



HAL
open science

Caractère stochastique des interactions aux interfaces gaz-solide - intégration à des modèles déterministes avancés de procédés

Pascaline Pre

► **To cite this version:**

Pascaline Pre. Caractère stochastique des interactions aux interfaces gaz-solide - intégration à des modèles déterministes avancés de procédés. Génie chimique. Université de Nantes (UNAM), 2010. tel-02427659

HAL Id: tel-02427659

<https://hal.science/tel-02427659>

Submitted on 3 Jan 2020

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

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

Dossier présenté devant

L'UNIVERSITE DE NANTES

En vue de l'obtention de l'

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

par

Pascaline Pré

Maître-Assistante

Ecole des Mines de Nantes

**Caractère stochastique des interactions aux interfaces gaz-solide -
intégration à des modèles déterministes avancés de procédés**

Michel Baudu (Rapporteur)	Professeur, Directeur du Groupement de Recherche Eau-Sol-Environnement, Université de Limoges.
Marie-Hélène Manero (Rapporteur)	Professeur, Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, UMR CNRS 5503.
Xavier Py (Rapporteur)	Professeur, Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire, UPR CNRS 8521.
Roger Gadiou	Maître de Conférences, HDR, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UPR CNRS 7228.
Dominique Jeulin	Professeur, Directeur de Recherche, Centre de Morphologie Mathématique, Mines Paris Tech.
Pierre Le Cloirec	Professeur, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.
Laurence Le Coq	Professeur, Laboratoire Génie des Procédés, Environnement et Agro-alimentaire, UMR CNRS 6144.
Jean-Noël Rouzaud	Directeur de Recherche, Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure, UMR CNRS 8538.

« Le hasard ne joue que dans un cadre étroit des possibles. »

Boris Cyrulnik, De la parole comme d'une molécule, 1995.

Résumé

Les procédés à lit fixe ou à lit fluidisé mis en œuvre dans les opérations de traitement, destinées à séparer ou transformer par voie chimique ou biologique des composés gazeux, sont des systèmes complexes, dans lesquels se superposent de manière interdépendante des processus réactionnels, ainsi que des mécanismes de transferts de matière, de chaleur et de quantité de mouvement. Appliqués à de tels systèmes, les modèles phénoménologiques qui reposent sur l'énoncé des lois de conservation et sur l'analyse déterministe des phénomènes limitants ou prépondérants à l'échelle macroscopique sont d'un grand intérêt aux plans cognitifs et applicatifs. Leur capacité prédictive est néanmoins souvent restreinte à une gamme étroite de variation des conditions opératoires, car de manière conventionnelle, ces modèles font appel à des équations constitutives pour quantifier les termes de transport ou de génération des équations de bilans, qui dépendent de paramètres empiriques. Ces équations peuvent être assimilées à des modèles comportementaux de type boîtes noires. Elles permettent de quantifier à l'aide de grandeurs moyennes globales, des mécanismes régis à l'échelle moléculaire, et possédant un caractère aléatoire. Les recherches effectuées tendent ainsi à développer des modèles de connaissance avancés de procédés de traitement de gaz par une phase solide poreuse, qui associent à l'approche déterministe conventionnelle, des modèles comportementaux probabilistes, aptes à rendre compte du caractère stochastique des interactions aux petites échelles. Au cours de l'exposé, les méthodologies mises en place seront décrites au travers de différents cas d'étude. Les résultats obtenus souligneront l'intérêt de la démarche, ainsi que ses limitations.

Dans un premier temps, deux exemples de modélisation phénoménologiques de réacteurs gaz-solide seront traités : « *la dégradation biologique de composés organiques volatils en lit fluidisé* » et « *la récupération de solvants par adsorption en lit fixe* ». On mettra en évidence les apports des descriptions théoriques à l'amélioration des connaissances et au contrôle opératoire des procédés. La difficulté à élaborer des modèles suffisamment généralistes pour simuler la variété des conditions de mise en œuvre industrielle sera également discutée. Dans une deuxième partie, les approches de modélisation probabiliste seront illustrées par des études portant sur les interactions d'adsorption ou d'oxydation à la surface de matériaux carbonés activés. Ces solides sont caractérisés par une organisation nanostructurale complexe et désordonnée. On montrera que l'analyse statistique qui sous-tend l'élaboration des modèles probabilistes peut permettre d'élaborer des lois relativement précises et généralistes, pourvu que l'on soit capable d'identifier et de mesurer les variables explicatives influentes, en particulier celles décrivant les propriétés structurales des solides. C'est pourquoi, en complément à ces recherches, sera présentée une méthodologie originale de caractérisation des carbones, développée à partir du traitement par modélisation morphologique d'images, obtenues en microscopie électronique à transmission.

L'ensemble de ces travaux permet de dégager des perspectives de recherche qui s'organisent de manière cohérente, suivant trois axes, et qui allient aux préoccupations de la pratique industrielle, des objectifs de connaissance fondamentale. Suivant cette démarche, les outils de modélisation probabiliste sont utilisés pour établir des passerelles aux différentes échelles, qui sont intégrées à des modèles avancés de procédés. Elles permettent aussi la mise en place de boucles rétroactives destinées à rechercher les propriétés idéales des solides qui contribuent à intensifier les performances des réacteurs et à rationaliser les voies de synthèse des matériaux, de manière à leur conférer des propriétés d'usage.

Table des matières

I NOTICE INDIVIDUELLE	4
I.1 Diplômes	4
I.2 Parcours professionnel	5
I.3 Domaines de compétences	5
I.4 Production scientifique.....	6
I.5 Encadrement de la recherche.....	6
I.6 Responsabilités pédagogiques et enseignements	6
II ACTIVITES PEDAGOGIQUES	9
II.1 Activités d’enseignement.....	9
II.2 Conception et gestion de programmes de formation	10
III ACTIVITES EN LIEN AVEC LA RECHERCHE	15
III.1 Formation à la recherche	15
III.1.1 Encadrement de doctorants.....	15
III.1.2 Encadrement de post- doctorants.....	16
III.1.3 Encadrement d’étudiants en projet de fin d’études : DEA - Masters Recherche - Ecole d’ingénieurs.....	16
III.2 Collaborations nationales et internationales.....	18
III.3 Projets de recherche contractuels	20
III.4 Publications	23
III.5 Activités connexes	30
IV SYNTHESE DES TRAVAUX	31
Avant-Propos.....	31
IV.1 Modélisation phénoménologique des réacteurs gaz-solide : intérêt et limites des approches déterministes	32
IV.1.1 Les réacteurs gaz-solides : des « systèmes complexes ».....	32
IV.1.2 Objectifs des recherches.....	33
IV.1.3 Nature de la modélisation.....	33
IV.1.4 Méthodologie de développement des modèles.....	35
IV.1.5 Etude de cas.....	38
IV.1.5.1 La combustion du gaz naturel en lit fluidisé.....	39
IV.1.5.2 La dégradation biologique de composés organiques volatiles (COV) en lit fluidisé.....	48
IV.1.5.3 La récupération de solvants par adsorption en lit fixe.	56

IV.1.6	<i>Conclusions</i>	77
IV.2	Modélisation probabiliste des interactions aux interfaces gaz-solide : prise en compte du caractère stochastique des systèmes	79
IV.2.1	<i>Nature désordonnée de la structure des carbones poreux</i>	79
IV.2.1.1	<i>Les carbones adsorbants : différents types et modes de production</i>	79
IV.2.1.2	<i>Structure et porosité : état des connaissances</i>	81
IV.2.1.3	<i>Chimie de surface</i>	85
IV.2.1.4	<i>Caractérisation des propriétés texturales</i>	86
IV.2.2	<i>Objectifs des recherches</i>	92
IV.2.3	<i>Les enthalpies d'adsorption</i>	94
IV.2.3.1	<i>Nature des interactions</i>	94
IV.2.3.2	<i>Etude expérimentale</i>	94
IV.2.3.3	<i>Modélisation par des approches probabilistes</i>	96
IV.2.4	<i>Oxydation et inflammation des carbones</i>	104
IV.2.4.1	<i>Etude expérimentale des paramètres d'oxydation et d'inflammation</i>	105
IV.2.4.2	<i>Analyse nanostructurale des carbone</i>	106
IV.2.4.3	<i>Résultats : quantification statistique de l'influence des propriétés structurales sur la réactivité des carbones</i>	112
IV.2.4.4	<i>Conclusions</i>	116
IV.2.5	<i>Analyse statistique de la nanostructure des carbones poreux</i>	116
IV.2.5.1	<i>La modélisation morphologique appliquée au traitement d'images</i>	116
IV.2.5.2	<i>Développement d'un outil d'analyse nanostructurale à partir d'images de microscopie électronique à transmission</i>	118
IV.2.5.3	<i>Résultats : analyse nanostructurale de différents types de carbones poreux</i>	125
IV.2.6	<i>Conclusions</i>	130
IV.3	Perspectives : Intensification des procédés de traitement de gaz par des solides poreux : modèles avancés intégrant les changements d'échelle et le comportement stochastique des systèmes.....	131
IV.3.1	<i>Orientations générales de la recherche</i>	131
IV.3.2	<i>Axe 1 : Intensification et modélisation avancée des procédés de traitement de gaz par des solides poreux</i>	134
IV.3.2	<i>Axe 2: Réactivité, comportement macroscopique et interactions aux interfaces gaz-solide</i>	139
IV.3.3	<i>Axe 3: Caractérisation des solides nanoporeux</i>	142
IV.4	Références.....	160

Notation des références

Les références de mes travaux seront précédées de deux lettres :

- **PI** pour publication dans des revues internationales
- **LC** pour contribution à la rédaction de chapitres de livres ou d'articles de collections
- **PO** pour publication dans des ouvrages référencés
- **AC** pour acte de colloque

III.4 Publications

"

➤ **Publications dans des revues internationales avec comités de lecture**

- PI.1 Giraudet S., **Pré P.**, Le Cloirec P., 2010, Modeling the temperature dependence of adsorption equilibriums of VOCs onto activated carbons, *J. Environ. Eng.*, 136, 1, 103-111
- PI.2 Jayabalan T., **Pré P.**, Héquet V., Le Cloirec P., Rouzaud J.N., 2009, Material properties influencing the oxidation and ignition reactivity of activated carbons : thermal analysis, HRTEM study and statistical modelling, *Energy & Fuels*, 23 (8), 4051–4058
- PI.3 Pellerano M., **Pré P.**, Kacem M., Delebarre A., 2009, CO₂ capture by adsorption on activated carbons using pressure modulation, *Energy Procedia*, 1, 1, 647-653
- PI.4 Giraudet S., **Pré P.**, Le Cloirec P., 2009, Modeling the Heat and Mass Transfers in Temperature-Swing Adsorption of Volatile Organic Compounds onto Activated Carbons", *Environ. Sc. & Technol.*, 43, 4, 1173-1179.
- PI.5 T. Jayabalan, **Pré P.**, V. Héquet, P. Le Cloirec, 2008, Statistical quantification of the influence of chemical composition and porosity on the oxidation and ignition of activated carbons, *Adsorption*, 14, 4, 679-686.
- PI.6 Alappat B.J., Delebarre A., **Pré P.**, Kumar Chandel M., Delvinquier V., Garabetian J.C., Poux D., Gonzalez J., Marchand B., 2007, Thermal remediation of oil polluted sands from black tides : the fluidized bed option, *Chem. Eng. J.*, 129, 1-3, 143-151.

- PI.7 Giraudet S., **Pré P.**, H. Tezel H., Le Cloirec P., 2006, Estimation of adsorption energies using physical characteristics of activated carbons and VOCs' molecular properties,
Carbon, 44, 10, 1873-1883.
- PI.8 Giraudet S., **Pré P.**, H. Tezel H., Le Cloirec P., 2006, Estimation of adsorption energies using the physical characteristics of activated carbons and the molecular properties of Volatile Organic Compounds,
Carbon, 44, 12, 2413-2421.
- PI.9 Yazbek W., **Pré P.**, Delebarre A., 2006, Adsorption and Desorption of Volatile Organic Compounds in Fluidized bed,
J. Environ. Eng., 132, 5, 442-452.
- PI.10 Alappat B.J., Déon S., **Pré P.**, Delebarre A., Viazzo S., 2005, Oil-polluted sands in a fluidized bed,
Ind. Eng. & Chem. Res., 44, 5, 1585-1591.
- PI.11 Leslous A., Delebarre A., **Pré P.**, Warlus S., Zhang N., 2004, Characterization and selection of biomaterials for air biofiltration in fluidized beds,
Int. J. Chem. Reactor Eng., 2, A20.
- PI.12 Humeau P., **Pré P.**, Le Cloirec P., 2004, Optimisation of bioscrubber performances : experimental and modeling approach,
J. Environ. Eng., 130, 3, 314-421.
- PI.13 **Pré P.**, Delage F., Faur-Brasquet C., Le Cloirec P., 2002, Quantitative structure activity relationships for the prediction of VOCs adsorption desorption energies onto activated carbon
Fuel Process. Technol., 77-78, 345-351.
- PI.14 **Pré P.**, Delage F., Le Cloirec P., 2002, A model to predict the adsorber thermal behavior during treatment of volatile organic compounds onto wet activated carbon,
Environ. Sci. Technol., 36, 21, 4681-4688.
- PI.15 **Pré P.**, Delage F., Le Cloirec P., 2000, Mass transfers and warming during adsorption of high concentrations of VOCs on an activated carbon bed : experimental and theoretical analysis,
Environ. Sci. Technol., 34, 22, 4816-4821.
- PI.16 Delage F., **Pré P.**, Le Cloirec P., 1999, Effect of moisture on thermal waves resulting from VOC adsorption in an activated carbon bed
J. Environ. Eng. , 125(2), 1160-1167.
- PI.17 **Pré P.**, Hemati M., Marchand B., 1998, Study on natural gas combustion in fluidized beds : modelling and experimental validation,
Chem. Eng. Sc., 53, 16, 2871-2883.

➤ **Chapitres de livres et collections**

- LC.1 Pré P., Le Cloirec P., 2007, Bioprocédés en traitement de l'air : modélisation et simulation de bioréacteurs, Techniques de l'Ingénieur, Environnement, vol. G2, n°G1781
- LC.2 Pré P., Le Cloirec P., 2007, Bioprocédés en traitement de l'air : modélisation et simulation de bioréacteurs, Techniques de l'Ingénieur, Bioprocédés, vol BIO1, n°G1781
- LC.3 Pré P., Le Cloirec P., 2007, L'inflammation des filtres de charbon actif, un risque contrôlé, La Lettre Techniques de l'Ingénieur, Risques industriels & Environnement, n°4, Sept 2007.
- LC.4 Pré P. 2005, Modélisation des procédés biologiques de traitement d'air, Techniques de l'Ingénieur, Génie des procédés, vol. JB1, n°J1024
- LC.5 Le Cloirec P., Andres Y. Gérente C., Pré P., 2005, Biotechnology for odor and air pollution control, part III : Biological treatment of waste gases containing volatile organic compounds, Ed. Springer Berlin Heidelberg
- LC.6 Pré P., Andres Y. Gérente C., Le Cloirec P., 2004, Bioprocédés en traitement de l'air, mise en œuvre, Techniques de l'ingénieur, Bioprocédés, vol BIO1, n°G1780
- LC.7 Pré P., Andres Y. Gérente C., Le Cloirec P., 2004, Bioprocédés en traitement de l'air, mise en œuvre, Techniques de l'ingénieur, Environnement, vol G1, n°G1780

➤ **Publications dans des ouvrages référencés avec comités de lecture**

- PO.1 Pré P., Faur-Brasquet C., Le Cloirec P., Influence of VOCs' molecular characteristics on exothermicity of adsorption onto activated carbon, 2003, *Proc. of the 3rd Basin Pacific Conference Adsorption Science and Technology*, Ed Chang Ha Lee, 264-269
- PO.2 Pré P., Delage F., Le Cloirec P. Modeling the exothermal nature of V.O.C adsorption to prevent activated carbon bed ignition, 2002, *Fundamentals of Adsorption 7*, K. Kaneto, H. Kanoh, Y. Hanzawa Editors, IK International, Chiba, Japon, 700- 707
- PO.3 Humeau P., Baléo J.N., Pré P., Raynaud F., Bourcier J., Le Cloirec P Hydrodynamic behaviour of gas and liquid flows in a gas/liquid column – Application to deodorization of waste gases. 2001, *Récents Progrès en Génie des Procédés, Tracers and Tracing Methods*, 15 (79), 457-464.

- PO.4 Humeau P., Pré P., Raynaud F., Bourcier J., Le Cloirec P
Caractérisation d'un biolaveur appliqué à la désodorisation d'effluents gazeux, 2001,
Récents Progrès en Génie des Procédés, Eaux, Air, Sols, Environnement, 15 (86) 237-244
- PO.5 Pré P., Thomas D., Le Cloirec P., Adsorption of VOCs onto granular activated carbon in a gas-solid fluidized bed, 2000,
Récents Progrès en Génie des Procédés, Fluidisation, 76(14), 329-337.
- PO.6 Goubelle-Pré P., Hemati M., Marchand B.,
Etude expérimentale de la combustion de gaz naturel en réacteur à lit fluidisé, 1997,
Récents progrès en Génie des Procédés, Paris.
- PO.7 Goubelle-Pré P., Hemati M., Laguerie C., Marchand B., Carlier P.
Modélisation de la combustion du gaz naturel en lit fluidisé, 1995,
7èmes Journées Internationales de Thermique, vol I, p 135 - 142, Marrakech
- PO.8 Goubelle-Pré P., Hemati M., Laguerie C., Marchand B., Carlier P., Modélisation de la combustion du gaz naturel en lit fluidisé - application au traitement thermique de solide, 1995,
Récents progrès en Génie des Procédés, 9(42), 25-31 (1995).

➤ **Publications dans des actes de colloques**

• **Congrès internationaux avec actes et comités de lecture**

- AC.1 Huchet G., Pré P., Jeulin D., Rouzaud J.N., Thorel A., Sennour M., Faessel M., Bowron D., Comparison of Nanoporous Structure of Activated Carbons and C-Faujasite Using Small Angle Neutron Scattering and Empirical Potential Structure Refinement.
10th International Symposium on Fundamentals of Adsorption, Awaji, JAPON 23-28 Mai 2010.
- AC.2 Jayabalan T., Rochereau A., Pré P., Guerrini O., Jarry A., Upgrading of Synthetic Natural Gas (bio-SNG) by a Pressure Swing Adsorption Process for Injection into Natural Gas Grid.
10th International Symposium on Fundamentals of Adsorption, Awaji, JAPON 23-28 Mai 2010.
- AC.3 Giraudet S., Pré P., Baudouin O., Déchelotte S., Le Coirec P., Safety of the Adsorbers Used to Remove Volatile Organic Compounds onto Activated Carbons - A Model to Predict the Heat and Mass Transfers.
10th International Symposium on Fundamentals of Adsorption, Awaji, JAPON 23-28 Mai 2010.
- AC.4 Jayabalan T., Pré P., Guerrini O., Jarry A., Mambre V., Biomass gasification for "green" natural gas grid injection.
European Gas Research Group - Academic Network Event, Brussels, BELGIQUE, 3-4 Juin 2010.

- AC.5 Huchet G., Sennour M., Thorel A, Jeulin D., Rouzaud J.N., Pré P., Multiscale structural analysis of activated carbon materials from HRTEM images by morphology modelling approach,
AICHE annual conference meeting, Nashville, USA, 8-13 Nov. 2009.
- AC.6 Jayabalan T., Pré P., Rouzaud J.N., Le Cloirec P., Statistical quantification and characterization of material properties influencing the reactivity of carbon materials,
AICHE annual conference meeting, Nashville, USA, 8-13 Nov. 2009.
- AC.7 Pellerano M., Pré P., Kacem M., Le Coq L., Delebarre A., CO₂ capture by adsorption on activated carbons using pressure modulation,
CARBON'09, Biarritz, France, 14-19 Jul. 2009.
- AC.8 Huchet G., Jayabalan T., Pré P., Le Cloirec P., Rouzaud J.N., Jeulin D., Thorel A., Structural analysis of activated carbon materials from HRTEM images and morphology modelling approach,
CARBON'09, Biarritz, France, 14-19 Jul. 2009.
- AC.9 Pellerano M., Pré P., Kacem M., Delebarre A., CO₂ capture by adsorption on active carbons using pressure modulation,
9th International Conference on Green House Technologies GHGTH9, Washington, USA, 16-20 Nov 2008,
- AC.10 Jayabalan T., Pré P., Héquet V., Le Cloirec P., Influence of material properties on the oxidation and ignition characteristics of activated carbons,
9th International Conference on Fundamentals of Adsorption FOA9, Giardini Naxos, Sicile, Italie, 20-25 Mai 2007
- AC.11 Jayabalan T., Pré P., Héquet V., Le Cloirec P., Rouzaud J.N., Material properties influencing the reactivity of activated carbons : thermal analysis, HRTEM study and statistical modelling,
CARBON'07, Seattle, USA, 15-20 Jul. 2007
- AC.12 Goetz V., Pré P., Oulahna D., Monneyron P., Cambon J.P., Giraudet S., Palomo E., Devrient L., Isothermal composite adsorbant : elaloration, thermo-physical characterization, test in COV adsorption process,
Carbon for energy Storage and Environment protection CESEP 2007, Krakow, Pologne, 2-6 Sept. 2007
- AC.13 Jayabalan T., Pré P., Héquet V., Le Cloirec P., Rouzaud J.N., Analysis of structural properties of actiavted carbons by HRTEM study and their influence on the oxidation and ignition characteristics,
Carbon for energy Storage and Environment protection CESEP 2007, Krakow, Pologne, 2-6 Sept. 2007
- AC.14 Dumont E., Pré P., Le Cloirec P., Hydrogen storage by adsorption onto different activated carbons,
AICHE Annual Meeting, San Francisco, USA, 12-17 Nov. 2006

- AC.15 Alappat B., Déon S., Pré P., Delebarre A., Fluidization of sand polluted with oil,
International Fluidization Congress, Naples, Italie, 9-14 Mai 2004
- AC.16 Leslous A., Pré P., Delebarre A., Valorization of wood industry by-(product for biological elimination of volatile organic compounds,
Global Symposium on recycling Waste Treatment and Clean Technology REWAS'04, Madrid, Espagne, 26-29 Sept. 2004.
- AC.17 Pré P., Giraudet S., Le Cloirec P., Estimation of the coupled influence of the characteristics of the activated carbon and molecular properties of VOCs on adsorption energy,
CARBON'03, Oviedo, Espagne, 6-10 Juil. 2003
- AC.18 Humeau P., Pré P., Raynaud F., Bourcier J., Le Divenach A., Le Cloirec P., Optimization of a suspended-growth bioscrubber – Application to the deodorization of a low lift station of wastewater
3rd IWA World Water Congress –Melbourne, Australie, 7-12 Avril 2002
- AC.19 Pré P., Delage F., Le Cloirec P.
Influence of the nature of the volatile organic compound on interaction energies during adsorption onto activated carbon.
CARBON'01, Lexington USA, 14-19 Juil. 2001.
- AC.20 Pré P., Delage F., Le Cloirec P.
Prediction of warming resulting from adsorption of high concentrations of VOCs on dry and wet activated carbon beds.
6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australie, 23-28 Sept. 2001.
- AC.21 Humeau P., Pré P., Raynaud F., Bourcier J., Le Divenach A., Le Cloirec P.
Désodorisation par biolavage d'un poste de relèvement d'eaux usées domestiques.
4^{ème} Congrès International de Recherche, GRUTTEE, Limoges, France, 22-23 Nov. 2001.
- AC.22 Delage F., Pré P., Le Cloirec P., Predicting the warming of a carbon bed during solvent recovery
Eurocarbon, Science and Technology of Carbon, Berlin, Allemagne, 9-13 Juil. 2000.
- AC.23 Delage F., Pré P., Le Cloirec P., Heat effects induced by VOC adsorption in carbon beds
33rd Biennial Conference on Carbon, Pennsylvania USA, 11-16 Juil.1999.
- AC.24 Goubelle-Pré P., Hemati M., Marchand B.,
Etude expérimentale et modélisation de la combustion du gaz naturel en réacteur à lit fluidisé
II European Conference on Fluidization, Bilbao, 8-11 Sept. 1997.

- **Congrès nationaux avec actes ou actes à diffusion restreinte**

- AC.25 Huchet G., Jeulin D., Gadiou R., Ghimbeu, Bowron D., Pré P., Etude de la structure nanoporeuse de carbones activés et de C-faujasite par diffraction neutronique et simulations « reverse Monte Carlo »
MATERIAUX 2010, Nantes, 18-22 octobre 2010.
- AC.26 Huchet G., Pré P., Thorel A., Sennour M., Jeulin D., Faessel M., Rouzaud J.N., Monasse B., Caractérisation des carbones activés et simulation d'équilibre d'adsorption sur des modèles moléculaires à partir de mesures morphologiques d'image METHR,
MATERIAUX 2010, Nantes, 18-22 octobre 2010.
- AC.27 Jayabalan T., Pré P., Guerrini O., Jarry A., Traitement de bio-SNG par adsorption modulée en pression en vue d'une mise aux spécifications pour une injection en réseaux de gaz naturel.
MATERIAUX 2010, Nantes, 18-22 octobre 2010.
- AC.28 Guerrini O, Bassil G, Boissonnet G, Capela S, Chambrey S, Fatah N, Fongarland P, Jarry A, Jayabalan T, Jose J, Khodakov A, Lautier A, Marchand B, Mambre V, Mokbel I, Pale M, Pré P, Rochereau A, Setier PA, Projet VeGaz :Production de « Gaz Naturel Vert » par voie thermochimique.
18th European Biomass Conference and Exhibition from Research to Industry and Markets, Lyon, 3-7 mai 2010.
- AC.29 Huchet G., Pré P., Thorel A., Sennour M., Jeulin D., Faessel M., Rouzaud J.N., Bowron D., Caractérisation nanostructurale de carbones activés : analyse d'images METHR et mesures par diffraction neutronique,
Journées Scientifiques du Groupe Français d'Etude des Carbones, Gréoux Les Bains, 29 mars – 1^{er} avril 2010
- AC.30 Jayabalan T., Pré P., Guerrini O., Jarry A., Mise aux spécifications du bioSNG par modulation de pression dans les réseaux de gaz naturel
Journées Scientifiques du Groupe Français d'Etude des Carbones, Gréoux Les Bains, 29 mars – 1^{er} avril 2010
- AC.31 Dumont E., Pré P., Le Cloirec P., Adsorption de gaz sur charbons actifs : application au stockage de l'hydrogène,
Société Française de Génie des Procédés SFGP, Saint Etienne, 9-11 oct. 2007
- AC.32 Pré P., Giraudet S. Le Cloirec P., Evaluation des enthalpies d'adsorption de Composés Organiques Volatils (COV) sur charbon actif
Conférence annuelle du Groupe Français d'Etude des Carbones, Praz sur Arly, 15-18 sept. 2003
- AC.33 Delage F., Pré P., Le Cloirec P., "L'adsorption de composés organiques volatils à de fortes concentrations sur du charbon actif : applications et cas de l'échauffement du lit"
Eurodeur, Paris, juin 1999.

- AC.34 Delage F., Pré P., Le Cloirec P., "La sécurité des filtres de charbons actifs en traitement de COV",
Journée Mise en œuvre des techniques de traitement de l'air par adsorption, club CRIN, Paris, mai 2000.
- AC.35 Delage F., Pré P., Le Cloirec P., "Risques et sûreté des filtres de charbon actif lors de l'adsorption de composés organiques volatils présents dans l'air",
Colloque La recherche sur les risques, Nîmes, juin 2000.

III.5 Activités connexes

Membre de sociétés scientifiques :

- Société Française de Génie des Procédés
- Groupement Français d'Etudes du Carbone (GFEC)
- Groupe de recherche **Nanomines**

Review d'articles scientifiques : *Chemical Engineering Journal, Industrial & Engineering Chemistry Research, Journal of Environmental Engineering, Separation & Purification Technology, Journal of Hazardous Materials.*

IV. Synthèse des travaux

Avant-propos :

Afin de clarifier notre propos, il est bon de définir une terminologie commune qui sera celle utilisée dans ce mémoire.

Est désigné comme *stochastique*, une propriété ou un phénomène dont les fluctuations sont aléatoires, c'est-à-dire qu'elles ne se prêtent qu'à une analyse statistique et ne peuvent être expliquées suivant une approche purement *déterministe*.

Concernant la caractérisation des solides poreux, elle met en jeu des propriétés différenciées en fonction de l'échelle et de la nature des objets observés. A l'échelle sub-nanométrique, on définit les propriétés de *structure* qui se rapportent à la nature et à l'agencement des atomes ou molécules qui constituent la phase solide. A l'échelle nanométrique, on parle ainsi d'*organisation nanostructurale*, pour désigner l'agencement des édifices atomiques, qui peuvent être caractérisés à l'aide de grandeurs *géométriques*, associées à leurs dimensions. Les propriétés *texturales* se réfèrent aux caractéristiques de porosité interne des solides (volumes, distribution de taille des pores ...). Les propriétés *morphologiques* se rapportent quant à elles aux formes et connections des réseaux poreux.

IV.1 La modélisation phénoménologique des réacteurs gaz-solides : intérêts et limites des approches déterministes

Dans une première phase, mes travaux de recherche se sont orientés vers le développement de modèles ayant pour but de décrire à l'échelle macroscopique, les phénomènes de transferts et réactions dans des réacteurs gaz-solide. Deux types de réacteurs ont fait l'objet de mon champ d'investigation: à lit fluidisé et à lit fixe.

Ces systèmes ont en commun qu'ils sont constitués d'une enceinte ouverte, à l'intérieur de laquelle sont mis en contact différents états de la matière : une phase gazeuse continue, réactive, en écoulement convectif et une phase solide divisée. Alors que dans les réacteurs à lit fixe, la phase solide est formée de particules immobiles et empilées de manière aléatoire, dans les lits fluidisés, les particules sont mises en suspension grâce au mouvement ascendant du flux gazeux, et se déplacent à l'intérieur de l'enceinte (Figure IV.1).

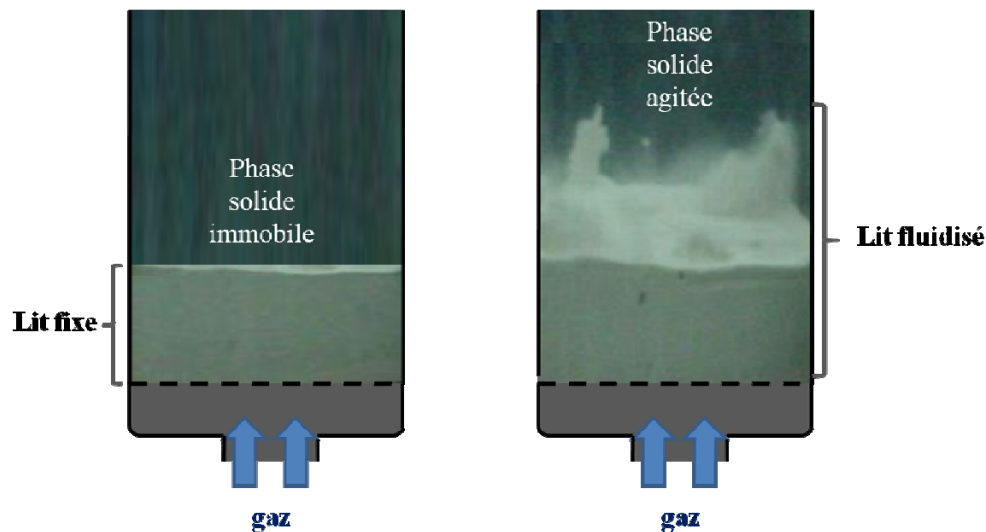


Figure IV.1 : Mise en contact des phases gaz et solide en réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé

IV.1.1 Les réacteurs gaz-solide : des « systèmes complexes »

Les réacteurs gaz-solide forment des *systèmes* sièges de mécanismes de transferts (matière, chaleur, quantité de mouvement) et de réactions. Ces systèmes peuvent être qualifiés comme « complexes » car différents mécanismes de transferts et écoulements s'opèrent au sein de chacune des phases en présence, et sont interdépendants. Leur étude ne peut donc être découplée de l'ensemble du système, et les interactions nécessitent d'être prises en compte pour expliquer les phénomènes observés.

Par ailleurs, les mécanismes élémentaires, s'ils induisent des effets sur des grandeurs macroscopiques, sont avant tout régis à l'échelle moléculaire. Leur compréhension est ainsi rendue difficile en raison des limites d'observation par des mesures directes. D'autre part, à l'échelle moléculaire, les systèmes gaz-solide renferment une composante stochastique, résultant notamment de variations dans la structure interne et externe des particules constituant le lit, de leur arrangement initial dans la couche, des perturbations d'écoulement du gaz distribué à l'entrée du réacteur, des phénomènes de turbulences...

Bien que le comportement du système renferme certaines composantes aléatoires, on suppose que des caractéristiques déterministes prévalent à l'échelle du procédé, celles-ci résultant de la superposition globale des processus élémentaires.

IV.1.2 Objectifs des recherches

Les recherches qui ont été menées ont visé à l'élaboration de modèles décrivant les réacteurs gaz-solide comme *des systèmes complexes à comportement déterministe*.

Au travers de cette approche de modélisation, deux objectifs essentiels étaient poursuivis :

➤ L'acquisition et la consolidation de connaissances

Il s'agissait en premier lieu d'expliquer les phénomènes gouvernant les procédés étudiés. Comme il l'a déjà été souligné, dans les systèmes gaz-solide, la coexistence de différentes phases ainsi que le couplage entre les mécanismes réactionnels et de transferts engendrent une forte complexité. Afin de rendre compte des phénomènes macroscopiques, il est nécessaire de construire une représentation théorique simplifiée du système étudié à partir d'un socle d'hypothèses pertinentes pour décrire les mécanismes prépondérants ou limitants, tout en choisissant d'omettre ceux dont les effets sont négligeables. Cette construction théorique implique des efforts d'analyse et d'interprétation des observations qui sont essentiels à l'art du modélisateur.

➤ La simulation prédictive des procédés

Les modèles établis devaient être utilisés à des fins d'aide à la conception et au contrôle opératoire des procédés industriels. L'enjeu résidait ici en l'élaboration de modèles aptes à prédire convenablement les évolutions d'un système étudié à l'échelle du laboratoire, dans une gamme de variation des paramètres opératoires qui soit aussi large que possible, et représentative des conditions de mise en œuvre industrielle.

Il faut cependant souligner que l'échelle d'observation joue un rôle sur l'appréciation de la prépondérance de certains mécanismes. Certains phénomènes insignifiants sur des unités à échelle réduite s'amplifient à grande échelle. A l'inverse, des effets sensibles à l'échelle expérimentale peuvent s'annuler sur des réacteurs de grandes dimensions.

