

Lampes à excimère au Xe et XeCl adaptées à la photochimie, applications à la dégradation de matière organique en phase gaz

F. Benoit-Marquié, U. Wilkenhöner, A.M. Braun*, E. Oliveros* et M.-T. Maurette

Laboratoire des IMRCP, UMR 5623, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 4, France

* Lehrstuhl für Umweltmesstechnik, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, 7500 Karlsruhe, Germany

Résumé : Les lampes à excimère ont été mises au point récemment dans le domaine de la photochimie préparative. Des lampes à excimère émettant dans le V-UV (172 nm) et dans l'UV (308 nm) ont été construites et utilisées pour la dégradation de composés organiques en phase gaz. La comparaison entre la photolyse (172 nm) et la photocatalyse (308 nm), technique très prometteuse en phase aqueuse, a été possible car les lampes émettent le même nombre de photons. La photolyse V-UV en présence d'air s'avère être la méthode la plus efficace pour la minéralisation totale des composés aliphatiques et aromatiques étudiés ici qui ont été entièrement transformés en vapeur d'eau et gaz carbonique.

1. INTRODUCTION

L'épuration de l'air d'atmosphères confinées ou d'effluents d'ateliers par exemple est un problème nécessaire encore de nombreuses études fondamentales car, s'il existe des méthodes efficaces (comme la photocatalyse), peu de travaux font état de l'identification, du dosage et de la stabilité des intermédiaires éventuels de dégradation [1]. Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la dégradation, en phase gaz, par photolyse V-UV (lampe à excimère XeXe émettant à 172 nm) du butanol-1 et de la butylamine (comme modèles de composés aliphatiques), et du phénol comme modèle de composé aromatique et nous avons comparé les résultats avec ceux que nous avons obtenus précédemment par photocatalyse (TiO_2 + irradiation à 308 nm émise par une lampe à excimère XeCl) [2]. Après la description des lampes et du montage expérimental, la dégradation des différents composés est décrite. Une comparaison de l'efficacité des deux techniques utilisées, photolyse et photocatalyse, est ensuite effectuée.

2. LAMPES A EXCIMERE UTILISABLES EN PHOTOCHEMIE

Les excimères sont des complexes d'atomes ou de molécules à l'état excité qui, dans des conditions normales ne possèdent pas d'état fondamental stable. Des exemples typiques sont constitués par des associations entre deux atomes de gaz rare (par exemple XeXe^*) ou une association moléculaire électroniquement excitée entre un atome de gaz rare et un atome d'halogène (par exemple XeCl^*): il s'agit alors d'exciplexe. Cependant, pour plus de simplification, nous ne conserverons que le terme d'excimère. Parmi les principales caractéristiques de ces excimères, on peut citer leur courte durée de vie ($< 1 \mu\text{s}$) et souligner que, lors de leur dissociation ils émettent, sous forme de rayonnement quasi monochromatique, l'énergie emmagasinée lors de la décharge électrique qui a provoqué leur formation.

Dans les lampes à excimère, ce sont les décharges silencieuses ou décharges à barrières qui produisent les excimères. Ces lampes ont été développées par un groupe de recherche de la société Asea Brown Boveri (ABB) à Baden [3]. Ce groupe a combiné les techniques issues de la production d'ozone [4] (décharges silencieuses) et les connaissances des lasers à excimère afin de mettre au point toute une gamme de lampes [5] couvrant les domaines de l'UV (entre 200 et 400 nm) et du V-UV (entre 100 et 200 nm) (Tableau 1).

