UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

OXYDATION PHOTOCATALYTIQUE DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS

YANNICK CHAPUIS
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
AOÛT 2000

© Yannick Chapuis, 2000

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-57398-2

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

OXYDATION PHOTOCATALYTIQUE
DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS

présenté par: CHAPUIS Yannick
en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. LEGROS Robert, Ph.D., président
M. GUY Christophe, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. KLVANA Danilo, Ph.D., membre et codirecteur de recherche
Mme. KIRCHNEROVA Jitka, Ph.D., membre et codirecteur de recherche
Mme. DESCHÊNES Louise, Ph.D., membre

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, le professeur Christophe Guy, pour m'avoir permis de mener à bien cette maîtrise au sein de son groupe de recherche et de m'avoir fait confiance pendant ces deux ans. Je lui suis aussi reconnaissant du support financier qu'il m'a accordé pendant ces deux années.

Je tiens à remercier vivement mon codirecteur de recherche, le professeur Danilo Klvana, ainsi que Mme Jitka Kirchnerova pour leur présence, leur patience, leurs nombreux conseils et leur motivation permanente.

Je voudrais également remercier les techniciens du département, en particulier Robert « Bob » Delisle pour sa gentillesse et son aide lors de mes « problèmes de disquettes », ainsi que Daniel Dumas et Gino Robin pour leur disponibilité.

Je remercie aussi mes compagnons d'études (les « anciens », Ingrid, Bertrand, Chideh, Joël ainsi que les « nouveaux », Nicolas, Maryam, Ibrahim) pour leur bonne humeur et leur soutien moral dans les moments un peu plus difficiles.

Merci aussi à tous mes amis du « 12 Est » qui ont su si bien me supporter et me motiver pendant ces deux années passées à Montréal.

Résumé

Les populations citadines passent la majeure partie de leur vie à l'intérieur, que ce soit sur leur lieu d'habitation ou de travail et sont de plus en plus exposées à une mauvaise qualité de l'air intérieur, due en particulier aux composés organiques volatils (COV).

La photocatalyse hétérogène en phase gazeuse des COV représente une technologie alternative pour la purification et la désodorisation des espaces intérieurs. Son principe est similaire à celui de la catalyse, à la différence près que l'activation du catalyseur nécessite la présence de photons suffisamment énergétiques pour induire une réaction chimique. Les recherches actuelles dans ce domaine sont basées sur l'utilisation de sources lumineuses ultraviolettes.

Le composé organique volatil cible que nous avons dégradé est le n-butanol. Il s'agit d'un composé de référence dans la chimie des odeurs que l'on peut retrouver dans les environnements intérieurs. Les expériences ont été réalisées dans un photoréacteur cylindrique et les analyses effectuées par chromatographie en phase gazeuse.

Dans une première partie, l'oxydation photocatalytique du n-butanol a été étudiée en présence de dioxyde de titane (TiO_2 P25-Degussa). L'utilisation d'une source UV à permis une destruction quasi totale du n-butanol en dioxyde de carbone. Les expériences réalisées avec une lumière visible ont permis de mettre en évidence la formation de sous produits identifiés comme du butanal, du propanal et de l'éthanal. Un mécanisme de

dégradation en série du réactif a ainsi pu être proposé. L'influence de paramètres tels que la concentration en entrée et le temps de résidence ont permis de trouver les conditions permettant de photodégrader complètement le n-butanol ainsi que ses sous-produits et de proposer un modèle cinétique pour la réaction. L'influence de l'intensité lumineuse relative a aussi été étudiée.

Dans une deuxième partie, nous avons porté notre attention sur le photocatalyseur et la mise au point de dopages pouvant améliorer l'activité du dioxyde de titane. Différents dopages par des métaux de transition ont été testés sous illumination UV et visible, mais aucun des catalyseurs testés n'a montré une meilleure activité que le dioxyde de titane commercial. Trois oxydes de type perovskite ont été testés, mais leur activité s'est révélée très faible, sans aucune comparaison avec celle obtenue avec le TiO_2 P25.

Cette étude montre que l'oxydation photocatalytique peut être appliquée sous lumière ambiante, ce qui ouvre de nouveaux horizons sur son application dans des lieux tels que les immeubles à bureaux, les hôpitaux, les tunnels.

Abstract

People living in town the major part of their life inside, either on their workplace or at home and they are likely to be exposed to a poor indoor air quality, particularly due to the volatile organic compounds (VOCs).

Photocatalytic oxidation (PCO) of VOCs is known to be an alternative technology for the purification and deodorization of indoor air. Phenomenologically, photocatalysis is a relatively simple technology based on the irradiation of a semiconductor with a sufficient light energy to induce highly reactive species able to generate redox reactions. Current research in this field is based on the use of UV lamps.

The global objective of this study was to demonstrate the feasibility of PCO under visible light.

The target VOC studied was n-butanol. It is a standard reference odorant, which can be detected in indoor environments. It was oxidised in a cylindrical reactor and the gas phase products were detected and quantified by gas chromatography.

The first part of this work was to study the photocatalytic oxidation of the n-butanol with titanium dioxide (TiO_2 P25, Degussa). Under UV irradiation, the n-butanol was nearly mineralised into carbon dioxide. Experiments under visible light were performed and

butanal, propanal and ethanal were identified as intermediate products of the reaction allowing to propose a step wise degradation pathway mechanism. By varying several parameters such as the feed concentration and the reactor residence time, we were able to eliminate the n-butanol and its by-products completely and to propose a kinetic model. The influence of the relative light intensity was also studied.

In the second part of this work, we turn our attention on the photocatalyst and the preparation of metal-Ti oxides in order to enhance the photocatalytic activity. These new catalysts were tested under UV and visible illumination but none of them showed a better photoactivity than the commercial titanium dioxide. Three perovskite-type oxides were also tested and their activity was found to be very weak, even under UV irradiation.

This study shows that the photocatalytic oxidation can be extended to the visible spectrum of the light, which opens new horizons for its application in such field as indoor air quality.

Table des matières

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ V

ABSTRACT VII

TABLE DES MATIÈRES IX

LISTE DES TABLEAUX XIII

LISTE DES FIGURES XIV

LISTE DES ANNEXES XV

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS XVI

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 5

1.1 TECHNIQUES GÉNÉRALES DE DESTRUCTION DES COV 5

1.1.1 Techniques récupératives 5

1.1.1.1 Adsorption 5

1.1.1.2 Condensation 6

1.1.1.3 Séparation sur membrane 7

1.1.1.4 Lavage physico-chimique 7

1.1.2 Techniques destructives 8

1.1.2.1 Traitement biologique 8

1.1.2.2 L'oxydation thermique 9

1.1.2.3 L'oxydation catalytique 10

1.1.2.4 Les technologies d'oxydation avancée 11

1.1.2.5 Le traitement à l'ozone 11

1.2 TRAITEMENT DE L'AIR INTÉRIEUR 13

1.2.1 Problématique 13

1.2.2 Solutions existantes 15

CHAPITRE 2 17

2.1 THÉORIE DES SEMI-CONDUCTEURS 17

2.2 LE DIOXYDE DE TITANE 20

2.3 LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE EN PHASE GAZEUSE 23

CHAPITRE 3 31

3.1 INSTRUMENTATION ET MÉTHODOLOGIE 31

3.1.1 Montage expérimental 31

3.1.1.1 Alimentation 31

3.1.1.2 Le réacteur 33

3.1.1.3 Les sources lumineuses 34

3.1.1.4 La surface catalytique 34

3.1.1.5 Les écrans 35

3.1.1.6 Prise de données 36

3.1.2 Déroulement d'une expérience 36

3.2 MISE EN ÉVIDENCE DU PHÉNOMÈNE PHOTOCATALYTIQUE 37

3.3 IDENTIFICATION DES SOUS-PRODUITS 39

3.4 MODÈLE CONCEPTUEL DE LA RÉACTION 41

3.5 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'ALIMENTATION 43

3.5.1 Objectif 44

3.5.2 Conditions expérimentales 44

3.5.3 Résultats 44

3.5.4 Interprétation des résultats 46

3.6 CINÉTIQUE DE L'OXYDATION PHOTOCATALYTIQUE DU N-BUTANOL 49

3.6.1 Principe de la modélisation 49

3.6.2 Conditions expérimentales 54

3.6.3 Résultats et discussion 54

3.7 INFLUENCE DE L'INTENSITÉ LUMINEUSE RELATIVE 56

3.7.1 Objectif 56

3.7.2 Conditions expérimentales 56

3.7.3 Résultats et discussion 57

CHAPITRE 4 60

4.1 MODIFICATION DE LA SURFACE DU DIOXYDE DE TITANE 60

4.1.1 Introduction 60

4.1.2 Revue de la littérature 61

4.1.2.1 Codéposition de métaux 61

4.1.2.2 Dopages par des métaux de transition 63

4.1.2.3 Semi-conducteurs composites 64

4.1.2.4 Autres techniques 65

4.1.3 Préparation des catalyseurs 66

4.1.4 Surfaces spécifiques des échantillons préparés 68

4.1.5 Expériences et résultats 70

4.2 ÉTUDE DE CATALYSEURS DE TYPE PÉROVSKITES 76

4.2.1 Revue de la littérature 76

4.2.2 Structure des oxydes de type pérovskite 78

4.2.3 Préparation 79

4.2.4 Expériences et résultats 80

CONCLUSIONS 83

RECOMMANDATIONS **85**

BIBLIOGRAPHIE **88**

ANNEXES **101**

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Caractéristiques des différentes techniques de réduction des COV 12

Tableau 2.1: Paramètres structuraux des formes rutile et anatase du TiO_2..... 22

Tableau 2.2 : COV susceptibles d'être photodégradés en phase liquide (Herrmann)..... 25

Tableau 2.3 : COV susceptibles d'être détruits en phase gazeuse par photocatalyse 26

Tableau 3.1: Influence du type de source lumineuse sur la photodégradation du n-butanol 38

Tableau 3.2 : Effet de l'intensité lumineuse relative sur la photoactivité du TiO_2 59

Tableau 4.1 : Surface spécifique des différents catalyseurs préparés 69

Tableau 4.2 : Influence du dopage du TiO_2 sur la photodegradation du n-butanol sous illumination UV et visible 71

Tableau 4.3 : Influence du dopage du TiO2 sur les sous-produits de la réaction sous illumination UV ou visible 72

Tableau 4.4 : Photoactivité d'oxydes de type perovskite sur la dégradation du n-butanol sous illumination UV ou visible 81

Tableau 4.5 : Influence du dopage du TiO2 sur les sous-produits de la réaction sous illumination UV ou visible 81

Liste des figures

Figure 2.1 : Niveaux d'énergie des électrons dans un solide semi-conducteur 19

Figure 2.2 : Action de la lumière sur un métal et un semi-conducteur 20

Figure 2.3 : Schéma de la structure rutile du TiO_2 Figure 2.4 : Schéma de la structure anatase du TiO_2 23

Figure 2.5 : Représentation schématique de la formation des espèces réactives dans une particule de semi-conducteur irradiée. 29

Figure 3.1 : Schéma du montage expérimental. 1 – Arrivée d'air. 2 – Débitmètres massiques. 3 – Saturateur. 4 – Réacteur photocatalytique. 5 – Source lumineuse. 6 - Entrée. 7 - Sortie. 8 – GC-FID 32

Figure 3.2: Représentation schématique du réacteur photocatalytique. 33

Figure 3.3 : Profils de concentrations du n-butanol et de ses sous-produits en fonction du temps d'illumination (lumière visible, $C_{entrée}$= 0.1%, Débit gazeux total = 50 mL/min). 43

Figure 3.4 : Influence de la concentration en n-butanol sur son oxydation photocatalytique; lumière visible, Q = 50 mL/min 45

Figure 3.5 : Profils de concentration mesurés et calculés du n-butanol et de ses sous-produits en fonction du temps de résidence 55

Figure 3.6 : Influence de l'intensité lumineuse relative sur l'oxydation photocatalytique du n-butanol; lampe visible, $C_{entrée}$ = 0.1 %vol, Q= 50 mL/min. 58

Figure 4.1 : Influence du niveau de dopage sur la recombinaison des paires e^-/h^+ 76

Figure 4.2 : Structure cristalline de la pérovskite 79

Liste des annexes

ANNEXE I : liste non exhaustive de composés organiques volatils détectés dans les environnements intérieurs (Etkin, 1996). 102

ANNEXE II : croissance de l'intérêt porté à la photocatalyse depuis 30 ans 103

ANNEXE III : n-butanol et qualité de l'air intérieur : sources, effets, réglementation 104

ANNEXE IV : calcul de la pression de vapeur du n-butanol à 0°C 107

ANNEXE V: Calibration des débitmètres massiques 108

ANNEXE VI : Spectres d'émission des deux lampes 109

ANNEXE VII : Calibration du chromatographe 110

ANNEXE VIII : Profils de concentrations obtenus pour différentes concentrations d'entrée en n-butanol 112

ANNEXE IX : Diminution de l'intensité lumineuse relative à l'aide d'écrans neutres 114

ANNEXE X : Fonctionnement du FlowSorb 2300 115

ANNEXE XI : Photographie du montage expérimental. 118

ANNEXE XII: Photocatalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds Using Fluorescent Visible Light Lamp 119

Liste des symboles et des abréviations

A :	facteur préexponentiel (s^{-1}).
bc :	bande de conduction du semi-conducteur.
bv :	bande de valence du semi-conducteur.
[C] :	concentration du composé C ($mol.L^{-1}$).
COV :	Composé Organique Volatil.
e^-_{bc} :	électron de la bande de conduction du semi-conducteur.
Ea :	énergie d'activation (J/mol).
Eg :	largeur de la bande interdite du semi-conducteur.
F_i :	flux molaire du composé i ($mol.s^{-1}$).
h :	constante de Planck = $6.626*10^{-34}$ J.s
h^+_{bv} :	trou positif de la bande de valence du semi-conducteur.
IAQ :	Indoor Air Quality.
I/I_0 :	intensité lumineuse relative.
k :	constante cinétique.
λ :	longueur d'onde.
MCS :	Multiple Chemical Sensitivity
n :	ordre cinétique d'une réaction.
ppm_v :	partie par million en volume.
Q :	débit gazeux total (mL/min).
QAI :	Qualité de l'Air Intérieur.

r_i :	vitesse de la réaction i (mol/m^2s).
S :	surface du catalyseur illuminée.
SBS :	Sick Building Syndrom.
SEH :	Syndrome des Édifices Hermétiques.
τ :	temps de résidence ($s/L.m^2$).
UV :	ultraviolet.

Introduction

La pollution atmosphérique est une conséquence inévitable de l'activité humaine. La pollution est attribuable presque exclusivement à la production d'énergie et aux émissions de procédés de l'industrie lourde et de l'industrie chimique. Beaucoup de composés émis ont été identifiés comme toxiques et demandent dès lors un contrôle très rigoureux. Parmi eux, les Composés Organiques Volatils (COV), qui sont largement utilisés (et produits) par les activités industrielles et domestiques.

Les COV regroupent des centaines de composés carbonés généralement odorants comme les hydrocarbures aliphatiques, les aromatiques, les composés halogénés, les alcools, les cétones et aldéhydes. En 1994, leur émission anthropique a été évaluée à 21,02 millions de tonnes juste aux États-Unis. Les principaux dégagements proviennent des sources industrielles (60%) et du transport routier (32%) (Cohen, 1996). Les principales industries responsables des émissions de COV sont les industries chimiques, les industries des pâtes à papiers, la sidérurgie, les industries agro-alimentaires, les activités utilisant des solvants (imprimerie, peinture, nettoyage à sec), le stockage d'hydrocarbures et les sites d'enfouissement.

De plus en plus d'attention est portée aux émissions de COV depuis une trentaine d'année. Environ 50% de la liste des polluants prioritaires constituée par l'U.S. Environmental Protection Agency (EPA) est composée de COV. Le Clean Air Act de 1990 a appelé à une réduction de l'émission de 189 composés chimiques toxiques dont

70% de COV (Alberici et Jardim, 1997). La prise de conscience sur la qualité de l'air extérieur a commencé dans les années 70. De nos jours, la pollution des environnements extérieurs subsiste toujours, même si elle a été sensiblement réduite par rapport aux situations qui prévalaient il y a quelques décennies. Mais elle est régulièrement suivie et analysée.

Alors que tous les regards étaient portés sur la réduction des émissions industrielles et liées au transport routier, un domaine était totalement passé sous silence : celui de la qualité de l'air intérieur (QAI). Il a fallu attendre le début des années 80 pour que l'on se rende compte que les espaces intérieurs sont des lieux où les concentrations de polluants peuvent être très élevées et où l'homme moderne passe entre 80% et 90% de son temps.

Une récente étude française commandée par le Secrétariat d'État à la Santé demande une amélioration des conditions et fréquences de la surveillance de la qualité de l'air intérieur ainsi qu'un meilleur respect du droit d'information des salariés (Coroller, 2000). En effet, la pénétration des gaz extérieurs, l'absence ou la mauvaise conception des systèmes de ventilation, la présence de climatisation, les émissions dues au tabagisme, aux matériaux de construction et aux revêtements intérieurs (peintures, agglomérés, fibres minérales...) peuvent altérer sérieusement la santé des personnels et risquent aussi d'engendrer nombre de problèmes de santé respiratoires (cancers, asthme, fibrose pulmonaire...) ou non respiratoires (atteintes de l'appareil neurologique, des cellules du sang ou de la moelle osseuse, de la reproduction ou du système immunitaire...). Outre les problèmes relatifs à la santé, les COV sont généralement des

composés odorants, ce qui accentue la dégradation de la qualité de l'air intérieur ainsi que la sensation de gêne et de mal être des occupants.

Des recherches récentes ont montré que la photocatalyse est une technologie prometteuse.

Les deux objectifs de ce projet de maîtrise sont, d'une part, de mettre en évidence la faisabilité du processus photocatalytique sous illumination visible en présence de TiO_2 comme photocatalyseur et d'autre part, de développer de nouveaux catalyseurs susceptibles d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO_2 et de permettre une minéralisation totale des COV sous illumination visible. Il s'agit de la première étude de photocatalyse hétérogène en phase gazeuse sous illumination visible réalisée au département de génie chimique.

La première partie de ce mémoire donnera une revue de la littérature des technologies générales de traitement des COV ainsi que du traitement de l'air intérieur.

La deuxième partie portera plus spécifiquement sur l'Oxydation Photocatalytique (OPC) et les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de ce processus.

La troisième partie présentera le montage construit à partir duquel l'étude de la destruction photocatalytique du n-butanol a été réalisée. L'influence de différents paramètres comme la concentration en entrée du réacteur, le temps de résidence, et l'intensité lumineuse relative sera étudiée.

La quatrième et dernière partie portera sur la mise au point de nouveaux catalyseurs susceptibles d'améliorer l'efficacité de la réaction.

L'article traitant de l'ensemble des résultats obtenus et soumis à la revue « Journal of the Air and Waste Management Association » est présenté dans l'annexe XII de ce mémoire.

Chapitre 1

Techniques de traitement des COV

1.1 Techniques générales de destruction des COV

Il existe plusieurs techniques de traitement des polluants gazeux. Cette partie évoque les technologies générales de destruction des COV. Elles peuvent être récupératives ou destructives.

1.1.1 Techniques récupératives

1.1.1.1 Adsorption

L'adsorption consiste en la capture des COV à la surface d'un solide microporeux, tel que le charbon activé, qui possède une surface spécifique très élevée. Cette technique est très utilisée dans le cas de la régénération de solvants. Initialement utilisé sous la forme de poudre ou de pellets, le charbon actif tend à être développé sous la forme de fibres, tissus ou feutres, voire monolithique. Étant donné son faible coût, le charbon actif d'origine naturelle (noix de coco, etc.) est encore largement utilisé, notamment dans les applications domestiques (Vigneron et Higuet, 1997). Cette technique, fonctionnant à température ambiante, est capable de traiter des débits supérieurs à 500 m^3/h et des concentrations entre 20 et 5,000 ppm_v avec un taux de récupération de 90-98% (Ruddy

et Carroll, 1993). Des courants gazeux contaminés par des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, des hydrocarbures halogénés, des alcools, des glycols, des éthers, des époxydes sont susceptibles d'être traités par adsorption. Cependant, cette technique est limitée aux COV qui ont des poids moléculaires de 40 à 150 g/mol et des températures d'ébullition comprises entre 40 et 250°C (Pennington, 1996). De plus, l'utilisation de charbon activé est sensible à l'humidité relative et demande des opérations de maintenance périodiques et sa régénération coûte cher. D'autres types d'adsorbants tels que les zéolithes ou des polymères peuvent être utilisés. Ils sont moins sensibles à l'humidité relative que le charbon activé mais sont plus coûteux.

1.1.1.2 Condensation

Le principe de la condensation est d'amener le courant gazeux dans des conditions de température et de pression telles que les COV qui sont présents auront une pression partielle supérieure à la pression de vapeur, et donc se condenseront. Une température la plus basse possible est nécessaire dans la mesure où les produits à récupérer sont des composés volatils (Dueso, 1994). Les composés susceptibles d'être traités sont les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, les hydrocarbures halogénés, les alcools, glycols, éthers, époxydes, les aldéhydes et les cétones. Cette technologie est applicable pour des débits inférieurs à 3500 m^3/h et des concentrations comprises entre 5000 ppm_v et 12000 ppm_v. Une efficacité de récupération comprise entre 50% et 90% peut être atteinte. Cependant, seuls les COV possédant une température d'ébullition inférieure à

40°C pourront être récupérés. Les applications principales de cette technique se retrouvent dans les domaines de la chimie, la pétrochimie et dans l'industrie pharmaceutique.

1.1.1.3 Séparation sur membrane

La technique consiste à mettre un mélange gazeux contenant un ou plusieurs composés au contact d'une membrane semi-perméable. La majorité des membranes utilisées sont des élastomères à base de silicones. Suite à l'application d'une différence de pression de part et d'autre de la membrane, certains composés la traversent de manière préférentielle, ce qui provoque un enrichissement du mélange en aval de la membrane (Duyckaerts et al. 1997). Cette technique est susceptible de traiter les mêmes composés que dans le cas de la condensation, de plus, elle présente l'avantage de supporter des températures supérieures à 200°C. Cette technique est recommandée pour des concentrations jusqu'à 1000 ppm_v et des débits inférieurs à 2000 m^3/h. Des taux de récupération de 99% peuvent être atteints mais un post-traitement sera nécessaire afin d'atteindre les normes d'émission en vigueur.

1.1.1.4 Lavage physico-chimique

Le courant gazeux est introduit dans une tour de lavage où les COV présents seront transférés de la phase gazeuse à la phase liquide. Comme bien souvent, on a à faire à un

mélange de plusieurs composés et plusieurs colonnes de lavage seront nécessaires. L'air chargé en polluant est acheminé vers une première tour de lavage à acide sulfurique qui assure la neutralisation des produits azotés, puis les substances soufrées seront oxydées en milieu basic. Une dernière installation permettra de réduire la proportion des composés organiques tels que les aldéhydes et les cétones. Cette technique souple et adaptable aux variations de débits et de concentrations permet de traiter des débits de 3,000 à 170,000 m^3/h et des concentrations en COV de 500 à 5,000 ppm_v, avec des rendements pouvant atteindre des valeurs de 95-98% (Ruddy et Carrol, 1993). Elle sera toutefois limitée par les problèmes causés par la présence potentielle de particules

1.1.2 Techniques destructives

1.1.2.1 Traitement biologique

Parmi les différentes techniques de destruction des COV et des odeurs, les procédés biologiques constituent depuis quelques années une voie d'épuration alternative ou complémentaire aux technologies de traitement physico-chimique. Ils sont basés sur l'aptitude de certains micro-organismes, fixés sur des supports naturels ou synthétiques, à dégrader les COV. L'utilisation des bioprocédés n'est devenue possible qu'avec les développements récents des biotechnologies qui ont permis une connaissance précise des processus et, par-là même, leur optimisation.

Les traitements peuvent s'effectuer :

- Sur biofiltres : il s'agit d'un lit de tourbe ou de compost au travers duquel les gaz à épurer sont injectés.
- Sur biolaveurs : les gaz sont lavés par des liqueurs contenant les micro-organismes.

La technologie employée dans les biofiltres suit un procédé naturel, peu coûteux, mais nécessitant un contrôle permanent du système, en particulier le taux d'humidité, la température, le ratio C : N : P (Carbone : Azote : Phosphore), ainsi que la bonne distribution des gaz. De leur côté, les biolaveurs sont plus faciles à gérer, ils sont stables et s'adaptent à des flux de gaz très pollués mais, en contrepartie, les investissements et les coûts de fonctionnement sont plus élevés.

Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les composés halogénés, les alcools et leurs dérivés ainsi que les aldéhydes et les cétones seront susceptibles d'être traités pour des concentrations entre 500 ppm_v et 2000 ppm_v.

1.1.2.2 L'oxydation thermique

L'oxydation thermique consiste à mettre le polluant gazeux en contact direct avec une flamme. Elle nécessite des temps de séjour de l'ordre de 0.5 à 1s et des températures de combustion élevée, de l'ordre de 650°C à 1000°C. De tels systèmes permettent d'obtenir une efficacité de destruction de 99.99% pour des débits de 2,000 à 170,000 m^3/h à des concentrations en COV de 100 à 2,000 ppm_v (Ruddy et Carrol, 1993). Cette technique n'est pas sélective, ce qui la rend très intéressante dans le cas d'effluents contenant une variété très importante de produits organiques, tels que les hydrocarbures aliphatiques et

aromatiques, les composés halogénés, les alcools et leurs dérivés ainsi que les aldéhydes et les cétones. Cependant, pour des températures supérieures à 800°C, des oxydes d'azote (NO_x) commencent à se former et nécessitent un post-traitement par réduction catalytique sélective. Des composés halogénés produiront des acides et des matériaux anticorrosion parfois coûteux devront être utilisés pour la construction des installations. Enfin, cette méthode thermique nécessite des quantités de chaleur importantes, surtout dans le cas de composés difficilement incinérables ou en faible concentration.

1.1.2.3 L'oxydation catalytique

L'oxydation catalytique élimine les COV d'une manière similaire à l'oxydation thermique, mais à des températures beaucoup plus faibles (typiquement de 300 à 500°C). Cette forte diminution de température est rendue possible par l'utilisation de catalyseurs qui permettent de travailler avec des mélanges gazeux plus pauvres. Le lit catalytique est composé d'un support inerte comprenant une base métallique ou en céramique sur lequel est déposé un catalyseur fait à partir de métaux précieux (platine, palladium, rhodium, etc.) ou d'oxydes de métaux de transition (pérovskites, Fe_2O_3, V_2O_5). Dans ces conditions, des polluants tels que les NOx (ou le CO) ne se forment pas. Les systèmes catalytiques sont conçus pour traiter des débits de 2,000 à 170,000 m^3/h et des concentrations en COV de 100 à 2,000 ppm_v (Ruddy et Carrol, 1993). Cependant, la présence de poussières, de métaux lourds, de composés chlorés ou soufrés dans les

effluents à traiter peut empoisonner et affecter l'efficacité du catalyseur, lequel nécessite une régénération fréquente.

1.1.2.4 Les technologies d'oxydation avancée

Plusieurs technologies d'oxydation avancées (AOPs) ont été étudiées pour la purification d'airs contaminés par des COV, parmi lesquelles la photolyse sous irradiation UV ou la combinaison de différentes techniques oxydantes telles que H_2O_2/UV, O_3/UV, H_2O_2/ O_3/UV.

1.1.2.5 Le traitement à l'ozone

Une méthode destructive peu répandue jusqu'à cette date est l'oxydation par l'ozone. En effet, l'usage de l'ozone, reconnu dans le traitement des eaux, ne fait que ces débuts dans le traitement de l'air. Facile à produire à température ambiante et/ou en présence d'un catalyseur, le traitement par l'ozone peut donner des résultats très performants dans la destruction des COV (Lord et al. 1997).

Les alcanes, les hydrocarbures non saturés, les composés sulfurés et les alcools sont connus pour être facilement oxydables par cette méthode.

Cependant, l'utilisation de générateurs d'ozone pourrait conduire à des plaintes car même à l'état de traces, ce gaz peut irriter les voies respiratoires.

Le tableau 1-1 présente quelques-unes unes des technologies décrites ci-dessus.

Tableau 1.1 Caractéristiques des différentes techniques de réduction des COV

Technologie de traitement	Concentration des polluants (ppm_v)	Débits volumiques (m^3/h)	Avantages	Limites
Oxydation thermique	20-1,000	<35,000	Récupération de 95% de l'énergie	Les composés halogénés peuvent nécessiter d'autres techniques
Oxydation catalytique	50-10,000	Illimité	Récupération jusqu'à 70% de l'énergie	Problèmes d'empoisonnement du catalyseur
Condensation	5,000-12,000	<3,500	Récupération de produits	$T_{Ébullition} < 38°C$
Lavage physico-chimique	20-5,000	>500	- Récupération des produits - Concentration des produits	- Humidité relative inférieure à 50% - Eviter les cétones
Absorption	500-5,000	>1700	Récupération des produits	Problèmes causés par la présence potentielle de particules
Biofiltration	500-2,000	Illimité	T ambiante	Contrôle permanent
Séparation sur membrane	0-1000	<2000	Récupération des produits	Sensible aux changements de débits et de concentration

1.2 Traitement de l'air intérieur

1.2.1 Problématique

Dans la partie précédente, nous avons vu différentes techniques de traitement de COV mais celles ci s'appliquent surtout aux effluents gazeux industriels. Cependant, les COV ne sont pas seulement émis par les activités industrielles, ils se retrouvent aussi dans les environnements intérieurs, lieux où nous passons 80 à 90% de notre vie. Alors que pendant les années 70, l'objectif était de limiter la pollution de l'air extérieur, la qualité de l'air intérieur (QAI) n'est devenue une question environnementale importante que depuis une vingtaine d'années. Le nombre de plaintes à ce sujet a augmenté au cours des dernières années, au fur et à mesure que les bâtiments devenaient de plus en plus hermétiques et que les mesures de conservation de l'énergie réduisant l'apport d'air de l'extérieur étaient mises en application. En 1987, une étude de l'Environmental Protection Agency (EPA) a conclu que la pollution de l'air intérieur posait un risque pour la santé plus grand que celui lié à la pollution de l'air extérieur.

Les COV sont présents partout dans les environnements intérieurs. Dans les bombes aérosol (des insecticides aux cosmétiques), les cires, les colles, les produits de nettoyage (détergents, décapants, diluants). Et surtout ils se retrouvent dans de nombreux produits et matériaux à l'intérieur de maisons et d'immeubles à bureaux : matériaux de construction, bois agglomérés, contre-plaqués, mousses isolantes, peintures, moquettes, vernis, et même mobilier. Une liste non exhaustive est présentée dans l'annexe I.

La réaction à ces contaminants a donné lieu au phénomène appelé "Sick Buildings Syndrome" (SBS) ou Syndrome des Édifices Hermétiques, récemment défini par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) comme une réaction de la majorité des occupants d'un immeuble à leur environnement intérieur. Ce syndrome se caractérise par une sensation d'inconfort et des réactions physiologiques ou sensorielles aiguës. Des symptômes tels que l'irritation des muqueuses nasales et oculaires, toux, fatigue, maux de tête, stress peuvent apparaître après une exposition prolongée. Ces symptômes disparaissent généralement une fois que les personnes ont quitté le lieu incriminé.

L'exposition aux polluants de l'air intérieur peut aussi conduire à une "Multiple Chemical Sensitivity" (MCS) ou Sensibilisation Chimique Multiple. Celle-ci peut s'acquérir à la suite d'une exposition unique et massive à une seule substance, mais résulte le plus souvent d'expositions répétées à de nombreuses substances chimiques présentes à de faibles concentrations. Une fois la sensibilisation acquise, la personne réagit à des concentrations de plus en plus faibles d'un nombre de plus en plus élevé de substances chimiques.