Ainsi, même si les outils de modélisation développés ont pu apporter une meilleure compréhension du comportement des réacteurs et aboutir à une amélioration notable des conditions de mise en œuvre à l'échelle industrielle, en termes notamment d'efficacité, d'impact environnemental, et de sécurité du procédé, ils doivent être considérés avec réserve dans le cas où la simulation est extrapolée à des systèmes en grandeurs réelles. Les modèles tels qu'ils ont été développés fournissent en premier lieu des bases théoriques destinées à comprendre et contrôler les phénomènes opérant au sein du lit de particules. Le développement de simulateurs d'unités à grande échelle doit passer par une phase de validation à l'échelle pilote et prendre en compte les équipements et conditions opératoires spécifiques des installations industrielles.

IV.1.3 Nature de la modélisation

Les modèles développés pour décrire les réacteurs gaz-solide sont fondés sur l'énoncé des lois de conservation (masse, énergie, quantité de mouvement) et l'analyse explicite des phénomènes limitants ou prépondérants. On peut ainsi considérer qu'ils entrent dans la catégorie des modèles dits « *de connaissance* ».

En réalité, dans le domaine du génie des procédés, et en particulier lorsqu'il s'agit de procédés multiphasiques, l'élaboration de modèles de « *connaissance pure* », basés sur une description théorique complète et détaillée de l'ensemble des processus élémentaires gouvernant le système reste aujourd'hui encore un défi. Les modèles macroscopiques, conçus de manière conventionnelle, présentent des limitations inhérentes au cadre déterministe dans lequel ils sont établis. Afin de décrire les processus à composante aléatoire, on fait appel à l'utilisation de corrélations de nature empirique qui permettent d'évaluer des grandeurs macroscopiques avec une marge d'incertitude, qui est la plupart du temps mal connue. Pour cette raison, les modèles de connaissance conventionnels se ramènent avec plus de justesse terminologique dans la catégorie des modèles dits « *phénoménologiques* ».

Les modèles *phénoménologiques*, désignés aussi dans la littérature anglo-saxonne par « *first principle models* », doivent être élaborés à partir d'une connaissance mécanistique suffisante des phénomènes observés à l'échelle macroscopique (Figure IV.2). Ils nécessitent cependant d'introduire des informations complémentaires purement expérimentales, destinées à pallier le manque de connaissance ou les difficultés à expliciter de manière exacte les processus élémentaires qui s'opèrent à l'échelle moléculaire, tels la convection, la diffusion, les réactions chimiques ou de sorption.

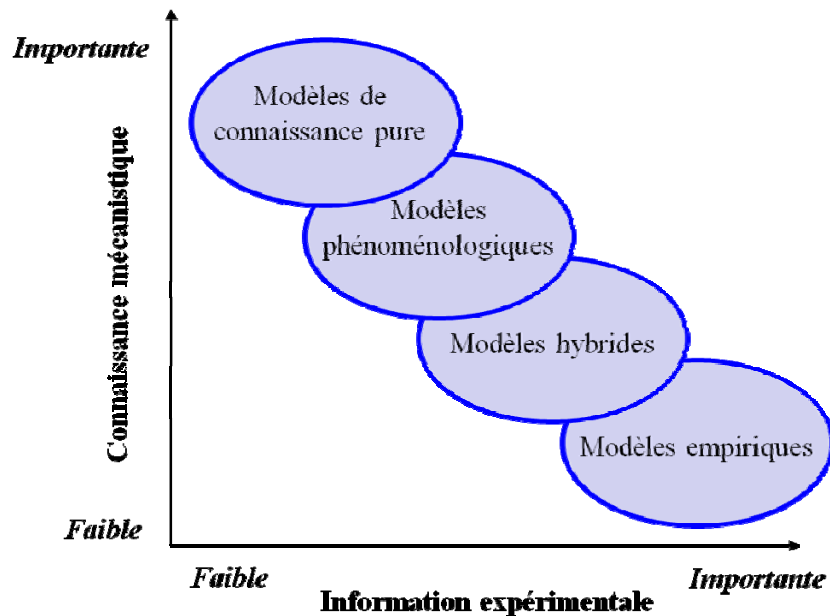


Figure IV.2 : Classement des différents types de modèles en génie des procédés [1].

Pour élaborer un modèle phénoménologique, on a ainsi recours à des « *modèles auxiliaires* » que l'on peut qualifier de type « *comportementaux* » ou « *boîte noire* », et qui permettent de quantifier des mécanismes régis à l'échelle moléculaire. Ces modèles auxiliaires se présentent généralement sous la forme d'équations paramétrées, dont le formalisme est simple et déduit

de manière empirique, à partir de l'analyse d'observations expérimentales. Ces équations peuvent permettre de quantifier des flux macroscopiques de matière ou d'énergie, ainsi que les propriétés thermodynamiques. Elles relient les variables d'état intensives (température, pression, composition molaire) aux variables extensives du système (volume de l'enceinte, surface externe des particules...). Les paramètres de ces équations ajustés de manière empirique ou déterminés à partir de l'analyse dimensionnelle, sont sujets à de fortes variations suivant la référence bibliographique employée, ou les conditions expérimentales dans lesquelles ils ont été évalués. C'est pourquoi, on considère souvent qu'il s'agit de paramètres ajustables, qui ne peuvent être évalués précisément qu'au cas par cas.

L'emploi de modèles auxiliaires empiriques induit de ce fait des approximations et des incertitudes qui limitent le domaine de validité des modèles phénoménologiques. Par rapport à des modèles de connaissances purs qui s'appuieraient sur une description complète et détaillée des mécanismes aux différentes échelles, ils présentent cependant l'avantage de permettre un gain significatif en temps calcul, ainsi qu'une simplification des procédures de résolution.

IV.1.4 Méthodologie de développement des modèles

Le développement d'un modèle phénoménologique apte à décrire un système gaz-solide particulier comporte plusieurs étapes et s'appuie sur une *démarche cyclique d'apprentissage*.

a Analyse des observations expérimentales et identification des phénomènes limitants ou prépondérants

Cette première étape suppose que les problématiques posées et les objectifs de connaissance aient été préalablement clairement identifiés. Les conditions expérimentales sont alors définies de manière à fournir des informations quantitatives relatives au procédé en lien avec les objectifs de connaissance poursuivis. Cette étape passe par la mise en oeuvre d'essais dans des réacteurs à échelle réduite. Le caractère limitant des phénomènes peut alors être mis en évidence grâce à l'emploi de plans d'expérience.

b Elaboration d'une représentation théorique du système - formulation des hypothèses simplificatrices

L'interprétation des observations expérimentales, combinée à l'analyse des modèles de la littérature décrivant des systèmes analogues à celui étudié, conduit à adopter des hypothèses simplificatrices. L'énoncé de ces hypothèses aboutit à une représentation schématisée des principaux mécanismes mis en jeu, supposés aptes à expliquer les évolutions spatiales ou temporelles du système à l'échelle macroscopique.

c Etablissement des équations de conservation – choix de modèles auxiliaires cinétiques, thermodynamiques, hydrodynamiques

La représentation théorique simplifiée du système permet de définir des *enceintes de bilans* pour lesquelles sont écrites les *lois de conservation* : matière (équation de continuité) et énergie (1^{er} principe).

L'équation de conservation de la quantité de mouvement, qui fait appel à la résolution des équations de Navier et Stokes, est souvent omise car elle complexifie considérablement la résolution du système d'équations. La plupart du temps, on préfère soit émettre des hypothèses d'idéalité d'écoulement (piston, mélange parfait), soit employer des corrélations estimant des coefficients de dispersion ou donnant la perte de charge dans l'appareil. Suivant le type de bilan établi (matière, énergie), les enceintes considérées peuvent être différentes. Elles peuvent correspondre à des zones délimitées dans le réacteur, contenant un mélange multiphasique gaz-solide assimilé à un milieu pseudo-homogène, ou être définies pour chacune des phases en présence.

La formulation des *équations constitutives* et des *équations de contraintes* complète l'établissement des équations de bilans (Figure IV.3).

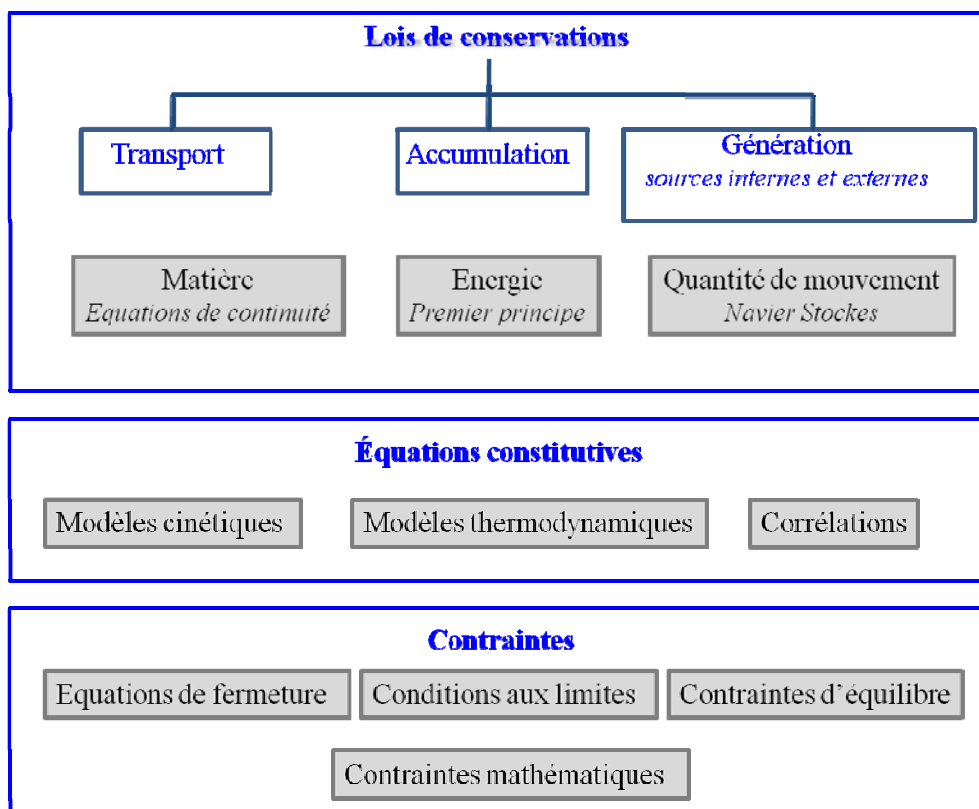


Figure IV.3 : Types d'équations intervenant dans les modèles phénoménologiques (d'après [1]).

Les *équations constitutives* permettent de quantifier les termes de transport et de génération dans les équations de bilan. Elles font appel à des modèles auxiliaires comportementaux pour exprimer des lois de vitesses ou d'équilibre thermodynamique, ou à des corrélations.

Les *équations de contraintes* expriment les conditions aux limites, celles à l'équilibre, ainsi que les propriétés de sommation des variables du mélange gazeux (somme des fractions molaires égale à 1, enthalpie du mélange déduite des enthalpies partielles des constituants...)

d Résolution du système d'équations

Le choix d'une méthode numérique adaptée au système d'équations à résoudre est une tâche délicate, et qui revêt une grande importance pour la précision et la fiabilité de la simulation. L'emploi de bibliothèques mettant à disposition des programmes de résolution robustes et adaptés à des systèmes d'équations différentielles types peut être d'une grande utilité. Il est toutefois nécessaire de s'affranchir des problèmes de conditionnement, d'initialisation et de limites tendant vers 0 ou vers l'infini. Or il n'existe pour y arriver aucune règle infaillible, seules certaines préconisations peuvent être prises en compte : pondération des termes de la matrice jacobienne, réduction du nombre de variables, emploi de variables adimensionnelles...

e Estimation de paramètres

Dans de nombreux cas, les modèles de procédés développés font intervenir des paramètres qui doivent être identifiés à partir de données expérimentales. Il peut s'agir notamment de coefficients de transfert, de constantes cinétiques pour lesquelles nous ne disposons pas *a priori* de modèles prédictifs suffisamment précis, ou établis dans des conditions suffisamment proches de celles du système étudié.

L'estimation de paramètres peut avoir deux objectifs distincts :

- leur interprétation en tant que grandeurs physiques ;
- l'ajustement des résultats de simulation aux données expérimentales des essais.

Dans le premier cas, le modèle établi doit donner une représentation mécanistique suffisamment exacte des phénomènes pour espérer que les paramètres évalués aient un véritable sens physique. Cependant, la coïncidence entre les valeurs des paramètres estimés et les ordres de grandeurs physiques ne suffit pas à avérer qu'ils représentent réellement les grandeurs physiques recherchées. Il convient ainsi d'appliquer certaines précautions à l'identification de paramètres physiques. En l'occurrence, la démarche doit être assortie d'une analyse statistique permettant l'estimation de la variance et de la région de confiance.

Dans le second cas, on cherche à démontrer que le modèle établi permet de décrire suffisamment bien le comportement du système sous réserve que l'on soit capable d'attribuer de bonnes valeurs aux paramètres. La réussite de cette approche nécessite de limiter autant que possible le nombre de paramètres à considérer, les modèles multi-paramètres pouvant générer des solutions identiques pour des jeux très différents de valeurs. L'objectif de connaissance est alors placé au second plan, les valeurs paramétriques pouvant se trouver dénuées de tout sens physique. C'est la prédiction comportementale du réacteur qui est avant tout recherchée.

f Evaluation du modèle – confrontation des résultats de simulation aux données expérimentales

La fiabilité du modèle établi est évaluée en confrontant les variables spatiales ou temporelles simulées (température, concentrations, pression...) à celles mesurées. Il est à noter que les techniques de mesure ne permettent généralement pas d'accéder à des valeurs locales aussi précises que celles simulées, si bien que la modélisation livre souvent une plus grande richesse d'information que la voie expérimentale. L'imprécision des données expérimentales tient en particulier au mode de prélèvement employé, à la gamme de précision de l'appareil de

mesure, à l'erreur de reproductibilité qui résulte de la nature stochastique de certaines composantes du système. Les variables calculées nécessitent donc d'être moyennées pour être comparées aux valeurs mesurées. Ces approximations doivent être prises en compte pour évaluer l'adéquation des résultats de simulation avec les observations expérimentales.

Par ailleurs, les conditions opératoires dans lesquelles sont réalisés les essais à partir desquels est testée la validité du modèle doivent être représentatives du domaine d'application étudié, et indépendantes de celles ayant servi à l'élaboration du modèle. Une approche par les plans d'expérience ayant permis d'identifier les paramètres opératoires les plus influents sur certaines réponses du système peut à ce stade être d'un recours judicieux et une solution économique pour définir quels essais doivent être réalisés en vue d'éprouver la validité du modèle.

En réalité, l'analyse de la capacité prédictive du modèle est fortement corrélée à la première étape du processus itératif d'apprentissage. Les écarts observés impliquent en effet une recherche des causes au plan théorique et une remise en question des hypothèses initialement adoptées. Cette dernière étape peut ainsi aboutir à modifier la représentation théorique du système et au démarrage d'un nouveau cycle.

IV.1.5 Etudes de cas

Dans cette partie, l'objectif est de démontrer au travers d'une sélection de cas d'étude les apports des modèles phénoménologiques à la connaissance des processus de transformation physico-chimiques opérés en réacteurs à lit fluidisé et à lit fixe. Outre que seront mis en lumière des principaux résultats de l'analyse théorique développée suivant la méthodologie de modélisation décrite auparavant, seront également soulignées les différentes limites et contraintes relatives à l'utilisation de tels modèles.

Les systèmes étudiés visent chacun une application industrielle particulière et se distinguent non seulement par le mode de mise en contact gaz-solide, mais aussi par la nature de la réaction mise en jeu :

IV.1.5.1) La combustion de gaz naturel en lit fluidisé,

IV.1.5.2) La dégradation biologique de composés organiques volatiles (COV) en lit fluidisé,

IV.1.5.3) La récupération de solvants par adsorption en lit fixe.

Pour chacun de ces systèmes, le rôle joué par les particules solides est lui aussi différent, servant respectivement de caloporteur dans le premier cas, de support de croissance de microorganismes dans le deuxième cas et d'adsorbants dans le dernier cas.

Nous verrons comment à l'issue de ces travaux, en dépit de certaines limitations, une meilleure compréhension des phénomènes acquise grâce aux approches de modélisation a abouti à des préconisations au plan de la mise en œuvre industrielle de ces procédés.

IV.1.5.1 La combustion de gaz naturel en réacteur à lit fluidisé

a. Contexte et objectifs de l'étude :

Les travaux relatifs à cette étude ont fait l'objet de ma thèse (« Contribution à l'étude expérimentale et à la modélisation de la combustion de gaz naturel en lit fluidisé », P. Pré-Goubelle, 1997, PI.17, PO.6, PO.7, PO.8, AC.22). Celle-ci a été conduite dans le cadre d'une collaboration avec le Centre de Recherche de Gaz de France, qui au travers de cette étude souhaitait développer une activité d'expertise et de conseil auprès des industries mettant en pratique des procédés de combustion de gaz naturel en lit fluidisé. Les principales applications concernaient le traitement et la régénération de sables de fonderie, l'incinération de boues humides, le traitement thermique de pièces métalliques, et la calcination. Alors que le savoir faire des constructeurs de ce type d'unités reposait essentiellement sur des règles empiriques, l'approche de modélisation visait à engager une démarche rationnelle pour la préconisation de paramètres de conception et de mise en œuvre. En particulier l'optimisation du rendement thermique et la minimisation des rejets en imbrûlés et polluants (NO_x) constituaient un enjeu fort au plan de la pratique industrielle.

b. Développement des modèles

Les travaux ont permis d'élaborer une base théorique qui rend compte des processus physico-chimiques résultant des interactions complexes entre les propriétés hydrodynamiques de la couche fluidisée, des mécanismes de transferts de chaleur (par convection, conduction et rayonnement), et la réaction de combustion du gaz naturel.

La méthodologie de développement du modèle s'est appuyée sur une démarche classique : après avoir proposé différentes représentations théoriques simplifiées du système, la pertinence des hypothèses retenues a été évaluée à partir des essais expérimentaux conduits sur une installation construite et mise au point durant ma thèse.

Par rapport aux modèles de bullage classiquement rencontrés dans la littérature pour décrire les réacteurs à lit fluidisé catalytique, l'aspect original de l'étude a été de considérer le caractère non isotherme de la couche résultant de la réaction fortement exothermique de combustion en phase gaz. En effet, lorsque la réaction a lieu à la surface des particules solides, grâce à l'intensité du mélange des particules et en raison la grande différence de capacité calorifique entre les particules solides et le gaz, la température du lit peut être considérée comme uniforme. Cette hypothèse n'était plus justifiée dans le cas d'étude qui nous intéressait, des gradients locaux de température, et par conséquent des variations de la masse volumique du gaz et de sa vitesse superficielle, devaient être prises en compte dans le modèle.

Les modèles développés ont été dérivés de modèles classiquement utilisés pour la mise en œuvre de réactions catalytiques en lit fluidisé, mais ont été adaptés afin de rendre compte des effets thermiques de la réaction en phase gaz. Les propriétés hydrodynamiques des bulles, ainsi que les flux de matière échangés entre phases ont été évalués en considérant l'expansion de la phase gazeuse résultant de l'élévation de sa température et de l'avancement de la réaction. Les transferts thermiques gaz-particules à l'intérieur de la phase bulle et lit-paroi ont aussi été introduits.

Le tableau IV.1 décrit ainsi les principales hypothèses et représentations théoriques associées au modèle d'assemblage de bulles modifié, en les comparant à sa version d'origine (modèle de Kato et Wen, [2]). Ce modèle s'est avéré à la vue de la confrontation avec les résultats expérimentaux, meilleur qu'un second modèle développé sur la base d'une représentation bizonale du lit (modèle de Kunii et Levenspiel, [3]).

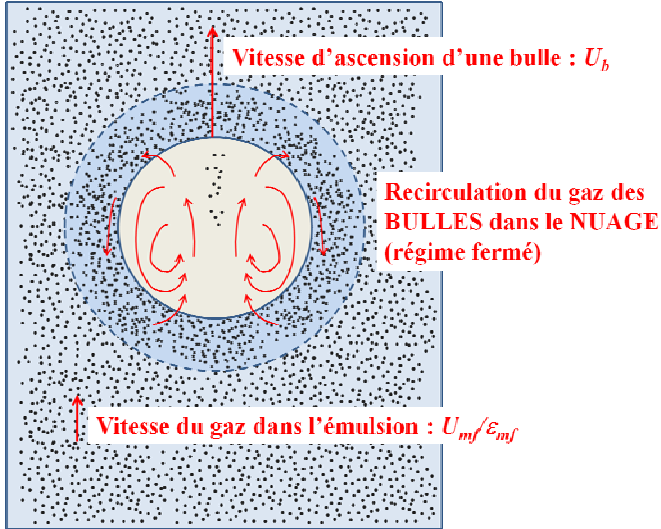
Modèle d'assemblage de bulles		
	Hypothèses initiales (Kato et Wen [2])	Hypothèses modifiées
Réaction	Réaction catalytique : cinétique du 1 ^{er} ordre	Combustion du CH ₄ : modèle cinétique global à 2 réactions : $\text{CH}_4 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
Comportement hydrodynamique du lit	<ul style="list-style-type: none"> - Le débit de gaz en excès par rapport au minimum de fluidisation s'écoule sous formes de bulles au sein de la couche fluidisée. - La vitesse du gaz au sein de l'émulsion est égale à celle au minimum de fluidisation. - Le régime de bullage est fermé : la vitesse d'ascension des bulles est plus rapide que celle du gaz interstitiel. - Les bulles de forme sphérique grossissent par coalescence en s'élevant dans le lit. Leur taille est calculée en fonction de la vitesse superficielle du gaz, par la corrélation de Mori et Wen [4] : $D_{b0} = 0,915 \cdot 10^{-2} (U_f - U_{mf})^{0,4}$ $D_{bm} = 0,652 \times [10 \cdot \Omega_R (U_f - U_{mf})]^{\frac{2}{5}}$ $D_{bm} - D_b = (D_{bm} - D_{b0}) e^{(-0,3H / D_R)}$ - Un nuage sphérique de faible épaisseur entoure la bulle et délimite un volume à l'intérieur duquel il existe un recyclage du gaz. Le volume du nuage est calculé par la corrélation de Davidson et Harrison [5]. $U_{b\infty} = 1,2 e^{(-1,49 D_b / D_R)} [0,711 \sqrt{g \cdot D_b}]$ $\frac{V_c}{V_b} = \frac{3U_{mf} / \varepsilon_{mf}}{(U_{b\infty} - U_{mf} / \varepsilon_{mf})}$ - Le lit fluidisé est représenté par une série de compartiments dont la hauteur est égale au diamètre des bulles au niveau considéré. - Chaque compartiment est constitué de deux phases : bulle (dans la quelle est inclus le nuage) et émulsion. - Le gaz est supposé parfaitement mélangé dans chacune des phases. 	<ul style="list-style-type: none"> - Le débit de gaz en excès varie en fonction de la température et de l'accroissement du nombre de moles avec l'avancement de la réaction - Les bulles grossissent par coalescence et sous l'effet de l'augmentation du débit volumique de gaz - La phase nuage est incluse dans l'émulsion - Une faible fraction de particules solides traverse la phase bulle <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">  </div>

Figure IV.4 : Circulation du gaz entre les phases bulle-nuage et émulsion

- Au niveau de chaque compartiment, un échange continu de matière se produit entre les phases bulle et émulsion par convection et diffusion. Le coefficient global d'échange est calculé en fonction du diamètre des bulles, par la corrélation de Kobayashi [6] :

$$F_0 = \frac{0,11}{D_b}$$

- Au niveau de chaque compartiment, un échange continu de matière se produit entre les phases bulle et émulsion par convection et diffusion. Le coefficient global d'échange est calculé en fonction du diamètre des bulles, par la corrélation de Kobayashi [6].

- Afin de compenser la variation du débit molaire de gaz résultant de l'avancement de la réaction de combustion en phase dense, un flux de matière compensatoire est introduit entre la phase dense et la phase bulle.

$$q_{eb} = \frac{RT_b}{PV_b} \left[\sum_{i=1}^n ((1 - \varepsilon_{mf}) V_e \cdot r_{e,i} - (1 - \gamma_b) V_b \cdot r_{b,i}) \right]$$

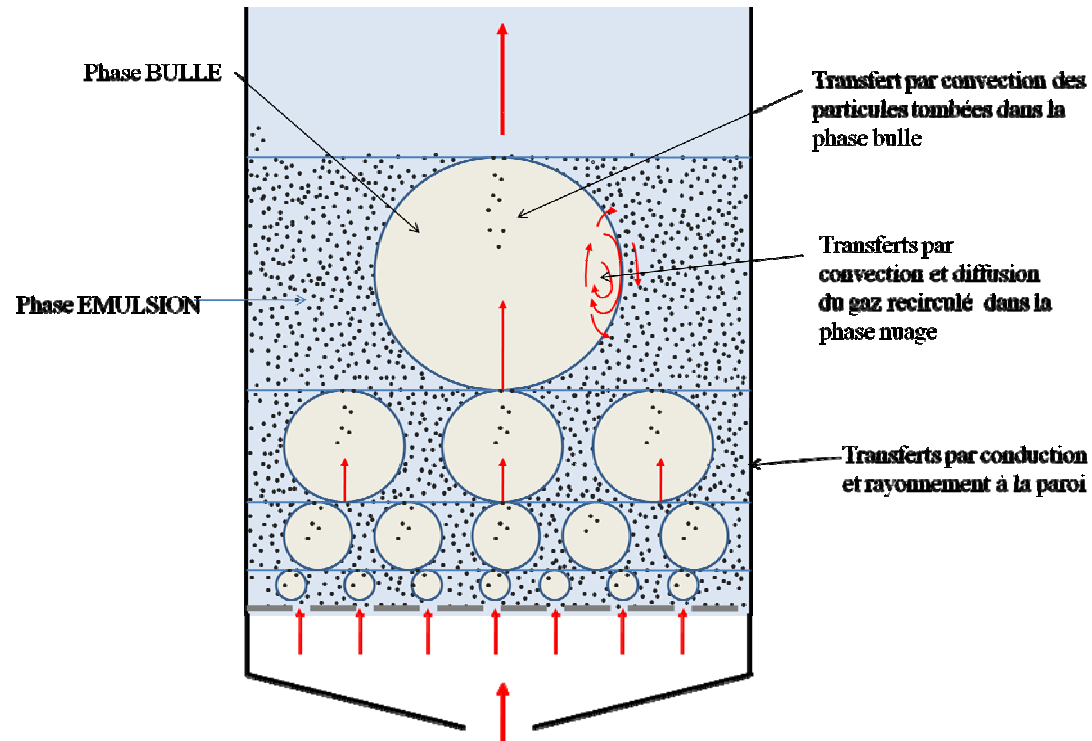


Figure IV.5 : Représentation théorique du réacteur à lit fluidisé suivant le modèle de bullage modifié

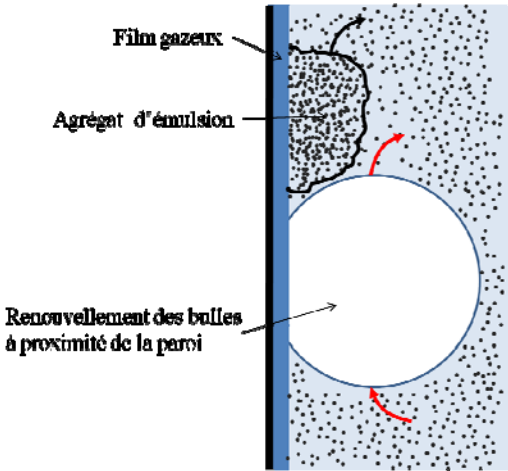
<i>Transferts thermiques</i>	<p>- La température du lit est supposée uniforme : le transfert de chaleur gaz-solide est supposé instantané, les transferts de chaleur à la paroi sont négligés</p>		<p>- La température de la phase solide est uniforme au sein de la couche fluidisée, mais la température du gaz dans chacune des phases bulle et émulsion varie dans la direction axiale : les mécanismes de transferts de chaleur par convection du gaz entre phases sont considérés</p> <p>- Les échanges de chaleur à la paroi par conduction et rayonnement sont pris en compte : la phase bulle est assimilée à un milieu semi-transparent. Son émissivité est calculée en fonction de la fraction de particules tombées dans les bulles. L'échange de chaleur paroi-émulsion est décrit par le modèle de Flamant [7], qui prend en compte le renouvellement transitoire sous l'action du bullage de paquets d'émulsion « agrégats » portés au contact de la paroi.</p>	
			<p><i>Figure IV. 6 : Prise en compte des transferts thermiques à la paroi selon la théorie des agrégats</i></p>	
<p>D_b : diamètre moyen de bulle (m) D_{b0} : diamètre initial de bulle (m) D_{bm} : diamètre maximal de bulle (m) D_R : diamètre du réacteur (m) F_0 : coefficient global d'échange bulle – émulsion (m^3/s) g : accélération de la pesanteur (m^2/s)</p>	<p>H : hauteur du lit (m) P : pression (Pa) R : constante des gaz parfaits (J/mol/K) $r_{b,i}$ $r_{e,i}$: vitesse de formation de l'espèce i, dans les phases bulle, émulsion ($mol/m^3/s$)</p>	<p>q_{eb} : flux de matière compensatoire (m^3/s) T_b : température phase bulle (K) U_{bo} : vitesse d'ascension d'une bulle isolée (m/s) U_f : vitesse superficielle du gaz (m/s) U_{mf} : vitesse superficielle du gaz au minimum de fluidisation (m/s) V_c, V_e : volume des phases bulle, émulsion (m^3)</p>	<p>ϵ_{mf} : degré de vide du lit au minimum de fluidisation γ_b : fraction volumique de solide contenue dans la phase bulle Ω_R : aire de section droite du réacteur (m^2)</p>	

Tableau IV.1 : Hypothèses et représentations théoriques du modèle d'assemblage de bulles modifié appliqué à la combustion de gaz naturel en réacteur à lit fluidisé

c. Apport au plan de la connaissance mécanistique

L'ensemble des travaux expérimentaux et théoriques ont permis de mettre en évidence les principaux mécanismes qui contrôlent l'avancement de la réaction de combustion au sein d'une couche fluidisée. Ils ont souligné notamment la particularité du processus de combustion dans un lit de particules solides. En effet, si dans un milieu homogène, la combustion des hydrocarbures procède généralement suivant une réaction de nature explosive, qui se propage sous la forme d'une flamme, en réacteur à lit fluidisé, ce processus se trouve fortement inhibé en raison de l'intensité des échanges de chaleur gaz-particules.

Ainsi, à des températures moyennes du lit supérieures à la température théorique d'auto-inflammation, la combustion du mélange air-gaz naturel se propage graduellement le long du lit, et progresse suivant un *processus de réaction lente* (Figure IV.7).

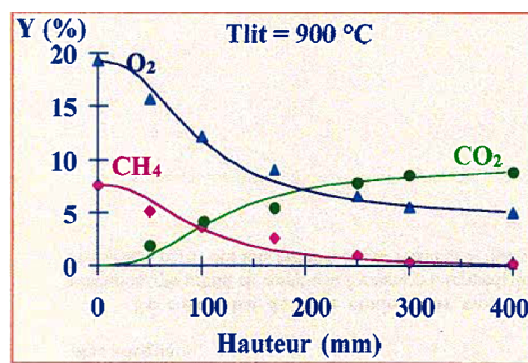


Figure IV.7 : Processus de combustion lente d'un prémélange air-gaz naturel en lit fluidisé - Evolution axiale de la teneur molaire des espèces majoritaires

On a pu en conséquence définir une température critique du lit en deçà de laquelle, la combustion n'étant réalisée que partiellement dans le lit (avec un taux de conversion inférieur à 80%), la teneur en méthane dans les effluents gazeux en sortie du lit est supérieure à la limite inférieure d'inflammabilité du mélange. L'inflammation explosive des bulles de gaz se produit alors au dessus de la surface du lit, dans la zone de désengagement. Dans ces conditions, la formation des oxydes d'azote (NO, NO₂) est favorisée, et les teneurs en imbrulés, notamment monoxyde de carbone sont élevées (Figures IV.8 et IV.9). La conversion du monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO₂, qui fournit la majeure partie de la chaleur dégagée lors de la combustion, a lieu hors du lit, ce qui abaisse considérablement le rendement énergétique du système.

Afin d'optimiser l'efficacité du procédé d'un point de vue du rendement énergétique et environnemental, il s'avère ainsi nécessaire d'ajuster les paramètres opératoires de façon à maintenir le siège de la réaction de combustion à l'intérieur du lit. La modélisation du réacteur a ainsi été d'un grand recours concernant l'analyse de l'influence de ces paramètres, car elle a permis de quantifier des effets hydrodynamiques ou thermiques difficilement accessibles par voie expérimentale.

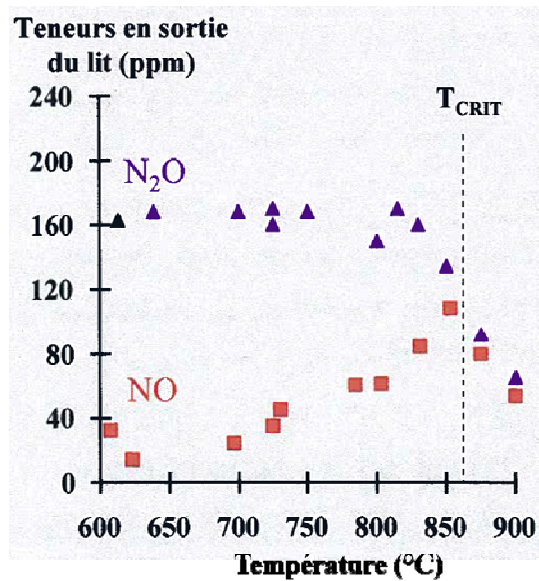


Figure IV.8 : Variations en fonction de la température du lit des teneurs en monoxyde et protoxyde d'azote en sortie de la couche fluidisée

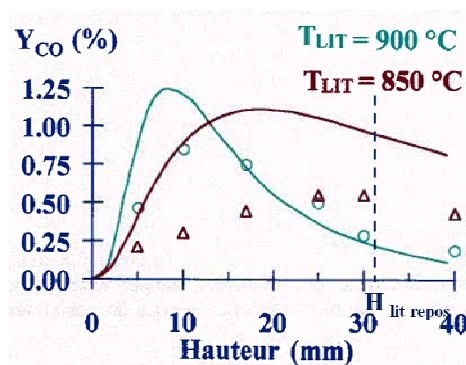


Figure IV.9 : Influence de la température du lit sur l'évolution axiale de la teneur en monoxyde de carbone

Les résultats de simulation ont par exemple confirmé que l'augmentation de la hauteur du lit au repos ne modifie ni les caractéristiques de bullage de la couche ni la vitesse de réaction. En conséquence, l'augmentation de ce paramètre induit un allongement du temps de séjour du gaz favorable à l'avancement de la réaction, et permet un abaissement de la température critique (Figure IV.10).

