), de l'isopropanol (c) et de la température (d) sont tracés en fonction du temps. La partie A correspond à la ligne de base, pour cela, la vanne d'injection est fermée. En B, cette vanne, qui se trouve en amont du réacteur, est ouverte ; les signaux d'isopropanol et d'acétone deviennent plus intenses (l'isopropanol a une contribution en 43 uma (voir IV.1.1)). En C, le prélèvement du spectromètre de masse est commuté sur la sortie du réacteur, si le catalyseur n'est pas déjà actif, le signal est censé ne pas être modifié sauf en cas d'adsorption dans le réacteur et les conduites associés. En D, la montée en température se fait à 20 °C/min et il est observé une désorption de l'isopropanol puis le signal de l'acétone augmente (D et début de E). En E, une grande partie de l'isopropanol est convertie dans un premier temps en acétone, puis en dioxyde de carbone. En F, après un palier de 10 minutes à 400 °C, l'induction est stoppée et la conversion diminue au fur et à mesure que la température diminue librement. A 400 °C, en plus du dioxyde de carbone, nous détectons également une production d'eau.

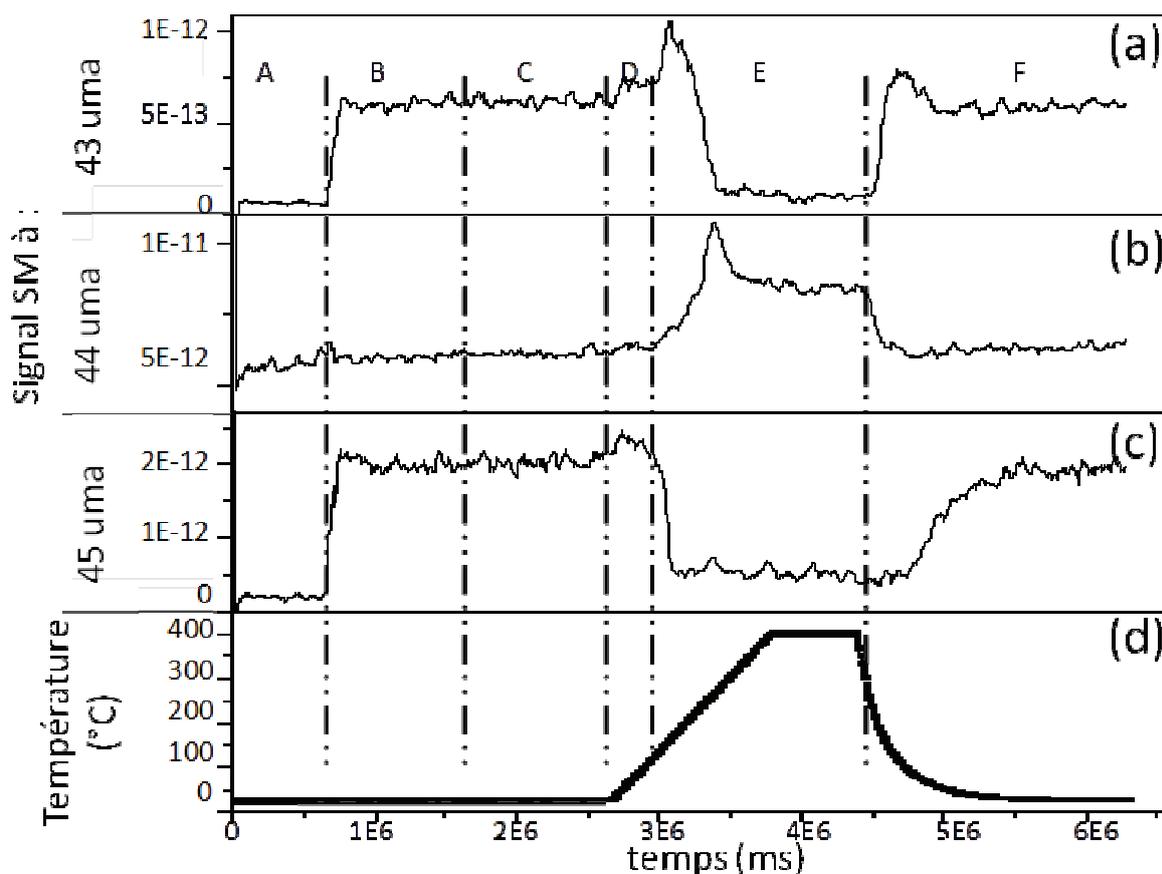


Figure 68 : Signal SM de l'acétone à 43 uma (a), du dioxyde de carbone à 44 uma (b), de l'isopropanol à 45 uma (c) et signal de la température (d) durant l'oxydation par un dépôt 0,3%Pt/SnO₂ (26 mg) sur acier inoxydable. Concentration initiale en isopropanol : 1000 ppm, vitesse de chauffe 20 °C/min et flux total : 100 ml/min.

En D, une faible augmentation du signal à 45 uma correspond à une désorption de l'isopropanol lors du début de la montée en température. Dans un premier temps l'isopropanol n'est converti qu'en acétone. Une première oxydation de l'isopropanol en acétone se retrouve sur les autres supports en accord avec la littérature[13]. Pour des températures comprises entre 100 et 250 °C, en effet, au début de E, le signal à 43 uma augmente consécutivement à la diminution du signal à 45 uma. Dans un deuxième temps, la température du système permet l'oxydation de l'isopropanol et d'une partie de l'acétone formée en dioxyde de carbone, à partir de 250 °C. Cela se voit nettement sur le signal à 44 uma puisque celui-ci augmente consécutivement à la diminution du signal à 43 uma. Il est d'ailleurs intéressant de constater que l'intensité du pic diminue pour se stabiliser à plus haute température. Une explication de ce phénomène est donnée dans la partie suivante.

3.2. Influence de la vitesse de chauffe sur l'oxydation de l'isopropanol

Pour étudier l'influence de la vitesse de chauffe sur l'oxydation de l'isopropanol, une expérience de conversion a été réalisée à des vitesses de chauffe de 20, 50 et 200 °C.min⁻¹ avec un palier durant la montée en température. La figure 69 illustre le profil de température lors de

l'utilisation de 31 mg de SnO₂ comme catalyseur. Le palier à 210 °C a été choisi parce qu'il correspond environ à la température à 50% de conversion (T50).

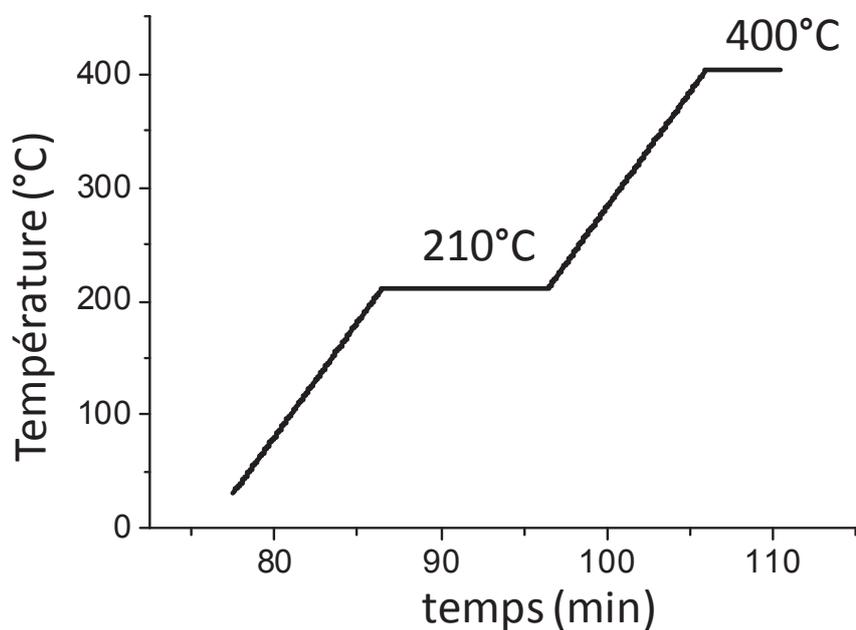


Figure 69 : profil de température lors de la conversion de l'isopropanol par 31 mg de SnO₂ à 100 ml/min.

La figure 70 présente la température en fonction de la conversion globale de l'isopropanol pour des vitesses de chauffe de 20, 50 et 200 °C/min.

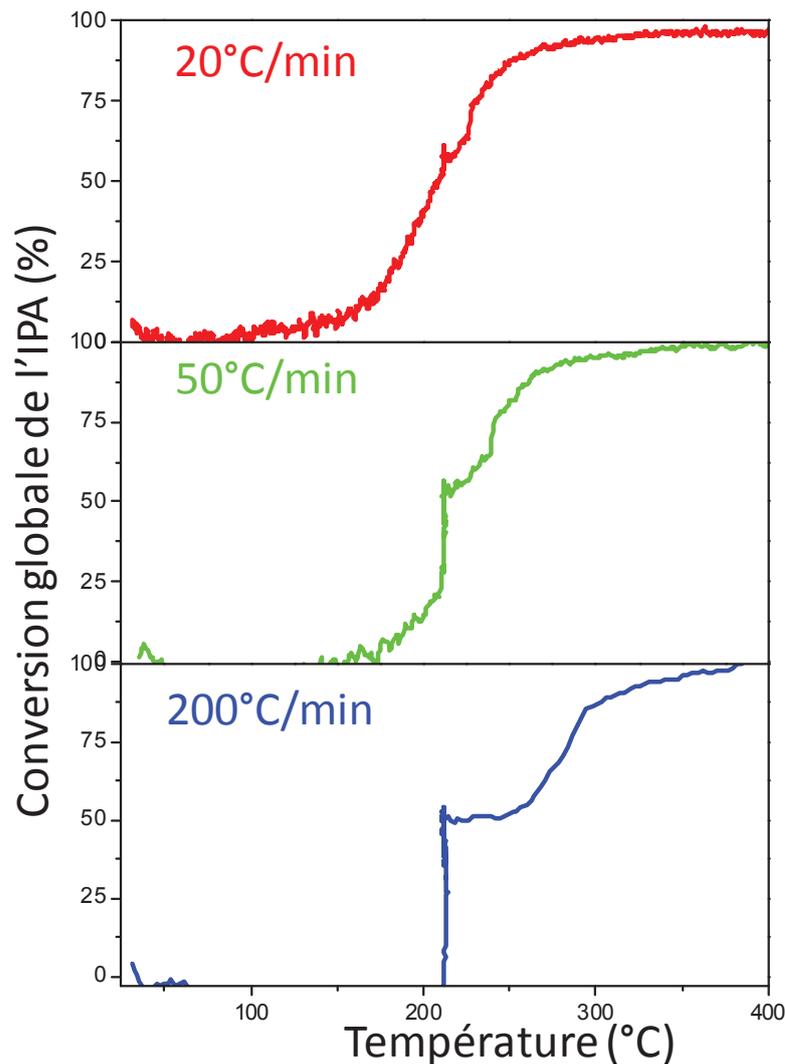


Figure 70 : Conversion globale de l'isopropanol sur SnO_2 à 20, 50 et 200 °C/min

Pour des vitesses de chauffe élevées, il est possible d'observer que la conversion n'apparaît pas continue. En revanche, pour des vitesses de chauffe inférieures ou égales à 20 °C/min, la courbe de conversion ne présente pas d'accident, ce qui nous permet de conclure que le T50 mesuré à de tels vitesses de chauffe est un indicateur pertinent des performances catalytiques.

Une diminution du signal correspondant à l'isopropanol est observée après avoir atteint 100% de conversion et la figure 71 a pour objectif d'apporter une explication à ce phénomène. La figure 71 correspond aux signaux de l'acétone (43 uma), du dioxyde de carbone (44 uma) et de l'isopropanol (45 uma) lors de l'oxydation de l'isopropanol en utilisant le catalyseur 0,3%Pt/ SnO_2 en fonction de la température.

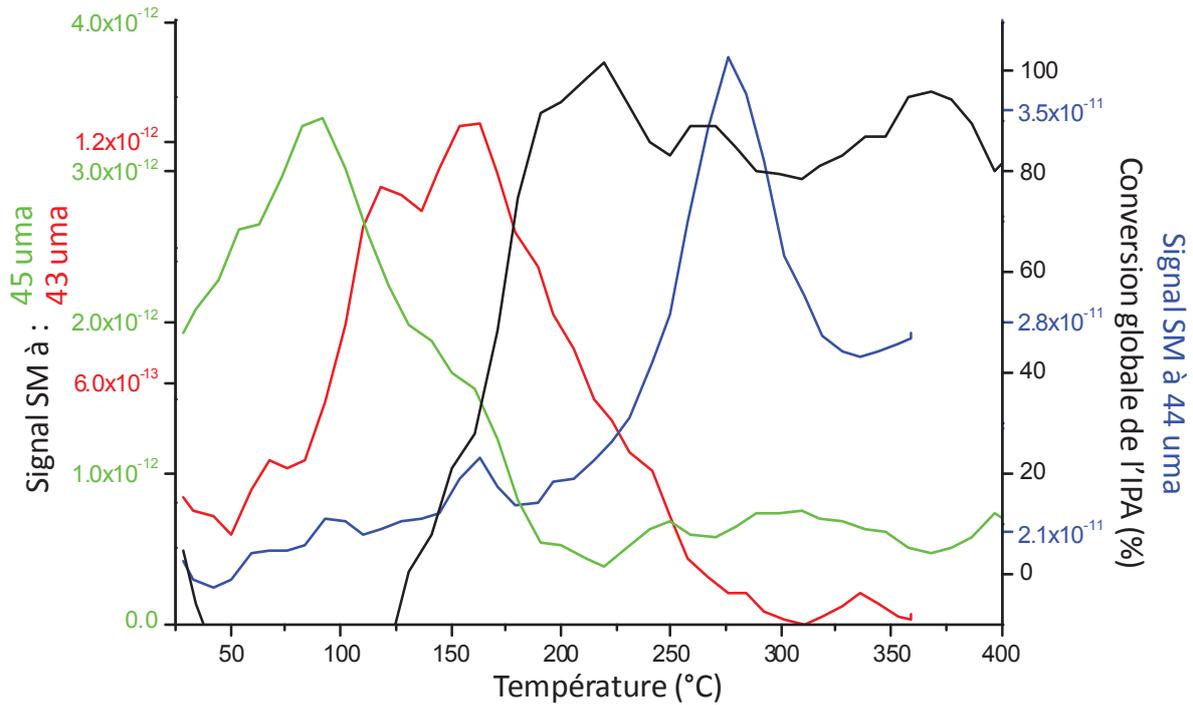


Figure 71 : Signal de l'acétone (43 uma), du dioxyde de carbone (44 uma) et de l'isopropanol (45 uma) en fonction de la température lors de l'oxydation de l'isopropanol par 0,3%Pt/SnO₂ (26 mg). Concentration initiale en isopropanol : 1000 ppm, flux total : 100 ml/min et vitesse de chauffe : 50 °C/min.

Nous observons qu'à partir de 225 °C, la conversion de l'isopropanol diminue pour passer de 90% à 70% de conversion à 310 °C puis remonte jusqu'à 360°C. Cette diminution concorde avec une augmentation du signal 44 uma. Ce phénomène se retrouve lors de l'oxydation de l'isopropanol par YSZ, par 1%Pt/YSZ, SnO₂ et 1%Pt/SnO₂. Lors des expériences de DTP, le dioxyde de carbone, suivi à 44 uma, désorbe du catalyseur lors de la montée en température. Les températures de désorption des différents catalyseurs sont répertoriées dans le tableau 11.

Tableau 11 : Températures de désorption du pic à 44 uma. (f) et (F) (pour faible et Fort) rendent compte de l'intensité des désorptions.

catalyseurs	Température au maximum du pic de désorption (°C)
SnO ₂	100 (f) – 380 (F)
0,3%Pt/SnO ₂	110 (f) – 310 (F)
1%Pt/SnO ₂	105 (f) – 250 (F)
YSZ	130 (F) – 340 (f)
1%Pt/YSZ	100 (f) – 280 (F)
Al ₂ O ₃	130 (F) – 400 (f)
1%Pt/Al ₂ O ₃	130 (F) – 400 (f)

Les pics observés à 44 uma sur les figures 68 et 71 correspondent aux températures de désorption observées en DTP. En effet, sur la figure 71, la température est centrée sur 300 °C ce qui est conforme avec les températures notées dans le tableau 11. Nous pouvons voir que ce pic correspond à une diminution de la conversion tracé en ne tenant compte que du signal correspondant à l'isopropanol. Le signal caractéristique de CO₂ à 44 uma est associé à une très faible contribution à 45 uma, qu'il conviendra de retrancher afin de tracer le plus justement possible les courbes de conversion.

La figure 72 présente les signaux à 43, 44 et 45 uma lors des expériences avec les différents catalyseurs. Les températures de désorption du dioxyde de carbone renseignée dans le tableau 11 sont comparables à celles observées. En effet, dans le cas de l'Al₂O₃ et de 1%Pt/Al₂O₃ le signal à 44 uma présentent des pics à faibles températures (respectivement 80 et 130 °C). Seul YSZ présente une température au maximum du pic de désorption décalée, autour de 275 °C.

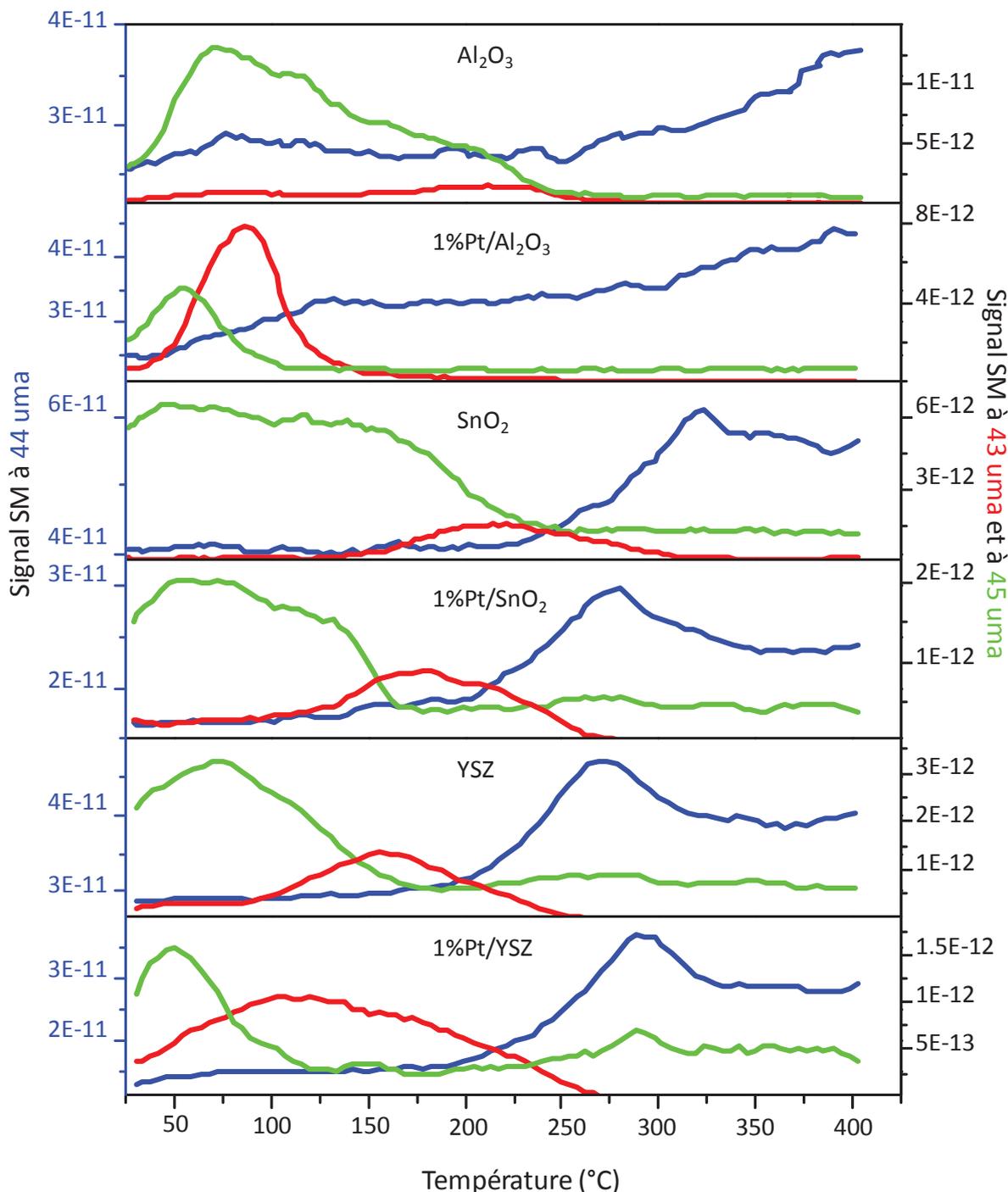


Figure 72 : Signal de l'acétone (43 uma), du dioxyde de carbone (44 uma) et de l'isopropanol (45 uma) en fonction de la température lors de l'oxydation de l'isopropanol par différents catalyseurs. Concentration initiale en isopropanol : 1000 ppm, flux total : 100 ml/min et vitesse de chauffe : 20 °C/min.

La figure 72 permet de mettre en évidence l'intérêt de déposer du platine sur les supports. En effet, la présence de platine permet d'effectuer l'oxydation en acétone à des températures moins élevées. Par exemple, sur l' Al_2O_3 , le signal correspondant à l'acétone augmente vers 150 °C et sur 1%Pt/ Al_2O_3 vers 50 °C. De même, la présence de platine a une influence sur les

températures d'oxydation de l'isopropanol. Ainsi avec YSZ, la température à partir de laquelle le signal à 45 μm atteint la ligne de base est de 175 °C contre 125 avec 1%Pt/YSZ.

3.3. Influence de la quantité de catalyseur déposée sur l'oxydation de l'isopropanol

Pour faire l'étude de l'influence de la quantité de catalyseur déposée, nous avons effectué plusieurs dépôts différents de 0,3%Pt/SnO₂ sur des tubes d'acier inoxydable. Les différentes masses déposées sont 0,5, 1,2, 3,4, 7, 12, 16, 21, 26 et 31 mg. Un dépôt non mesurable par pesée a également été fait, ce dépôt est visible à l'œil (reflet blanc) mais la sensibilité de notre balance (10^{-4} g) n'est pas suffisante pour quantifier la masse. Nous avons fixé tous les autres paramètres, à savoir que la concentration initiale en isopropanol est de 1000 ppm, la vitesse de chauffe est de 20 °C/min et le flux total est de 100 ml/min et seulement les masses de catalyseur ont été modifiées.

Sur la figure 73(a), la conversion globale de l'isopropanol en fonction de la température et des différentes masses est ajustée à l'aide d'une fonction sigmoïdale de Boltzmann classique afin d'améliorer la lisibilité. Il est possible d'observer le maximum de conversion et cela même si le dépôt est à l'état de trace. Par ailleurs, dans le cas du tube seul, la conversion observée n'est pas complète car seule une production d'acétone, concordant avec la diminution du signal de l'isopropanol, est relevée. La figure incorporée (b) correspond à la température à 50 % de conversion en fonction de la masse de catalyseur déposée (T50). La masse de catalyseur déposée influe sur la température d'oxydation jusqu'à une certaine masse d'environ 12 mg à partir de laquelle, dans ces conditions, la valeur de la T50 reste quasiment constante.