De plus, les odeurs sont souvent associées à une mauvaise qualité de l'air intérieur, bien qu'elles ne soient pas nécessairement à l'origine des symptômes décrits précédemment.

En conséquence, de nombreux pays ont dicté des normes pour la qualité de l'air intérieur. Par exemple, l'US Occupational Safety and Health Administration (OSHA) a édité un guide d'exposition comprenant près de 200 COV. Les limites d'exposition permises, qui sont des moyennes pondérées dans le temps se trouvent principalement dans une échelle entre 0.5 et 1000 ppm_v.

1.2.2 Solutions existantes

La diminution du taux de pollution de l'air peut se faire par un meilleur contrôle des sources de contamination, du système de ventilation ou grâce à des techniques de purification de l'air.

Bien que l'élimination des sources de contaminants soit la meilleure approche pour contrôler les expositions, et ainsi assurer la santé et la sécurité des occupants, la nature même de la pollution et la difficulté de localiser précisément les sources émettrices font que le contrôle des émissions n'est pas possible et d'autres moyens pour assurer la bonne qualité de l'air sont nécessaires. La méthode conventionnelle proposée par l'ASHRAE (American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) est d'augmenter le débit d'air dans les systèmes de ventilation. Cette stratégie entraîne seulement un effet de dilution des polluants et l'air extérieur peut être lui aussi source de pollution. La dernière solution reste le développement de technologies de purification de l'air intérieur. Des purificateurs d'air intérieur existent déjà dans le commerce. Les COV peuvent être éliminés par l'utilisation de filtres à charbon actif installés dans les systèmes de chauffage, de ventilation et de climatisation (CVC), purifiant l'air qui pourra être ainsi recirculé. Les contaminants ne sont pas détruits mais seulement concentrés et transférés d'une phase gazeuse à une phase solide, ce qui demandera une régénération ultérieure du support et un post-traitement des produits organiques récupérés. La destruction de COV par des générateurs d'ozone a montré des

résultats intéressant mais l'ozone rejeté même au niveau de traces est dangereux pour la santé humaine.

Une technologie idéale de contrôle de la qualité de l'air intérieur serait une technologie peu coûteuse qui permettrait une destruction rapide d'une large variété de COV présents à de faibles concentrations, n'exigeant que peu ou pas de maintenance, fonctionnant à température et pression ambiante, sans danger pour les occupants et l'environnement et pouvant être facilement installée dans les bâtiments. L'oxydation photocatalytique hétérogène en phase gazeuse apparaît être un candidat intéressant qui pourrait satisfaire les exigences demandées. Cette technologie, qui a déjà fait ses preuves dans le traitement de l'eau, utilise le principe d'activation d'un photocatalyseur, généralement un semi-conducteur tel que TiO_2, ZnO, WO_3 ou CdS, par un rayonnement ultraviolet (UV). Les changements électroniques provoqués au sein du solide semi-conducteur conduisent, en présence de l'oxygène de l'air, à la création de radicaux à la surface de l'oxyde. Ces radicaux réagissent avec les composés organiques adsorbés et, par des réactions en chaîne, les dégradent en eau et CO_2. Sont présentés en annexe II les résultats portant sur une recherche bibliographique du terme « photocatalysis » au cours de ses trente dernières années. Ils montrent l'intérêt récent pour cette technologie.

Chapitre 2

L'oxydation photocatalytique

2.1 Théorie des semi-conducteurs

Afin de mettre en évidence le concept de bande d'énergie dans les solides, il est commode d'imaginer les solides comme une très grande collection d'atomes tous liés ensemble. Pour un atome isolé (N=1), les niveaux d'énergie sont parfaitement déterminés et quantifiés. Lorsque deux atomes sont liés ensemble (N=2), la théorie simple des orbitales moléculaires nous indique que chaque niveau d'énergie atomique se séparera en deux niveaux d'énergie moléculaire. Quand le nombre d'atomes N tend vers l'infini ($6*10^{23}$ par exemple), chaque orbitale atomique donnera le nombre correspondant d'orbitales moléculaires. Ces niveaux d'énergie moléculaire seront groupés à l'intérieur de bandes. À l'intérieur de chaque bande, la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie moléculaire est tellement faible qu'elle devient négligeable et il est alors possible de considérer l'ensemble des niveaux comme un domaine continu d'énergie ou une bande d'énergie, au lieu d'un ensemble de niveaux discrets. Les niveaux d'énergie occupés forment la bande de valence et les niveaux d'énergie libres la bande de conduction. Les électrons ne pourront avoir que les niveaux d'énergie des bandes permises. La distinction entre conducteur, semi-conducteur et isolant vient de l'intervalle d'énergie de la bande interdite, appelée aussi énergie d'activation intrinsèque

et notée Eg (band gap). La figure 2.1 schématise les niveaux d'énergie des électrons dans un cristal. Les solides ne possédant pas de bande interdite seront considérés comme conducteurs. D'autres ayant une bande interdite très large seront des isolants et ceux possédant une bande interdite étroite, de l'ordre de 3 eV et moins seront appelés des semi-conducteurs. Ils possèdent des propriétés électriques comprises entre celles des conducteurs et des isolants. L'absorption par le semi-conducteur de photons dont l'énergie h v est égale ou supérieure à la largeur de sa bande interdite permettra à des électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou positif susceptible d'engendrer des réactions chimiques comme il sera détaillé plus loin (Figure 2.2). Dans le cas des métaux, la durée de vie des électrons et des trous excités est extrêmement courte à cause de la densité d'états continue. L'existence d'une bande interdite dans un semi-conducteur empêche une rapide désactivation par recombinaison des paires électron-trou.

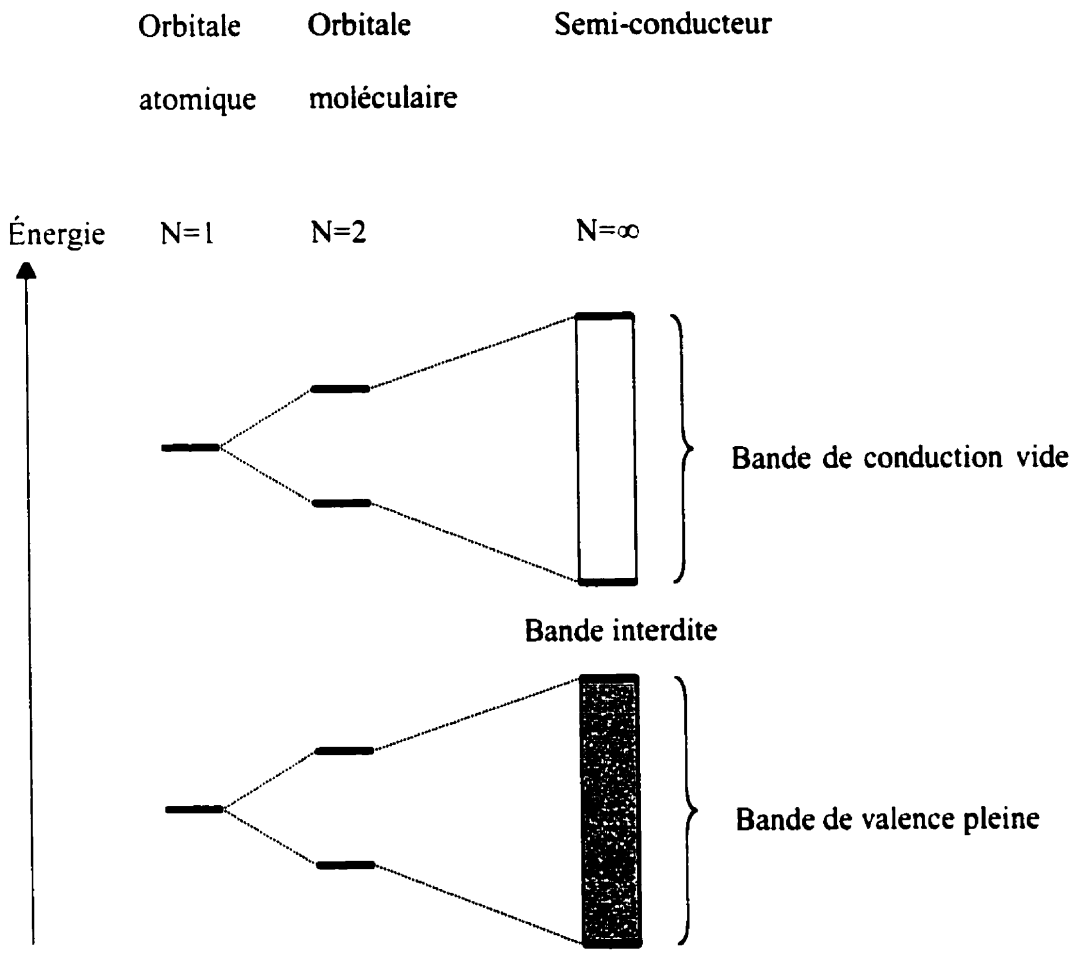


Figure 2.1 : Niveaux d'énergie des électrons dans un solide semi-conducteur

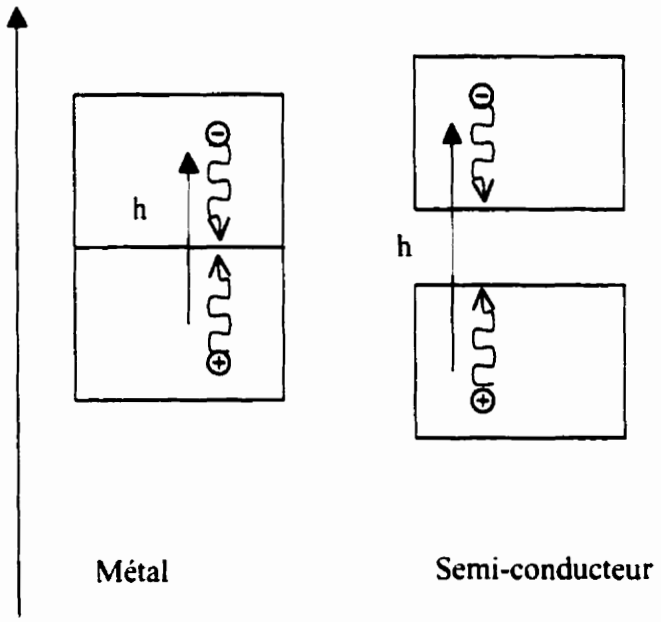


Figure 2.2 : Action de la lumière sur un métal et un semi-conducteur

2.2 Le dioxyde de titane

Le catalyseur le plus fréquemment employé en photocatalyse hétérogène, en phase gazeuse ou liquide, est le dioxyde de titane TiO_2. Il est utilisé principalement dans la fabrication de peintures (55-60%), de plastiques (15-20%) et de papier (~ 15%). Il est aussi employé dans la pigmentation d'encres d'imprimerie, de caoutchouc, de textiles, de fibres synthétiques, de céramiques, de ciments blancs et de cosmétiques. Environ 100,000 tonnes de dioxyde de titane sont utilisées annuellement comme composés de

formulation dans la production de verre, de céramiques, de catalyseurs et d'oxydes de métaux mixtes.

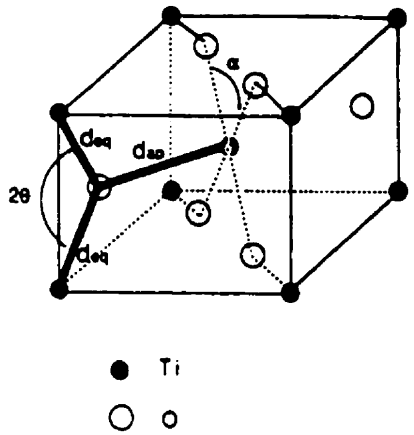
Dans beaucoup d'applications les particules de TiO_2 doivent être encapsulées dans un oxyde inorganique, par exemple du SiO_2, et/ou recouvertes d'un surfactant organique. Ces traitements remplissent deux fonctions : ils empêchent la pénétration des radiations ultraviolettes qui pourraient entraîner la dégradation de la surface par réaction entre la surface très réactive du TiO_2 et la matrice dans laquelle il est dispersé et favorisent aussi la dispersion du TiO_2 dans la matrice.

Le dioxyde de titane existe à l'état naturel sous trois formes allotropiques : anatase, rutile et brookite. On le trouve commercialement sous la forme de rutile (figure 2.3) ou d'anatase (figure 2.4), ou bien sous la forme d'un mélange de ces deux structures. Dans ces deux structures, chaque ion Ti^{4+} est au centre d'un octaèdre formé par six ions O^{2-}. Mais les deux structures diffèrent par la distorsion et l'enchaînement de chaque octaèdre (tableau 2.1). Dans la structure rutile, chaque octaèdre est en contact avec dix autres alors que dans la structure anatase, chaque octaèdre possède huit voisins. Bien que thermodynamiquement moins stable que la forme rutile mais dont la formation est cinétiquement favorisée pour des températures inférieures à 600°C, l'anatase est la forme la plus active photocatalytiquement (Herrmann, 1999). De son côté, la forme rutile peut être inactive, active où présenter une faible activité photocatalytique. Les énergies des bandes interdites des deux structures ne peuvent expliquer un tel phénomène. En effet, les structures anatase et rutile possèdent respectivement une bande interdite de 3.2 eV et 3.0 eV, ce qui procure à la structure rutile un spectre

d'absorption plus large, non profitable à une meilleure activité photocatalytique. Plusieurs facteurs physico-chimiques tels que la surface spécifique, la distribution en taille des particules, la porosité peuvent affecter l'activité photocatalytique. Ceux ci influenceront la production des paires électron-trou ainsi que les phénomènes d'adsorption et de désorption. Nous avons vu que l'oxygène moléculaire agit essentiellement comme piège à électrons de la bande de conduction, inhibant la recombinaison des paires e^-/h^+ décrite précédemment. Le fait que le TiO_2 sous la forme rutile possède une photoactivité plus faible que l'anatase (en dépit du fait que les deux formes sont thermodynamiquement susceptibles de réduire l'oxygène) a été expliqué à cause de sa plus faible capacité à adsorber le dioxygène (Serpone et Pelizzetti, 1989). La forme commerciale la plus utilisée est le P25 Degussa. Il s'agit d'un oxyde complexe où coexistent les phases rutile et anatase. Le contact intime entre ces deux phases peut expliquer sa très grande activité photocatalytique. Pour l'oxydation photocatalytique en phase gazeuse, il est généralement utilisé sous la forme de poudre, soit déposé sur un support inerte ou sur les parois même du réacteur, soit dans un lit fluidisé.

Tableau 2.1: Paramètres structuraux des formes rutile et anatase du TiO_2

	Rutile	Anatase
Liaison Ti-O équatoriale	1.947 Å	1.934 Å
Liaison Ti-O axiale	1.982 Å	1.980 Å
O-Ti-O = α	81.12°	78.10°
Ti-O-Ti = 2θ	98.88°	156.20°



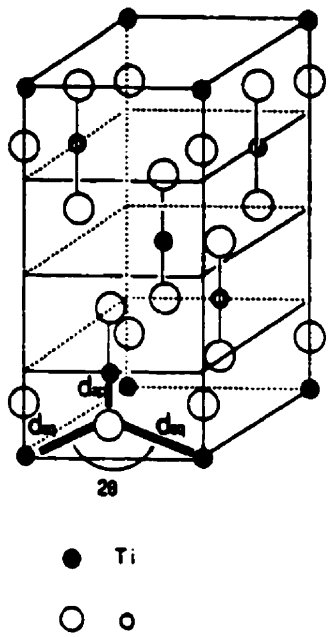


Figure 2.3 : Schéma de la structure rutile du TiO_2 Figure 2.4 : Schéma de la structure anatase du TiO_2

2.3 La photocatalyse hétérogène en phase gazeuse

L'oxydation photocatalytique utilisant un semi-conducteur comme catalyseur semble être une alternative prometteuse pour la destruction des COV présents dans des environnements intérieurs contaminés. Elle offre de nombreux avantages comparativement aux autres technologies vues dans les chapitres précédents :

- Il s'agit d'une technologie destructive, non sélective, qui permet la minéralisation d'une large variété de COV en eau et dioxyde de carbone.
- Le catalyseur utilisé est chimiquement stable, non toxique, relativement bon marché et actif sous différentes formes physiques.
- L'oxygène moléculaire de l'air est le seul oxydant nécessaire. Il est présent en large excès (210,000 ppmv) comparativement aux concentrations des contaminants. Son utilisation permet de s'affranchir de l'utilisation d'oxydants supplémentaires, comme l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène.
- Il n'y a pas de formation de NOx.
- Des recherches récentes suggèrent que le phénomène d'oxydation photocatalytique permette l'élimination de certains micro-organismes pathogènes présents dans l'air (Goswami, 1997).

L'oxydation photocatalytique de COV présents en phase aqueuse a été abondamment étudiée et des technologies utilisant le rayonnement solaire existent déjà (Herrmann, 1999). Le tableau 2.2 regroupent différents types de COV en solution dégradables photocatalytiquement.

Tableau 2.2 : COV susceptibles d'être photodégradés en phase liquide (Herrmann)

Classes de composés organiques	Exemples
Alcanes	isobutane, pentane, heptane, cyclohéxane, paraffines
Alkanes halogénés	mono-, di-, tri- et tétrachlorométhane, tribromoéthane
Alcools aliphatiques	méthanol, éthanol, propanol, glucose
Acides carboxyliques aliphatiques	formique, éthanoïque, propanoïque, oxalique
Alcènes	propène, cyclohéxène
Alcènes halogénés	1,2-dichloroéthylène, 1,1,2-trichloroéthylène
Aromatiques	benzène, naphtalène
Aromatiques halogénés	chlorobenzène, 1,2-dichlorobenzène
Composés phénoliques	phénol, hydroquinone, catéchol, o- m-, p-crésol
Phénols halogénés	pentachlorophénol, 2-, 3-, 4-chlorophénol,
Amides	benzamide
Acides carboxyliques aromatiques	benzoïque, phtalique, salicylique, 4-aminobenzoïque
Surfactants	polyéthylène glycol, triméthyl phosphate
Herbicides	atrazine, prometron, propetryne, bentazon, 2-4 D
Pesticides	DDT, parathion, lindane

Les études portant sur la destruction des COV en phase gazeuse sont moins nombreuses et ce n'est que récemment que des recherches ont été effectuées pour l'utilisation de cette technique dans la purification de l'air intérieur (Péral et Ollis, 1992). Le tableau 2.3 regroupe quelques COV susceptibles d'être dégradés par photocatalyse. Le choix des

polluants à détruire est dicté par plusieurs facteurs : leur abondance dans l'air, leur difficulté d'élimination par d'autres techniques, leur toxicité et/ou leur odeur.

Tableau 2.3 : COV susceptibles d'être détruits en phase gazeuse par photocatalyse

Classes de composés	Composés testés
Alcanes	C_1-C_8 alcanes linéaires, isobutane, isooctane, cyclohéxane
Alcènes	éthylène, propène, 1-3 butadiène, isobutène, 1- et 2- butène
Aromatiques	BTEX, isopropylène
Aldéhydes et Cétones	C_1-C_4 aldéhydes, acétone
Alcools	C_1-C_4 alcools aliphatiques, isopropanol, méthylbutanols
Phénols et dérivés	phénol, chlorophénols, nitrophénols
Acides et dérivés	acide 2-méthyl propanoïque, chlorure de dichloroacétyle
Amines aromatiques	pyridine, picoline, nicotine, triméthylamine
Éthyléniques chlorés	PCE, TCE, DCE
Soufrés	méthylmercaptan

Cette technologie peut être utilisée pour la décontamination de lieux tels que des immeubles de bureaux ou résidentiels, des hôpitaux, des couloirs de métro ainsi que des espaces ultraconfinés comme les cabines d'avions ou de navettes spatiales.

Comme dans le cas d'une réaction catalytique hétérogène en phase gazeuse, le processus photocatalytique peut être considéré comme une séquence de cinq étapes distinctes :

1. Diffusion des réactifs de la phase gazeuse jusqu'à la surface du catalyseur.
2. Adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur.
3. Réactions chimiques à la surface du catalyseur.
4. Désorption des produits de la réaction et régénération de la surface du catalyseur.
5. Diffusion des produits dans la phase gazeuse.

Le processus photocatalytique aura lieu au cours de la troisième étape. Son mécanisme se déroule comme suit.

Quand un photon d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur est absorbé à sa surface, un électron est excité de la bande de valence (bv) à la bande de conduction (bc), formant un « trou positif » dans la bande de valence (équation 2-1). Le trou représente en fait un défaut d'électron dans la structure du semi-conducteur mais il peut être considéré comme une entité chimique susceptible de réagir. La paire électron-trou (e^-_{bc}-/p^+_{bv}) ainsi créée forme un système oxydo-réducteur très réactif. Le photocatalyseur le plus communément utilisé est le dioxyde de titane. D'autres semi-conducteurs tels que ZnO (Eg = 3.2 eV), WO_3 (Eg = 2.8 eV), CdS (Eg = 3.6 eV) ont été étudiés comme alternative au TiO_2 mais ce dernier reste le plus actif. Il possède une bande interdite d'une largeur d'environ 3.2 eV, si bien que d'après la relation de Planck E = hv, seuls les photons possédant une longueur d'onde inférieure ou égale à 387 nm seront actifs dans la réaction de photo-oxydation catalytique. De telles radiations appartiennent au domaine du proche UV si bien que l'extension de la photocatalyse au domaine du visible reste pour l'instant limitée. Il a été montré que

l'activité du TiO_2 devenait négligeable pour des longueurs d'onde supérieures à 420 nm (Formenti et al. 1971).

Les paires électron-trou (e^-_{bc}-/p^+_{bv}) peuvent soit se recombiner en dégageant de l'énergie sous forme de chaleur ou de lumière soit migrer jusqu'à la surface du catalyseur pour réagir avec les espèces adsorbées (figure 2.5). Dans le but de permettre à la réaction d'oxydo-réduction de se dérouler, il est nécessaire d'empêcher l'accumulation des électrons à la surface des particules de catalyseur. Une telle accumulation augmenterait la vitesse de recombinaison des électrons et des trous. Ainsi, les électrons doivent être rapidement capturés par un accepteur d'électrons. C'est l'oxygène moléculaire de l'air, présent en large excès par rapport aux produits oxydables, qui jouera le rôle d'accepteur d'électrons naturel. Il a été établi que la réaction d'un électron avec l'oxygène forme un radical ion superoxyde $O_2^{-\bullet}$ (équation 2-2) ainsi que son acide conjugué $HO_2^\bullet$, un radical hydroperoxyde (équation 2-5). Les trous réagiront quant à eux avec un donneur d'électrons tel que le réactif RH adsorbé à la surface du catalyseur pour donner une espèce radicalaire très réactive $R^\bullet$ (équation 2-3). Ils pourront réagir aussi avec l'eau adsorbée, déjà présente dans le milieu ou produite pendant la réaction, pour former des radicaux hydroxyles $OH^\bullet$, très réactifs (équation 2-4).

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu \geq Eg} e^-_{bc} + h^+_{bv} \quad (2\text{-}1)$$

$$O_2 + e^-_{bc} \longrightarrow O_2^{-\bullet} \quad (2\text{-}2)$$

$$RH + h^+_{bv} \longrightarrow \overset{\bullet}{R} + H^+ \quad (2\text{-}3)$$

$$H_2O + h^+_{bv} \longrightarrow OH^\bullet + H^+ \quad (2\text{-}4)$$

$$H^+ + O_2^{-\bullet} \longrightarrow HOO^\bullet \quad (2\text{-}5)$$

La nature exacte et les séquences des étapes du mécanisme ultérieur sont toujours sujets à débats et recherches.

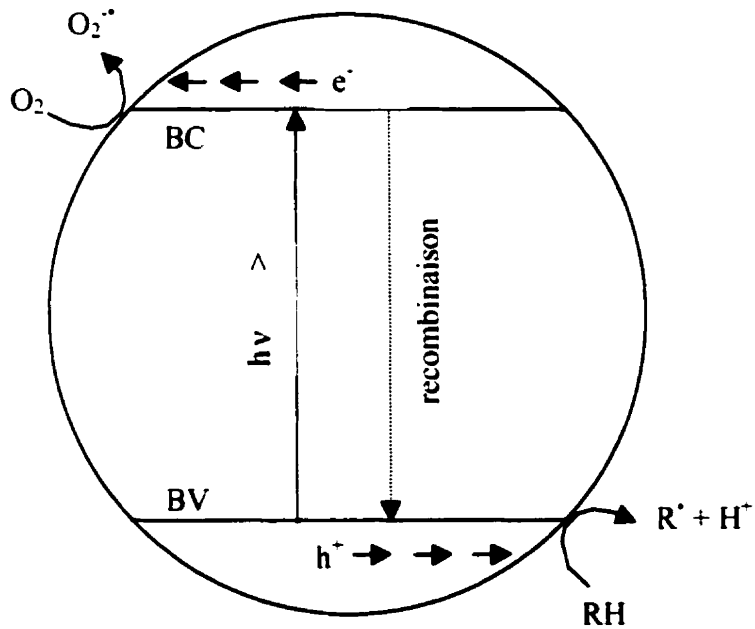


Figure 2.5 : Représentation schématique de la formation des espèces réactives dans une particule de semi-conducteur irradiée.

Les radicaux formés pourront ensuite réagir entre eux ou avec l'oxydant pour former les produits de la réaction. Les radicaux libres sont des espèces contenant des électrons p célibataires. Ils peuvent être aussi des espèces chargées positivement ou négativement portant un électron libre (ions radicaux). Leur durée de vie est très courte (temps de demi-vie de l'ordre de 10^{-3} s) et leur réactivité très importante. Ils se forment par rupture homolytique d'une liaison d'une molécule stable. Lors du phénomène de photocatalyse, ils sont formés selon un processus de transfert d'électron (processus redox), suffisamment énergétique pour permettre une formation des radicaux à température ambiante. La formation de ces radicaux libres, même en faibles proportions, exerce une influence non négligeable sur les processus chimiques. Une fois le radical formé, celui ci réagira avec une liaison covalente d'une molécule pour former une autre espèce radicalaire. Il ne pourra disparaître qu'en rencontrant un autre radical. Or, comme les radicaux sont en général très dilués dans le milieu réactionnel, leur probabilité de réagir entre eux selon une réaction de terminaison sera faible. Ils seront plus susceptibles de réagir avec les molécules présentes selon un mécanisme de réaction en chaîne (Emanuel et Korre, 1974).

Chapitre 3

Partie expérimentale

3.1 Instrumentation et méthodologie

3.1.1 Montage expérimental

Afin de mettre en évidence l'applicabilité de la photocatalyse hétérogène en phase gazeuse sous irradiation visible et de comparer son activité par rapport à une illumination UV, le montage suivant a été construit (figure 3.1).

3.1.1.1 Alimentation

Le COV traité est le n-butanol. Il se trouve sous forme liquide à température et pression ambiante. Les informations reliant le n-butanol à la qualité de l'air intérieur sont présentées en annexe III.

Un courant gazeux contaminé par du n-butanol a été obtenu en faisant barboter un courant d'air à travers un saturateur en acier inoxydable contenant le n-butanol liquide (Laboratoire Mat, pureté supérieure à 99.4%). La température à laquelle se trouve le saturateur déterminera la concentration en réactif dans le courant gazeux. La température du saturateur a été maintenue dans un bain de glace fondante à 0°C, ce qui permet

d'obtenir un courant gazeux à 0.1% en volume en n-butanol (voir annexe IV pour le calcul de la pression de vapeur saturante).

Pour une température du saturateur constante, la concentration en COV et le débit gazeux total seront contrôlés à l'aide de deux débitmètres massiques, l'un placé en aval du saturateur et le second en parallèle. Leur calibration est exposée dans l'annexe V. Ce type de montage permet d'une part de faire varier le débit total tout en maintenant la concentration à l'entrée du réacteur constante et d'autre part de travailler à diverses concentrations initiales tout en maintenant un débit total constant.

Le mélange COV-air est ensuite dirigé vers l'entrée du réacteur.

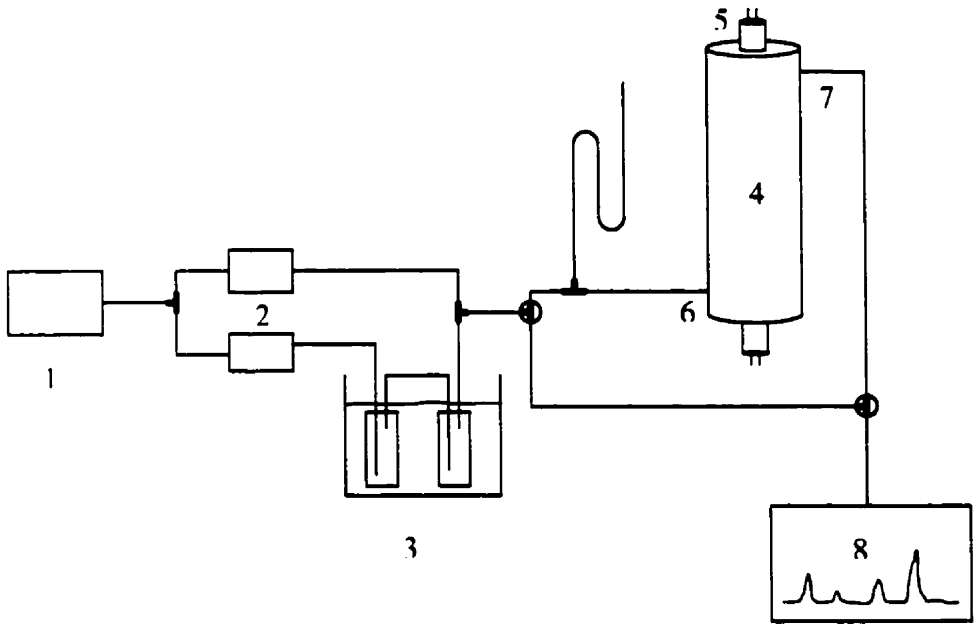


Figure 3.1 : Schéma du montage expérimental. 1 – Arrivée d'air. 2 – Débitmètres massiques. 3 – Saturateur. 4 – Réacteur photocatalytique. 5 – Source lumineuse. 6 - Entrée. 7 - Sortie. 8 – GC-FID

3.1.1.2 Le réacteur

Le réacteur photocatalytique est formé d'un tube en PVC d'une longueur de 53 cm avec un diamètre interne de 10.2 cm. La source lumineuse, qui se présente sous la forme d'un tube fluorescent, est positionnée au milieu du réacteur, sur toute sa longueur, de manière à obtenir une illumination uniforme de la surface. Le volume effectif du réacteur est de 3,7 L. Son schéma est représenté sur la figure 3.2

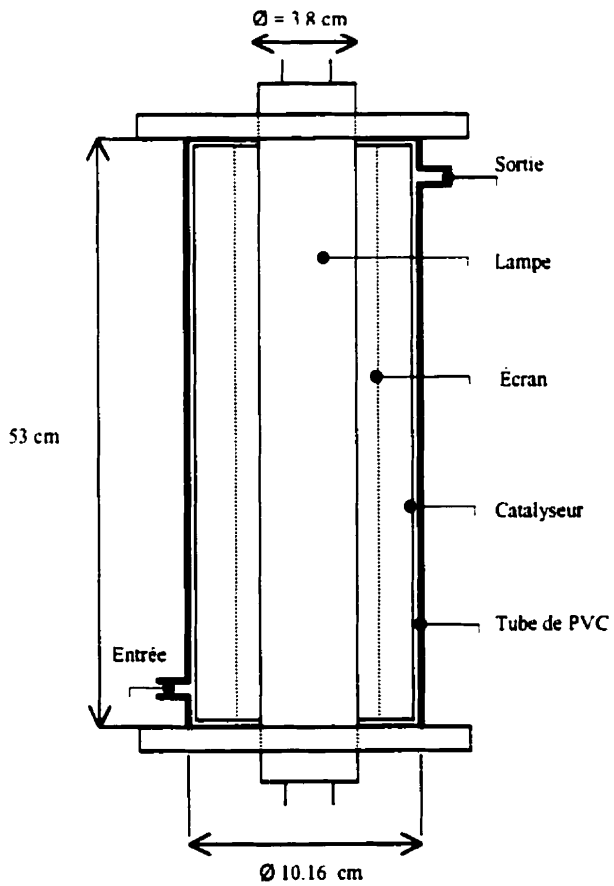


Figure 3.2: Représentation schématique du réacteur photocatalytique.