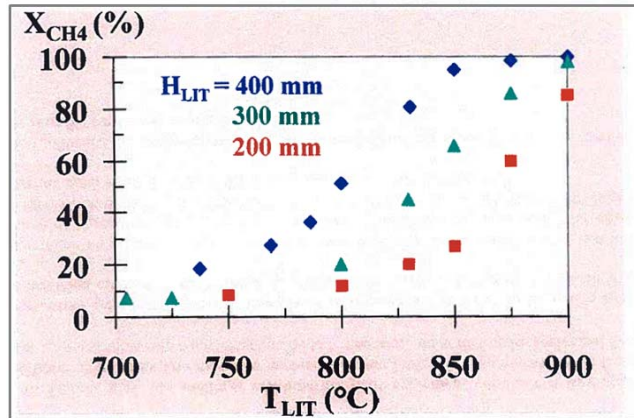


Figure IV.10 : Influence de la hauteur et de la température du lit sur le taux de conversion du méthane

La réduction de la taille des bulles dans le lit obtenue par l'emploi d'un distributeur poreux à la place d'un distributeur à plaque perforée permet d'accélérer la vitesse de la réaction à condition que celle-ci siège dans le lit, portée à une température supérieure à la valeur critique (Figure IV.11). L'intensification des échanges thermiques entre phases explique cette tendance : la température maximale calculée dans la phase bulle est de l'ordre de 25°C plus élevée. Cet effet n'est cependant pas suffisant pour permettre un abaissement significatif de la température critique du lit.

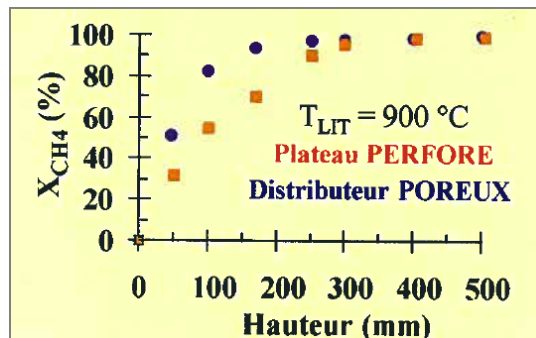


Figure IV.11 : Influence du type de distributeur sur le taux de conversion du méthane en lit fluidisé

L'étude de l'influence de la vitesse superficielle du gaz a mis en évidence des effets contradictoires. Ainsi, si la réduction de la vitesse du gaz implique une augmentation du temps de séjour qui contribue à accélérer la vitesse de la réaction, cet effet est compensé, notamment au voisinage de la température critique, par une diminution de l'intensité des échanges thermiques résultant de la diminution du volume de gaz transporté sous forme de bulles. En conséquence, l'influence globale de ce paramètre reste modérée.

Enfin, les résultats de simulation ont montré que la contribution des échanges radiatifs à la paroi est faible comparée aux transferts de chaleur convectifs entre les phases bulles et émulsion, et influe peu sur les variations locales de température dans le lit.

d. Retombées au plan de la pratique industrielle

En dépit des simplifications adoptées par rapport aux conditions de mise en oeuvre réellement rencontrées sur les unités industrielles (pas de réaction en phase solide, utilisation d'un prémélange air-gaz naturel) les résultats obtenus à l'issue de mes travaux de thèse ont permis de mettre en question certaines pratiques usuelles sur les unités de régénération de sable de fonderie. En particulier, les observations sur sites ont montré que les hauteurs de lit utilisées étaient, à l'inverse des préconisations déduites de notre étude, petites en regard de la section du réacteur. En conséquence, les réacteurs de régénération de sable de fonderie opéraient dans la majorité des cas pratiques en deçà de la température critique : l'inflammation du gaz se produisant au dessus de la couche fluidisée, génère des émissions d'oxydes d'azote et conduit à des pertes thermiques importantes.

e. Limites de l'approche de modélisation

Bien que le modèle d'assemblage de bulles modifié ait permis de mettre en lumière les principaux mécanismes qui régissent le processus de combustion d'un gaz en lit fluidisé, et d'interpréter de manière rationnelle l'effet des paramètres opératoires, la prédiction fine de l'évolution de la composition du gaz, et notamment celle des émissions en monoxyde de carbone et oxydes d'azote, aurait dû requérir une description plus précise des mécanismes et cinétiques réactionnels. Les modèles cinétiques globaux utilisés comme modèles auxiliaires dans notre approche ont en effet été établis de manière empirique, si bien que leur domaine de validité reste restreint aux conditions dans lesquelles ils ont été établis.

L'amélioration de la capacité prédictive du modèle nécessiterait une meilleure prise en compte des vitesses des réactions élémentaires impliquées dans la combustion. Le développement de modèles cinétiques simplifiés, issus de la description détaillée des mécanismes réactionnels, et prenant en compte le calcul de la concentration des espèces radicalaires pourrait être une voie séduisante. Des logiciels tels CHEMKIN ont été mis au point pour permettre de simuler en détail les vitesses des centaines de réactions élémentaires qui interviennent dans la combustion du méthane. L'élaboration de modèles s'appuyant sur une analyse descriptive précise des interactions moléculaires devrait permettre de garantir une plus grande fiabilité dans l'évaluation des paramètres cinétiques, ceux-ci pouvant être modulés en fonction du facteur d'air ou de la gamme de température qui intéressent le procédé à lit fluidisé.

IV.1.5.2 *La dégradation biologique de COV en lit fluidisé*

a. Contexte et objectifs de l'étude

Les procédés de traitement biologique de l'air (COV, odeurs) sont d'un développement récent. Les premières installations industrielles ont été mises en place en France dans les années 1980. On en dénombre actuellement environ 350, qui sont en majorité des biofiltres. Ces systèmes biologiques sont bien adaptés au traitement de forts débits d'air faiblement chargés en molécules odorantes ou en COV biodégradables. Ces systèmes ont l'avantage d'être des procédés de traitement rustiques, performants, économiques, et à faible impact environnemental. Sur des unités d'épuration conventionnelles, le biofiltre est constitué d'un garnissage en lit fixe, composé de particules de matière organique (tourbe, compost, écorces de bois,...) servant de supports et de nutriments aux microorganismes actifs dans le processus de dégradation biologique des polluants. L'efficacité de l'abattement dépend notamment du contrôle de l'humidité du lit indispensable à la survie de la biomasse, et de la bonne répartition de l'air à traiter dans le filtre. Dans la pratique, la formation de zones anaérobioses et de chemins préférentiels pour la circulation de l'air constitue un facteur de vieillissement important des biofiltres. Les installations sont, par ailleurs, souvent de grande taille afin de garantir des temps de séjour suffisants du gaz à la traversée du filtre.

L'étude réalisée s'inscrivait dans une démarche exploratoire et concernait l'évaluation de la mise en œuvre d'un biofiltre en réacteur à lit fluidisé. Par rapport à un lit fixe, la fluidisation des particules revêt en effet un intérêt pour pallier aux défauts habituels des biofiltres : intensification des transferts de matière, distribution uniforme du gaz dans le lit, et homogénéité des particules constituant la couche.

Ces travaux ont été conduits dans le cadre de la thèse d'Amel Leslous (*Procédé biologique de traitement de composés organiques volatils en lit fluidisé*, 2004, PI.11, AC-15). Cette thèse a été effectuée dans la lignée d'autres travaux qui ont concerné les biotechnologies appliquées au traitement de polluants gazeux, et qui ont fait l'objet de publications dans les *Techniques de l'Ingénieur* [LC.1 à LC.7].

b. Elaboration d'un modèle de biofiltre en lit fluidisé

Le modèle élaboré s'applique au cas où le réacteur à lit fluidisé est en régime de bullage. Une partie expérimentale de l'étude a ainsi préalablement consisté à caractériser les différents régimes de fluidisation obtenus en fonction des paramètres opératoires appliqués : nature et taille des particules solides (écorces, mousses), humidité des matériaux, vitesse superficielle du gaz, hauteur, masse du lit.

Le modèle développé tient compte de la formation des bulles et de leurs caractéristiques d'écoulement dans le lit. Il reprend par ailleurs les hypothèses du modèle d'Ottengraph [8] afin de décrire les mécanismes de transfert côté émulsion, dans le biofilm entourant les particules solides et supposé être le siège de la réaction de dégradation biologique du polluant.

Le tableau IV.2 donne les principales hypothèses telles qu'elles sont présentées dans le modèle original d'Ottengraph pour une application en biofiltre à lit fixe, et les évolutions apportées à ce modèle de base pour l'adapter au cas d'un réacteur à lit fluidisé.

La vitesse de la réaction supposée d'ordre 0 a été évaluée à partir de la vitesse maximale de croissance (μ_{max}) et de la concentration (X) de la biomasse. Celles-ci ont été estimées en suivant l'évolution de la croissance des microorganismes dans le biofiltre sur une période de fonctionnement de 200 jours, grâce aux prélèvements d'échantillons du support (Figure IV.12). Le dénombrement des cellules a alors été effectué suivant la méthode de dosage des phospholipides.

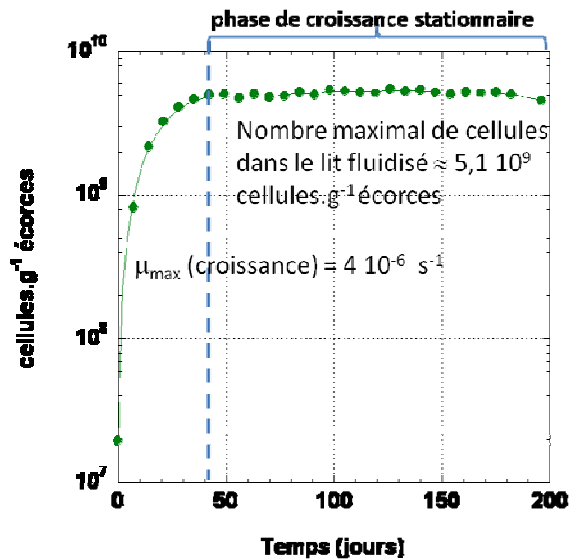


Figure IV.12 : Suivi de croissance des microorganismes

En considérant un ordre apparent de la réaction biologique égal à 0, on suppose implicitement que le niveau de concentration du composé dans le biofilm n'a pas d'effet sur sa vitesse de dégradation. Deux régimes de fonctionnement peuvent alors être distingués :

- Le *régime biologique* : la vitesse de diffusion du composé est très rapide devant celle de biodégradation, le biofilm est actif sur toute son épaisseur δ .
- Le *régime diffusionnel* : la cinétique de transfert de matière est limitante, seule une portion de l'épaisseur du biofilm est active, équivalente à une longueur de pénétration λ .

La modélisation du biofiltre comporte en conséquence deux étapes. Dans une première étape, la concentration critique C_{crit} correspondant à la concentration en COV dans l'air entrant au-delà de laquelle le *régime biologique* s'instaure est déterminée suivant une méthode itérative. La concentration critique est ajustée de manière à ce que la capacité épuratoire maximale (CE_{max}) obtenue en régime biologique coïncide avec celle calculée à la limite du régime diffusionnel :

$$CE_{max} = \frac{U}{Z_{lit}} (C_{sortie} - C_{crit})$$

U : vitesse superficielle du gaz (m/s)

Z_{lit} : hauteur du biofiltre à lit fluidisé (m)

C_{sortie} : concentration moyenne du COV en sortie du lit, fonction des concentrations en sortie dans les phases bulle et émulsion (mol/m^3).

Une fois la concentration critique connue, l'épaisseur du biofilm δ , supposée invariable dans la gamme de concentrations en COV étudiée, est déduite de la valeur critique du nombre de Thiele ϕ_{crit} :

$$\phi_{crit} = \sqrt{2} = \delta \sqrt{\frac{R_0 m}{D_{eau} C_{crit}}}$$

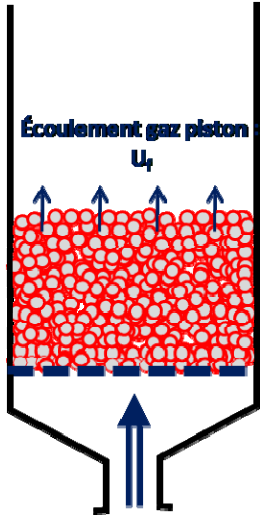
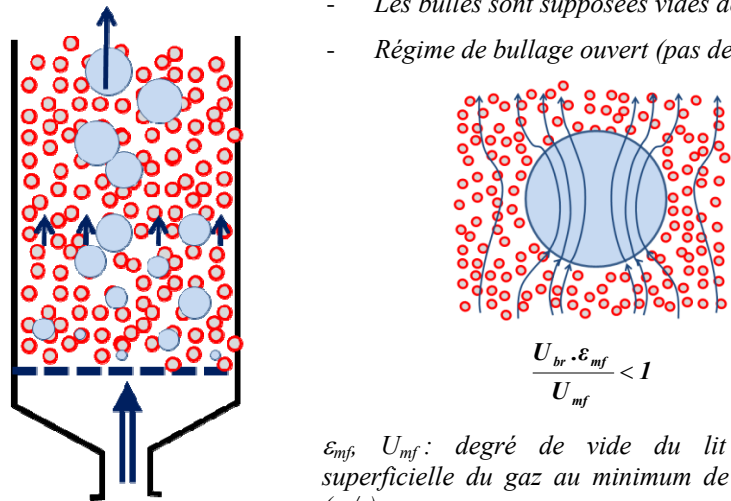
m : coefficient de partage eau-air du composé

D_{eau} : coefficient de diffusion du composé en phase aqueuse (m²/s).

En *régime diffusionnel*, pour des concentrations en COV à traiter inférieures à la concentration critique, la capacité épuratoire est calculée à partir de la résolution numérique des équations de bilan de matière exprimées dans chacune des phases : bulle, émulsion et biofilm. La procédure de résolution est explicitée dans la figure IV.15.

Le modèle établi par Leslous (2004) ne comporte pas de paramètre ajustable, les données d'entrée requises concernent les dimensions du lit au repos, les caractéristiques des particules solides (taille, masse volumique en vrac), la vitesse de l'air entrant, la concentration en composé organique à traiter, les diffusivités du composé dans l'air et dans l'eau.

Modélisation d'un biofiltre d'épuration d'air

	<i>Modèle original d'Ottengraph [8] Biofiltre à lit fixe</i>	<i>Modèle de Leslous et al. (2004) Biofiltre à lit fluidisé</i>
Réaction de biodégradation	<p><i>Cinétique de biodégradation mono-composé décrite par le modèle de Monod :</i></p> $-\frac{dC_l}{dt} = R_0 \frac{C_l}{(C_l + K_s)}$	<p><i>Cinétique de biodégradation mono-composé d'ordre apparent 0 :</i> <i>La concentration en substrat est supposée telle que $C_l \gg K_s$</i></p> $-\frac{dC_l}{dt} = R_0$
	<p>R_0: vitesse de biodégradation ($g.m^{-3}.s^{-1}$), fonction du taux maximal de croissance de la biomasse (μ_{max}) et de la concentration en microorganismes actifs dans le biofilm (X), C_l: concentration en substrat dans le biofilm ($g.m^{-3}$) K_s: constante d'affinité de Monod, fonction de la nature du substrat ($g.m^{-3}$). Pour des substrats carbonés, les valeurs de K_s sont relativement faibles et varient de 10^{-3} à $10^{-2} g.m^{-3}$.</p>	
Comportement hydrodynamique du lit	 <p align="center">Écoulement gaz piston : U_g</p>	<p>Écoulement gaz piston : phase bulle: U_b phase émulsion: U_{mf}/ϵ_{mf}</p>  <p align="center">$\frac{U_{br} \cdot \epsilon_{mf}}{U_{mf}} < 1$</p> <p>$\epsilon_{mf}$, U_{mf}: degré de vide du lit et vitesse superficielle du gaz au minimum de fluidisation (m/s) U_{br}: vitesse d'ascension d'une bulle isolée (m/s)</p> <p><i>Le gaz est distribué entre les deux phases : bulle et émulsion</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Les bulles sont supposées vides de particules - Régime de bullage ouvert (pas de nuage) :

- La réaction biologique a lieu dans le biofilm constitué d'eau et des microorganismes fixés sur le support solide
- La distribution de biomasse est supposée homogène dans tout le volume du lit, et sa concentration X invariable au cours du temps (régime stationnaire)
- L'épaisseur du biofilm est faible devant la taille des particules, si bien que la surface du biofilm peut être considérée comme plane.
- L'équilibre de concentration en COV est supposé atteint à l'interface gaz-biofilm
- La résistance au transfert côté gaz est considérée comme négligeable

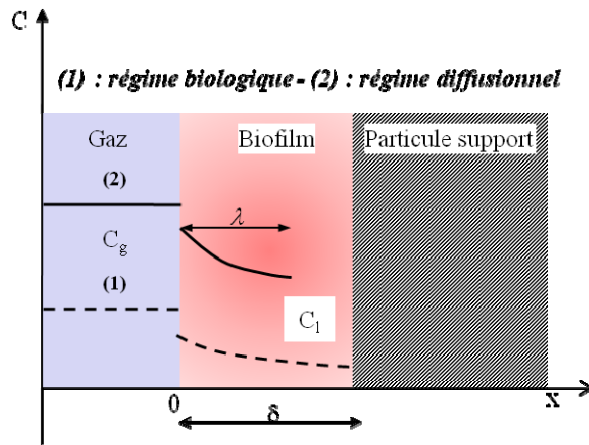


Figure IV.13 : Profil radial de concentration sur un volume élémentaire du lit

- Le transfert de matière du gaz dans le biofilm s'effectue en deux étapes :
 - Par convection-diffusion entre les phases bulle et émulsion. Le coefficient de transfert est évalué par la corrélation de Sit et Grace (1978) :

$$k_{be} = \frac{d_b}{6} \left[\frac{1,5U_{mf}}{d_b} + \frac{12}{d_b^{3/2}} \left(\frac{D_{air} \epsilon_{mf} U_{br}}{\pi} \right) \right]$$

U_{br} : vitesse d'ascension d'une bulle isolée (m/s)

d_b : diamètre moyen des bulles (m)

D_{air} : coefficient de diffusion du polluant (substrat) dans l'air (m^2/s)

- Par diffusion entre le gaz de l'émulsion et le biofilm
- L'équilibre de concentration en COV est supposé atteint à l'interface gaz dans l'émulsion -biofilm
 - La résistance au transfert côté gaz dans l'émulsion est considérée comme négligeable

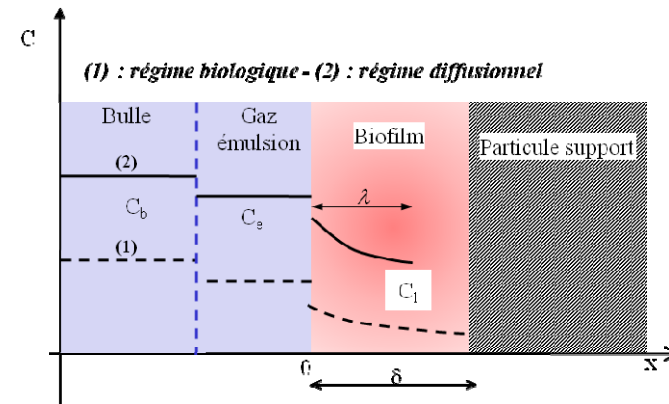


Figure IV.14 : Profil radial de concentration sur un volume élémentaire du lit

Tableau IV.2 : Hypothèses et représentations théoriques du modèle d'Ottengraph modifié pour être adapté au cas d'un biofiltre à lit fluidisé (d'après Leslous A., 2004)

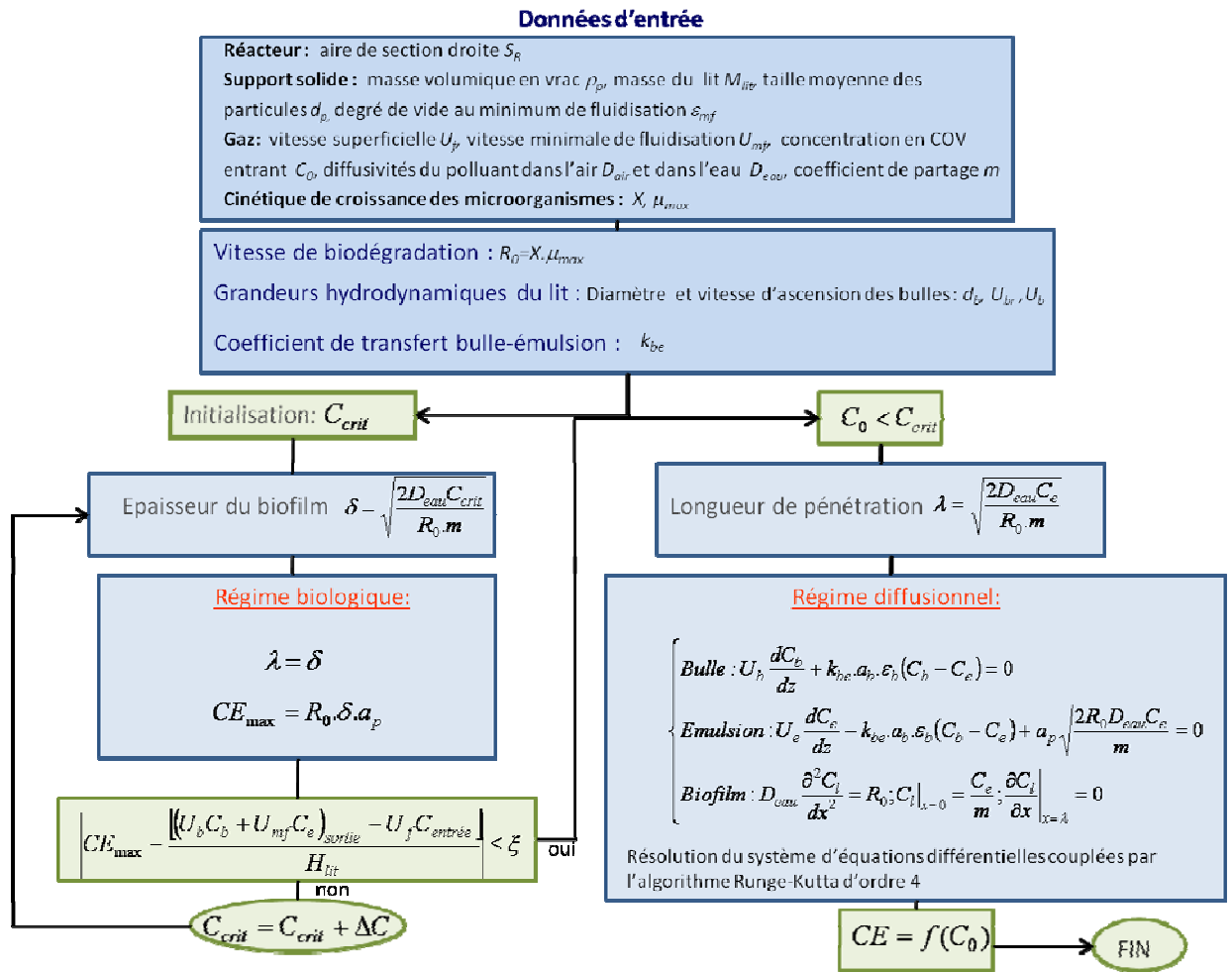


Figure IV.15 : Algorithme de résolution appliqué au modèle de biofiltre à lit fluidisé (d'après Leslous A, 2004)

➤ *Capacité prédictive et limites de l'approche de modélisation*

Ce modèle a été testé à partir des données expérimentales collectées au cours des essais conduits sur un biofiltre à base d'écorces, dans le cas du traitement de l'éthanol et du toluène. Le réacteur de section carrée (200x200 mm) était équipé d'un distributeur à tuyères permettant la répartition de l'air au sein du lit, de hauteur au repos égale à 900 mm. L'éthanol étant un composé très soluble dans l'eau, les performances d'épuration observées étaient notablement meilleures que dans le cas du toluène.

Le modèle permet très bien de reproduire ces écarts de performances, ainsi que le passage du régime diffusionnel au régime biologique. Ainsi, si la capacité maximale d'épuration n'a pas été atteinte expérimentalement dans le cas de l'éthanol, elle est prédite à $1350 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ par le modèle, soit une valeur près de 27 fois supérieure à celle évaluée dans le cas du toluène.

Par ailleurs, il a été observé une dégradation très rapide de l'abattement en toluène lorsque la charge était augmentée, celui-ci tombant en deçà de 20% pour des charges supérieures à

200 g.m⁻³.h⁻¹. Dans le cas de l'éthanol, l'abattement est maintenu au-delà de 80% pour des charges allant jusqu'à 1000 g.m⁻³.h⁻¹ (Figures IV.16 et IV.17).

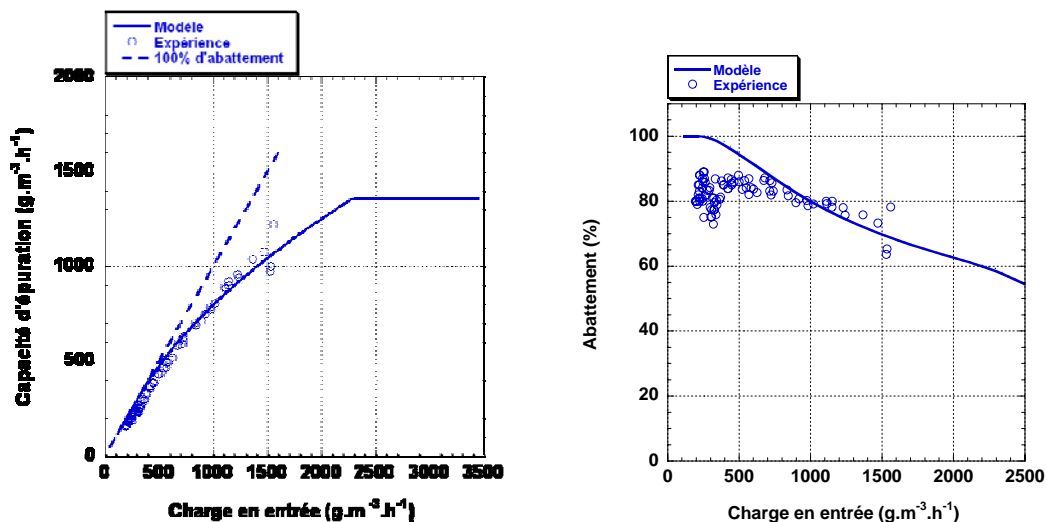


Figure IV.16 : Comparaison modèle-expérience des variations de la capacité d'épuration et de l'abattement fonction de la charge en entrée : cas de l'éthanol

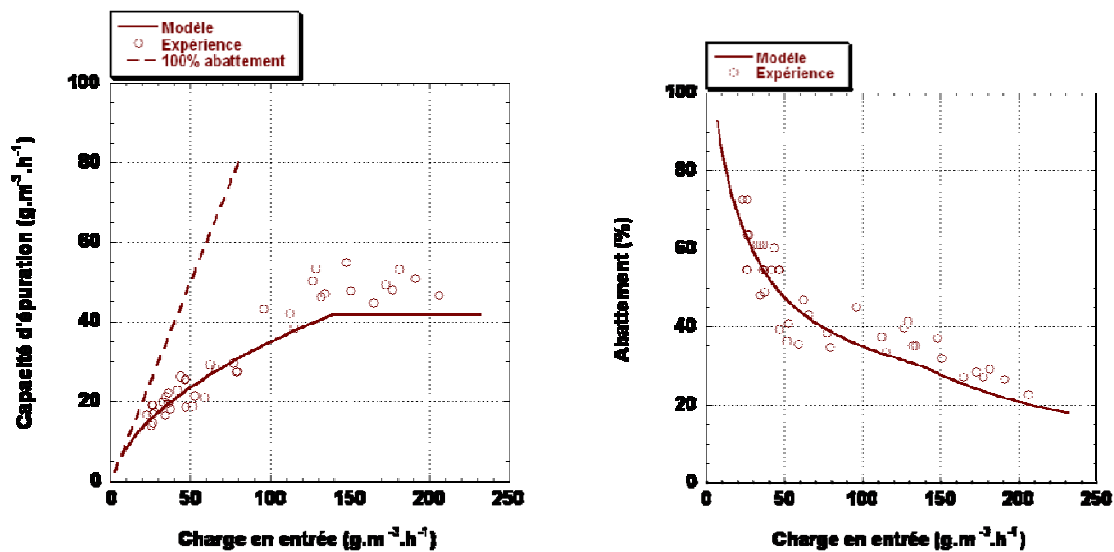


Figure IV.17 : Comparaison modèle-expérience des variations de la capacité d'épuration et de l'abattement fonction de la charge en entrée : cas du toluène

La bonne concordance obtenue entre les résultats de modélisation et les données expérimentales permettent d'avaliser les hypothèses retenues pour décrire l'écoulement du gaz en régime de bullage et les mécanismes de transfert de matière s'opérant dans les différentes phases.

Néanmoins, si la validation du modèle a pu être effectuée avec succès, il faut avoir à l'esprit certaines hypothèses restrictives qui limitent son champ d'applicabilité pour l'extrapolation à des cas de fonctionnement réel. Les hypothèses les plus restrictives concernent principalement le caractère immuable de l'activité biologique et l'idéalité du mélange air-COV traité.

En effet dans les biofiltres réels, les périodes de fonctionnement sont beaucoup plus longues que celles testées en laboratoire, la population de microorganismes est donc susceptible d'évoluer au cours du vieillissement du filtre, et aussi en fonction de la qualité du gaz traité. Des phénomènes d'inhibition par exemple sont susceptibles d'apparaître sous l'effet de l'interaction avec des co-composés présents dans le mélange d'alimentation ou formés par les réactions intermédiaires de biodégradation. Des variations locales et temporelles des populations microbiennes dans le filtre peuvent modifier l'activité biologique. Par ailleurs, dans les effluents réels, la teneur en polluant cible est rarement stable mais subit des fluctuations sur une échelle plus ou moins grande. L'établissement du régime permanent sur des systèmes biologiques en grandeur réelle apparaît donc peu réaliste.

c. Préconisations de mise en œuvre d'unités de biofiltration en lit fluidisé

Comme il l'a été souligné, l'extrapolation du modèle à un biofiltre réel doit être considérée avec précaution. Néanmoins, les prédictions du modèle peuvent délivrer une information utile pour pré-dimensionner une unité ou pour positionner le procédé par rapport à d'autres technologies d'épuration.

Les travaux de Leslous (2004) ont mis en évidence certains avantages de la biofiltration en lit fluidisé par rapport à un procédé conventionnel en lit fixe. A partir des données de la littérature, les comparaisons en termes de performances et de plages opératoires avec les biofiltres conventionnels ont montré que le biofiltre à lit fluidisé est apte à traiter efficacement des composés hydrosolubles, présents dans de forts débits d'air, avec un volume de lit réduit (Tableau IV.3).

Composé cible	Ethanol				Toluène	
	Biofiltre à lit fixe [9]		Biofiltre à lit fluidisé (Leslous, 2004)		Biofiltre à lit fixe [10]	Biofiltre à lit fluidisé (Leslous, 2004)
Volume du lit (m ³)	0,202		0,024		0,018	0,024
Temps de passage (s)	3-37		1		65	1
Charge en entrée (g.m ⁻³ .h ⁻¹)	<180	~380	190-700	1570	33 à 144	26 à 206
Abattement (%)	90	65	83	63	90 à 30	70 à 22
Charge critique (g.m ⁻³ .h ⁻¹)	380		>1570		65	120
Capacité épuratoire (g.m ⁻³ .h ⁻¹)	394		>1300		55	50

Tableau IV.3 : Comparaison des performances et plages opératoires de biofiltres à lit fixe et lit fluidisé dans le cas du traitement de l'éthanol et du toluène.

La mise en œuvre à l'échelle pilote s'avèrerait cependant nécessaire pour déterminer la robustesse du procédé et son intérêt économique. En effet, les performances d'épuration peuvent considérablement se dégrader si l'humidité du lit devient insuffisante ou si le régime de bullage dans le lit n'est plus maintenu en raison de la formation de chemins préférentiels aboutissant au phénomène de renardage. Un contrôle strict des paramètres opératoires est donc nécessaire pour prévenir ces dysfonctionnements.

IV.1.5.3 La récupération de solvants par adsorption en lit fixe

a. Contexte et objectifs de l'étude

Les Composés Organiques Volatils (COV) sont des polluants de l'air dont les émissions sont de plus en plus sévèrement réglementées, en raison de leur effet toxique sur les êtres vivants, et de leur contribution dans la formation de l'ozone troposphérique. A l'échelle européenne et nationale, des directives et réglementations ont été renforcées durant ces 10 dernières années dans le but d'abaisser drastiquement les émissions de COV produites par les activités industrielles. Celles-ci sont à l'origine de 30% des émissions globales. Les industries utilisatrices de solvants se trouvent particulièrement concernées par la mise en œuvre de procédés d'épuration performants. Les effluents traités se caractérisent alors par la présence en fortes concentrations (100-150 mg.m⁻³) de molécules organiques de nature bien déterminée. Un procédé récupératif d'adsorption trouve en ce cas tout son intérêt dans la mesure où il permet de combiner une bonne efficacité d'épuration à la récupération des solvants organiques, recyclables au niveau de l'unité de production.

La séparation par adsorption est par nature un procédé discontinu, comportant une phase d'adsorption suivie d'une phase de régénération. Deux modes de régénération sont principalement employés :

- Par modulation de température (thermal swing adsorption TSA)
- Par modulation de pression (pressure swing adsorption PSA).

Pour la récupération de solvants, l'adsorption modulée en température est le plus souvent utilisée. La régénération du lit d'adsorbant est effectuée par chauffage direct, par passage d'un courant d'azote chaud ou de vapeur d'eau surchauffée. Pour un fonctionnement continu, les unités sont généralement équipées de plusieurs colonnes montées en parallèle, opérant de manière cyclique les étapes d'adsorption, chauffage, régénération, et refroidissement.

Les charbons actifs sont les adsorbants préconisés pour ce type d'opération, mais leur utilisation induit des risques d'inflammation préjudiciables à la sûreté de l'unité. En effet, l'adsorption étant un processus exothermique, cette étape s'accompagne d'élévations locales de température importantes au cœur du lit, qui sont susceptibles d'initier des réactions d'oxydation aboutissant à l'inflammation spontanée du lit. Les accidents reportés dans la pratique mettent en évidence la nécessité de contrôler les phénomènes d'échauffement et d'oxydation. Les effets thermiques sont par ailleurs également responsables d'une réduction notable de la capacité d'adsorption du filtre et du vieillissement prématuré des adsorbants carbonés.

Afin de mieux expliciter les phénomènes couplés de transfert de matière et de chaleur entre la phase gazeuse diluée et le solide carboné poreux, une approche de modélisation de l'étape d'adsorption a été entreprise dans le cadre des travaux de thèse de Frédéric Delage (*Echauffement des lits de charbon actif lors de l'adsorption de composés organiques volatils : étude expérimentale et modélisation*, 2000, PI.14, 15, 16, PO.2, AC.19, 21, 22). Le modèle développé a alors été validé à partir des données expérimentales obtenues avec un charbon actif spécifique, (NC60 produit par la société PICA). Au cours de la thèse de Sylvain Giraudet (*Exothermicité de l'adsorption de composés organiques volatils en lit fixe de charbon actif : modélisation et validation expérimentale*, 2006, PI.4, AC.3, AC.13), des améliorations ont été apportées dans le but d'élargir le champ de validité du modèle à une

gamme plus large d'adsorbants carbonés. En particulier les phénomènes dispersifs de matière et de chaleur ont été introduits pour prendre en compte les propriétés de conduction thermique des particules adsorbantes et des caractéristiques d'écoulement non idéal du gaz.