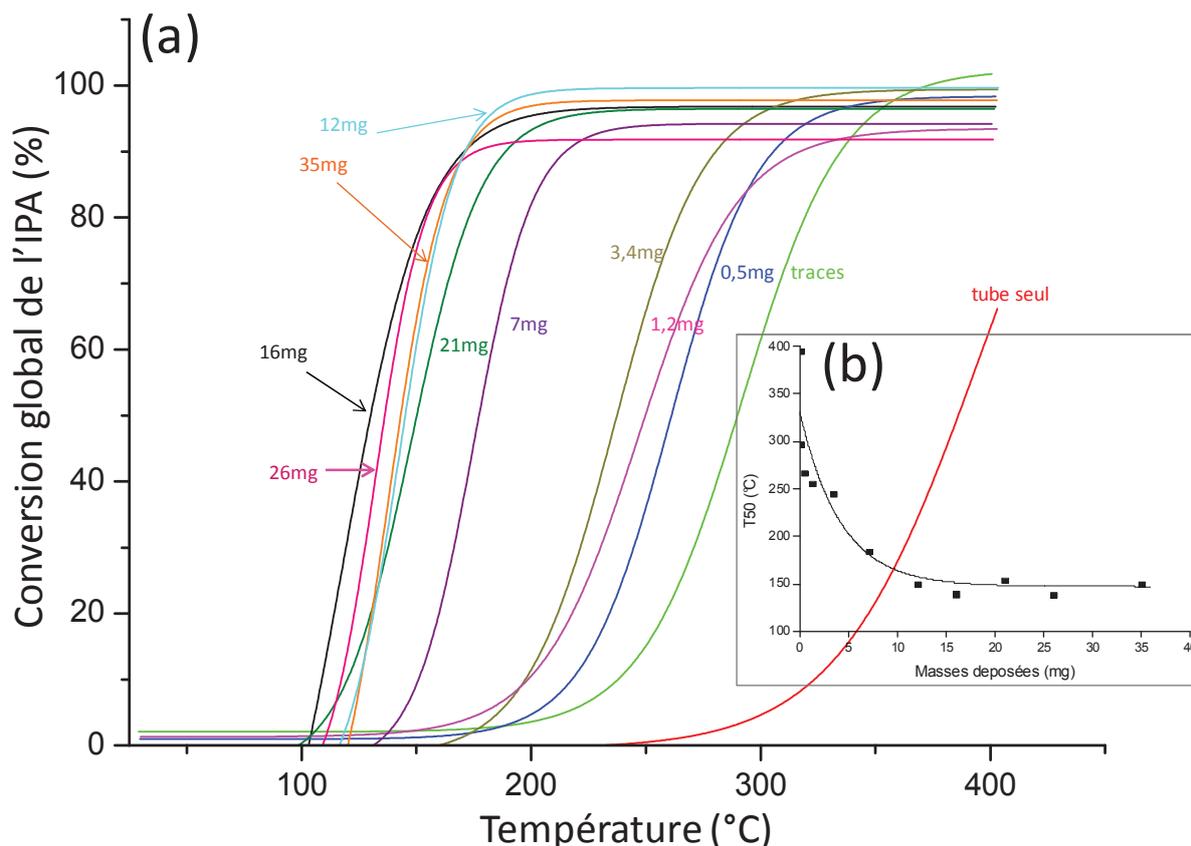


Figure 73 : Conversion de l'isopropanol par rapport à la température pour différentes masses de 0,3%Pt/SnO₂ sur acier inoxydable (a) et température à 50 % de conversion pour chaque masse déposée (b). Concentration initiale en isopropanol : 1000 ppm, vitesse de chauffe 20 °C/min et flux total : 100 ml/min.

Les résultats obtenus lors de ces expériences ne sont pas directement généralisables à l'ensemble des catalyseurs. En effet, cette expérience met en évidence le fait qu'au-delà d'une certaine épaisseur, il n'y a plus d'impact favorable sur la conversion, mais il est probable que cette épaisseur varie en fonction du catalyseur, en particulier de la taille des grains, de la morphologie et de l'épaisseur du dépôt. Pour expliquer ce phénomène, nous pensons que seule la couche la plus externe du dépôt est accessible aux gaz, cela peut être à cause d'un problème de diffusion du gaz à l'intérieur de la couche. D'un point de vue pratique, c'est une approche intéressante pour optimiser les quantités de catalyseur déposées.

3.4. Influence du pourcentage de platine déposé sur l'oxydation de l'isopropanol

Pour connaître l'influence de la quantité de platine déposé sur l'oxydation, nous avons préparé 0,3%Pt/SnO₂ et 1%Pt/SnO₂. La conversion globale de l'isopropanol pour ces deux catalyseurs a ensuite été déterminée en maintenant fixe certains paramètres : concentration initiale en isopropanol : 1000 ppm, vitesse de chauffe de 20 °C/min et flux total de 100 ml/min.

La figure 74 présente la conversion de l'isopropanol en fonction de la température pour SnO_2 (dépôt de 31mg), 0,3%Pt/ SnO_2 (dépôt de 26 mg) et 1%Pt/ SnO_2 (dépôt de 31 mg).

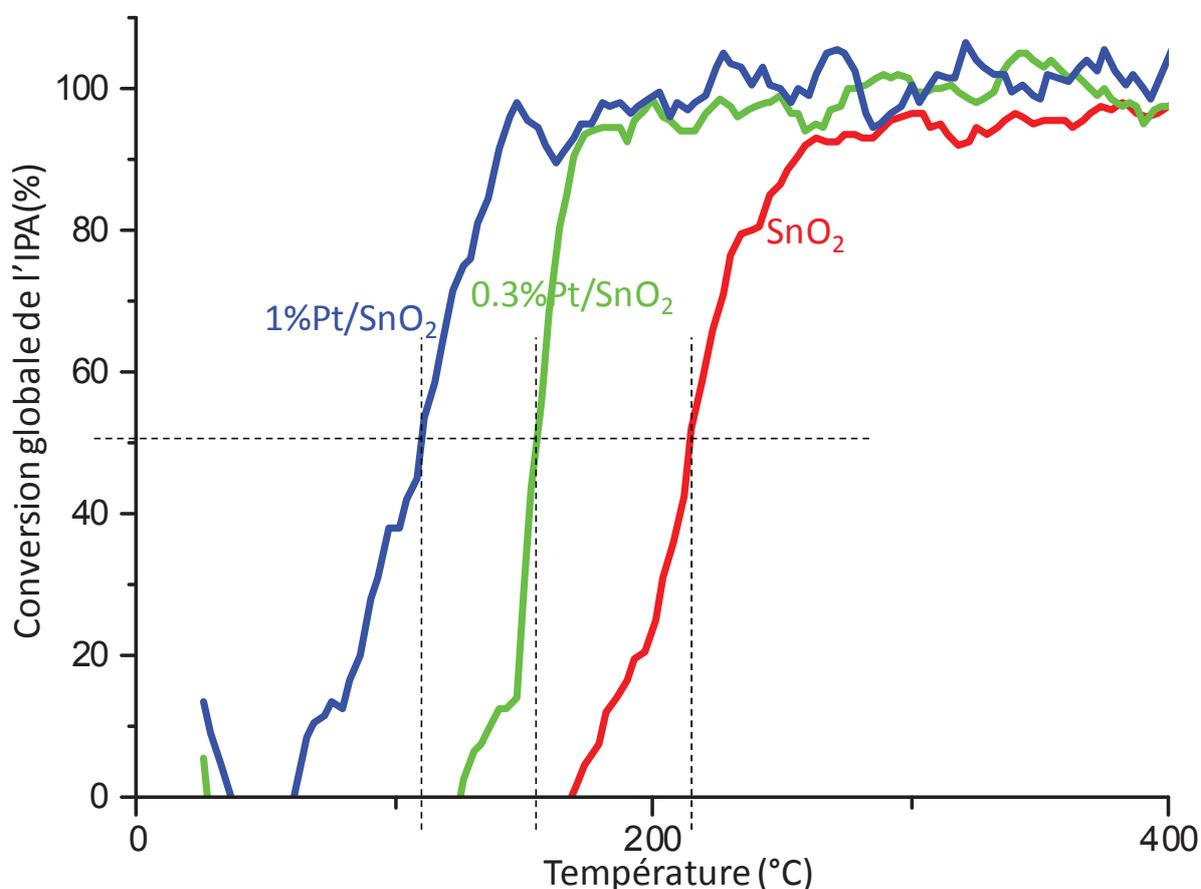


Figure 74 : Conversion de l'isopropanol par rapport à la température pour différentes quantité de platine déposé sur SnO_2 . Concentration initiale en isopropanol : 1000 ppm, vitesse de chauffe 20 °C/min et flux total : 100 ml/min.

Il est intéressant de constater que l'ajout de platine diminue la température à laquelle l'oxydation commence et que cette tendance s'accroît en fonction de la quantité de platine ajoutée. En effet, pour le SnO_2 , T50 est d'environ 210 °C ; lorsque 0,3% de platine est déposé sur cet oxyde, la T50 devient environ 155 °C et si la charge de platine augmente encore (1 %), la T50 devient environ 110 °C. Différentes quantités de platine déposées permettraient peut-être de dégager certaines tendances et de déterminer une quantité de platine ajoutée au-delà de laquelle il n'y a plus d'influence sur l'oxydation de l'isopropanol. La courbe de light-off sur SnO_2 paraît être en contradiction avec le phénomène de désorption du CO_2 rapporté dans le tableau 11 puisque il n'est pas observé de diminution de la conversion au palier. Il se trouve que ce phénomène est assez limité pour l'oxyde d'étain et ne s'observe que pour des vitesses de chauffe élevées (à partir de 100 °C/min).

3.5. Etude du vieillissement du catalyseur

Afin d'étudier le vieillissement des catalyseurs déposés par électrophorèse sur acier inoxydable, une réaction d'oxydation de l'isopropanol sera répétée, dans des conditions similaires, et ce, après plusieurs autres montées en température à des vitesses de chauffe différentes. La figure 75 représente la conversion de l'isopropanol en fonction de la température pour 0,3%Pt/SnO₂ et compare des conversions obtenues après plusieurs cycles de chauffe à des vitesses différentes. La toute première conversion de l'isopropanol par l'échantillon est représentée ainsi que la troisième, la huitième, la quatorzième et la vingt-deuxième. Entre ces différentes expériences, des essais à des vitesses de chauffe allant de 20 à 400 °C.min⁻¹ (à 75 et à 50 ml.min⁻¹) ont été fait.

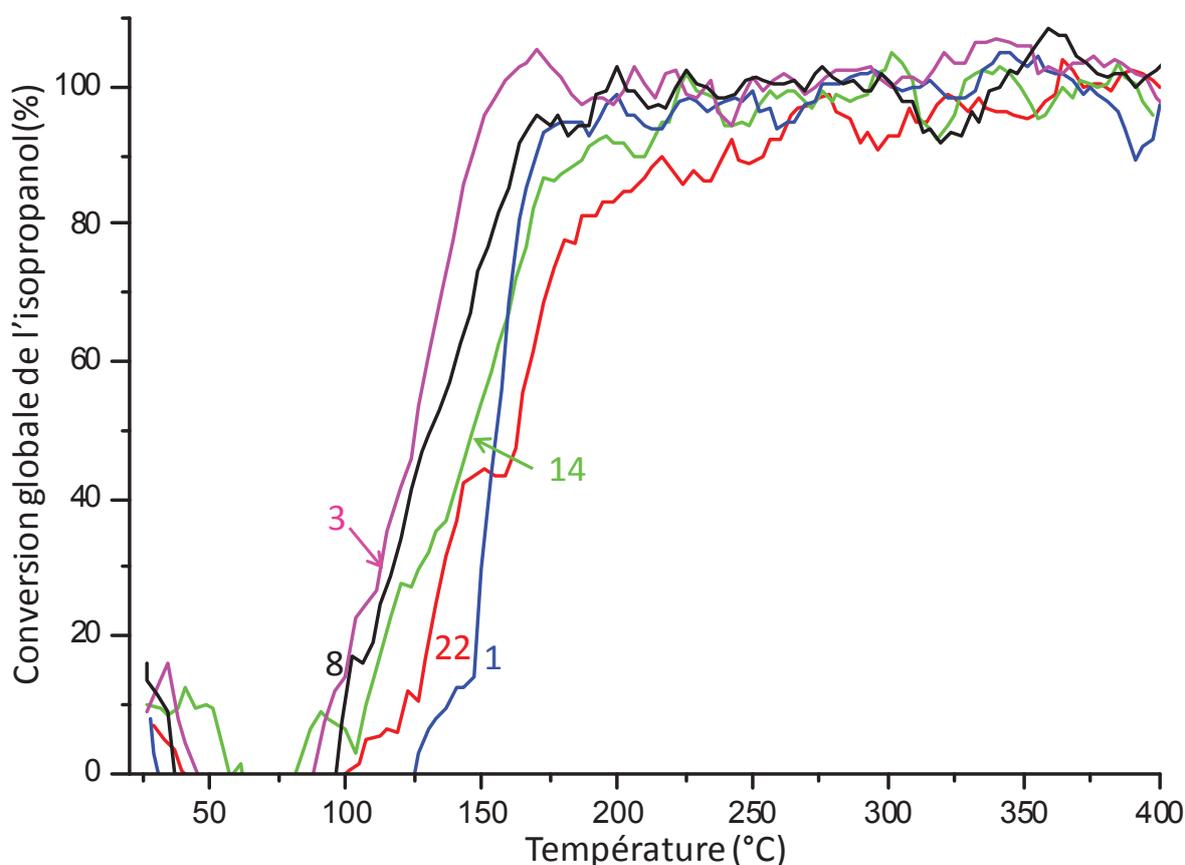


Figure 75 : Conversion de l'isopropanol en fonction de la température pour : 1 : première montée en température avec 0,3%Pt/SnO₂ (26 mg), 3: troisième, 8 : huitième, 14 : quatorzième et 22 : vingt-deuxième. Concentration initiale en isopropanol : 1000 ppm, vitesse de chauffe 20 °C/min et flux total : 100 ml/min.

Il apparaît que les courbes de conversion restent assez proches, même après plusieurs cycles en température. Après les cycles, la qualité du dépôt ne semble pas affectée et recouvre toujours de façon satisfaisante l'acier. Etant donné que les échantillons que nous utilisons ne subissent pas autant de montées en température et en tenant compte du faible écart observé, nous considérerons que nos échantillons ne sont pas modifiés par les cycles en température et que les performances restent conservées pendant la durée de nos expériences.

3.6. Influence de la nature du catalyseur sur l'oxydation de l'isopropanol

Cette réaction d'oxydation a été réalisée avec plusieurs catalyseurs dans des conditions similaires, c'est-à-dire avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min, un flux total de 100 ml/min et une concentration initiale en isopropanol de 1000 ppm. Nous avons testé l'oxydation de l'isopropanol avec les catalyseurs décrits précédemment, à savoir, les supports : oxyde d'étain, alumine et zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium ainsi que 1%Pt déposé sur ces mêmes supports.

La figure 76 présente la conversion de l'isopropanol en fonction de la température pour les différents catalyseurs. Dans un premier temps, il est intéressant de constater que l'ajout d'un oxyde permet au système d'oxyder l'isopropanol en dioxyde de carbone et en eau à plus basse température que dans le cas du support acier inoxydable seul (SS). En effet, le support seul ne permet pas d'obtenir l'oxydation complète de l'isopropanol à 400 °C en eau et en dioxyde de carbone, mais ne fait que la première étape, à savoir l'oxydation en acétone.

L'oxydation complète de l'isopropanol démarre à une plus basse température pour le support zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium que pour l'oxyde d'étain et l'alumine. En effet, la température à 50 % de conversion est d'environ 140 °C lors de la conversion par la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, de 200 °C et de 230 °C environ respectivement pour l'oxyde d'étain et l'alumine.

La présence de platine permet à l'échantillon de convertir l'isopropanol à bien plus basse température. Il est d'ailleurs intéressant de noter que l'oxydation de l'isopropanol en acétone et en eau se fait déjà à température ambiante pour 1%Pt/Al₂O₃ et 1%Pt/YSZ. Cela parce que les échantillons utilisés ont déjà subi des montées en température dans des conditions similaires. Nous pensons que localement, sur le grain, la réaction exothermique fournit suffisamment d'énergie pour autoalimenter la réaction. Si l'apport en réactif est stoppé sur une période ou qu'un temps suffisamment long est attendu, le taux de conversion avant montée en température se rapproche de 0 %. Les échantillons présentés sont de masses différentes mais les échantillons comportant les mêmes oxydes ont des masses similaires (16 mg d'Al₂O₃ contre 16 mg de 1%Pt/Al₂O₃) et nous avons pu voir qu'au-delà d'une certaine masse déposée (Figure 73), il n'y a plus d'impact sur la conversion.

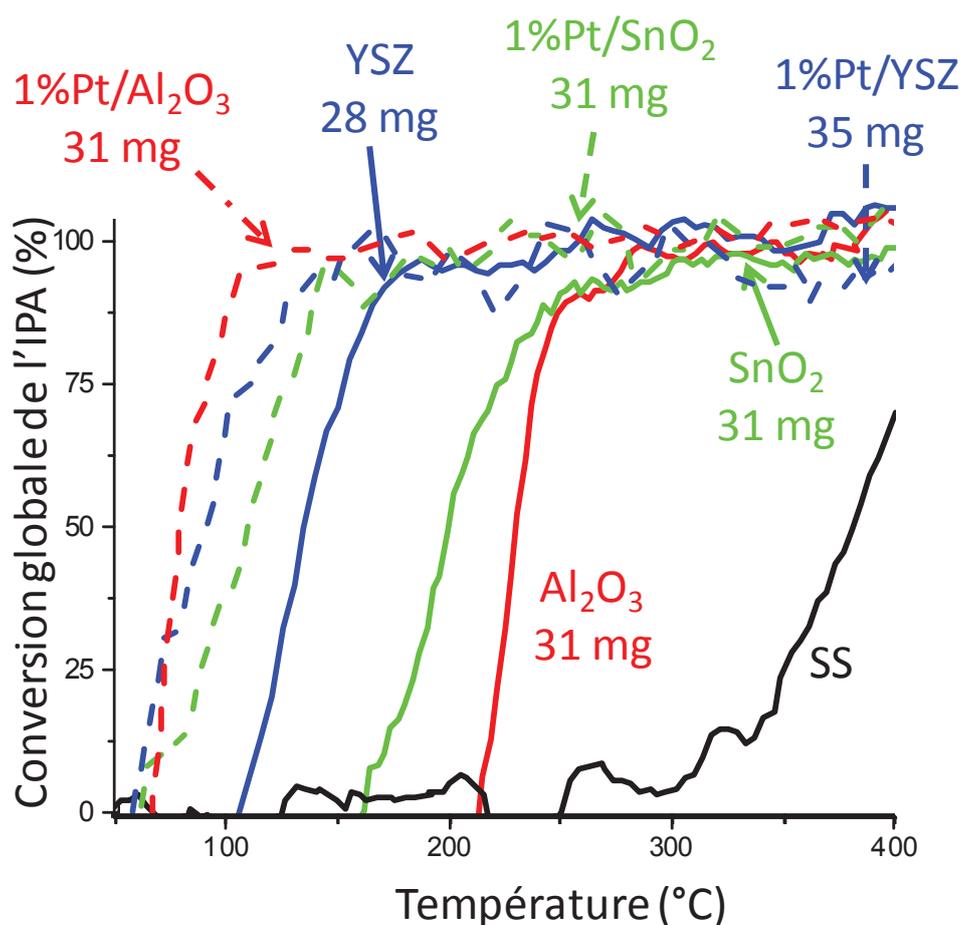


Figure 76 : Conversion de l'isopropanol en fonction de la température pour différents catalyseurs. Concentration initiale en isopropanol : 1000 ppm, vitesse de chauffe 20 °C/min et flux total : 100 ml/min.

Durant la réaction d'oxydation de l'isopropanol par l'oxygène nous obtenons, lors de la montée en température, une désorption de l'isopropanol puis une oxydation dans un premier temps en acétone puis en dioxyde de carbone et en eau. Nous avons également pu observer que jusqu'à 20 °C/min, la T50 est un indicateur pertinent des performances catalytiques. En effet, à un palier de température, la conversion de l'isopropanol reste la même. En revanche, pour des vitesses de chauffe supérieures, une discontinuité de la courbe de conversion est observée durant un palier. Nous avons également observé que la dispersion de platine diminuait les températures d'oxydation et que même après plusieurs cycles de montée en température, les courbes de conversion sont proches. Nous avons aussi étudié l'influence de la quantité de catalyseur déposée sur la réaction d'oxydation. Pour cela, plusieurs dépôts de masses différentes ont été réalisés et la réaction d'oxydation de l'isopropanol a été évaluée sur chacun d'entre eux. Il apparaît qu'au-delà d'une certaine masse déposée, 12 mg pour le SnO₂, il n'y a plus de diminution des températures à 50 % de conversion. Les échantillons restent stables lors d'une succession de montées en température car aucun impact n'est observé sur l'oxydation et les dépôts paraissent toujours adhérents. Pour finir, nous avons comparé l'efficacité de nos différents catalyseurs lors de la réaction d'oxydation de l'isopropanol par

l'oxygène et nous avons déterminé que l'YSZ permettait d'effectuer la réaction d'oxydation de l'isopropanol de manière plus performante que les autres oxydes, tout comme 1%Pt/YSZ et 1%Pt/Al₂O₃ par rapport à 1%Pt/SnO₂. Ces deux catalyseurs présentent la particularité de continuer la réaction d'oxydation même après être revenu à température ambiante et nous avons attribué cela à l'auto-alimentation en énergie de la réaction par l'exothermicité de la réaction.

Martinez-Ramirez *et al.* mettent en évidence une formation de propène lors de l'oxydation de l'isopropanol par Al₂O₃[24]. La formation d'acétone commence approximativement à 150 °C et nous observons la même valeur dans nos conditions.

Pour étudier l'oxydation de l'isopropanol, les influences de la vitesse de chauffe, de la quantité de catalyseur déposé sur le support acier inoxydable, du pourcentage de platine déposé et des différents catalyseurs ont été examinées. Ces expériences vont être reproduites pour l'étude de la réaction d'oxydation du toluène.

4. Oxydation du toluène

La réaction d'oxydation du toluène, dans des conditions de pression et température favorables, forme du dioxyde de carbone et de l'eau mais il a été montré qu'une formation intermédiaire d'acide benzoïque[24] et/ou de benzaldéhyde et d'alcool benzylique[25] est possible lors des réactions d'oxydation. Les pics majoritaires de ces composés seront observés en spectrométrie de masse pour l'acide benzoïque (105 uma), le benzaldéhyde (77 uma) et l'alcool benzylique (79 uma).

4.1. Suivi par spectrométrie de masse durant l'oxydation du toluène

La figure 77 correspond au signal du spectromètre de masse durant toute la réaction d'oxydation du toluène catalysée par un dépôt de 0,3%Pt/SnO₂ (19 mg). Les signaux de l'eau (a), du dioxyde de carbone (b), du toluène (c) et de la température (d) sont tracés en fonction du temps. La partie A correspond à la ligne de base, pour cela, la vanne d'injection avant le spectromètre de masse est fermée. En B, cette vanne, qui se trouve en amont du réacteur, est ouverte ; la composition initiale du mélange est envoyée. Les signaux de l'eau et du toluène augmentent. En C, le spectromètre de masse est commuté sur la sortie du réacteur, si le catalyseur n'est pas déjà en régime activé, le signal est censé ne pas être modifié. En D, la montée en température démarre à 20 °C/min et, contrairement au cas de l'oxydation de l'isopropanol, il n'est pas observé de désorption. En E, la conversion du toluène en dioxyde de carbone commence. En F, après un palier de 10 minutes à 400 °C, l'induction est stoppée et la conversion diminue au fur et à mesure que la température diminue. A 400 °C, de même que du dioxyde de carbone, nous détectons également une production d'eau. Le pic majoritaire du benzène (78 uma), celui du propène (41 uma), du benzaldéhyde (77 uma), de l'alcool benzylique (79 uma) et de l'acide benzoïque (105 uma) sont observés afin de savoir s'il se forme des sous-produits lors de la réaction d'oxydation.