3.1.1.3 Les sources lumineuses

La principale source lumineuse que nous avons utilisée est un tube fluorescent General Electric d'une puissance de 20W, "F20T12/PL-AQ-wide-spectrum" dont le domaine spectral s'étend de 380 à 750 nm. A titre de comparaison, nous avons également entrepris plusieurs expériences sous irradiation UV : tube Philips "F20T12/BL", de même puissance, émettant dans le proche UV ou UV-A (340 nm<λ<400 nm).

Les spectres d'émission des deux lampes sont présentés dans l'annexe VI.

3.1.1.4 La surface catalytique

Le catalyseur de base que nous avons utilisé au cours des manipulations est le dioxyde de titane P25 que nous a fourni la société Degussa. Il est formé par hydrolyse du chlorure de titane à haute température. Il se présente sous la forme de poudre non poreuse et possède une taille moyenne de particules de 21 nm. Sa structure cristalline est composée à 70% d'anatase et 30% de rutile. Une surface spécifique de 47 m^2/g, mesurée par la technique BET, correspond à l'ordre de grandeur fourni par le fabricant. Le taux de pureté du TiO_2 P25 est supérieur à 99.5%. Les impuretés présentes sont constituées par SiO_2 (<0.2%), Fe_2O_3 (<0.01%), Al_2O_3 (<0.3%) et HCl (<0.3%).

Le catalyseur est déposé sur une toile de fibre de verre à partir d'une suspension à 5% en masse de catalyseur dans de l'eau distillée, qui est ensuite pulvérisée à l'aide d'un

atomiseur fonctionnant à air comprimé sur la toile d'une surface de 1480 cm^2, fixée sur un grillage métallique.

Des tests préliminaires ont montré que la fibre de verre possède une faible capacité d'adsorption pour le n-butanol et une forte capacité d'adhérence pour le TiO_2 P25. Ces caractéristiques font de la toile de fibre de verre un support idéal pour le genre d'expériences à réaliser. Après séchage à température ambiante pendant une vingtaine d'heures, le support catalytique est enroulé et introduit contre la paroi interne du réacteur.

Cette étape est assez délicate et doit se faire avec précaution afin de perdre le moins possible de catalyseur.

3.1.1.5 Les écrans

Différents écrans neutres constitués de toile de fibre de verre fixée sur un support métallique identique à celui employé pour la confection des supports catalytiques et placés entre la source lumineuse et le catalyseur permettront de mettre en évidence l'effet de l'intensité lumineuse sur la réaction photocatalytique. L'intensité lumineuse relative a été mesurée à l'aide d'un luxmètre Chauvin-Arnoux.

3.1.1.6 Prise de données

Le courant gazeux circule en continu à travers une boucle d'échantillonnage montée sur une vanne six voies et est analysé par chromatographie en phase gazeuse (appareil « 5890 A Gas Chromatograph Hewlet-Packard), avec une colonne 10% Carbowax 20M sur 80/100 Chromosorb WAW et un détecteur à ionisation de flamme. Pour rappel, la chromatographie est basée sur des phénomènes d'équilibre entre phases. Les composants de l'échantillon à analyser sont en équilibre entre une phase mobile (Hélium) et une phase stationnaire (colonne) qui doit être compatible avec les composants à analyser. La phase mobile qui percole au travers de la phase stationnaire transporte les composants qui sont plus ou moins retenus suivant leur affinité avec la phase stationnaire. Les différents composants du mélange gazeux auront des vitesses de passage différentes et arriveront au détecteur avec des temps de rétention différents. Si les conditions expérimentales sont bien choisies les différents composants à analyser arrivent séparément à la sortie de la colonne et le chromatogramme consiste en une série de pics différents pour chaque composé. Une calibration pour chacun d'eux permet d'évaluer leur concentration (annexe VII).

3.1.2 Déroulement d'une expérience

Toutes les expériences ont été réalisées à température et pression ambiantes .

Le déroulement typique d'une expérience consiste à mettre en route l'illumination en même temps que l'alimentation du réacteur en courant gazeux pollué afin que le réacteur fonctionne selon un régime que l'on peut qualifier de dynamique. Dans de telles conditions la surface catalytique n'est pas saturée en réactif avant l'irradiation du catalyseur, ce qui simule bien une situation réelle de dépollution en continu d'un espace confiné.

Des échantillons du courant gazeux en sortie du réacteur sont pris à des intervalles de temps réguliers. Chaque manipulation dure environ une trentaine d'heures de telle manière que le régime établi soit atteint. Les résultats qui seront exposés par la suite correspondent au régime établi. Après chaque expérience, le réacteur est ouvert et laissé à l'air libre du laboratoire pour permettre une auto-régénération du catalyseur. Dans le cas où le même catalyseur serait utilisé pour des expériences sous illumination UV et visible, le support catalytique reste à l'intérieur du réacteur pendant sa régénération afin d'éviter toute manipulation qui pourrait entraîner une perte d'une partie du catalyseur, ce qui influencerait l'activité photocatalytique et biaiserait les résultats. Il est en effet plus facile de changer de source lumineuse entre deux expériences sur le même catalyseur que de tester successivement tous les catalyseurs avec une lampe, puis avec l'autre.

3.2 Mise en évidence du phénomène photocatalytique

Une première série d'expériences a été réalisée sans catalyseur, sous illumination UV et visible, avec une concentration en entrée de 0.1% en volume et un débit gazeux

total de 50 mL/min. Chaque expérience a duré une trentaine d'heures. Comme attendu, aucune dégradation du n-butanol ne s'est produite, ni sous illumination UV, ni sous le visible, ce qui démontre qu'aucune activité photochimique n'a lieu en utilisant de telles radiations. Une expérience en présence du catalyseur TiO_2 P25 avec les mêmes conditions d'alimentation que dans les expériences précédentes mais à l'obscurité n'a pas permis d'obtenir la moindre dégradation du n-butanol, démontrant la non-activité catalytique du dioxyde de titane à température ambiante. Puis une première série d'expériences était conduite en présence de catalyseur et de lumière. Le courant gazeux en entrée du réacteur contient un mélange à 0.1 % (volumique) en n-butanol et le débit gazeux total est de 50 ml/min. Le tableau 3.1 montre les résultats obtenus en régime établi pour chaque type de source lumineuse utilisée.

Tableau 3.1: Influence du type de source lumineuse sur la photodégradation du n-butanol

Source lumineuse	Conversion en n-butanol (%)	Rendements en CO_2 (%)
UV	98	93
Visible	86	ND

[a] : ND = non détecté.

Sous irradiation UV, le n-butanol a été dégradé avec une conversion de 98%. L'analyse par GC-TCD du CO_2 produit montre une concentration de 3700 ppm_v, ce qui, compte tenu de la stœchiométrie de la réaction correspond à un rendement un rendement en CO_2 de 93%. Aucun sous-produit n'a été détecté. La différence entre le taux de dégradation du n-butanol et le rendement en CO_2 peut être expliqué par les incertitudes liées à l'analyse.

La même expérience, réalisée avec la source lumineuse visible a permis d'obtenir une conversion du n-butanol de 86% mais avec la formation de sous-produits et de traces de CO_2 non quantifiables.

Ces quatre expériences montrent que la réaction a lieu selon un véritable processus photocatalytique sans aucune réaction photochimique ou thermocatalytique.

Le travail suivant a consisté à identifier les sous-produits.

3.3 Identification des sous-produits

Les expériences précédentes ont permis de mettre en évidence la formation de quatre sous-produits lors de l'oxydation photocatalytique du n-butanol. Leur identification s'est faite de la manière suivante. Un premier volume V d'échantillon gazeux est prélevé à la sortie du réacteur à l'aide d'une seringue à gaz. Ce volume est ensuite injecté dans l'injecteur du chromatographe et les différents pics obtenus correspondent chacun à un produit différent. Le second échantillon est constitué du même volume V prélevé à la sortie du réacteur auquel on ajoute un volume de gaz ε d'un composé suspecté d'être un

sous-produit du n-butanol. Si l'analyse chromatographique de ce mélange montre l'apparition d'un nouveau pic possédant un temps de rétention différent des autres, alors le produit hypothétique est rejeté. Par contre si on observe un des pics avec une surface beaucoup plus élevée et un même temps de rétention, le sous-produit sera assimilé au composé testé. Une vérification est effectuée en injectant directement dans le GC un volume gazeux du composé identifié afin de vérifier si son temps de rétention correspond bien à celui du sous-produit correspondant. Parmi les quatre sous-produits détectés, trois ont pu être identifiés; il s'agit du butanal, du propanal et de l'éthanal. La présence de ce dernier dépend des conditions expérimentales et n'a pas été détectée lors de chaque manipulation. Ces sous-produits ont également été identifiés dans des travaux récents (Benoit-Marquié et al. 2000).

Seul un des sous-produits n'a pu être identifié (P_4). Il possède un temps de rétention entre celui du butanal et du n-butanol, si bien que l'on peut faire l'hypothèse qu'il s'agit d'un composé possédant quatre atomes de carbone. Plusieurs composés ont été testés, comme l'acide butanoic, détecté comme sous-produit par Benoit-Marquié et al. ainsi que plusieurs esters mais tous ces essais sont restés infructueux. Les divers alcènes et alcanes testés possèdent un faible temps de rétention comparativement à celui de P_4, de telle manière qu'il ne peut pas s'agir de butane ou de butène, ce qui est en accord avec les travaux de Péral et Ollis. Les travaux récents réalisés par Benoit-Marquié et al. sur l'oxydation photocatalytique du n-butanol gazeux sous irradiation UV ont mis en évidence la formation d'éthanol et de propanol mais les tests de mises en évidence de ses deux composés sont aussi restés infructueux. Le travail de ces mêmes auteurs montre

l'existence d'un autre intermédiaire, dont le temps de résidence est aussi compris entre celui du butanal et du n-butanol. Même les analyses par GC/MS ne leur ont pas permis une identification.

3.4 Modèle conceptuel de la réaction

À partir des sous-produits identifiés, on peut faire l'hypothèse que le n-butanol se dégrade selon le schéma réactionnel en série ci-dessous :

$$\begin{array}{ccccccc} \text{n - butanol} & \longrightarrow & \text{butanal} & \longrightarrow & \text{propanal} + CO_2 & \longrightarrow & \text{éthanal} + CO_2 \\ \downarrow & & \downarrow & & & & \\ P_4 & & P_4 & & & & \end{array} \qquad (3\text{-}1)$$

La figure 3.3 qui représente la concentration des différents produits ainsi que la quantité totale de matière n'ayant pas réagi lors d'une expérience permet de proposer le modèle conceptuel suivant pour la réaction.

Tout d'abord, le n-butanol s'adsorbe sur le catalyseur et est oxydé en butanal qui à son tour sera dégradé en propanal et CO_2. Selon les conditions expérimentales, la photodégradation du propanal peut mener à la formation d'éthanal et de CO_2. Puis ces produits désorbent et peuvent être détectés dans la phase gazeuse. Au début de l'expérience, quand le n-butanol vient juste d'alimenter le réacteur, chaque molécule de réactif peut s'adsorber et réagir à la surface du catalyseur non encore saturé. Il a déjà été mentionné par plusieurs auteurs que les alcools aliphatiques possèdent une forte affinité pour le dioxyde de titane (Péral et Ollis, 1992, Nimlos et al. 1996). À cause de cette forte adsorption du n-butanol, les sous-produits plus faiblement adsorbés sur le catalyseur

désorbent alors qu'ils pourraient être complètement oxydés s'ils restaient fixés sur le catalyseur. Il existe une véritable compétition d'adsorption entre le n-butanol et ses sous-produits. Chaque fois qu'une molécule désorbe un site actif devient disponible pour une nouvelle molécule de n-butanol qui peut à son tour être oxydée. Au bout d'un certain moment, le catalyseur devient saturé de telle manière que toutes les molécules entrant dans le réacteur ne peuvent réagir. C'est pourquoi nous n'observons la présence de n-butanol qu'après un temps de retard.

À la vue de ces résultats, on peut penser que ce temps de retard pourrait être allongé et même tendre vers l'infini pour une concentration en n-butanol à l'entrée du réacteur moins importante. En effet, pour une intensité lumineuse suffisante et une concentration d'alimentation suffisamment faible, une conversion de 100% pourrait être atteinte.

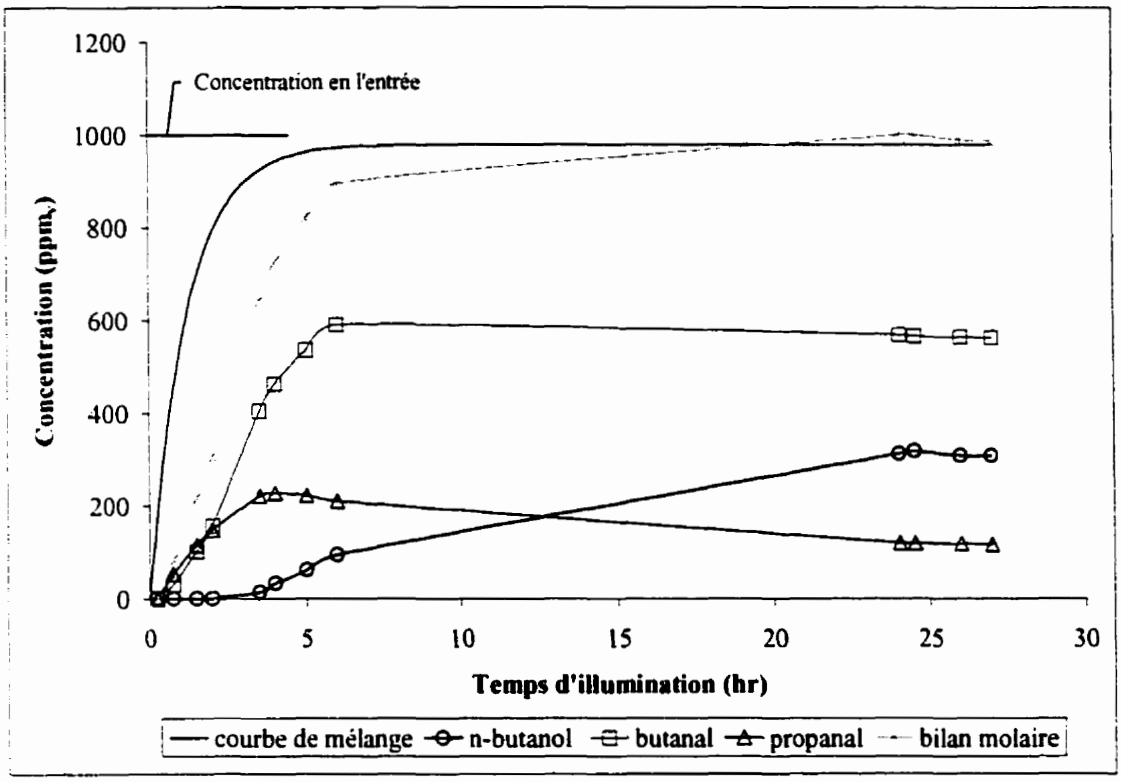


Figure 3.3 : Profils de concentrations du n-butanol et de ses sous-produits en fonction du temps d'illumination (lumière visible, $C_{entrée}$= 0.1%, Débit gazeux total = 50 mL/min).

3.5 Influence de la concentration d'alimentation

3.5.1 Objectif

Il s'agit de vérifier l'hypothèse émise à la fin du paragraphe précédent selon laquelle il serait possible de dégrader photocatalytiquement le n-butanol et ses sous-produits en utilisant une source lumineuse visible.

3.5.2 Conditions expérimentales

L'oxydation photocatalytique du n-butanol a été étudiée à différentes concentrations (1000, 850, 550, 250 et 100 ppm_v)pour un débit gazeux total de 50 mL/min. Toutes les expériences ont eu lieu sous irradiation visible, à intensité lumineuse constante.

3.5.3 Résultats

Les profils de concentrations en fonction de la concentration d'entrée sont exposés dans la figure 3.4.

L'éthanal apparaît à partir d'une concentration d'alimentation inférieure ou égale à 850 ppm_v et le n-butanol n'est plus détecté pour une concentration inférieure ou égale à 550 ppm_v. Pour une concentration en entrée de 100 ppm_v, aucun sous-produit n'est détecté dans l'effluent. Afin de mettre en évidence le dioxyde de carbone produit par la minéralisation complète du n-butanol, un échantillon pris en sortie du réacteur a été stocké dans un sac en Tedlar afin d'être analysé par GC-TCD. Des traces de CO_2 ont été

détectées mais la sensibilité du détecteur utilisé n'a pas permis de les quantifier. Elles sont inférieures à 700 ppm_v, la limite de détection de l'analyseur. Le pic chromatographique obtenu correspond à valeur supérieure à la concentration moyenne du dioxyde de carbone dans l'air.

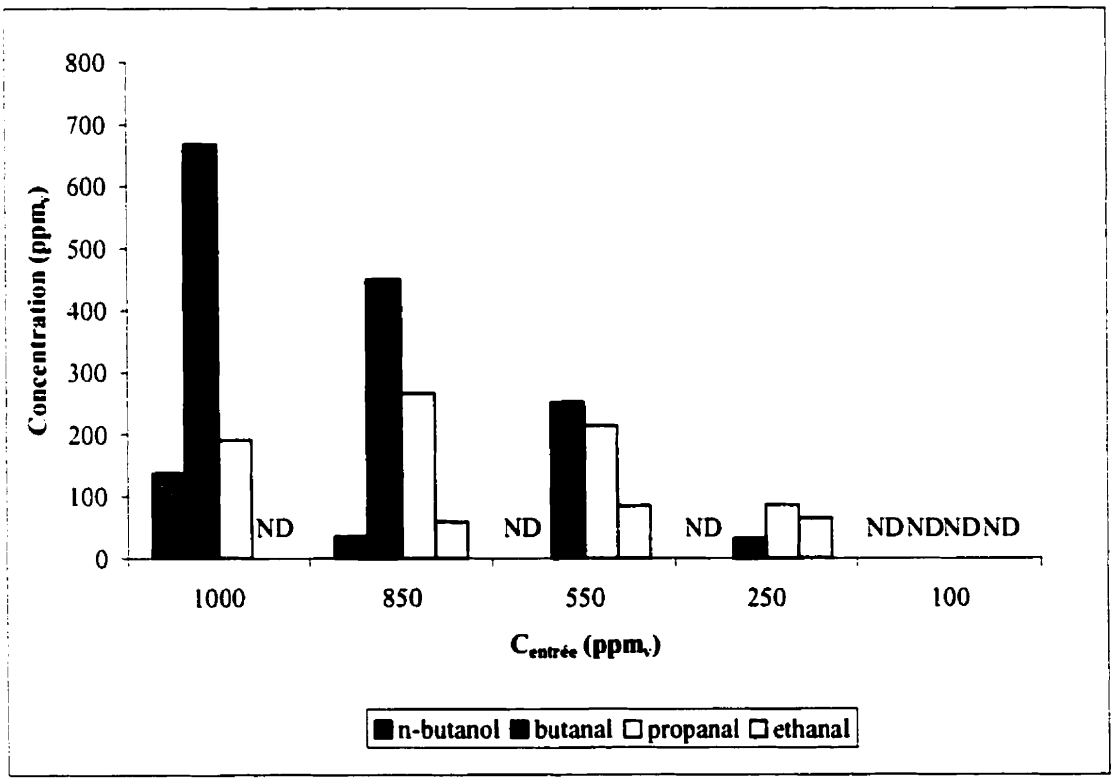


Figure 3.4 : Influence de la concentration en n-butanol sur son oxydation photocatalytique; lumière visible, Q = 50 mL/min.

3.5.4 Interprétation des résultats

Les résultats obtenus peuvent être expliqués selon deux concepts différents.

Dans un premier temps on peut raisonner en termes de sites actifs catalytiquement. En diminuant la concentration d'alimentation, nous diminuons le nombre de molécules entrant dans le réacteur. Le nombre de sites actifs disponibles augmente donc de telle manière que de plus en plus de molécules pourront être oxydées. Le catalyseur aura moins tendance à être saturé et le processus photocatalytique de destruction du n-butanol pourra être mené à terme.

Dans un second temps, on peut raisonner en termes de photons photocatalytiquement actifs. D'après les données obtenues auprès du manufacturier et présentées en annexe VI, le fluorescent que nous avons utilisé comme source de lumière visible possède une petite partie de son spectre d'émission dans des longueurs d'onde inférieures à 400 nm, ce qui semble suffisant à la création de paires électron/trou à l'origine du processus photocatalytique. Si on fait l'hypothèse simplificatrice qu'un photon actif est nécessaire à la formation de chaque espèce oxydante ($O_2^{\cdot -}$ ou $HO_2^{\cdot}$), la minéralisation d'une molécule de n-butanol demandera l'intervention de six photons actifs.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + 6\,O_2 \xrightarrow{6\,h\nu} 4\,CO_2 + 5\,H_2O \qquad (3\text{-}2)$$

Pour une forte concentration en entrée, il y aura trop de molécules à détruire pour le nombre de photons actifs émis par la lampe. En conséquence, toutes les molécules ne

pourront réagir et le n-butanol ne sera que partiellement photodégradé, dépendant du nombre de photons actifs disponibles.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + 1/2\,O_2 \xrightarrow{1/2\,h\nu} CH_3CH_2CH_2CHO + H_2O \qquad (3\text{-}3)$$

$$CH_3CH_2CH_2CHO + 3/2\,O_2 \xrightarrow{3/2\,h\nu} CH_3CH_2CHO + CO_2 + H_2O \qquad (3\text{-}4)$$

$$CH_3CH_2CHO + 3/2\,O_2 \xrightarrow{3/2\,h\nu} CH_3CHO + CO_2 + H_2O \qquad (3\text{-}5)$$

$$CH_3CHO + 5/2\,O_2 \xrightarrow{5/2\,h\nu} 2\,CO_2 + 2\,H_2O \qquad (3\text{-}6)$$

Le n-butanol réagit en premier et les sous-produits formés réagiront à leur tour si les photons actifs sont présents en quantité suffisante. La réaction (3-3) demande une énergie équivalente à celle fournie par 1/2 photon actif pour détruire une molécule de n-butanol alors que la formation de propanal à partir du butanal nécessitera une énergie équivalente à celle de 3/2 photons. C'est pourquoi le butanal correspond au sous-produit majoritaire.

Quand la concentration en entrée diminue, le nombre de photons actifs disponibles par molécule de composés organiques augmente, si bien que la dégradation du n-butanol est capable de se poursuivre jusqu'à la dégradation de ses sous-produits. Pour des concentrations en entrée élevées, la réaction (3-3) est prédominante alors que les réactions (3-4), (3-5) et (3-6) sont limitées par le flux de photons insuffisant. Pour une concentration en entrée inférieure ou égale à 550 ppm_v, les photons actifs sont en quantité suffisante pour oxyder totalement le n-butanol mais pas assez pour détruire ses

sous-produits. Si la concentration de n-butanol dans le courant gazeux d'alimentation est diminuée à 100 ppm_v, le nombre de photons actifs émis par la source lumineuse est en quantité suffisante pour minéraliser complètement le réactif ainsi que ses sous-produits.

Les profils de concentrations en fonction du temps pour les concentrations en entrée de 850 ppm_v, 550 ppm_v et 250 ppm_v sont présentés en annexe VIII. Pour les deux premières concentrations, le bilan molaire sur les composés se retrouvant en sortie du réacteur montre qu'il n'y a pas de CO_2 produit. Pour une concentration d'entrée de 250 ppm_v, le bilan sur les espèces n'ayant pas réagi ne boucle pas, la différence provenant du dioxyde de carbone produit et détecté par GC-TCD mais dont la quantification n'a pu être établie. Pour toutes ces concentrations, le régime établi est atteint après une trentaine d'heures d'expérience et on peut donc penser qu'il l'est aussi pour la plus faible concentration d'entrée. Ces résultats montrent que la non-détection du n-butanol ni de ses sous-produits pour une concentration en entrée de 100 ppm_v est bien due à une destruction complète et non à une adsorption du réactif sur la surface catalytique.

En fait, pour qu'une réaction photocatalytique puisse avoir lieu, il faut qu'il y ait à la fois assez de sites actifs disponibles sur le catalyseur et assez de photons actifs capables d'atteindre ces sites actifs sur lesquels sont adsorbés les composés à oxyder.

3.6 Cinétique de l'oxydation photocatalytique du n-butanol

3.6.1 Principe de la modélisation

La modélisation de la destruction photocatalytique du n-butanol consiste à déterminer la cinétique globale d'oxydation dans les conditions de réaction.

La vitesse de réaction d'une réaction chimique telle que :

$$A + B + C + \ldots \rightarrow D + E + F$$

Peut être exprimée par :

$$r = k[A]^a[B]^b[C]^c \ldots \qquad (3\text{-}7)$$

où a, b et c sont les ordres partiels de la réaction par rapport à chacun des réactifs et (a+b+c) est l'ordre global de la réaction.

Arrhénius a montré en 1889 que la constante de vitesse varie en fonction de la température suivant la loi suivante :

$$k = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \qquad (3\text{-}8)$$

Ea représente l'énergie d'activation de la réaction et correspond à la barrière énergétique qui doit être franchie pour que la réaction se passe. Le facteur préexponentiel A représente la probabilité de rencontre efficace des espèces chimiques, c'est à dire quand la quantité d'énergie mise en jeu est supérieure à Ea (Frémeaux, 1989).

Comme nous l'avons vu précédemment, la destruction photocatalytique du n-butanol et de ses sous-produits s'effectue selon une réaction en chaîne :

$$\text{n - butanol} \xrightarrow{r_1} \text{butanal} \xrightarrow{r_2} \text{propanal} + CO_2 \xrightarrow{r_3} \text{produits d'oxydation} \qquad (3\text{-}9)$$

avec

$$r_1 = k_{r_1}[\text{n - butanol}]^{n_1}[O_2]^{p_1}\ f([\text{photons}]) \qquad (3\text{-}10)$$

$$r_2 = k_{r_2}[\text{butanal}]^{n_2}[O_2]^{p_2}\ f([\text{photons}]) \qquad (3\text{-}11)$$

$$r_3 = k_{r_3}[\text{propanal}]^{n_3}[O_2]^{p_3}\ f([\text{photons}]) \qquad (3\text{-}12)$$

Comme la quantité d'oxygène est en très large excès, la variation de sa concentration est négligeable devant celle du n-butanol et de ses sous-produits si bien qu'elle pourra être considérée comme constante. Il y a dégénérescence de l'ordre et le système d'équations devient :

$$r_1 = k_1[\text{n - butanol}]^{n_1} \quad \text{avec } k_1 = k_{r_1}[O_2]^{p_1}\ f([\text{photons}]) \qquad (3\text{-}13)$$

$$r_2 = k_2[\text{butanal}]^{n_2} \quad \text{avec } k_2 = k_{r_2}[O_2]^{p_2}\ f([\text{photons}]) \qquad (3\text{-}14)$$

$$r_3 = k_3[\text{propanal}]^{n_3} \quad \text{avec } k_3 = k_{r_3}[O_2]^{p_3}\ f([\text{photons}]) \qquad (3\text{-}15)$$

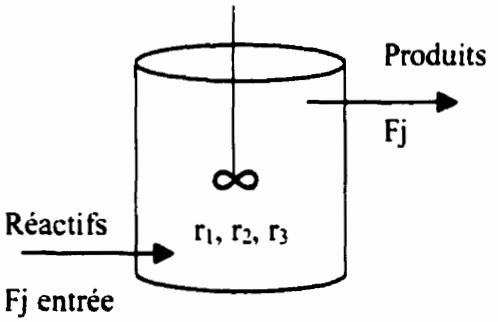
En faisant l'hypothèse simplificatrice que chaque réaction est d'ordre 1 ($n_1 = n_2 = n_3 = 1$), la vitesse de chaque réaction s'écrira finalement :

$$r_1 = k_1[\text{n - butanol}] \tag{3-16}$$

$$r_2 = k_2\,[\text{butanal}] \tag{3-17}$$

$$r_3 = k_3\,[\text{propanal}] \tag{3-18}$$

Un débit gazeux total de 50 mL/min correspond à un temps de résidence de 70 min, ce qui permet de faire l'hypothèse que le réacteur étudié est un réacteur continu parfaitement mélangé (CSTR).



Le bilan molaire pour l'espèce j dans un réacteur de ce type fonctionnant en régime établi s'écrit :

$$F_{j\,\text{entrée}} - \int_0^S r_j dS = F_j \tag{3-19}$$

Avec S = surface du catalyseur irradiée (m^2)

Fj = débit molaire du composé j (mol/s)

r_j = vitesse de disparition du composé j

La vitesse de réaction à l'intérieur d'un tel réacteur est uniforme d'où :

$$\int_0^S r_j dS = r_j S \qquad (3\text{-}20)$$

Dans une réaction catalytique, la vitesse de réaction est basée sur la masse de catalyseur employée. Dans une réaction photocatalytique la situation est différente car, en plus des paramètres intervenant dans une réaction catalytique en phase gazeuse "classique", on a à faire ici à un autre paramètre, l'illumination du catalyseur. C'est comme ci en plus des phases gazeuse et solide présentes on était en présence d'une troisième phase que l'on pourrait qualifier de phase "photonique" ou "électromagnétique". Il a été montré qu'à partir d'une certaine masse de catalyseur appelée "masse critique" l'activité photocatalytique n'est plus proportionnelle à la quantité de catalyseur utilisée et tend même à être indépendante de celle ci (Formenti et al. 1971). Ces résultats s'expliquent par l'existence d'une épaisseur critique du lit catalytique pour laquelle la masse totale du catalyseur est irradiée pendant la réaction. Quand l'épaisseur (ou la masse) de la surface catalytique devient trop grande, les photons actifs nécessaires à la réaction seront absorbés avant d'avoir pu atteindre tous les grains de catalyseur présents dans la couche inférieure du lit catalytique.

Lors de chaque expérience, il a été déposé environ 2g de catalyseur sur une surface de 1480 cm^2, ce qui, compte tenu de la masse volumique du TiO_2, représente une épaisseur

moyenne de 3.7 µm. Cette valeur est supérieure à la profondeur de pénétration théorique de 2.1 µm calculée à partir des travaux effectués à l'École Polytechnique de Montréal (Canada) par Daroux et al. (1985). C'est pour cette raison que nous avons choisi d'établir les bilans molaires en terme de surface illuminée (S) plutôt qu'en terme de masse de catalyseur employée.

De cette manière, les bilans molaires pour le n-butanol, le butanal et le propanal s'écrivent respectivement :

$$F_{(n\text{-butanol})entrée} - r_1 S = F_{n\text{-butanol}} \tag{3-21}$$

$$(r_1 - r_2)S = F_{butanal} \tag{3-22}$$

$$(r_2 - r_3)S = F_{propanal} \tag{3-23}$$

En considérant le milieu dilué et les réactions isothermes et isobares, les équations précédentes peuvent s'écrire :

$$[n\text{-butanol}]_0 - [n\text{-butanol}] = r_1 \frac{S}{Q} \tag{3-24}$$

$$[butanal] = (r_1 - r_2)\frac{S}{Q} \tag{3-25}$$

$$[propanal] = (r_2 - r_3)\frac{S}{Q} \tag{3-26}$$

Q représente le débit gazeux total dans le réacteur. La quantité (S/Q) notée τ pourra être assimilée au temps de résidence dans le réacteur.