Ces travaux, labellisés et financés par l'Ademe, se poursuivent actuellement avec en ligne de mire une gamme plus large d'applications potentielles, via le développement d'un simulateur du fonctionnement cyclique des unités TSA-PSA. Ce programme de recherche démarré en 2009, sera présenté dans la partie IV.3 de ce mémoire.

b. Elaboration des modèles de l'adsorption de COV sur charbon actif

L'étape d'adsorption de COV en lit non isotherme a été dans une première approche modélisée en supposant le charbon actif (CA) exempt de toutes traces d'eau. Afin d'approcher les conditions réelles de mise en œuvre industrielle sur des unités opérant la régénération à la vapeur d'eau, une humidité résiduelle jusqu'à 10% en masse d'eau dans le charbon a été considérée.

Le tableau IV.4 décrit les hypothèses et équations employées pour décrire l'adsorption sur charbon actif sec ou humide.

Les conditions initiales et aux limites utilisées pour résoudre le système d'équations différentielles permettant de simuler les évolutions temporelles de la concentration en COV et en eau en phase gaz et en phase solide dans le lit (C , C_{eau} , q , q_{eau}), ainsi que celle de la température T sont :

$C(z,0)=0$	$q(z,0)=0$	$T(z,0)=T_0$	$C_{eau}(z,0)=C_{0eau}$	$q_{eau}(z,0)=q_{0eau}$
$C(0,t)=C_0$	$C_{eau}(0,t)=0$	$T(0,t)=T_0$	$\partial C(L,t)/\partial z=0$	$\partial C_{eau}(L,t)/\partial z=0$

Modélisation de l'adsorption de COV dans un filtre de charbon actif (d'après Delage, 2000 et Giraudet, 2006)		
	Adsorption COV	Adsorption COV couplée à la désorption d'eau
Modèles cinétiques et équilibres d'adsorption et désorption	<p>Vitesse d'adsorption COV décrite par le modèle de la force motrice linéaire (Linear Driving Force – LDF)</p> $\frac{\partial q}{\partial t} = k_g (q_e - q)$ <p>k_g: coefficient global de transfert (s^{-1}) q: concentration moyenne de l'adsorbat (mol/kg) q_e: concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mol/kg).</p> <p>Modèle d'équilibre de Langmuir :</p> $q_e = \frac{q_m k_{l0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) C}{1 + k_{l0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) C}$ <p>q_m: capacité maximale d'adsorption ($mol.kg^{-1}$) ΔH: énergie d'adsorption du composé (J/mol) k_{l0}: paramètre de Langmuir ($m^3.mol^{-1}$) C: concentration du COV en phase gaz (mol/m^3)</p>	<p>Vitesse de désorption de l'eau décrite par un modèle LDF modifié :</p> $\rho_{lit} \frac{\partial q_{eau}}{\partial t} = k_{p,eau} \left[C_{eau} \left(1 - \frac{W_{cov}}{W_0}\right) - C_{e,eau} \right]$ <p>ρ_{lit}: masse volumique du lit en vrac ($kg.m^{-3}$) $k_{p,eau}$: coefficient de transfert par diffusion poreuse (s^{-1}) W_{cov}: volume de COV adsorbé ($cm^3.g^{-1}$) W_0: volume microporeux de l'adsorbant ($cm^3.g^{-1}$) C_{eau}: concentration de l'eau en phase gaz ($mol.m^{-3}$) q_{eau}: concentration d'eau adsorbée (mol/kg) $C_{e,eau}$: concentration de l'eau en phase gaz, en équilibre avec la phase solide ($mol.m^{-3}$).</p> <p>Modèle d'équilibre linéaire :</p> $q_{e,eau} = \varphi \exp\left(\frac{-\Delta H_{eau}}{RT}\right) C_{e,eau}$ <p>(valable pour une humidité relative < 50%)</p> <p>$q_{e,eau}$: concentration d'eau adsorbée à l'équilibre ($mol.kg^{-1}$) ΔH_{eau}: énergie d'adsorption de l'eau (J/mol) φ: facteur pré-exponentiel (m^3/kg)</p>
Hypothèses écoulement gazeux	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Travail des forces de pression négligé ➤ Degré de vide du lit uniforme dans tout le volume du réacteur ➤ Vitesse superficielle de l'air à la traversée du filtre uniforme ➤ Prise en compte des phénomènes dispersifs dans la direction axiale, résultant des phénomènes de diffusion moléculaire et des turbulences d'écoulement du gaz. 	
Transferts de chaleur	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Equilibre local et instantané de température entre les phases gaz et solide ➤ Pas de transfert de chaleur dans la direction radiale ➤ Prise en compte des pertes thermiques à la paroi ➤ Prise en compte de la dispersion thermique, résultant de la dispersion du flux matière et du transfert conductif 	

<i>Bilans matière</i>	<p><i>Bilans de matière partiels, exprimés pour chaque constituant actif (COV ou eau)</i></p> $ \underbrace{-\varepsilon D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}}_{\substack{\text{flux de matière} \\ \text{transporté} \\ \text{par dispersion}}} + \underbrace{U_0 \frac{\partial C}{\partial z}}_{\substack{\text{flux de matière} \\ \text{transporté} \\ \text{par convection}}} + \underbrace{\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t}}_{\substack{\text{accumulation} \\ \text{de matière} \\ \text{en phase gaz}}} + \underbrace{\rho_{lit} \frac{\partial q}{\partial t}}_{\substack{\text{accumulation} \\ \text{de matière} \\ \text{en phase solide}}} = 0 $	
	<p>ε: degré de vide extragranulaire D_L: coefficient de dispersion dans la direction axiale (m²/s) C: concentration du composé en phase gaz (mol/m³)</p>	<p>U_0: vitesse moyenne superficielle de l'air à la traversée du filtre (m/s) ρ_{lit}: masse volumique en vrac du matériau (kg/m³) q: concentration du composé adsorbé en phase solide (mol/kg)</p>
<i>Bilans thermiques</i>	<p>Adsorption COV</p> $ \underbrace{-D_H \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}}_{\substack{\text{flux de chaleur} \\ \text{transporté} \\ \text{par dispersion}}} + \underbrace{U_0 \rho_g C_{pg} \frac{\partial T}{\partial z}}_{\substack{\text{flux de chaleur} \\ \text{transporté par convection}}} + \underbrace{\rho_{lit} [C_{ps} + q \cdot C_{pa}] \frac{\partial T}{\partial t}}_{\substack{\text{quantité de chaleur} \\ \text{accumulée en phase solide} \\ \text{et en phase adsorbée}}} $ $ = - \underbrace{\rho_{lit} \Delta H_{ads} \frac{\partial q}{\partial t}}_{\substack{\text{flux de chaleur dégagé} \\ \text{par l'adsorption de COV}}} - \underbrace{\frac{4h_0}{D} (T - T_0)}_{\substack{\text{pertes thermiques} \\ \text{à la paroi}}} $ <p>D_H: coefficient de dispersion axiale de chaleur (W.m⁻¹.K⁻¹) T: température moyenne du lit sur une section droite (K) ρ_g: masse volumique du gaz (kg/m³) C_{pg}, C_{ps}, C_{pa}: chaleurs spécifiques du gaz, du solide et de la phase adsorbée (J/kg/K)</p>	<p>Adsorption COV couplée à la désorption d'eau</p> $ \underbrace{-D_H \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}}_{\substack{\text{flux de chaleur} \\ \text{transporté} \\ \text{par dispersion}}} + \underbrace{U_0 \rho_g C_{pg} \frac{\partial T}{\partial z}}_{\substack{\text{flux de chaleur} \\ \text{transporté par convection}}} + \underbrace{\rho_{lit} [C_{ps} + q C_{pa}] \frac{\partial T}{\partial t}}_{\substack{\text{quantité de chaleur} \\ \text{accumulée en phase solide} \\ \text{et en phase adsorbée}}} $ $ = \rho_{lit} \left[\underbrace{-\Delta H_{ads} \frac{\partial q_{COV}}{\partial t}}_{\substack{\text{flux de chaleur} \\ \text{dégagé par} \\ \text{l'adsorption de COV}}} - \underbrace{\Delta H_{des(eau)} \frac{\partial q_{eau}}{\partial t}}_{\substack{\text{flux de chaleur} \\ \text{absorbé lors de} \\ \text{la désorption d'eau}}} \right] - \underbrace{\frac{4h_0}{D} (T - T_0)}_{\substack{\text{pertes thermiques} \\ \text{à la paroi}}} $ <p>ΔH_{ads}: enthalpies intégrales d'adsorption du COV (J/mol) $\Delta H_{des(eau)}$: enthalpie intégrale de désorption de l'eau (J/mol) h_0: coefficient de transfert de chaleur paroi-extérieur (W/m²/K) T_0: température du milieu extérieur (K) q, q_{eau}: concentrations du COV, de l'eau adsorbée (mol/kg)</p>

Tableau IV.4: Modélisation de l'adsorption de COV sur lit de charbon actif, couplée ou non à la désorption d'eau. (d'après F. Delage, 2000, S. Giraudet, 2006).

➤ Equilibres thermodynamiques

Pour la modélisation des processus d'adsorption et désorption, il est essentiel de maîtriser l'information concernant les équilibres. L'étude thermodynamique rigoureuse des processus d'adsorption est délicate, en particulier parce que la définition du système thermodynamique n'est pas triviale et que les variables physiques décrivant ce système peuvent être difficiles à atteindre expérimentalement.

En effet, si les équilibres liquide-vapeur sont définis en fonction de trois variables : température, pression, et quantité molaire de composé dans le système, les équilibres d'adsorption font intervenir une variable supplémentaire qui est la quantité d'adsorbant, proportionnelle à la surface d'adsorption du solide. Les fondements théoriques concernant la modélisation des équilibres d'adsorption seront exposés plus en détails dans la partie IV.2 de ce mémoire.

• Cas des COV

Pour la modélisation du procédé, il importe de décrire par une équation simple les équilibres non isothermes d'adsorption de COV. Le modèle classique de Langmuir [11] a été finalement retenu après que sa fiabilité ait été évaluée à partir d'une base relativement large de données expérimentales.

La forme théorique du modèle d'équilibre de Langmuir est déduite des hypothèses suivantes :

- Chaque molécule est adsorbée sur un site actif de la surface solide ;
- Chaque site n'adsorbe qu'une molécule (recouvrement monocouche) ;
- Il n'y a pas d'interaction entre molécules adsorbées.

Le modèle non isotherme de Langmuir comporte ainsi trois paramètres :

- la capacité maximale d'adsorption q_m (mol/kg),
- le facteur pre-exponentiel issu de la loi d'Arrhénius décrivant une cinétique d'adsorption du 1^{er} ordre kl_0 (m^3/mol),
- et l'énergie d'adsorption ΔH (J/mol).

Ces paramètres nécessitent d'être ajustés pour chaque couple COV- CA à partir des données expérimentales d'équilibre.

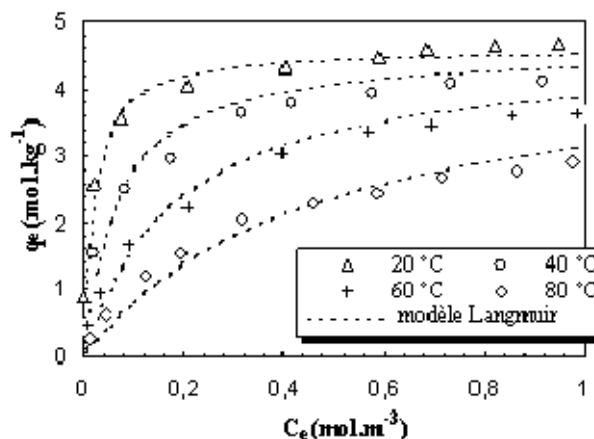


Figure IV.18 : Isothermes d'adsorption du toluène sur Pica NC 60 - comparaison des valeurs expérimentales et du modèle de Langmuir (d'après Delage, 2000)

Ce modèle permet de décrire de manière convenable les isothermes de type I définies selon la classification de Brunauer *et al.* [12] qui sont classiquement rencontrées dans le cas de l'adsorption de molécules organiques sur des adsorbants microporeux (Figure IV.18).

La figure IV.19 permet par ailleurs d'évaluer les écarts observés entre les valeurs prédites par ce modèle et les données expérimentales d'équilibre. Les isothermes ont été mesurées dans une gamme de température comprise entre 20 et 80°C, pour un panel de sept composés organiques et cinq charbons actifs différents. Le coefficient de détermination obtenu équivaut alors à 0,94.

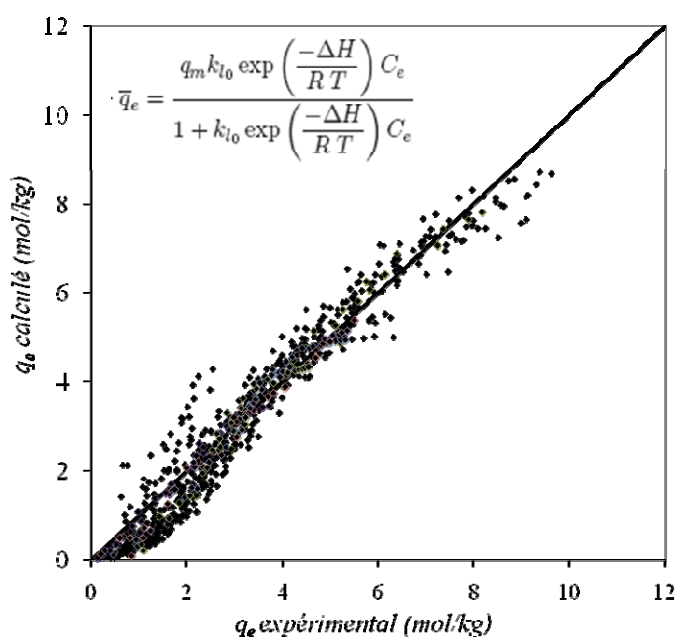


Figure IV.19 : Diagramme de parité montrant la capacité descriptive modèle de Langmuir appliqué aux équilibres d'adsorption de COV sur CA.

Dans le cas du traitement de mélanges binaires, le modèle d'équilibre de Langmuir étendu a été utilisé :

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} k_{l_0,i} \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right) C_{e,i}}{1 + \sum_j k_{l_0,j} \exp\left(\frac{-\Delta H_j}{RT}\right) C_{e,j}}$$

Les coefficients $q_{m,i}$ et $(-\Delta H_i)$ de cette équation ont été considérés égaux à ceux obtenus dans le cas des isothermes monocomposé; seuls les coefficients $kl_{0,i}$ ont été ajustés.

La figure IV.20 montre la capacité descriptive de ce modèle, pour des mélanges binaires équimolaires, constitués à partir d'un panel de cinq COV différents. Le coefficient de détermination a été en ce cas évalué à 0,91. Les écarts observés entre les valeurs théoriques et expérimentales peuvent être notables, notamment dans la gamme des basses concentrations. L'inconsistance thermodynamique de l'équation, et la non prise en compte de la modification des interactions intermoléculaires au cours de l'adsorption compétitive des deux composés expliquent ce manque de précision.

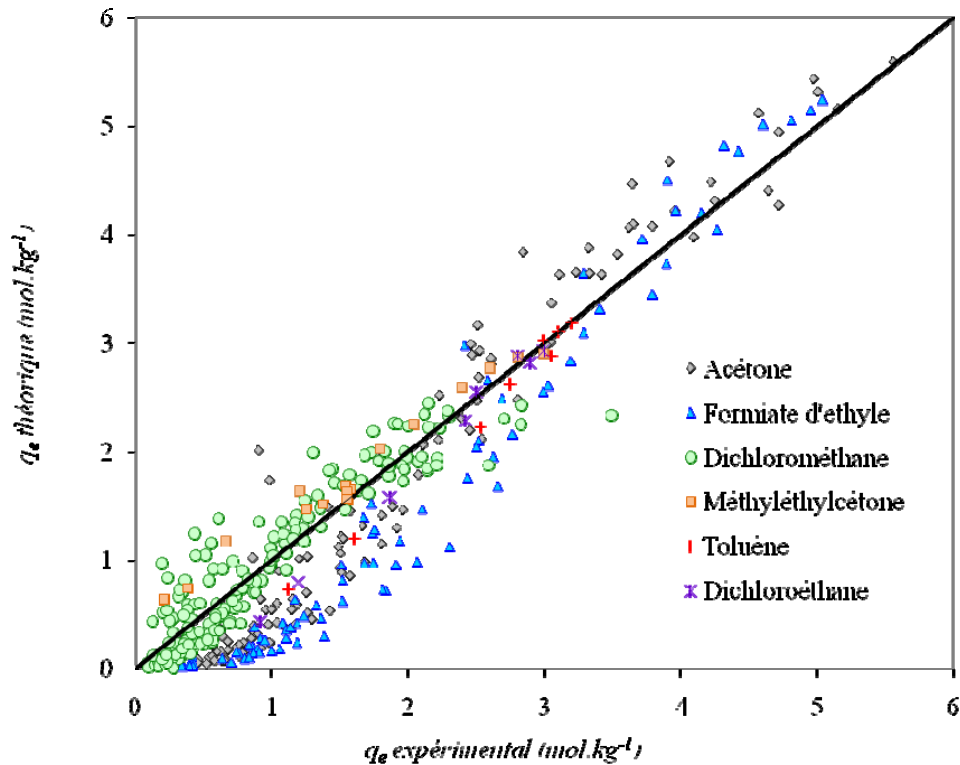


Figure IV.20 : Diagramme de parité montrant la capacité descriptive du modèle d'équilibre de Langmuir étendu appliqué à l'adsorption de mélanges équimolaires de COV sur CA.

- Cas de l'eau

Comparée aux COV, l'eau présente une faible affinité pour la surface du charbon actif. A 20°C, pour une humidité relative de l'air supérieure à 5%, on observe une isotherme d'adsorption défavorable, de type V d'après la classification proposée par Brunauer, Deming, Deming et Teller [12] (Figure IV.21). Des mesures plus détaillées à de faibles taux d'humidité pourraient néanmoins montrer que cette isotherme est en fait davantage de type IV et qu'elle se décompose en deux parties : une isotherme de type I pour de faibles teneurs en eau et une isotherme de type V pour des humidités importantes [13]. Une des conséquences de cette forme complexe d'isotherme est que les modèles d'équilibre classiques, tels que ceux de Langmuir, ne sont pas aptes à décrire la totalité de la courbe.

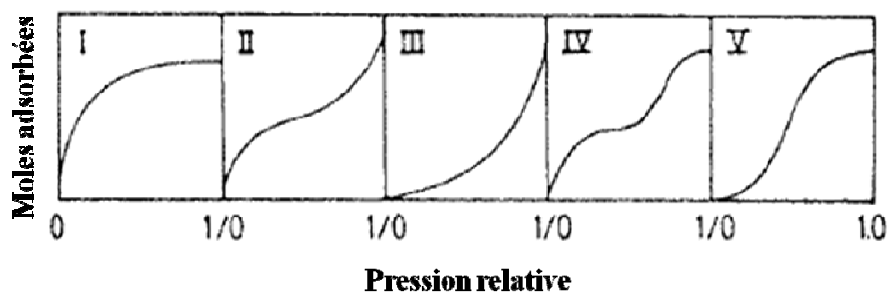


Figure IV.21: Classification des isothermes (d'après [12]).

Pour une humidité relative inférieure à 45%, soit une concentration molaire volumique inférieure à $0,45 \text{ mol/m}^3$, l'influence de la température sur l'équilibre d'adsorption a pu cependant être correctement modélisée par une équation simple décrivant des isothermes linéaires, telles que représentées sur la figure IV.22.

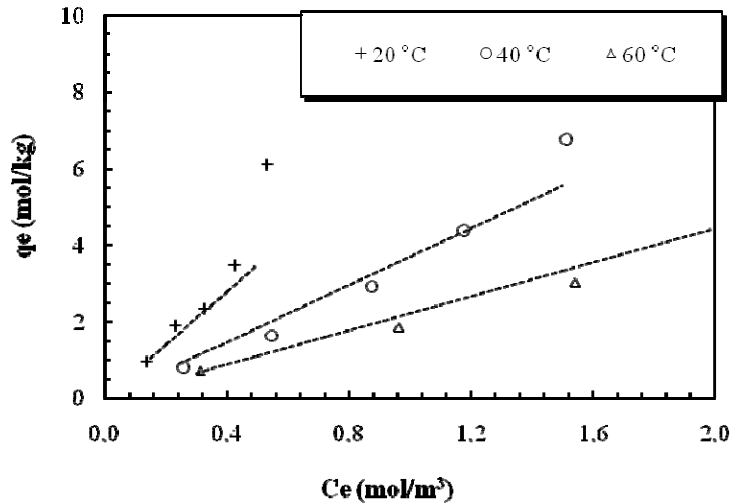


Figure IV.22 : Isothermes d'adsorption de l'eau sur charbon actif NC60-PICA.

L'adsorption de la vapeur d'eau n'étant pas un processus complètement réversible, les courbes d'équilibre d'adsorption et de désorption présentent une hystérésis. En effet, à de faibles taux de recouvrement, une fraction des molécules d'eau adsorbées est fortement liée au charbon actif en raison des interactions spécifiques avec les groupements fonctionnels de surface et de la formation de liaisons hydrogène. Selon Gregg et Sing [14], le remplissage volumique des micropores par condensation capillaire n'intervient que pour une humidité relative d'au moins 50%. Afin de considérer ce phénomène d'hystérésis *a priori* prégnant dans la gamme de concentration étudiée, les isothermes de désorption de l'eau ont été modélisées en pondérant à l'aide d'un paramètre ajustable (φ) le faisceau de droites décrivant correctement les isothermes d'adsorption :

$$q_{e,eau} = \varphi \exp\left(\frac{-\Delta H_{eau}}{RT}\right) C_{e,eau}$$

$q_{e,eau}$: quantité d'eau adsorbée à l'équilibre (mol.kg^{-1})

ΔH_{eau} : énergie d'adsorption de l'eau (J/mol)

φ : facteur pré-exponentiel (m^3/kg)

➤ Cinétiques de transfert de matière

La description de l'état d'équilibre de la phase gazeuse avec la phase adsorbée est primordiale. Cependant elle ne permet pas de représenter les distributions de concentrations au sein du lit d'adsorbant, car celles-ci sont contrôlées par les phénomènes diffusionnels de transfert de matière.

- Adsorption des COV

Le transfert des molécules organiques en phase gaz jusqu'aux sites d'adsorption au sein de la particule microporeuse fait intervenir quatre mécanismes distincts:

- *diffusion externe* : elle correspond au transfert du composé à travers la couche limite entourant la particule, dont l'épaisseur est influencée par les conditions hydrodynamiques régnant dans le réacteur.
- *diffusion poreuse* : elle correspond au déplacement des molécules à l'intérieur du réseau poreux de la particule. Ce déplacement résulte des collisions intermoléculaires (diffusion moléculaire) et des chocs avec la paroi des pores (diffusion de Knudsen). L'importance relative de ces deux modes de diffusion est fonction du rapport entre le libre parcours moyen de la molécule et la taille des pores.
- *adsorption* : cette étape correspond à la fixation des molécules sur les sites d'adsorption. Elle est souvent considérée comme instantanée [15].
- *diffusion de surface* : elle correspond aux mouvements des molécules adsorbées à la surface des pores ou à la mobilité des molécules d'un site d'adsorption à l'autre. Ce processus est considéré comme dominant dans le cas d'adsorbants fortement microporeux, tels que les charbons actifs, pour un taux de recouvrement suffisamment élevé.

Le coefficient de transfert externe k_f peut être estimé à partir de corrélations classiques issues de l'analyse dimensionnelle. Ces corrélations relient le nombre de Sherwood Sh aux nombres de Reynolds particulaire Re_p et de Schmidt Sc .

$$Sh = \frac{d_p k_f}{D_m} = f(Re_p, Sc)$$

- k_f coefficient de transfert dans la couche limite ($m \cdot s^{-1}$)
 D_m diffusivité moléculaire ($m^2 \cdot s^{-1}$)
 d_p diamètre de la particule (m)

Le transfert à travers la couche limite est d'autant plus rapide que la vitesse du gaz est élevée. Pour l'adsorption de COV sur charbon actif, la contribution de la diffusion externe à la cinétique globale de transfert peut être considérée comme faible; l'étape limitante du transfert de matière est alors essentiellement constituée par le transfert intraparticulaire [16,17].

La *diffusion intraparticulaire* est constituée à la fois de la diffusion poreuse et de la diffusion de surface, ces deux mécanismes ayant été décrits précédemment. En considérant que ces deux types de diffusion interviennent simultanément, le flux de molécules transférées (N_p) s'exprime ainsi :

$$N_p = -D_p \frac{\partial C}{\partial r} - \rho_s D_s \frac{\partial q}{\partial r} = -\rho_s D_e \frac{\partial q}{\partial r}$$

- où D_p diffusivité poreuse ($m^2 \cdot s^{-1}$)
 ρ_s masse volumique de l'adsorbant ($kg \cdot m^{-3}$)
 D_s diffusivité de surface ($m^2 \cdot s^{-1}$)
 D_e diffusivité intraparticulaire effective ($m^2 \cdot s^{-1}$)

Le coefficient de diffusion intraparticulaire global D_e considère le gradient de concentration dans la phase adsorbée, et s'écrit :

$$D_e = \frac{D_p}{f'(C)\rho_s} + D_s$$

où $f'(C)$ représente la fonction dérivée de l'isotherme d'équilibre $q=f(C)$

L'importance relative entre la diffusion de surface et la diffusion poreuse dépend de la concentration en vapeurs organiques. Plus la concentration en composé organique est élevée, plus le coefficient de diffusion poreuse est grand; la diffusion de surface constitue alors la résistance principale au transfert de matière [18,19].

Un modèle cinétique du 1^{er} ordre dit « *LDF* » pour « *Linear Driving Force model* » a été employé pour exprimer les flux de matière transférés entre la phase gaz et le solide adsorbant. Ce modèle exprime une loi cinétique simple, fonction d'un coefficient global de transfert k_g et de la différence de potentiel d'échange, qui représente la différence entre la concentration de l'adsorbat à l'interface gaz-solide (q_e), supposé à l'équilibre avec la phase gaz, et la concentration moyenne à l'intérieur de la particule (q).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_g (q_e - q)$$

où k_g coefficient global de transfert (s^{-1})

Ce modèle offre un bon compromis entre les approches basées sur l'hypothèse d'équilibre instantané et celles nécessitant la discrétisation des particules pour rendre compte de manière détaillée des mécanismes de migration du composé au sein de la matrice poreuse. Le modèle LDF permet ainsi de considérer les phénomènes diffusionnels limitants tout en évitant d'engendrer des temps de calculs trop importants ainsi que l'ajustement d'un nombre élevé de variables représentatives de la structure interne des particules, *a priori* difficiles à quantifier. Pour cette raison, ce modèle est souvent retenu pour simuler à l'échelle du réacteur le fonctionnement des adsorbants.

Si l'on suppose que la cinétique d'adsorption est majoritairement limitée par le transfert intraparticulaire, le coefficient global de transfert k_g s'exprime alors directement en fonction de la diffusivité effective globale D_e :

$$k_g = \frac{60 D_e}{d_p^2}$$

où d_p est le diamètre de la particule (m).

- *Désorption de l'eau*

Les essais conduits sur une unité à l'échelle du laboratoire durant la thèse de Frédéric Delage (2000) ont montré que la désorption de l'eau se trouve notablement accélérée en présence de vapeurs organiques. En effet, les COV possèdent une grande affinité pour la surface du charbon actif et leur adsorption préférentielle déplace les molécules d'eau faiblement liées. Afin de décrire la cinétique de désorption de l'eau en présence de vapeurs organiques co-adsorbées, le modèle de la force motrice linéaire a été une nouvelle fois appliqué, en

considérant une résistance au transfert limitante résultant de la diffusion poreuse. Dans le cas d'un charbon actif fortement microporeux, la diffusion de Knudsen est prédominante devant la diffusion moléculaire, le coefficient de transfert $k_{p,eau}$ s'exprime alors en fonction de la diffusivité de Knudsen $D_{k,eau}$ qui d'après [20] varie en fonction de la température suivant la loi :

$$D_{k,eau} = 9,7.10^{-8} w_{pore} \left[\frac{T}{M_{eau}} \right]^{0,5}$$

Où $D_{k,eau}$ diffusivité de Knudsen ($m^2.s^{-1}$)
 w_{pore} taille des pores (nm)
 T température (K)
 M_{eau} masse molaire ($g.mol^{-1}$)

Le coefficient de transfert $k_{p,eau}$ s'exprime alors comme :

$$k_{p,eau} = \frac{60}{d_p^2} \times 9,7.10^{-8} \times \underbrace{\left(\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} w_{pore} \right)}_{\text{paramètre ajustable } \eta} \left(\frac{T}{M_{eau}} \right)^{0,5}$$

où $k_{p,eau}$ coefficient de transfert de l'eau par diffusion poreuse (s^{-1})
 ε_p porosité intragranulaire
 τ_p tortuosité moyenne des pores
 η paramètre ajustable, dépendant des propriétés texturales de l'adsorbant (m).

Les grandeurs caractéristiques de la texture de l'adsorbant (ε_p , τ_p , w_{pore}) étant difficiles à déterminer expérimentalement, elles ont été englobées en un seul paramètre η , considéré comme une variable supplémentaire d'ajustement du modèle.

La vitesse de désorption de l'eau est ainsi exprimée suivant un modèle modifié de la force motrice linéaire, prenant en compte la fraction de volume microporeux de l'adsorbant occupée par les molécules organiques :

$$\rho_{lit} \frac{\partial q_{eau}}{\partial t} = k_{p,eau} \left[C_{eau} \left(1 - \frac{W_{cov}}{W_0} \right) - C_{e,eau} \right]$$

où W_{cov} volume de COV adsorbé ($cm^3.g^{-1}$)
 W_0 volume microporeux de l'adsorbant ($cm^3.g^{-1}$)

➤ *Prise en compte de la dispersion axiale*

La dispersion axiale de matière résulte de la diffusion moléculaire et des turbulences locales de l'écoulement engendrées par la succession des séparations et recombinaisons successives des filets de fluide interstitiels autour des particules adsorbantes. En première approximation, le coefficient global de dispersion axiale a pu être évalué en considérant l'additivité de ces deux effets [16]:

$$D_L = 0,7D_m + 0,5d_p U_0$$

avec :

D_L : coefficient global de dispersion axiale de matière (m²/s)

D_m : diffusion moléculaire (m²/s)

U_0 : vitesse superficielle du gaz en fût vide (m/s)

Sous forme a-dimensionnelle, l'équation précédente s'exprime en fonction des nombres de Péclet Pe , de Reynolds Re et de Schmidt Sc :

$$\frac{1}{Pe} = \frac{D_L}{U_0 d_p} = \frac{0,7\varepsilon}{Re Sc} + 0,5$$

En lit fixe, pour des tailles de particules supérieures à 3 mm, la valeur limite haute du nombre de Péclet axial vaut 2. Pour des particules de plus petite taille, la limite haute du nombre de Péclet est voisine de :

$$Pe_\infty \approx \frac{3,35}{2} d_p$$

A partir de ces valeurs limites, les conditions d'établissement de l'écoulement piston peuvent être définies [21] :

$$\frac{D}{d_p} > 35 \quad \text{et} \quad \frac{L}{d_p} > 75$$

où D diamètre de la colonne (m)
 d_p diamètre de la particule (m)
 L longueur de la colonne (m)

Les résultats précédents ont été établis pour des particules non poreuses ou poreuses mais non adsorbantes. Or si l'adsorption est forte et rapide, le profil de concentration au sein de la particule devient asymétrique, ce qui représente une contribution supplémentaire au phénomène de dispersion dans la direction axiale. Cet effet n'est cependant sensible qu'aux faibles valeurs du nombre de Reynolds, car les turbulences locales contribuent à uniformiser la concentration en phase gaz à l'interface de la particule solide [16].

La dispersion axiale de matière entraîne une dispersion thermique puisque la phase gazeuse échange de la chaleur avec les particules solides. Le coefficient de dispersion axiale de chaleur D_H est relié au coefficient de dispersion axiale de matière D_L par la relation :

$$D_H = \rho_g C_p D_L$$

Le transfert de chaleur par conduction dans le lit peut par ailleurs être considéré comme une contribution supplémentaire à la dispersion thermique. La conductivité thermique globale d'un lit fixe ne dépend pas seulement de la nature de l'adsorbant, mais aussi des conditions hydrodynamiques, de la forme et de la taille des particules ainsi que de la quantité d'adsorbat. Il s'avère donc *a priori* difficile d'estimer un coefficient de dispersion thermique globale.

Pour cette raison, nous avons choisi d'ajuster les valeurs du coefficient de dispersion thermique à partir de la réponse expérimentale du lit adsorbant à un échelon de température. L'augmentation de la température le long du lit traversé par un flux d'air sec chaud a ainsi été modélisée à partir d'un bilan thermique prenant en compte les pertes pariétales :

$$-D_H \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + U_0 \rho_g C_{pg} \frac{\partial T}{\partial z} + (\rho_{lit} C_{ps} + \varepsilon \rho_g C_{pg}) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{4h_0}{D} (T - T_0) = 0$$

où h_0 est le coefficient de transfert thermique à la paroi (W/m²/K).

La figure IV.23 donne un exemple de la simulation des profils axiaux de température dans la colonne garnie avec un charbon actif (NC60 -PICA).

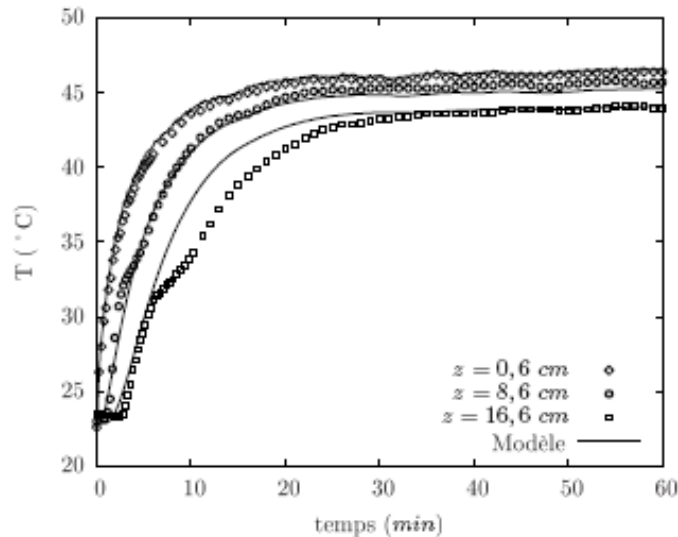


Figure IV.23: Simulation de la réponse thermique du lit d'adsorbant chauffé par un flux d'air sec.