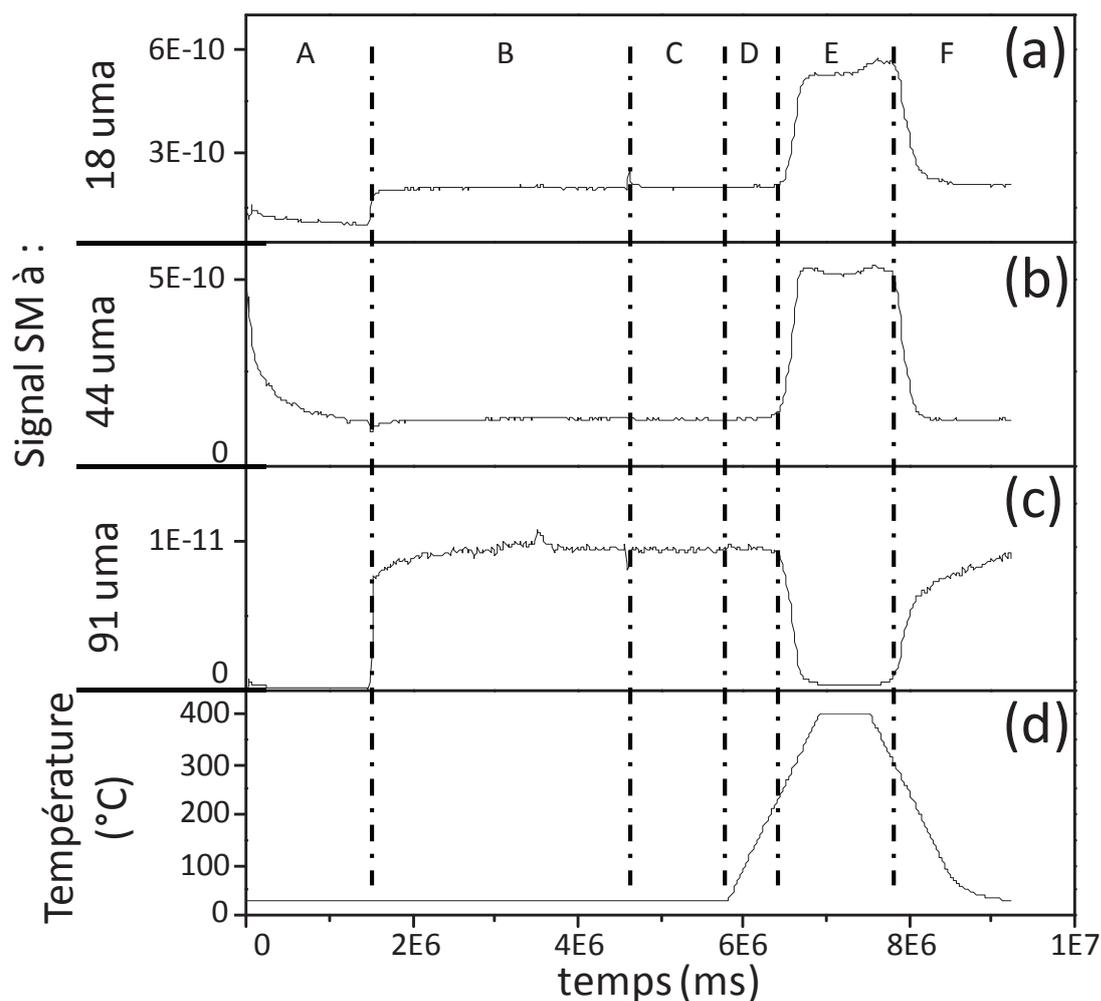


Figure 77 : Evolution de l'intensité du signal SM de l'eau à 18 uma (a), du dioxyde de carbone à 44 uma (b), du toluène à 91 uma (c) et de la température (d) en fonction du temps durant la réaction d'oxydation avec 0,3%Pt/SnO₂ (26 mg). Concentration initiale en toluène : 900 ppm, vitesse de chauffe 20 °C/min et flux total : 100 ml/min

Il n'est observé aucune augmentation de l'intensité des pics d'éventuels sous-produits lors de la réaction d'oxydation du toluène par l'oxygène. Aucune désorption n'est observée, en D, durant cette réaction d'oxydation à cette vitesse de chauffage mais cela est visible lorsque la vitesse de montée en température augmente pour des températures comprises entre 30 et 260 °C. Ce point va être davantage discuté dans la partie qui suit. En E, à partir de 240 °C, le signal à 91 uma correspondant à la fragmentation majoritaire du toluène décroît et en parallèle, les signaux à 18 et 44 uma, correspondant respectivement à l'eau et au dioxyde de carbone augmentent, ce qui va dans le sens de la réaction d'oxydation du toluène décrite précédemment. Nous remarquons par ailleurs que la réaction de conversion est totale puisque, en E, le signal à 91 uma décroît jusqu'à la ligne de base.

La figure 78 présente les signaux à 18, 44 et 91 uma lors des expériences avec les différents catalyseurs.

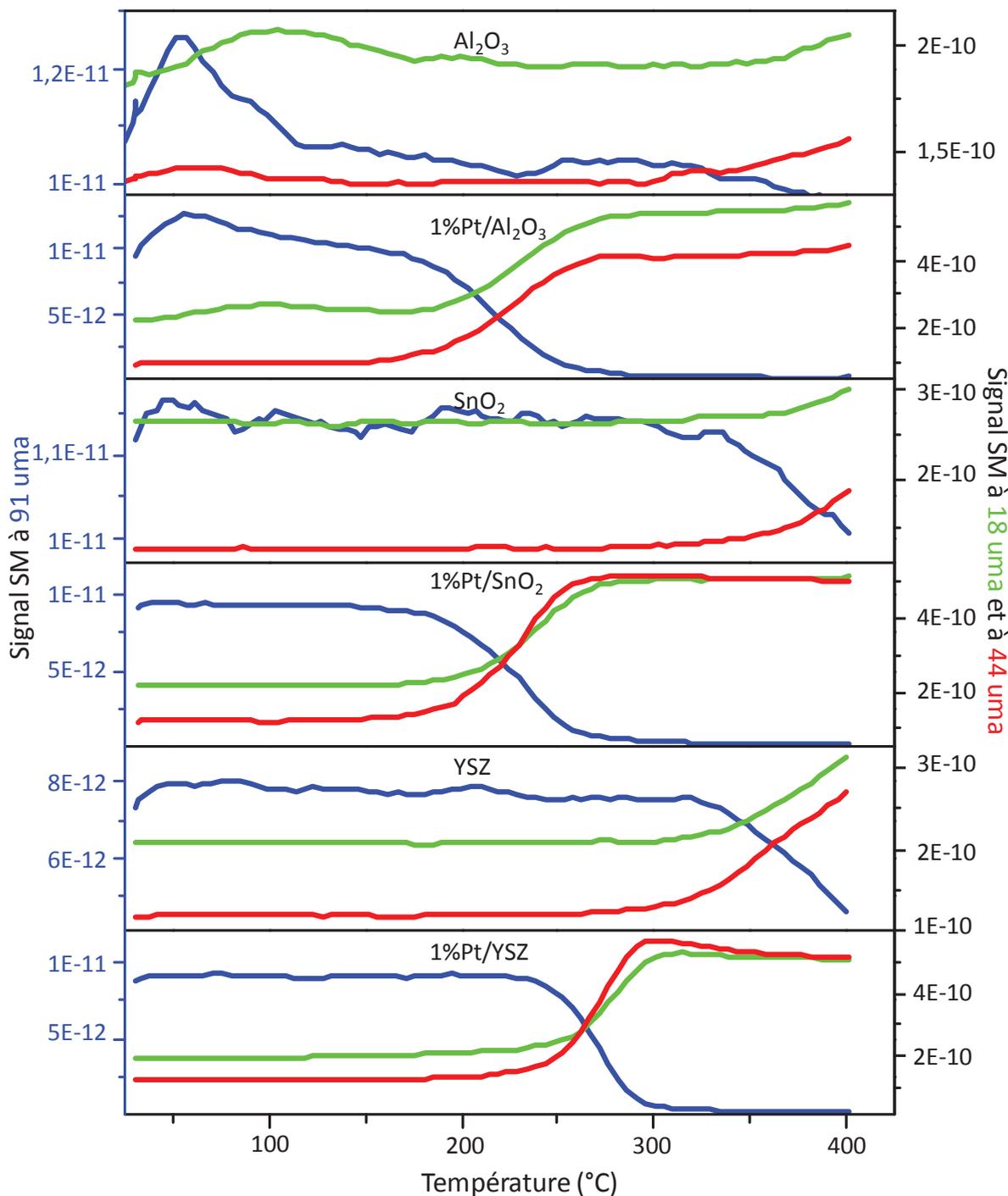


Figure 78 : Signal de l'eau (18 uma), du dioxyde de carbone (44 uma) et du toluène (91 uma) en fonction de la température lors de l'oxydation du toluène par différents catalyseurs. Concentration initiale en toluène : 900 ppm, flux total : 100 ml/min et vitesse de chauffe : 20 °C/min.

La figure 78 permet de mettre en évidence l'intérêt de déposer du platine sur les supports. En effet, la présence de platine permet d'effectuer l'oxydation complète du toluène en dioxyde de carbone et en eau. La capacité de sorbant de l'alumine est mise en évidence lors de cette expérience, en effet, nous observons un pic de désorption du signal à 91 uma centré sur 75 °C. Cela n'est pas observé avec les autres oxydes.

4.2. Influence de la vitesse de chauffe sur l'oxydation du toluène

Pour étudier l'influence de la vitesse de chauffe sur l'oxydation du toluène, une expérience de conversion a été réalisée à des vitesses de chauffe de 20, 50 et 200 °C.min⁻¹ avec un palier durant la montée en température. La figure 79 illustre le profil de température lors de l'utilisation de 23 mg de 1%Pt/Al₂O₃ comme catalyseur. Le palier à 190 °C a été choisi parce qu'il correspond environ à température à 50% de conversion (T₅₀).

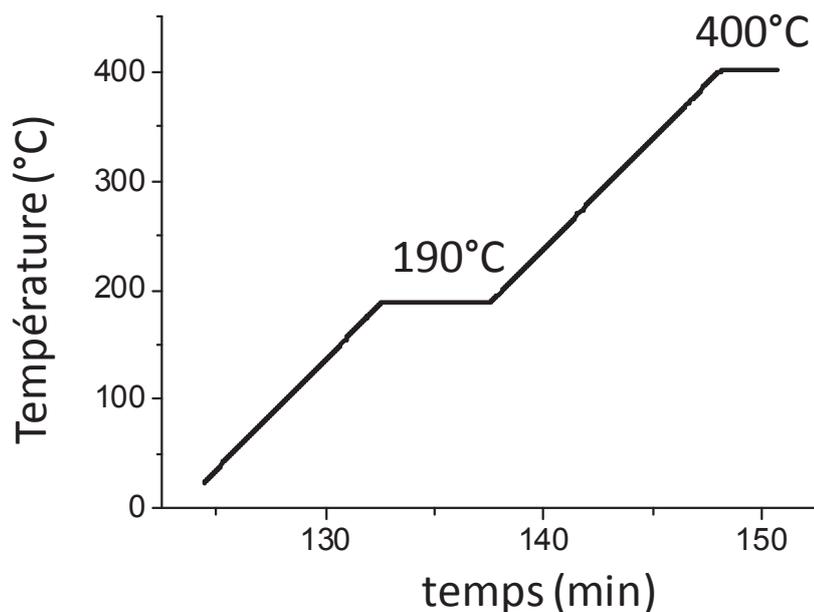


Figure 79 : profil de température lors de la conversion de l'isopropanol par 23 mg de 1%Pt/Al₂O₃ à 100 ml/min.

La figure 80 présente la conversion globale de l'isopropanol en fonction de la température pour des vitesses de chauffe de 20, 50 et 200 °C.min⁻¹.

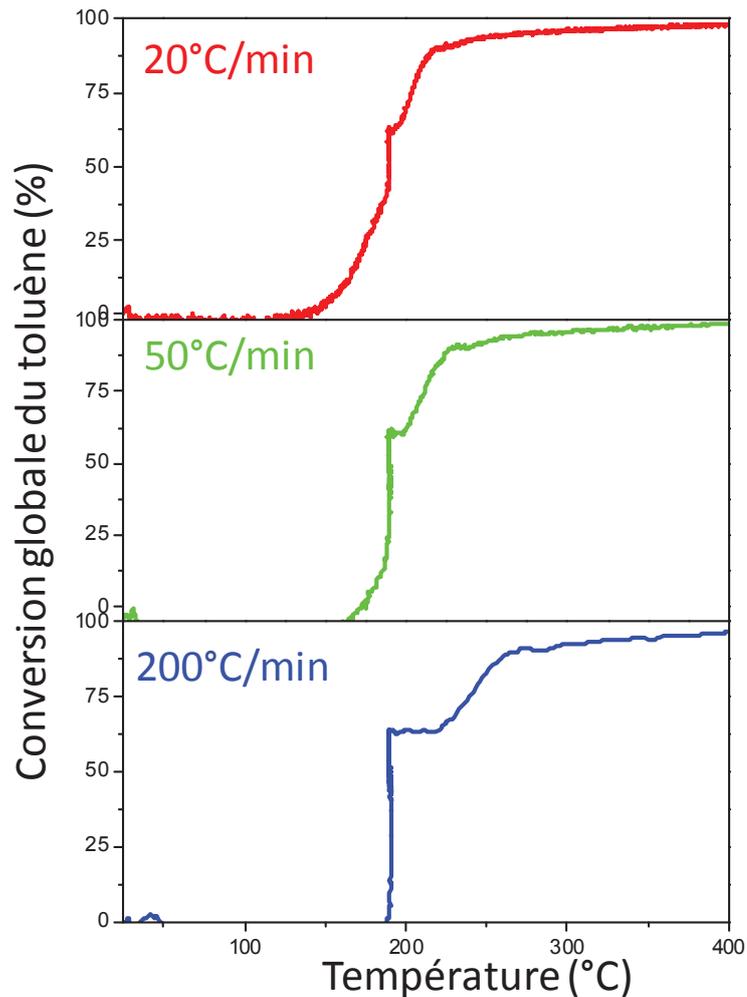


Figure 80 : Conversion globale de l'isopropanol par SnO_2 à 20, 50 et 200 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Pour des vitesses de chauffe élevées, il est possible d'observer que la courbe de conversion n'est pas continue. En revanche, pour des vitesses de chauffe inférieures ou égales à $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, la courbe de conversion ne présente pas de décrochement, ce qui nous permet de conclure que le T50 est un indicateur pertinent des performances catalytiques pour de telles vitesses de chauffe.

4.3. Influence du pourcentage de platine déposé sur l'oxydation du toluène

Pour connaître l'influence de la quantité de platine déposée sur l'oxydation, nous avons préparé du Pt/SnO_2 avec (i) 0,3 % de platine déposé et (ii) 1 % de platine déposé. Le suivi de la réaction d'oxydation en fonction de la température a ensuite été réalisée en maintenant fixe certains paramètres :

- Concentration initiale en toluène : 900 ppm.
- Vitesse de chauffe : $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Flux total : 100 ml/min.

La figure 81 présente l'évolution de la conversion du toluène en fonction de la température pour SnO_2 , $0,3\% \text{Pt}/\text{SnO}_2$ et $1\% \text{Pt}/\text{SnO}_2$.

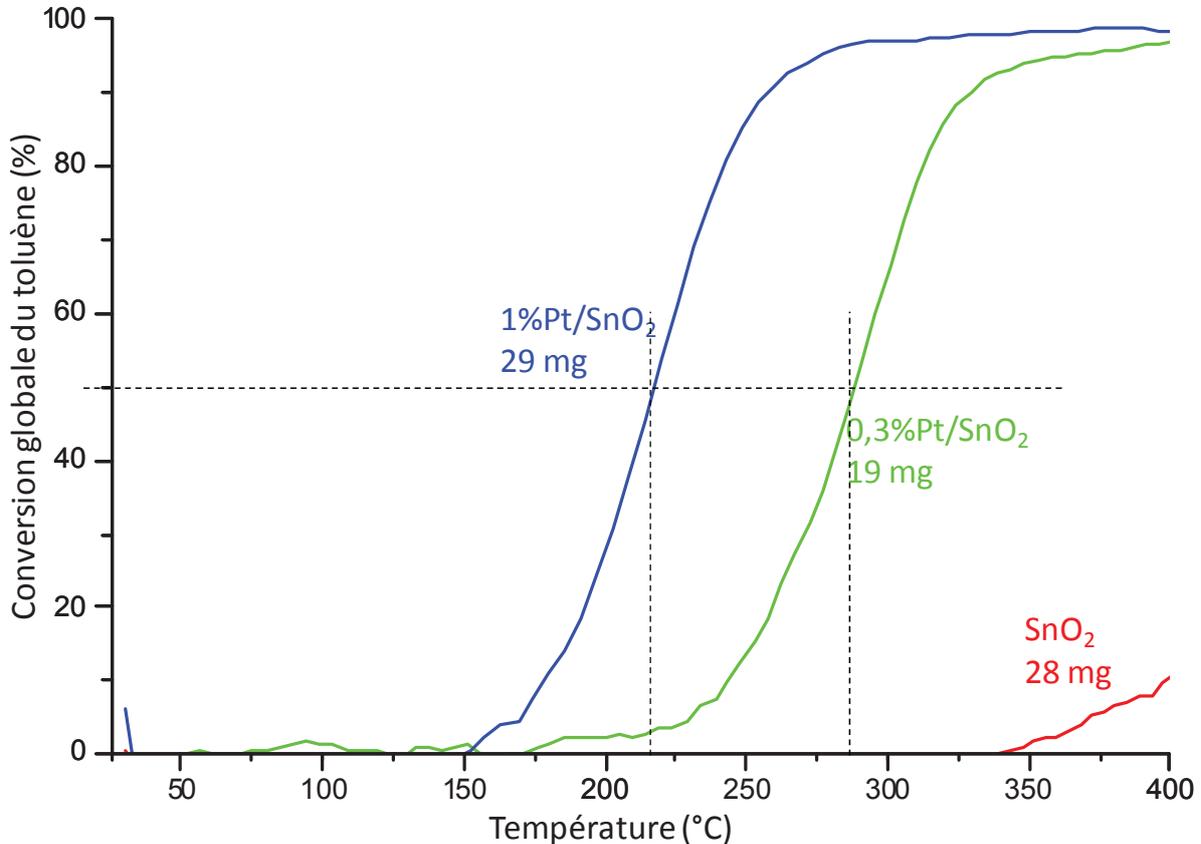


Figure 81 : Evolution de la conversion du toluène par rapport à la température pour différentes quantité de platine déposé sur l'oxyde d'étain. Concentration initiale en toluène : 900 ppm, vitesse de chauffe 20 °C/min et flux total : 100 ml/min.

Il est intéressant de constater que l'ajout de platine diminue les T50 et que cette tendance s'accroît en fonction de la quantité de platine ajoutée, en adéquation avec la littérature [7, 26]. Ainsi, alors qu'à la température de 400 °C la conversion du toluène par SnO_2 ne se fait qu'à 10 %, le T50 est de 280 °C pour $0,3\% \text{Pt}/\text{SnO}_2$ et pour le catalyseur $1\% \text{Pt}/\text{SnO}_2$, le T50 est de 220 °C.

4.4. Influence de la nature du catalyseur sur l'oxydation du toluène

Cette réaction d'oxydation a été étudiée avec plusieurs catalyseurs dans des conditions similaires, c'est-à-dire avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min, un flux total de 100 ml/min et une concentration initiale en toluène de 900 ppm. Nous avons testé l'oxydation du toluène avec les catalyseurs décrits précédemment, à savoir, les supports : SnO_2 , Al_2O_3 et YSZ ainsi que $1\% \text{Pt}$ déposé sur ces mêmes supports.

La figure 82 présente l'évolution des courbes de conversion du toluène en fonction de la température pour différents catalyseurs.

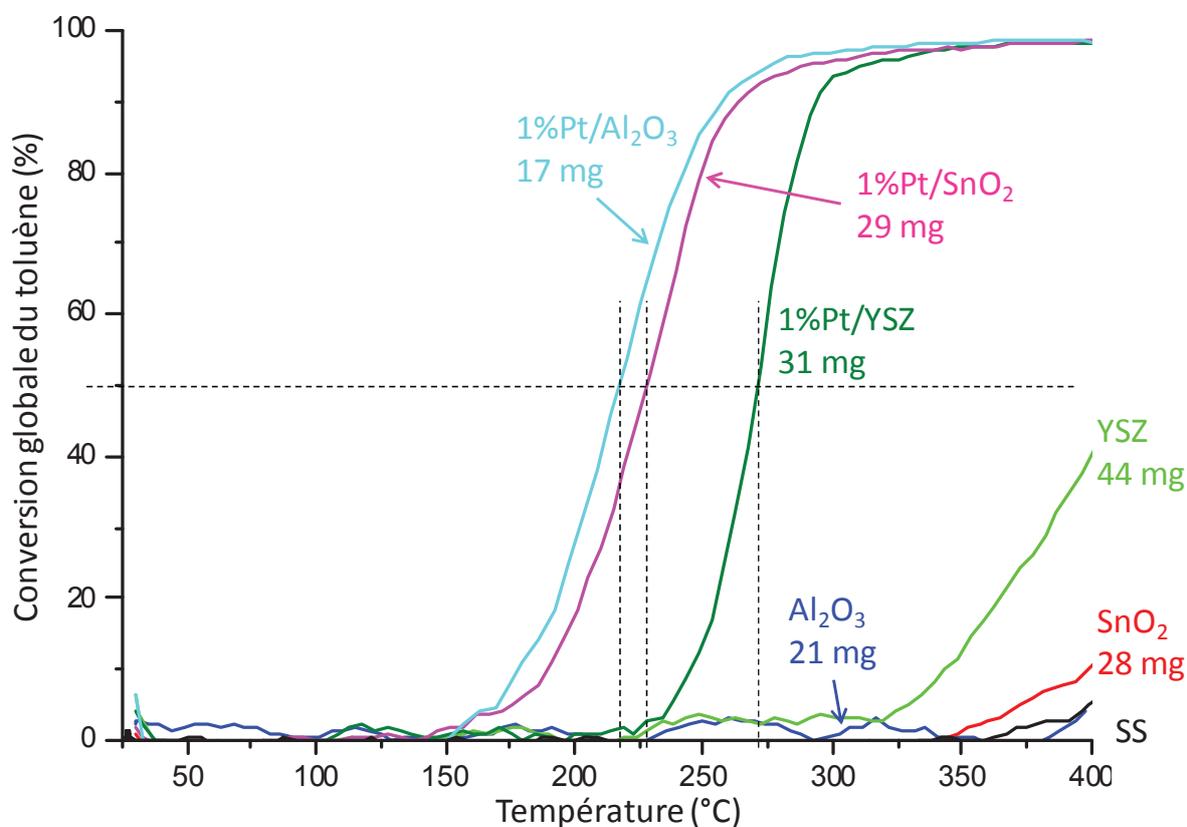


Figure 82 : Evolution des courbes de conversion du toluène par rapport à la température pour différents catalyseurs. Concentration initiale en toluène : 900 ppm, vitesse de chauffe 20 °C/min et flux total : 100 ml/min.

Dans un premier temps, il est intéressant de constater que parmi les supports, seule la zircone stabilisée par l'oxyde d'yttrium permet au système d'oxyder le toluène de manière significative. L'oxyde d'étain convertit faiblement à haute température tandis que l'alumine se comporte de manière similaire au support acier inoxydable seul. Tous les catalyseurs présentés permettent l'oxydation du toluène en dioxyde de carbone et en eau. Les allures des courbes de conversion du toluène par Pt/Al₂O₃ et Pt/SnO₂ sont relativement proches. Ces deux catalyseurs convertissent à plus basse température que le Pt/YSZ. En effet, pour 1%Pt/YSZ, T50 est environ de 275 °C alors que pour 1%Pt/SnO₂, la T50 est d'environ 230 °C et pour Pt/Al₂O₃ la T50 est d'environ 220 °C. Benard *et al.*[26] obtiennent, dans des conditions proches (220 mg de 1%Pt/Al₂O₃, 120 ml/min, 1000 ppm de toluène / 9% d'O₂ dans He, dans un monolithe) une T50 de 175 °C. Kamuichi *et al.*[27] obtiennent une T50 de 200 °C (600 mg de 1%Pt/SnO₂, lit traversé, 100 ml/min, 1% toluène/air).

La réaction d'oxydation du toluène en eau et en dioxyde de carbone a pu être mise en évidence. En effet, le signal à 91 uma, correspondant à la fragmentation majoritaire du toluène, décroît en même temps que les signaux à 18 et 44 uma, correspondant à la fragmentation majoritaire de l'eau et du CO₂, augmentent. Lorsque les vitesses de chauffe sont élevées, une désorption du toluène est observée pour des températures comprises entre 50

et 150 °C. Après avoir vu l'influence de l'ajout de platine sur les T50, les comportements de chacun des catalyseurs ont été comparés. Parmi les oxydes seuls, la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium permet de convertir, à 400 °C, 40% du toluène, tandis que pour le SnO₂ et l'Al₂O₃, à cette même température, les conversions sont inférieures à 10 %. Ces derniers, après dépôt de 1 % de platine sur ces oxydes, présentent des T50 inférieures à celle correspondant au Pt/YSZ. En effet, la T50 est de 220 °C pour le 1%Pt/Al₂O₃ et 230 °C pour le 1%Pt/SnO₂ contre 275 °C pour le Pt/YSZ.