Tableau 1 : Longueurs d'onde d'émission de différentes lampes à excimère [1]

Excimère ou exciplexe	Longueur d'onde d'émission (nm)
ArAr*	126
XeXe*	172
KrI*	190
XeI*	253
XeCl*	308

La monochromaticité de ces sources lumineuses est également un grand avantage dans de nombreuses applications préparatives et facilite les mesures de flux et d'éclairement énergétique ainsi que les calculs nécessaires pour passer à l'échelle industrielle. Par ailleurs, pour la première fois en génie photochimique, il est possible d'adapter la géométrie de la source au réacteur et non l'inverse comme c'était le cas jusqu'à présent. En effet, du point de vue géométrie, les lampes à excimère offrent une très grande flexibilité [6]. La figure 1 donne le schéma de principe de ce genre de lampe ainsi qu'une coupe du type de réacteur que nous avons utilisé

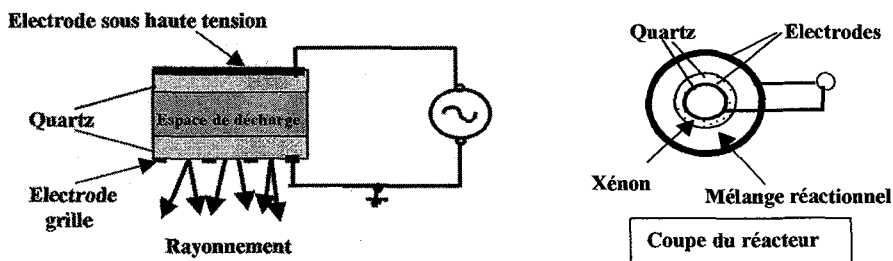


Figure 1: Schéma de principe d'une lampe à excimère et coupe du réacteur utilisé

Nous avons utilisé essentiellement des lampes cylindriques dont le schéma est donné dans la figure 1. L'électrode externe est ici à l'extérieur du réacteur, le mélange réactionnel jouant le rôle de diélectrique.

3. RESULTATS

3.1 Dispositif expérimental

Les expériences de photolyse V-UV et de photocatalyse ont été réalisées en irradiant la phase gazeuse à l'aide, respectivement, d'une lampe à excimère au Xe (172 nm) et au XeCl ($\text{TiO}_2 + 308 \text{ nm}$). Ces lampes ont été construites par nous-mêmes. Le réacteur utilisé est un réacteur ouvert dans lequel tous les réactifs sont introduits et tous les produits en sont extraits par un courant total de matière. La composition de l'air vecteur est de 80% d'azote et de 20% d'oxygène et le débit est tel que le temps de séjour dans le réacteur est de 1 minute et quarante secondes. Une cellule de diffusion permet de contrôler la concentration des produits dans l'air vecteur. La concentration des composés aliphatiques est de 5 g.m^{-3} et celle du phénol de 1 g.m^{-3} ce qui correspond, en phase gaz, à de très fortes teneurs en polluant. La figure 2 donne le schéma de montage que nous avons utilisé.

L'ensemble des expériences a été suivi en continu par chromatographie en phase gaz (chromatographe Chrompack 9001).

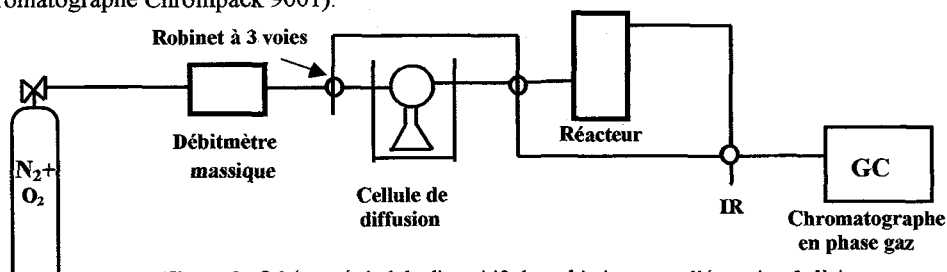


Figure 2 : Schéma général du dispositif photochimique pour l'épuration de l'air.

Les analyses des composés en sortie du réacteur ont dû être également réalisées par Infra Rouge (Appareil Perkin Elmer FTIR 1760x) lorsqu'aucun composé n'était détectable par chromatographie.