La confrontation entre les valeurs ajustées du coefficient de transfert à la paroi et celles calculées à partir de diverses corrélations de la littérature a montré que la corrélation de Peters *et al.* [22] permettait de prédire convenablement le coefficient h_0 , l'écart relatif moyen reporté pour cinq charbons actifs différents étant de l'ordre de 18% :

$$Nu = 1,94Re^{0,5} Pr^{1/3}$$

Le tableau IV.5 permet de comparer les valeurs du coefficient de dispersion axiale thermique évaluées expérimentalement avec celles déterminées à partir de la corrélation proposée par Ruthven [16] :

Charbon actif	Pica NC60	Pica NC100	Pica BC120	Chemviron BPL	Norit GF40
D_H ajusté	7,1	8,7	27,5	7,7	11,7
D_H calculé	0,12	0,12	0,08	0,14	0,27

Tableau IV.5 : Coefficients de dispersion axiale ($W.m^{-1}.K^{-1}$) évalués en fonction du type de charbon actif, pour une vitesse superficielle U_0 de $0,20 m.s^{-1}$.

Les valeurs calculées s'avèrent 10 à 100 fois sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. L'emploi d'autres corrélations de la littérature telles que celles proposées par Yang [23] et Langer *et al.* [24] aboutit à des résultats similaires. Ces résultats montrent qu'il serait judicieux de considérer la contribution de la conduction thermique dans la dispersion axiale de chaleur. Par ailleurs, ils révèlent aussi que les propriétés adsorbantes des particules

ont une influence sur la dispersion de la matière, c'est-à-dire sur la diffusion moléculaire et les perturbations d'écoulement à proximité de leur surface.

➤ *Paramètres du modèle*

L'ensemble des paramètres qui nécessitent d'être préalablement connus pour simuler le fonctionnement d'une colonne d'adsorption de COV sur charbon actif sec ou humide, est recensé dans le tableau IV.6.

Ces paramètres ont été différenciés par classe, suivant qu'ils définissent des variables opératoires du procédé, des propriétés physiques de l'adsorbant ou des COV, ou des grandeurs représentatives des interactions entre la surface carbonée et les composés adsorbables en phase gazeuse (COV, eau).

L'évaluation précise des paramètres qui ne sont pas reliés aux interactions COV-CA ne pose normalement pas de difficulté particulière : les variables opératoires sont imposées par le concepteur ou l'utilisateur de l'unité industrielle, tandis que celles relevant des propriétés physiques de l'adsorbant peuvent en l'occurrence être évaluées à partir de méthodes de caractérisation normalisées ou collectées auprès du fournisseur de matériau ou.

L'évaluation des paramètres propres aux interactions charbon actif-composé est en revanche beaucoup plus délicate, notamment parce que ceux-ci sont afférents à la nature des molécules traitées et à l'adsorbant utilisé. De plus, leur détermination requiert la mise en œuvre d'équipements et de méthodologies expérimentales appropriées.

Enfin, certains paramètres ne sont pas aisément mesurables et doivent être considérés comme des variables d'ajustement. Les paramètres ajustables considérés dans l'approche de modélisation sont notamment :

- Le coefficient de transfert global k_g , utilisé pour décrire la vitesse d'adsorption du COV ;
- Le paramètre η relié aux caractéristiques texturales de l'adsorbant, et utilisé pour évaluer le coefficient de diffusion poreuse de l'eau,
- Les coefficients de dispersion de masse et de chaleur dans la direction axiale D_L et D_H .

<i>Paramètres utilisés pour la modélisation de l'adsorption de COV sur CA</i>			<i>Résultats de l'étude de sensibilité</i>	
			<i>Temps de percée</i>	<i>Elévations maximales de la température</i>
Variables opératoires	Concentration molaire volumique du COV dans l'air à traiter	C_0 (mol/m ³)	<i>oui</i>	<i>oui</i>
	Vitesse superficielle du gaz entrant	U_0 (m/s)	<i>oui</i>	<i>non</i>
	Température du gaz entrant	T_0 (K)	<i>non</i>	<i>oui</i>
	Diamètre de la colonne	D (m)	<i>non</i>	<i>non</i>
	Hauteur du lit d'adsorbant	H_{lit} (m)	<i>oui</i>	<i>non</i>
	Coefficient global d'échange de chaleur à la paroi	h_0 (W/m ² /l)	<i>non</i>	<i>non</i>
	Teneur en eau initiale du lit d'adsorbant	$q_{eau,0}$ (mol/kg)	<i>non</i>	<i>oui</i>
Propriétés physiques de l'adsorbant	Masse volumique en vrac	ρ_{lit} (kg/m ³)	—	—
	Chaleurs spécifique	Cp_s (J/kg/K)	<i>non</i>	<i>oui</i>
	Degré de vide extragranulaire	ε	—	—
	Volume microporeux	W_0 (m ³ /kg)	—	—
Propriétés physiques du COV	Capacité calorifique du COV en phase condensée	Cp_a (J/mol/K)	<i>non</i>	<i>non</i>
	Masse volumique du COV en phase condensée	ρ_{COV} (kg/m ³)	—	—
Paramètres propres aux interactions charbon actif – composé	Enthalpie intégrale d'adsorption	ΔH_{ads} (J/mol)	<i>non</i>	<i>oui</i>
	Paramètres du modèle d'équilibre de Langmuir	q_m (mol.kg ⁻¹), k_{10} (m ³ .mol ⁻¹), ΔH (J/mol)	<i>oui</i>	<i>non</i>
	Coefficient global de transfert	k_g (s ⁻¹)	<i>oui</i>	<i>oui</i>
	Paramètre du coefficient de diffusion poreuse de l'eau	η (m)	—	—
	Paramètres du modèle d'équilibre de désorption de l'eau	ΔH_{eau} (J/mol)	<i>non</i>	<i>oui</i>
		φ (m ³ /kg)	<i>non</i>	<i>oui</i>
Dispersion axiale de matière	D_L (m ² /s)	<i>non</i>	<i>non</i>	
Dispersion axiale de chaleur	D_H (m ² /s)	<i>non</i>	<i>non</i>	

Tableau IV.6 : Paramètres de modélisation de l'adsorption de COV sur lit de charbon actif, et étude de sensibilité (d'après Delage, 2000 et Giraudet, 2006).

➤ *Etude de sensibilité des paramètres*

L'étude de sensibilité des paramètres a porté sur les variations relatives observées entre les valeurs expérimentales et calculées pour le temps de percée du filtre et les augmentations maximales de température accompagnant la progression du front d'adsorption. L'essai de référence correspondait alors à l'adsorption d'un COV à une concentration d'environ 50 g.m^{-3} sur un charbon activé exempt d'humidité.

Les paramètres considérés comme « sensibles » ont été définis comme ceux qui induisent des écarts d'au moins 10% sur la réponse étudiée, suite à une variation de plus ou moins 10% par rapport à leur valeur nominale.

Les résultats des études de sensibilité conduites dans le cadre des travaux de Delage (2000) et Giraudet (2006) ont été synthétisés dans le tableau IV.6. Il est à noter que certains paramètres tels la masse volumique en vrac, le volume microporeux et le paramètre d'ajustement du coefficient de diffusion poreuse de l'eau n'ont pas fait l'objet d'une étude de sensibilité à part entière mais jouent certainement un rôle déterminant sur le comportement du procédé. Les paramètres dont la connaissance précise est nécessaire pour l'obtention de résultats de simulation réalistes sont ainsi mis en évidence.

La concentration de COV dans le mélange à traiter C_0 et la vitesse superficielle du gaz U_0 ont une influence notable sur les temps de percée. Une augmentation de C_0 ou de U_0 entraîne ainsi une diminution du temps de percée. Puisque le lit d'adsorbant se sature plus vite lorsque l'un ou l'autre de ces facteurs augmente, le flux énergétique libéré par l'adsorption va aussi devenir plus grand. Dans le cas d'une augmentation de la vitesse du gaz U_0 , l'échauffement de l'adsorbent ne se trouve en conséquence pas réellement modifié car les échanges convectifs sont en contrepartie, plus intenses (Figure IV.24).

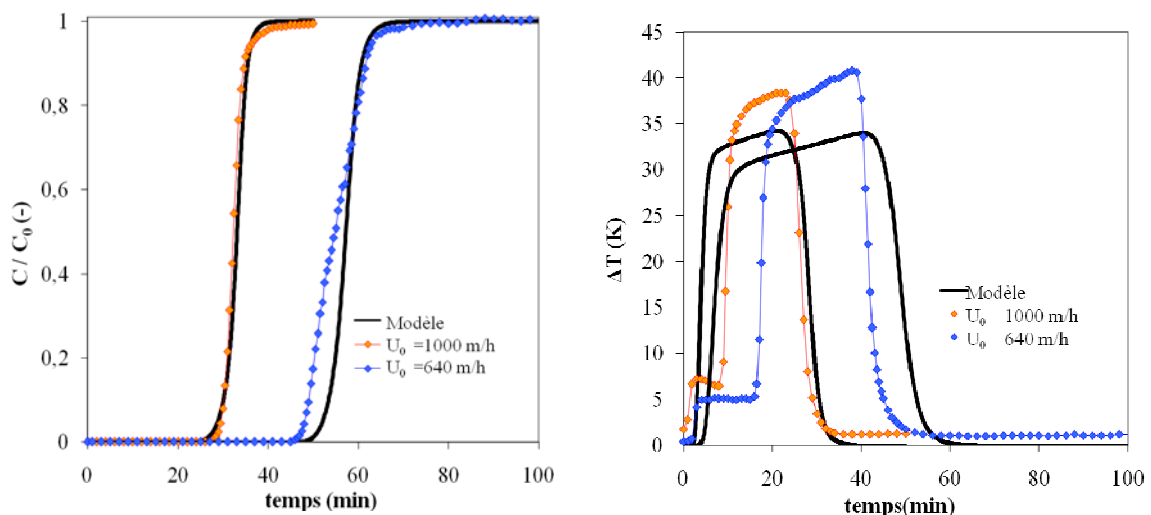


Figure IV.24: Effet de la vitesse superficielle du gaz sur les courbes de percée et les profils de température (formiate d'éthyle – BPL- CHEMVIRON - $C_0 = 50 \text{ g/m}^3$)

Les paramètres propres aux interactions COV-CA affectent sensiblement les performances d'adsorption du filtre ou son échauffement. L'évaluation précise des enthalpies d'adsorption et des données d'équilibre s'avère donc indispensable pour effectuer une simulation correcte du système. Le coefficient de transfert de matière global k_g , considéré comme un paramètre ajustable du modèle, a aussi une grande influence. En revanche, il est démontré que les

coefficients de dispersion axiale de masse et de chaleur, bien que dépendants des interactions COV-CA, peuvent affecter légèrement l'allure des profils de concentration et température mais n'ont finalement qu'un impact minime sur les réponses étudiées (Figure IV.25).

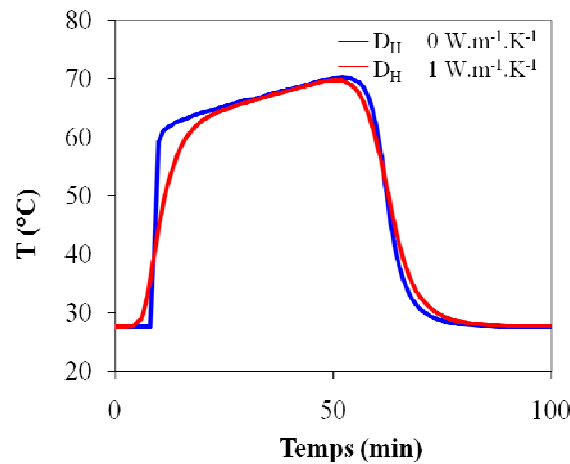


Figure IV.25 : Influence du coefficient de dispersion axiale de chaleur sur l'élévation de température dans le lit ((formiate d'éthyle – NC60 - PICA – $C_0 = 50 \text{ g/m}^3$)

➤ *Capacité prédictive et limites de l'approche de modélisation*

L'étude de sensibilité a montré que la concentration en COV dans le mélange traité impacte notablement les temps de percée et les profils de température dans le l'adsorbent. Or, dans la pratique industrielle, la composition de l'effluent à traiter est susceptible de varier au cours du temps, et de manière sensible. Les calculs ayant été effectués pour une composition constante du gaz entrant, on souligne ici l'une des limitations à la simulation des unités en fonctionnement réel. Par ailleurs ces variations instantanées n'étant pas prédictibles, l'adaptation de l'outil à des concentrations d'entrée variables dans le temps ne pourrait présenter un intérêt pour le contrôle du procédé qu'à condition que les temps de calculs soient plus courts que les variations observées.

Du point de vue de la prédiction des temps de percée et des élévations maximales de température, la confrontation avec les données expérimentales traduites sous forme de diagrammes de parité montre une très bonne capacité prédictive du modèle. Dans le cas de l'adsorption monocomposé sur charbon actif sec, un coefficient de détermination supérieur à 98% est ainsi obtenu. Les résultats expérimentaux ont été obtenus à partir de 43 essais, réalisés avec 3 COV différents (acétoné, formiate d'éthyle et dichlorométhane) et 5 charbons actifs. (Figure IV.26).

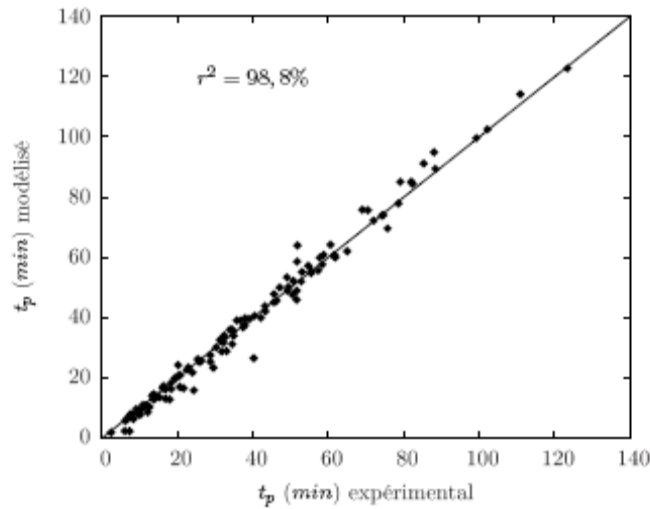


Figure IV.26 : Diagramme de parité : prédiction des temps de percée

Les élévations maximales de température sont correctement approchées, le diagramme de parité indique un coefficient de détermination de l'ordre de 90% (Figure IV.27).

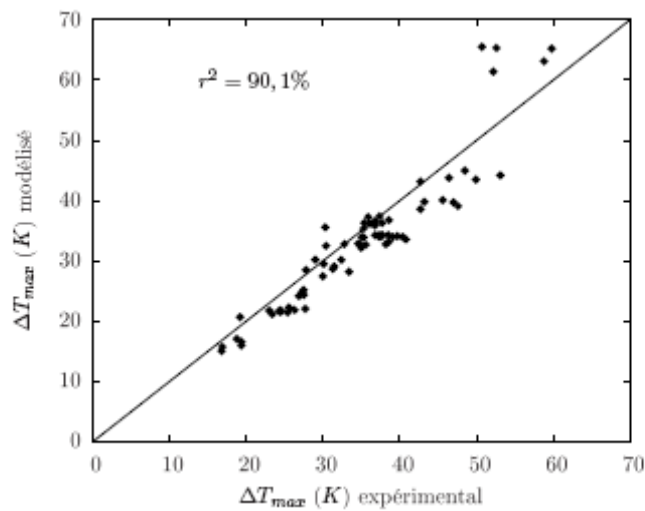


Figure IV.27 : Diagramme de parité : prédiction des augmentations de température

Néanmoins un examen attentif de l'allure des fronts thermiques mesurés et calculés montre des écarts lors de la phase initiale de montée en température, qui tendent à augmenter au fur et à mesure de la propagation du front d'adsorption dans le lit (Figure IV.28). Il faut souligner que la condensation des COV au contact des zones froides dans le lit n'est pas prise en compte dans le modèle et peut expliquer une surestimation de la vitesse d'échauffement obtenue par le calcul.

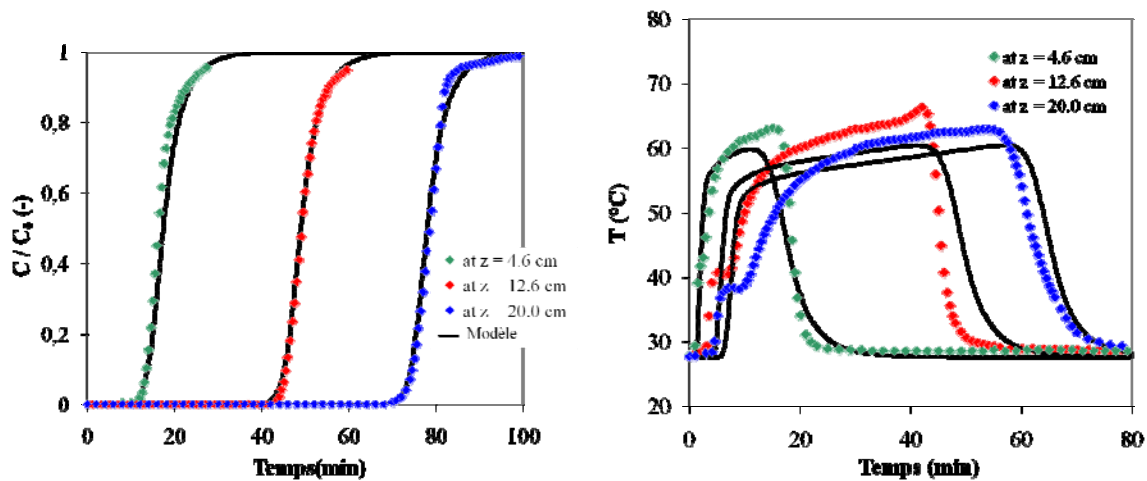


Figure IV.28 : Comparaison des courbes expérimentales et théoriques de concentration et température (Formiate d'éthyle – NC60 - PICA – $C_0=50\text{g/m}^3$)

Le modèle appliqué au traitement de mélanges rend compte correctement de la sélectivité de l'adsorption et des profils axiaux de température. La compétition des mécanismes d'adsorption, qui se traduit par le déplacement des molécules adsorbées au fur et à mesure de la saturation du lit est notamment bien rendu par le modèle.

Dans certains cas cependant, des écarts sensibles peuvent être relevés pour la prédiction des temps de percée relatifs à chacun des composés (Figure IV.29). Le modèle repose sur la superposition des mécanismes d'adsorption de chaque composé, mais décrit mal les effets résultant des interactions moléculaires entre composés. Une meilleure modélisation des données d'équilibre dans le cas de l'adsorption de mélanges pourrait permettre d'améliorer la simulation. En effet, le modèle étendu de Langmuir ne décrit pas forcément les données d'équilibre avec une précision suffisante (Figure IV.19).

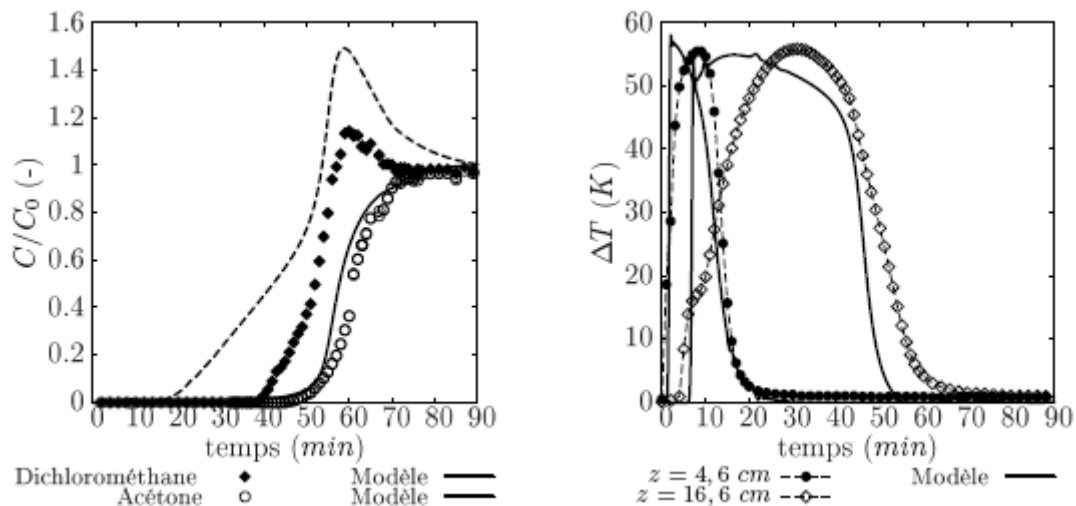


Figure IV.29 : Résultats de simulation pour l'adsorption d'un mélange binaire (acétone $C_{01} = 38\text{ g/m}^3$ / dichlorométhane $C_{02} = 44\text{ g/m}^3$ - NC60 -PICA)

En présence d'une humidité résiduelle dans le charbon inférieure à 10% en masse, les courbes de percée dans l'adsorbent ne sont modifiées. Les composés organiques présentant une forte affinité pour l'adsorption avec les surfaces carbonées, les molécules d'eau sont déplacées vers la phase gazeuse au fur et à mesure de la saturation de l'adsorbant par les COV.

En revanche, la désorption de l'eau s'accompagne d'un effet endothermique qui compense l'effet exothermique de l'adsorption des molécules organiques, conduisant à un abaissement significatif de la température du lit. Le modèle rend compte très convenablement de ces phénomènes, ainsi que des variations observées sur la progression et l'étalement des fronts de concentration et température.

Des écarts modérés néanmoins subsistent quant à la prédiction des valeurs exactes de température atteintes dans le lit, de l'ordre de 5 à 10 °C (Figure IV.30). Là encore, la difficulté à expliciter les interactions moléculaires eau-COV dans la description des équilibres et enthalpies de désorption de l'eau peut expliquer le manque de précision des résultats de simulation.

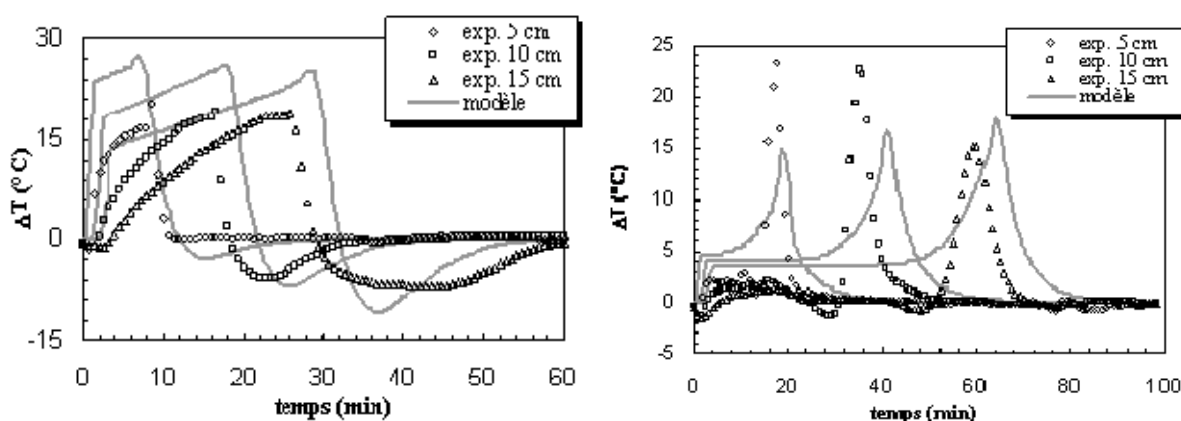


Figure IV.30: Prédiction des profils de température dans le cas de l'adsorption sur charbon actif humide (acétone $C_0 = 75\text{g/m}^3$ - NC60 ; toluène $C_0 = 50\text{g/m}^3$ - NC60 -PICA - $q_{\text{eau},0} \equiv 10\%$)

➤ *Préconisations de mise en œuvre industrielle*

Au plan de la pratique industrielle, les travaux conduits ont apporté des résultats intéressants pour la conduite des unités de récupération de solvants. Le contrôle de la concentration des COV en entrée ainsi que celui de l'humidité résiduelle de l'adsorbant constituent en effet un moyen de limiter les augmentations locales de température et de prévenir les risques d'inflammation des adsorbent.

Par exemple, les données obtenues sur l'unité industrielle de la société Smith & Nephew, à Vibraye ont montré de grandes variations ponctuelles de la concentration des COV en entrée. Celles-ci résultent notamment de la recirculation des gaz incondensables au cours de l'étape de désorption (Figure IV.31). Même sur de courtes périodes, de l'ordre de quelques minutes, ces variations induisent des augmentations fortes de la température du lit (Figure IV.31).

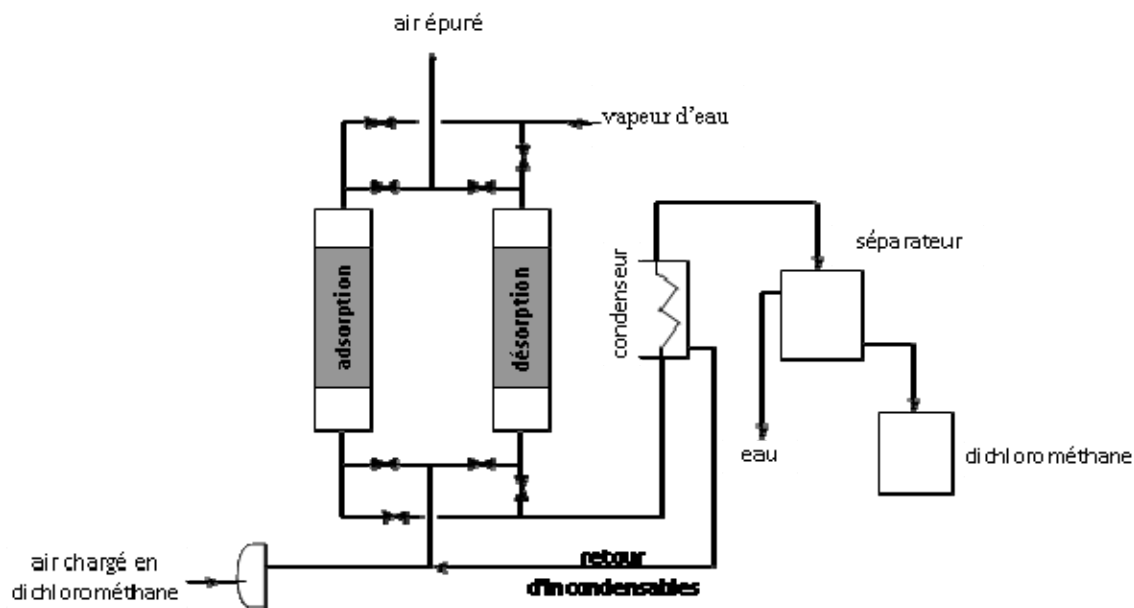


Figure IV.30: Schéma de principe de l'unité industrielle de récupération de solvant Smith & Nephew.

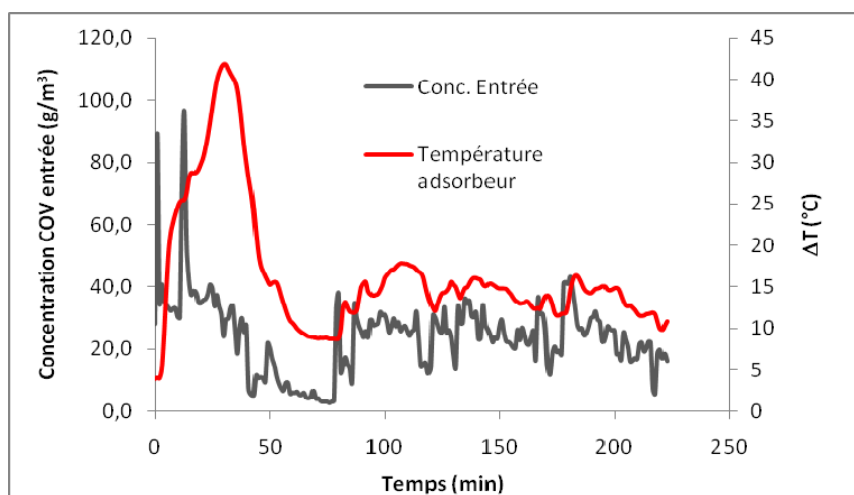


Figure IV.31 : Variations temporelles de la concentration en COV entrant et de la température dans l'adsorbent mesurées sur l'unité de Smith & Nephew au cours de l'étape d'adsorption.

La régénération étant réalisée par injection de vapeur d'eau pendant 40 minutes à une température proche de 150°C, cette étape est suivie d'un séchage et refroidissement par de l'air, qui déterminent la teneur résiduelle en eau dans l'adsorbant avant le démarrage d'un nouveau cycle. L'ajustement des paramètres opératoires sur cette étape est donc primordial pour garantir le maintien d'une bonne capacité épuratoire du filtre et limiter son échauffement.

IV.1.6 Conclusions

Les études de cas décrites précédemment démontrent l'intérêt des approches de modélisation phénoménologique lorsqu'il s'agit de comprendre et de prédire à l'échelle du procédé, les mécanismes majeurs qui régissent l'avancement des réactions, ainsi que les transferts de matière et de chaleur dans les réacteurs gaz-solides.

L'analyse déterministe des systèmes présente avant tout un intérêt cognitif et fournit des explications rationnelles aux problématiques scientifiques ou techniques liées à la mise en œuvre des réacteurs gaz-solide. Elle souligne également les limites du pouvoir prédictif des modèles qui découlent de cette seule approche.

En effet, au travers des cas d'étude présentés, on a mis en évidence à quel point le champ d'application de tels modèles était restreint par notre difficulté à rendre compte des variations imposées par certaines composantes stochastiques des systèmes gaz-solide étudiés.

Ces composantes stochastiques peuvent avoir diverses origines. Elles peuvent par exemple résulter de la grande variabilité des paramètres opératoires et conditions de mise en œuvre, et de notre incapacité à en prévoir les changements dans le temps ou d'un système à l'autre.

Dans le cas des procédés de traitement de COV en biofiltre à lit fluidisé, cette particularité est particulièrement prégnante. Sur une même unité de traitement, non seulement la nature des COV et la composition de l'air à traiter sont susceptibles de variations temporelles pratiquement imprédictibles, mais aussi la biomasse, constituée de microorganismes vivants. Concernant les procédés d'adsorption de COV sur charbon actif, la grande diversité des adsorbants utilisés sur les unités industrielles ainsi que celles des polluants traités confèrent un caractère stochastique aux phénomènes étudiés. Cela rend difficile leur prévision par une approche purement déterministe, et constitue une barrière au développement de modèles plus « *universels* ».

Par ailleurs, la difficulté à expliciter à l'échelle moléculaire, les mécanismes aléatoires complexes régissant le transport et la diffusion des molécules de gaz ainsi que les interactions physique ou chimique à la surface des solides, contribue au caractère « *hazardeux* » des phénomènes observés à l'échelle macroscopique.

Prenons par exemple le phénomène de bullage en lit fluidisé. La formation et le mouvement local des bulles ne peuvent être appréhendés de manière précise à l'aide de seules grandeurs macroscopiques. L'approche conventionnelle consiste à employer des corrélations empiriques aptes à délivrer avec une certaine incertitude des propriétés moyennes relatives à la taille, à la vitesse des bulles... Cependant, dans le cas de la combustion de gaz naturel, il a été montré que la fraction de solide transportée par les bulles doit être considérée comme un paramètre sensible du modèle, qui conditionne le niveau de température atteint dans la phase gazeuse, ainsi que l'avancement de la réaction de combustion. Savoir prédire précisément l'évolution de ce paramètre en fonction des conditions de mise en œuvre améliorerait sans doute beaucoup la capacité prédictive du modèle. Mais cela nécessiterait d'effectuer une analyse théorique à une échelle suffisamment fine afin de rendre compte avec précision des écoulements locaux du gaz et du solide en fonction des spécificités de l'installation et de l'équipement d'injection des gaz.

Le développement de modèles de procédés plus généralistes devrait coupler l'analyse déterministe classique à des modèles probabilistes aptes à quantifier les valeurs moyennes et les incertitudes relatives aux propriétés macroscopiques qui dépendent notamment de :

- de l'étendue des plages opératoires rencontrées sur les unités industrielles réelles, ainsi que de leur variabilité dans le temps ;
- des mécanismes de transport et interactions aux interfaces régis à l'échelle moléculaire ;
- du caractère non uniforme des propriétés des particules constituant de la phase solide.

Dans cette perspective, les travaux présentés dans la partie suivante s'intéressent plus précisément à l'étude des interactions aux interfaces gaz-solide. Ils visent à développer des modèles statistiques prédictifs des grandeurs macroscopiques associées aux interactions moléculaires, dans le but de concilier le caractère aléatoire du comportement des systèmes à l'approche déterministe employée pour modéliser les procédés.

IV.2 Modélisation probabiliste des interactions aux interfaces gaz-solide : prise en compte du caractère stochastique des systèmes.

Les travaux décrits dans le chapitre précédent ont mis en évidence l'intérêt de disposer de modèles comportementaux fiables et suffisamment généralistes pour prédire convenablement le comportement des réacteurs gaz-solide dans des conditions réelles de mise en œuvre. Une partie de mes travaux de recherche s'est ainsi naturellement orientée vers l'analyse des interactions moléculaires qui adviennent lorsqu'un gaz est mis en contact avec la surface de particules solides poreuses.

L'approche suivie repose sur la génération d'un nombre suffisant de données expérimentales, représentatives des interactions étudiées, donnant lieu à des interprétations quantitatives grâce à l'élaboration de modèles statistiques (régression linéaire multiple, réseaux de neurones). Mes travaux ont jusqu'à présent principalement concerné l'étude de l'adsorption et la réactivité de surface carbonées poreuses. Ainsi ont été recherchés des modèles comportementaux décrivant notamment les enthalpies d'adsorption, ainsi que les paramètres associés aux cinétiques des réactions d'oxydation et d'auto-inflammation.

Etant donnée la variété des propriétés structurales et texturales de ces matériaux, une approche par modélisation statistique s'avère pertinente. Cependant, les moyens de mesure conventionnels ne permettent d'accéder qu'à un nombre restreint de ces propriétés. Par ailleurs, les limites des connaissances et la compréhension partielle de la structure complexe de ces matériaux impliquent une interprétation incertaine de ces propriétés.

Pour cette raison, en complément de ces travaux de modélisation, j'ai entamé des recherches visant à mieux comprendre et décrire les propriétés structurales et la morphologie des pores des adsorbants carbonés. Celles-ci ont conduit au développement d'un nouvel outil de d'analyse statistique de la nanostructure et de la morphologie des carbonés à partir d'images obtenues par microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR).

IV.2.1. Nature désordonnée de la structure des carbonés nanoporeux

Cette partie essentiellement bibliographique vise à mettre en évidence la nature désordonnée de la structure des carbonés poreux, qui reste encore à ce jour mal élucidée, ainsi que de la difficulté à rendre compte des propriétés texturales très diverses développées à différentes échelles.

IV.2.1.1. Les carbonés adsorbants : différents types et modes de production

➤ Les charbons activés (CA)

Les charbons activés sont parmi les adsorbants les plus communément employés. Leur utilisation remonte à des temps reculés, et a pu être datée dès l'époque de l'Égypte ancienne, en 3750 av. JC. Mais ce n'est seulement qu'en 1881 que Kayser emploie pour la première fois le terme « *adsorption* » pour décrire la capture de molécules gazeuses à la surface de chars, et c'est en 1901, R. von Ostreijko déposa les premiers brevets décrivant les méthodes de production des charbons activés :

- par voie chimique : carbonisation de matériaux lignocellulosiques en présence de chlorures métalliques

- par voie physique : gazéification ménagée de chars à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone.