Conclusion

Pour étudier l'applicabilité de ce nouveau système par chauffage à induction électromagnétique, la réaction catalytique d'oxydation de COV par l'oxygène a été réalisée. Pour cela, deux molécules modèles ont été choisies, le choix des deux COV est justifié par leurs différences, en effet, il est intéressant d'étudier les oxydations sur un alcool et un hydrocarbure aromatique. Les conversions de l'isopropanol et du toluène ont pu être étudiées et les différents catalyseurs déposés par électrophorèse ont été comparés. En plus de l'intérêt que représente cette étude, il est notable d'indiquer la bonne qualité des dépôts. Cette technique de dépôt par électrophorèse est tout à fait compatible avec une utilisation d'un système de chauffage par induction électromagnétique. Après plusieurs cycles en température, pour des vitesses de chauffe variant de 20 à 400 °C/min, une bonne tenue du dépôt est observée. Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence l'importance, pour l'analyse, de ne pas chauffer trop rapidement l'échantillon. En effet, nous avons pu voir que jusqu'à des vitesses de chauffe de 20 °C.min⁻¹, la T50 est un indicateur pertinent des performances catalytiques. Nous avons mis en évidence le fait que l'augmentation de la quantité de platine déposé à la surface d'oxydes métallique diminue les températures à 50 % de conversion dans le cas des réactions d'oxydation de l'isopropanol et du toluène en accord avec la littérature [7, 26]. Dans des conditions assez proches, Benard *et al.* obtiennent une température à 50 % de conversion du toluène par 1%Pt/Al₂O₃ de 175 °C contre 220 °C dans notre cas mais avec plus de 10 fois plus de catalyseur[26]. Dans leurs conditions, Kamuichi *et al.* obtiennent une T50 de 200 °C contre 230 °C dans notre cas pour l'oxydation du toluène par 1%Pt/SnO₂ en utilisant 600 mg de catalyseur[27]. Il a été également mis en évidence l'influence de la quantité de catalyseur déposé sur le support acier inoxydable et le fait qu'au-delà d'une certaine quantité de catalyseur, la réaction d'oxydation n'est plus favorisée.

Le système que nous avons mis au point est très intéressant et performant pour l'étude de réaction d'oxydation. Nous voulions un outil permettant d'effectuer des études de catalyseurs, ce que nous avons étudié dans cette partie valide cet objectif. Nous allons voir dans le prochain chapitre ce qu'il en est concernant le premier objectif, à savoir la réponse à des pollutions accidentelles de l'air intérieur par des COV.

Références

- [1] N.H. Al-Hardan, M.J. Abdullah, A.A. Aziz, H. Ahmad, L.Y. Low, *Vacuum* 85 (2010) 101-106.
- [2] F. Arzac, D. Bianchi, J.M. Chovelon, C. Ferronato, J.M. Herrmann, *The Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006) 4202-4212.
- [3] A.A. Barresi, G. Baldi, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33 (1994) 2964-2974.
- [4] K. Everaert, J. Baeyens, *Journal of Hazardous Materials* 109 (2004) 113-139.
- [5] S.C. Kim, *Journal of Hazardous Materials* 91 (2002) 285-299.
- [6] W.B. Li, J.X. Wang, H. Gong, *Catalysis Today* 148 (2009) 81-87.
- [7] L.F. Liotta, *Applied Catalysis B-Environmental* 100 (2010) 403-412.
- [8] S.E. Roark, J. Cabrera-Fonseca, M.C. Milazzo, J.H. White, J.D. Wander, *J. Environ. Eng.-ASCE* 130 (2004) 329-337.
- [9] S.H. Taylor, C.S. Heneghen, G.J. Hutchings, I.D. Hudson, *Catalysis Today* 59 (2000) 249-259.
- [10] S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tade, *Environment International* 33 (2007) 694-705.
- [11] D.E. Petrakis, P.J. Pomonis, A.T. Sdoukos, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87 (1991) 1439-1445.
- [12] 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.
- [13] M. Rivallan, E. Fourné, S. Aiello, J.-M. Tatibouët, F. Thibault-Starzyk, *Plasma Processes and Polymers* 9 (2012) 850-854.
- [14] D.R. Lide, T.J. Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press LLC, 2012.
- [15] D.W. Green, *Perry's chemical engineering handbook*, New York: McGraw-Hill, 1997.
- [16] C.L. Yaws, *The Yaws handbook of vapor pressure: Antoine coefficients*, Gulf Pub., 2007.
- [17] F. Gaillard, M. Abdat, J.P. Joly, A. Perrard, *Applied Surface Science* 238 (2004) 91-96.
- [18] F. Gaillard, J.P. Joly, A. Perrard, *Adsorption Science & Technology* 25 (2007) 245-256.
- [19] F. Gaillard, J.P. Joly, A. Boréave, P. Vernoux, J.P. Deloume, *Applied Surface Science* 253 (2007) 5876-5881.
- [20] F. Gaillard, J.P. Joly, N. Li, A. Boréave, J.P. Deloume, *Solid State Ionics* 179 (2008) 941-945.
- [21] T. Okanishi, T. Matsui, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Applied Catalysis A: General* 298 (2006) 181-187.
- [22] A. Bourane, S. Derrouiche, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* 228 (2004) 288-297.
- [23] J.W. Nicoletti, G.M. Whitesides, *The Journal of Physical Chemistry* 93 (1989) 759-767.
- [24] Z. Martinez-Ramirez, S.A. Jimenez-Lam, J.C. Fierro-Gonzalez, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 344 (2011) 47-52.
- [25] X. Li, J. Xu, F. Wang, J. Gao, L. Zhou, G. Yang, *Catalysis Letters* 108 (2006) 137-140.
- [26] F. Wang, J. Xu, X. Li, J. Gao, L. Zhou, R. Ohnishi, *Advanced Synthesis & Catalysis* 347 (2005) 1987-1992.
- [27] S. Benard, M. Ousmane, L. Retailleau, A. Boréave, P. Vernoux, A. Giroir-Fendler, *Canadian Journal of Civil Engineering* 36 (2009) 1935-1945.
- [28] N. Kamiuchi, T. Mitsui, N. Yamaguchi, H. Muroyama, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Catalysis Today* 157 (2010) 415-419.

Chapitre V : Réponse du système mis au point à une pollution accidentelle de l'air intérieur et perspectives

Sommaire

Chapitre V : Réponse du système mis au point à une pollution accidentelle de l'air intérieur et perspectives	131
Sommaire	133
Introduction	134
1. Réponse du système mis au point à une pollution accidentelle de l'air intérieur	134
2. Adsorption et décontamination de polluants atmosphérique au sein d'un même ensemble	136
3. Dépôt sur mousses métalliques pour chauffage par induction électromagnétique	138
4. Dopage par EPD	138
5. Utilisation de couches de conversion.....	139
Conclusion.....	141
Références	141

Introduction

L'objectif de ce travail était de mettre au point un système permettant de remédier à une pollution accidentelle de l'air intérieur par des composés organiques volatils. Pour cela, un mode de chauffage performant a été choisi, une mise en forme des catalyseurs a été réalisée et le réacteur a été conçu, réalisé et testé. Après avoir été validé par comparaison à un réacteur de référence, ce réacteur a été utilisé pour étudier de manière efficace différents catalyseurs.

Dans la partie qui suit, nous allons utiliser ce système pour remplir l'objectif fixé puis nous verrons d'autres applications possibles de ce type de système

1. Réponse du système mis au point à une pollution accidentelle de l'air intérieur

La possibilité offerte grâce au chauffage par induction électromagnétique d'avoir des montées en températures contrôlées et extrêmement élevées, jusqu'à $400\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, permet d'envisager l'utilisation de tels systèmes pour l'oxydation rapide en dioxyde de carbone des composés organiques volatils lors de pollution accidentelle de l'air intérieur. Ceci est d'autant plus vrai que sans être tout à fait contrôlée la montée en température peut être plus rapide encore, de l'ordre de $800\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les capacités offertes par le chauffage par induction électromagnétique à monter très vite en température nous permettent d'imaginer un système adapté à la dépollution de l'air intérieur avec un détecteur de COV qui mettrait en fonctionnement le système au-delà d'un certain seuil détecté. Pour simuler ce type d'opération, nous avons utilisé le « réacteur COV », à un débit de 100 ml/min du mélange gazeux décrit dans le chapitre II mais avec une teneur en COV plus importante, soit 1% d'isopropanol. Le but était de simuler une pollution accidentelle, telle qu'elle pourrait intervenir dans un atelier chimique par exemple.

Le déroulement de l'expérience est le suivant : après l'observation de la ligne de base, la vanne d'introduction du COV est ouverte puis le chauffage est lancé dès que la contamination est détectée avec une consigne de chauffe de $800\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La figure 83 présente le signal correspondant à l'isopropanol en entrée et en sortie de réacteur et la température lors de l'expérience. Nous pouvons voir l'augmentation du signal correspondant à l'isopropanol en entrée et en sortie de réacteur lors de l'ouverture de la vanne d'introduction. En revanche, le signal est très rapidement diminué jusqu'au niveau de la ligne de base en sortie de réacteur, et cela en moins de 30 s[1]. L'expérience est renouvelée et nous obtenons un profil similaire avec encore une fois l'isopropanol totalement converti en eau et en dioxyde de carbone.

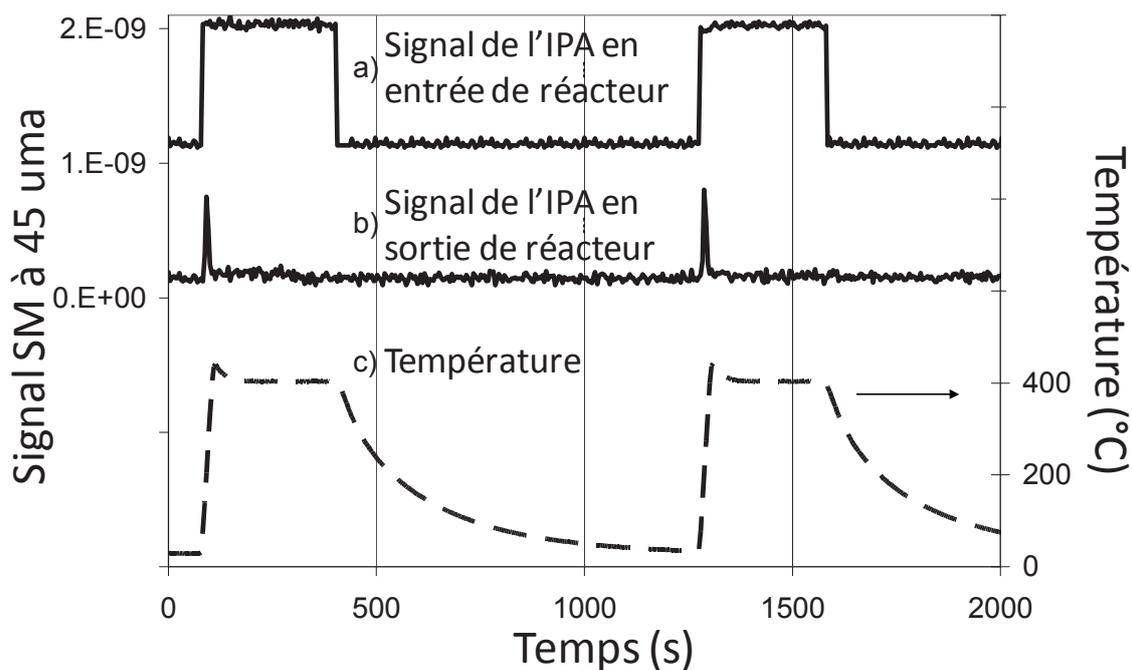


Figure 83 : Signal de l'isopropanol en (a) entrée de réacteur et (b) sortie de « réacteur COV » par rapport à la température (c) montée en température de $800 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ sous flux de 100 cc/min .

Cette expérience souligne les atouts de ce système dans une optique d'abattement rapide lors d'une pollution accidentelle de l'air intérieur. En effet, quel que soit le COV employé, des températures élevées sont très rapidement atteintes avec ce type de système et si le catalyseur employé est adapté au COV pour des conversions à basse température, alors l'oxydation sous air est rapidement réalisée. Il est également envisageable de réaliser des dépôts de catalyseurs de nature différentes afin de cibler un large spectre de COV, ce qui permettrait d'avoir un système flexible et efficace.

2. Adsorption et décontamination de polluants atmosphérique au sein d'un même ensemble

Il existe des systèmes contenant des capsules d'adsorbant de produits chimiques gazeux constituées d'un ou plusieurs sorbants différents. Pour montrer la viabilité de notre approche, nous avons imaginé un système composé d'un sorbant et d'un catalyseur placés en série à l'intérieur d'un tube métallique qui permettrait l'adsorption de toluène sur le sorbant puis sa désorption et sa conversion sur le catalyseur si la température le permet. La figure 84 présente le montage réalisé.

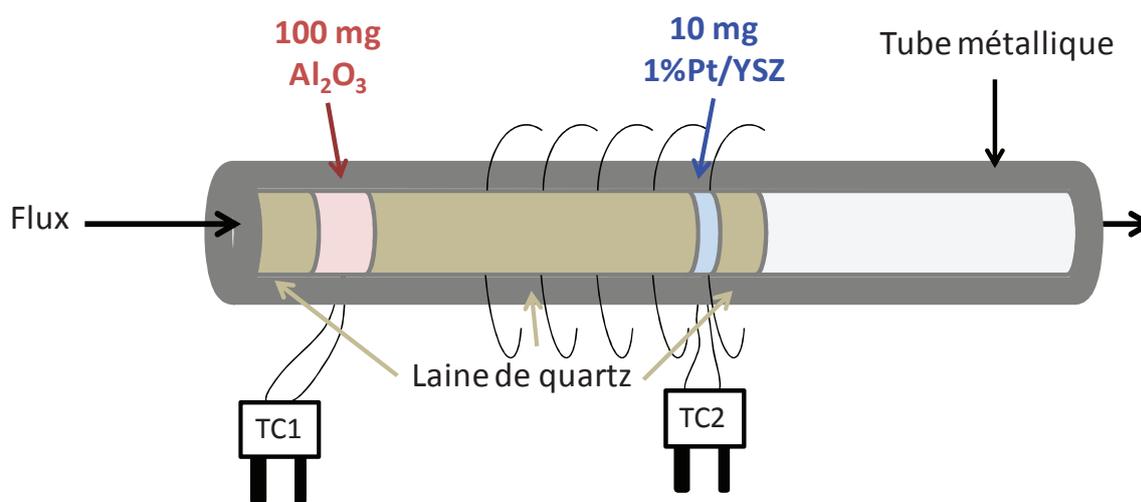


Figure 84 : Schéma du montage constitué d'un adsorbant et d'un catalyseur en série.

Nous avons placé 100 mg d'Al₂O₃ qui va jouer le rôle de l'adsorbant et 11 mg de Pt/YSZ qui est efficace pour effectuer la réaction de conversion du toluène à basse température. Le choix du sorbant et du catalyseur est justifié par les expériences que nous avons pu faire lors de l'étude de l'oxydation du toluène dans le chapitre précédent. Nous avons placé les spires d'induction à une distance telle que le tube au niveau de l'adsorbant va être suffisamment sensible au chauffage par induction électromagnétique dont nous savons qu'il s'opère sur ce support jusqu'à 120 °C. A cette température l'alumine désorbe le toluène comme cela a pu être décrit dans le chapitre IV.

La figure 85 présente l'expérience réalisée avec le système préparé. Le déroulement est le suivant : en A, un mélange gazeux de He/N₂/O₂ (10/70/20 ml/min) est envoyé au réacteur, entre A et B, l'hélium est substitué par de l'hélium barbotant dans du toluène à 0 °C (fixant la teneur en à 900 ppm environ dans le flux total). Quand la saturation de l'adsorbant est détectée par spectrométrie de masse (présence de toluène en aval du système sorbant/catalyseur) le flux toluène + hélium substitué par de l'hélium (en C). Quand le signal est proche de la ligne de base, le chauffage par induction est déclenché (en D). Après un palier de 10 minutes à 400 °C, l'induction est stoppée et l'échantillon refroidi.

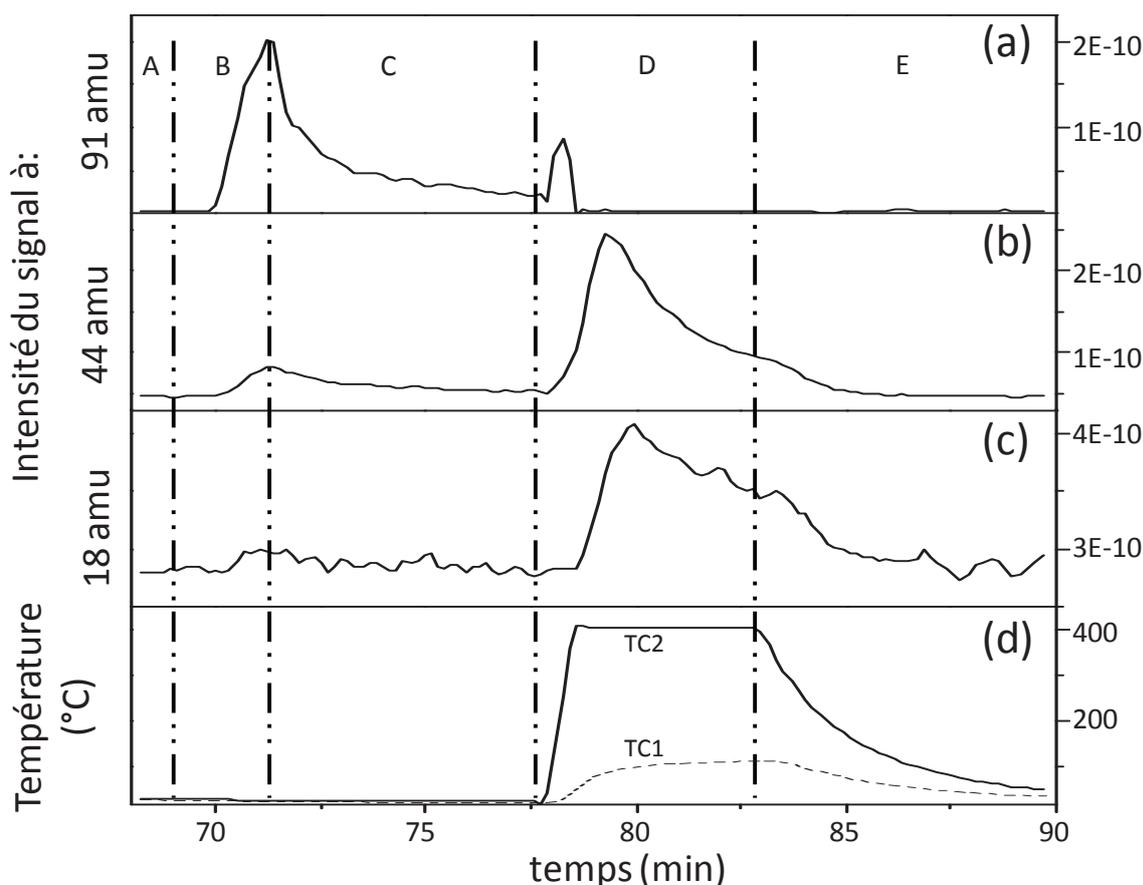


Figure 85 : Signal SM du toluène à 91 uma (a), du dioxyde de carbone à 44 uma (b), de l'eau à 18 uma (c) et signal de la température des 2 thermocouples (d) durant l'adsorption et la conversion. Concentration en toluène : 900 ppm, vitesse de chauffe 800 °C/min et flux total : 100 ml/min

Lorsque le chauffage démarre, une désorption de toluène du catalyseur 1%Pt/YSZ est observée. Nous nous sommes assuré que l'alumine était saturée, ce faisant le catalyseur a lui aussi été saturé en toluène. Quand la montée en température commence, le catalyseur désorbe une certaine quantité de toluène qui n'est pas converti. Quand le thermocouple correspondant à l'alumine (TC1) indique une température suffisante pour désorber le toluène, le catalyseur étant à 400 °C (TC2), la conversion en dioxyde de carbone et en eau peut se faire. Cela est confirmé par les signaux à 18 et 44 uma qui augmentent quand la température de l'alumine est voisine de 50 °C.

Cette rapide expérience permet de proposer une application possible de ce type de système d'adsorption continue de COV suivi par de régulières oxydations rapides. Le choix du sorbant et du catalyseur a été justifié par nos précédentes expériences, mais il existe d'autres sorbants mieux adaptés avec des surfaces spécifiques supérieures à celles de l'alumine qui aurait pu être utilisé. Par ailleurs, pour ce type de système, il est intéressant de placer plusieurs types de sorbants différents ayant des affinités particulières pour les COV, des charbons activés pourraient être un bon choix.

3. Dépôt sur mousses métalliques pour chauffage par induction électromagnétique

Les mousses métalliques présentent des propriétés physiques particulièrement intéressantes et l'avantage de présenter des pores ouverts et/ou fermés. Il serait intéressant d'utiliser ce type de matériau pour déposer par électrophorèse des catalyseurs dans l'optique d'employer ces échantillons en conversion de composés organiques volatils en chauffant par induction électromagnétique. Kato[2] a mis au point différentes mousses métalliques en acier inoxydable 316 L comportant des pores de 70, 130, 200 et 440 μm qui pourraient servir de support pour ces travaux.

4. Dopage par EPD

Nous avons pu voir dans le chapitre III que le dépôt par EPD modifiait de manière significative la nature du dépôt. Afin d'avoir de plus amples informations à ce sujet, une série de dépôt par électrophorèse a été effectuée à partir de nouvelles solutions et en utilisant une contre électrode en platine. Le but de cette expérience est de déposer du platine par dépôt par électrophorèse sur différents supports. Pour l'évaluer, l'oxydation du toluène par l'oxygène va être effectuée de la même façon que cela a été présentée dans la partie IV.

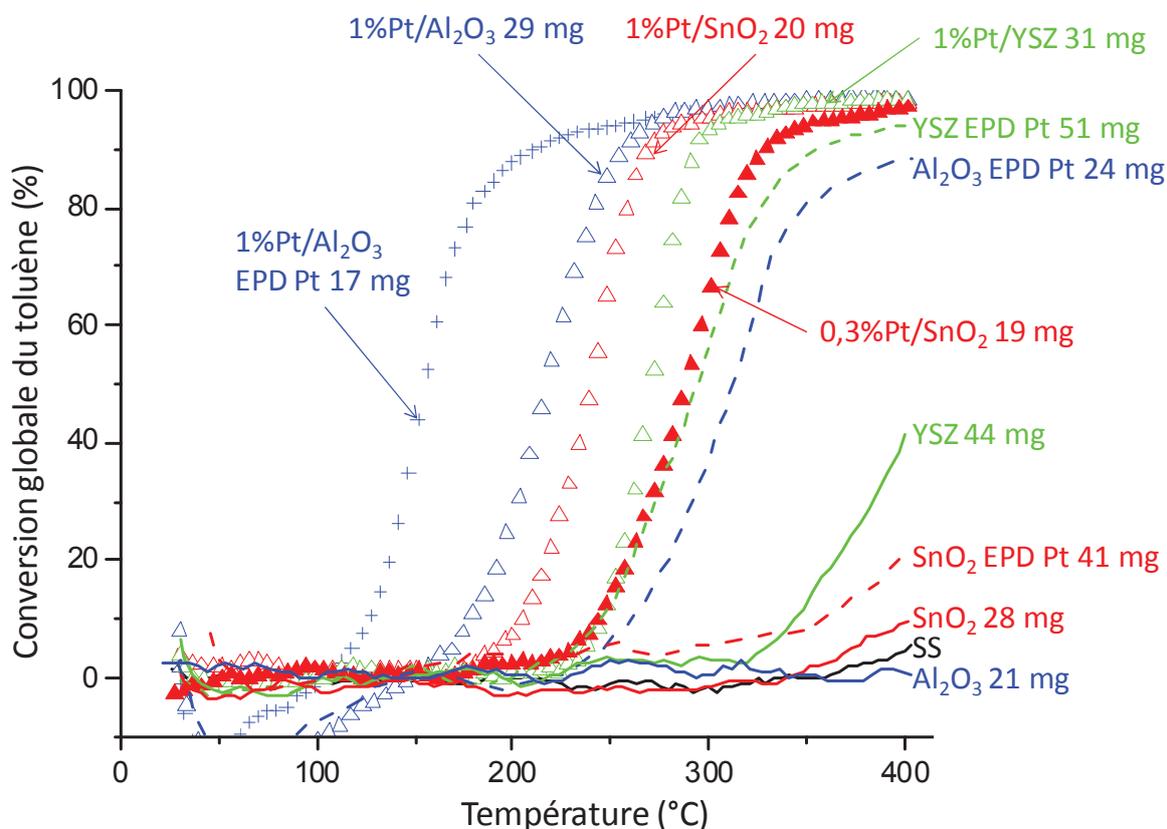


Figure 86 : Conversion du toluène par rapport à la température pour différents catalyseurs. Concentration initial en toluène : 900 ppm, vitesse de chauffe 20 °C/min et flux total : 100 ml/min. La dénomination « EPD Pt » signifie dépôt EPD avec contre électrode en platine.