Des mesures d'actinométrie utilisant comme actinomètre le ferrioxalate de potassium [2] ont été effectuées pour la lampe émettant dans l'UV. Quant à la lampe V-UV, c'est l'isomérisation cis-trans du cyclooctène qui a permis de déterminer le flux de photons [7]. Les deux lampes émettent un flux de photons pratiquement identique respectivement de $8,1 \cdot 10^{18}$ photons. s^{-1} pour la lampe UV et de $8,3 \cdot 10^{18}$ photons. s^{-1} pour la lampe V-UV. Ceci va faciliter la comparaison de l'efficacité des deux lampes d'autant plus que nous avons travaillé en absorption totale et sous réserve bien sûr du type de catalyseur (TiO_2) utilisé. Nous avons préparé nous-mêmes le catalyseur par la méthode "sol-gel" et nous l'avons déposé sur un support en quartz poreux : la surface spécifique finale est de $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

3.2 Résultats

La dégradation du butanol, de la butylamine et du phénol a été réalisée avec les deux types de lampes à excimère que nous avons décrites précédemment: lampe XeXe* émettant à 172 nm et lampe au XeCl* émettant à 308 nm. Dans le cas de cette dernière, nous avons effectué essentiellement des réactions photocatalytiques en irradiant un semi-conducteur, le dioxyde de titane (TiO_2) très utilisé et très efficace dans les dégradations de composés organiques en phase aqueuse [1].

3.2.1 Photolyse V-UV

La photolyse V-UV des trois composés organiques étudiés, conduit à leur destruction totale en vapeur d'eau et gaz carbonique comme en témoignent les spectres Infra Rouge de la phase gaz que nous avons effectués, puisqu'aucun composé organique n'avait pu être détecté par chromatographie. La figure 3 donne un exemple des analyses FTIR que nous avons obtenues. L'ozone, qui est détecté en faible quantité, provient de la photolyse de l'oxygène de l'air et joue un rôle important dans la minéralisation des composés. En effet, des expériences réalisées sous argon ont conduit à la formation et au dépôt de polymères sur les parois du réacteur. De plus, l'analyse par IR de la composition des gaz à la sortie du réacteur, mettent en évidence la formation méthane et de CO pour le butanol et le phénol, ainsi que de faibles quantités de CO_2 . Pour la butylamine nous avons détecté en plus de l'acide cyanhydrique (HCN). Ceci montre l'importance du rôle de l'oxygène pour éviter la formation de tout composé toxique.

3.2.2 Comparaison de l'efficacité entre la photocatalyse et la photolyse V-UV

En photocatalyse l'absorption de la lumière par un semi-conducteur (ici le TiO_2) provoque le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction permettant ainsi la formation de trous positifs et d'électrons et entraînant des réactions d'oxydations et de réductions avec les composés adsorbés sur sa surface. Nous avons montré que les trois composés étudiés s'adsorbent fortement sur le catalyseur [2] aussi leur dégradation en CO_2 et H_2O (en présence d'air) est-elle efficace pour le butanol et la butylamine. (tableau 2). En effet, il suffit de jouer sur le débit pour obtenir une dégradation totale [2].

Tableau 2 : Comparaison de l'efficacité de la photolyse V-UV et de la photocatalyse

Produit	%Dégradation* $\lambda_{\text{ir}} = 308 \text{ nm}^{**}$ ($TiO_2 + \text{Air}$)	%Dégradation* $\lambda_{\text{ir}} = 172 \text{ nm}^{**}$ (Air)
1-Butanol	85	100
1-Butylamine	65	100
Phénol	0	100

*Temps de séjour dans le réacteur : 1 minute quarante seconde

**Nombre de photons émis par la lampe : $8 \cdot 10^{18}$ photons. s^{-1}

Cependant, la non dégradation du phénol est surprenante, car ce composé est rapidement détruit par photocatalyse en phase aqueuse, comme l'ont montré plusieurs auteurs (par exemple Palmisano et al. [8]). Dans notre cas, l'addition de vapeur d'eau n'a pas amélioré le résultat. Cependant, des études récentes de dégradations photocatalytiques sous courant d'oxygène de composés aromatiques adsorbés sur le catalyseur, ont montré que le *m*-crésol (3-méthyl phénol) n'est pas du tout dégradé [9]. De plus, la

photodégradation du toluène en phase gaz entraîne la formation de produits phénoliques qui freinent le processus [10]. La non réactivité du phénol pourrait être due à une valeur du potentiel redox de ce composé telle qu'en phase gaz les réactions d'oxydations ne puissent avoir lieu. Des études de RPE sont actuellement en cours, dans nos conditions expérimentales pour essayer d'expliquer ce résultat. La formation de polymères qui inhiberait le processus est peu probable car l'irradiation à 250 nm détruit le phénol en quelques minutes.