Les charbons activés sont produits à partir de matériaux solides carbonés non graphitiques et non graphitisables, et possédant une structure isotropique. Les précurseurs employés présentent ainsi une très grande variété d'origines, et sont choisis en raison de leur faible coût, de leur composition majoritaire en carbone, et de leur faible teneur en inorganiques. Ils peuvent être des résidus de bois, de la biomasse lignocellulosique, de la tourbe, de la houille, du coke de pétrole, des noyaux ou coques de fruits...

A l'échelle mondiale, la production des charbons actifs a progressé d'un bond au cours de ces 20 dernières années : de 350.000t/an en 1993, elle est passé à 750.000 t/an en 2002, et selon les prévisions des analystes de marché, devrait continuer à croître de manière constante, d'environ 10% par an jusqu'en 2015 pour atteindre 1.360.000 t/an. Notons que cette progression a aussi accompagné le transfert d'une partie de la capacité de production des pays industrialisés occidentaux vers la Chine et les pays d'Asie du Sud Est, là où les matières premières, les équipements et mains d'œuvre sont peu coûteux.

- L'activation physique

L'activation physique est généralement réalisée en *deux étapes*. La première étape correspond à la *carbonisation (pyrolyse)* du matériau précurseur, qui conduit à la gazéification de la fraction volatile et à la formation de char, riche en carbone. Cette étape effectuée dans une atmosphère inerte, dans des conditions de températures moyennes à hautes, typiquement comprises entre 500 à 900°C, est critique car c'est lors de cette étape que les micropores commencent à se former. Elle s'accompagne d'une augmentation du degré d'aromaticité de la structure carbonée, d'une rupture des liaisons des chaînes carbone-carbone et de l'élimination des groupements fonctionnels de surface, créant ainsi des espaces, sites de formation des micropores.

L'activation thermique consiste en une oxydation partielle des particules de char en présence d'un agent oxydant (vapeur d'eau, dioxyde de carbone, oxygène). Elle permet de créer le réseau de micropores grâce à la consommation de la matière carbonée amorphe obstruant partiellement les sites de naissance des micropores. Le procédé d'activation à la vapeur d'eau est le plus couramment employé industriellement, il conduit à la production de charbons activés microporeux, de surface spécifique atteignant au moins 1000 m²/g. La température d'activation conditionne la distribution de la taille des pores : au-delà d'une certaine limite, l'élargissement des micropores aboutit à la formation de mésopores.

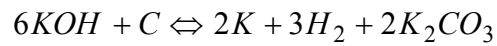
- L'activation chimique

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique est conduite dans un seul four qui réalise à la fois la gazéification et la formation du réseau microporeux sous l'effet de la chaleur et d'un agent réactif (acide phosphorique H_3PO_4 , hydroxyde de potassium KOH).

L'activation à l'acide phosphorique H_3PO_4 est notamment utilisée avec des précurseurs à base de bois ou de résidus agricoles. Après imprégnation, un traitement thermique initial est effectué sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 100 et 200°C, et est suivi d'une élévation de la température jusqu'à 400-500°C. Les charbons actifs obtenus possèdent

généralement une mésoporosité plus développée que les matériaux produits par activation physique, ce qui est attribué à la structure fibreuse du précurseur lignocellulosique.

L'activation à l'hydroxyde de potassium KOH permet de produire des « charbons super-activés », de très grande surface spécifique, tendant vers $3000 \text{ m}^2/\text{g}$. Le procédé de traitement est similaire à celui avec l'acide phosphorique, excepté que le second traitement thermique est effectué à plus haute température, $700\text{-}900^\circ\text{C}$. L'hydroxyde de potassium réagit alors directement avec le squelette carboné suivant la réaction [25] :



Le carbonate de potassium K_2CO_3 est ensuite décomposé à cette température en CO_2 et K_2O . Les matériaux précurseurs adaptés à ce mode d'activation sont ceux riches en carbone et possédant une faible fraction en composés volatils (houille, brais de pétrole...).

➤ *Les fibres de carbone activé (FCA)*

Pour des applications en purification des gaz, les fibres de carbone peuvent présenter des capacités d'adsorption plus élevées que les adsorbants carbonés poudreux ou granulaires. Les fibres peuvent être assemblées sous la forme de feutres ou avoir été préalablement tissées. Elles sont produites par activation thermique (à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone) de fibres de carbone carbonisées, ou par activation chimique. Les précurseurs employés peuvent être des fibres de rayonne produits par l'industrie textile, des matériaux polymères (résines de phénol, polyacrylonitrile PAN), ou de pitch.

➤ *Les tamis moléculaires carbonés (TMC)*

Les tamis moléculaires carbonés (TMC), comme leur nom l'indique, sont principalement employés pour séparer des mélanges gazeux par tamisage moléculaire. La séparation repose sur une sélectivité cinétique et/ou à l'équilibre, résultant d'une distribution de taille des pores très étroite et strictement contrôlée. Ils sont utilisés notamment dans pour la séparation d'air afin de produire de l'oxygène de très grande pureté, ainsi que pour la purification de méthane produit à partir biogaz.

Les TMC sont produits à partir de précurseurs variés, qui sont dans un premier temps carbonisés et activés puis subissent un post-traitement de déposition chimique en phase vapeur, destiné à moduler la distribution de taille des pores.

IV.2.1.2 Structure et porosité : état des connaissances

Les carbones adsorbants se différencient principalement par leurs propriétés de porosité et par leur composition chimique, qui dépend de la nature et de la concentration des groupements hétérogènes de surface, ainsi que de la teneur en constituants minéraux (cendres). Suivant l'échelle d'observation, en allant du nanoscopique au microscopique, la structure poreuse de ces matériaux revêt aussi des caractéristiques très différentes, mais qui restent à ce jour mal élucidées.

Selon les recommandations de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), trois classes de pores sont conventionnellement distinguées (Figure IV.32) :

- Les *micropores* (ou *nanopores*), dont la taille d'ouverture est inférieure à 2 nm ; cette classe pouvant être subdivisée en *ultramicropores* (< 0,7 nm) et *supermicropores* (0,7 – 2 nm).
- Les *mésopores*, dont la taille d'ouverture est comprise entre 2 et 50 nm ;
- Les *macropores*, de dimension supérieure à 50 nm.

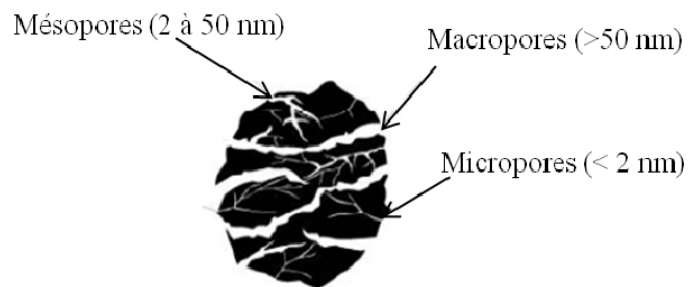


Figure IV.32 : Représentation schématique du réseau de pores d'un charbon actif

Les macropores peuvent présenter des ouvertures de l'ordre de plusieurs micromètres et sont aisément observables par microscopie électronique à balayage (Figure IV.33).

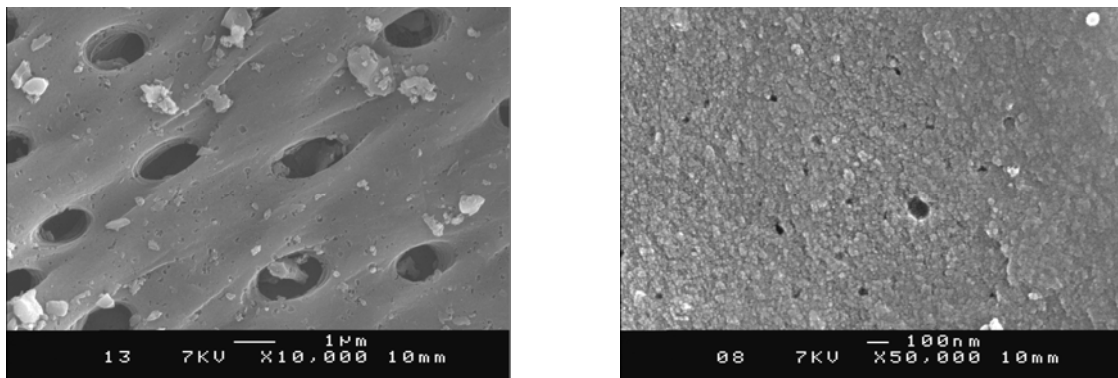


Figure IV.33 : images MEB révélant les macropores à la surface d'un charbon activé physiquement.

On distingue par ailleurs les pores « *fermés* » des pores « *ouverts* ». Les pores dits « *fermés* » sont ceux qui ne sont pas accessibles au transport ou à l'adsorption des molécules gazeuses, soit en raison de leur taille d'ouverture trop petite, ou parce que leur accès est bloqué en présence de nanoparticules ou d'impuretés. La distribution de taille des pores ainsi que la morphologie du réseau poreux varient considérablement d'un carbone adsorbant à un autre, et dépendent notamment de la nature du précurseur et des conditions d'activation (atmosphère gazeuse, température, pression et vitesse de chauffe...).

Les carbones adsorbants sont des matériaux non graphitisables, qui possèdent une structure très désorganisée. A l'échelle nanoscopique, le squelette carboné est souvent assimilé à un mélange de « *crystallites* » de type graphitique et d'une phase amorphe composée de formes

complexes de molécules aromatiques et aliphatiques [26]. Les « cristallites » sont composés de l'empilement de plusieurs plans parallèles de graphène (généralement deux à quatre), sur une largeur de l'ordre de 2 nm, soit environ neuf fois la largeur d'un cycle. Contrairement aux carbones *graphitisables* qui sous l'effet d'un traitement thermique prennent une structure proche de celle du graphite, montrant un alignement régulier et parallèle des plans de graphène, les cristallites dans les carbones *non graphitisables* sont orientés de manière aléatoire et forment des réseaux largement interconnectés (Figure IV.34).

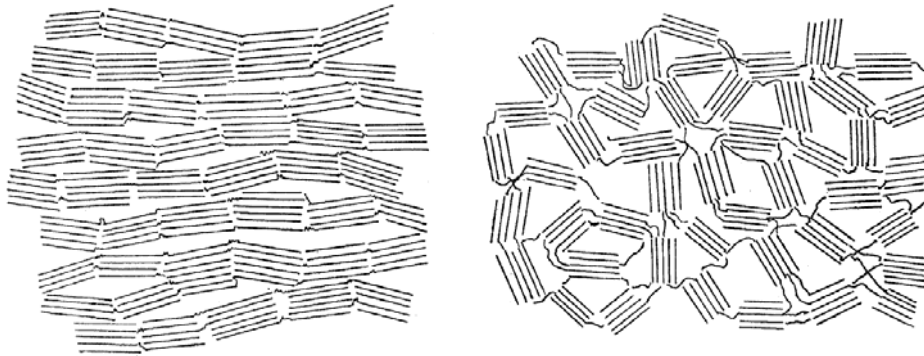


Figure IV.34 : Représentation schématique d'un carbone graphitisable (à gauche) et non graphitisable (à droite) [27]

Le concept de « microcristallites graphitiques » bien que largement repris dans la littérature est contesté par certains auteurs, tels Marsh et Rodriguez-Reinoso [28], qui soulignent la modification internes de ces microstructures sous l'effet de la température appliquée lors d'un traitement thermique, qui de ce fait ne peuvent être considérées comme cristallines.

Grâce à l'avènement de la microscopie électronique à transmission en haute résolution (METHR), Oberlin [29] et Rouzaud [30] ont grandement contribué à la compréhension des mécanismes de graphitisation, et ont mis à jour un double niveau d'organisation distinguant les carbones graphitisables des non-graphitisables. Le premier niveau est constitué par des unités structurales de base (USB), tandis que le second niveau correspond aux orientations moléculaires locales (OML) qui fédèrent au sein d'une superstructure plusieurs USB orientées parallèlement. Ces concepts ont abouti au modèle de la « *feuille de papier froissée* », décrivant le réseau poreux par les espaces laissés libres entre les arrangements parallèles d'USB (Figure IV.35).

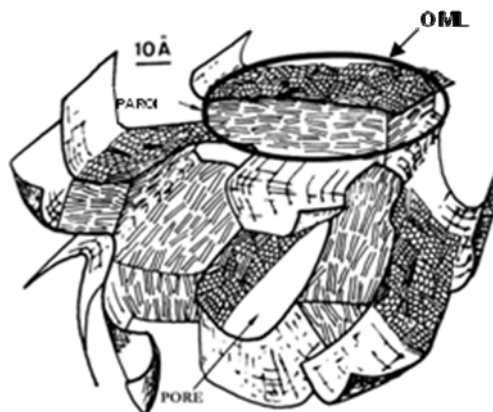


Figure IV.35 – Modèle de la « feuille de papier froissée » [30].

Ainsi, un degré élevé de liaisons croisées entre les USB dans les matériaux *non graphitisables* conduit à une faible valeur de l'OML, tandis que l'absence de liaisons croisées dans les carbones *graphitisables* permet aux USB de se réarranger et de coalescer au cours du traitement thermique d'activation. Par exemple, pour des carbones produits à partir de saccharose, typiquement non graphitisable, les USB sont orientées localement sur des zones très petites, l'OML est alors inférieure à 10 nm.

L'alignement régulier des liaisons carbone-carbone à la surface des feuillets est rompu au cours de l'activation, créant des valences libres. Le caractère anisotropique de la surface est ainsi associé à la présence de vides créés par le traitement d'activation. Celle-ci provoque la consommation de la fraction de matière carbonée la plus désorganisée, et l'élimination d'atomes de carbone des nanostructures empilées.

Par ailleurs, l'interprétation des images MET ainsi que celle des diagrammes de diffraction indiquent que les feuillets de graphène dans les USB pourraient être plus ou moins déformés par la présence de cycles pentagonaux et heptagonaux, brisant la planéité des feuillets (Figure IV.36). La présence de carbones hybridés sp^3 qui s'intercaleraient notamment entre les différentes USB apporterait une certaine rigidité à la structure.

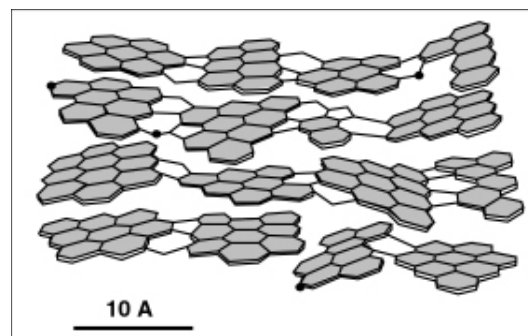


Figure IV.36 : Représentation des différents types de défauts au sein d'une Unité Structurale de Base [30].

Azuma [31] suggère qu'en raison des nombreux défauts chimiques contenus dans les feuillets de graphène, des espaces poreux inter-feuillets montrent des écartements variables (Figure IV.37).

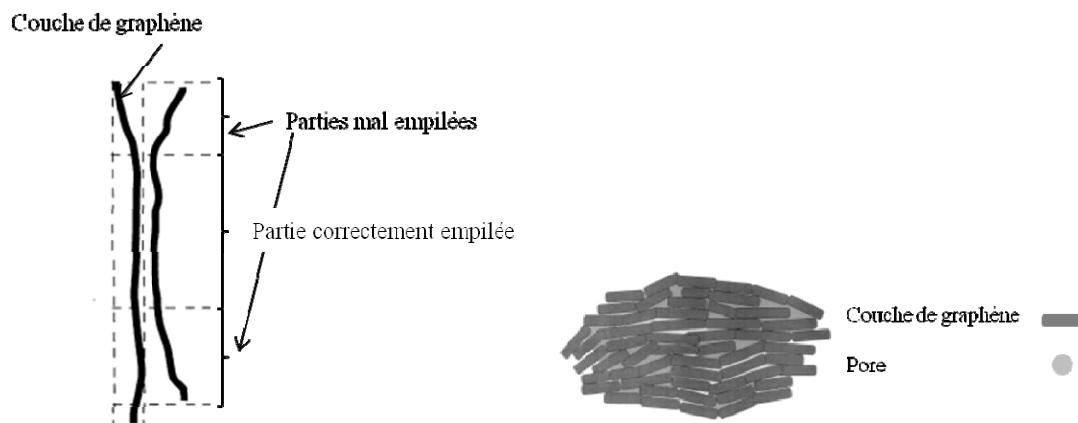


Figure IV.37 : Apparition de pores inter-feuillets résultant de défauts d'empilement des feuillets de graphène (d'après [31]).

Les micropores résulteraient donc de la formation de canaux correspondant aux espacements entre les zones constituées par l'arrangement plus ou moins régulier des plans de graphène, ainsi que de la présence de défauts à l'intérieur des unités structurales, causés par les fissures et variations locales de l'écartement entre les feuillets.

IV.2.1.3. Chimie de surface

L'arrangement organisé des feuillets de graphène, ainsi que les nombreux « défauts » (vacances atomiques, cycles non aromatiques...) qui constituent la fraction désorganisée du squelette carboné, déterminent les propriétés structurales des carbones poreux. Les zones défectueuses procurent des « sites actifs », associés à la présence d'électrons impairs. Deux types de sites peuvent être distingués suivant qu'ils se situent sur la surface des feuillets, ou à leurs bords. Ces sites sont favorables à la physisorption et aussi à la chimisorption d'hétéroatomes tels l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le soufre..., qui aboutit à la formation de composés stables, appelés « *groupements fonctionnels de surface* ». La nature, la concentration et la distribution de ces groupements fonctionnels varient énormément en fonction de la nature du précurseur, des traitements d'activation et des conditions ambiantes dans lesquelles est stocké le matériau.

➤ *Les groupements fonctionnels oxygénés*

Les groupements oxygénés de surface sont formés lors des traitements d'oxydation des carbones. Le caractère *acide* ou *basique* de la surface des carbones poreux est déterminé par la nature des oxydes de surface présents sur les sites actifs, et que l'on considère principalement situés sur les bords des feuillets de graphène.

Les *oxydes de surface acides* sont formés lorsque le matériau carboné est porté au contact de l'oxygène gazeux lors d'un traitement thermique à haute température, ou qu'il réagit avec un agent oxydant en solution. Les fonctions oxygénées de surface acides peuvent être des groupements carboxyles, anhydrides, hydroxyles, lactones ou lactoles...

Leur décomposition obtenue suite à un traitement thermique à température élevée sous atmosphère inerte donne lieu à la formation de nouveaux sites actifs, localisés sur les bords de feuillets. Au cours d'une exposition à l'air, l'oxygène se fixe à nouveau sous la forme de *groupements de surface basiques* (chromène, pyrones, quinones). Le caractère basique de la surface des carbones poreux est en réalité l'objet de controverses, les chercheurs étant en désaccord par rapport à la contribution relative de ces oxydes de surface comparée à celle des sites de Lewis. Ces derniers sont situés sur la surface des plans de graphène, ne contiennent pas d'hétéroatomes et sont caractérisés par des densités locales fortes d'électrons π . La figure IV.38 illustre différents types de structures possibles des groupements oxygénés de surface, susceptibles d'être trouvés dans les carbones poreux, en bordure des couches de graphène.

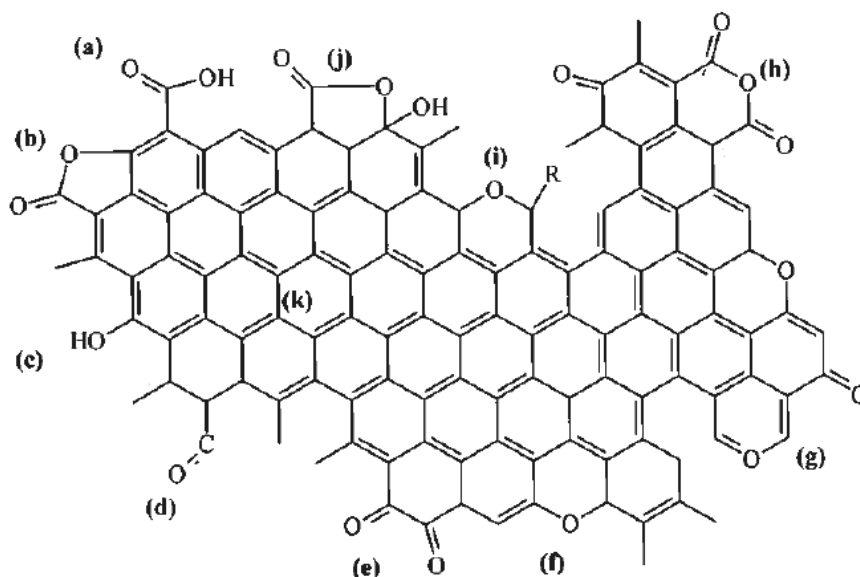


Figure IV.38 : Groupements fonctionnels oxygénés à la surface de carbones poreux : (a) fonction carboxylique, (b) lactone, (c) hydroxyle, (d) carbonyle, (e) quinone, (f) ether, ((g) pyrone, (h) anhydride carboxylique, (i) chromène, (j) lactol et (k) site à forte densité d'électrons π (d'après [32]).

➤ *Autres composés hétérogènes de surface*

Les *fonctions azotées de surface* n'existent en quantités significatives à la surface des carbones poreux que si le précurseur employé contient naturellement de l'azote (polymères, carbazole, acridine...), ou si un traitement chimique spécifique a été appliqué à l'aide d'un agent azoté (ammoniac, urée, ...). Combiné à un traitement thermique à haute température, les atomes d'azote se substituent aux atomes de carbones à l'intérieur des feuillets de graphène, formant des composés basiques, de types pyridine ou pyrrole, qui confèrent un caractère polaire à la surface.

L'*hydrogène* est présent dans la structure de tous les carbones poreux, soit sous forme d'eau chimisorbée, soit constitutif des groupements fonctionnels de surface, soit directement lié aux atomes de carbone. Les liaisons carbone-hydrogène sont en réalité très stables jusqu'à des températures voisines de 1000°C. Sur le graphite et les noirs de carbone, les atomes d'hydrogène sont concentrés principalement sur les bords des couches de graphène, tandis que des liaisons de moindre intensité seraient créées sur la surface des empilements. Dans les carbones poreux, la distribution locale de l'hydrogène lié au squelette est encore à ce jour mal explicitée et fait l'objet de nombreuses investigations.

IV.2.1.4. Caractérisation des propriétés texturales

L'adsorption physique qui ne met en jeu que les forces responsables des interactions de nature électrostatique avec les molécules gazeuses et celles associées à leur condensation, ne modifie pas la structure des matériaux, c'est pourquoi elle constitue un moyen de caractérisation de leur texture. En pratique, des méthodes normalisées définies par l'AFNOR ou l'IUPAC sont disponibles, basées principalement sur l'exploitation des données d'isothermes de l'azote mesurées à sa température normale de liquéfaction (77K).

➤ *Classification des isothermes d'adsorption physique*

L'allure des isothermes d'adsorption constitue une information texturale essentielle, qui peut être analysée à partir de la classification proposée par l'IUPAC. Cette classification définit des allures types associées à des caractéristiques texturales idéales. En réalité, les isothermes mesurées sont souvent composites, révélant la complexité de la structure des adsorbants étudiés.

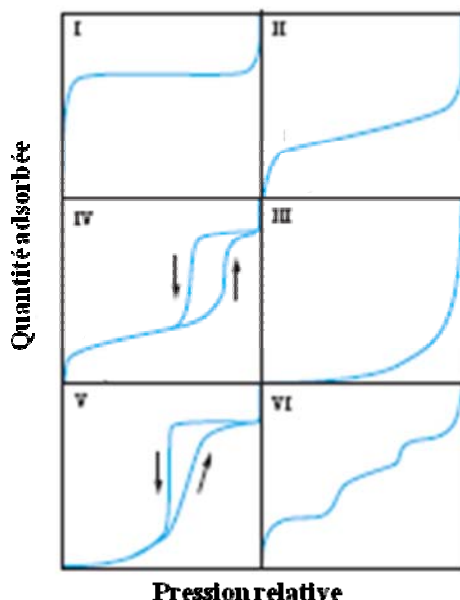


Figure IV.39 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption (d'après [33]).

La présence de micropores est ainsi caractérisée par la présence d'un palier de saturation aux basses pressions, tel que décrit par l'isotherme de *type I*. La condensation capillaire dans les mésopores est révélée par l'apparition d'un palier de saturation aux pressions les plus élevées. Ce palier de longueur très variable, peut parfois être réduit à un point d'inflexion (isotherme de *type IV*). La désorption de l'azote condensé par capillarité n'étant pas réversible, on observe généralement une hystéresis de la désorption par rapport à l'adsorption. Aux basses pressions, l'isotherme de *type IV* présente la même allure que celle de *type II*, et s'interprète comme une augmentation progressive des quantités adsorbées par recouvrement de surface multi-couches. L'isotherme de *type VI*, obtenue sur des adsorbants énergétiquement homogènes, est ainsi caractéristique de la formation successive de couches moléculaires d'adsorbat. Enfin, les isothermes de *type III et V*, plus rares, indiquent des interactions adsorbat-adsorbant de faible intensité, telle que celles observées dans le cas de l'adsorption d'ions métalliques ou d'eau sur charbon actif (*cf*: § IV.1, p 62).

➤ *Surface spécifique*

La détermination de la surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) est basée sur le modèle de Langmuir qui considère qu'à la surface du solide, tous les atomes réagissent chimiquement et indépendamment avec les molécules adsorbées. A température constante, la variation de la fraction de la surface recouverte θ en fonction de la pression est alors obtenue par l'équation :

$$\theta = \frac{b \cdot P}{(1 + b \cdot P)}$$

où : θ est le rapport entre le nombre de molécules adsorbées et le nombre de sites d'adsorption,
 b est une constante reliée à l'énergie d'activation de la réaction d'adsorption.

Dès 1940, Brunauer, Emmett et Teller [34] adaptèrent ce modèle au cas de l'adsorption multicouche (isotherme de type II), considérant que les molécules adsorbées constituent de nouveaux sites d'adsorption, et que l'énergie d'adsorption à partir de la seconde couche est égale à l'énergie de condensation. Pour une pression relative évaluée par rapport à la pression de vapeur saturante de l'azote ne dépassant pas 0,35, le modèle BET est indépendant du nombre de couches adsorbées. C'est donc dans une plage de pression relative comprise entre 0 et 0,35 que la surface BET est calculée, correspondant à un recouvrement monocouche de l'adsorbant.

En dépit d'hypothèses improbables et très contestables, pour décrire les mécanismes réels de physisorption survenant dans des adsorbants carbonés microporeux, le modèle BET fournit une valeur de la surface spécifique qui reste une grandeur de référence pour caractériser leur capacité d'adsorption.

➤ *Micropores*

Sur des adsorbants contenant à la fois des micro et mésopores, le remplissage volumique des micropores a lieu à très basses pressions relatives, parfois dès 10^{-7} . Il est suivi de la formation d'un film multi-couche sur la paroi des mésopores, et se termine par le remplissage par condensation capillaire des espaces poreux les plus larges. La détermination des caractéristiques des micropores s'avère délicate et nécessite de s'assurer de la précision des mesures de pression, de l'étanchéité du système, et de temps d'équilibre suffisamment longs.

➤ *Volume microporeux*

Tandis que l'adsorption physique de gaz sur une surface non poreuse ou à la surface des mésopores procède par formation d'un film multimoléculaire s'épaississant progressivement, dans les micropores, elle est assimilée à un mécanisme de remplissage volumique. Le volume microporeux peut être déterminé par une méthode d'analyse comparative des courbes d'adsorption mesurées aux basses pressions sur un matériau de référence, non microporeux. Pour effectuer cette comparaison, les courbes d'adsorption peuvent être représentées de différentes manières : en fonction de la fraction de surface recouverte θ (rapport entre la quantité adsorbée et la capacité d'adsorption monocouche), de l'épaisseur du film t ou de la quantité adsorbée réduite de référence α_s . Ces différents modes de représentation définissent autant de méthodes permettant d'évaluer le volume des micropores.

La figure IV.40 précise l'allure des courbes obtenues sur le diagramme obtenu suivant la *méthode t* (*méthode de de Boer [35]*) pour des adsorbants non poreux, mésoporeux et microporeux. Dans cette méthode, l'épaisseur t de la couche multimoléculaire adsorbée pour chaque valeur de la pression d'équilibre est calculée à partir du nombre de couches adsorbées N et de l'épaisseur e :

$$t = N \cdot e$$

Pour le diazote liquide à 77K, l'épaisseur e de la couche moléculaire est prise égale à 0,354 nm. Le nombre N de couches adsorbées sur l'adsorbant de référence est déduit du rapport

entre la quantité adsorbée et la capacité d'adsorption monomoléculaire, évaluée à partir de la méthode BET.

Dans la gamme de pressions correspondant à la formation de la première couche, soit celle des pressions relatives inférieures à 0,15, la courbe d'adsorption varie cependant d'un adsorbant de référence à un autre. En effet, aux pressions les plus faibles, les interactions avec la surface sont spécifiques au couple adsorbant-adsorbant et ne peuvent donc être représentées par une équation universelle.

Une expression analytique de la variation de t fonction de la pression relative P/P^0 est donnée par l'équation de Harkins et Jura :

$$t = \left[\frac{13,990}{0,0340 - \log\left(\frac{P}{P^0}\right)} \right]^{0.5}$$

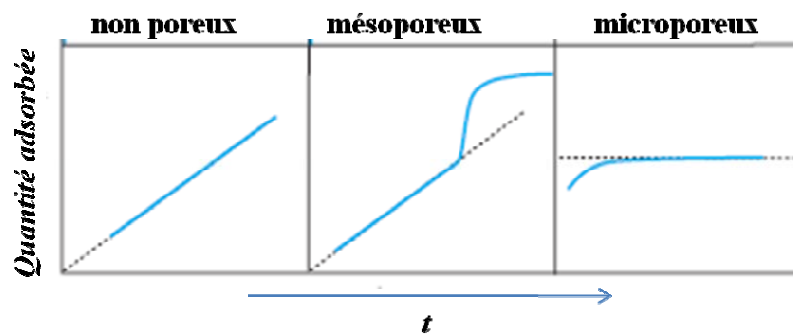


Figure IV.40 : Courbes d'adsorption « transformées t » types (d'après [33]).

En supposant que le gaz remplissant les micropores est à l'état liquide, le volume microporeux est déduit de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue par régression linéaire sur la partie de la courbe correspondant à l'adsorption multi-couche dans les mésopores (Figure IV.41). L'interpolation linéaire étant laissée à l'appréciation de l'expérimentateur, les valeurs de volumes microporeux ainsi déterminées sont assez peu précises.

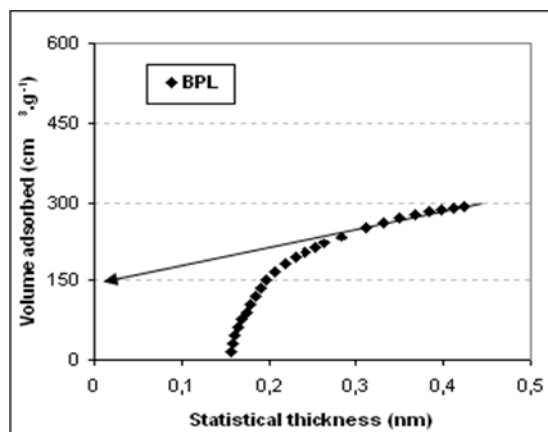


Figure IV.41 : Evaluation du volume microporeux d'un charbon actif (BPL – Chemviron) par la méthode t (d'après Jayabalan, 2008).

➤ *Distribution de taille des micropores*

Deux types de méthodes peuvent être appliqués pour la détermination de la distribution de taille des micropores de carbones adsorbants : la *méthode d'Horvath Kawazoe* (HK, [36]) et la *théorie de la densité fonctionnelle* (Density Functional Theory DFT, [37]).

La *méthode HK* a été à l'origine élaborée pour décrire plutôt des tamis moléculaires carbonés. Elle repose sur l'évaluation de la fonction potentielle décrivant les interactions entre une molécule d'adsorbat et deux plans de graphite superposés, censés représenter les parois de pores en fente. En supposant que la pression de remplissage dépend uniquement de l'énergie d'interaction, une relation simple peut être trouvée entre le potentiel d'interaction et le potentiel d'adsorption ξ :

$$\xi = R.T \ln\left(\frac{P^\circ}{P}\right)$$

Où P° est la tension de vapeur saturante (Pa)
 ξ , le potentiel d'interaction (J/mol).

Cette relation permet d'établir l'équation suivante, dans le cas du diazote :

$$\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) = \frac{61,23}{(w-0,64)} \left[\frac{1,895 \times 10^{-3}}{(w-0,32)^3} - \frac{2,709 \times 10^{-7}}{(w-0,32)^9} - 0,05014 \right]$$

où w est la largeur de pore (nm).

La *théorie de la densité fonctionnelle (DFT)* est une méthode avancée relativement récente qui décrit de manière plus rigoureuse l'adsorption dans les micropores suivant une approche de modélisation moléculaire. Elle utilise la mécanique statistique dans le grand ensemble canonique pour calculer les variations locales de la densité à l'équilibre des molécules d'adsorbat confinées dans les pores $\rho(z)$, en fonction de la distance z à la paroi. La distribution de densité peut être obtenue par minimisation de la *fonction de grand potentiel* qui représente l'énergie libre du système, à potentiel chimique μ , volume V et température T constants :

$$\Omega[\rho(z)] = \int \rho(z) [f(z) + \Phi(z) - \mu] dz$$

Où $\Phi(z)$ représente le potentiel externe de la phase gaz en équilibre avec la phase adsorbée, et $f(z)$ est l'énergie libre d'Helmholtz de la phase adsorbée, qui inclut la contribution des forces d'attraction et de répulsion avec la paroi et entre les molécules adsorbées, ainsi qu'une fonction de lissage aux courtes distances destinée à prendre en compte les variations de la densité moléculaire au voisinage de chaque molécule adsorbée. L'introduction de cette fonction a été motivée par des travaux de simulation Monte Carlo dans le grand ensemble canonique (Lastoskie *et al.*, [38]) et différencie la version actualisée de la méthode, appelée *fonction de distribution de densité non locale (non-local density functional theory NLDF, [39])* des premières versions de la *méthode DFT*, dites *locales*.

Le calcul de la fonction de grand potentiel permet d'évaluer des valeurs discrètes de la fonction de kernel $q(P, w_i)$ décrivant les quantités de molécules adsorbées à pression et taille de pore données. La fonction de distribution de taille des pores est alors déduite par déconvolution de l'équation intégrale d'adsorption :

$$V_{ads}(P) = \int dw.q(P, w).f(w)$$

où $V_{ads}(P)$ décrit l'isotherme expérimentale d'adsorption exprimée comme la quantité volumique adsorbée par unité de masse d'adsorbant fonction de la pression P , et $f(w)$ est la distribution de taille des pores.