En substituant les équations (3-16), (3-17) et (3-18) respectivement dans les équations (3-24), (3-25) et (3-26) on obtient les profils de concentrations en fonction du temps de résidence :

$$[\text{n - butanol}] = \frac{[\text{n - butanol}]_0}{1 + k_1 \tau} \tag{3-27}$$

$$[\text{butanal}] = \frac{k_1 \tau [\text{n - butanol}]_0}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \tag{3-28}$$

$$[\text{propanal}] = \frac{k_1 k_2 \tau^2 [\text{n - butanol}]_0}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)(1 + k_3 \tau)} \tag{3-29}$$

Ces équations peuvent être testées pour différentes valeurs de τ, en gardant la concentration en entrée constante.

3.6.2 Conditions expérimentales

Les expériences ont été réalisées sous illumination visible, avec une concentration en entrée constante et égale à 0.1% vol et un débit gazeux total variant de 75 à 200 mL/min.

3.6.3 Résultats et discussion

Une simulation numérique réalisée avec le logiciel Sigma Plot a permis de déduire les valeurs des constantes cinétiques apparentes : k_1 = 15.5 mL/s m^2, k_2 = 2.53 mL/s m^2, k_3 = 4.51 mL/s m^2.

Les profils de concentrations expérimentaux et calculés sont exposés sur la figure 3.5.

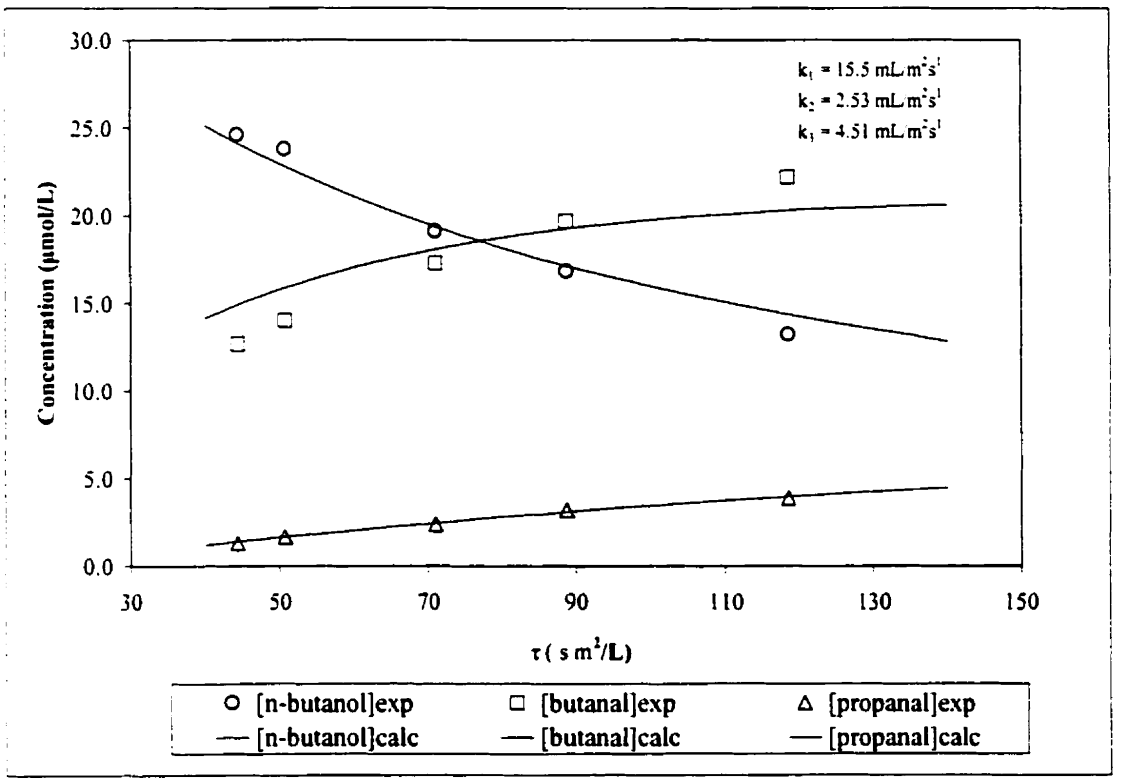


Figure 3.5 : Profils de concentration mesurés et calculés du n-butanol et de ses sous-produits en fonction du temps de résidence

La relative faiblesse du modèle pour la concentration en butanal est due à la simplicité des équations de vitesse qui ne prennent pas en compte les phénomènes d'adsorption du

n-butanol et de ses sous-produits ainsi qu'au manque d'information résultant de la non-identification de l'intermédiaire P_4.

3.7 Influence de l'intensité lumineuse relative

3.7.1 Objectif

Après avoir mis en évidence la faisabilité de la technologie en utilisant une lampe visible, il est intéressant d'étudier les effets de l'intensité lumineuse relative sur la photoactivité du dioxyde de titane.

3.7.2 Conditions expérimentales

Nous avons fixé le débit gazeux total à 50 mL/min et une concentration en entrée à 0.1% en volume. Du fait de la source lumineuse employée (tube fluorescent), il est techniquement impossible de faire varier l'intensité lumineuse d'une manière potentiométrique par exemple. La solution adoptée a été de confectionner une série d'écrans composés de toile de fibre de verre fixée sur un grillage métallique et positionnés entre la lampe et le catalyseur. C'est le même matériel qui a été utilisé comme support pour le catalyseur. Le principal souci dans le choix des matériaux était leur neutralité vis à vis des produits organiques et en particulier du n-butanol. Plusieurs

écrans cylindriques de différentes épaisseurs ont été mis au point, ce qui a permis de faire varier l'intensité lumineuse relative entre 1 et 0.36 (annexe IX).

3.7.3 Résultats et discussion

Le butanal, le propanal et P_4 ont été identifiés comme sous-produits. La figure 3.6 montre les profils de concentration du n-butanol et de ses sous-produits. En diminuant l'intensité lumineuse relative, la conversion du n-butanol diminue, ainsi que la concentration des sous-produits. Ces résultats sont en accord avec les conclusions apportées dans la partie de ce mémoire portant sur l'influence de la concentration. En diminuant l'intensité lumineuse, le nombre de photons actifs diminue et limite le processus photocatalytique. Du fait de la complexité des phénomènes mis en jeu, il est très difficile d'étudier l'effet de l'intensité lumineuse sur chacune des réactions. D'une manière plus simple, l'influence de l'intensité lumineuse relative sur l'efficacité de photooxydation peut s'exprimer en termes de moles d'oxygène consommées par la réaction. D'après les équations stœchiométriques d'oxydation du n-butanol et de ses sous-produits, la transformation d'une molécule de n-butanol en butanal nécessite ½ molécule de O_2 et la formation d'une molécule de propanal 2 molécules de O_2. Sur la base de ce bilan, la quantité d'oxygène consommée et l'efficacité relative d'oxydation peuvent être reportées en fonction de I/I_0. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.2

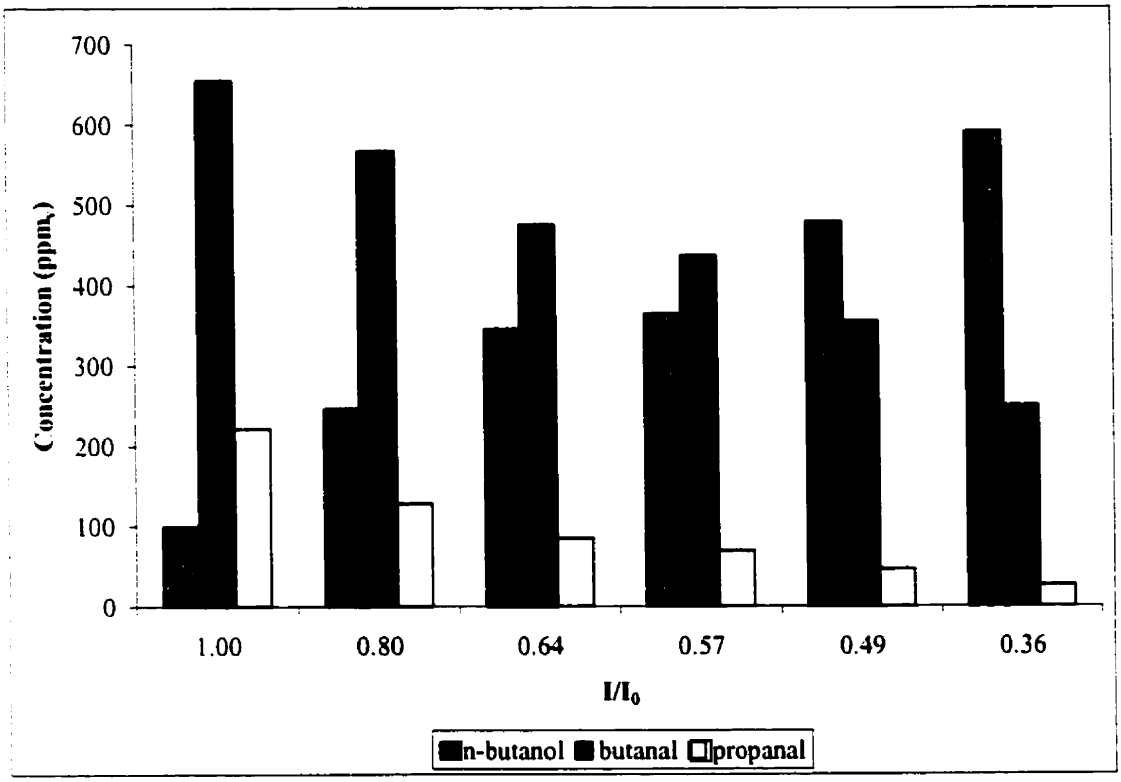


Figure 3.6 : Influence de l'intensité lumineuse relative sur l'oxydation photocatalytique du n-butanol; lampe visible, $C_{entrée}$ = 0.1 %vol, Q= 50 mL/min.

Tableau 3.2 : Effet de l'intensité lumineuse relative sur la photoactivité du TiO_2

I/I_0	Oxygène consommé (ppm_v)	Efficacité relative de l'oxydation
1	770	1
0.80	540	0.7
0.64	410	0.53
0.57	360	0.47
0.49	270	0.35
0.36	180	0.23

L'efficacité relative de l'oxydation diminue plus vite que l'intensité lumineuse. Nous avons tenté de modéliser les profils de concentrations en fonction de l'intensité lumineuse relative mais les résultats obtenus n'ont pas été assez concluants pour être exposés. Une explication possible peut provenir du fait que les écrans conçus à partir de la fibre de verre bloquent plus les rayonnements UV de la lampe que les radiations visibles. Or la mesure de l'intensité lumineuse relative ne permettait pas de distinguer le rayonnement UV du rayonnement visible, il s'agissait d'une mesure globale sur tout le spectre de la lampe.

Chapitre 4

Recherche de nouveaux catalyseurs

4.1 Modification de la surface du dioxyde de titane

4.1.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà évoqué, le but principal de ce projet est d'étudier la faisabilité du traitement par photocatalyse d'un environnement contaminé par des COV en utilisant une source d'illumination classique qui se trouve dans les espaces intérieurs. L'activité photocatalytique globale d'un semi-conducteur utilisé pour un objectif précis est mesurée par plusieurs facteurs incluant la stabilité du semi-conducteur sous illumination, l'efficacité du processus photocatalytique, la sélectivité pour les différents produits et le domaine de réponse en longueur d'onde.

Par exemple, des semi-conducteurs de faible bande interdite comme le CdS ou des oxydes de fer tels que α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3, Fe_3O_4 sont capables d'être excités par la lumière visible mais sont généralement instables et se photodégradent avec le temps. D'un autre coté, le dioxyde de titane est assez stable photocatalytiquement mais son activité est limitée par des longueurs d'onde inférieures à 387 nm.

Les limites d'un semi-conducteur employé comme photocatalyseur d'une réaction spécifique peuvent être surmontées en modifiant sa surface. Les trois avantages d'une modification d'un semi-conducteur photoactif étudiés à ce jour sont :

- Une inhibition de la recombinaison en augmentant la séparation des charges et donc l'efficacité du processus photocatalytique.
- Augmenter le domaine de réponse en longueur d'onde, c'est à dire permettre l'excitation d'un semi-conducteur possédant une bande interdite moins large par la lumière visible.
- Changer la sélectivité ou le rendement d'un produit particulier.

Dans le cadre de cette étude, la formation d'un produit particulier par rapport à un autre ne nous importe pas, l'objectif étant la destruction totale du n-butanol.

Dans les paragraphes suivants, nous allons seulement nous intéresser aux deux premiers points.

4.1.2 Revue de la littérature

Nous allons exposer dans les paragraphes suivants quelques techniques de modification de la surface de photocatalyseurs.

4.1.2.1 Codéposition de métaux

La codéposition de métaux nobles sur le TiO_2 a permis d'améliorer l'efficacité de plusieurs réactions photocatalytiques. Par exemple, du platine peut être déposé sur du

dioxyde de titane en poudre par réduction photocatalytique d'une suspension aqueuse contenant de l'acide chloroplatinique (H_2PtCl_6), du chloroplatinate de sodium (Na_2PtCl_6), de l'acide héxahydroxyplatinique ($H_2Pt(OH)_6$) ou du dinitrodiamine de platine ($Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$) (Herrmann et al. 1986). La photoréduction de Pt/TiO_2 par irradiation avec une lampe à mercure d'une suspension de TiO_2 dans une solution de H_2PtCl_6 a permis d'améliorer l'activité photocatalytique de la réaction de décomposition de l'acide dichloroacétique en solution aqueuse sous illumination UV (Yang et al. 1997). Les agglomérats de platine à la surface du catalyseur peuvent agir comme des centres d'accumulation d'électrons (équation 4-1) et accélérer la formation du radical ion supéroxyde $O_2^{-\bullet}$ (équation 4-2) tout en maintenant la surface du semi-conducteur accessible aux photons et aux composés adsorbables.

$$Pt_n + e^-_{bc} \longrightarrow Pt_n^- \qquad (4\text{-}1)$$

$$Pt_n^- + O_2 \longrightarrow O_2^{-\bullet} + Pt_n \qquad (4\text{-}2)$$

Le trou formé après l'excitation photonique sera alors libre de diffuser jusqu'à la surface du semi-conducteur où l'oxydation des composés organiques adsorbés pourra avoir lieu. L'activité photocatalytique du TiO_2 sous irradiation UV peut être améliorée d'un facteur 5 par la déposition de Pt et d'un facteur de 2 à 3 par la déposition de Pd, Ag et WO_3 (Goswami, 1997).

D'un autre coté, la platinisation du TiO_2 a été nuisible à son activité photocatalytique dans la dégradation d'hydrocarbures en phase liquide tels que le cyclohéxane (Jaffrezic-Renault et al. 1986). En effet, lorsque le taux de recouvrement devient plus important, le

platine déposé fonctionne comme un centre de recombinaison et les avantages de la déposition métallique sont perdus. La réaction (4-3) peut entrer en compétition avec la réaction (4-2).

$$Pt_n^- + h_{bv}^+ \longrightarrow Pt_n \qquad (4\text{-}3)$$

4.1.2.2 Dopages par des métaux de transition

Le dopage par des métaux de transition peut étendre le domaine d'absorption du TiO_2 au domaine du visible et influencer la vitesse de recombinaison des paires e^-/h^-. Par exemple, la photoélectrolyse de l'eau a pu être étendue au domaine du visible en dopant une électrode de TiO_2 par du chrome (Ghosh et Maruska, 1997). Le dopage du TiO_2 par des ions Fe^{3+} a permis d'augmenter le rendement quantique lors de la photoréduction du N_2 en NH_3 et d'inhiber la recombinaison des paires électron/trou alors que ce même dopage ne modifie que faiblement la photodégradation du phénol en phase gazeuse (Palmisano et al. 1988).

Un même dopage peut avoir des effets totalement opposés sur la photoréactivité. Alors que certains auteurs trouvent qu'un dopage peut favoriser une réaction photocatalytique, d'autres observeront une inhibition de la réaction étudiée. Par exemple, dans le but d'étendre la faculté d'absorption du TiO_2 au domaine du visible, Herrmann et al. (1984) proposèrent un dopage du catalyseur par du chrome (III). Même s'ils réussirent à induire une absorption des photons du visible, l'activité photocatalytique sous irradiation UV

s'est trouvée réduite à cause de l'augmentation de la vitesse de recombinaison des paires e^-/h^+. Dans ce cas là, les auteurs ont émis l'hypothèse que les cations se comportaient comme des centres de recombinaison pour les charges photogénérées. D'autres auteurs ont montré que le dopage par ce même cation permettait une augmentation de la photoréduction du N_2 en NH_3 (Palmisano et al. 1988). Avec les mêmes objectifs, Ikeda et al. (1999) préparèrent des catalyseurs par imprégnation de TiO_2 dans une solution de nitrate du métal choisi. Les métaux de transition suivants furent choisis : W, Cr, Cu, Fe, Co. Les résultats montrèrent une diminution de la photoactivité par rapport au catalyseur non dopé, sans élargir le spectre d'absorption au domaine du visible.

La préparation par une méthode d'imprégnation d'oxydes de métaux mixtes tels que TiO_2/SiO_2 a permis d'obtenir une meilleure dégradation de l'acétaldéhyde en phase gazeuse sous UV que dans le cas du TiO_2 non traité (Jong Kim et al. 2000). Litter et Navio (1994) préparèrent des oxydes de métaux mixtes Ti(IV)-Fe(III), mais ceux ci ne montrèrent pas de meilleure activité que le TiO_2 lors de la photodégradation d'acides oligocarboxyliques sous irradiation UV et visible.

4.1.2.3 Semi-conducteurs composites

Une autre approche intéressante permettant une séparation efficace des charges consiste à coupler deux semi-conducteurs possédant deux bandes interdites différentes pour former des semi-conducteurs composites. Par exemple, dans un système colloïdal CdS/TiO_2, une énergie lumineuse trop faible pour exciter directement le TiO_2 pourra être

suffisante pour exciter un électron de la bande de valence du CdS (Eg = 2.5eV) et lui permettre de franchir la bande interdite jusqu'à la bande de conduction (Gopidas et al. 1990). Le trou produit dans la bande de valence du CdS à partir du processus excitateur reste dans la particule de CdS alors que l'électron pourra migrer jusqu'à la bande de conduction du TiO_2. Le transfert d'électrons du CdS au TiO_2 augmente la séparation de charges et donc l'efficacité du processus photocatalytique. Le trou et l'électron ainsi séparés sont libres de subir les transferts électroniques avec les espèces adsorbées.

4.1.2.4 Autres techniques

Des recherches récentes ont montré que l'exposition du TiO_2 P25 à une lumière laser augmentait son activité photocatalytique lors de la décomposition du bleu de méthylène (Lee et al. 1999). Une étude par diffraction X a indiqué que la structure cristalline possédait un rapport anatase/rutile plus faible. L'explication apportée par les auteurs est que l'intense irradiation laser produit localement une forte augmentation de température, théoriquement supérieure à 600°C, suffisante pour permettre la conversion de l'anatase en rutile. Comme nous l'avons vu dans le chapitre concernant le dioxyde titane, un cristal possédant une structure mixte anatase /rutile est plus actif photocatalytiquement que chacune des deux phases prises individuellement. Le traitement laser fournit un moyen possible pour contrôler et ajuster le ratio anatase/rutile sans affecter la surface spécifique du catalyseur.

Des controverses existent pour savoir si le dopage d'oxydes semi-conducteurs peut favoriser ou non la vitesse d'une réaction photocatalytique. Généralement, les échantillons préparés ne sont que pauvrement caractérisés si bien que les facteurs à l'origine des résultats contradictoires sont rarement identifiés. Un même dopage mais selon une technique de préparation des échantillons différente pourra produire un mélange d'atomes du métal sous différents états d'oxydation correspondant chacun à des activités spécifiques.

4.1.3 Préparation des catalyseurs

Plusieurs oxydes de métaux mixtes ont été préparés à partir du TiO_2 P25-Dégussa selon une méthode de coprécipitation mise au point au département de Génie Chimique de l'École Polytechnique de Montréal (Canada) par Mme Jitka Kirchnerova. La procédure de préparation des oxydes de métaux mixtes sous forme de poudre comprend les étapes suivantes :

- Préparation de la suspension initiale ou précurseur :

Les différents sels employés pour les dopages désirés sont le nitrate de fer ($Fe(NO_3)_3$ 9 H_2O, Aldrich, 98%), de cuivre($Cu(NO_3)_2$ 2.5 H_2O, Omega, 98%), de cobalt ($Co(NO_3)_2$ 6 H_2O, Aldrich, 98%), d'argent ($AgNO_3$, Omega, 99.9%), de nickel ($Ni(NO_3)_2$, $6H_2O$, crystal, Aldrich), de chrome ($Cr.(NO_3)_3$, $9H_2O$, Omega, 99%). Les nitrates ont été

choisis pour leur grande solubilité et leur température de décomposition basse, inférieure à 300°C.

Cinq grammes de TiO_2 P25 sont ajoutés à environ 100 mL d'une solution aqueuse contenant 1 g d'urée et une quantité de sel du métal choisi correspondant à la quantité du dopage désiré. La solution est agitée et chauffée à une température proche de l'ébullition jusqu'à ce qu'un précipité apparaisse. Puis l'agitation et le chauffage sont stoppés. La suspension est lavée 2 à 3 fois avec de l'eau distillée afin de retirer une partie des nitrates présents en solution.

- Atomisation de la solution et congélation des gouttelettes (spray-freezing) :

La suspension obtenue est ensuite atomisée à l'aide d'un atomiseur manuel. Le jet de cet atomiseur est dirigé vers un Dewar d'une capacité de 2L rempli d'azote liquide. L'angle du jet est choisi de telle manière que les gouttelettes soient réparties le plus uniformément possible à la surface de l'azote afin d'éviter la formation d'agglomérats. Les gouttelettes congelées sont ensuite récupérées au fond du vase Dewar au moyen d'un système de filtration.

- Cryodessication (freeze-drying) :

Cette étape consiste à sublimer le solvant (eau) qui est à l'état solide tout en conservant la répartition des composants. Pour cela, il est nécessaire que la vitesse à laquelle est éliminé le solvant par sublimation soit plus rapide que la vitesse à laquelle la masse congelée absorbe la chaleur ambiante. L'étape de freeze-drying est réalisée dans un lyophylisateur Labconco Lyph.Lock 4.5 muni d'un piège réfrigéré à environ –80°C et d'une pompe à vide Leybold D8 assurant une pression résiduelle de 0.5 à 1 Pa. Le piège

réfrigéré permet de condenser et de capter les vapeurs du solvant. Le temps de séchage pour chaque échantillon est d'environ 48 heures.

- Décomposition des nitrates :

Cette méthode consiste à décomposer les particules de nitrates résultant de l'étape précédente. La température de décomposition est de 400°C et ce, pendant une durée de 4 heures.

- Traitement thermique :

Une faible température de traitement (255°C) a été choisie pour ne pas affecter la surface spécifique du TiO_2.

Les catalyseurs suivants ont été préparés : TiO_2_1%Fe_2O_3, TiO_2_0.2%CuO, TiO_2_0.5%CuO, TiO_2_2%CuO, TiO_2_1%Co, TiO_2_0.2%Ag_2O, TiO_2_0.5%Ag_2O, TiO_2_2%Ag_2O, TiO_2_2%NiO, TiO_2_1%Cr_2O_3. Dans la nomenclature que nous avons adoptée pour les catalyseurs, le pourcentage indique la fraction atomique du métal dans le dopage.

4.1.4 Surfaces spécifiques des échantillons préparés

L'activité photocatalytique, comme l'activité catalytique, est reliée à la surface spécifique des catalyseurs. Les surfaces spécifiques SSA des différents catalyseurs préparés ont été obtenues par la méthode B.E.T (voir l'annexe X pour le principe de la méthode et le fonctionnement de l'appareil). Elles sont présentées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Surface spécifique des différents catalyseurs préparés

Catalyseur	SSA (m^2/g)
TiO_2	47
TiO_2_traité	51
TiO_2_1%Fe_2O_3	49
TiO_2_0.2%CuO	51
TiO_2_0.5%CuO	51
TiO_2_2%CuO	49
TiO_2_1%Co	50
TiO_2_0.2%Ag_2O	49
TiO_2_0.5%Ag_2O	50
TiO_2_2%Ag_2O	50
TiO_2_2%NiO	52
TiO_2_1%Cr_2O_3	53

Le TiO_2 présente une surface spécifique de 47 m^2/g, ce qui correspond aux données fournies par le fabricant qui indique une surface spécifique comprise entre 35 et 65 m^2/g. Les différents catalyseurs préparés présentent tous une surface spécifique aux alentours de 50 m^2/g, comparable à la valeur obtenue pour le TiO_2 P25.

La surface spécifique du TiO_2 traité, qui a subi les mêmes étapes de préparation que les autres catalyseurs mais sans coprécipitation d'un oxyde de métal, montre que la calcination n'a pas d'effet significatif sur la surface spécifique.

4.1.5 Expériences et résultats

Les expériences ont été réalisées pour une concentration en entrée en n-butanol de 0.1% et un débit gazeux total de 50 mL/min. Chaque catalyseur a été testé sous irradiation UV et avec la lampe visible. La technique de déposition du catalyseur est identique à celle décrite pour le dioxyde de titane.

Les résultats sont présentés dans les tableaux 4.2 et 4.3.

Tableau 4.2 : Influence du dopage du TiO_2 sur la photodegradation du n-butanol sous illumination UV et visible

Catalyseur	SSA (m^2/g)	Conversion (%)	
		Illumination UV	Illumination visible
TiO_2	47	98	86
TiO_2 traité	51	98	68
TiO_2_1%Fe_2O_3	49	43	32
TiO_2_0.2%CuO	51	98	64
TiO_2_0.5%CuO	51	98	46
TiO_2_2%CuO	49	92	25
TiO_2_2%CoO	50	29	11
TiO_2_0.2%Ag_2O	49	98	83
TiO_2_0.5%Ag_2O	50	98	62
TiO_2_2%Ag_2O	50	97	41
TiO_2_2%NiO	52	57	19
TiO_2_1%Cr_2O_3	53	18	21

Tableau 4.3 : Influence du dopage du TiO2 sur les sous-produits de la réaction sous illumination UV ou visible

	Sous-produits identifiés							
	Illumination UV				Illumination visible			
Catalyseur	butanal	propanal	éthanal	CO_2	butanal	propanal	éthanal	CO_2
TiO_2				√	√	√		
TiO_2 traité				√	√	√		
TiO_2_1%Fe_2O_3	√	√	√		√	√		
TiO_2_0.2%CuO				√	√	√		
TiO_2_0.5%CuO				√	√	√		
TiO_2_2%CuO	√	√	√		√	√		
TiO_2_2%CoO	√	√			√			
TiO_2_0.2%Ag_2O				√	√	√		
TiO_2_0.5%Ag_2O				√	√	√		
TiO_2_2%Ag_2O	√	√	√	√	√			
TiO_2_2%NiO	√	√			√			
TiO_2_1%Cr_2O_3	√	√			√	√		

Aucun des différents dopages n'a montré de résultats meilleurs que le dioxyde de titane non dopé. Même si un dopage au cuivre ou à l'argent montre des résultats intéressants sous irradiation ultraviolette, la conversion du n-butanol a diminué fortement en utilisant la source visible. Néanmoins, des différences significatives ont pu être observées selon

le métal choisi. Les résultats les plus mauvais ont été trouvés avec le cobalt et le chrome alors que le dopage avec l'argent a montré des résultats intéressants que nous détaillerons par la suite.

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que le dopage et la technique de préparation n'influençaient pas la surface spécifique des catalyseurs, si bien que la baisse d'activité ne peut pas être attribuée au changement de surface spécifique. Dans le but de voir les effets de la méthode de préparation seule en excluant tout effet lié au métal choisi pour le dopage, nous avons soumis le TiO_2 P25 à toutes les étapes de préparation déjà décrites mais sans inclure le moindre dopage. Cet échantillon est défini comme "TiO_2_traité". Aucune différence d'activité n'a pu être détectée entre ce dernier et l'échantillon non traité sous lumière UV alors que la conversion a diminué de 86% à 68% sous illumination visible. Comme une caractérisation plus poussée des catalyseurs excédait le cadre de ce projet, nous pouvons seulement faire l'hypothèse que la calcination a modifié la structure du catalyseur, peut être en changeant le ratio anatase/rutile. La comparaison du dioxyde de titane traité avec les échantillons dopés permet de mettre en évidence l'effet intrinsèque du dopage en s'affranchissant des effets dus à la méthode de préparation des catalyseurs. Les dopages avec le Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II) et le Cr(III) n'ont pas permis d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO_2, ni sous illumination UV, ni sous illumination ambiante.

Une variation de la quantité de cuivre nous a permis de mettre en évidence le fait que l'activité photocatalytique était grandement affectée par une augmentation du taux de dopage. Cependant la diminution du taux de dopage n'a pas permis de compenser les

effets liés à la méthode de préparation puisque aucun échantillon n'a montré une meilleure conversion du n-butanol que dans le cas de l'échantillon traité.

Néanmoins, des résultats intéressants ont été obtenus pour un dopage avec l'argent. Un dopage à 0.2 % en atomes d'argent a permis d'obtenir une conversion de 83% sous lumière visible, ce qui est supérieur à la valeur obtenue pour le catalyseur "traité" et légèrement inférieur au résultat obtenu avec le TiO_2 non traité. On peut conclure qu'un tel dopage permet non seulement de compenser l'altération de l'activité du catalyseur due à la méthode de préparation mais provoque aussi une réelle augmentation de l'activité photocatalytique. Une tentative d'explication peut être avancée selon les hypothèses suivantes.

La recombinaison des paires électron/trou est en compétition directe avec la séparation des charges et provoque une inhibition de la réaction photocatalytique :

$$e^-_{bc} + h^+_{bv} \longrightarrow TiO_2 + \text{Energie et/où } h\nu' \ (h\nu' < h\nu) \qquad (4\text{-}4)$$

En présence d'ions métalliques ou d'oxydes en surface du catalyseur, le phénomène de recombinaison peut s'écrire selon un processus en deux étapes (Sadeghi et al. 1996) :

$$M^{n+} + e^-_{bc} \longrightarrow M^{n+}e^- \qquad (4\text{-}5)$$

$$M^{n+}e^- + h^+_{bv} \rightarrow M^{n+} \qquad (4\text{-}6)$$

Pour de faibles niveaux de dopages, la réaction (4-5) peut favoriser la formation d'une espèce radicalaire à partir du n-butanol (équation (2-3)) en séparant spatialement les photoélectrons des phototrous dans des pièges formés par les ions M^{n+}.

$$CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_2\text{-}OH + h^+_{bv} \rightarrow H^+ + CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}\dot{C}H\text{-}OH \qquad (4\text{-}7)$$

La production de radicaux ions $O_2^{-\bullet}$ sera aussi favorisée :

$$M^{n+}e^- + O_2 \rightarrow O_2^{-\bullet} + M^{n+} \qquad (4\text{-}8)$$

Quand la concentration en dopant deviendra trop importante, les réactions (4-5) et (4-6) seront favorisées devant les réactions (4-7) et (4-8) et l'efficacité du photocatalyseur diminuera. Il existe donc un taux de dopage optimum qui favorise la réaction photocatalytique. Un tel phénomène peut être schématisé suivant la figure 4.1.