La figure 86 présente la conversion du toluène en fonction de la température pour l'acier inoxydable (SS) ; Al_2O_3 et 1%Pt/ Al_2O_3 déposés en utilisant une contre électrode acier inoxydable et platine ; SnO_2 , 0,3%Pt/ SnO_2 et 1% Pt/ SnO_2 déposés avec contre électrode acier inoxydable et platine ; YSZ et 1%Pt/YSZ déposés avec contre électrode acier inoxydable et platine. Il est intéressant d'observer que l'ajout d' Al_2O_3 et de SnO_2 sur le support acier inoxydable ne permet pas ou peu la réaction d'oxydation du toluène dans les conditions de l'étude. En revanche, quand ces oxydes sont déposés par électrophorèse en utilisant une contre électrode platine, les performances sont bien meilleures. En effet, à 400 °C, la conversion passe de 0 à 20 % pour SnO_2 , de 0 à 85 % pour Al_2O_3 et de 40 à 90 % pour YSZ. Nous avons déjà vu que la T50 pour 1%Pt/ Al_2O_3 est de 220 °C quand l'électrophorèse se fait en utilisant une contre électrode en acier inoxydable, en revanche si le platine est utilisé, la T50 devient 160 °C. Le dépôt par électrophorèse permet d'obtenir des catalyseurs d'oxydation plus performants, certainement grâce à la présence à la surface du catalyseur des métaux contenus dans la contre électrode.

Pour développer cela, il serait intéressant de faire une analyse chimique des différents catalyseurs pour connaître la façon dont le dopage se fait, en fonction de différentes contre électrodes et différents supports. Cette technique pourrait être intéressante pour effectuer des modifications chimiques par dépôt contrôlé de métaux car on peut s'attendre à une bonne dispersion des métaux à la surface du support. Des éléments connus pour avoir une influence sur les propriétés catalytiques, comme les alcalins par exemple, pourraient aussi être déposés à la surface des films minces de catalyseurs.

5. Utilisation de « couches de conversion »

L'acier inoxydable décapé plongé dans un bain contenant de l'acide sulfurique (5 %) et chauffé à 70 °C se recouvre d'une couche noirâtre. Cette couche enrichi en nickel et en silicium est appelé « smut »[3]. La figure 87 présente une expérience de DTP intermittente d'une plaquette d'acier inoxydable 304L ayant subit ce traitement chimique. Nous pouvons observer deux familles différentes d'oxygène désorbé, la première entre 400 et 750 °C et la seconde au-delà. Cette couche est stable lors des différentes expériences de montées en température et est connue pour servir de base d'ancrage à d'autres dépôts.

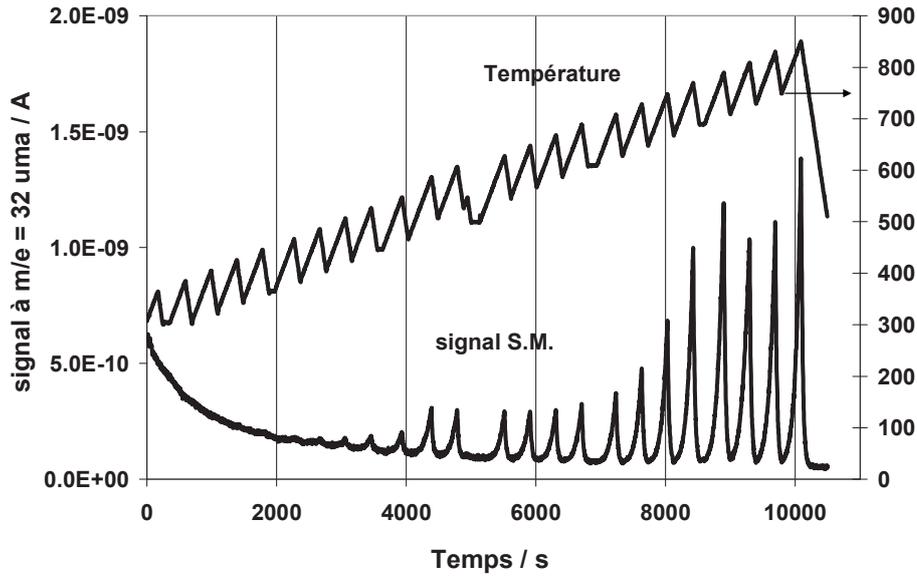


Figure 87 : suivi des signaux à 32 uma lors d'une DTPI sur une « couche de conversion » de smut

La figure 88 présente les différentes partielles correspondantes à l'expérience décrite précédemment.

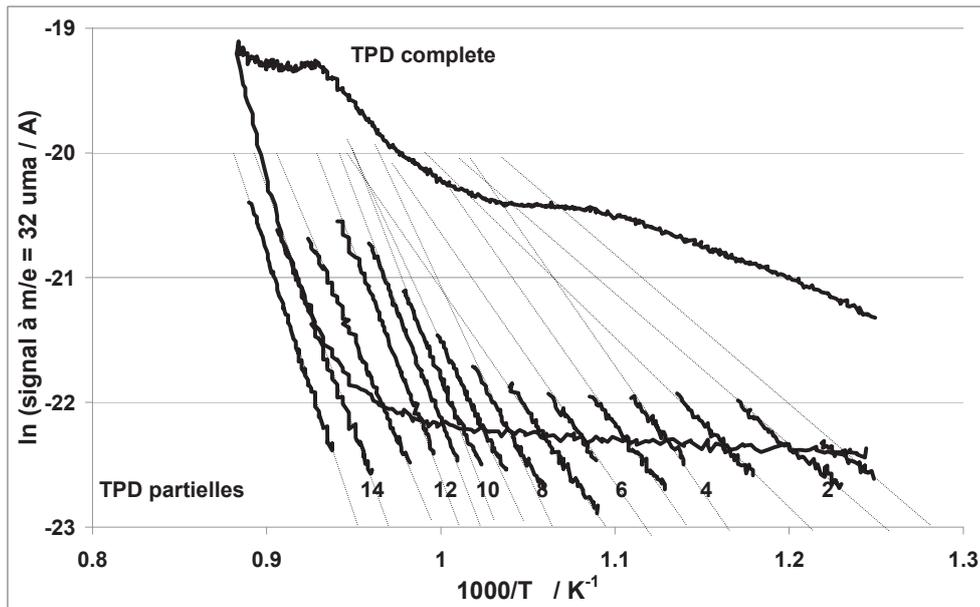


Figure 88 : tracé d'Arrhenius des partielles d'intermittente et DTP correspondante d'une « couche de conversion »

Nous constatons que les partielles exploitables aux températures les plus basses présentent une énergie d'activation de désorption comprise entre 120 et 230 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et représentent 25 % de la quantité totale d'oxygène désorbé. La deuxième famille représente 75 % de la quantité d'oxygène désorbé et l'énergie d'activation est de $280 \pm 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces « couches de conversion » présentent des propriétés intéressantes d'adsorption de l'oxygène et pourrait être utilisées en tant que tel ou pour accroître l'adhérence d'autres films de catalyseurs déposés ultérieurement.

L'utilisation de métaux « valves » anodisables, comme par exemple le titane ou le zirconium et leurs alliages, présente aussi une perspective intéressante. En effet, les oxydes de

titane et de zirconium sont souvent utilisés en catalyse d'oxydation. Ces métaux sont sensibles au chauffage par induction électromagnétique et la possibilité de faire des films d'épaisseur et de porosité contrôlées d'oxyde permet d'envisager une utilisation de ces matériaux sur le système que nous avons mis au point.

Conclusion

L'objectif de ce travail était de mettre au point un système permettant de répondre efficacement à une pollution accidentelle de l'air intérieur. Nous avons choisi le chauffage par induction électromagnétique car les montées en température peuvent être contrôlées avec précision les systèmes présentent peu d'inertie thermique. Nous avons utilisé des catalyseurs d'oxydation à base d'oxydes que nous avons déposés par dépôt électrochimique sur acier inoxydable. Nous avons mis au point un réacteur permettant d'utiliser les catalyseurs préparés et le mode de chauffage choisi. Le système mis en place a été utilisé pour répondre à l'objectif fixé. Nous avons pu voir que dans le cas où 1 % d'isopropanol était envoyé au système, la totalité du COV était oxydée en moins de 30 s. Le système mis en place a donc permis de remplir l'objectif fixé. D'autres applications ont également été mise en œuvre dans ce chapitre. Parmi celles là, une perspective permet de répondre de manière intéressante à la pollution de l'air intérieur. C'est le système d'adsorption/désorption. En effet, en cas de situation normale, le système adsorbe continuellement les COV et peut régulièrement désorber et oxyder ces COV. En cas de pollution accidentelle, si le système est couplé à un détecteur de COV, il pourrait fonctionner de la même manière que le système que nous avons mis au point. D'autres points de recherche ont également été amorcés, notamment concernant l'étude du dopage par les métaux contenus dans la contre électrode lors du dépôt par électrophorèse ou encore l'utilisation de « couches de conversion » Ce système mis au point offre des perspectives d'application concrètes de par la flexibilité offerte par le chauffage par induction électromagnétique.

Références

- [1] J. Leclercq, F. Giraud, D. Bianchi, K. Fiaty, F. Gaillard, *Applied Catalysis B: Environmental* 146 (2014) 131-137.
- [2] K. Kato, A. Yamamoto, S. Ochiai, M. Wada, Y. Daigo, K. Kita, K. Omori, *Materials Science and Engineering: C* 33 (2013) 2736-2743.
- [3] F. Gaillard, *Collage des aciers inoxydables: traitement de surface, caractérisation, mesure d'adhérence*, Université Claude Bernard Lyon 1, 1987.

Conclusion générale

La pollution environnementale est un enjeu de plus en plus important dans notre société. Parmi l'ensemble des polluants atmosphériques, les Composés Organiques Volatils (COV) présentent un danger particulier de par leur propension à être cancérigènes et sont une des catégories de polluants les plus présents dans la pollution intérieure. L'adsorption sur des solides dispersés est l'un des procédés de prévention des émissions de COV qui en permet leur récupération. Après adsorption, différentes méthodes de traitements des COV peuvent être mises en place dans le but de les éliminer. La destruction des COV par voie catalytique est un système très employé et de nombreuses études cherchent à améliorer ce procédé. La mise en place d'un dispositif permettant de répondre efficacement à une pollution accidentelle de l'air intérieur est un enjeu important car aucun système efficace n'existe à notre connaissance.

L'objectif de ce travail de thèse était de mettre au point un système permettant de répondre efficacement à une pollution accidentelle de l'air intérieur. Ce système devait également permettre l'étude de catalyseurs déposés en film mince. L'utilisation d'un système de chauffage ciblant l'échantillon permet de limiter la désorption des parois du réacteur qui pourrait perturber les analyses des réactions d'oxydation de COV. L'observation des réactions d'oxydation d'un hydrocarbure aromatique, le toluène, et d'un alcool, l'isopropanol ont permis d'évaluer les performances de ce réacteur pour ce type de réaction.

Ce travail de recherche constitue la première étude présentant des catalyseurs déposés sous formes de couches minces sur un support métallique et chauffé par induction électromagnétique.

Le chapitre I présente une étude de différents types de catalyseurs d'oxydation. Ces catalyseurs peuvent être utilisés lors de réactions d'oxydation de COV. Enfin, la présentation de la théorie de l'adsorption introduit une technique d'analyse de détermination des énergies de désorption : la désorption à température programmée (DTP) et la DTP intermittente.

Le chapitre II présente les contraintes techniques et les choix réalisés autour du montage du réacteur COV. La possibilité de travailler avec plusieurs gaz différents et à des débits précis a été un premier point important. Le choix d'introduction du COV s'est porté sur un système comprenant un bulleur en deux parties pour pouvoir d'une part entraîner par un gaz porteur le COV liquide et d'autre part, fixer la pression de vapeur saturante du COV. Après avoir considéré différents systèmes, le chauffage par induction électromagnétique remplit au mieux les conditions fixées, à savoir un chauffage du support métallique sans échauffement direct des parois du réacteur. Les contraintes induites par ce mode de chauffage nous ont amené à la conception du réacteur en L. Dans ce réacteur, l'échantillon n'est pas en contact avec les parois, ce qui limite les fuites thermiques et aucune autre partie du réacteur n'est sensible au chauffage par induction électromagnétique. Le dépôt de catalyseur par électrophorèse a été choisi pour sa répétabilité, sa souplesse et sa facilité de mise en place. En effet, parmi les techniques de dépôt testées, seul le dépôt par EPD permet d'obtenir des films minces, uniformes et qui restent adhérents après plusieurs montées en température. La qualité du chauffage par induction électromagnétique a été évaluée en plaçant et en effectuant la

régulation par des thermocouples soudés à différents endroits sur le support métallique. Les avantages de ce système ont été mis en évidence, en effet, il a été possible d'observer une grande réactivité de ce système. Pour des vitesses de chauffe comprises entre 20 et 400 °C/min, les écarts par rapport à la consigne à un palier de température sont faibles (maximum 15 °C) et quasiment inexistant durant la montée en température.

Le chapitre III correspond à l'étude du réacteur mis en place. Pour cela, les paramètres cinétiques d'une réaction modèle d'oxydation du monoxyde de carbone par l'oxygène en utilisant le catalyseur 1%Pt/Al₂O₃ ont été comparés sur un microréacteur à lit traversé en U et sur le réacteur mis en place (tube en L). En dépit des difficultés rencontrées dans des conditions semblables, les vitesses apparentes de réaction ont permis la comparaison expérimentale des réacteurs utilisés. Durant cette partie, la modification du catalyseur par la technique de dépôt par électrophorèse a été mise en évidence. En effet, les vitesses de réactions, pour des conversions inférieures à 10%, sont environ quatre fois plus élevées après dépôt EPD. Il a également été mis en évidence le fait que la modification du catalyseur lors du dépôt EPD se fait par un enrichissement du catalyseur par les métaux présent dans la contre électrode et d'une manière plus générale par tout cation présent dans le bain d'EPD.

Le chapitre IV présente la caractérisation par DTP d'oxygène des différents catalyseurs déposés sous forme de films, puis les résultats obtenus lors de l'étude des réactions d'oxydation de l'isopropanol et du toluène par l'oxygène.

Cette étude a permis d'observer les limites de l'outil d'analyse lorsque les réactions sont faites à des montées en température élevées. En effet, il a été vu qu'au-delà de 20 °C.min⁻¹, les courbes de conversions présentent des discontinuités dues aux différences de températures entre le support métallique et le catalyseur.

La quantité de catalyseur déposé sur le support influence les températures d'oxydation des COV étudiés. Cependant, au-delà d'une certaine quantité de catalyseur déposée, la conversion n'est pas améliorée. Ce phénomène pourrait être expliqué par une faible pénétration du film par le COV mais il met en évidence l'utilité de tels systèmes d'étude pour optimiser l'épaisseur des films de catalyseur et limiter les coûts en matériaux.

Il a également été mis en évidence que les courbes de conversion sont identiques quel que soit le nombre de montées en température, ce qui traduit la bonne durabilité des films déposés et leur résistance au cyclage thermique.

Le dépôt de platine dispersé sur différents oxydes permet d'obtenir une amélioration de la conversion par rapport aux oxydes seuls. Pour les deux COV étudiés, il apparaît que le catalyseur commun le plus performant, dans nos conditions d'expérience, est le 1%Pt/Al₂O₃.

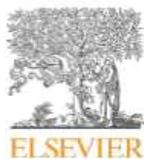
Enfin, la réponse à une pollution accidentelle de l'air intérieur par le système mis en œuvre a été réalisée. Le système se montre particulièrement efficace puisque moins de 30 s suffisent pour atteindre la température de 400 °C et oxyder totalement l'isopropanol. Grâce à diverses expériences, des perspectives de recherche et d'applications futures ont pu être amorcées. Le même type de système pourrait être utilisé pour coupler des dispositifs d'adsorption et de destruction catalytique des COV. Les mêmes réactions d'oxydation de COV pourraient, par exemple, être effectuées à partir de mousses métalliques. Ces dernières,

de par leur nature, permettraient d'effectuer des dépôts de catalyseur de masse élevée et favorisant un bon contact entre le flux gazeux et le catalyseur.

Un point intéressant à développer est le dopage des oxydes par des métaux contenus dans la contre électrode et passés en solution lors du dépôt par électrophorèse.

Annexes

Annexes A : Novel inductively-heated catalytic system for fast VOCs abatement, application to IPA in air. J. Leclercq, F. Giraud, D. Bianchi, K. Fiaty, F. Gaillard, Applied Catalysis B: Environmental, In Press, Corrected Proof, Available online 5 April 2013



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb

Novel inductively-heated catalytic system for fast VOCs abatement, application to IPA in air

J. Leclercq^a, F. Giraud^a, D. Bianchi^a, K. Fiaty^b, F. Gaillard^{a,*}^a Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), UMR 5256 CNRS – Université Claude Bernard Lyon 1, 2 avenue Albert Einstein, 69626, Villeurbanne cedex, France^b Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP), UMR 5007 CNRS – Université Claude Bernard Lyon 1, ESCPE-Lyon, 43 bd du 11 N novembre 1918, 69622, Villeurbanne cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 November 2012

Received in revised form 1 March 2013

Accepted 28 March 2013

Available online xxx

Keywords:

Catalytic VOC abatement

Inductive heating

Air treatment

Isopropyl alcohol

Annular reactor

ABSTRACT

Pt–Al₂O₃, Al₂O₃ and SnO₂ were deposited as thin films on a stainless steel support that was inserted into an annular reactor and heated using an electromagnetic induction device. Possibility of an accurate temperature control was demonstrated and heating rates up to 800 °C min⁻¹ were obtained. Total abatement of 1000 ppm isopropyl alcohol (IPA) was achieved at low temperature (T₅₀ about 80 °C) on 1 wt% Pt/Al₂O₃. Nevertheless, the strong IPA adsorption on the alumina support and the formation of large amounts of acetone dictated to select the other catalyst, SnO₂. IPA 90% conversion into CO₂ and H₂O was then obtained at 250 °C with a total flow of 100 NmL min⁻¹ containing 1000 ppm IPA. Considering the volume of the very thin reactive sheath (hydraulic diameter about 3.6 mm), gHSV was as high as 2.6 × 10³ h⁻¹. Total abatement to CO₂ and H₂O of high amounts of IPA (about 1 vol%) in air was achieved in less than 30 s and near-room temperature was recovered quickly when the contaminant level at the reactor inlet fell again below a given threshold

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

From the beginning of the 21st century, due to increasing social and political concern in environment, the removal of volatile organic compounds (VOCs) emitted from industrial and domestic processes has drawn a lot of attention. A cheap and efficient way of VOCs removing is their complete catalytic oxidation to harmless products such as H₂O and CO₂ [1]. Catalytic oxidation is an efficient process but it generally requires to heat large amounts of air at quite high temperatures (i.e. 200–400 °C). Treating large volumes by catalytic oxidation can be relatively expensive. Mere thermal incineration is also energy-consuming and is likely to generate undesirable byproducts [2]. Photocatalysis [3], possibly combined to biological treatment [4], shows good performance for indoor air treatment at room temperature but is devoted to low contamination levels (ppb–ppm levels) and suffers from low reaction rate [5]. Filtration/adsorption [6] can be used but needs to process the used sorbent. Finally plasma techniques [7] and especially nonthermal plasma [8] may be a promising choice and have been considered as effective and energy-saving methods for VOCs abatement.

Anyway, some circumstances necessitate a fast and total oxidation of VOCs. It is for example the case of accidental contamination

of working places, or the treatment of a sorbent by temperature swing regeneration (TSR) [9]. This last process is generally considered as slow and some solutions like microwaves heating have been proposed to intensify the desorption processes [10]. Therefore new heating systems can be a solution for catalytic devices in intermittent use or systems needing fast operation to remove accidental pollution. For this purpose, inductive heating can be a good candidate. It has shown its ability to heat very quickly and homogeneously metallic pieces such as stainless steel plates or tubes [11] which are very well-suited as catalyst structured support.

The purpose of this paper is to show the first application of an inductive system for very fast heating of Al₂O₃/stainless steel, Pt–Al₂O₃/stainless steel, and SnO₂/stainless steel assemblies used for the abatement of isopropyl alcohol (IPA) in air. IPA is a very interesting compound for such a study. First of all, it is a very common VOC which is much used in offset lithographic printing [12], as a cleaner and solvent for coatings [13], for industrial processes in pharmaceutical applications or for processing oilseeds [14]. A significant fraction is also consumed for household use and in personal care products [15]. Selectivity in the decomposition reaction of IPA has long been regarded as a typical reaction for investigating the acid–base properties of the catalytic sites of metal oxides [16]. The dehydrogenation (to acetone) of IPA was assumed to occur on the surface basic sites and the dehydration (to propene) on the acid sites on the surface of the catalyst. Anyway, selectivity to acetone was shown to depend on oxygen and water in the feed stream [17]

* Corresponding author. Tel.: +33 472 448 066; fax: +33 472 445 399.
E-mail address: francois.gaillard@ircelyon.univ-lyon1.fr (F. Gaillard).

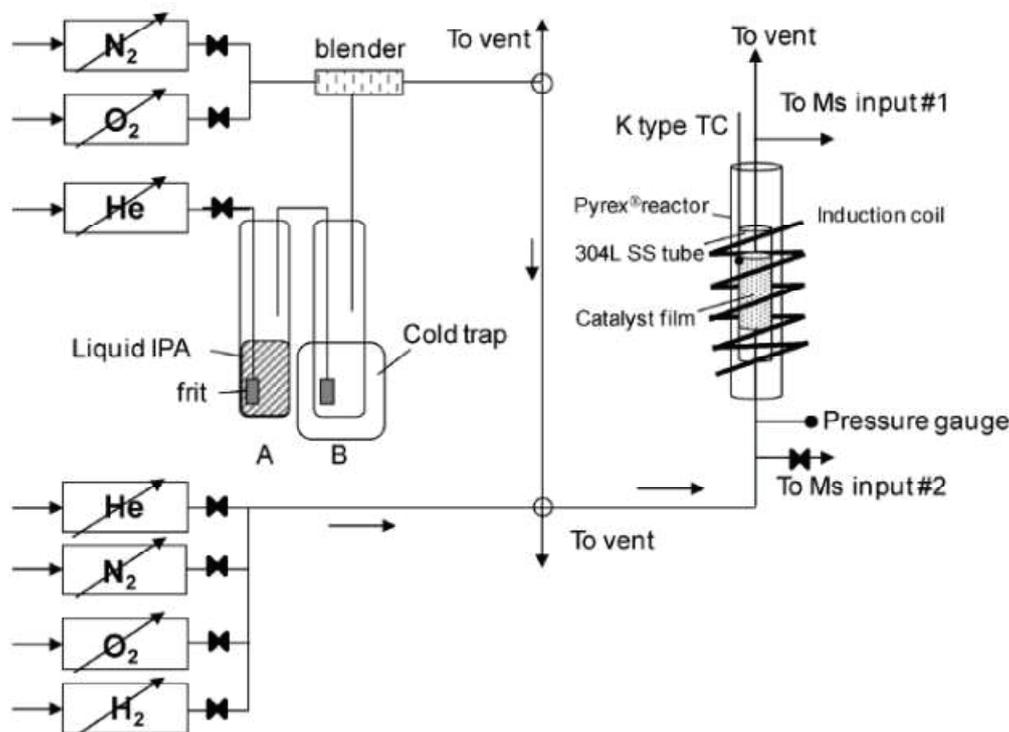


Fig. 1. Schematic drawing of the experimental setup.

and the use of IPA as an acid–base probe needs some adjustments [18]. Nevertheless, IPA is a common organic solvent that is utilized as an industrial raw material and a good candidate to evaluate the feasibility of VOC abatement in an inductively-heated catalytic reactor.

2. Experimental

2.1. Materials

The selected VOC was isopropyl alcohol (IPA, HPLC Grade, from Sigma–Aldrich). Carrier gas was 80%vol% N_2 (or 80 vol% N_2 –10 vol% He when IPA was added to the flow) and 20 vol% O_2 to mimic air and then being close to the real application. The catalyst support was an AISI 304L austenitic stainless steel (SS) tube 6.35 mm in o.d. (Swagelok) and 50 mm in length. Numerous methods to deposit catalysts on structured surfaces were reviewed recently by Meille [19]. We selected electrophoretic deposition (EPD) which consists in a colloidal process wherein a direct current is imposed between the sample to coat and a stainless steel or aluminium anode. This method was successfully used, for example, by Wunsh et al. [20] to coat microchannels with Al_2O_3 nanoparticles.

The external part of the stainless steel tube was coated with the investigated materials by EPD from suspensions of the corresponding materials. For each material to be deposited, optimized operating modes and deposit mechanisms were reported in the literature. We selected an acetone/ethanol with I_2 addition bath for SnO_2 [21] and a $C_2H_5OH + HCl$ (pH 3) bath for Al_2O_3 [22]. Prior to deposition, SS was pickled in 5 vol% HF–15 vol% HNO_3 mixture at room temperature during 10 minutes in order to remove residual oxides and contaminants [23]. Materials to be deposited were Al_2O_3 (γ -alumina, Degussa, $SSA\ 92\ m^2\ g^{-1}$) as a common catalyst support,

1 w%Pt– Al_2O_3 (obtained by incipient wetness impregnation ex $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ from Alfa Aesar in aqueous solution, solid calcined at $450^\circ C$ in air) as a very common oxidation catalyst and SnO_2 (99.9%, 325 mesh, from Sigma–Aldrich, BET surface area $6.8\ m^2\ g^{-1}$), which is known as a fair oxidation catalyst able to reversible oxygen adsorption/desorption exchange process and very stable during high temperature incursion [24].