La précision de la solution obtenue dépend étroitement de la gamme de pressions d'équilibres considérée, de la qualité de l'interpolation, du nombre de points de mesure. Par ailleurs, appliquée aux charbons actifs, certains artefacts inhérents à la méthode d'évaluation de la fonction de kernel apparaissent. Ainsi, des minima de la fonction de distribution sont périodiquement observés aux distances correspondant à des multiples de la taille de la molécule adsorbée, particulièrement aux alentours de 1 nm, soit environ 3 fois la taille de la molécule d'azote (Ustinov *et al.*, [40]). La figure IV.42 illustre bien cette observation.

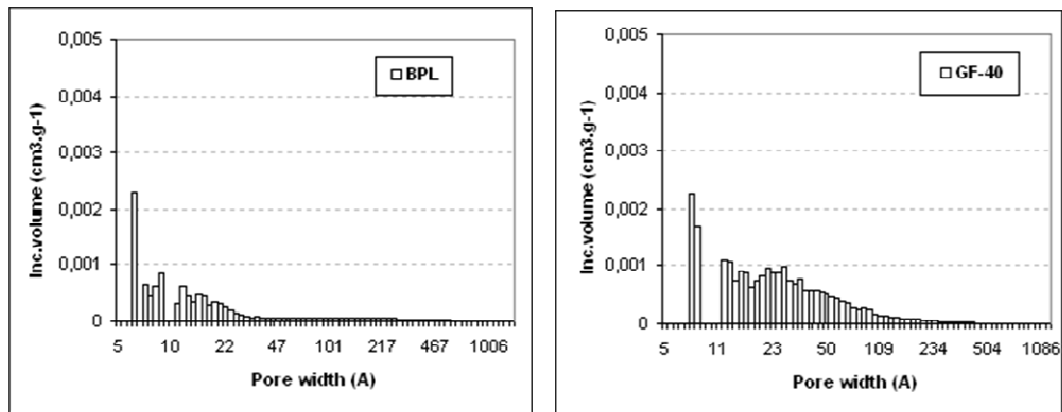


Figure IV.42 : Distributions de taille des pores calculées par la méthode NLDFT pour un charbon activé physiquement (BPL- Chemviron) et chimiquement (GF40 – Norit) (d'après Jayabalan, 2008).

Des modèles récents ont été proposés dans le but d'améliorer la description de l'hétérogénéité de la surface des micropores des carbones actifs. Ainsi Bathia [41] a développé une méthode prenant en compte la variation aléatoire du nombre de feuillets de graphène constituant la paroi des pores dans le calcul du potentiel d'adsorption. La distribution de l'épaisseur des parois, composées de un à trois feuillets, est alors décrite par une loi de poisson. La distribution de taille des pores obtenue par ce modèle tend à être décalée vers de plus petites valeurs mais montre toujours des minima périodiques, notamment autour de 1 nm.

➤ *Mésopores et macropores*

➤ *Surface spécifique externe*

La *courbe transformée t* de l'isotherme d'adsorption d'azote permet à partir de la pente de la droite décrivant l'adsorption multimoléculaire, la détermination d'une surface externe des mésopores (Figure IV.41).

➤ *Volume et distribution de taille des méso et macropores*

La distribution volumique poreuse correspondant à des tailles de pores comprises entre 300 et 0,003 μm peut être correctement évaluée par porosimétrie au mercure. Le principe de la mesure repose sur la détermination du volume de mercure pénétré dans les pores sous l'action de différentes pressions. Le volume de mercure pénétré fonction de la pression exercée est relié au diamètre hydraulique des pores par la relation de Washburn [42] :

$$r_{pore} = \frac{-2\sigma \cos \theta}{P}$$

où r_{pore} est le rayon du pore supposé cylindrique (m), P est la pression appliquée (Pa), σ et θ sont respectivement la tension de surface (N/m) et l'angle de contact ($^\circ$) du mercure liquide pénétré à l'intérieur du pore.

Outre que l'hypothèse de pores de forme cylindrique est mal adaptée à la caractérisation des carbones adsorbants, les fortes pressions appliquées, allant jusqu'à environ 230 MPa, exercent une compression forte sur la structure carbonée, susceptible de la déformer. Par ailleurs, la tension de surface et l'angle de contact sont des grandeurs dépendantes de la nature et de l'état de surface de la paroi des pores.

IV.2.2. Objectifs des recherches

Le caractère nanoporeux des carbones activés leur confère des capacités d'adsorption exceptionnelles, et ce pour une très grande variété de molécules gazeuses, en particulier organiques. En pratique, les performances des procédés d'adsorption sont contraintes par l'équilibre thermodynamique et la nature exothermique de l'adsorption, celle-ci produisant des dégagements de chaleur importants dans des milieux confinés. Or les réacteurs à lit fixe de grande taille rencontrés sur les unités industrielles se comportent comme des systèmes thermiquement isolés, car leur surface d'échange externe est réduite. Des élévations locales de température accompagnent la progression du front d'adsorption et ont pour effet d'abaisser la capacité dynamique d'adsorption du lit.

Par ailleurs, la réactivité des adsorbants carbonés mis en présence d'un agent oxydant tel que l'oxygène de l'air conduit à des risques d'inflammation. Les opérateurs se prémunissent de ces risques en veillant à ce que la température atteinte ne dépasse pas un certain seuil, appelé *point initial d'oxydation*, au-delà duquel l'auto-accélération des réactions d'oxydation devient significative et conduit à l'inflammation spontanée du lit. En conséquence, les capacités effectives de traitement des lits sont limitées non seulement à cause du déplacement de l'équilibre thermodynamique sous l'effet des hausses de température, mais aussi à cause des risques d'inflammation.

Les plages opératoires sont aussi d'autant plus restreintes que les concentrations d'adsorbat à traiter sont grandes. Ainsi par exemple, dans le cas de la récupération des événements émis lors des opérations de transfert des hydrocarbures liquides (essence, gasoil...) la gestion thermique du procédé est cruciale. Les vapeurs d'hydrocarbures fortement concentrées, sont adsorbées sur des unités fonctionnant de manière cyclique, en modulation de pression sous vide. L'abaissement de la pression au vide permet de réaliser une désorption partielle des lits et de contrôler leur capacité de traitement. Dans le but de modérer les élévations de température et

de garantir la sûreté de fonctionnement de l'unité, cette dernière peut être volontairement réduite au tiers de la capacité totale d'adsorption.

Dans le cas de l'épuration d'air contenant de fortes teneurs en COV, la capacité d'adsorption dynamique, mesurée au temps de percé, est notablement dégradée par rapport à celle correspondant à l'équilibre, à température ambiante. Les travaux de thèse de Delage (2000) ont permis de quantifier ces écarts pour une quinzaine de COV différents, et à une concentration d'entrée égale à 100 g.m^{-3} . Ceux-ci ont été reportés sur la figure IV.43 en fonction des valeurs maximales de température atteintes durant l'adsorption. On montre ainsi que par rapport aux capacités à saturation, les capacités utiles d'adsorption sont réduites de près de 20 à 40%.

La connaissance des énergies d'interactions avec l'adsorbat et de la réactivité de surface s'avère donc nécessaire pour guider le choix d'un adsorbant carboné, définir un dimensionnement convenable et une conduite opérationnelle sûre des unités. La prédiction théorique des enthalpies d'adsorption et des énergies d'activation des réactions d'oxydation revêt de ce point de vue un certain intérêt. Elle peut être envisagée à partir de modèles comportementaux prenant en compte les propriétés de l'adsorbant carboné et des molécules d'adsorbat. Par ailleurs, les relations quantitatives établies permettent d'identifier les propriétés structurales ou texturales qu'il faut chercher à moduler dans le but de synthétiser des adsorbants plus performants ou à propriétés d'usage.

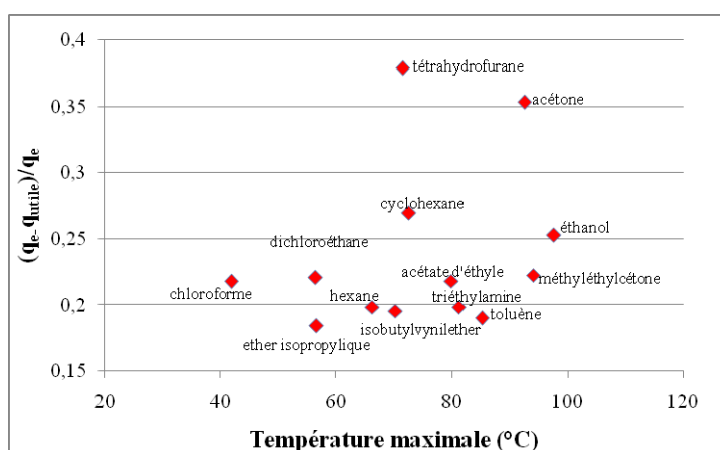


Figure IV.43 : Effet de l'échauffement du lit sur la capacité d'adsorption utile - adsorption de COV sur CA (NC60-Pica), à concentration d'entrée égale à 100 g.m^{-3} (d'après Delage, 2000).

Etant donnée la grande diversité des molécules organiques traitées, la variété des propriétés structurales et texturales des adsorbants carbonés, une approche par modélisation statistique est pertinente. C'est pourquoi, nous présentons dans la partie qui suit des modèles comportementaux développés à partir d'outils de modélisation probabiliste, tels la régression linéaire multiple (RLM) et les réseaux de neurones (RN).

La consistance des modèles proposés repose sur une description convenable des propriétés des carbones adsorbants, mais comme il l'a été montré dans la partie précédente, l'état de nos connaissances actuelles nous laisse sur ce point, relativement démunis. Les méthodes standards qui ont été décrites auparavant et qui fournissent les grandeurs texturales, reposent souvent sur des hypothèses peu réalistes. Pour cette raison, ces travaux ont abouti à orienter mes recherches vers une meilleure compréhension de l'organisation nanostructurale et de la

texture des carbones adsorbants. Les travaux initiés en ce sens reposent sur l'analyse d'images de microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR).

IV.2.3. Les enthalpies d'adsorption

IV.2.3.1. Nature des interactions

L'adsorption de gaz sur carbones activés procède normalement de la *physisorption*, qui est un processus réversible impliquant des forces intermoléculaires de nature électrostatique. Tandis que la chimisorption crée de manière irréversible de nouvelles liaisons chimiques par transfert électronique, la physisorption résulte de l'existence de *dipôles induits* provoqués par la distribution asymétrique de la densité du nuage électronique autour des noyaux de deux atomes adjacents. Les forces d'attraction résultantes, appelées *forces dispersives de London* apparaissent entre des molécules, polaires ou non, placées à une très courte distance l'une de l'autre. Elles sont prépondérantes lors du recouvrement de la surface carbonée, et constituent la composante la plus énergétique des forces de Van der Waals.

Ces forces dispersives sont proportionnelles à la polarisabilité du composé et dépendent également des potentiels d'ionisation des molécules [43].

Les *forces non dispersives de Debye et Keesom* qui constituent les autres composantes des forces de Van der Waals impliquent l'existence d'au moins un dipôle permanent. Elles ne surviennent qu'au niveau des groupements fonctionnels de surface, ou de manière prépondérante, si la molécule adsorbée est polaire.

IV.2.3.2. Etude expérimentale

➤ Méthode de mesure

On distingue habituellement la mesure des *enthalpies isostères d'adsorption*, déduites de l'application de la loi de Clausius Clapeyron aux isothermes d'équilibre, des *enthalpies intégrales ou différentielles*, mesurées directement par microcalorimétrie. L'utilisation de la relation de Clausius-Clapeyron nécessite d'avoir des mesures très précises des isothermes à faibles taux de recouvrement, c'est pourquoi la calorimétrie différentielle à balayage, désignée souvent sous le terme DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*, lui est préférée car elle permet l'obtention de données d'énergie fiables et précises.

Couplée à un analyseur thermogravimétrique, la calorimétrie différentielle à balayage permet, sous une atmosphère gazeuse contrôlée, l'acquisition simultanée de l'évolution de la masse de l'échantillon, du flux de chaleur dégagé et de la température en fonction du temps. Les quantités de chaleur produites par l'adsorption sont mesurées par compensation de puissance entre la cellule de mesure contenant l'adsorbant et la cellule de référence.

Les enthalpies d'adsorption ont été déterminées à 20 °C. Le gaz vecteur, constitué d'hélium chargé en COV à une concentration voisine de 50 g.m⁻³, balayait le calorimètre à un débit de 5 L.h⁻¹ jusqu'à la saturation complète de l'adsorbant. Les mesures ont été effectuées après avoir éliminé les traces d'eau contenues dans le matériau par évaporation, sous un flux d'hélium à 120°C. Les essais de reproductibilité ont montré une erreur relative inférieure à 3%.

➤ *Enthalpies intégrales et enthalpies différentielles d'adsorption*

L'enthalpie différentielle d'adsorption permet de rendre compte de la variation du flux de chaleur dégagé en fonction du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant carboné. Les sites les plus énergétiques étant les premiers occupés, l'enthalpie différentielle d'adsorption est plus forte à de faibles taux de recouvrement, et représente l'intensité énergétique des interactions entre les molécules d'adsorbant et les parois des micropores. Lorsque l'adsorbant est proche de la saturation, l'adsorption multimoléculaire privilégie les interactions adsorbant/adsorbant, et l'intensité des interactions diminue.

La figure IV.44 montre le profil de dégagement de chaleur observé au fur et à mesure la saturation de l'adsorbant. La comparaison des valeurs des enthalpies différentielles d'adsorption mesurées à taux de recouvrement nul et à saturation quasi complète du matériau indique des écarts de l'ordre de 10 kJ.mol^{-1} .

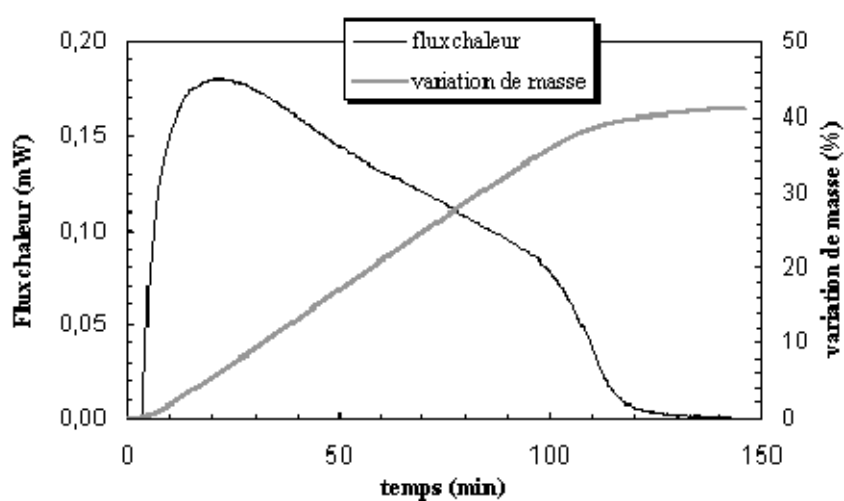


Figure IV.44 : Variations du flux de chaleur dégagé et de la masse de l'adsorbant mesurés par TG-DSC au cours de l'adsorption sur CA (méthyléthylidioxolane - NC60 – PICA) – (D'après Delage, 2000).

Les enthalpies intégrales d'adsorption déduites de l'intégration de la courbe de flux rapportée à la quantité molaire adsorbée ont des valeurs comprises entre 40 et 80 kJ.mol^{-1} . Elles sont supérieures aux enthalpies de condensation des composés, d'un facteur compris pour la plupart entre 1,5 et 2,5 [PI.13].

➤ *Influence de la nature du COV*

Pour les différentes familles de composés étudiés (alcanes, alcools, aldéhydes, cétones...) il a été constaté une augmentation de l'enthalpie intégrale adsorption avec la longueur de la chaîne carbonée. Ce résultat est mis en évidence sur la figure IV.45.

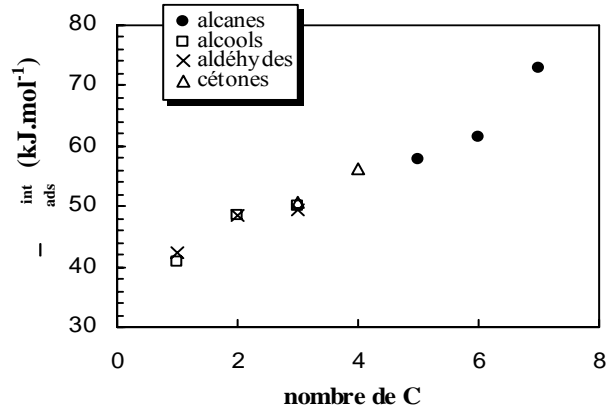


Figure IV.45 : Influence de la longueur de la chaîne carbonée sur l'enthalpie intégrale d'adsorption (CA NC60 – PICA)

Par ailleurs, la typologie de la molécule et en particulier sa linéarité ont une influence. Ainsi, les composés cycliques montrent des énergies d'adsorption toujours plus faibles que leur équivalent aliphatique. Ce résultat est illustré sur la figure IV.46 qui compare les enthalpies mesurées pour le benzène et le cyclohexane à celles de l'hex-1-ène et de l'hexane.

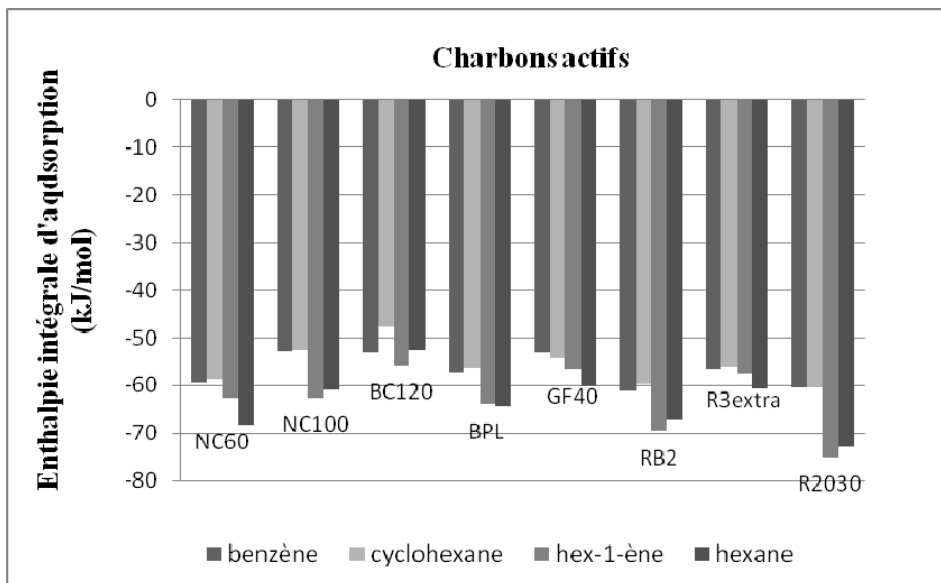


Figure IV.46 : Enthalpies d'adsorption des composés cycliques et aliphatiques mesurées pour divers types de charbons actifs (d'après S. Giraudet, 2006)

Enfin les composés possédant des fonctions azotées induisent généralement des interactions fortes en raison de la disponibilité du doublet électronique de l'atome d'azote qui crée un groupement répulsif d'électrons au niveau de la molécule.

IV.2.3.3. Modélisation par des approches probabilistes

➤ Modèle de Dubinin

Le modèle de Dubinin-Radushkevich [44] repose sur l'hypothèse d'une diminution du potentiel d'adsorption ξ au fur et à mesure du remplissage volumique de la porosité de l'adsorbant, en supposant que le phénomène de condensation capillaire prédomine. Le volume d'adsorbat V_{ads} peut être relié au potentiel ξ par la relation :

$$V_{ads} = V_{mic} \times \exp \left[- \left(\frac{\xi}{E} \right)^2 \right]$$

où V_{ads} volume de composé adsorbé ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
 V_{mic} volume des micropores accessibles au composé ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
 E énergie caractéristique de l'adsorption ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Le volume d'adsorbat V_{ads} est estimé en supposant que le composé adsorbé est à l'état liquide:

$$V_{ads} = \frac{q_e}{\rho_l}$$

où ρ_l masse volumique de l'adsorbat à l'état liquide ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

A partir de ce modèle d'équilibre, une énergie différentielle d'adsorption peut être calculée, fonction du remplissage volumique de la microporosité [45]:

$$-\Delta H_{ads}^{diff} = L_{cond} + E \left[\ln \left(\frac{V_{mic}}{V_{ads}} \right) \right]^{n_{DA}} \left[1 + \frac{\alpha T}{n_{DA}} \left(\ln \left(\frac{V_{mic}}{V_{ads}} \right) \right) \right]^{-1}$$

où $-\Delta H_{ads}^{diff}$ énergie différentielle d'adsorption ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 L_{cond} chaleur de condensation du composé ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 α coefficient d'expansion thermique du composé (K^{-1})
 E énergie caractéristique de l'adsorption ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 n_{DA} constante de l'équation de Dubinin-Astakhov

L'exposant n_{DA} caractérise l'hétérogénéité de la porosité et varie classiquement entre 1,5 et 3 [46]. La valeur 2 correspond au modèle original de Dubinin-Radushkevich.

Le terme énergétique E dépend d'une énergie caractéristique E_0 fonction inverse de la largeur des micropores, et d'un coefficient d'affinité β , qui ne dépend que de la nature de l'adsorbat :

$$E = \beta E_0$$

où β coefficient d'affinité qui dépend du composé (par convention $\beta=1$ pour C_6H_6)
 E_0 énergie caractéristique de l'adsorbant ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

A partir de l'équation précédente, l'enthalpie intégrale d'adsorption est déduite par intégration de l'énergie différentielle d'adsorption ($-\Delta H_{ads}^{diff}$) en fonction de la quantité adsorbée.

On remarque qu'à de forts taux de recouvrement, le volume adsorbé V_{ads} devrait tendre vers le volume microporeux V_{mic} , si bien que l'enthalpie différentielle d'adsorption devrait alors tendre vers la chaleur de condensation du composé. Or nos mesures calorimétriques, confirmées par d'autres auteurs [47,48] ont montré que les énergies d'adsorption dans les adsorbants microporeux étaient en réalité largement supérieures aux chaleurs de condensation des composés. Même si comparée au modèle de Langmuir, l'équation dérivée du modèle de Dubinin-Radushkevich fournit des valeurs d'enthalpies plus proches des valeurs expérimentales, elle n'apparaît pas satisfaisante car elle conduit ainsi à sous-estimer de manière sensible les enthalpies d'adsorption.

Composé	$-\Delta H_{ads}^{int}$ (kJ.mol ⁻¹)			
	DSC	Langmuir	Dubinin-Astakhov	Dubinin-Radushkevich
Acétate d'éthyle	61,2	60,6	54,1	53,8
Acétone	50,6	31,4	49,3	48,1
1,2-dichloroéthane	53,2	47,5	55,3	57,2
Ethanol	48,6	28,7	52,3	54,3
Méthyléthylcétone	58,0	42,7	54,3	59,7
Méthyléthylidioxolane	72,4	45,2	59,0	52,9
Toluène	67,6	45,4	55,0	52,4

Tableau IV. 7 : Comparaison des enthalpies intégrales d'adsorption mesurées par calorimétrie différentielle à balayage et à partir des modèles d'isothermes de Dubinin et Langmuir (D'après Delage, 2000)

Les enthalpies d'adsorption ne pouvant être obtenues à partir de modèles déterministes simples, différentes approches utilisant la modélisation statistique ont été envisagées. La modélisation statistique permet d'établir des modèles comportementaux qui offrent avant tout un intérêt pragmatique. Elle peut aussi parfois faire apparaître l'influence inattendue de certains paramètres et conduire de ce fait à une réflexion cognitive.

➤ *Régression linéaire multiple*

La régression linéaire multiple permet d'analyser les dépendances masquées de la réponse Y avec un ensemble de N variables dites *explicatives*, et d'en évaluer quantitativement le poids relatif. La relation étudiée est mise sous la forme :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^N \beta_i x_i + \varepsilon$$

où Y variable à expliquer
 x_i variable explicative
 β_i coefficients réels de la régression
 ε erreur de la régression

Les coefficients β_i de la régression sont estimés à partir de la méthode des moindres carrés, en minimisant la somme des carrés des écarts entre les valeurs observées et les valeurs estimées. On obtient alors une équation de la forme :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^N b_i x_i$$

où b_i estimation des coefficients β_i

La qualité de la régression est évaluée à partir de deux paramètres, l'écart type s_y et le coefficient de détermination R^2 :

➤ l'écart type de la régression se calcule suivant l'expression :

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N - K - 1}}$$

où s_y estimation de l'écart type de la régression
 y_i i-ème réponse observée, $i \in [1, N]$
 \bar{y} moyenne des réponses prédites

L'écart type doit être comparé à celui des réponses observées y_i pour analyser l'intérêt prédictif de la régression.

➤ le coefficient de détermination représente la proportion de la variance expliquée par le modèle sur la variance totale, et est donné par :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y'_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}$$

où y'_i i-ème réponse prédite, $i \in [1, N]$

La variance inexpliquée ou résiduelle $(1-R^2)$ est liée à l'erreur pure et au manque d'ajustement. Le coefficient de régression ajusté R_{aj}^2 est souvent considéré comme un indice plus pertinent, car il prend en compte le degré de liberté de la régression :

$$R_{aj}^2 = \frac{(N-1)R^2 - K}{N - K - 1}$$

où K nombre de variables explicatives de la régression

La procédure de sélection des variables se fait par une *méthode pas à pas*. A chaque pas, une variable supplémentaire est introduite dans le modèle, et sa contribution à l'amélioration de l'ajustement de la régression, ainsi que sa valeur explicative, sont examinées. La signification de chaque coefficient b_i de la régression linéaire multiple est alors analysée à partir du calcul de son écart type et du *test t de Student*.

Le contrôle *a posteriori* des hypothèses du modèle est une étape nécessaire. Il s'appuie sur l'analyse de résidus et permet de déceler des écarts à la tendance linéaire, ainsi que de situations d'hétérogénéité de variances d'erreur (vérification de l'*homoscédasticité*).

➤ Réseaux de neurones

Les réseaux de neurones sont un outil statistique qui s'inspire du fonctionnement du cerveau humain. Ils permettent de rendre compte d'une dépendance éventuellement non linéaire de la réponse avec les variables explicatives.

Inspiré directement du modèle biologique, le neurone formel dont le principe est décrit figure IV.48, est un opérateur mathématique possédant des *entrées* e_i et une ou plusieurs *sorties* y_j . La valeur de chaque sortie de chaque neurone est calculée par une fonction non linéaire, appelée *fonction d'activation* f , bornée par la somme pondérée des entrées e_i . Les coefficients

w_{ij} de l'activité a_j du neurone sont appelés *poids de connexion* ou *poids synaptiques*. La fonction f est généralement de forme sigmoïdale (tangente hyperbolique, sigmoïde, arctangente...).

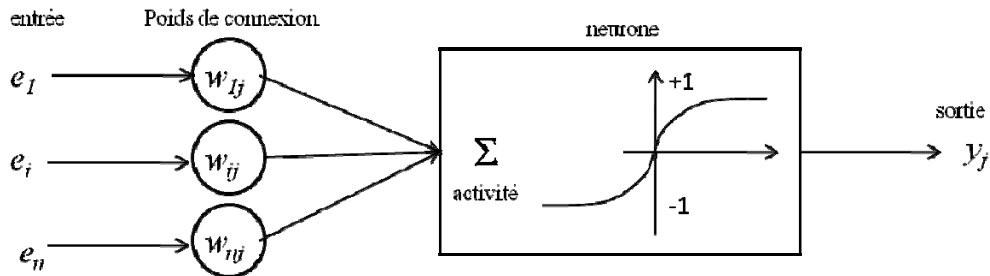


Figure IV.48 : Principe du neurone formel [49].

Les réseaux de neurones les plus fréquemment employés dans le domaine du Génie des Procédés sont de *type perceptrons multicouches*, à *apprentissage supervisé*. L'apprentissage supervisé consiste, à partir d'une base d'entrées et de sorties connues, à modifier l'architecture du réseau en ajustant itérativement les valeurs des poids de connexion, afin de minimiser une fonction erreur (*fonction coût J* de type moindre carrés) entre les sorties calculées et celles observées.

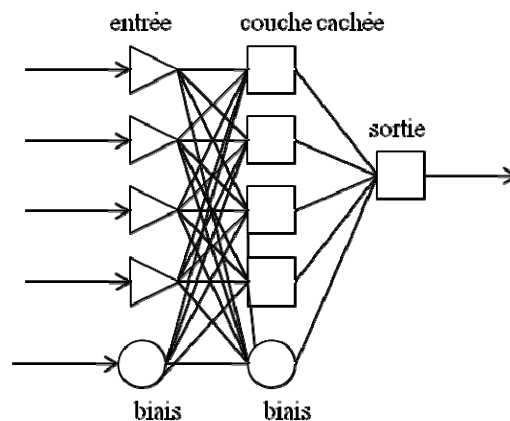


Figure IV.49 : Perceptron tricouche statique

Le *perceptron multicouche statique*, tel que représenté sur la figure IV.49, définit une architecture de réseau dans laquelle sont interconnectées les entrées, la sortie et une ou plusieurs couches neuronales, dites *cachées*. Des *biais* correspondant à un poids de connexion de valeur constante égale à 1, sont introduits au niveau des couches d'entrée et cachées. Ils permettent de prendre en compte le caractère aléatoire du modèle.

L'ensemble de la base de données expérimentales est divisée aléatoirement en trois sous bases : la *base d'apprentissage*, utilisée pour ajuster la valeur des poids de connexion, la *base de validation*, utilisée pendant l'apprentissage pour régler des paramètres tels que le nombre de neurones cachés ; la *base de test* qui permet d'établir la capacité prédictive du réseau. La qualité du réseau de neurones est déterminée par rapport à ses performances de généralisation sur la base de test.

➤ *Sélection des variables d'entrée*

La sélection des variables d'entrée est une étape cruciale de la modélisation statistique par RLM ou RN. Elle doit respecter quelques règles essentielles :

- . Le nombre de variables doit être limité sur la base de considérations physiques ou statistiques (analyse par plans d'expériences)
- . Elles ne doivent pas être corrélées entre elles. L'interdépendance linéaire de variables est généralement détectée grâce à l'établissement de la *matrice de corrélation*.
- . Leur gamme de variation doit être suffisamment étendue pour avoir une valeur explicative et être représentative de la variété des systèmes étudiés.

Concernant la modélisation des enthalpies intégrales d'adsorption, les variables représentatives des propriétés des adsorbants carbonés ont été déterminées :

- A partir de la mesure de l'isotherme d'adsorption d'azote mesurée à 77K :
 - . Surface BET, S_{BET}
 - . Volume microporeux V_{mic} , évalué à partir de la *transformée t*
 - . Taille moyenne des micropores w , mesurée à partir de la fonction de *distribution de densité non locale (NLDFT)*
- A partir de la porosimétrie au mercure :
 - Volume méso-macroporeux V_{pore}
- A partir de l'analyse élémentaire :
 - Ratio des teneurs en oxygène et en carbone O/C

Les propriétés moléculaires des COV qui ont été supposées a priori influentes sont celles relatives :

- Aux dimensions moléculaires : masse molaire M_{COV}
- Aux forces de Van der Waals : polarisabilité α , potentiel d'ionisation PI , moment dipolaire μ , constante diélectrique ϵ_{dt}
- Au phénomène de condensation capillaire : tension de surface liquide-vapeur σ , pression de vapeur saturante P_{sat} , enthalpie de condensation ($-\Delta H_{vap}$).

Toutes ces propriétés peuvent être trouvées dans l'ouvrage *Handbook of Chemistry and Physics* [50].

Il est à noter que le volume molaire, le parachor, ainsi que la surface transversale de la molécule ont été écartés au profit de la polarisabilité avec laquelle il existe une forte colinéarité.

Dans la thèse de Delage (2000), une approche de modélisation avait également été tentée en remplaçant les propriétés physiques des COV par les *indices de connectivité moléculaires*. Ces indices sont riches en informations liées à la topologie, à la géométrie et à la configuration électronique des molécules. Ils incluent des descripteurs atomiques traduisant la ramification (le nombre de liaisons) et le degré d'insaturation (paires d'électrons libres) de la molécule. Les propriétés telles le parachor, le volume molaire et la polarisabilité apparaissent directement corrélées à certains indices de connectivité, ce qui signifie que ces variables portent des informations similaires. Les autres propriétés physiques en revanche n'étant pas

corrélées sous une forme simple aux indices, les deux approches envisagées étaient complémentaires.

➤ *Résultats et interprétation*

Le meilleur modèle statistique obtenu pour prédire les enthalpies d'adsorption de COV sur un nombre varié de carbones activés prend la forme d'une régression linéaire multiple. La régression établie implique quatre variables explicatives reliées aux propriétés moléculaires de l'adsorbat, et une seule relative à la texture du matériau, qui est la distance moyenne d'ouverture des micropores w mesurée par NLDFT.

Ce modèle a été établi à partir d'une base de données conséquente, décrivant les énergies d'adsorption de 120 couples COV-CA, à partir des mesures effectuées sur 8 carbones adsorbants activés par voie physique ou chimique, et 15 COV différents.

Sa capacité prédictive a par ailleurs été testée sur une base de données indépendante, décrivant les énergies d'adsorption d'une quarantaine de COV sur un CA [PI.7-8].

Le modèle obtenu est le suivant :

$$-\Delta H_{ads} = 103.2 + 1.16 \alpha + 0.76 \Delta H_{vap} - 3.87 PI - 0.70 \sigma - 26.19 w$$

$$R^2 = 0,882 \quad R_{aj}^2 = 0,885 \quad s_y = 2,8 kJ.mol^{-1}$$

- où
- ΔH_{ads} enthalpie intégrale d'adsorption ($kJ.mol^{-1}$)
 - α polarisabilité ($\times 10^{-24} cm^3$)
 - ΔH_{vap} chaleur latente de vaporisation ($kJ.mol^{-1}$)
 - PI potentiel d'ionisation (eV)
 - σ tension de surface ($mN.m^{-1}$)
 - w largeur moyenne des micropores (nm)

Comme montré sur la figure IV.50, ce modèle permet de décrire l'ensemble de la base de données de travail avec une précision proche de 10%.