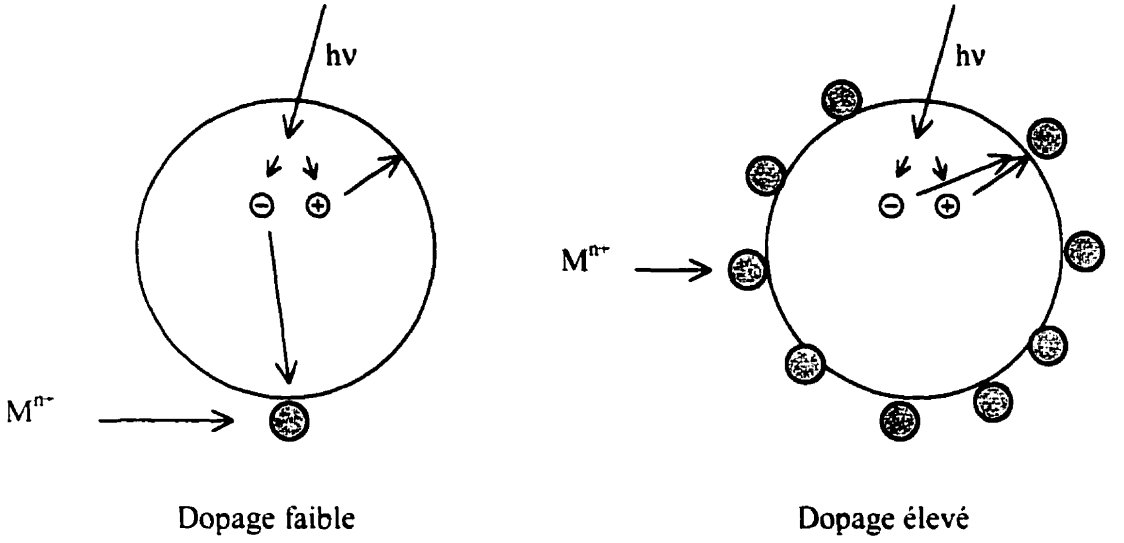


Figure 4.1 : Influence du niveau de dopage sur la recombinaison des paires e^-/h^+.

4.2 Étude de catalyseurs de type pérovskites

4.2.1 Revue de la littérature

Les oxydes mixtes de type pérovskite sont structurellement semblables au $CaTiO_3$, minéral ayant donné son nom à ce type de composés. Ces matériaux ont d'abord été utilisés pour leurs propriétés physiques telle que la ferro-, piezo-, et pyroélectricité, leur magnétisme et leurs effets électrooptiques. Les premiers travaux portant sur l'utilisation de pérovskites comme catalyseurs ont été réalisés en 1952 par Parravano qui a observé que la vitesse d'oxydation catalytique du monoxyde de carbone était affectée par les

transitions ferroélectriques des catalyseurs utilisés ($NaNbO_3$, $KnbO_3$, et $LaFeO_3$). Un phénomène similaire a été observé par le même auteur avec $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$. L'activité catalytique a ainsi pu être reliée de manière étroite aux propriétés électroniques. Il a fallu attendre 1970 et les travaux de Meadowcroft (1970) suggérant l'utilisation d'un pérovskite à base de cobalt en remplacement des métaux nobles dans l'électrolyse pour que l'utilisation de pérovskites connaisse un regain d'intérêt dans le domaine de la catalyse. En 1971, il a été suggéré que les pérovskites puissent être utilisées comme catalyseur dans l'oxydation des gaz d'échappement des automobiles (Libby, 1971). À partir de ce moment, l'intérêt pour les pérovskites n'a cessé de croître.

De nos jours, on tente de les utiliser comme catalyseur dans les domaines suivants :

- Oxydation d'hydrocarbures et de produits oxygénés.
- Oxydation du monoxyde de carbone.
- Électrolyse.
- Réduction du monoxyde d'azote.
- Contrôle de la pollution.
- Hydrogénation du monoxyde et du dioxyde de carbone.

Les oxydes de type pérovskite ont également trouvé des applications en photocatalyse. La photolyse de l'eau sur des électrodes de $BaTiO_3$ (Kennedy et Frese, 1976), sur $SrTiO_3$ (Eg = 3.2 eV) sous la forme de poudres (Avudaithai et Kutty, 1987) et sur $SrTiO_3$ recouvert de NiO (Domen et al. 1986), l'oxydation du monoxyde de carbone sur $LaCoO_3$ et $MTiO_3$ (M = Sr, Ba) ont ainsi été étudiées (van Damme et Hall, 1981). Dans

ce dernier cas, $SrTiO_3$ et $BaTiO_3$ ont montré une forte activité photocatalytique alors que $LaCoO_3$ n'a montré aucune activité photocatalytique.

Dans l'ensemble, le nombre d'études impliquant les pérovskites comme photocatalyseur reste minoritaire comparativement à l'abondante littérature concernant l'utilisation du dioxyde de titane.

4.2.2 Structure des oxydes de type pérovskite

Suivant leur composition, les pérovskites peuvent être classés en deux groupes : les pérovskites de type ABO_3 (A représente le cation le plus large), et les pérovskites de type substitué $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_3$. Les sites A et A', généralement inactifs catalytiquement, sont occupés par des alcalino-terreux ou des lanthanides et les sites B et B' par des métaux de transition ou des métaux nobles. La structure pérovskite idéale est cubique, l'atome A est entouré par 12 ions O^{2-}, B par 6 O^{2-} et chaque ion O^{2-} est voisin de 4 ions A et 2 ions B (figure 4.2). Dans le cas de pérovskites substitués, l'activité du catalyseur dépend fortement des valeurs x et y. La substitution de cations dans les sites A et/ou B du perovskite original ABO_3 créera des défauts dans le réseau cristallin, si bien que les propriétés physiques du catalyseur seront modifiées, affectant ainsi ses propriétés catalytiques.

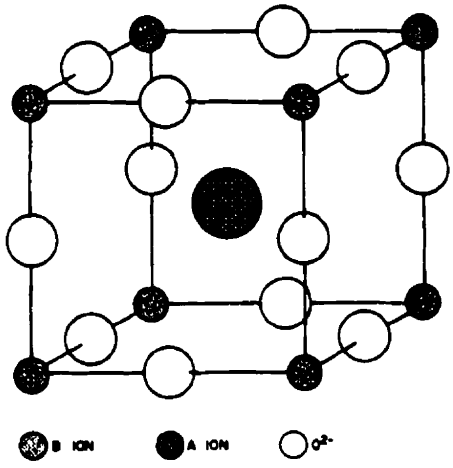


Figure 4.2 : Structure cristalline de la pérovskite

4.2.3 Préparation

Les catalyseurs de type pérovskite étudiés dans ce projet ont été préparés par Mme Jitka Kirchnerova selon la méthode de cryodessication évoquée précédemment. Seule la préparation des solutions de précurseurs et la calcination sont différentes.

Trois catalyseurs de type pérovskite ont été étudiés : $SrTi_{0.85}Fe_{0.15}O_3$-1080, $SrTi_{0.89}Fe_{0.1}Pd_{0.01}O_3$-955 et $SrTi_{0.90}Fe_{0.1}O_3$-650. Des catalyseurs de type $SrTiO_3$ ont déjà été étudiés en photocatalyse (Avudaithai et Kutty, 1987). Le nombre suivant le nom du catalyseur correspond à sa température de calcination, d'une durée de 16 à 20 heures.

La solution initiale du premier catalyseur a été préparée en ajoutant du TiO_2 (anatase, SSA = 10 m^2/g) à une suspension de carbonate de strontium ($SrCO_3$) dans la solution de

nitrate de fer ($Fe(NO_3)_3$, $9H_2O$) dans les proportions stœchiométriques désirées. La suspension obtenue a ensuite subi les opérations de congélation et de cryodessication décrites précédemment. La solution du deuxième catalyseur a été préparée en ajoutant à la solution du nitrate de palladium ($PdNO_3$) et de l'acide nitrique. La méthode B.E.T a montré qu'ils avaient respectivement une surface spécifique de 2.1 et 2.8 m^2/g. La solution du troisième échantillon a été préparée par hydrolyse de propoxyde de titane ($Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$) en présence d'éthanol et d'hydroxyde de strontium ($Sr(OH)_2$). Le catalyseur obtenu présente une surface spécifique de 29 m^2/g.

Les solutions de précurseurs ont ensuite subi les opérations de spray-freezing/freeze-drying déjà décrites et de calcination. C'est au cours de cette dernière opération que la transformation des oxydes en oxydes de type pérovskite a lieu. Les conditions de calcination (température et durée) ont une influence sur la surface spécifique du catalyseur, donc sur son activité. Une température trop faible entraînera une formation incomplète de la structure perovskite alors qu'une température trop élevée défavorisera l'obtention d'une surface spécifique importante.

4.2.4 Expériences et résultats

Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour les échantillons de TiO_2 dopé, avec $C_{entrée}$ 0.1% et Q_{total} = 50 mL/min. Les résultats sont présentés dans les tableaux 4.4 et 4.5.

Tableau 4.4 : Photoactivité d'oxydes de type perovskite sur la dégradation du n-butanol sous illumination UV ou visible

Catalyseur	SSA (m^2/g)	Conversion (%)	
		Illumination UV	Illumination visible
TiO_2	47	98	86
$SrTi_{0.85}Fe^{III}_{0.15}O_3$-1080	2.1	13	16
$SrTi_{0.89}Fe^{III}_{0.10}Pd_{0.01}O_3$-955	2.8	16	14
$SrTi_{0.90}Fe^{III}_{0.10}O_3$-650	29	20	11

Tableau 4.5 : Influence du dopage du TiO2 sur les sous-produits de la réaction sous illumination UV ou visible

Catalyseur	Sous-produits identifiés							
	Illumination UV				Illumination visible			
	butanal	propanal	éthanal	CO_2	butanal	propanal	éthanal	CO_2
TiO_2				√	√	√		
$SrTi_{0.85}Fe^{III}_{0.15}O_3$-1080	√				√			
$SrTi_{0.89}Fe^{III}_{0.10}Pd_{0.01}O_3$-955	√				√			
$SrTi_{0.90}Fe^{III}_{0.10}O_3$-650	√				√			

Ces trois oxydes de type perovskite ont montré chacun une activité photocatalytique très faible, sans comparaison avec le dioxyde de titane commercial. Les conversions du n-butanol restent faibles, même sous illumination UV, et dans le meilleur des cas, l'oxydation s'arrête au butanal.

Conclusions

Ce projet de maîtrise avait pour but d'étudier l'oxydation photocatalytique des COV, et en particulier du n-butanol, sous irradiation UV et visible.

Cette étude s'est déroulée en deux parties.

Dans une première partie, nous avons étudié l'activité photocatalytique du dioxyde de titane Degussa P25. Avec les conditions expérimentales que nous avons choisies, un taux de destruction du n-butanol de 98% a pu être obtenu sous illumination ultraviolette. Sous lumière visible, le butanal, le propanal et l'éthanal ont été détectés comme sous-produits, ainsi que des traces de CO_2. L'influence de la concentration en entrée, le débit total et l'intensité lumineuse relative ont été étudiés. Cela nous a permis tout d'abord de déterminer les conditions expérimentales sous lesquelles une destruction totale du n-butanol ainsi que de ses sous–produits était possible puis de proposer un modèle cinétique basé sur un mode de dégradation en série.

La deuxième partie de ce projet a porté plus spécifiquement sur la mise au point de catalyseurs susceptibles d'augmenter l'activité photocatalytique du TiO_2. On a constaté qu'aucun catalyseur n'atteignait les performances du Degussa P25, même si des différences significatives ont pu être mises en évidence selon le dopage choisi.

Comme l'oxydation photocatalytique présente des vitesses de réaction faibles comparativement à l'oxydation thermique par exemple, son application dans la

purification de l'air intérieur demandera certaines conditions spéciales. Par exemple, il sera difficile de traiter efficacement un environnement intérieur pollué de manière continuelle à cause de la saturation progressive du catalyseur et de la faible proportion de radiations UV fournie par les sources lumineuses utilisées dans l'éclairage des espaces intérieurs. Cependant, il pourrait être envisageable de traiter un espace pollué de manière épisodique. Après un pic d'émission de COV et/ou d'odeurs, comme celui qui se produit par exemple après l'utilisation d'équipements de bureau (photocopieur, imprimante), de produits d'entretien ou dans des lieux comme les toilettes, les produits organiques émis pourraient s'adsorber sur le catalyseur et s'oxyder progressivement. L'auto-régénération du catalyseur aurait lieu entre deux périodes d'émissions de COV.

A partir de maintenant, l'étude devra porter sur l'utilisation systématique de sources lumineuses visibles afin d'établir la faisabilité de cette technique. Il sera nécessaire, dans les futurs travaux, d'étudier la photodégradabilité d'autres COV tels que les aromatiques (benzène, toluène), les chloroalcènes (PCE, TCE), les sulfures (méthylmercaptam), ainsi que des non organiques comme NH_3, H_2S.

Des progrès devront aussi être faits dans l'intégration de photocatalyseur dans des objets d'usage courant et/ou de construction comme les peintures, le verre, le mobilier de bureaux, le papier, etc.

Recommandations

Réaction en chaîne

Des investigations plus poussées devront être menées afin de confirmer l'hypothèse selon laquelle la destruction du n-butanol suit un mécanisme en chaîne. En effet, il devra être confirmé que le n-butanol subit tout d'abord une oxydation en butanal qui, à son tour, subira une réaction de décarboxylation pour former du propanal, ce dernier réagissant aussi avec l'oxygène pour former de l'éthanal. L'analyse par GC-FID n'a pas permis de mettre en évidence la formation de méthanal (formaldéhyde), si bien que des analyses par GC-MS seront nécessaires pour connaître le devenir de l'éthanal.

Pour cela, l'oxydation photocatalytique de chacun des sous-produits devra être étudiée individuellement en présence de TiO_2 et sous illumination visible. Ainsi, l'origine de l'intermédiaire inconnu P_4 pourra être déterminée. L'étude cinétique de la photodégradation respective du butanal, du propanal et de l'éthanal permettra d'améliorer le modèle cinétique proposé.

L'oxydation photocatalytique de mélanges gazeux air/n-butanol/butanal, air/butanal/propanal, air/propanal/éthanal permettra de comparer les capacités d'adsorption de chacun de ces composés sur le TiO_2.

Illumination

La vitesse d'une réaction photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux Φ. Durant ce projet, l'influence de l'intensité lumineuse n'a été étudiée que d'une manière

qualitative. Dans les travaux futurs, des mesures par actinométrie permettront de connaître l'influence de l'intensité lumineuse d'une manière quantitative en accédant à l'efficacité quantique de la réaction, définie comme le rapport de la vitesse de la réaction sur le flux photonique, ainsi qu'à la dépendance de la vitesse de réaction par rapport à Φ. La puissance lumineuse devra être optimisée afin que la vitesse de la réaction soit proportionnelle au flux lumineux.

Différentes sources lumineuses que l'on trouve dans différents espaces intérieurs (bureaux, cuisines, hôpitaux, tunnels et couloirs souterrains, cabine d'avion) pourraient être testées afin d'étudier la faisabilité d'une décontamination et d'une désodorisation in-situ de tels milieux.

Catalyseurs

Un des objectifs de ce projet tait de mettre au point des catalyseurs permettant d'obtenir une minéralisation totale du n-butanol en utilisant une source lumineuse émettant dans le domaine du visible. Cet objectif n'a pas été atteint car aucun des catalyseurs mis au point n'a montré de meilleure activité photocatalytique que le TiO_2 sous lumière visible. Des travaux futurs pourraient porter sur l'étude des caractéristiques physico-chimiques des échantillons préparés afin d'identifier les raisons d'une diminution des propriétés photocatalytiques. Des mesures par diffraction aux rayons X permettront de voir si la méthode de préparation influence ou non le rapport anatase/rutile. Une analyse de la surface des échantillons par microscopie électronique à transmission (TEM) fournira des renseignements sur la répartition des oxydes métalliques à la surface du TiO_2.

Si les causes de l'inhibition de l'activité photocatalytique sont connues, une nouvelle méthode de préparation pourra être envisagée.

Autres composés

Nous avons vu que le processus de photocatalyse nécessite une adsorption du réactif. Le n-butanol possède une forte capacité d'adsorption sur le dioxyde de titane, ce qui pourrait faciliter sa photodégradation. Il serait donc très intéressant d'étudier l'oxydation photocatalytique sous illumination visible de composés organiques volatils possédant une plus faible capacité d'adsorption. On pourrait choisir l'acétone et le toluène qui ont respectivement une moyenne et faible capacité d'adsorption comparativement au n-butanol. De plus, ces deux composés ont déjà été étudiés en photocatalyse sous irradiation UV.

Bibliographie

- ALBERICI, R.M.; JARDIM, W.F., (1997) "Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide", Appl. Catal. B., 14 : 5-68.
- ASHRAE Handbook : Heating, Ventilating, and Air-Conditioning Applications, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers: Atlanta, GA, (1999) : Chapter 44.
- AVUDAITHAI, M.; KUTTY, T.R.N. (1987) "Ultrafine powders of $SrTiO_3$ from the hydrothermal preparation and their catalytic activity in the photolysis of water", Mat. Res. Bull., 22 : 641-650.
- BENOIT-MARQUIÉ, F.; WILKENHÖER, U.; SIMON, V.; BRAUN, A.M.; OLIVEROS, E.; MAURETTE, M.T., (2000) "VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO_2 photocatalyst. Part 1: 1-butanol and 1-butylamine", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 132 : 225-232.
- BICKLEY, R.I.; MUNUERA, G.; STONE, F.S., (1973) "Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces. II. Photocatalytic oxidation of isopropanol" J. Catal., 31 : 398-407.
- BLAKE, N.R.; GRIFFIN, G.L., (1988) "Selectivity control during the photoassisted oxidation of 1-butanol on titanium dioxide", J. Phys. Chem., 92 : 5697-5701.
- CARUANA, C.M., (1995) "Photocatalysts aim to make light work of pollution cleanup", Chem. Eng. Prog., 91 : 10-20.
- CHILDS, L.P.; OLLIS, D.F., (1980) "Is photocatalysis catalysis", J. Catal., 66 : 383-390.

- CHOI, W.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M.R., (1994) "The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics", J. Phys. Chem., 98 : 13669-13679.
- COHEN, Y., (1996) "Volatile Organic Compounds in the environment : A multimedia perspective", Volatile Organic Compounds in the Environment, ASTM STP 1261, W.Wang, J. Schnoor, and J. Doi, Eds., American society of Testing and materials : 7-32.
- COROLLER, C., (2000) "La pollution se loge aussi à l'intérieur", Libération, 22 juillet 2000.
- DAROUX, M.; KLVANA, D.; DURAN, M.; BIDEAU, M., (1985) "Photocatalytic oxidation of ethane over TiO_2", Can. J. Chem. Eng., 63 : 668-673.
- DISDIER, J.; HERRMANN, J.M.; PICHAT, P., (1983) "Platinium/Titanium dioxide catalysts. A photoconductivity study of electron transfer from the ultraviolet-illuminated support to the metal and the influence of hydrogen", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 79 : 651-660.
- DOMEN, K.; KUDO, A.; ONISHI, T., (1986) "Mechanism of photocatalytic decomposition of water into H_2 and O_2 over $NiO\text{-}SrTiO_3$", J. Catal., 102 : 92-98.
- DUESO, N., (1994) "Volatile Organic Compounds Treatment Techniques", Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries, Elsevier Sciences B.V : 263-276.
- DUYCKAERTS J.M.; HIGUET I.; VIGNERON S., (1997) "Récupération de COV par technique membranaire", In Proceedings of the 4th International Conference on

Characterisation and Control of Emission and Control of Emissions of Odors and VOCs, Montreal, Quebec, October 20-22.

- ETKIN, D.S. (1996) "Volatil Organic Compounds in Indoor Environments", IEQ strategies, Cutter Information Corp. : 166-168
- EMANUEL, N.; KORRE, D,. (1974) Cinétique chimique, Editions Mir, Moscou.
- FAHMI, A.; MINOT, C., (1993) "Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals", Phys. Rev.B, 47 : 11717-11724.
- FOGLER, H.S., (1992) Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, USA.
- FORMENTI, M.; JUILLET, F.; MERIAUDEAU, P.; TEICHNER, S.J., (1971) "Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins", Chem. Tech., 1 : 680-686.
- FORMENTI, M.; JUILLET, F.; TEICHNER, S.J., (1976) "Mécanisme de l'oxydation photocatalytique des alcanes au contact du bioxyde de titane. I. Etude cinétique", Bulletin de la Société chimique de France., 7-8 : 1031-1036.
- FORMENTI, M.; JUILLET, F.; TEICHNER, S.J., (1976) "Mécanisme de l'oxydation photocatalytique de l'isobutane au contact du bioxyde de titane (TiO_2). II. Mécanisme réactionnel", Bulletin de la Société chimique de France., 9-10 : 1315-1320 .
- FOX, M.A.; DULAY, M.T., (1993) "Heterogeneous Photocatalysis", Chem. Rev., 93 : 341-357.
- FREMEAUX, B., (1989) Eléments de cinétique et de catalyse, Lavoisier, Paris.

- GERISCHER, H.; HELLER, A., (1991) "The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles", J. Phys. Chem., 95 : 5261-5267.
- GHOSH, A.K.; MARUSKA, H.P., (1997) "Photoelectrolysis of water in sunlight with sensitized semiconductor electrodes", J. Electrochem. Soc., 124 : 1516-1522.
- GOPIDAS, K.R.; BOHORQUEZ, M.; KAMAT, P.V., (1990) "Photophysical and photochemical aspects of coupled semiconductors. Charge-transfer processes in colloidal CdS-TiO_2 and CdS-AgI systems", J. Phys. Chem., 94 : 6435-6440.
- GOSWAMI, D.Y.; BLAKE, D.M., (1996) "Cleaning up with sunshine", Mech. Eng., 118 : 56-59.
- GOSWAMI, D.Y.; TRIVEDI, D.M.; BLOCK, S.S., (1997) "Photocatalytic disinfection of indoor air", J. Sol. Energy. Eng., 119 : 92-96.
- GOSWAMI, D.Y., (1997) "A review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes", J. Sol. Energy. Eng., 119 : 101-107.
- GÜRTLER, K.R.; KLEINERMANNS, K., (1994) "Photooxidation of exhaust pollutants", Chemosphere, 28 : 1289-1298.
- HENLEY, E.J., SEADER, J.D., (1981) Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering, John Wiley and Sons, New York
- HENSCHEL, D.B., (1998) "Cost analysis of activated carbon versus photocatalytic oxidation for removing organic compounds from indoor air", J. Air & Waste Manage. Assoc., 48 : 985-994.

- HERRMANN, J.M., (1999) "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", Catal. Today., 53 :115-129.
- HERRMANN, J.M.; DISDIER, J.; PICHAT, P., (1986) "Photoassisted platinum deposition on TiO_2 powder using various platinum complexes", J. Phys. Chem., 90: 6028-6034.
- HERRMANN, J.M.; DISDIER, J.; PICHAT, P., (1984) "Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination", Chem. Phys. Lett., 108 : 618-622.
- HOANG-VAN, C.; PICHAT, P.; COURBON, H.; DISDIER, J.; GUILLARD, C., (1994) "Epuration d'air par photocatalyse en présence de TiO_2: 2-furfural, butanedione, et pyridine" In Proceedings of the 4th International Conference on Characterisation and Control of Emission and Control of Emissions of Odors and VOCs, Montreal, Quebec, October 20-22.
- HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W., (1995) "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", Chem. Rev., 95 : 69-96.
- HOSSAIN, MD. M.; RAUPP, G.B.; HAY, S.O.; OBEE, T.N., (1999) "Three dimensional developing flow model for photocatalytic monolith reactors", AIChE Journal., 45, 1309-1321.

- IBUSUKI, T.; TAKEUCHI, K., (1986) "Toluene oxidation on U.V. irradiated titanium dioxide with and without O_2, NO_2, or H_2O at ambient temperature", *Atmospheric Environment.*, 20 : 1711-1715.
- IKEDA, S.; SUGIYAMA, N.; PAL, B.; OHTANI, B.; MARCI, G.; PALMISANO, L., (1999) "Photocatalytic activity of transition-metal doped titanium(IV) oxide powders", In 10th CRC International Symposium on Fabrication of Nano-Ordered Materials and Catalytic Functions, Sapporo (Japan) , December: 4-7.
- JACOBY, W.A.; BLAKE, D.M.; FENNEL, J.A.; BOULTER, J.E.; VARGO, L.M., (1996) "Heterogeneous photocatalysis for control of volatile organic compounds in indoor air", J. Air & Waste Manage. Assoc., 46 : 891-898.
- JAFFREZIC-RENAULT, N.; PICHAT, P.; FOISSY, A.;MERCIER, R., (1986) "Effect of deposited Pt particles on the surface charge of TiO_2 aqueous suspension by potentiometry, electrophoresis, and labeled ion adsorption", J. Phys. Chem, 90, 2733-2738
- KENNEDY, J.H.; FRESE K.W.JR., (1976) "Photo-oxidation of water at barium titanate electrodes", J. Electrochem. Soc., 123 :1683-1686.
- KIM, H.J.; SONG, K.Y.; SHUL, Y.G.; (2000) "Photocatalytic properties of TiO_2/SiO_2 prepared by impregnation method", In 12th ICC - International Congress on Catalysis, Granada (Espagne), July 9-14.
- KIRCHNEROVA, J.; KLVANA, D.; (1999) "Synthesis and characterization of perovskite catalysts", Solid State Ionics., 123 : 307-317.

- KUDO, A.; TANAKA, A.; DOMEN, K.; ONISHI, T., (1988) "Effect of the calcination temperature of $SrTiO_3$ powder on photocatalytic activities", J. Catal., 111 : 296-301.
- KUTTY, T.R.N.; AVUDAITHAI, M., (1993) "Photocatalysis on fine Powders of Perovskites Oxides", Properties and Applications of Perovskites-Type Oxides, Marcel Dekker : 307-323.
- LEE, S-K.; ROBERTSON, P.K.J.; MILLS, A.; MCSTAY, D., 1999 "Modification and enhanced photocatalytic activity of TiO_2 following exposure to non-linear irradiation sources", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 122 : 69-71.
- LIBBY, W.F., (1971) "Promising catalyst for auto exhaust", Science, 171, 499-500.
- LINSEBIGLER, A.M.; GUANGQUAN, L.; YATES, JR J.T., 1995 "Photocatalysis on TiO_2 surfaces : principles, mechanisms, and selected results", Chem. Rev., 95 : 735-758.
- LITTER, M.A.; NAVIO, J.A., (1994) "Comparison of the photocatalytic efficiency of TiO_2, iron oxides and mixed Ti (IV)-Fe(III) oxides: photodegradation of oligocarboxylic acids", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 84 : 183-193.
- LIU, C.; CHENG, S.; ZHANG, J.; CAO, C.; JIANG, W., (1997) "The gas-photocatalytic degradation of trichloroethylene without water"; Chemosphere, 25 : 2881-2889.
- LIU, Y.C.; GRIFFIN, G.L.; CHAN, S.S.; WACHS, I.E., (1985) "Photo-oxidation of methanol using MoO_3/TiO_2: catalyst structure and reaction selectivity", J. Catal., 94 : 108-119.

- LORD E.; VIGNERON S.; HERMIA J., "Abattement de COV par l'ozone à faibles températures et en présence de catalyseurs",In Proceedings of the 4th International Conference on Characterisation and Control of Emission and Control of Emissions of Odors and VOCs, Montreal, Quebec, October 20-22
- LUO, Y.; OLLIS, D.F., (1996) "Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixture in air : kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity", J. Catal., 163 : 1-11.
- LUO, Z.; GAO, Q-H., (1992) "Decrease in the photoactivity of TiO_2 pigment on doping with transition metals", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 63 : 367-375.
- MATSUBARA, H.; TAKADA, M.; KOYAMA, S.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A., (1995) "Photoactive TiO_2 containing paper: Preparation and its photocatalytic activity under weak UV light illumination", Chem. Lett., 9 : 767-768.
- MEADOWCROFT, D.B., (1970) "Low cost oxygen electrode material", Nature, 226, 847-
- MENGYUE, Z.; SHIFU, C.; YAOWU, T., (1995) "Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticids using thin films of TiO_2", J. Chem. Technol. Biotechnol., 64, 339-344.
- MICIC, O.I.; ZHANG, Y.; CROMACK, K.R.; TRIFUNAC, A.D.; THURNAUER, M.C., (1993) "Photoinduced hole transfer from TiO_2 to methanol molecules in aqueous solution studied by electron paramagnetic resonance", J. Phys. Chem., 97 : 13284-13288.

- NIMLOS, M.R.; WOLFRUM, E.J.; BREWER, M.L; FENNEL, J.A.; BINTNER, G., (1996) "Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxydation of ethanol : pathways and kinetic modeling", Environ. Sci Technol., 30 : 3102-3110.
- OBEE, T., (1996) "Photooxydation of sub-parts-per-million toluene and formaldehyde levels on titania using a glass plate reactor"; Environ. Sci Technol., 30 : 3578-3584.
- OBEE, T.; BROWN, T.R. (1995) "TiO_2 photocatalysis for indoor air application : effects of humidity and trace contaminants on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene", Environ. Sci Technol., 29 : 1223-1231.
- OLLIS, D.K., (1985) "Contaminant degradation in water", Environ. Sci Technol., 19 : 480-484.
- OLLIS, D.K.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N., (1991) "Destruction of water contaminants", Environ. Sci Technol., 25 : 1523-1529.
- PALMISANO, L.; AUGUGLIARO, V.; SCLAFANI, A.; SCHIAVELLO, M. (1988) "Activity of chromium-ion-doped titania for the dinitrogen photoreduction to ammonia and for the phenol photodegradation", J. Phys. Chem., 92 : 6710-6713.
- PARRAVANO, G.J., (1953) J. Am. Chem. Soc., 75 : pp 1497
- PARRAVANO, G.J., (1952) J. Chem. Phys., 20 : pp 342
- PARMON, V.N., (1997) "Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology", Catal. Today., 39 : 137-144.
- PENNINGTON, R.L., (1996) "Options for controlling hazardous air pollutants", Environ. Tech., 6, 18-22.

- PERAL, J.; DOMÈNECH, X.; OLLIS, D.F., (1997) "Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air", J. Chem. Technol. Biotechnol., 70 : 117-140.
- PERAL, J.; OLLIS, D.F., (1992) "Heterogeneous photocatalytic oxydation of gas-phase organics for air purification : acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxydation", J. Catal., 136 : 554-565.
- PICHAT, P., (1997) "Heterogeneous Photocatalysis", Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim : 2111-2122.
- RAUPP, G.B.; JUNIO, C.T., (1993) "Photocatalytic oxidation of oxygenated air toxics", Appl. Surf. Sci., 72, :321-327.
- RAUPP, G.B. (1995) "Photocatalytic oxidation for point-of-use abatement of volatile organic compounds in microelectronics manufacturing", J. Vac. Sci. Technol. B, 13 : 1883-1887.
- RUDDY, E.N.; CARROLL, L.A., (1993) "Select the best VOC control strategy", Chem. Eng. Prog, july : 28-35.
- SADEGHI, M.; LIU, W.; ZHANG, T-G.; STAVROPOULOS, P.; LEVY, B., (1996) "Role of photoinduced charge carrier separation distance in heterogeneous photocatalysis: oxidative degradation of CH_3OH vapor in contact with Pt/TiO_2 and cofumed TiO_2-Fe_2O_3", J. Phys. Chem., 100 : 19466-19474.
- SAUER, M.L.; OLLIS, D.F., (1996) "Photocatalysed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air; J. Catal., 158 : 570-582 .