2.2. Experimental setup

A schematic drawing of the experimental setup is shown in Fig. 1. Synthetic air flow was controlled by two mass flowmeters (each one selectable in the range: 10 – $100\ NmL\ min^{-1}$) and mixed to an He flow (controlled by a mass flowmeter in the range 1 – $10\ NmL\ min^{-1}$) passed through a saturator/condenser enabling to set the IPA concentration in the final mixture by acting on He flow and/or condenser temperature (generally in melting ice corresponding to an IPA vapour pressure of 8.9 Torr [25]). Operating conditions for the present work were in the range 50 – $125\ NmL\ min^{-1}$ total flow and 1000 ppm or 1 vol% IPA. The mixture can be directed toward a reactor of annular type [26]. Many papers were devoted to the use and the modeling of annular reactors, which are well suited to obtain kinetic data from systems operated under high *ghsv* conditions [27–29]. The reactor used for this study is depicted in Fig. 2. The outer part made of Pyrex® glass (10 mm inner dia.) and the inner part of the 304L SS tube (6.35 mm in dia.) obstructed at both the extremities in order to force the reactant flow into the gap between glass and catalyst film. The SS tube is kept in a perfectly aligned position by a ceramic tube (mullite, from SCERAM, France) passing through the reactor head. The gap between glass and catalyst film is 1.8 mm and consequently the volume of the reactive sheath is about $2.3\ cm^3$. Corresponding *ghsv* at a total

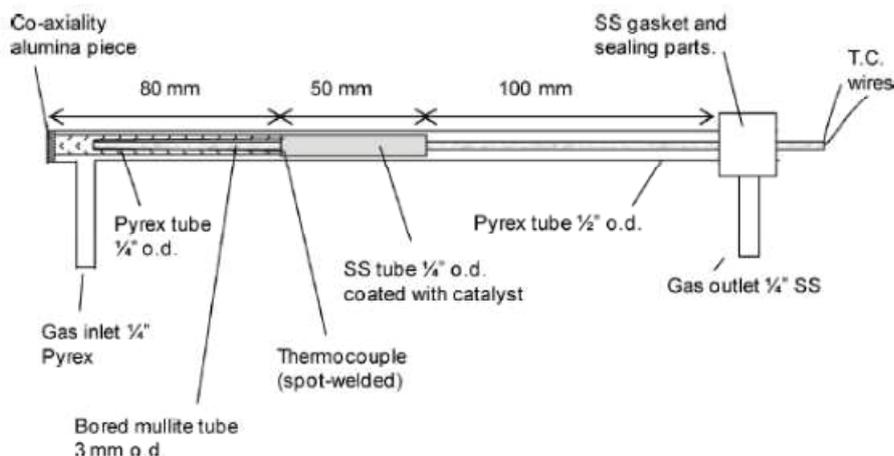


Fig. 2. Schematic drawing of the annular reactor.

flow rate of 100 NmL min^{-1} is about $2.6 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ if we refer to the volume of the reactive sheath or about $1.4 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$ if we refer to a standard catalyst deposit (20 mg of Pt- Al_2O_3). Two wires, 0.125 mm in dia. and forming a capillary K-type thermocouple (from Goodfellow) were guided in bores drilled inside the ceramic tube and spot-welded at the surface of the SS tube. This allows measuring the steel temperature very accurately and with a very low inertia. Gas analysis was performed by using a MS quadrupolaire spectrometer Hiden HPR-20 QIC system, equipped with a switchable dual inlet allowing either to check gas mixture at the reactor inlet (input #2) or to analyze reaction products (input #1). The heating device for the catalytic reactor was a 400 kHz "Power Cube 32" from CEIA, interfaced to a "Power-C-V3" control system and fitted with a tailor made 5-turn induction coil outside the reactor [30]. Temperature regulation was achieved by a PID system (Eurotherm model 3504) reading sample temperature by means of the K-type thermocouple spot-welded on the stainless steel tube. Temperature of gases exiting the reactor was also recorded.

3. Results and discussion

3.1. Heating of the catalyst support

First of all, it was necessary to determine the performance and the limitation of the electromagnetic induction heating system. For this purpose, the SS catalyst support alone was inserted into the annular reactor and N_2 flow was set at 100 NmL min^{-1} . After determining the optimal PID parameters for this system at 250°C , different heating rates were programmed and the resulting temperature vs time plots are shown in Fig. 3 for $400^\circ\text{C min}^{-1}$ (a), $200^\circ\text{C min}^{-1}$ (b), $100^\circ\text{C min}^{-1}$ (c), $50^\circ\text{C min}^{-1}$ (d), and $20^\circ\text{C min}^{-1}$ (e) up to a plateau at 400°C . The mean heating rate value obtained within the range from r.t. to 400°C is in very good agreement with the desired value: 20.01 (for 20.0), 50.04 (for 50.0), 100.2 (for 100.0), 200.6 (for 200.0) and 399.3 (for $400^\circ\text{C min}^{-1}$), with R value exceeding 99.9% in all cases. The inset of Fig. 3 shows that temperature overshoot at the beginning of the plateau only occurs for the two higher heating rates and is very limited, i.e. 2°C during 25 s at $400^\circ\text{C min}^{-1}$. The very low thermal inertia of this system allows also controlling the cooling rate up to $100^\circ\text{C min}^{-1}$, for temperatures higher than 100°C or so. For lower temperatures, the natural cooling of the system remains the limiting step.

Additional experiments (not reported here) were carried out in order to be sure that temperature measured at the middle of

the SS tube (capillary thermocouple spot-welded on the external part of the tube) did not deviate from the set point during the heating ramp. Such a discrepancy can be neglected at 20, 50, and $100^\circ\text{C min}^{-1}$, is lower than 2°C at $200^\circ\text{C min}^{-1}$ and becomes significant at $400^\circ\text{C min}^{-1}$, without overrunning 5°C . In order to have valuable results, we also checked that the longitudinal temperature gradient was also kept as low as possible. Differences of temperature measured at the middle of the SS tube (outside) and at one extremity of the tube (outside) vs time for different heating rates never exceeded 10°C and can be probably attributed to the fact that the extremities undergo a higher heat exchange combined to a lower efficiency of the electromagnetic induction at coil extremities. This fact was previously observed on a vacuum TPD system implementing inductive heating and can be cured, if necessary, by modifying the induction coil (extremity turns must be made a bit closer) [11].

3.2. IPA conversion on various catalysts deposited on SS.

In order to evaluate the performance of the system in catalytic abatement of IPA in air, we compared the SS tube covered with Al_2O_3 , Pt- Al_2O_3 and SnO_2 . Deposits amounts were 16, 16, and 31 mg, corresponding to estimated thicknesses 4, 4, and $4.5 \mu\text{m}$, respectively. First, the reactor was fed at room temperature with

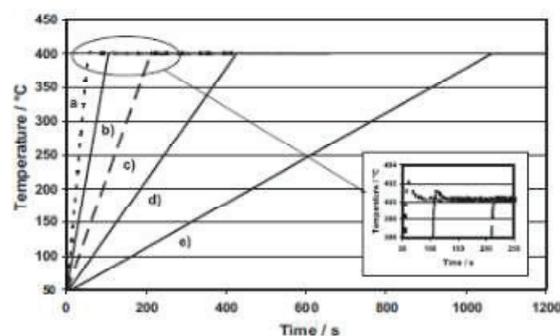


Fig. 3. Heating of the SS catalyst support at $400^\circ\text{C min}^{-1}$ (a), $200^\circ\text{C min}^{-1}$ (b), $100^\circ\text{C min}^{-1}$ (c), $50^\circ\text{C min}^{-1}$ (d), and $20^\circ\text{C min}^{-1}$ (e) up to a plateau at 400°C . The inset shows temperature overshoot at the beginning of the plateau for the three higher heating rates. N_2 flow rate was 100 NmL min^{-1} .

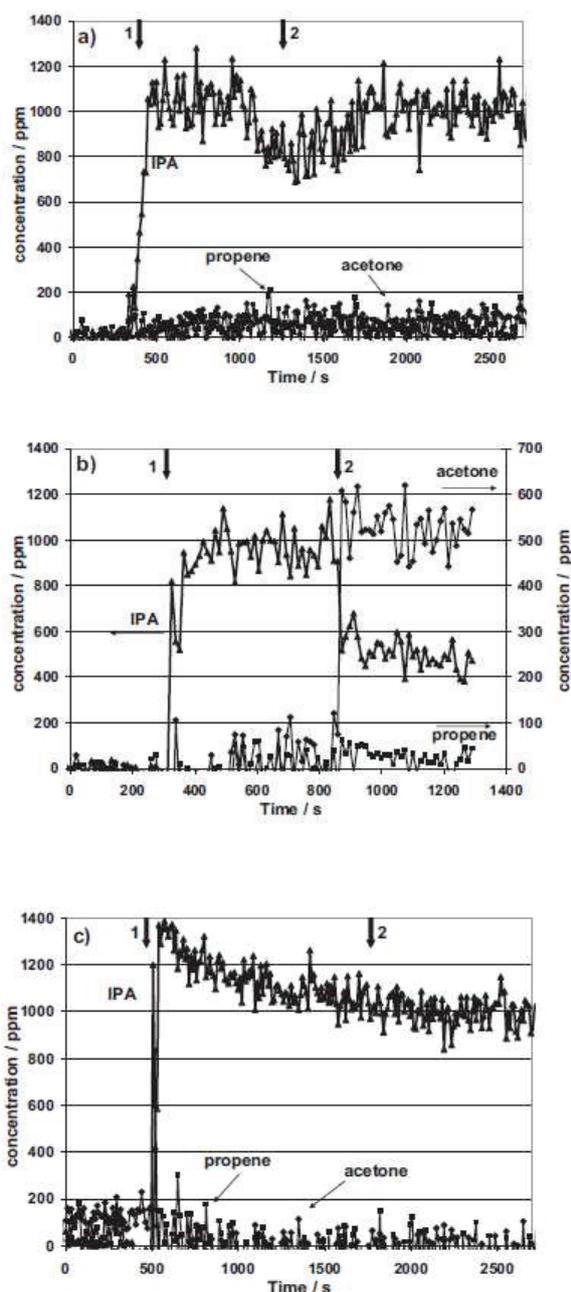


Fig. 4. Concentration variations of IPA (\blacktriangle), acetone (\blacklozenge) and propene (\blacksquare) when feeding the reactor at room temperature with 1000 ppm IPA in air on the SS tube covered with Al_2O_3 (a), $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ (b) and SnO_2 (c). Total flow rate was $100 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$. Mark 1 denotes starting analysis at reactor inlet and mark 2 starting analysis at reactor outlet.

1000 ppm IPA in air (total flow rate $100 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$) during 1 hour without MS analysis. Plots in Fig. 4 show concentration variations of IPA, acetone and propene vs time for the three catalysts: acetone and propene are well-known by-products of the interaction of IPA with catalytic solids, and their usefulness in determining acid–base properties of materials was the subject of a large amount of literature [16,31–34]. At the time marked 1 on the plot, the

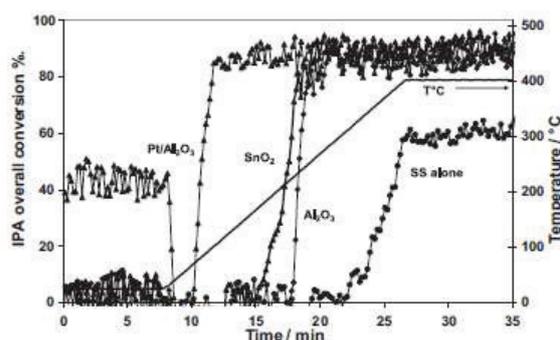


Fig. 5. Catalyst temperature and overall IPA conversion vs time on SS tube (\bullet), Al_2O_3 on SS (\circ), SnO_2 on SS (\blacksquare), and $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ on SS (\blacktriangle). IPA initial concentration: 1000 ppm, heating rate: $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ and total flow rate: $100 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$.

composition of the reactant flow was determined through MS input#2 following the mass peaks at m/e –4, 18, 32, 41, 43, 44, and 45 amu, corresponding to helium, water, oxygen, propene, acetone, carbone dioxide and IPA, respectively.

At the time marked 2 on the plot, the gas mixture at the outlet of the reactor was analyzed through MS input#1. We can observe a marked difference between the two oxide films (SnO_2 and Al_2O_3) and $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$. On oxide films there is no obvious difference of composition between the inlet gas flow and the outlet gas flow. We can consider that the coverage of surfaces reach a steady state as evidenced by the IPA concentration constant around 1000 ppm. The situation is completely different with $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ where IPA level is decreased to 500 ppm and acetone is continuously detected at 500 ppm level or so while no significant production of neither propene nor CO_2 was detected. This indicates a continuous IPA dehydrogenation to form acetone on $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ under our experimental conditions.

After checking for signal stabilization, the temperature was increased at $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ and gas phase at the reactor outlet continuously analyzed.

Fig. 5 shows the overall IPA conversion vs temperature on SS tube, Al_2O_3 on SS, SnO_2 on SS, and $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ on SS. The overall IPA conversion was calculated as: $\frac{([IPA]_{t_0} - [IPA]_t)}{[IPA]_{t_0}} \times 100$, irrespectively of the nature of reaction products. The choice of this calculation method explains some largely negative conversion values at the beginning of some of the light-off curves. This is due to IPA desorption from the investigated solids (especially observed with $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ and Al_2O_3) leading to IPA concentration in the flow higher than the initial 1000 ppm value. This point is discussed further in the paper.

On SS alone, IPA conversion increases from 300 – 350°C to reach 60% at 400°C . Nevertheless, analysis of reaction products shows that mainly acetone is formed and no CO_2 was detected. It is interesting to note that IPA conversion on SS alone is favored after some cycles between 30 and 400°C , resulting in an oxidized SS surface as evidence by a yellow coloration corresponding to the formation of a 20 – 30 nm thick chromium-enriched surface oxide film [35]. Such a chromium-rich film has been shown exhibiting acidic properties [36] which enhance their reactivity towards some organic molecules [37]. As expected, $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ exhibits the best performance, with 50% IPA conversion (T_{50}) at about 80°C . T_{50} appears at about 210°C and 230°C for SnO_2 and Al_2O_3 , respectively. For the three solids, the maximal overall IPA conversion reached is around 90%.

In order to select a system for fast IPA abatement, we investigated further the gas phase at reactor outlet during the heating ramp using the 1000 ppm IPA containing gas flow at the inlet

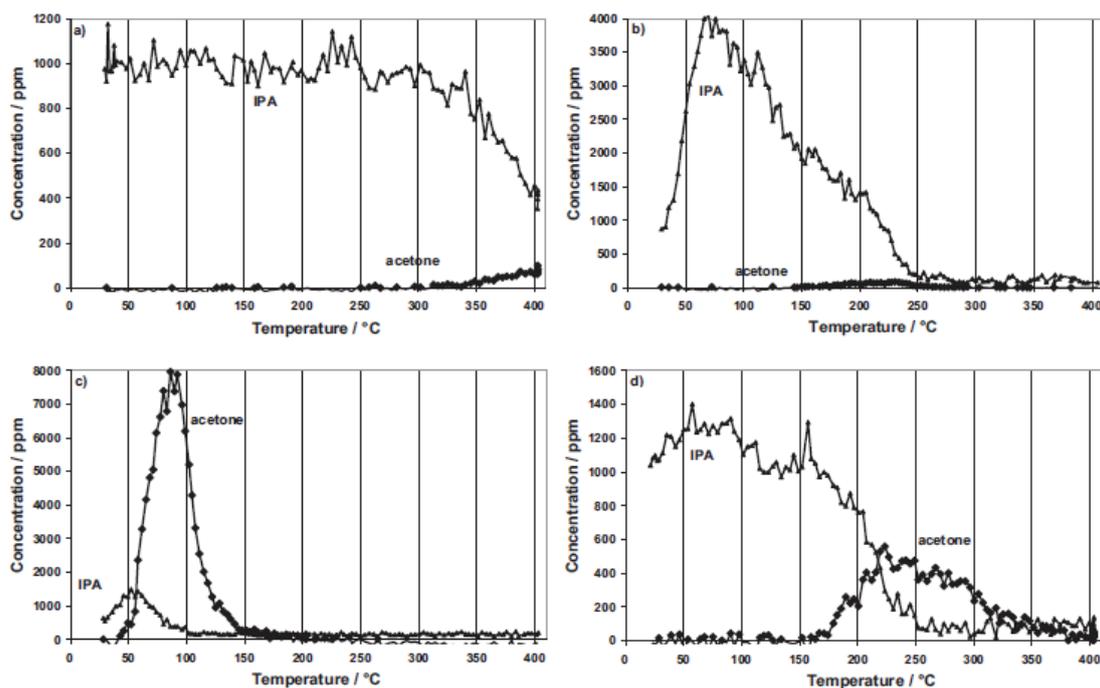


Fig. 6. IPA and acetone concentrations vs temperature on SS (a), Al₂O₃ on SS (b), Pt-Al₂O₃ on SS (c), and SnO₂ on SS (d). IPA initial concentration: 1000 ppm, heating rate: 20 °C min⁻¹ and total flow rate: 100 NmL min⁻¹.

of the reactor. The results reported in Fig. 6 show IPA and acetone concentrations vs temperature on SS (a), Al₂O₃ on SS (b), Pt-Al₂O₃ on SS (c), and SnO₂ on SS (d). On SS alone, neither IPA nor acetone desorption peak appears, IPA is only partially converted to acetone at high temperatures. This is in full agreement with the observation of Ilyas et al. [38], who reported the conversion of IPA toward acetone over Cr₂O₃ powder at 200 °C in a flowing microcatalytic reactor. The authors reported an appreciable steady-state catalytic activity only when oxygen was present in the reactant gas flow. On Al₂O₃, a massive desorption of IPA is detected in the 40–250 °C range, with concentration in the flow as high as 4000 ppm. This peak is accompanied by a small acetone production in the range 150–250 °C, followed by CO₂ production at higher temperatures. On Pt-Al₂O₃, we also observe an IPA desorption peak in the range 30–100 °C with a maximum concentration value in the flow about 1500 ppm. Nevertheless, the main feature is acetone formation in the 50–150 °C range, the concentration of which can reach 8000 ppm. Above this temperature, IPA full oxidation into CO₂ and H₂O can proceed, in full agreement with the observation of Bianchi and coworkers on IPA photocatalytic abatement on TiO₂ [39]. Using experimental microkinetics tools, the authors described the strong competitive chemisorption between IPA_{ads} and a strongly adsorbed acetone species which controls the high selectivity in acetone of the photocatalytic oxidation process for high IPA coverage. In the case of the present study, one consequence is that increasing the heating rate leads to a shift towards higher temperatures of the IPA and acetone production peaks (IPA desorption reaches its maximum rate at about 200 °C when the sample is heated at 200 °C min⁻¹) and therefore the beginning of CO₂ production is shifted accordingly. It is interesting to compare the amounts of IPA and acetone evolved from Al₂O₃ and Pt-Al₂O₃. They are 79 μmol IPA and 2 μmol acetone for Al₂O₃ and 7 μmol IPA and 80 μmol acetone for Pt-Al₂O₃. The amounts

(IPA + acetone) for both solids are very close (81–87 μmol) and this observation strongly advocates a temperature-programmed surface reaction (TPSR) forming acetone on Pt-Al₂O₃ from an alumina surface fully saturated by IPA at room temperature. At last, SnO₂ does not exhibit any detectable IPA desorption (concentration remains about 1000 ppm) and a very moderate acetone production (about 400 ppm at 220 °C). Above this temperature, IPA is fully converted into CO₂. Once the pseudo steady-state is reached, propene and acetone concentrations were under our detection limit for Al₂O₃, Pt-Al₂O₃ and SnO₂ catalysts. Then we can assume that selectivity at this point is near 100% to H₂O and CO₂. The absence of CO was checked for using He instead of N₂ in an independent test. For SS alone, acetone was the main product detected.

3.3. Fast-response catalytic system

Due to its ability to fully oxidize IPA into CO₂ and H₂O with very few by-products and low IPA storage and desorption, SnO₂/SS is a good and cheap candidate to test the feasibility of fast abatement of high quantities of IPA in air. Obviously, SnO₂ shows lower performance than Pt-Al₂O₃ in terms of T50, but it does not lead to massive IPA and acetone (up to 8000 ppm in stream) desorption. The reactor equipped with SnO₂ catalyst supported on SS was fed with a flow consisting in 1%IPA in air with a total flow rate: 125 NmL min⁻¹. The goal of this experiment was to mimic an accidental air contamination, demanding a fast remediation. First of all, we have to check that SnO₂/SS performance is sufficient to achieve IPA abatement at such a concentration. Fig. 7 shows the light-off curve (% conversion vs temperature) for IPA combustion on pickled SS tube (a) and SnO₂-coated SS tube (b) with heating rate 20 °C min⁻¹. Curve (a) can be considered as a blank experiment. The use of SnO₂ catalyst allows a total IPA conversion to CO₂ and H₂O with a T50 at about 310 °C. Subsequent heating/cooling cycles show a good

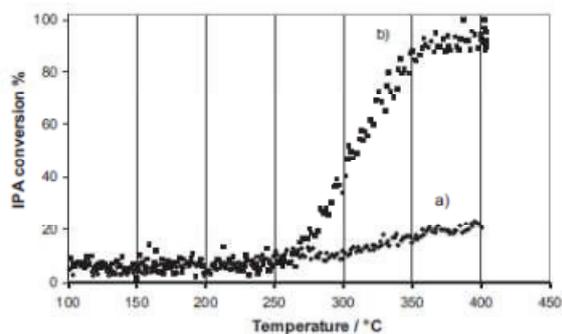


Fig. 7. Light-off curves for 1% IPA combustion in air on pickled SS (a) and on SnO₂ thin film deposited on SS (b). Heating rate: 20 °C min⁻¹ and total flow rate: 125 NmL min⁻¹.

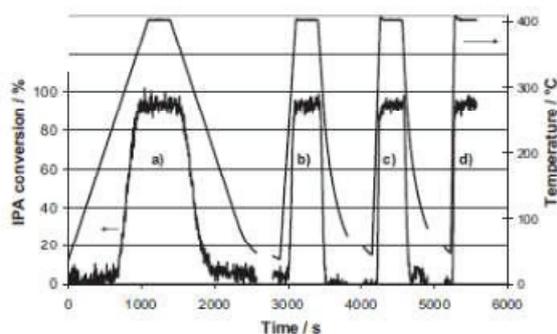


Fig. 8. Temperature of SnO₂-coated SS tube in air + 1% IPA flow and IPA conversion for heating rates: 20 (a), 100 (b), 200 (c), and 400 (d) °C min⁻¹. Total flow rate was 125 NmL min⁻¹.

repeatability of the catalytic performances. In order to check that IPA conversion is satisfactory at high heating rates IPA conversion was followed at 20 (a), 100 (b), 200 (c), and 400 (d) °C min⁻¹ (see Fig. 8). Even at 400 °C min⁻¹, the performance for IPA abatement is satisfactory.

Fig. 9 shows IPA concentration at the inlet and the outlet of the reactor. The catalyst temperature is also shown. For this example, the heating rate was fixed at 800 °C min⁻¹ and heating was started when the VOC signal was detected above a selected threshold at the reactor inlet. It is very interesting to note that total abatement

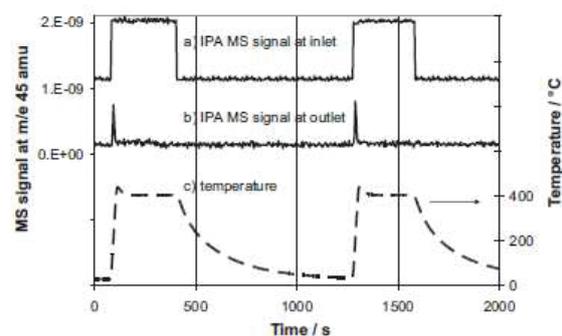


Fig. 9. IPA concentration at the inlet (a) and the outlet (b) of the reactor and catalyst temperature (c) vs time. Heating rate was fixed at 800 °C min⁻¹ up to 400 °C. Signal (a) is offset to improve readability.

is reached in less than 30 s, starting with a catalyst at room temperature, and only CO₂ and H₂O are produced. When the inlet signal is decreased under the given threshold, induction heating is stopped and near-room temperature is recovered quickly.