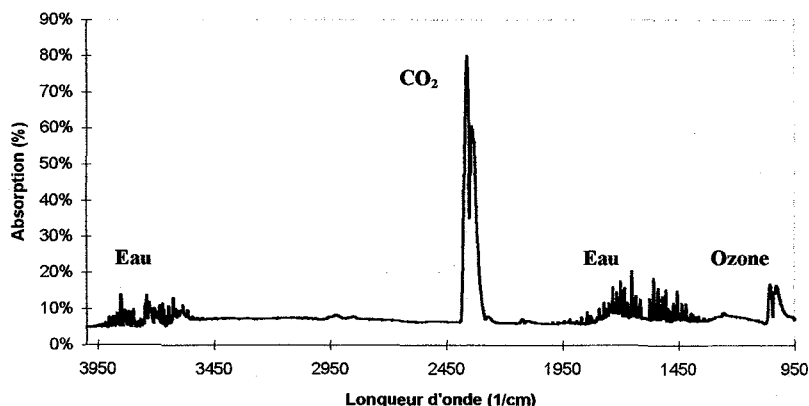


Figure 3 : Spectre Infra Rouge lors de la dégradation du butane-1-ol par photolyse V-UV, en présence d'air

4. CONCLUSION

Les lampes à excimère présentent un grand intérêt en photochimie car elles émettent une radiation quasi monochromatique dont la puissance est aussi élevée que celle des lampes classiques couramment utilisées.

Nous avons pu montrer au cours de ce travail l'intérêt d'utiliser des lampes à excimères, émettant dans le V-UV. En effet, ces lampes s'avèrent très efficaces en phase gaz pour la dégradation totale des composés organiques, que nous avons étudiés, et ceci à condition d'être en présence d'air. En effet, l'oxygène permet de parachever la minéralisation totale des composés et d'éviter ainsi la formation de composés toxiques. Le seul bémol qu'il convient de donner ici est que le coût en énergie électrique en fait une méthode onéreuse au niveau industriel.

Quant à la photocatalyse, technique très prometteuse en phase aqueuse, elle s'avère inefficace dans le cas du phénol, mais cette méthode est cependant très satisfaisante dans le cas des composés aliphatiques, car il suffit de jouer sur le débit pour obtenir une dégradation totale [2]. Bien entendu, ces résultats peuvent varier suivant le TiO_2 utilisé.

Références

- 1 A.M. Braun, M.T. Maurette, E. Oliveros, P. Pichat, dans *Photochimie 94 (Photochimie et Environnement)*, Suppl. Actual. Chim.n°7, p.42.
- 2 F. Benoit-Marquié, Thèse n°2632, Toulouse, Avril 1997.
- 3 B. Eliasson, U. Kogelschatz, *Appl. Phys.*, B, **46**, 299 (1988).
- 4 W. Siemens, *Ann. der Phys. Chem.*, **4**, 102 (1857).
- 5 B. Eliasson, U. Kogelschatz, *Appl. Phys.*, B, **52**, 14 et ref. citées, (1991).
- 6 A.M. Braun, E. Oliveros, C. do Nascimento, *Advances in Photochemistry*, 1993, eds D. Volman, G.S. Hammond et D.C. Neckers, p. 235.
- 7 L. Jakob, Thèse Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1992.
- 8 L. Palmisano, M. Schiavello, A. Scafani, G. Martra, E. Borello, S. Coluccia, *Appl. Catal. B*, **3**, 117 (1994).
- 9 S.A. Larson, J.L. Falconer, *Catal. Letters*, **44**, 57 (1997).
- 10 V. Augugliaro, S. Coluccia, V. Liggio, L. Marchese, G. Martra, L. Palmisano, M. Schiavello, *Appl. Catal.*, B, **20**, 15 (1999).