- SAUER, M.L.; OLLIS, D.F., (1994) "Acetone oxidation in a photocatalytic monolith reactor" J. Catal., 149 : 81-91.
- SCHIAVELLO, M., (1997) "Thermodynamics and Kinetics for Heterogeneous Photocatalytic Processes", Heterogeneous Photocatalysis, John Wiley and Sons, New York : 109-129.
- SERPONE, N.; PELIZZETTI, E., (1989) Photocatalysis. Fundamentals and Applications, Wiley, New York.
- SERPONE, N., (1992) "Photocatalysis", Encyclopedia of Chemical Technology, 18, John Wiley and Sons, New York, 820-837
- SERPONE, N., (1995) "Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis", Solar Energy Materials and Solar Cells., 38 : 369-379.
- SERPONE, N.; SALINARO, A.; EMELINE, A.; RYABCHUK, V., (2000)"Turnovers and photocatalysis. A mathematical description", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., ,130, 83-94.
- SHIFU, C.; XUELI, C.; YAOWU, T.; MENGYUE, Z., (1998) "Photocatalytic degradation of trace gaseous acetone and acetaldehyde using TiO_2 supported on fiberglass cloth", J. Chem. Technol. Biotechnol., 73 : 264-268.
- SMART, L; MOORE, E., (1997) Introduction à la chimie du solide, Masson, Paris : 134-146.
- SOPYAN, I.; MURASAWA, S.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A., (1994) "Highly efficient TiO_2 film photocatalyst. Degradation of gaseous acetaldehyde", Chem. Lett., 723-726

- STEVENS, L.; LANNING, J.A.; ANDERSON, L .G.; JACOBY, W.A.; CHORNET, N., (1998) "Investigation of the photocatalytic oxidation of low-level carbonyl compounds", J. Air & Waste Manage. Assoc., 48, : 979-984.
- TAKEDA, N.; TORIMOTO, T.; SAMPATH, S.; KUWABATA, S.; YONEYAMA, H., (1995) "Effect of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldeyde", J. Phys. Chem., 99 : 9986-9991.
- TEJUCA, L.G.; FIERRO, J.L.G.; TASCON, J.M.D., (1989) "Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides", Advances in Catalysis, 36, Academic Press : 237-328.
- U.S. Environmental Protection Agency. *The Total Exposure Assessment Methodology (TEAM) Study*; EPA-600/6-87/002a; U.S. EPA Office of Research and Development :Washington, DC, 1987.
- VAN DAMME, H.; HALL, W.K., (1981) "Photocatalytic properties of perovskites for H_2 and CO oxidation-Influence of ferroelectrics properties", J. Catal., 69 : 371-383.
- VIGNERON S.; HIGUET I.; (1997) "Les technologies de purification d'air en habitacle", In Proceedings of the 4th International Conference on Characterisation and Control of Emission and Control of Emissions of Odors and VOCs, Montreal, Quebec, October 20-22.
- VOORHOEVE, R.J.H, (1977) "Perovskite-Related Oxides as Oxidation-Reduction Catalysts", Advanced Materials in Catalysis, Academic Press, New York :129-180.

- VORONTSOV, A.V.; SAVINOV, E.N.; BARRANIK, G.B.; TROITSKY, V.N.; PARMON, V.N., (1997) "Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO_2", Catal. Today., 39, 207-218.
- WARK, K., WARNER, C. F., (1981) "Odor Control", Air Polution. Its Origine and Control, Harper and Row, New York : 469-485.
- WILKE, K.; BREUR, H.D., (1999) "The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 121 : 49-53.
- WOLD, A., (1993) "Photocatalytic properties of TiO_2", Chemistry of Materials., 5 : 280-283.
- XU, J.H.; SHIRAISHI, F., (1999) "Photocatalytic decomposition of acetaldehyde in air over titanium dioxide", J. Chem. Technol. Biotechnol., 74 : 1096-1100 .
- YAMAZAKI-NISHIDA, S.; READ, H.W.; NAGANO, J.K.; JAROSCH, T.; EDDY, C.; CERVERA-MARCH, S.; ANDERSON, M.A., (1994) "Gas phase photocatalytic degradation on TiO_2 pellets of volatile chlorinated organic compounds from a soil vapor extraction well", Journal of Soil Contamination., 3 : 363-378.
- YANG, J.C.; KIM, Y.C.; SHUL, Y.G.; SHIN, C.H.; LEE, T.K., (1997) "Characterization of photoreduced Pt/TiO_2 and decomposition of dichloroacetic acid over photoreduced Pt/TiO_2 catalysts", Applied Surface Science, 121-122 : 525-529.
- YAWS, C.L., (1999), Chemical Properties Handbook, Mc Graw Hill.

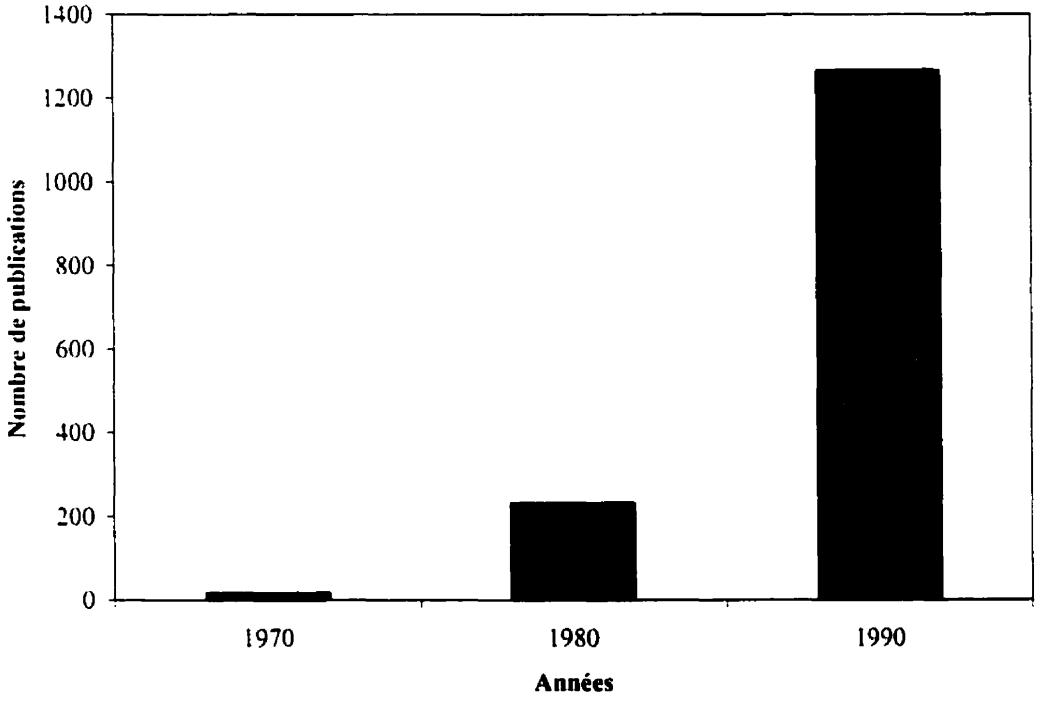
Annexes

ANNEXE I : liste non exhaustive de composés organiques volatils détectés dans les environnements intérieurs (Etkin, 1996).

o-, m-, p-Xylène	1,2-Dichloroéthane	Acétone	2-Méthylhéxane
Benzène	Dichlorométhane	n-Heptane	Méthylcyclohéxane
Tétrachloroéthylène	Limonène	n-Butanol	Isooctane
Ethylbenzène	Nonane	1,2,2-Trichloéthane	Pyridine
Trichloroéthylène	Héxane	Chlorure de benzyle	3,4-Dimethylheptane
Toluène	Tridécane	Diméthylphtalate	Propane
Trichloroéthane	2-Butanone	1,1- Dichloroéthane	2-Vinylpyridine
Dichlorobenzènes	Chlorure de vinyle	Tétrachloroéthane	Diéthylphthalate
Styrène	Naphtalène	Perchloroéthylène	n-Pentadécane
Undécane	Mésitylène	Alkilbenzènes	n-Héxadécane
Dodécane	Héxanol	β-Pinène	Dichloroéthylène
Octane	Tétradécane	o-Ethyltoluène	Nonanal
Décane	Heptadécane	Acétate de butyle	Camphène
Chlorobenzène	Acétate d'éthyle	Méthylcyclopentane	n-Butyl méthyl éther
α-Pinène	Cumène	Isopropanol	Ether isopropylique
CCl_4	n-Propylbenzène	Isopentane	Sulfure de carbone
Chloroforme	m-Ethyltoluène	Cyclohéxane	Chlorure de méthyle

ANNEXE II :

croissance de l'intérêt porté à la photocatalyse depuis 30 ans



ANNEXE III : n-butanol et qualité de l'air intérieur : sources, effets, réglementation

Sources d'émission du n-butanol dans les environnements intérieurs : cires, résines, colles, vernis, plastiques, parfums, meubles en contre-plaqué, joints d'étanchéité, photocopieurs.

Effets sur la santé humaine :

- Effets suite à une exposition aiguë : irritation des muqueuses et des voies respiratoires. Effets narcotiques, toux, maux de tête, vertiges, somnolence, nausées et vomissements.
- Effets suite à une exposition chronique : sensations de brûlure, dermatite, conjonctivite, effets narcotiques, douleurs dans la poitrine, toux, laryngite, maux de tête, vertiges, somnolence, confusion, irritabilité, troubles de la vision, de l'audition, de l'équilibre, fatigue, nausées et vomissements.

Le tableau 1 rassemble quelques normes internationales relatives aux niveaux d'exposition au n-butanol.

Tableau 1: Normes internationales réglementant l'exposition au n-butanol (Etkin, page 190)

Agence	Paramètre	Valeur
OSHA[1]	PEL-TWA	100 ppm_v (300 $mg.m^{-3}$)
NIOSH[2]	REL-TWA	50 ppm_v (150 $mg.m^{-3}$)
ACGIH[3]	TLV-TWA	50 ppmv (150 $mg.m^{-3}$)
MAK[4]		100 ppmv (300 $mg.m^{-3}$)

Notes:

[1] Occupational Safety and Health Administration (OSHA)

PEL-TWA, Permissible Exposure Limit, Time Weighted Average, teneur limite moyenne pondérée en fonction du temps à laquelle la majorité des travailleurs peuvent être exposés régulièrement à raison de 8 heures par jour, 5 jours par semaine, sans subir d'effet nocif.

STEL, Short Term Exposure Limit, teneur limite pondérée sur une période de 15 minutes.

[2] National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH)

REL-TWA, Recommended Exposure Limit.

[3] American Conference of Government Industrial Hygienists (ACGIH)

TLV-TWA, Threshold Limit Value, Time Weighted Average

[4] Maximale Arbeidsplatz Konzentration (MAK), teneur limite moyenne admissible en milieu de travail, compte tenu de journées de 8 heures. Il s'agit d'une norme établie par l'ex République Fédérale Allemande.

ANNEXE IV : calcul de la pression de vapeur du n-butanol à 0°C

Les calculs suivants sont basés sur la relation d'Antoine.

Source : Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{P^{sat}_{n\text{-butanol}}}{P^{c}_{n\text{-butanol}}}\right) = A_1 - \frac{A_2}{T + A_3}$$

$A_1 = 6.303186$ $\quad P^{c}_{n\text{-butanol}} = 640.5\,\mathrm{psi}$

$A_2 = 5225.324$ $\quad T = 32\,°F$

$A_3 = 274.4291$

$P^{sat}_{n\text{-butanol}} = 0.01375\,\mathrm{psi}$

$= \underline{935\ \mathrm{ppm_v}}$

Source : Chemical Properties Handbook

$$\mathrm{Log}\, p^{sat}_{n\text{-butanol}} = A + \frac{B}{T} + C * \log T + D * T + E * T^2$$

$A = 39.6673$ $\quad T = 0\,°K$

$B = -4.0017 * 10^3$

$C = -1.0295 * 10^1$

$D = -3.2572 * 10^{-10}$

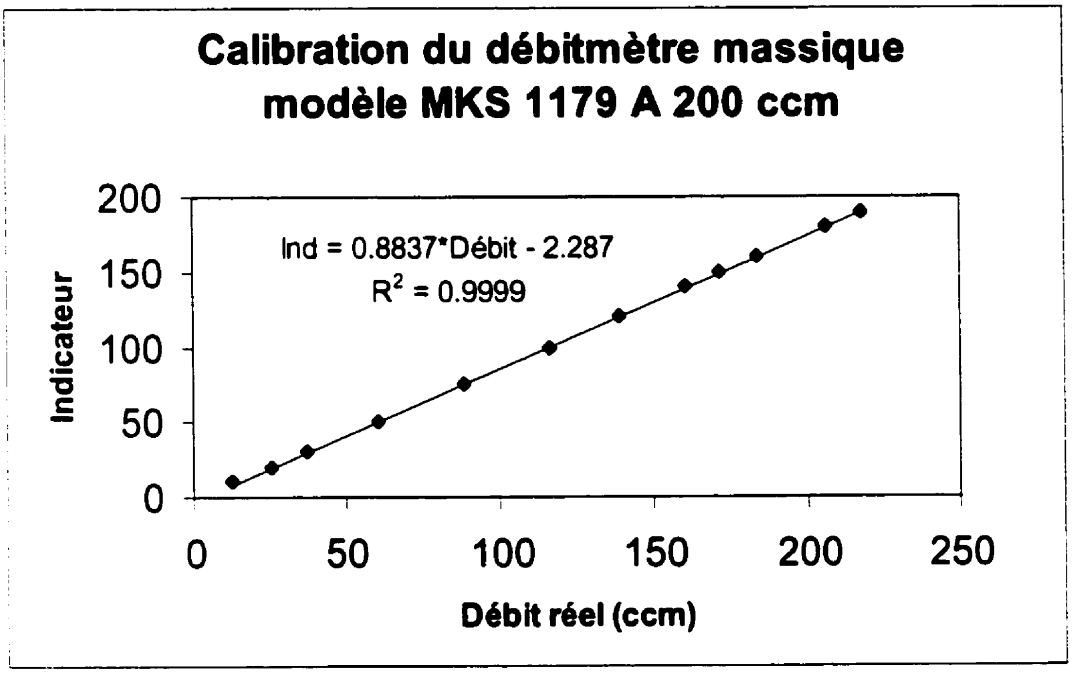
$E = 8.6672 * 10^{-7}$

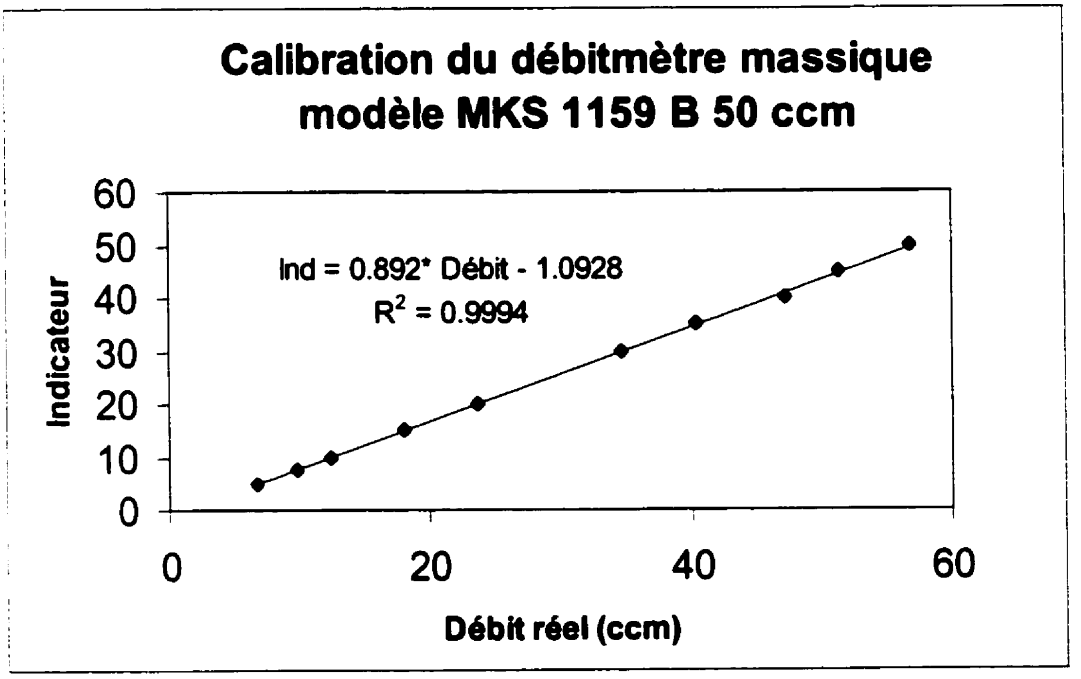
$P^{sat}_{n\text{-butanol}} = 0.98483\,\mathrm{mm\ Hg}$

$= \underline{1296\,\mathrm{ppm_v}}$

Une valeur arrondie de 1000 $\mathrm{ppm_v}$, soit 0.1% vol sera prise.

ANNEXE V: Calibration des débitmètres massiques





ANNEXE VI : Spectres d'émission des deux lampes

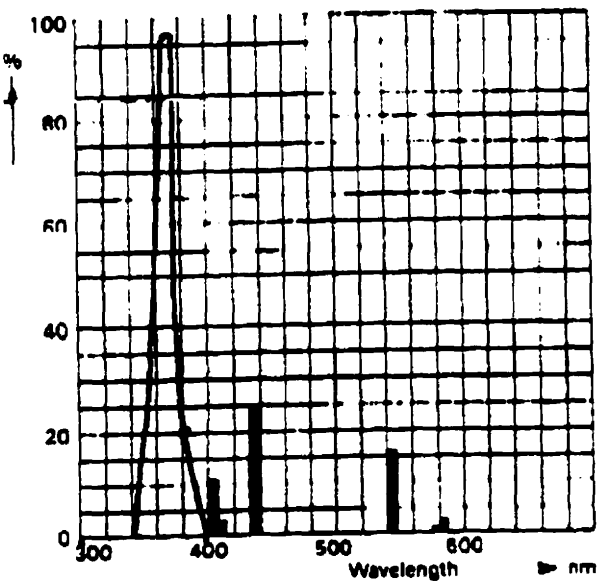


Figure 2 : Spectre d'émission de la source ultraviolette

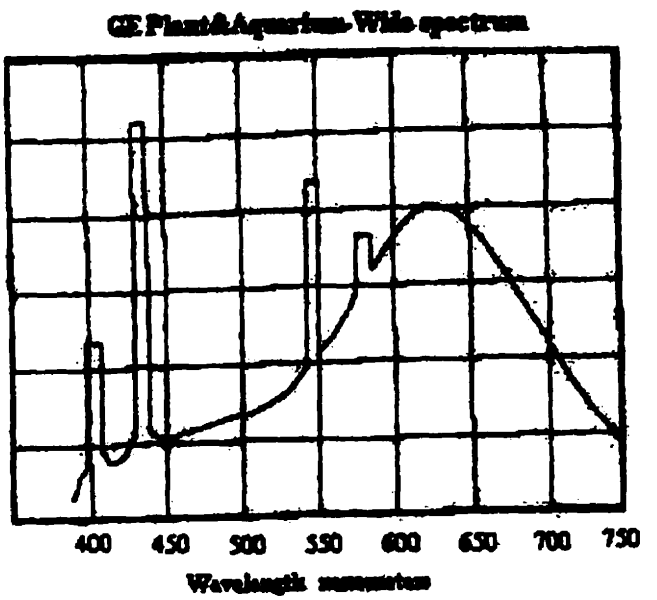
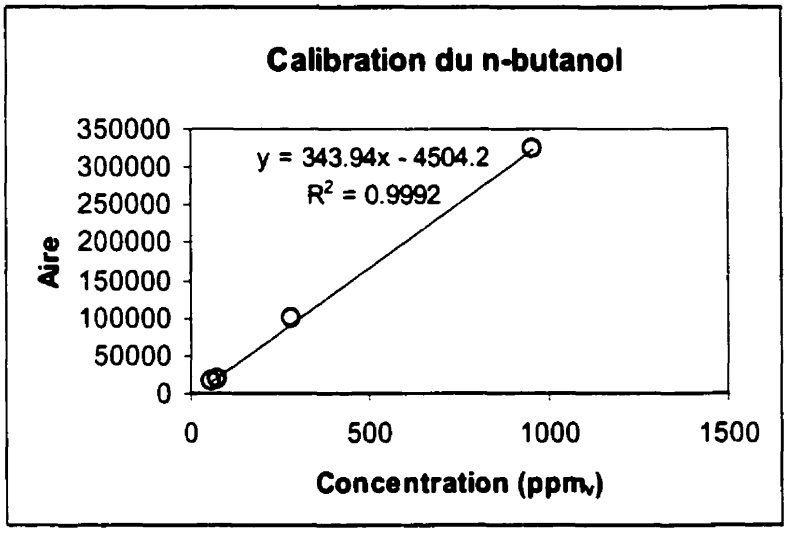
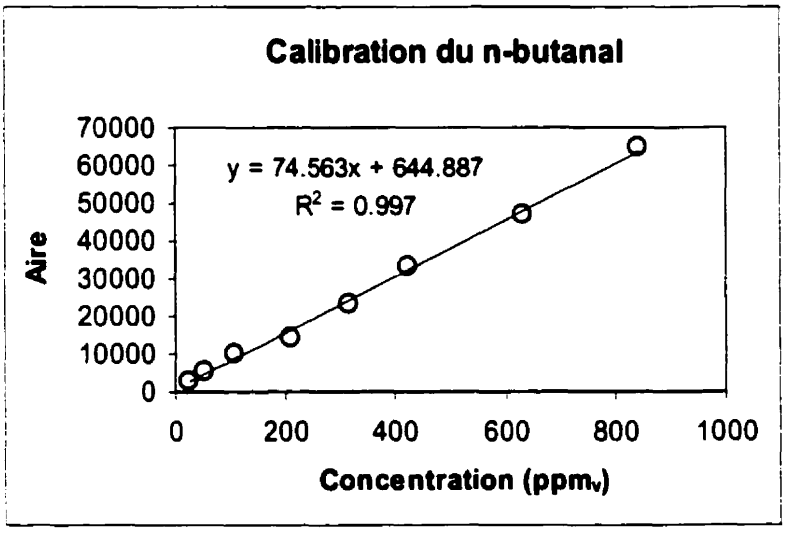
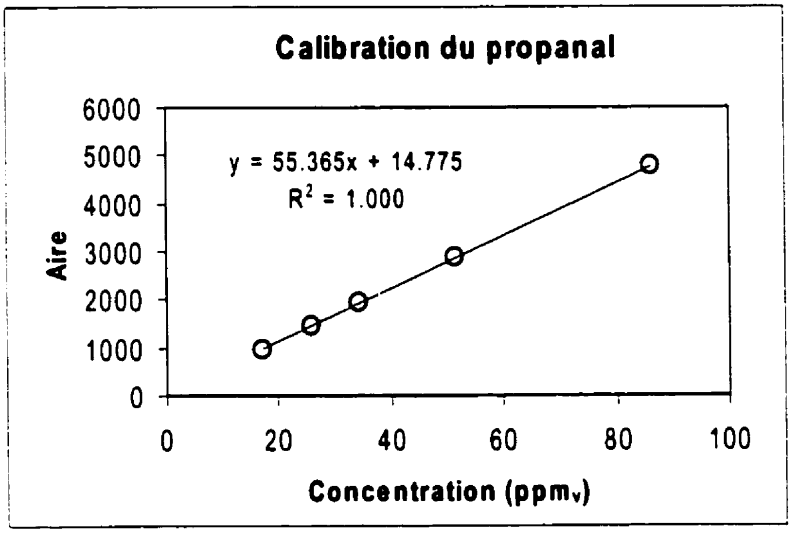


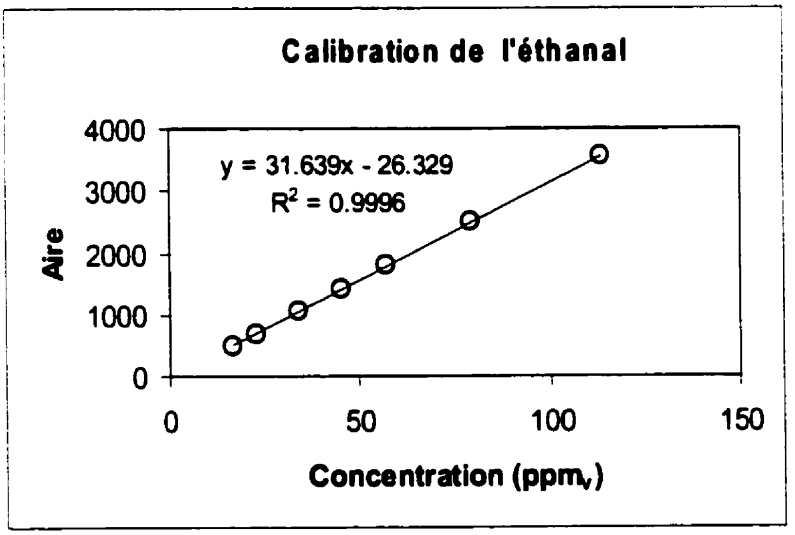
Figure 3 : Spectre d'émission de la source visible.

ANNEXE VII : Calibration du chromatographe

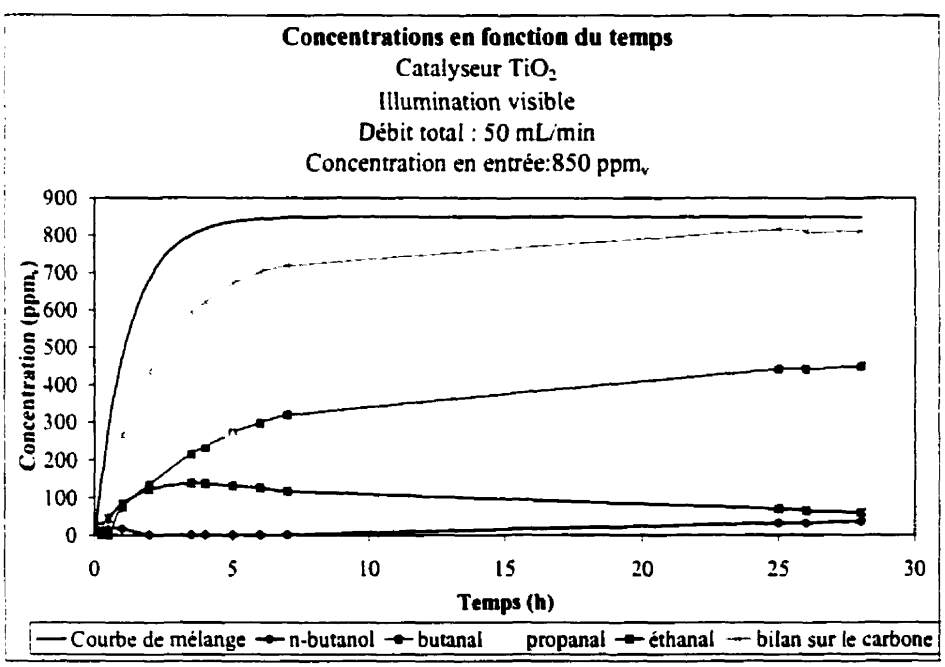


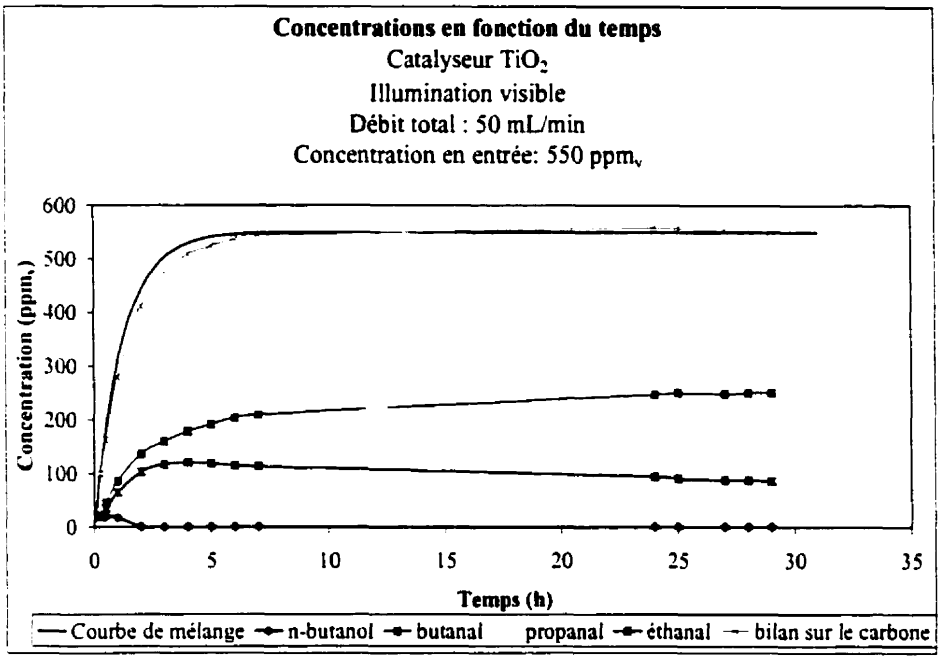


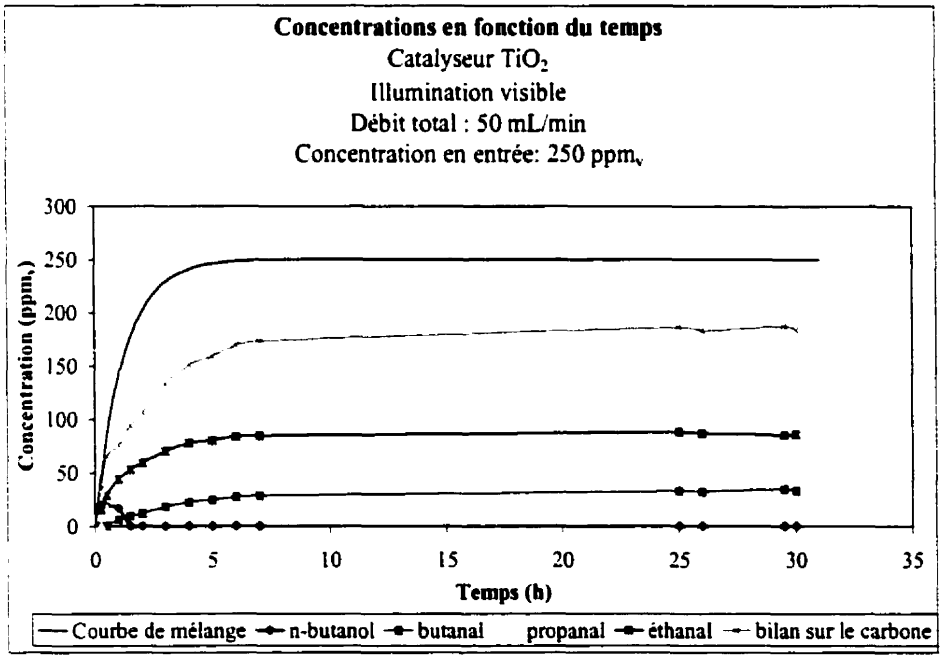

Calibration du propanal
y = 55.365x + 14.775
R² = 1.000
Aire
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
0
20
40
60
80
100
Concentration (ppmv)


Calibration de l'éthanal
y = 31.639x - 26.329
R² = 0.9996
Aire
4000
3000
2000
1000
0
0
50
100
150
Concentration (ppmv)

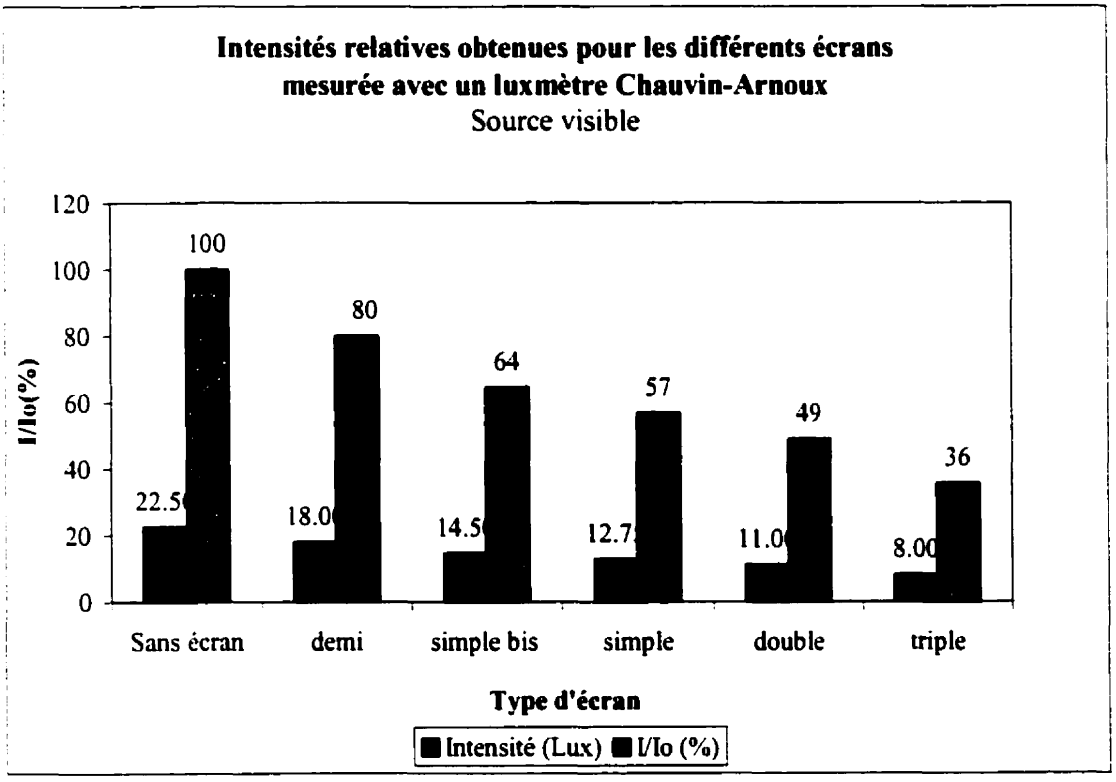
ANNEXE VIII : Profils de concentrations obtenus pour différentes concentrations d'entrée en n-butanol




Concentrations en fonction du temps
Catalyseur TiO_2
Illumination visible
Débit total : 50 mL/min
Concentration en entrée: 550 ppm_v
Concentration (ppm_v)
600
500
400
300
200
100
0
0
5
10
15
20
25
30
35
Temps (h)
Courbe de mélange
n-butanol
butanal
propanal
éthanal
bilan sur le carbone


Concentrations en fonction du temps
Catalyseur TiO_2
Illumination visible
Débit total : 50 mL/min
Concentration en entrée: 250 ppm_v
Concentration (ppm_v)
300
250
200
150
100
50
0
0
5
10
15
20
25
30
35
Temps (h)
Courbe de mélange
n-butanol
butanal
propanal
éthanal
bilan sur le carbone

ANNEXE IX : Diminution de l'intensité lumineuse relative à l'aide d'écrans neutres



ANNEXE X : Fonctionnement du FlowSorb 2300

Les mesures des surfaces spécifiques (SSA) ont été effectuées avec l'appareil FlowSorb 2300 de la compagnie Micromeritics qui permet une mesure dynamique de la quantité de gaz adsorbé.