4. Conclusions

This paper is the first publication of results obtained with an original setup consisting in a catalyst thin film deposited on a metallic support heated by an electromagnetic induction device. The feasibility and performances were demonstrated using a very commonly used metallic support such as stainless steel. Heating rates as high as 800 °C min⁻¹ can be achieved with an accurate regulation in the range from room temperature to 400 °C. Obviously, much higher temperatures could be reached with this system, if necessary. Total abatement to CO₂ and H₂O of high amounts of IPA (about 1 vol%) in air was achieved in less than 30 s. Thermal inertia after induction shutting down is very low and room temperature can be recovered quickly. This shows the great practical interest of this system to achieve fast abatement of accidental contaminations especially in working places. The laboratory reactor described in this study was calculated to represent at the scale 1/1000 (in terms of catalyst mass and gHSV) what could happen if a 120 m³ room was pumped at 300 m³ h⁻¹. The corresponding real catalyst would be a monolith about 50 cm in length and 20 cm in dia. that could be efficiently heated by some inductive systems commonly used for metal surface treatment, for example.

The technique presented here makes also very feasible systems combining an adsorbent, that can be regenerated by flash desorption and a catalyst converting the desorbed species into H₂O and CO₂. Treating IPA by such a regenerative catalytic oxidizer using a conventional furnace was recently proposed by Lou and Huang [40].

From a more fundamental point of view, such a new system offers very interesting possibilities to study catalysts as thin films on structuring metals, to understand and model systems working under high gHSV and to accurately monitor the catalyst temperature, more particularly when studying very exothermic reactions.

Acknowledgements

Authors wish to thank the "Ecole Doctorale de Chimie de l'Université de Lyon" for J.L. Ph.D. grant and the "Université Claude Bernard Lyon 1" for financial support by means of a "Bonus Qualité Recherche" in 2011. Authors also wish to thank Dr Y. Schuurmann from IRCÉLYON for fruitful discussion and Mr A. Coron from POLYPLUS [30] for conception of the heating system and precious assistance

References

- [1] K. Everaert, J. Baeyens, *Journal of Hazardous Materials* B109 (2004) 113–139.
- [2] S. Salvador, J.M. Commandré, Y. Kara, *Applied Thermal Engineering* 26 (2006) 2355–2366.
- [3] K. Demeestere, J. Dewulf, H. Van Langenhove, *Critical Reviews in Environment Science and Technology* 37 (2007) 489–538.
- [4] Z. He, J. Li, J. Chen, Z. Chen, G. Li, G. Sun, T. An, *Chemical Engineering Journal* 200–202 (2012) 645–653.
- [5] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J. Joaquin Lamson, R. Zhao, *Atmospheric Environment* 43 (2009) 2229–2246.
- [6] M.A. Sidheswaran, H. Destailats, D.P. Sullivan, S. Cohn, W.J. Fisk, *Building and Environment* 47 (2012) 357–367.
- [7] 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.
- [8] S. Futamura, A. Zhang, H. Einaga, H. Kabashima, *Catalysis Today* 72 (2002) 259–265.
- [9] R.R. Sadhankar, C.R. Aelick, D.L. Burns, K. Marcinkowska, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 78 (2000) 1087–1095.
- [10] R. Cherbański, E. Molga, *Chemical Engineering and Processing* 48 (2009) 48–58.
- [11] E. Peillex, F. Gaillard, J.-P. Joly, M. Romand, *Vacuum* 59 (2000) 854–867.

- [12] H. Uikai, S. Inui, S. Takada, J. Dendo, J. Ogawa, K. Isobe, T. Ashida, M. Tamura, K. Tabuki, M. Ikeda, *International Archives of Occupational and Environmental Health* 70 (1997) 385–392.
- [13] J.W. Rosthauser, K. Nachtkamp, in: K.C. Frisch, D. Klempner (Eds.), *Advances in Urethane: Science & Technology*, vol. 10, Technomic Pub, Lancaster, PA, 1987, pp. 121–162.
- [14] S. Seth, Y.C. Agrawal, P.K. Ghosh, D.S. Jayas, B.P.N. Singh, *Biosystems Engineering* 97 (2007) 209–217.
- [15] A.J. Papa, Propanoils, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, <http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a22.173>.
- [16] A. Gervasini, A. Auroux, *Journal of Catalysis* 131 (1991) 190–198.
- [17] I.E. Rekoske, M.A. Barteau, *Journal of Catalysis* 165 (1997) 57–72.
- [18] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. Lopez, F. Trompantzi, R. Gomez, J. Navarrete, M.E. Llanos, E. Lopez-Salinas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 137 (1999) 239–252.
- [19] V. Meille, *Applied Catalysis A-General* 315 (2006) 1–17.
- [20] R. Wunsch, M. Fichtner, O. Gorke, K. Haas-Santo, K. Schubert, *Chemical Engineering and Technology* 25 (2002) 700–703.
- [21] S.T. Aruna, K.S. Rajam, *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 131–136.
- [22] K. Belaroui, G. Rapillard, P. Bowen, H. Hofmann, V. Shklover, *Ttp, Euro Ceramics VII (Pt 1–3)*, 2002, pp. 519–522.
- [23] F. Gaillard, M. Romand, *Surface and Interface Analysis* 12 (1988) 491–496.
- [24] F. Gaillard, J.P. Joly, A. Perrard, *Adsorption Science & Technology* 25 (2007) 245–256.
- [25] S. Parks, B. Barton, *Journal of the American Chemical Society* 50 (1928) 24–26.
- [26] A. Beretta, G. Groppi, L. Majocchi, P. Forzatti, *Applied Catalysis A-General* 187 (1999) 49–60.
- [27] G. Vincent, P.M. Marquaire, O. Zahraa, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1173–1181.
- [28] J.C. Mc Carty, *Catalysis Today* 26 (1995) 283–293.
- [29] N. Doucet, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy, *Chemosphere* 65 (2006) 1188–1196.
- [30] POLYPLUS, 39800 Poligny, France, www.polyplus.fr
- [31] J.C. Luy, J.M. Parera, *Applied Catalysis* 26 (1986) 295.
- [32] J. Cunningham, B.K. Hodnett, M. Ilyas, J. Tobin, E.L. Leahy, J.I. Fierro, *Faraday Discussions* 72 (1981) 283–302.
- [33] M. Ai, J. Catal, *Journal of Catalysis* 50 (1977) 291.
- [34] T. López, M. Asomoza, R. Gómez, *Journal of Non-Crystalline Solids* 147 (1992) 769.
- [35] F. Gaillard, M. Romand, H. Hocquaux, J.S. Solomon, *Surface and Interface Analysis* 10 (1987) 163–167.
- [36] H. Ma, Y. Berthier, P. Marcus, *Corrosion Science* 44 (2002) 171–178.
- [37] F. Gaillard, J.P. Joly, E. Peillex, M. Romand, *Journal of Adhesion* 72 (3–4) (2000) 317–334.
- [38] M. Ilyas, S. Shah, R. Nigat, H. Khan, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 90 (1994) 2413–2415.
- [39] F. Arzac, D. Bianchi, J.M. Chovelon, C. Ferronato, J.M. Herrmann, *Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006) 4202–4212.
- [40] J.C. Lou, S.W. Huang, *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 71–78.

Annexes B : New catalytic system for oxidation of isopropyl alcohol with thin films catalysts. J. Leclercq, F. Giraud, D. Bianchi, K. Fiaty, F. Gaillard, soumis à *Catalysis Communications*

New catalytic system for oxidation of isopropyl alcohol with thin film catalysts

J. Leclercq¹, F. Giraud¹, D. Bianchi¹, K. Fiaty², F. Gaillard*¹

¹ Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), UMR 5256 CNRS - Université Claude Bernard Lyon 1, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne cedex, France.

² Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP), UMR 5007 CNRS - Université Claude Bernard Lyon 1, ESCPE-Lyon, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex, France

(*) Corresponding author:

Dr François Gaillard

Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON)

2 Avenue Albert Einstein

F-69626 Villeurbanne Cedex

Tel: +33 472 448 066

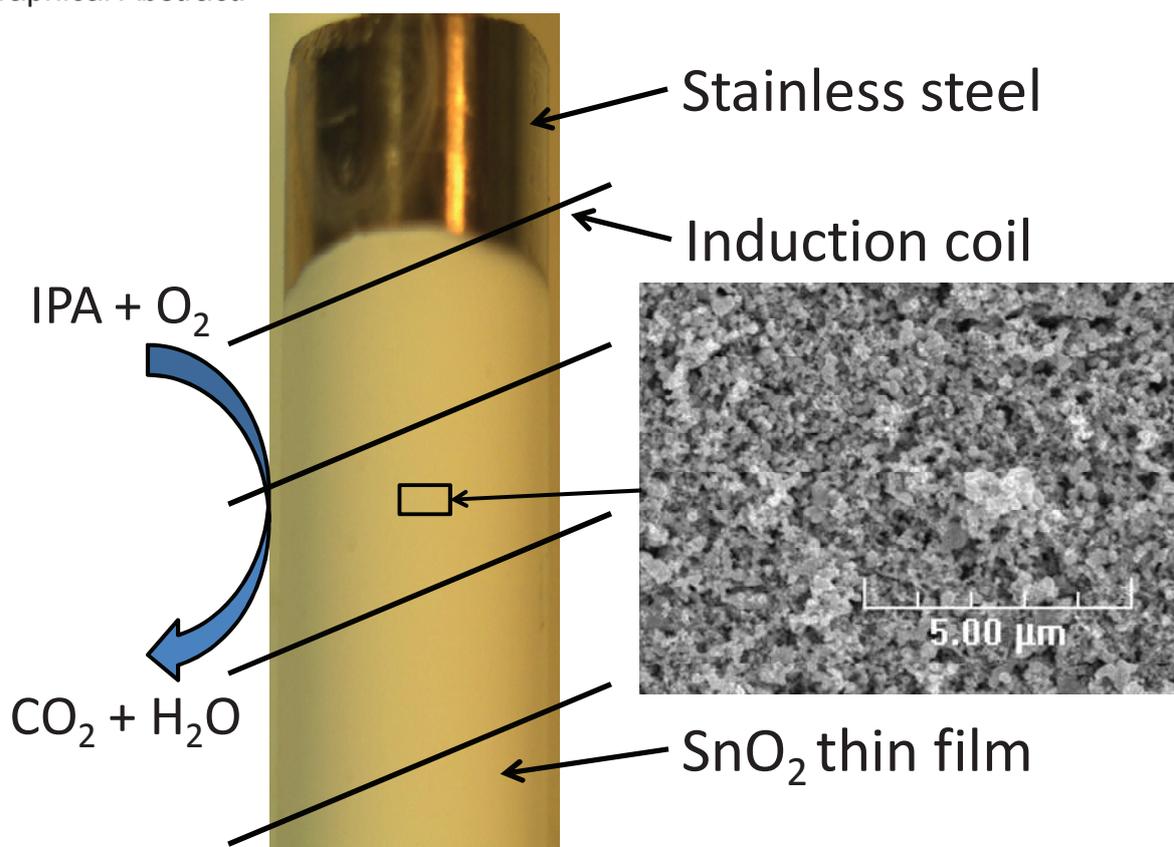
Fax: +33 472 445 399

E-mail: francois.gaillard@ircelyon.univ-lyon1.fr

Abstract

This paper describes a new catalytic system developed to study catalysts deposited as thin films on a metallic support. This device uses the electromagnetic induction for heating the metallic support. Therefore, it enables homogeneous sample heating, up to $400 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ with a good regulation (maximal deviation: $\pm 5 \text{ K}$) and a very low thermal inertia allowing fast cooling and accurate hold on temperature plateau. Catalysts SnO_2 , 0.3 and 1wt%Pt on SnO_2 were deposited by an electrophoretic technique and evaluated in the abatement of isopropyl alcohol in air, a common model for VOCs

Graphical Abstract:



Highlights:

- Novel system for study thin film catalysts used for VOC treatment
- Inductive heating allowed very fast catalyst heating with good temperature control
- Thin adherent catalysts films on steel were obtained by electrophoretic deposition
- Abatement of 90% IPA is obtained even at high heating rate ($400 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)

Keywords: VOC; isopropyl alcohol, air treatment, induction heating, thin film catalyst

1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are considered as the first source of indoor environmental pollutants both in living or working places [134]. There is more and more evidence for the relationship between the amount of such a pollution and the occurrence of some types of cancers [135]. It has long been recognized that isopropyl alcohol (IPA) used in the industry as solvent/cleaner [136] is a toxic compound even at low level which can induce cancer in the upper respiratory tract [137]. Total catalytic oxidation to harmless CO_2 and H_2O is very attractive abatement method but can be much energy-consuming. This is also the case of thermal incineration which, in addition, may generate undesirable byproducts [138]. Filtration/adsorption can be used but needs to process the used sorbent [139]. Photocatalytic [140], biological [141] and nonthermal plasma [142] techniques are energy-saving but sometimes suffer from low reaction rates and are not very efficient to deal with heavily contaminated atmospheres. Therefore, the combination of catalytic combustion with an efficient heating technique such as electromagnetic induction has been proposed very recently [143] and can be considered as a good candidate because it is possible to have an excellent regulation and for fast abatement of accidental indoor air contamination. Metal oxide and metal oxide-supported precious metal catalysts are used for low-temperature combustion of VOCs [39, 41, 42] and precisely Pt catalysts supported on Al_2O_3 or SnO_2 [22, 26, 33]. However, catalyst must be sufficiently deposited with a good interaction on the conductive metallic support. The present study is dedicated to the comparison of the performances for oxidation of IPA of Pt/ SnO_2 and SnO_2 solids deposited on a stainless steel support heated using electromagnetic induction that present different advantages (i.e high heating rate) as compared to conventional method.

2. Experimental

2.1. Materials

The catalyst carriers were austenitic stainless steel (AISI 304L SS) tubes 6.35 mm in o.d. (from Swagelok) cut at 50 mm in length. Catalyst support was SnO_2 (from Sigma-Aldrich, 99.9 %, 325 mesh, BET surface area 6.8 m^2) which is known as a fair oxidation catalyst able to reversible oxygen adsorption/desorption exchange process [126] and showing a good thermal stability. The catalysts prepared was 1 wt.% Pt/ SnO_2 and 0.3 wt.% Pt/ SnO_2 . A classical wet impregnation method was chosen [33], typically for the 1 wt% Pt/ SnO_2 , 9.9 g of SnO_2 were added to a solution containing 0.1 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (from Alfa Aesar) in 4 ml of water. The so-obtained solids were dried at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h, and then calcined for 5 h at $450 \text{ }^\circ\text{C}$ in air.

2.2. Catalyst film deposition

Electrophoretic Deposition (EPD) was chosen because (a) it is a quite simple technique which allows a good control of the solid mass deposited, (b) it induces limited modifications of the initial solid and (c) it generally provides adhesive deposits

[144] that is favorable for the present aims. EPD has been applied according to the procedure described by Aruna and Rajam [75]. Stainless steel tube was pickled in 5 %vol. HF – 15 %vol. HNO₃ aqueous solution at room temperature during 5 minutes in order to remove residual oxides and contaminants without a significant modification of the surface composition of the alloy [145]. The solid powder was placed with I₂ in a mixture of ethanol and acetone (25/75 in volume). The sample was positioned as the cathode and a sheet of stainless steel (AISI 304; 0.01 mm thick from Goodfellow) acted as the anode. Duration and voltage were selected according to the desired deposit final thickness. After deposition, the samples were calcined at 450°C in air during 30 min (heating rate: 1 K/min).

2.3. Catalytic performance test

A schematic drawing of the experimental setup is shown in Figure 1. O₂/N₂ gas mixtures at atmospheric pressure were controlled by two mass flowmeters (range: 10-100 NmL.min⁻¹) and a third flowmeter (range: 1-10 NmL.min⁻¹) fixed the helium flow rate passing through a saturator/condenser for the control (acting both on He flow and condenser temperature) of the IPA concentration in the final mixture. The condenser was mainly placed in melting ice corresponding to an IPA vapour pressure of 8.9 Torr [146]. For the present study, total flow rate was 100 NmL.min⁻¹ and the reactive mixture was 1000 ppm IPA / 20% O₂ / 9.9 % He / 70% N₂. The mixture can be directed toward a reactor of annular type [147], as shown in Figure 89 with a Pyrex[®] glass tube (10 mm inner dia.) for the outer part whereas the inner part was the 304L SS tube (with or without catalyst deposits) obstructed at both the extremities in order to force the reactant flow into the gap (1.8 mm) between glass and catalyst film. The SS tube was kept centered on the Pyrex[®] tube axe in a perfectly aligned position by a ceramic tube (mullite, from SCERAM, France). The volume of the reactive sheath was about 2.3 cm³. Corresponding *ghsv* at a total flow rate of 100 NmL.min⁻¹ was about 2.6x10³ h⁻¹ if we refer to the volume of the reactive sheath or about 1.4x10⁶ h⁻¹ if we refer to a standard catalyst deposit (i.e 31 mg of SnO₂). A capillary K-type thermocouple (0.125 mm in dia. from Goodfellow) was guided into the ceramic tube and spot-welded at the surface of the SS tube. This allows measuring the steel temperature accurately with a very low inertia. Gas analysis was performed by MS analysis using a Hiden HPR-20 QIC system. A switching valve allowed to analyze the composition of the gas mixtures at either the inlet or the outlet of the reactor. The heating device was a 400 kHz "Power Cube 32" from CEIA, interfaced to a "Power-C-V3" control system and fitted with a tailor made 5-turn induction coil outside the reactor [148]. Temperature regulation was achieved by a PID system (Eurotherm model 3504) reading sample temperature by means of the K-type thermocouple spot-welded on the stainless steel tube. The principal advantage of this technique is that the heating target only the stainless steel support.

3. Results and discussion

In order to evaluate the performance of the system in catalytic abatement of IPA in air, we compared the IPA conversion vs temperature curves for the SS tube alone and then covered with SnO₂, 0.3% Pt/SnO₂ and 1% Pt/SnO₂. The MS allowed studying the evolutions of the molar fractions of, He (m/e=4), H₂O (m/e=18), O₂ (m/e=32), acetone (m/e=43), CO₂ (m/e=44) and IPA (m/e=45) either at the inlet or at the outlet of the reactor. As a typical example of operating mode, Figure 90 is relative to 0.3 % Pt/SnO₂ on SS and shows the evolutions of the intensity of (a) the mass peak m/e=43, (b) the mass peak m/e=44, (c) the mass peak m/e=45 and (b) the temperature of the SS tube vs time on stream. Part A, show the intensity in the absence of gas flux (background), part B, corresponds to the amount of gas flux at the inlet of the reactor. Part C is recorded at the outlet of the reactor maintained at room temperature whereas in part D and E, the temperature was increased at 20 K.min⁻¹. In part D the increase in the intensity of the signal indicates that a fraction of IPA desorbed and conversion to acetone start, then the m/e=45 signal decrease due to IPA conversion (Part E). As widely reported in the literature, at lower temperatures IPA is first converted to acetone with almost 100% selectivity [149]. This is in agreement with the fact that acetone is, at least in its adsorbed form, an intermediate in isopropyl alcohol total oxidation [150]. For temperatures higher than 170-180 °C, acetone production rapidly falls to almost zero and only CO₂ and H₂O can be detected. A maximal conversion of 85% is reached at 275 °C and maintained. After 10 minutes at 400 °C, temperature is allowed to be decreased freely and thus MS signal at m/e=45 increases again to recover its initial value.

Figure 91 shows MS signals of acetone, carbon dioxide and IPA for different heating rates during the catalytic test. For the various heating rates investigated *i.e.* 20, 50, 100, 200, and 400 °C.min⁻¹, similar trends can be observed. In a first step, IPA desorption occurs and is evidenced by an IPA concentration in the stream higher than the initial value of 1000 ppm. Then acetone is detected as almost the only product. At last, acetone production stops to let CO₂ and H₂O as the only detectable reaction products. IPA dehydration to propene was often reported in the literature [151] on the acid sites of some catalysts but this compound was not detected here within the investigated temperature range. When heating rate is increased, occurrence of the aforementioned events is shifted towards higher temperature. The characteristic values are summarized in Table 1.

Heating rate (°C.min ⁻¹)	Peak maximum for IPA desorption (°C)	Peak maximum for acetone production (°C)	T50 for IPA overall conversion (°C)	Reaching of maximal conversion toward CO ₂ + H ₂ O (°C)
20	65	190	150	310
50	110	205	188	330
100	115	239	228	350
200	130	305	300	400
400	200	341	400*	400

Table 1: Influence of heating rate on catalytic performance of 0.3%Pt/SnO₂ on SS. IPA initial concentration: 1000ppm, heating rate: 20°C.min⁻¹ and total flow rate: 100 Nml.min⁻¹.

*T50 calculated considering highest IPA conversion on the 400°C plateau

Figure 92 shows the overall IPA conversion vs. temperature on the SS tube and after deposition of 31, 26, and 31 mg of SnO₂, 0.3 %Pt/SnO₂ and 1 % Pt/SnO₂ respectively corresponding to estimated thicknesses 5, 4.5 and 5 μm, respectively. The overall IPA conversion was calculated as: $100 \times ([\text{IPA}]_{t_0} - [\text{IPA}]_t) / [\text{IPA}]_{t_0}$, irrespectively of the nature of reaction products. On SS alone, IPA conversion increases from 300-350°C to reach 60% at 400°C. Nevertheless, analysis of reaction products shows that mainly acetone is formed and no CO₂ was detected. IPA is known to readily adsorb onto many oxides, including very common catalyst supports such as Al₂O₃ [152]. Such a behavior is observed on the three SnO₂-based deposits investigated here. IPA desorbs at the beginning of the heating ramp, leading to a signal higher than the initial value and then to an apparent negative conversion (not shown on the plots for improved readability). After that, the IPA signal decreases and the temperature where 50% of the maximal conversion is reached (T50) is observed at about 200°C for SnO₂ whereas both Pt/SnO₂ solids exhibit lower T50 about 108 and 131 °C for 1 and 0.3 %Pt, respectively. At conversions in the range 105-120 °C, the average ratio of conversions for 1 and 0.3% Pt/SnO₂ is about 2.7, which is in reasonable agreement with the respective Pt weight percentages. This ratio decreases when temperature increases, to reach unit value at about 150 °C, where both catalysts exhibit similar maximal conversions. For the three solids, the maximal overall IPA conversion reached is about 90%. For 0.3%Pt/SnO₂, the same conversion test is remade after 21 temperature rise at 400°C at different heating rate (20, 50, 100, 200 and 400K.min⁻¹) and same results are obtained.

Figure 93 shows in (a) the overall IPA conversion vs. temperature for various amounts of 0.3% Pt/SnO₂ (0.5, 1.2, 3.4, 12, 16, 21, 26 and 35 mg) deposited on SS. Estimated thicknesses range from 84 nm for 0.5 mg and 6.11 μm for 35 mg. Light-off curves were fitted to a sigmoidal shape using a classical Boltzmann equation. This allows to have a more readable figure, not to consider the apparently negative part due to IPA desorption at low temperature and to calculate precisely T50 values. A sample with very low amount of 0.3% Pt/SnO₂ (below 0.1 mg) denoted as "trace amount" on Fig. 5. It is interesting to observe that even such minute amounts of Pt/SnO₂ low decreasing the T50 from 400°C for SS alone down to 291 °C. Even with such a very low catalyst amount, the mechanism is similar to the one described above: first an acetone production and then full combustion of IPA into H₂O and CO₂. Obviously, catalytic performances increases with catalyst amount in the range 0.5-12 mg. If one considers the IPA conversion at an arbitrary temperature, a decent linear relationship can be found between IPA % conversion at 210°C (corresponding to the rate $-d[\text{IPA}]/dt$) and the mass of catalyst deposited. Variation of T50 with respect to catalyst amount can be found in Figure 5 (b). For Pt/SnO₂ amounts higher than 12

mg, the catalytic performances have a clear tendency to level off, and T50 values scatter around 150 °C. Such a scattering can be attributed to quite different morphologies exhibited by the deposits of various thicknesses. Anyway, such experiments allow determining the optimal amount of catalyst to be deposited, which is much important when dealing with solids containing precious metals.

4. Conclusion

The oxidation of isopropyl alcohol on thin film catalysts deposited on stainless steel has been studied using a new induction heating system. Catalysts deposited are adherent to the support, porous and uniform. This new system allows high heating rate (up to 400 °C/min) with a good temperature control of the catalyst support and low temperature gradient and thermal inertia. This heating system target only stainless steel support so it is less energy consumer and avoids the degassing of the Pyrex® glass tube. As evidenced by the study of IPA abatement, firstly to acetone and water then to carbon dioxide and water, by Pt/SnO₂ catalysts, such a system allows to accurately determining optimal and precious metal saving conditions for systems to be deposited onto monoliths and operating under high *ghsv*.