L'adsorption physique d'un gaz sur une surface présente la particularité d'être multimoléculaire. Cette adsorption en multicouches qui s'opère à une température proche du point d'ébullition du gaz a donné lieu à plusieurs théories dont la plus courante est celle de Brunauer-Emmet-Teller (théorie BET).

Les adsorbats les plus couramment utilisés sont l'azote, l'argon et le krypton.

Nous avons utilisé un mélange gazeux constitué de 30% d'azote et 70% d'hélium, ce qui représente les conditions les plus favorables à la formation d'une monocouche à pression atmosphérique et à la température de l'azote liquide.

La mesure de la quantité d'azote adsorbé se fait grâce à deux détecteurs à conductivité thermique placés en amont et en aval de la cellule contenant l'échantillon à analyser. Ils permettent de mesurer le changement dans la composition du mélange gazeux provoqué par l'adsorption et la désorption de l'azote. En effet, la mesure s'effectue en adsorption et en désorption : tout d'abord l'adsorption de N_2 est effectuée à la température de l'azote liquide (la concentration en N_2 dans le mélange diminue). Puis on mesure la quantité de N_2 désorbée en plaçant l'échantillon à température ambiante (la concentration de N_2 augmente).

La mesure de la surface spécifique S se ramène à déterminer, à partir de l'isotherme d'adsorption physique, le volume de gaz adsorbé correspondant au recouvrement monomoléculaire (Vm).

La théorie BET suppose que les molécules de la couche extérieure sont en équilibre dynamique avec le gaz. L'équilibre BET est caractérisé par l'équation suivante :

$$\frac{\frac{P}{P^\circ}}{V\left(1-\frac{P}{P^\circ}\right)} = \frac{1}{CVm} + \frac{(C-1)}{CVm}\frac{P}{P^\circ}$$

avec V = Volume de gaz adsorbé à la pression P

P° = Pression de saturation (pression de vapeur du gaz liuéfié à la température d'adsorption)

Vm = Volume d'une monocouche

C = Constante reliée à l'énergie d'adsorption

Connaissant Vm, la surface de l'échantillon occupée par une monocouche (S) peut être obtenue par l'équation suivante :

$$S = \frac{Vm}{\vartheta} * \overline{N} * A$$

$\overline{N}$ = Nombre d'Avogadro

A = Aire occupée par chaque molécule d'adsorbat

ϑ = Volume molaire du gaz dans les conditions standards

En général, C>>1, d'où

$$Vm = V\left(1-\frac{P}{P^\circ}\right)$$

Cela permet d'obtenir la valeur du volume de la couche monomoléculaire en effectuant une seule mesure : méthode du point unique.

La connaissance de Vm permet de déduire la surface de l'échantillon.

$$S = \frac{Vm}{\vartheta} * \overline{N} * A$$

avec $\overline{N} = 6.023 * 1023$ molécules/mole

$A = 16.27 * 10 - 20\ m^2$/molécule

$\vartheta = 22\,414\ cm^3$/mole

La surface spécifique est obtenue en divisant la valeur S par le poids de l'échantillon.

ANNEXE XI : Photographie du montage expérimental.

ANNEXE XII: Photocatalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds Using Fluorescent Visible Light Lamp

Yannick Chapuis, Danilo Klvana, Christophe Guy, Jitka Kirchnerova
Department of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique, Montreal, Canada

Article soumis au "Journal of the Air and Waste Management Association"

ABSTRACT

Photocatalytic oxidation (PCO) of volatile organic compounds (VOCs) is highly attractive for alternative purification and deodorization technologies of indoor air. The main objective of this study was to demonstrate that a common fluorescent visible light lamp can be used to effectively remove by PCO low concentrations of VOCs from slightly contaminated air. The target VOC studied was n-butanol, which is a standard reference odorant. Its PCO was studied under a long residence time in a 3.7 L cylindrical reactor with commercial titanium dioxide as the reference photocatalyst and using mostly fluorescent visible light lamp for illumination. UV (black) light lamp was used only for comparison. The gas phase products were detected and quantified on line by gas chromatography (GC). The effect of reactor residence time, of inlet concentration and of the relative light intensity on the efficiency of the process was also evaluated. At high concentration (0.1vol% n-butanol) butanal, propanal and ethanal were identified as the intermediate products of the process indicating that the complete PCO to give CO_2 and H_2O is relatively slow and proceeds in a stepwise manner. Although efficiency of the process with visible light lamp was significantly lower than when using a UV black light, complete PCO of low concentrations was achieved. In a search of a material with photoactivation extended to higher wavelengths several samples of transition metal or

silver oxide doped TiO_2 as well as $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ perovskites were included in the study. None of these materials was more active than pure TiO_2.

The results of this study open new horizons in the area of indoor air quality control.

INTRODUCTION

Most of the people living in urban areas spend between 80% and 90% of their time indoors. The concentrations of pollutants such as variety of VOCs and microorganisms, tobacco smoke or even *asbestos*, found in indoor environment are often higher than those found in outdoor air. VOCs are released by furniture (pressed-wood), equipment (printers), cleaning materials and by the inhabitants themselves. Nevertheless, the interest for an improvement of indoor air quality (IAQ) has been growing for only the past twenty years, when it was discovered that some acute illnesses such as cancer or multiple chemical sensitivity could be caused by chemical contamination. During the 70s, the main focus was to limit the pollution of outdoor air. In a 1987 report,[1] the United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) concluded that people were exposed to higher air pollution indoors than outdoors. Consequently VOC exposure standards for non industrial workplace areas have been adopted by many nations. For example, the US Occupational Safety and Health Administration (OSHA) has edited exposure guidelines for about hundred of VOCs. Permissible exposure limits, which are time-weighted average concentrations, range between 0.5 and 1000 ppm_v, with a value of 100 ppm_v for n-butanol.

The three methods for VOC emissions control are emission reduction, ventilation and removal. The best alternative should be the replacement of highly emitting sources by those with low emissions, but the pertinent information on VOC is not always available from manufacturers. Because of the actual nature of the pollution and the difficulty in localizing and controlling the emissions, their reduction or elimination at the source is not feasible and other ways of improving IAQ are needed. It was proposed by the American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE)

to increase the outside fresh-air flow in order to dilute the pollutants but this method would provide only a dilution effect without destruction and outdoor air can also be a source of a new pollution.[2,3] VOCs can be removed from air stream by installing filters in heating, ventilation and air-conditioning (HVAC) systems. Gas-phase filters containing granular activated carbon or activated carbon mixed with potassium permanganate as an oxidant can be placed inside ducts of HVAC systems and adsorb VOCs from the air before recirculation.[4] By adsorption the contaminants are again not destroyed but only transferred from air to the adsorbent which after a certain concentration is reached requires regeneration and a further treatment of the organics. The destruction of VOCs by using ozone generators has shown outstanding results, especially for alkanes, alkenes, sulfur compounds and alcohols but any ozone released, even at trace level, is hazardous for human health.

A good alternative to existing technologies would be a chemical oxidation process such as photocatalytic oxidation (PCO) able to treat at the ambient temperature large volumes of slightly contaminated air without additional oxidant.

Photocatalytic Oxidation

PCO using a semiconductor as a catalyst seems to be a promising alternative for the remediation of environments weakly polluted by VOCs. It is cost effective, environmentally friendly, energy-efficient and able to treat low levels of pollution.[5,6] This process offers many advantages:[7,8]

- It allows reactions at the ambient temperature and pressure since the chemical activation is provided by *near UV* photons.
- No coadjutants or auxiliary fuels are required.
- In principle this technology is destructive for a large variety of VOCs .
- The catalysts potentially used are chemically stable, non toxic, relatively inexpensive and active under several physical forms.
- Molecular O_2 from the air, present in a large excess, is the main oxidant required.
- There is no formation of noxious nitrogen oxides (NO_x).

The photocatalytic destruction of oxidizable VOCs present in water has been extensively studied and technologies using solar radiation already exist.[5,9,10,11,12,13,14] It was demonstrated that contaminants such as aliphatics, aromatics, chloroalkenes, ethers, alcohols, carboxylic acids, aldehydes and ketones can be completely mineralized.[5]
Studies dealing with PCO of gas-phase contaminants are fewer and those carried out on indoor air quality are even less numerous.[7,15,16,17,18]Yet, the gas-PCO could be used to decontaminate such places as residential and commercial buildings, factories, hospitals, subway lanes, automotive vehicles, commercial aircraft and spacecraft.[5,16,19,20]
The photocatalytic process is characterized by a surface reaction assisted by light radiation.
When a semiconductor absorbs a photon with an energy greater than or equal to its band gap E_g, an electron is promoted from the filled valance band to the vacant conduction band. To respect the electroneutrality, a "positive hole" is created at the valence band edge.[21] The "hole" represents in fact an electron vacancy in the lattice of the semiconductor, but it can be considered as a chemical entity.[22]
The most common metal oxide semiconductor used in photocatalysis is TiO_2 (P25 Degussa). The energy needed to activate this photocatalyst is approximately 3.1 eV, which corresponds to the energy of near UV photons with a wavelength inferior or equal to 400 nm. The electron/hole pairs (e^-_{bc}/h^+_{bv}) may either recombine with release of energy in the form of light or heat, or diffuse individually to the catalyst surface.[23] In the latter case, the charge carriers act as oxidation-reduction couples in which the holes react with the surface adsorbed organics to form radical species. Furthermore, the electrons may react with adsorbed molecular oxygen to create the active superoxide radical $O_2^{-\bullet}$ or its conjugated acid $HO_2^{\bullet}$, the hydroperoxide anions.[24] The holes may also react with adsorbed water (already present in the environment or formed during the reaction) to form hydroxyl radical $OH^{\bullet}$. All these species are strong oxidants.
N-butanol, which in the chemistry of odors is used as a standard, is released in indoor air by waxes, resins, gums, varnish, pressed-wood furnishings and perfumes. Very few studies deal with the photocatalytic oxidation of gaseous n-butanol.[25,26,27] Blake and

Griffin[25] studied the PCO of n-butanol on TiO_2 under UV radiation and found butanal and but-1-ene as by-products with a selectivity of 89 % and 11 % respectively. For feed concentrations between 1 to 4 vol%, they observed that the reaction rate was first order with respect to n-butanol, zero order in oxygen and negative order in butanal. Water did not show any inhibiting effect. Their results allowed them to propose a Mars-van Krevelen mechanism.

Peral and Ollis[26] have also studied the PCO of n-butanol over P25 TiO_2 under UV illumination, but at concentrations between 45 and 85 ppm_v,. They observed that the n-butanol had a strong affinity for the TiO_2. Butanal was also detected as the major product, but the minor by-product could not be identified as but-1-ene. The authors only concluded that the unidentified by- product resulted from PCO of butanal rather than of n-butanol. Similarly as the previous authors, they found that water vapor had no influence on the photocatalytic activity. More recently Benoit-Marquié et al. studied the PCO of n-butanol on TiO_2 which was prepared by the sol-gel method.[27] The pollutant concentration was varied from 300 to 1600 ppm_v and the total flow rate from 10 to 34 mL/min. Butanal, butanoic acid, propan-1-ol, propanal, ethanol and ethanal were found as by-products. Combining their results with literature data, they proposed, an aliphatic primary alcohol, a following mechanism. This mechanism is based on the assumption that the alcohol reacts with the hole leads to the formation of a C-centered radical ($RC^{\bullet}(H)OH$) which will react with molecular oxygen.[27] Since the presence of water vapor in the gaseous stream had no effect on the photocatalytic degradation of the n-butanol, hydroxyl radical could be considered as plying a minor role compared to the holes.

The initial process in the photocatalytic oxidation of the n-butanol can be described by a series of equations below.

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu \geq Eg} e^-_{bc} + h^+_{bv} \quad (1)$$

$$O_2 + e^-_{bc} \longrightarrow O_2^{-\bullet} \quad (2)$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + h^+_{bv} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\dot{C}HOH + H^+ \quad (3)$$

$$H^+ + O_2^{-\bullet} \longrightarrow HOO^\bullet \quad (4)$$

In this study, we investigated the degradation of gaseous n-butanol over titanium dioxide illuminated by a common fluorescent visible light lamp.

EXPERIMENTAL

A schema of the experimental set-up of this study is shown in the Figure 1. Actual experiments were carried out in a cylindrical flow-through photoreactor (Fig. 2) which was constructed from a PVC tube 53 cm long with a 10.16 cm (4") interior diameter. A cylindrical lamp (either UV or visible light) 3.8 cm (1.5") diameter was placed in the axis of the reactor, which provided an effective volume for the reactor of 3.7 L.
The (photo)catalyst was coated in a thin layer on a sheet of (51x 29 cm, i.e. 1480 cm^2) fiberglass cloth fixed on a ¼'' wire mesh rolled up to a cylinder 9.2 cm diameter and placed inside the reactor. A uniform thin layer (average surface density of 1.35 mg/cm^2) of catalyst was achieved by spraying the cloth with an aqueous suspension of 3g catalyst powder in 60 mL distilled water using an Aldrich flask-type sprayer and drying at ambient temperature overnight. The estimated thickness of the coating was 5 μm for TiO_2. This is superior to the 2.1 μm theoretical penetration depth based on previous work Daroux et al..[29] Thus, the quantity of catalyst will not limit the kinetics of the reaction. Two sources of illumination were used: A 20W Philips F20T12/BL fluorescent near UV (black) light lamp, with light wavelength between 340-400 nm and a maximum spectral intensity at 370 nm; and a 20W General Electric F20T12/PL-AQ fluorescent visible light lamp, with light spectrum extending from 380 to 750 nm, with principal spectral output lines at 400, 440, 545 and 580 nm, according manufacturer's data. The relative intensity was decreased, when need, by using screens of fiberglass cloth which were positioned concentrically between the light source and the catalyst coated surface. The relative intensity was measured with a Chauvin Arnoux luxmeter.

The experiments were run either at a constant total n-butanol concentration of 0.1vol% obtained by passing the air through a stainless steel saturator containing liquid n-butanol (Laboratoire Mat, 99.4%) kept at 0°C, using an ice bath, with flowrates between 50 and 200mL/min, or at a constant flowrate of 50 mL/min and varying the concentration between 100 ppm_v to 0.1vol%. Concentrations lower than 0.1vol% were obtained by passing only a part of the total flow through the saturator and combining it with a flow of pure air.

Feed and exit gases flew continuously through the sampling loop set up on a six port valve and were analyzed on line by Hewlett Packard 5890 Gas Chromatography equipped with a packed column-10% Carbowax 20M on 80/100 Chromosorb WAW and a flame ionization detector (FID), with helium as the gas carrier. For carbon dioxide analysis, the sample of reactor effluents was collected in a Tedlar bag and analyzed by GC with Porapak Q column and a thermal conductivity detector (TCD), helium as the carrier gas. Concentrations of individual products was determined with the uncertainty of 5%.

Three types of catalysts were used : pure TiO_2, TiO_2 doped with iron, copper, cobalt, silver, nickel or chromium, and finally three $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ perovskites.

P25 TiO_2, gracefully supplied by Degussa Corporation, is characterized by the manufacturer as having an average primary particle size of about 21 nm and a crystal structure of 70% anatase and 30% rutile. A specific surface area of 47 m^2/g, measured by a single point BET method on a Micromeritics Flow Sorb II 2300 apparatus, is in agreement with data given by the company. The P25 particles are spherical and non porous with a purity > 99.5% TiO_2. Impurities are SiO_2 (< 0.2%), Fe_2O_3 (< 0.01%), Al_2O_3 (<0.3%) and HCl (< 0.3%). This catalyst was used without pretreatment.

Samples of TiO_2 doped with different metal oxides, mostly at 2atomic% were prepared by suspending under a continuous stirring 5 g of P25 TiO_2 in about 100 mL of solution containing 1 g of urea and a required amount of a given metal nitrate. The suspension was than heated to near boiling for about one hour until all metal precipitated as hydroxide on TiO_2 particles, which in most cases was indicated by the discoloration of

the liquid. Nitrates were chosen as salts for their high solubility and easy decomposition at low temperature. Stirring and heating was then stopped, and once the precipitate decanted, the excess of clear colorless solution was removed. The remaining suspension was atomized with a flask type sprayer in a 2L NALGENE Dewar flask containing liquid nitrogen. The frozen particles separated from the liquid nitrogen were vacuum dried at 0.5-1 Pa on a Labconco Lyph.Lock 4.5 freeze-drier, equipped with a Leybold D8 vacuum pump. Finally, dried powders were calcinated at 673 K for 4 h and at 528 K for 6 h.

Perovskites $SrTi_{0.85}Fe_{0.15}O_3$, SSA = 2.1 m^2/g, and $SrTi_{0.89}Fe_{0.1}Pd_{0.01}O_3$, SSA= 2.8 m^2/g were prepared from suspension of fine powders of anathase (SSA = 10 m^2/g) and of $SrCO_3$ (SSA = 5 m^2/g) in an aqueous solution of iron nitrate used as precursors. When preparing $SrTi_{0.89}Fe_{0.1}Pd_{0.01}O_3$ required amount of palladium nitrate solution was added to the initial solution of iron nitrate. The suspension, further homogenized by milling 4 h, was processed by spray-freezing/freeze drying.[28] The dry precursor mixture was calcined first 12 h at 1150 K and then 24 h at 1350 in the case of $SrTi_{0.85}Fe_{0.15}O_3$ and at 1228 K in the case of $SrTi_{0.89}Fe_{0.1}Pd_{0.01}O_3$. The last $SrTi_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ perovskite having high SSA = 29 m^2/g was prepared by hydrolysis of titanium (IV) propoxide ($Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$, Aldrich, 98%) dissolved in ethanol and of iron nitrate dissolved in distilled water added simultaneously to the solution of strontium hydroxide $Sr(OH)_2$. The obtained suspension of fine precipitate was similarly processed by spray-freezing/freeze-drying and by calcining the dry powder. However, with these precursors, 10 h at 923 K was sufficient to form the perovskite phase.

In a typical experiment, first, to confirm the concentration of the reactant the reactor was by-passed. Once the inlet composition was verified, we simultaneously turned on the light and introduced the contaminated air stream through the reactor. Under these conditions the catalytic surface was not saturated with the reactant prior to the illumination. The concentration of the reactant (n-butanol) and of the products was determined periodically until steady state indicated by total carbon mass balance was reached. Tedlar bag samples for CO_2 analysis were taken only when carbon mass

balance was not respected. After each experiment, the reactor was opened to allow a self regeneration of the catalyst at ambient air.

RESULTS AND DISCUSSION

UV versus Visible Light Lamp

First by running an experiment in the absence of catalyst we have confirmed that no photochemical n-butanol oxidation occurs whether using UV or visible light lamp. In the next experiment performed under dark conditions and in the presence of the catalyst we have concluded, in agreement with others,[25,26] that at room temperature without illumination the TiO_2 does not have any catalytic activity. In contrast, in an experiment with catalyst illuminated by a UV (black) light lamp 98% of n-butanol (0.1vol%) passing through the reactor at 50 mL/min have reacted and no product other than carbon dioxide was detected. The relatively low yield of CO_2, only 93%, can apparently be attributed to the uncertainty in the analysis, quantitative determination of 0.4vol% was on the limit of a good precision.

N-butanol, used at the same concentration and flowrate, reacted even when using a visible light lamp, although in this case the conversion was lower (86%), and only partial oxidation took place with only traces of CO_2 detected. Results of these experiments are summarized in Table 1. In the case of 0.1vol% n-butanol the major products were identified as butanal (butyraldehyde) and propanal (propionaldehyde) with a fourth minor product P_4 having retention time between that of butanol and butanal. The same unidentified peak appears in a chromatogram reported by Benoit-Marquié et al.[27], although the authors avoided mentioning it. In an attempt to identify P_4, chemicals including butanoic acid, several esters, and lower alcohols were injected in the GC, but all attempts were unsuccessful. Since alkanes and alkenes that were injected had a very short retention time, P_4 could not be attributed to but-1-ene or to butane. Peral and Ollis[26] who in their study detected apparently the same product were also unable to assign the peak to but-1-ene claimed as a minor product by Black and Griffin[25]. When

photo-oxidizing lower n-butanol concentrations ethanal was also detected as one of the products.

It can thus be concluded that the observed reactions, whether using UV or visible light lamp are the result of a true heterogeneous photocatalytic process free of any photochemical or thermocatalytic reaction. Furthermore, it seems evident that the process proceeds in a stepwise manner, via a series of consecutive reactions:

$$\text{n-butanol} \longrightarrow \text{butanal} \longrightarrow \text{propanal} + CO_2 \longrightarrow \text{ethanal} + CO_2 \qquad (5)$$
$$\text{butanal} \longrightarrow P_4$$

Because the possibility of using a fluorescent visible light lamp as an illumination source has important practical implications, more complete study, including the rate model determination, with this source has been undertaken. In particular, effect of concentration, flowrate through the reactor, and of relative intensity of the light has been evaluated.

All experiments were carried out at a steady state which, due to the large size of the reactor and especially due to strong butanol adsorption on TiO_2, took several hours to reach. Figure 3 represents the change with time of composition of exit gases when feeding 0.1vol% n-butanol. Concentration of P_4 could not be quantified, but its peak was always smaller than that of propanal. Although by simple mixing equilibrium concentration should have been obtained in about 6 h, a steady state took longer to reach. Thus, for practical reasons the experimental data were typically collected after about one day of reactor operation.

Dependence of Activity on Relative Light Intensity

Having established that the TiO_2 (P25) exhibits a reasonable activity even when illuminated with visible light lamp, it was of practical interest to determine the effect of the relative intensity of this illumination. For this purpose the total flow rate was maintained at 50 mL/min and the inlet concentration at 0.1vol% and the relative light intensity (I/I_0) was decreased from 1 to 0.36. As the intensity decreased, the conversion of n-butanol decreased, in parallel with the decreasing concentrations of butanal and

propanal, the two main by-products of the reaction. Figure 4 shows the concentration profiles of the n-butanol and of the by-products at different intensities.

This effect of light intensity, i.e. the photo oxidative efficiency, may conveniently be expressed in terms of number of moles of oxygen spent in converting n-butanol. Assuming that the PCO proceeds according to the following schoichiometry, amount of oxygen spent for light intensity has been calculated.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + 6\,O_2 \xrightarrow{6\,h\nu} 4\,CO_2 + 5\,H_2O \qquad (6)$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + 1/2\,O_2 \xrightarrow{1/2\,h\nu} CH_3CH_2CH_2CHO + H_2O \qquad (7)$$

$$CH_3CH_2CH_2CHO + 3/2\,O_2 \xrightarrow{3/2\,h\nu} CH_3CH_2CHO + CO_2 + H_2O \qquad (8)$$

$$CH_3CH_2CHO + 3/2\,O_2 \xrightarrow{3/2\,h\nu} CH_3CHO + CO_2 + H_2O \qquad (9)$$

$$CH_3CHO + 5/2\,O_2 \xrightarrow{5/2\,h\nu} 2\,CO_2 + 2\,H_2O \qquad (10)$$

These values are presented in Table 2. As can be seen this photo-oxidation efficiency decreases proportionally faster than the light intensity. Apparently, the intensity of the weak portion of the UV component decreased faster than the rest of spectrum of the visible light lamp.

Effect of flowrate - Kinetics of the Photocatalytic Process

Another important parameter in the efficiency of the described PCO process is the flowrate through the reactor. Again, for the high n-butanol concentration (0.1vol%), increase in the flowrate resulting in a shorter residence time in the reactor led to a lower conversion and smaller amounts of by-products, butanal and propanal, produced.

If we consider our system as a continuous stirred tank reactor (CSTR) with no pressure change during the reaction, mass balances on n-butanol, butanal and propanal give the three following equations :

$$[\text{n-butanol}]_0 - [\text{n-butanol}] = r_1 \frac{A}{Q} \qquad (11)$$

$$[\text{butanal}] = (r_1 - r_2)\frac{A}{Q} \tag{12}$$

$$[\text{propanal}] = (r_2 - r_3)\frac{A}{Q} \tag{13}$$

The symbols Q (L/s) and A (m^2) represent the total flow rate through the reactor and the area of the illuminated catalyst, respectively. In this particular case we consider the illuminated area more appropriate than the total weight of the catalyst, which due to thickness of catalyst coating larger than that of light penetration low was not completely utilized in the reaction. The quantity A/Q can be considered as the reactor residence time and will be noted τ. Assuming pseudo-first order, the rate equations for r_1, r_2 and r_3 are:

$$r_1 = k_1[\text{n - butanol}] \tag{14}$$

$$r_2 = k_2[\text{butanal}] \tag{15}$$

$$r_3 = k_3[\text{propanal}] \tag{16}$$

Substitutions of equations (11), (12) and (13) in (14), (15) and (16) give the concentration profiles of n-butanol, butanal and propanal versus the reactor residence time τ.

$$[\text{n - butanol}] = \frac{[\text{n - butanol}]_0}{1 + k_1\tau} \tag{17}$$

$$[\text{butanal}] = \frac{k_1\tau[\text{n - butanol}]_0}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)} \tag{18}$$

$$[\text{propanal}] = \frac{k_1 k_2 \tau^2 [\text{n - butanol}]_0}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)(1 + k_3\tau)} \tag{19}$$

The experimental data obtained for several different flowrates were used to deduce the values of apparent kinetic parameters : k_1 = 15.5 mL/s m^2, k_2 = 2.53 mL/s m^2 and k_3 = 4.51 mL/s m^2.

The agreement between the experimental data and those calculated using the above parameters is shown in Figure 5. The relatively poor agreement between observed and calculated concentrations of butanal may in part be the result of oversimplification of the rate model which does not take into account the strong adsorption of butanol and of the by-products of its PCO, in part due to neglecting the formation of product P_4.

Effect of Inlet Concentration on the Oxidation Efficiency

Although for technical reasons most of the study was undertaken with relatively high n-butanol concentrations, it was of practical interest to evaluate the oxidation efficiency of the reactor for lower concentrations. This was done for a single flowrate of 50 mL/min. The composition profiles of exit gases for individual feed concentrations are represented in Figure 6. As indicated, on decreasing the inlet concentration, the oxidation efficiency has fast increased. At 850 ppm_v more than 95% of n-butanol has been partially oxidized, and an additional by-product of higher oxidation, ethanal, appeared. At 250 ppm_v no n-butanol remained in the effluents and more than 25% of feed was completely oxidized. No by-product was detected when the inlet concentration was 100 ppm_v and increase in CO_2 concentration was observed. Although the increase in CO_2 could not have been determined with good precision a complete oxidation can be assumed. It may thus be concluded that the ultimate goal of the PCO process based on common visible lamp can practically be achieved.

Activity of Doped TiO_2 and of Perovskites

In an attempt to shift the absorption band of the TiO_2 to the visible region, Hermann et al. proposed to dope the catalyst with Cr^{3+} cations.[31] Even though they succeeded to induce an absorption in the visible region, the photocatalytic activity diminished under the UV light because due to the presence of Cr^{3+} ions the rate of electron/hole recombination increased. In this case, the cations behaved as recombination centers of

photogenerated charges. With the same purpose, Ikeda et al. studied the influence of doping TiO_2 with several transition metals (W, Cr, Cu, Fe, Co).[32] The result was a decrease in the photocatalytic activity without giving the expected visible light response. In contrast, Palmisano et al. have shown that presence of chromium or iron ions in TiO_2 increases the photoreduction of dinitrogen and inhibits electron/hole recombinations.[33] Litter and Navío compared the photodegradation of oligocarboxylic acids with mixed Ti(IV)-Fe(III) oxides and TiO_2, and the latter was found to be the best catalyst.[34] The metallization of TiO_2 particles by Pt, Ag, Pd and WO_2 can also improve the performance by a factor of two to five.[12] For example, platinum deposited on TiO_2 acts as an electron trap and electron/hole recombination is slowed. As the rate of electron transfer to O_2 molecules is facilitated, the hole can diffuse to the semiconductor surface and react with adsorbed organic species.[35] The influence of several inert supports for TiO_2 catalyst was also studied. Takeda et al. investigated the photodegradation of propionaldehyde over TiO_2 on upports such as zeolites, silica, alumina, mordenite and activated carbon. They concluded that the use of a support with a medium adsorption constant is necessary to obtain the best photoactivity.

Recent studies showed that the photocatalytic activity of P25 titanium dioxide was enhanced by an exposure to a high power pulsed laser light.[36] Since the authors found modifications in the crystal structure, with higher proportion of rutile phase after the treatment, they made the assumption that the laser energy provided a beneficial modification of the anatase-rutile ratio, without affecting the specific surface of the powder.