Acknowledgements

Authors wish to thank the “Ecole Doctorale de Chimie de l’Université de Lyon” for J.L. Ph.D grant and the “Université Claude Bernard Lyon 1” for financial support by means of a “Bonus Qualité Recherche” in 2011. Authors also wish to thank IRCELYON colleagues Mrs. L. Burel for SEM examination and Dr Y. Schuurmann for fruitful discussion. Mr. A. Coron from POLYPLUS [148 [ENREF_148](#)] is also acknowledged for conception of the heating system and precious assistance.

References

- [1] L. Francioso, A. Forleo, A.M. Taurino, P. Siciliano, L. Lorenzelli, V. Guarnieri, A. Adami, G. Agnusdei, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 134 (2008) 660-665.
- [2] M.L. Boeglin, D. Wessels, D. Henshel, *Environmental Research*. 100 (2006) 242-254.
- [3] E.R. Riegel, J.A. Kent, *Kent and Riegel's handbook of industrial chemistry and biotechnology*, Springer-Verlag Us, 2007.
- [4] R.F. Garrison, *Journal of the American Medical Association*. 152 (1953) 317-318.
- [5] S. Salvador, J.M. Commandre, Y. Kara, *Appl. Therm. Eng.* 26 (2006) 2355-2366.
- [6] M.A. Sidheswaran, H. Destailats, D.P. Sullivan, S. Cohn, W.J. Fisk, *Building and Environment*. 47 357-367.
- [7] K. Demeestere, J. Dewulf, H. Van Langenhove, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 37 (2007) 489-538.
- [8] Z.G. He, J.J. Li, J.Y. Chen, Z.P. Chen, G.Y. Li, G.P. Sun, T.C. An, *Chem. Eng. J.* 200 (2012) 645-653.
- [9] S. Futamura, A.H. Zhang, H. Einaga, H. Kabashima, *Catalysis Today*. 72 (2002) 259-265.

- [10] J. Leclercq, F. Giraud, D. Bianchi, K. Fiaty, F. Gaillard, *Applied Catalysis B: Environmental*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.049> (2013).
- [11] N.H. Al-Hardan, M.J. Abdullah, A.A. Aziz, H. Ahmad, L.Y. Low, *Vacuum*. 85 (2010) 101-106.
- [12] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, A. Primavera, G. Dolcetti, *Catalysis Today*. 47 (1999) 133-140.
- [13] S.H. Taylor, C.S. Heneghen, G.J. Hutchings, I.D. Hudson, *Catalysis Today*. 59 (2000) 249-259.
- [14] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis*. 222 (2004) 499-510.
- [15] G.B. Hoflund, S.D. Gardner, D.R. Schryer, B.T. Upchurch, E.J. Kielin, *Applied Catalysis B: Environmental*. 6 (1995) 117-126.
- [16] N. Yamaguchi, N. Kamiuchi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, *Catalysis Today*. 164 (2011) 169-175.
- [17] F. Gaillard, J.P. Joly, A. Perrard, *Adsorption Science & Technology*. 25 (2007) 245-256.
- [18] M.P. Vorob'eva, A.A. Greish, A.V. Ivanov, L.M. Kustov, *Applied Catalysis a-General*. 199 (2000) 257-261.
- [19] S.T. Aruna, K.S. Rajam, *Materials Chemistry and Physics*. 111 (2008) 131-136.
- [20] F. Gaillard, J.P. Joly, E. Peillex, M. Romand, *Journal of Adhesion*. 72 (2000) 317-334.
- [21] G.S. Parks, B. Barton, *Journal of the American Chemical Society*. 50 (1928) 24-26.
- [22] G. Vincent, P.M. Marquaire, O. Zahraa, *Journal of Hazardous Materials*. 161 (2009) 1173-1181.
- [23] POLYPLUS, www.polyplus.fr, 39800 Poligny, France.
- [24] S. Scire, S. Minico, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, *Applied Catalysis B-Environmental*. 40 (2003) 43-49.
- [25] M. Baldi, E. Finocchio, F. Milella, G. Busca, *Applied Catalysis B-Environmental*. 16 (1998) 43-51.
- [26] A. Gervasini, A. Auroux, *Journal of Catalysis*. 131 (1991) 190-198.
- [27] W. Turek, A. Krowiak, *Applied Catalysis A: General*. 417-418 (2012) 102-110.

List of captions

Figure 1 - Schematic drawing of the experimental setup

Figure 2 - Acetone MS signal (a), Carbon dioxide MS signal (b), Isopropyl alcohol MS signal (c) and Temperature (d) during conversion for 0.3%Pt/SnO₂ on SS. IPA initial concentration 1000ppm, heating rate 20°C.min⁻¹ and total flow rate: 100 Nml.min⁻¹.

Figure 3 - Acetone (43 amu), carbon dioxide (44 amu) and IPA (45 amu) MS signal vs. temperature during conversion at different heating rates (20; 50; 100; 200 and 400 °C/min). IPA initial concentration 1000ppm and total flow rate: 100 Nml.min⁻¹.

Figure 4 - IPA conversion vs. temperature on SS tube, SnO₂ on SS, 0.3%Pt/SnO₂ on SS and 1%Pt/SnO₂ on SS. IPA initial concentration 1000ppm, heating rate 20°C.min⁻¹ and total flow rate: 100 Nml.min⁻¹.

Figure 5 - IPA conversion vs. temperature on SS tube (a), SnO₂ on SS (c) and different mass of 0.3%Pt/SnO₂ on SS (b) and (d). IPA initial concentration 1000ppm, heating rate 20°C.min⁻¹ and total flow rate: 100 Nml.min⁻¹.

Figures

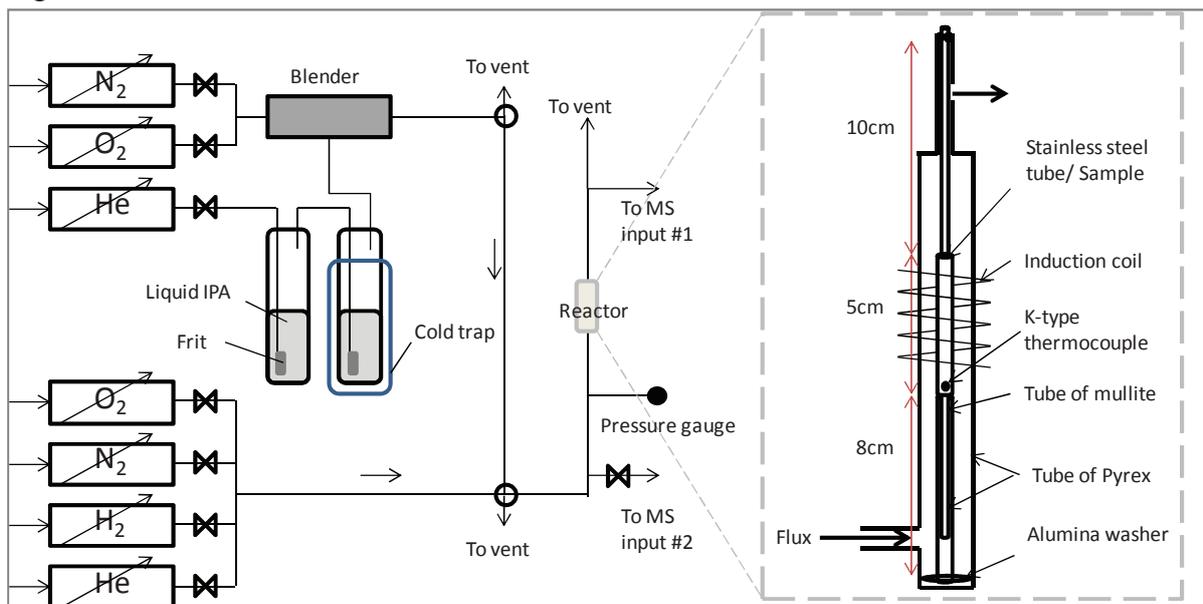
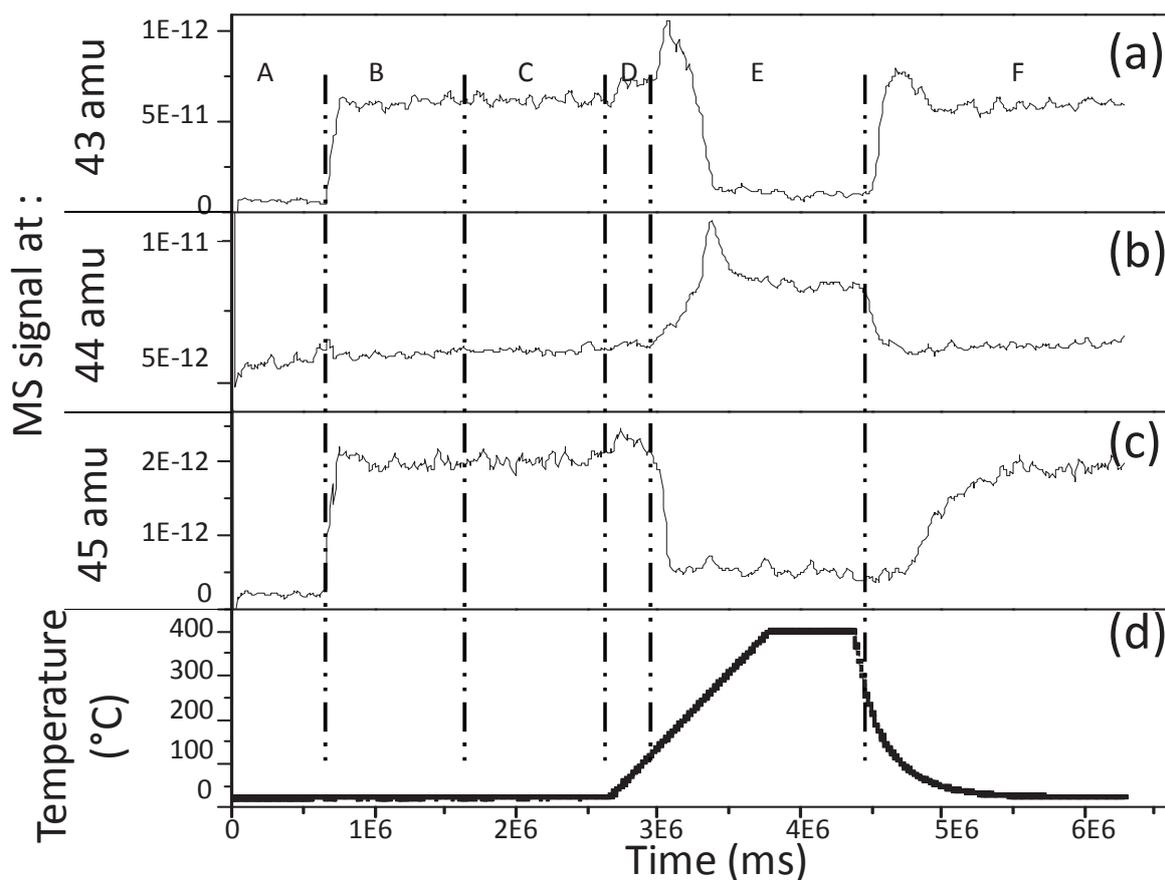


Figure 89 : Schematic drawing of the experimental setup

Figure 90 : Acetone MS signal (a), Carbon dioxide MS signal (b), Isopropyl alcohol MS signal (c) and Temperature (d) during conversion for 0.3%Pt/SnO₂ on SS. IPA initial concentration 1000ppm, heating rate 20°C.min⁻¹ and total flow rate: 100 Nml.min⁻¹.

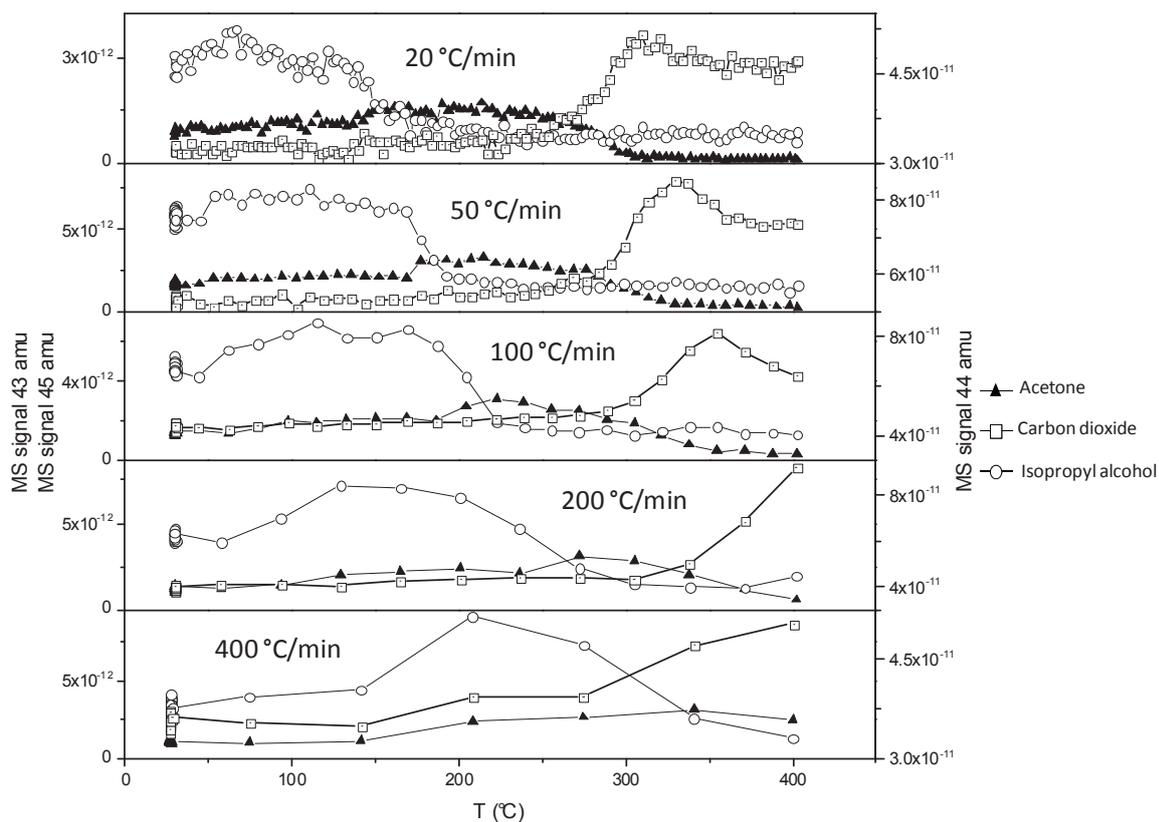


Figure 91 : Acetone (43 amu), carbon dioxide (44 amu) and IPA (45 amu) MS signal vs. temperature during conversion at different heating rates (20; 50; 100; 200 and 400 °C/min). IPA initial concentration 1000ppm and total flow rate: 100 Nml.min⁻¹.

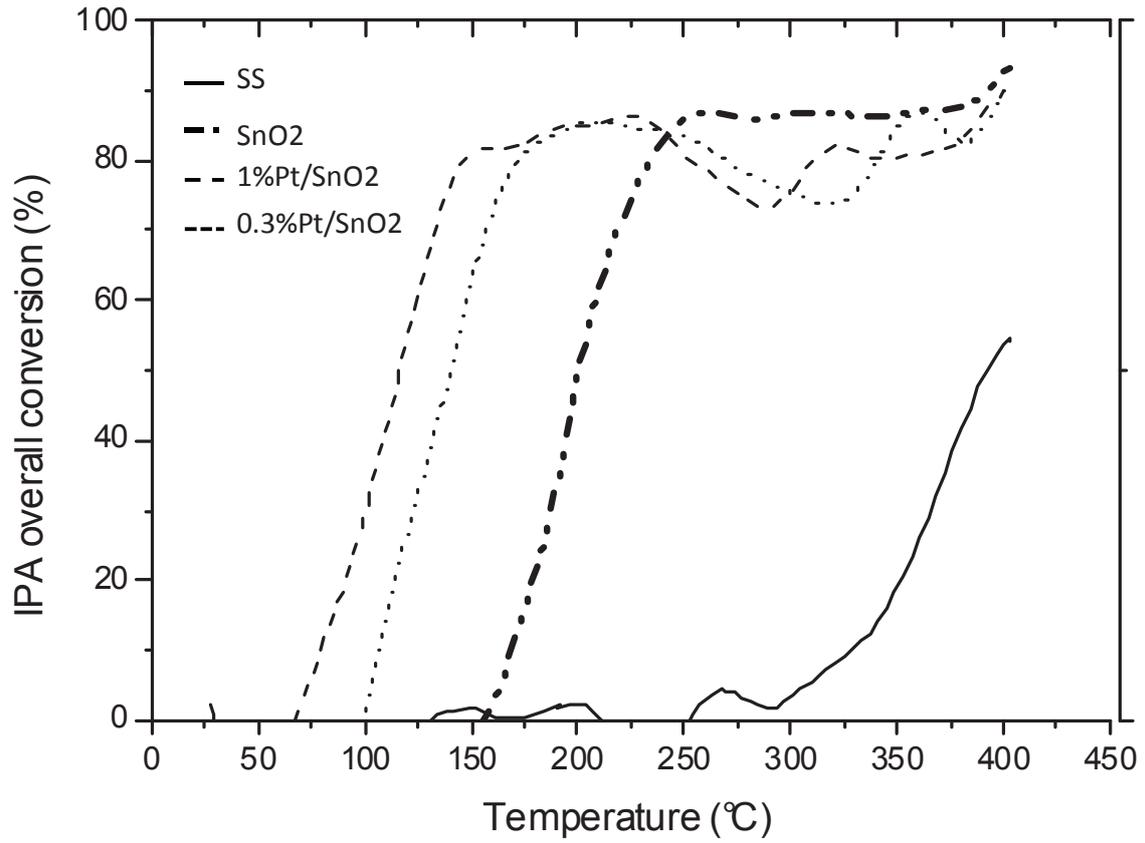


Figure 92 : IPA conversion vs. temperature on SS tube, SnO₂ on SS, 0.3%Pt/SnO₂ on SS and 1%Pt/SnO₂ on SS. IPA initial concentration 1000ppm, heating rate 20°C.min⁻¹ and total flow rate: 100 Nml.min⁻¹.

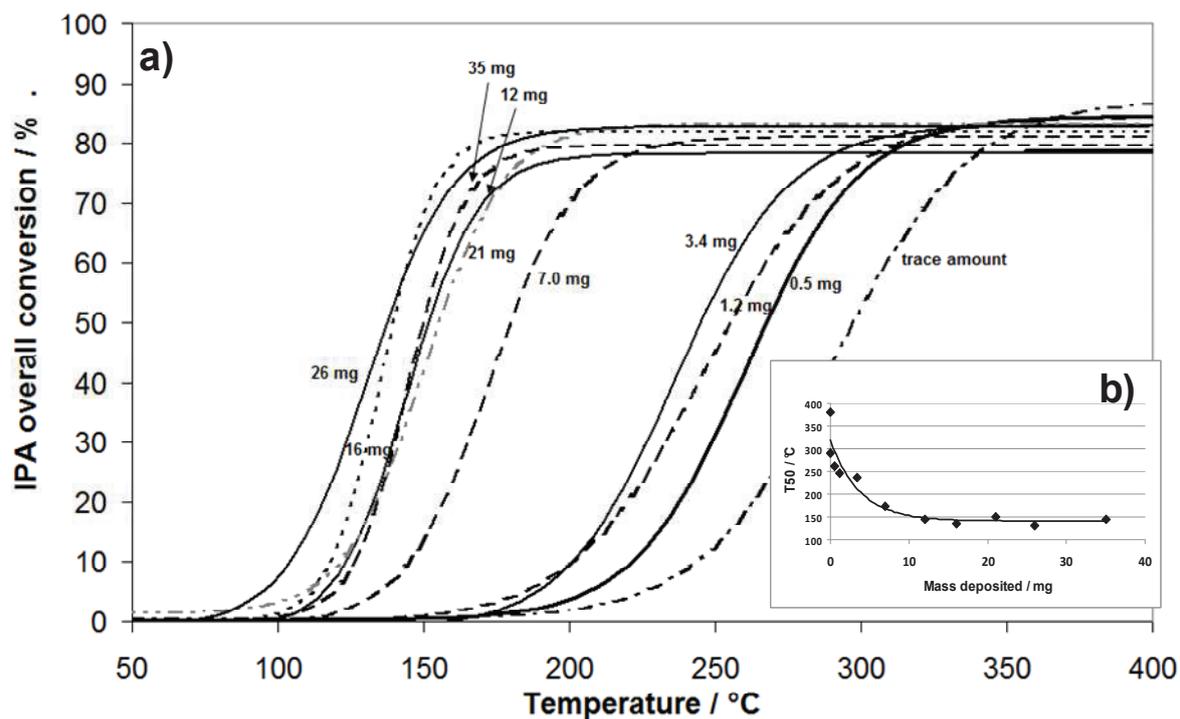


Figure 93 : IPA conversion vs. temperature for different mass of 0.3%Pt/SnO₂ on SS in (a) and temperature at conversion 50% for each mass deposited in (b). IPA initial concentration 1000ppm, heating rate 20°C.min⁻¹ and total flow rate: 100 Nml.min⁻¹.

RÉSUMÉ

Ce travail montre la mise en œuvre d'une technique originale pour le chauffage rapide et bien contrôlé de catalyseurs sous forme de films minces déposés sur un structurant métallique. L'utilisation d'un système à induction électromagnétique adapté à un réacteur catalytique de type annulaire nous a permis d'étudier un certain nombre de matériaux catalytiques, déposés sur acier inoxydable, dans une perspective d'oxydation totale en CO₂ et H₂O de composés organiques volatiles (COV) présents dans l'air. La combustion de l'isopropanol et du toluène par l'oxygène de l'air a été étudiée en utilisant différents catalyseurs déposés sous forme de films minces: 1%Pt/Al₂O₃, 0,3%Pt/SnO₂, 1%Pt/SnO₂ et 1%Pt/YSZ. Les solides ont été préparés par imprégnation des oxydes correspondants par H₂PtCl₆ puis ont été déposés sur le support d'acier inoxydable par électrophorèse. Les principaux paramètres relatifs au mode de chauffage ont été étudiés de même que l'influence sur la conversion des COV de différents facteurs tels que la quantité de catalyseur, le pourcentage de platine ou la nature du support oxyde employé. Les informations fournies par ce système innovant ont également été comparées pour validation à celles obtenues à l'aide d'un système classique (microréacteur en quartz à lit traversé chauffé de manière conventionnelle) pour une réaction de référence qui est l'oxydation de CO en CO₂. Le système décrit dans cette étude présente d'une part un intérêt pratique pour le traitement rapide de contaminations accidentelles de l'air ambiant, mais est aussi un très bon moyen d'obtenir des paramètres cinétiques fiables dans le domaine des catalyseurs en films minces utilisés dans de nombreux réacteurs structurés.

TITRE en anglais

Cleaning indoor air using low energy consumption thin film catalysts heated by their metal support

ABSTRACT

This study shows the development of an innovative technique for a fast and well-controlled heating of catalysts deposited as thin films on a metallic support. The use of an electromagnetic induction system fitted to an annular catalytic reactor enabled us to study some catalytic materials deposited on stainless steel. The target application was the abatement of volatile organic compounds (VOCs) in the air. Isopropyl alcohol and toluene combustion by the oxygen was studied on various thin films catalysts, i.e. : 1%Pt/Al₂O₃, 0,3%Pt/SnO₂, 1%Pt/SnO₂ et 1%Pt/YSZ. Solids were prepared by wet impregnation of the corresponding oxides by H₂PtCl₆ and were deposited on the stainless steel support using an electrophoretic deposition technique. The main parameters of the heating system were investigated as well as the influence on VOCs abatement of various parameters such as the thickness of catalyst film, the platinum amount and the nature of the oxide. For validation purpose, the data provided by this innovative system were also compared to the ones provided by a classical one (quartz plug-through microreactor heated in a conventional way) in a reference reaction which was CO oxidation into CO₂. The system described in this study shows on the one hand a real practical interest for fast remediation of indoor air polluted by VOCs, and on the other hand is a very powerful tool for obtaining kinetic data about thin layer catalysts used in many structured reactors

DISCIPLINE

Catalyse et chimie-physique

MOTS-CLES

Catalytic VOC abatement, inductive heating, air treatment, thin film catalyst, annular reactor, isopropyl alcohol, toluene

INTITULÉ ET ADRESSE DE L'UFR OU DU LABORATOIRE

IRCELYON – UMR 5256 CNRS – Université Lyon 1
2, avenue Albert Einstein 69626 VILLEURBANNE Cedex