As part of this study, we also examined the effects of different metal ions, introduced by doping, on the photocatalytic activity TiO_2. Among the samples prepared for this evaluation we included for better comparison a pure TiO_2 which was processed, including the calcination in the same way as those doped but without adding any metal salt (calcined TiO_2). The results are presented in the Table 3. In the nomenclature adopted for the samples, the numbers after the underscore indicate the nominal atomic percentage of the doping. The doping process had no effect on SSA, which within an

experimental error was the same, i.e. 50 ± 3 m^2/g, for all samples. However, the processing had a slightly negative effect on the activity of the pure (calcined) TiO_2. Under visible light lamp illumination over this sample the conversion of n-butanol was only 68%, comparatively to 86% over the untreated TiO_2. All of the samples doped at the level of 2 atomic % were less active than the calcined TiO_2, the extent of the activity loss depending on the metal. Among the six dopants, the highest diminution of activity was observed for cobalt, whereas it was the lowest for silver and copper. For these two metals effect of the degree of doping, specifically at 0.5 and 0.2 atomic %, on the activity was therefore evaluated. As seen from Table 3, for the two metals the activity actually increased with a decrease of doping. In fact the sample doped with 0.2 atomic % Ag was under UV light as active as pure TiO_2, and under visible light illumination it was slightly more active than that of the calcined TiO_2. The activity of the sample doped with 0.2 atomic % copper was only slightly less active than the calcined TiO_2.
It seems, that in order not to accelerate the possible recombination (reverse reaction one)

$$e^-_{bc} + h^+_{bv} \longrightarrow TiO_2 + \text{Energy and/or } h\nu' \,(h\nu' < h\nu) \tag{20}$$

according to a two step process involving a metal ion which is an electron acceptor[37], the dopant, its concentration must be fairly low.

$$M^{n+} + e^-_{bc} \longrightarrow M^{n+}e^- \tag{21}$$

$$M^{n+}e^- + h^+_{bv} \rightarrow M^{n+} \tag{22}$$

This is probably general for all dopants.
Even poorer performance was observed for the perovskite catalyst for which the results are summarized in Table 4 containing for convenience also the data for TiO2. Over these materials the conversions were low for both types of illumination and only partial oxidation to butanal occurred. From these results it seems evident that SSA is of rather little importance. Actually SSA seems to have an opposite effect for the two types of

illuminations. Under UV light the activity appears to increase slightly with SSA, while under the illumination of the visible light lamp the activity seems to decrease with SSA.

CONCLUSIONS

Common, fluorescent visible light lamp (20W) could successfully be used to fully oxidize by PCO low concentrations of n-butanol, provided sufficiently long residence time is allowed. In this work, a 3.7 L reactor with 0.15 m^2 illuminated surface covered with commercial titanium dioxide (2 g) and 74 min residence time assured a complete oxidation of 100 ppm_v. The slow oxidation proceeds sequentially via butanal, propanal, and ethanal as the main by-products. A step-wise reaction mechanism with pseudo first order reaction rates was proposed.

Doping TiO_2 with transition metal or silver at the level of 2 atomic % inhibits PCO, but the decrease depends significantly on the dopant. Perovskites showed a very low photocatalytic activity, even under UV radiation.

Up to now, full scale development of PCO for indoor air quality applications has been restrained because it relied on strong UV radiation which is harmful for human health. While integration of PCO reactors in ventilation or air conditioning systems was proposed, a real in-situ application in open spaces was banned. However, with the potential of using fluorescent visible light lamps, and in spite of low reaction rates requiring special attention to the design, new possibilities can be considered. For example, although it will be difficult to treat efficiently an indoor environment contaminated with organics emitted continuously it should be possible to treat a periodically contaminated atmosphere. After a intermittent emission of pollutants, such as during use of cleaning materials or in such places as lavatories, the pollutants could be adsorbed on the photocatalyst and gradually oxidized. Even with low UV flux a complete mineralization would occur, provided the time between two pulses is long enough. The self regeneration of the catalyst would occur during periods with less polluting activity. Once regenerated, the catalyst could wait for another pulsed contamination.

To establish a full potential of fluorescent visible light lamp based PCO further work is needed. Specifically, efficiency of this process in oxidation of other VOCs such as aromatics (benzene, toluene), chlorinated C_1-C_4 alkenes (PCE, TCE), light hydrocarbons, amines, nitro-organics, mercaptans, as well NH_3 or H_2S has to be determined.

Progress also needs to be done in the area of the integration of the photocatalyst in every day life objects such as paint, glasses or paper sheet.[38]

REFERENCES

1. U.S. Environmental Protection Agency. *The Total Exposure Assessment Methodology (TEAM) Study*; EPA-600/6-87/002a; U.S. EPA Office of Research and Development :Washington, DC, **1987**.
2. *ASHRAE Handbook : Heating, Ventilating, and Air-Conditioning Applications*; American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers: Atlanta, GA, **1999**; Chapter 44.
3. Hossain, Md. M.; Raupp, G.B.; Hay, S.O.; Obee, T.N. Three dimensional developing flow model for photocatalytic monolith reactors; *AIChE journal*. **1999**, 45, 1309-1321.
4. Henschel, D.B. Cost analysis of activated carbon versus photocatalytic oxidation for removing organic compounds from indoor air; *J. Air & Waste Manage. Assoc*. **1998**, 48, 985-994.
5. Caruana, C.M. Photocatalysts aim to make light work of pollution cleanup; *Chem. Eng. Prog*. **1995**, 91, 10-20.
6. Alberici, R.M.; Jardim, W.F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide; *Appl. Catal. B*. **1997**, 14, 5-68.
7. Peral, J.; Domènech, X.; Ollis, D.F. Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air; *J. Chem. Technol. Biotechnol*. **1997**, 70, 117-140.

8. Raupp, G.B. Photocatalytic oxidation for point-of-use abatement of volatile organic compounds in microelectronics manufacturing; *J. Vac. Sci. Technol. B.* **1995**, 13, 1883-1887.
9. Ollis, D.K. Contaminant degradation in water; *Environ. Sci Technol.* **1985**, 19, 480-484.
10. Ollis, D.K.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. Destruction of water contaminants; *Environ. Sci Technol.* **1991**, 25, 1523-1529.
11. Goswami, D.Y.; Blake, D.M. Cleaning up with sunshine; *Mech. Eng.* **1996**, 118, 56-59.
12. Goswami, D.Y. A review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes; *J. Sol. Energy. Eng.* **1997**, 119, 101-107.
13. Mengyue, Z.; Shifu, C.; Yaowu, T. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using thin films of TiO_2, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1995**, 64, 339-344.
14. Herrmann, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants; *Catal. Today.* **1999**, 53, 115-129.
15. Raupp, G.B.; Junio, C.T. Photocatalytic oxidation of oxygenated air toxics; *Appl. Surf. Sci.* **1993**, 72, 321-327.
16. Goswami, D.Y.; Trivedi, D.M.; Block, S.S. Photocatalytic disinfection of indoor air; *J. Sol. Energy. Eng.* **1997**, 119, 92-96.
17. Jacoby, W.A.; Blake, D.M.; Fennel, J.A.; Boulter, J.E.; Vargo, L.M. Heterogeneous photocatalysis for control of volatile organic compounds in indoor air; *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **1996**, 46, 891-898.
18. Luo, Y.; Ollis, D.F. Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixture in air : kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity; *J. Catal.* **1996**, 163, 1-11.
19. Liu, C.; Cheng, S.; Zhang, J.; Cao, C.; Jiang, W. The gas-photocatalytic degradation of trichloroethylene without water; *Chemosphere.* **1997**, 25, 2881-2889.

20. Vorontsov, A.V.; Savinov, E.N.; Barranik, G.B.; Troitsky, V.N.; Parmon, V.N. Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO_2; *Catal. Today*. **1997**, 39, 207-218.

21. Bickley, R.I.; Munuera, G.; Stone, F.S. Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces. II. Photocatalytic oxidation of isopropanol; *J. Catal.* **1973**, 31, 398-407.

22. Fox, M.A.; Dulay, M.T. Heterogeneous Photocatalysis; *Chem. Rev.* **1993**, 93, 341-357.

23. Linsebigler, A.M.; Guangquan, L.; Yates, Jr J.T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces : principles, mechanisms, and selected results; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735-758.

24. Gerischer, H.; Heller, A. The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles; *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5261-5267.

25. Blake, N.R.; Griffin, G.L. Selectivity control during the photoassisted oxidation of 1-butanol on titanium dioxide; *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5697-5701.

26. Peral, J.; Ollis, D.F. Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification : acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxydation; *J. Catal.* **1992**,136, 554-565.

27. Benoit-Marquié, F.; Wilkenhöer, U.; Simon, V.; Braun, A.M.; Oliveros, E.; Maurette, M.T. VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO_2 photocatalyst. Part 1: 1-butanol and 1-butylamine; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, 132, 225-232.

28. Kirchnerova, J.; Klvana, D. Synthesis and characterization of perovskite catalysts; *Solid State Ionics*. 1999, 123, 307-317.

29. Daroux, M.; Klvana, D.; Duran, M.; Bideau, M. Photocatalytic oxidation of ethane over TiO_2; *Can. J. Chem. Eng.* **1985**, 63, 668-673.

30. Nimlos, M.R.; Wolfrum, E.J.; Brewer, M.L; Fennel, J.A.; Bintner, G. Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol : pathways and kinetic modeling; *Environ. Sci Technol.* **1996**, 30, 3102-3110.

31. Herrmann, J.M.; Disdier, J.; Pichat, P. Effect on chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination; *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 108, 618-622.

32. Ikeda, S.; Sugiyama, N.; Pal, B.; Ohtani, B.; Marci, G.; Palmisano, L. Photocatalytic activity of transition-metal doped titanium(IV) oxide powders, In *10th CRC International Symposium on Fabrication of Nano-Ordered Materials and Catalytic Functions*, Sapporo (Japan) , December, **1999**, pp 4-7.

33. Palmisano, L.; Augugliaro, V.; Sclafani, A.; Schiavello, M. Activity of chromium-ion-doped titania for the dinitrogen photoreduction to ammonia and for the phenol photodegradation, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 6710-6713.

34. Litter, M.A.; Navio, J.A. Comparison of the photocatalytic efficiency of TiO_2, iron oxides and mixed Ti (IV)-Fe(III) oxides: photodegradation of oligocarboxylic acids; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, 84, 183-193.

35. Herrmann, J.M.; Disdier, J.; Pichat, P. Photoassisted platinum deposition on TiO_2 powder using various platinum complexes; *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 6028-6034.

36. Lee, S-K.; Robertson, P.K.J.; Mills, A.; McStay, D. Modification and enhanced photocatalytic activity of TiO_2 following exposure to non-linear irradiation sources; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, 122, 69-71.

37. Sadeghi, M.; Liu, W.; Zhang, T-G.; Stavropoulos, P.; Levy, B. Role of photoinduced charge carrier separation distance in heterogeneous photocatalysis: oxidative degradation of CH_3OH vapor in contact with Pt/TiO_2 and cofumed TiO_2-Fe_2O_3; *The J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19466-19474.

38. Matsubara, H.; Takada, M.; Koyama, S.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Photoactive TiO_2 containing paper: Preparation and its photocatalytic activity under weak UV light illumination; *Chem. Lett.* **1995**, 9, 767-768.

Table 1. PCO of n-butanol over commercial TiO_2 illuminated by fluorescent UV or visible light lamp.

	Conversion (%)	Products yield (%)		
Illumination source	n-butanol	butanal	propanal	carbon dioxide
UV lamp	98	nd[a]	nd[a]	93
Visible lamp	86	71	20	trace

[a]- non detected.

Table 2. Effect of the relative light intensity on the oxidation efficiency of TiO_2

I/I_0	ppm_v of spent oxygen	relative oxidation efficiency
1	770	1
0.80	540	0.7
0.64	410	0.53
0.57	360	0.47
0.49	270	0.35
0.36	180	0.23

Table 3. Influence of doping on the photoactivity of commercial TiO_2 under illumination with fluorescent UV or visible lamp (C_{inlet} = 0.1 vol%, Q = 50 mL/min).

	UV light lamp					Visible light lamp				
Catalyst	x(%)[a]	butanal	propanal	ethanal	CO_2	x(%)[a]	butanal	propanal	ethanal	CO_2
TiO_2	98				√	86	√	√		
calcinated TiO_2	98				√	68	√	√		
TiO_2_1%Fe_2O_3	43	√	√	√		32	√	√		
TiO_2_0.2%CuO	98				√	64	√	√		
TiO_2_0.5%CuO	98				√	46	√	√		
TiO_2_2%CuO	92	√	√	√		25	√	√		
TiO_2_2%CoO	29	√	√			11	√			
TiO_2_0.2%Ag_2O	98				√	83	√	√		
TiO_2_0.5%Ag_2O	98				√	62	√	√		
TiO_2_2%Ag_2O	97	√	√	√	√	41	√			
TiO_2_2%NiO	57	√	√			19	√			
TiO_2_1%Cr_2O_3	18	√	√			21	√	√		

[a]- Conversion of n-butanol

Table 4. Influence of $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ perovskites in the n-butanol photooxidation using fluorescent UV or visible lamp (C_{inlet} = 0.1 vol%, Q = 50 mL/min).

	UV light lamp					Visible light lamp				
Catalyst	x(%)[a]	butanal	propanal	ethanal	CO_2	x(%)[a]	butanal	propanal	ethanal	CO_2
TiO_2	98				√	86	√	√		
STF15III-1080[b]	13	√				16	nq[c]			
STFIPd$_{01}$-955	16	√				14	nq			
STF1-90-650	20	√				11	√			

[a]- Conversion of n-butanol.

[b]- The number represents the temperature (°C) of calcination, typically 16-20 h.

[c]- Observed but not quantified.

Figure Captions

Figure 1: Schema of the experimental set up: 1 – air supply; 2 – air flow controllers; 3 – saturator with liquid VOC; 4 – photocatalytic reactor; 5 – light source; 6 – gas inlet; 7 – gas outlet; 8 – GC unit.

Figure 2: Schema of the longitudinal section of the annular photocatalytic reactor: 1 – gas inlet; 2 – gas outlet; 3 – PVC tube; 4 – catalyst deposited on fiberglass cloth supported by wire mesh; 5 – screen; 6 – fluorescent lamp.

Figure 3: Composition profile of the reactor exit gas stream as a function of the illumination time; visible light lamp, C_{inlet} = 0.1 vol%, Q = 50 mL/min.

Figure 4: Influence of the relative light intensity on the PCO of n-butanol; visible light lamp, C_{inlet} = 0.1 vol%, Q = 50 mL/min.

Figure 5: Measured and calculated concentrations of n-butanol and of the by-products of its PCO as a function of residence time; visible light lamp, C_{inlet} = 0.1 vol%, Q = 50 mL/min.

Figure 6: Effect of inlet n-butanol concentration on its PCO; visible light lamp, C_{inlet} = 0.1 vol%, Q = 50 mL/min.

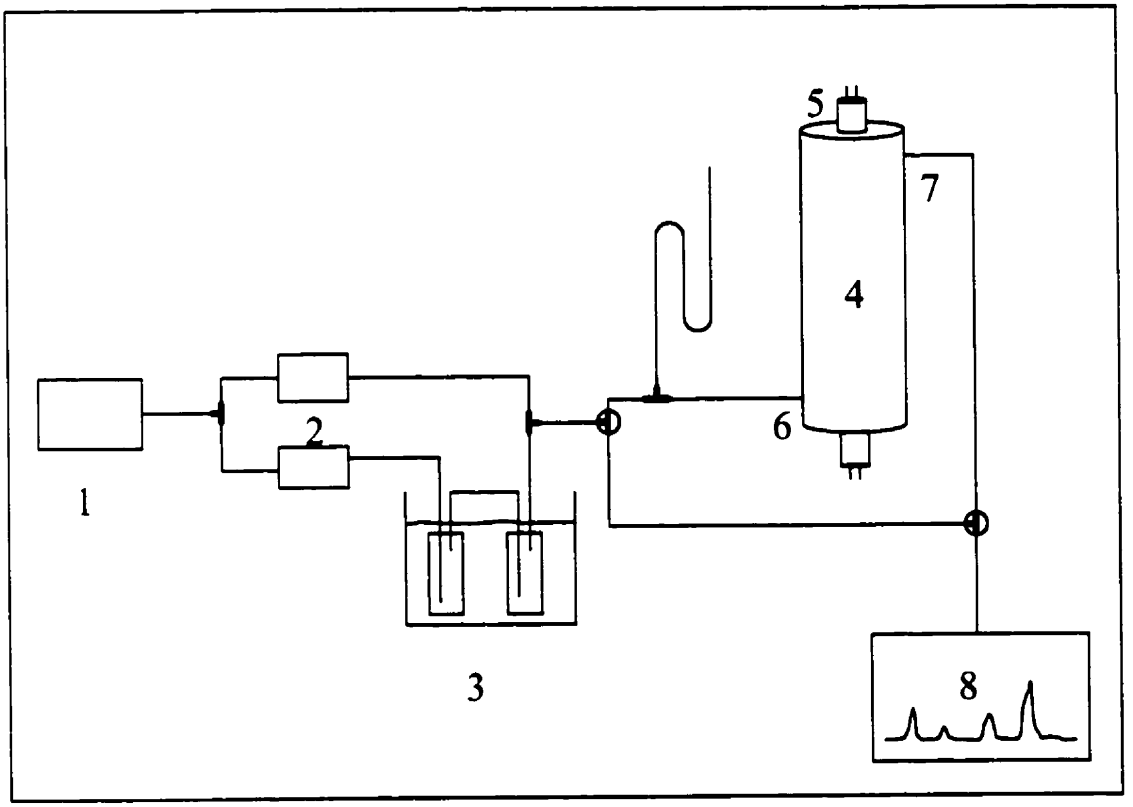


Figure 1

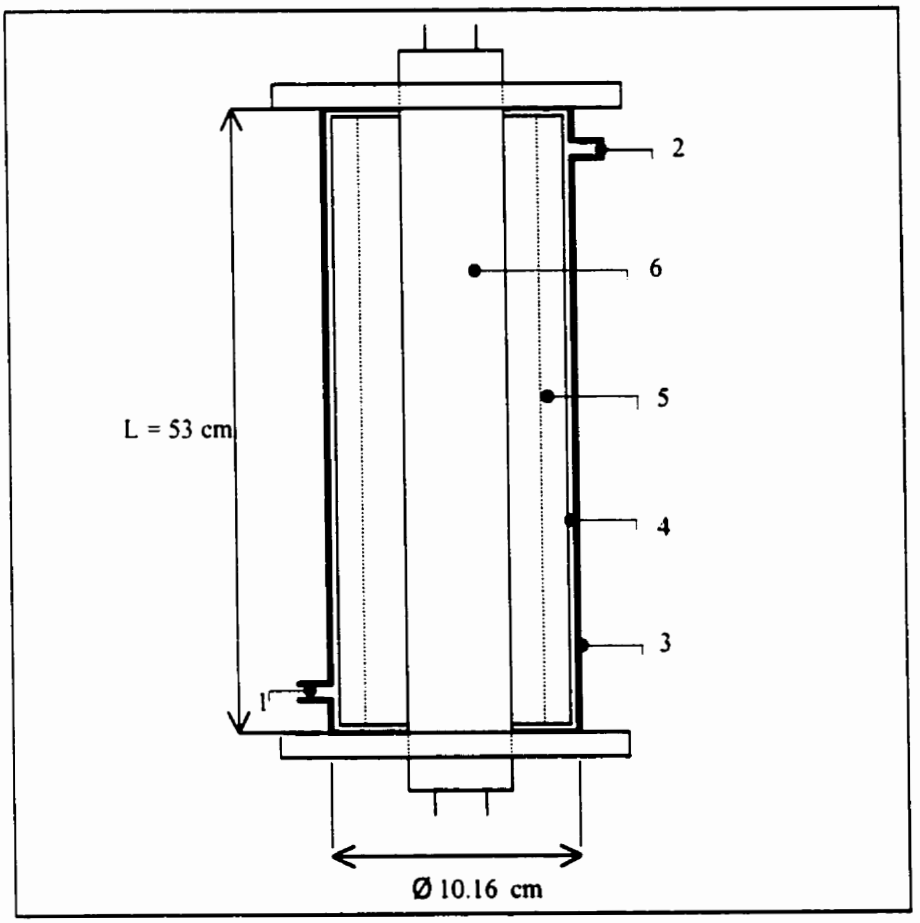


Figure 2

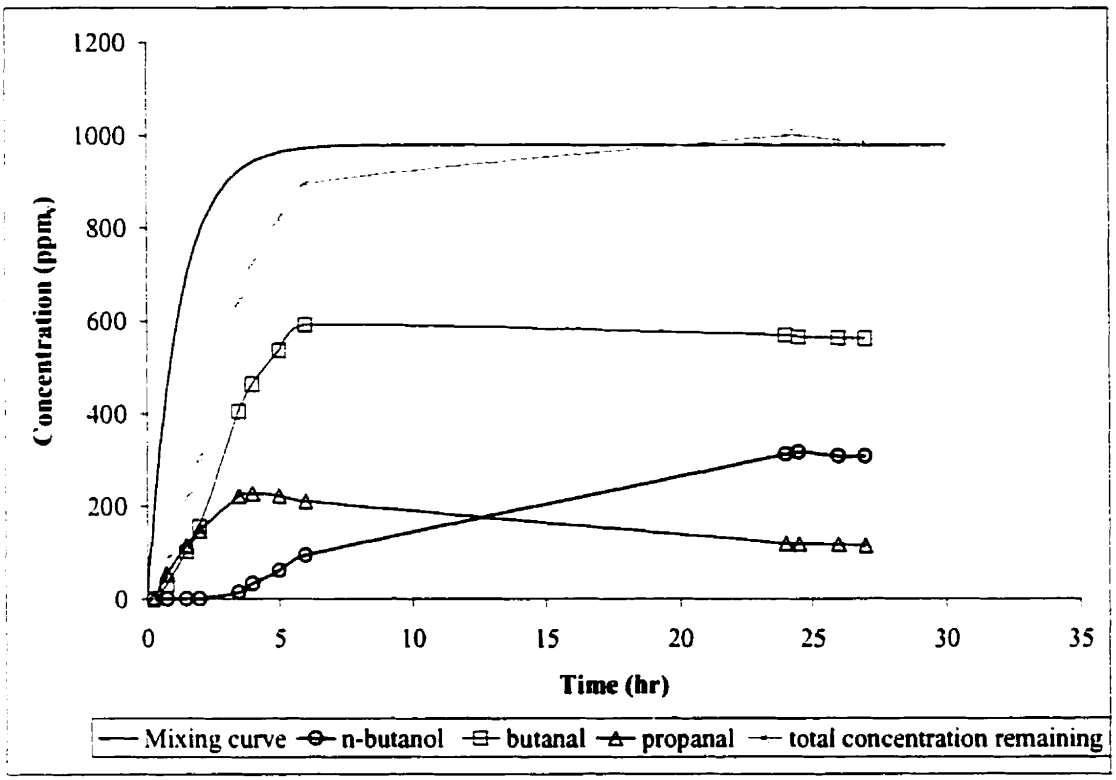

1200
1000
800
600
400
200
0
Concentration (ppm$_v$)
0
5
10
15
20
25
30
35
Time (hr)
Mixing curve
n-butanol
butanal
propanal
total concentration remaining

Figure 3

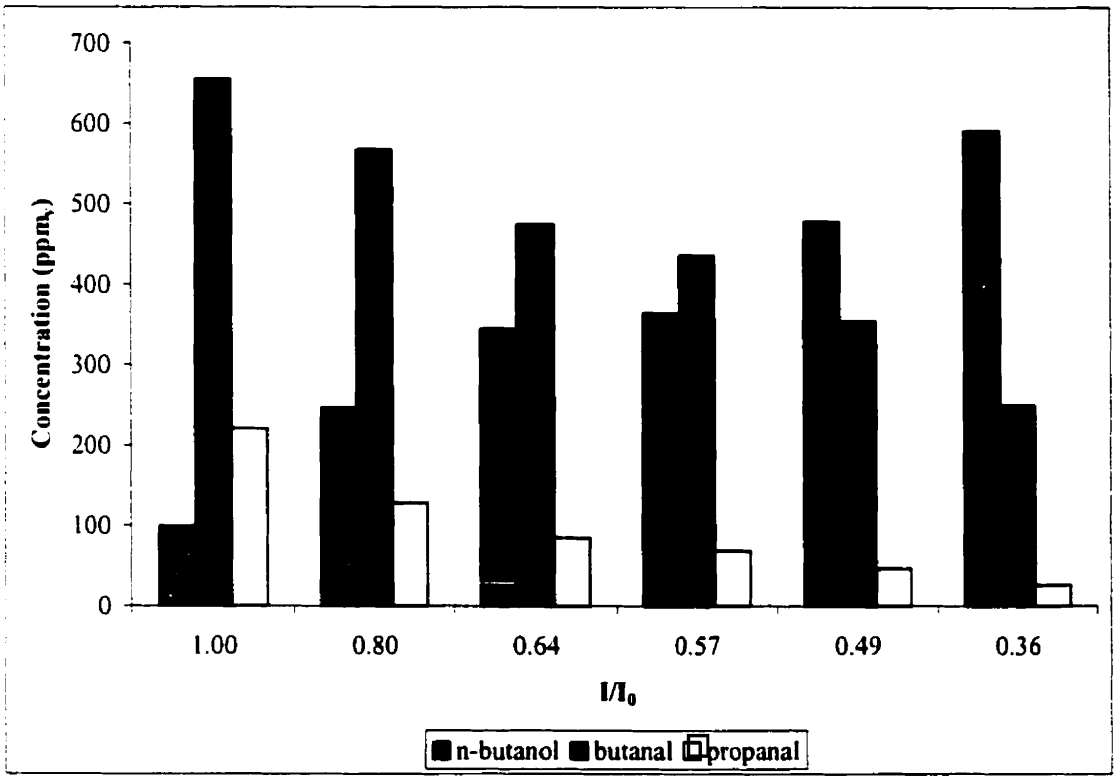

700
600
500
400
300
200
100
0
Concentration (ppm$_v$)
1.00
0.80
0.64
0.57
0.49
0.36
I/I$_0$
n-butanol
butanal
propanal

Figure 4

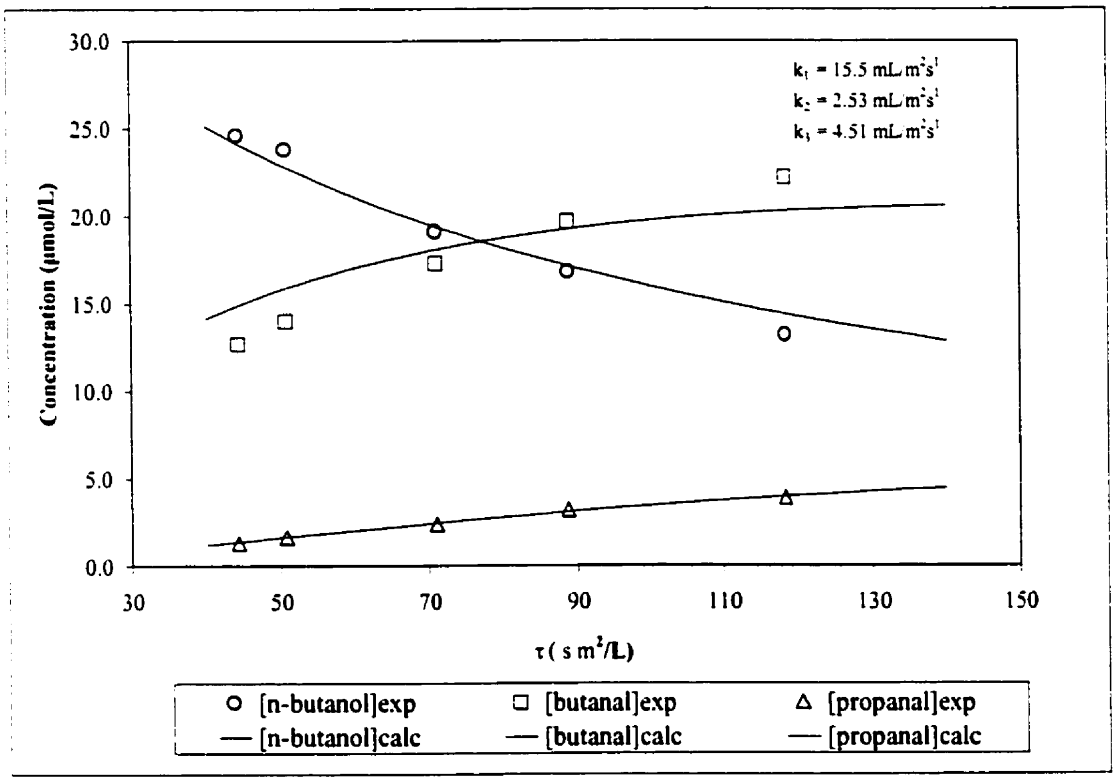

30.0
25.0
20.0
15.0
10.0
5.0
0.0
Concentration (μmol/L)
30
50
70
90
110
130
150
τ(s m²/L)
k₁ = 15.5 mL/m²s¹
k₂ = 2.53 mL/m²s¹
k₃ = 4.51 mL/m²s¹
[n-butanol]exp
[butanal]exp
[propanal]exp
[n-butanol]calc
[butanal]calc
[propanal]calc

Figure 5

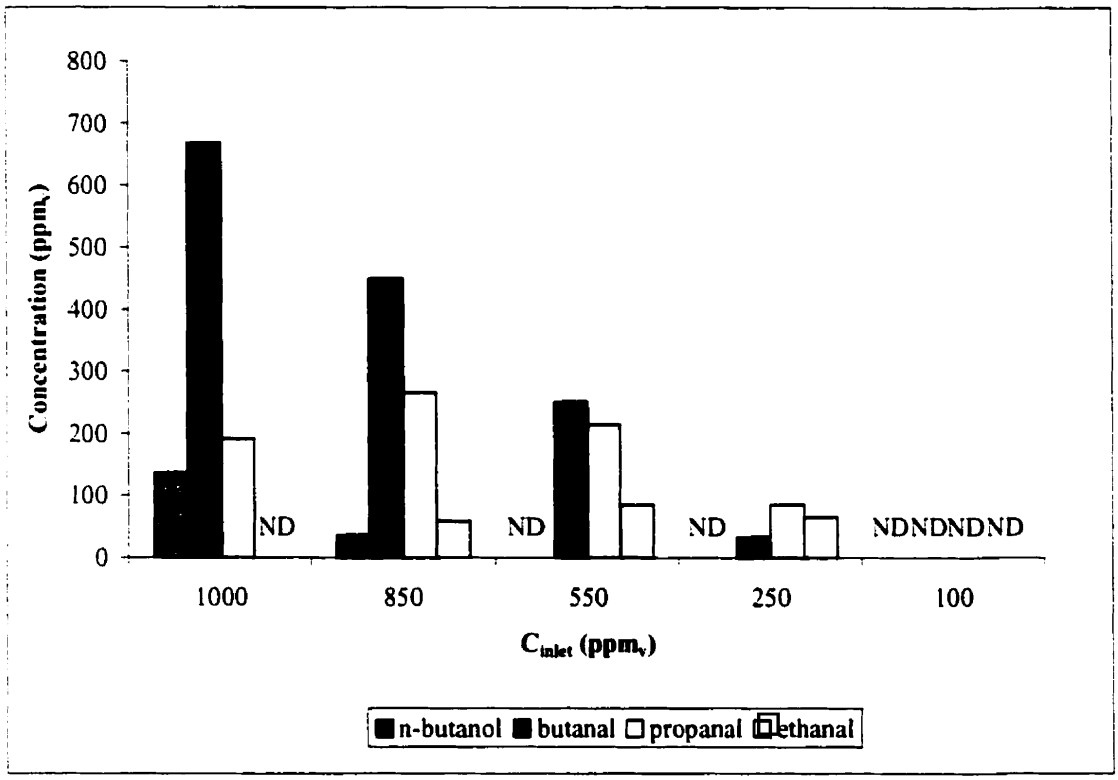

800
700
600
500
400
300
200
100
0
Concentration (ppm$_v$)
ND
ND
ND
NDNDNDND
1000
850
550
250
100
C_{inlet} (ppm$_v$)
n-butanol
butanal
propanal
ethanal

Figure 6