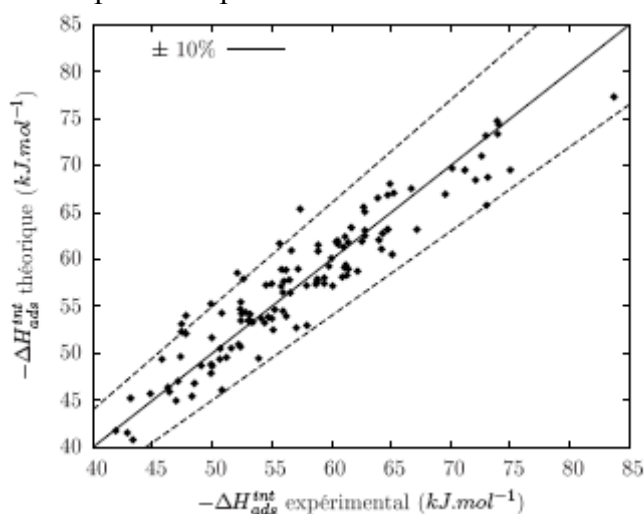


Figure IV.50 : Capacité prédictive du modèle RLM évaluée sur la base de données de travail : énergies d'adsorption mesurées pour 120 couples COV-CA

Les variables explicatives discriminées ont un poids sensiblement équivalent. L'influence de certaines d'entre elles donne lieu à une interprétation physique aisée. Ainsi, en valeur absolue, l'enthalpie d'adsorption est une fonction croissante de la chaleur latente de vaporisation, ce qui traduit bien l'effet exothermique de la condensation capillaire. De même l'effet de la polarisabilité et de la taille d'ouverture des micropores peut être interprété à la lumière de l'énergie potentielle d'interaction des forces dispersives de London :

$$E_{London} = -\frac{3}{2} \frac{PI_1 PI_2}{PI_1 + PI_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

où	E_{London}	énergie potentielle de London (J.mol ⁻¹)
	PI_i	potentiel d'ionisation du composé i (eV)
	α_i	polarisabilité du composé i (J.m ² .V ⁻²)
	ϵ_0	permittivité du vide (8,854.10 ⁻¹² C ² .N ⁻¹ .m ⁻²)
	r	distance entre les centres des deux molécules (m)

L'intensité énergétique des forces de London varie de manière proportionnelle avec la polarisabilité de la molécule adsorbée, et est inversement proportionnelle à la distance qui sépare les molécules entre elles ou avec la surface carbonée. Il est à noter que la chaleur latente de condensation ainsi que la taille des micropores interviennent également explicitement dans l'équation déduite du modèle de Dubinin.

En revanche, l'influence négative du potentiel d'ionisation PI ne concorde pas avec l'effet énergétique traduit dans l'expression de l'énergie potentielle d'interaction. Le potentiel d'ionisation caractérise l'électronégativité de la molécule, et est étroitement lié au nombre d'électrons π et au nombre d'électrons libres. Un potentiel d'ionisation élevé devrait donc induire des interactions plus fortes avec la surface carbonée, ce qui n'est pas exprimé par le modèle.

L'enthalpie d'adsorption est une fonction décroissante de la tension de surface σ . Cet effet peut être relié à l'équation de Kelvin qui exprime que le rayon de courbure du ménisque r_K formé à la surface du liquide remplissant les pores est fonction de la tension de surface liquide-vapeur σ , du volume molaire du composé V_m et du potentiel d'adsorption ξ :

$$r_K = \frac{2.\sigma.V_m}{\xi}$$

Or, suivant le modèle d'Horvath-Kawazoe, le rayon de courbure r_K peut être assimilé à la largeur des pores accessibles à la phase condensée. On peut donc supposer que l'augmentation de l'enthalpie d'adsorption est corrélée à une diminution de la taille des pores accessibles à la phase condensée.

La capacité de prédiction du modèle RLM évaluée sur la base test est représentée sur la figure IV.51.

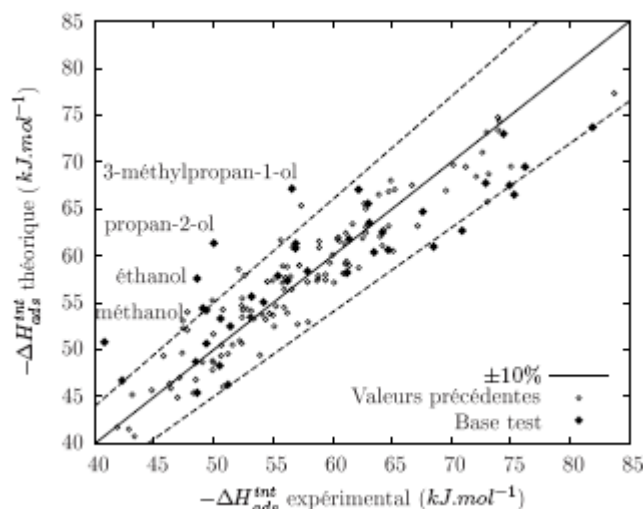


Figure IV.51 : Capacité prédictive du modèle RLM évaluée sur la base de données complète, incluant la base de test (énergies d'adsorption mesurées pour 40 couples C-CA)

Les résultats présentés montrent que pour les composés de la famille des alcools, les enthalpies d'adsorption sont notablement surestimées par rapport aux valeurs expérimentales. Ceci révèle un comportement particulier de cette famille de molécules qui s'explique par la formation possible de liaisons hydrogène, susceptibles d'intervenir en raison du caractère fortement polaire des composés.

L'approche de modélisation par réseaux de neurones conduite sur la même base de données a confirmé les résultats précédents, sans apporter d'informations supplémentaires, en dépit de la prise en compte du caractère potentiellement non linéaire de la corrélation. La précision du modèle RN est voisine mais cependant légèrement plus faible que celle obtenue par RLM.

Enfin, l'approche basée sur la prise en compte des indices de connectivité pour décrire les propriétés moléculaires des COV a abouti à des interprétations qualitatives consistantes concernant les effets induits par les paramètres discriminés, mais la qualité de la régression obtenue est moindre par rapport au modèle établi à partir des propriétés physiques.

IV.2.4. Oxydation et inflammation des carbones

La propulsion des carbones adsorbants à initier à basse température des réactions d'oxydation avec l'oxygène de l'air ou avec des composés organiques adsorbés implique des risques d'inflammation au cours du transport, du stockage et de la mise en œuvre dans les procédés. Bien que ces risques soient connus, et qu'un assez grand nombre d'accidents aient été recensés dans la pratique industrielle, leur gestion n'est pas réellement maîtrisée car les processus impliqués sont mal identifiés.

La formation d'espèces radicalaires qui propagent les réactions de combustion en chaîne à partir de la décomposition thermique des groupements oxygénés de surface ou des composés adsorbés joue à l'évidence un rôle dans le processus d'inflammation. Néanmoins, on ne sait pas dans quelle mesure le squelette carboné, la porosité et la nature des éléments chimiques autres que le carbone influent sur ce processus. L'objectif de la thèse de Thangavelu

Jayabalan (2006, PI.2, PI.5, AC.6, AC.10, AC.11 et AC.13) a été ainsi d'apporter des éclairages concernant l'influence des propriétés structurales des matériaux carbonés sur la cinétique des réactions d'oxydation sous air.

Afin d'effectuer une analyse quantitative, une approche de modélisation statistique des paramètres de réactivité a été proposée. Les paramètres de réactivité ont été déterminés pour un large panel de matériaux carbonés, activés ou non, et ont été exprimés en termes de température initiale d'oxydation (Point of Initial Oxidation PIO), température d'auto-inflammation (Self Ignition Temperature SIT) et énergie d'activation.

Dans une tentative de description plus complète et originale des propriétés des carbonés, on a adjoint aux caractéristiques texturales et chimiques mesurées par les méthodes conventionnelles, l'analyse nanostructurale des empilements de feuillets de graphène observés par microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR). Pour ce faire, une coopération a été engagée avec Jean-Noël Rouzaud, à l'École Normale Supérieure de Paris. Nous avons pu ainsi effectuer les observations au microscope et utiliser l'outil de traitement d'images « AnalysePlan » développé à partir du modèle de la feuille de papier froissée [51].

IV.2.4.1. Etude expérimentale des paramètres d'oxydation et d'inflammation

➤ PIO et SIT

La température initiale d'oxydation (PIO), ainsi que celle d'auto-inflammation (SIT) ont été déterminées par thermogravimétrie couplée à un calorimètre différentiel à balayage (TG-DSC). Les échantillons préalablement finement broyés, tamisés et déshumidifiés étaient soumis à un échauffement à une vitesse de montée en température contrôlée, sous flux d'hélium mélangé à de l'oxygène. Les thermogrammes obtenus, après qu'ils aient été corrigés pour tenir compte de la variation du poids du gaz et de la chaleur sensible du matériau, permettaient de définir deux régions délimitées par les points de température PIO et SIT, correspondant respectivement à une cinétique d'oxydation lente et rapide (combustion).

Le PIO est la température minimale au-delà de laquelle l'auto-accélération des vitesses d'oxydation devient significative et donne lieu à une volatilisation partielle de certains constituants du matériau. Il est dénoté à l'apparition d'un flux exothermique mesurable et déterminé au point où la pente de la courbe de flux enthalpique devient positive (Figure IV.52).

Le SIT est la température à laquelle on constate l'emballement des réactions d'oxydation aboutissant à la combustion de l'échantillon. Il est caractérisé par une augmentation brutale du flux de chaleur dégagée et par la diminution rapide de la masse de matériau (Figure IV.52).

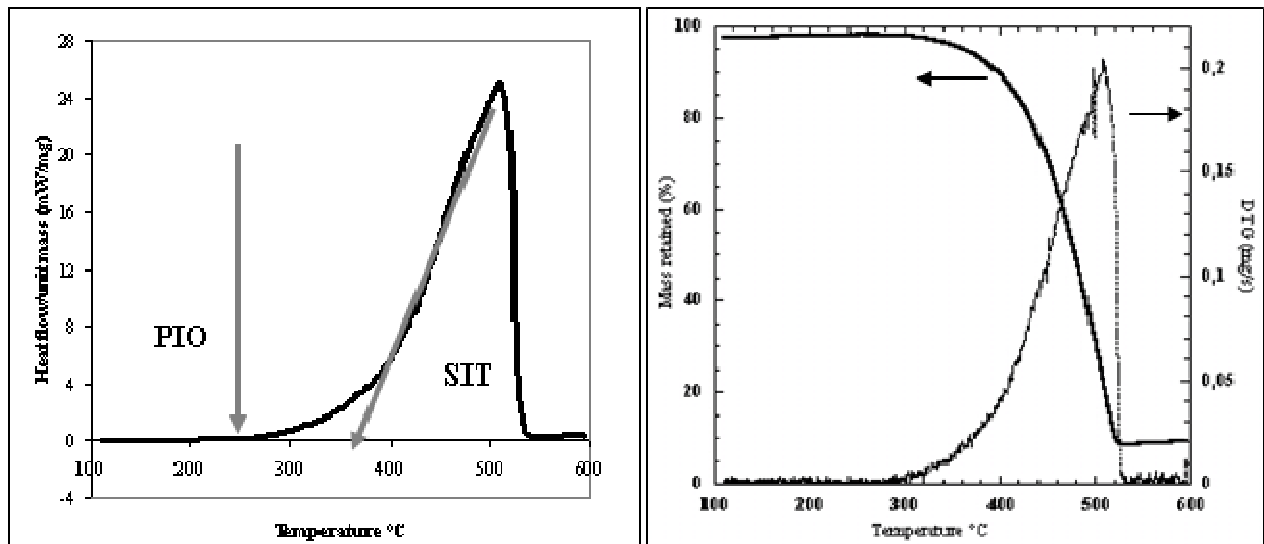


Figure IV.52 : Thermogrammes indiquant les régions d'oxydation lente et rapide délimitées par les points de température PIO et le SIT.

A conditions opératoires égales (vitesse de chauffe, débit et composition du flux gazeux), les mesures du PIO et du SIT permettent de comparer la réactivité de différents types de carbones.

➤ *Energie d'activation*

Au-delà du PIO, la variation du flux enthalpique a été modélisée en exprimant la vitesse de la réaction par une loi cinétique d'ordre 0. L'énergie d'activation de la réaction est alors déterminée à partir de la loi d'Arrhénius:

$$\frac{\phi}{m} = A e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

- Où ϕ : flux enthalpique (W)
 M : masse de l'échantillon (kg)
 Ea : énergie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 A : facteur de fréquence ($\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 T : température (K)

IV.2.4.2 *Analyse nanostructurale des carbones*

➤ *Matériaux employés*

Dans le cadre de cette étude, différentes variétés de carbones ont été sélectionnées :

- *Chars* : brai, coque de noix de coco, polyacrylonitrile (PAN) carbonisés sous atmosphère inerte à des températures de l'ordre de 800 à 900°C ;
- *Carbones activés par voie physique* : à base de houille, brai, coque de noix de coco, tourbe, polyacrylonitrile (PAN), produits par traitement thermique à la vapeur d'eau à des températures comprises entre 800 et 950°C.
- *Carbones activés par voie chimique* : noyaux d'olive, bois, activés à l'acide phosphorique, à des températures inférieures à 600°C.

- *Carbones imprégnés de métaux* : coques de noix de coco activées à la vapeur d'eau et imprégnées de particules métalliques (cuivre, chrome).

Parmi les matériaux employés, certains étaient des produits commercialisés (PICA, NORIT, CHEMVIRON) tandis que d'autres, notamment les mélanges constitués à base de PAN et de houille, avaient été synthétisés en laboratoire, par le Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de Nancy.

Les caractéristiques texturales ont été mesurées par les méthodes décrites dans la partie IV.2.1.4, à partir des mesures d'isothermes d'adsorption d'azote et de porosimétrie au mercure. Leur composition chimique élémentaire a été analysée, et les concentrations massiques des atomes de carbone, d'oxygène, d'azote, d'hydrogène et de soufre ont été évaluées. Par ailleurs, la teneur et la composition minérale des carbones ont été déterminées à partir de l'analyse des cendres.

➤ *Principe de la microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR)*

La microscopie électronique à transmission haute résolution METHR met en œuvre la transmission de faisceaux électroniques produits sous une forte tension d'accélération (200kV), et de longueur d'onde extrêmement courte (0,00254 nm). La très petite valeur de la longueur d'onde permet d'obtenir une résolution du microscope d'environ 0,1 nm, et de visualiser les plans atomiques parallèles aux faisceaux électroniques. On peut ainsi observer la structure de matériaux ordonnés (cristaux) jusqu'à l'échelle quasi-atomique.

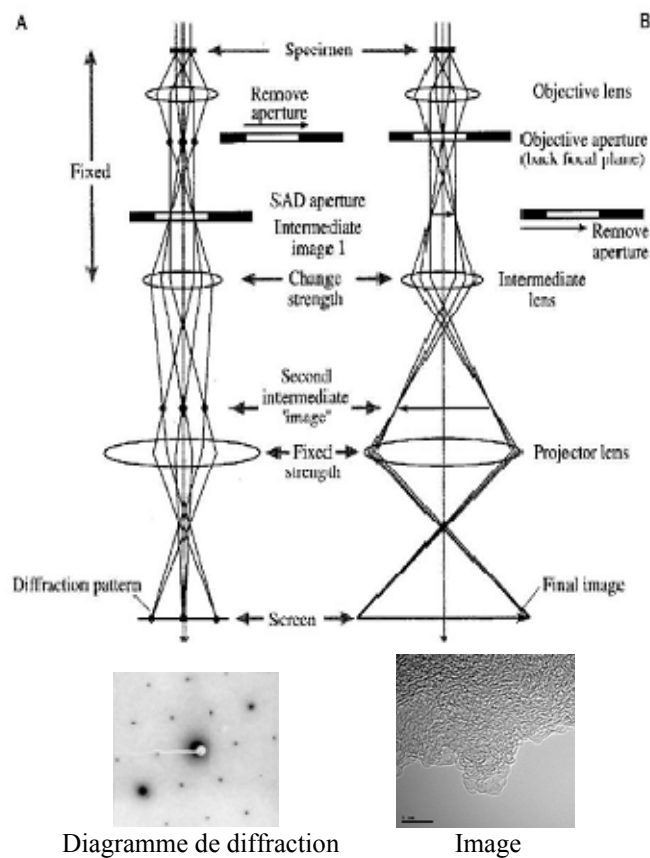


Figure IV.53: Parcours du faisceau électronique en mode diffraction et imagerie [52].

La lentille-objectif est la pièce essentielle du microscope. Dans le plan image de la lentille, on obtient une image agrandie de l'objet. Dans le plan focal, c'est le diagramme de diffraction électronique de la partie de l'objet éclairé par le faisceau correspondant qui est obtenu (Figure IV.53). D'autres lentilles (projecteurs) situées sous la lentille-objectif permettent, selon leur puissance, d'opérer en mode *diffraction* ou en mode *imagerie*. En mode imagerie, la puissance peut être ajustée de façon à jouer sur l'agrandissement, jusqu'à 1 million de fois.

L'une des principales limitations à la haute résolution réside dans les *phénomènes de déphasage* créés par l'aberration sphérique des lentilles minces utilisées. Par ailleurs, la nécessité de travailler avec des échantillons de très petite épaisseur, (inférieure à 10 nm dans le cas des carbones à structure désordonnée), pour qu'ils soient transparents aux faisceaux d'électrons et éviter les superpositions, constitue une limitation supplémentaire.

Pour l'observation de la nanostructure des carbones activés, on a travaillé en mode « *franges de réseau* ». Suivant ce mode, on utilise les faisceaux diffractés par les plans de graphène (002), qui ré-interfèrent avec le faisceau transmis directement (000). Les franges sombres observées correspondent alors aux feuillettes de graphène placés sous l'angle de Bragg, soit ceux dont les plans sont pratiquement parallèles au faisceau incident (Figure IV.54).

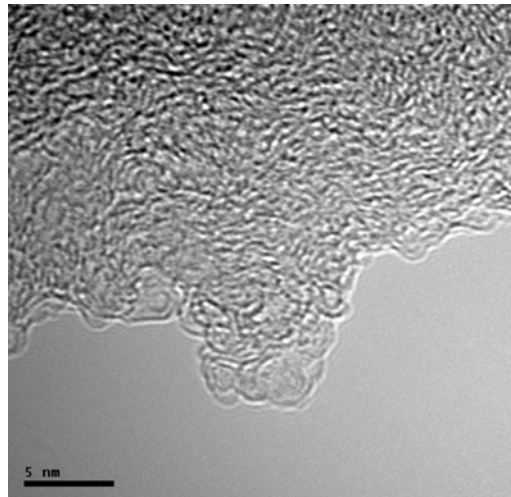


Figure IV.54 : Image METHR d'un carbone activé obtenue en mode « franges de réseau »

➤ *Traitement des images par le programme « AnalysePlan »*

Afin de caractériser la nanostructure des carbones à l'aide de données quantitatives, Clinard et Rouzard [51] ont développé une méthodologie d'analyse d'images METHR, appelée *AnalysePlan*.

Le traitement des images consiste à éliminer dans une première étape le bruit de fond par filtrage en transformée de Fourier, et à appliquer un masque gaussien qui retire les hautes et basses fréquences. Cette première étape, vise à éliminer les artéfacts dus aux erreurs d'interférences. Après une transformée de Fourier inverse pour revenir dans l'espace réel, une fonction « chapeau haut de forme » (TopHat) permet d'appliquer une procédure de *seuillage* qui binarise l'image avant de la *squelettiser*. A l'issue de cette étape, les franges sont transformées en objets d'une épaisseur de un pixel. Les plus petites d'entre elles, de la taille

d'un cycle aromatique, sont alors retirées. Chaque frange est ensuite analysée individuellement, et en relation avec les franges faisant partie de son environnement proche.

Afin d'intégrer le concept des unités structurales de bases (empilements locaux des feuillets de graphène), des *domaines cohérents* sont détectés en considérant la distance interfrange, qui doit être inférieure à 0.6 nm, et leur parallélisme, l'angle maximum admis entre les directions moyennes des franges étant de 15°.

Les domaines cohérents identifiés sont caractérisés selon plusieurs paramètres : nombre N de feuillets empilés, longueurs des franges individuelles L et espacements inter-feuillets d , largeur L_a et hauteur L_c du domaine cohérent (Figure IV.55).

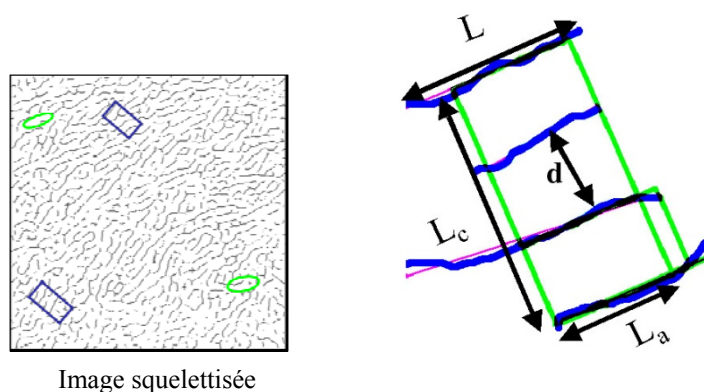


Figure IV.55 : Définition du domaine cohérent et de ses paramètres - d la distance interfrange, L_a diamètre du domaine, L_c hauteur du domaine et L longueur de chaque frange individuelle

➤ *Propriétés nanostructurales*

Les charbons activés chimiquement (CA-c) se différencient des charbons activés physiquement (CA-p) par leur composition chimique, leur texture et leur organisation nanostructurale.

Dans notre panel de matériaux, les CA-c sont caractérisés par une teneur en oxygène notablement plus élevée que les CA-p. Le rapport O/C massique varie entre 30 et 40% pour les CA-c, tandis qu'il se situe en deçà de 15% pour les CA-p. L'acide phosphorique (H_3PO_4) utilisé comme agent oxydant dans la préparation des CA-c explique cette tendance.

Les CA-p sont caractérisés également par des teneurs minérales élevées comparées aux CA-c, de l'ordre de 2 à 5% massique, soit des quantités environ dix fois plus élevées que celles mesurées dans les CA-c.

Différentes qualités de cendres ont par ailleurs été identifiées. Ainsi les CA-p à base de coque de noix de coco sont caractérisés par de fortes teneurs en potassium K, qui s'expliquent par l'emploi d'hydroxyde de potassium utilisé comme agent de neutralisation au cours du procédé d'activation physique. Les CA-p à base de tourbe et de charbon contiennent notamment des éléments tels l'alumine Al, le magnésium Mg et la silice Si, qui peuvent être associés à la présence d'argile dans les sols de prélèvement.

Concernant leurs caractéristiques poreuses, certaines tendances ont été dégagées. Ainsi, les CA-c possèdent tous une surface BET supérieure à 1500 m²/g, associée à un volume mésoporeux (taille de pores variant dans la gamme de 8 à 50 nm) relativement élevé (Figure IV.56).

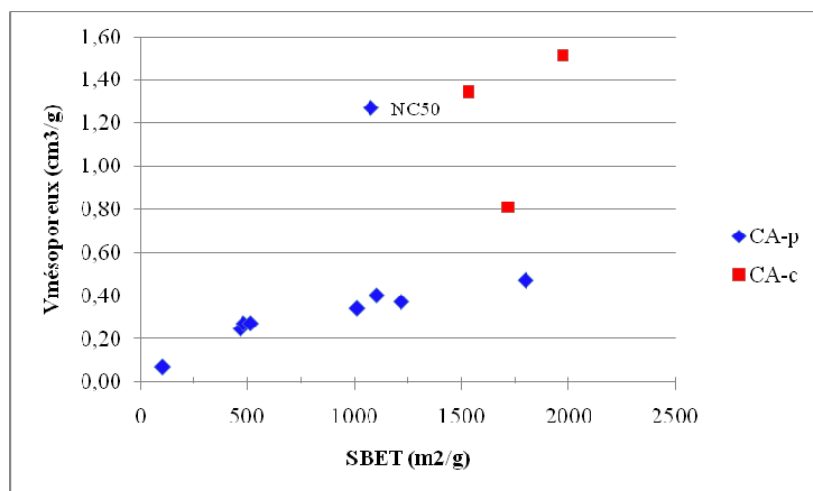


Figure IV.56 : Variations du volume mésoporeux (8-50 nm) et de la surface BET de charbons activés chimiquement et physiquement.

Les CA-p montrent un volume mésoporeux qui tend à croître avec la surface BET, alors que leur volume microporeux tend à diminuer avec l'élargissement de la taille moyenne des micropores (Figure IV.57). On notera qu'un matériau à base de coque de noix de coco (NC50) fait néanmoins exception à ces observations.

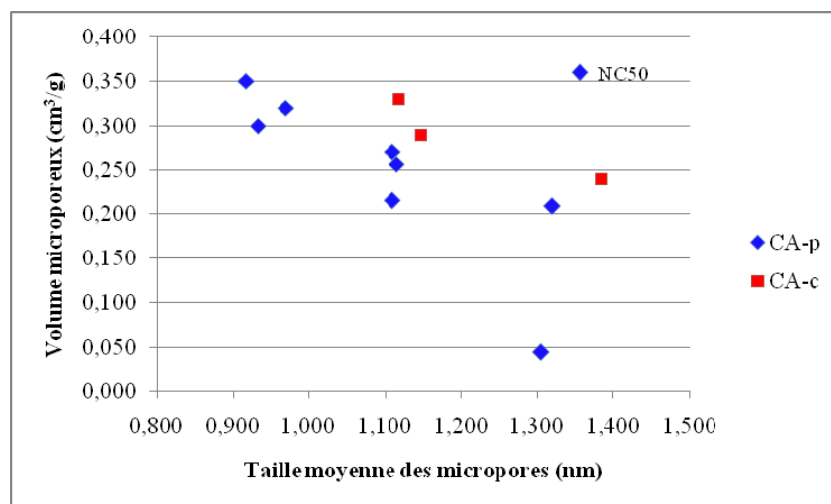


Figure IV.57 : Variations du volume microporeux (<2 nm) fonction de la taille des micropores

Les images METHR font apparaître des différences marquées concernant l'organisation nanostructurale des CA-p et CA-c, mais celles-ci restent difficiles à corrélérer avec les caractéristiques de porosité déterminées à partir des isothermes d'adsorption d'azote.

Ainsi les CA-c montrent des feuillet courts, réticulés, sans organisation spatiale apparente. Peu de domaines cohérents sont détectés, les franges étant majoritairement isolées et écartées de distances variables (Figure IV.58).

Les franges observées sur les images des CA-p forment des lignes plutôt longues, courbes ou linéaires, pour lesquelles des empilements parallèles sont aisément décelables (Figure IV.59).

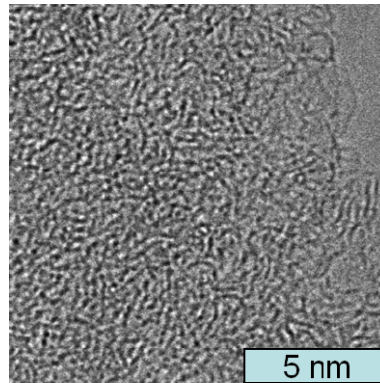


Figure IV.58 : image METHR d'un CA-c à base de bois

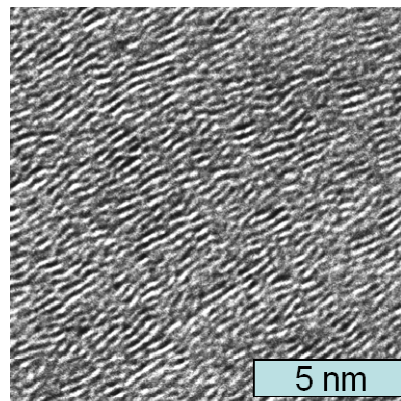
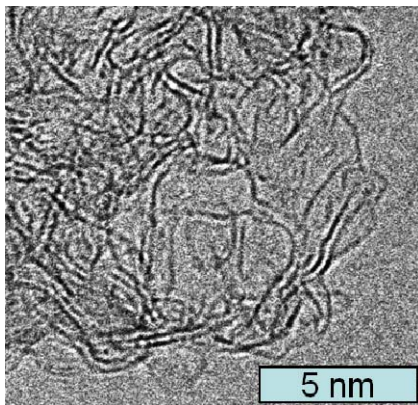


Figure IV.59 : images METHR d'un CA-p à base de coque de noix de coco (gauche) et à base de brai de houille (droite).

L'alignement régulier des franges et l'orientation privilégiée des domaines cohérents observés sur les CA-p à base de brai sont associés à une porosité peu développée (surface BET égale à $100 \text{ m}^2/\text{g}$). Les CA-p de surface BET supérieure à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ montrent des écartements plus grands entre les domaines cohérents, révélant une structure plus aérée. La courbure des franges est aussi plus prononcée. Cette tendance est confirmée lorsque l'on compare des charbons issus du même matériau d'origine (coque de noix de coco), traités à différents degrés d'activation (Figure IV.60).

On remarque que le programme « Analyse Plan » ne permet pas de rendre compte quantitativement de certaines caractéristiques morphologiques qui différencient les matériaux carbonés (espacements entre USB, tortuosité des franges). Par ailleurs, les observations précédentes révèlent des contradictions avec les hypothèses du modèle de la boule de papier froissé :

- le degré d'empilement des franges n'est pas corrélé avec la capacité d'adsorption des matériaux ;

- les orientations locales privilégiées des USB ne sont mises en évidence que pour quelques matériaux ;
- les domaines cohérents peuvent apparaître courbes plutôt que rectilignes.

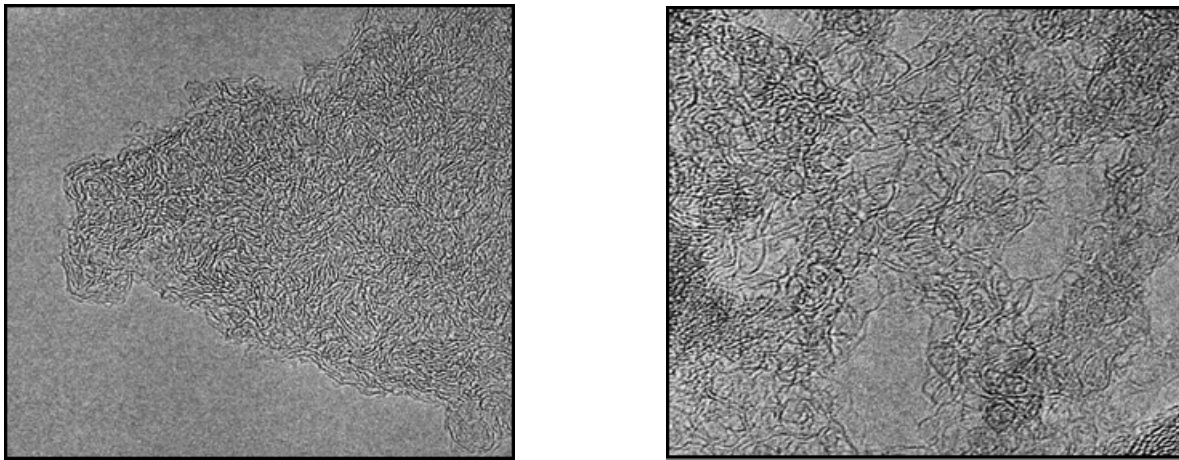


Figure IV.60 : images METHR de deux CA-p à base de coque de noix de coco produits par activation à la vapeur d'eau pendant 60 minutes ($S_{\text{BET}} = 1080 \text{ m}^2/\text{g}$, gauche) et 100 minutes ($S_{\text{BET}} = 1800 \text{ m}^2/\text{g}$, droite).

IV.2.4.3 Résultats : quantification statistique de l'influence des propriétés structurales sur la réactivité des carbones

➤ Point initial d'oxydation PIO

Pour l'ensemble des matériaux carbonés considérés, la gamme de variation du PIO s'étend de 130 à 315°C. Les matériaux qui montrent les PIO les plus bas (inférieurs à 200°C) sont ceux imprégnés de métaux, ainsi que les carbones activés chimiquement. Dans le premier cas, une action catalytique des particules métalliques explique la plus grande réactivité des CA imprégnés, comparés aux mêmes matériaux non imprégnés. Dans le deuxième cas, la teneur élevée en groupements oxygénés de surface et les niveaux de température modérés subis lors de l'activation chimique (inférieure à 600°C) contribuent au démarrage à basse température des réactions d'oxydation.

Concernant les chars et les charbons activés physiquement, des variations importantes du PIO sont observées qu'il n'apparaît pas aisé d'interpréter de manière qualitative. Par exemple, si pour des matériaux tels que le polyacrylonitrile (PAN) ou le brai, la réactivité augmente sensiblement avec l'activation, elle diminue dans le cas de la coque de noix de coco. L'analyse statistique quantitative s'est alors avérée d'un grand recours pour mieux expliquer les écarts observés.

Un modèle statistique de type régression linéaire multiple a été établi en considérant l'ensemble des propriétés structurales et texturales connues des matériaux carbonés, en mettant à part ceux imprégnés de métaux.

Ce modèle met en évidence une corrélation entre la valeur du PIO, le rapport massique oxygène sur carbone (O/C) des matériaux et un paramètre structural qui est la longueur moyenne des feuillets déduite de l'analyse des images METHR ($L_{>1cycle}$) :

$$PIO^{\circ C} = 148.8 + 16,7 L_{>1cycle} - 1,62 O/C$$

$$R^2 = 0,93 \quad R_{aj}^2 = 0,91 \quad s_y = 13^{\circ C}$$

Mise sous forme adimensionnelle, l'équation précédente montre un poids sensiblement équivalent des variables discriminées sur la réponse PIO. Ce modèle montre que la réactivité des matériaux est d'autant plus grande que leur teneur en oxygène est élevée et que les dimensions des feuillets de graphène sont courtes. Ce résultat révèle que dans leur phase initiale, le lieu privilégié des réactions d'oxydation se situe sur les bords des feuillets de graphène, là où sont fixés les groupements oxygénés de surface. Ceux-ci réagissent et se décomposent en formant des espèces radicalaires qui propagent les mécanismes de réactions en chaîne aboutissant à l'inflammation du matériau carboné.

En conséquence, un traitement de désorption thermique (chauffage sous atmosphère inerte jusqu'à 750°C) appliqué aux adsorbants carbonés permettant de réduire de 30 à 60% leur fraction massique O/C améliore considérablement leur stabilité qui se traduit par une augmentation forte du PIO, de l'ordre de 50 à 100°C (Figure IV.61).

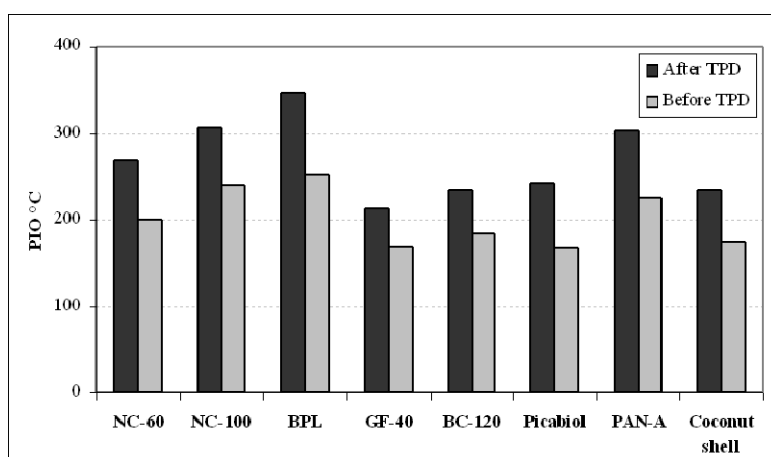


Figure IV.61 : Variations du PIO des matériaux carbonés après désorption thermique d'une fraction des groupements oxygénés de surface

Le modèle RLM établi permet de décrire les valeurs expérimentales du PIO avec une précision de plus ou moins 5% pour l'ensemble des matériaux, exceptés ceux imprégnés de métaux et un charbon actif à base de coque de noix de coco (NC60 – PICA) (Figure IV.62) .

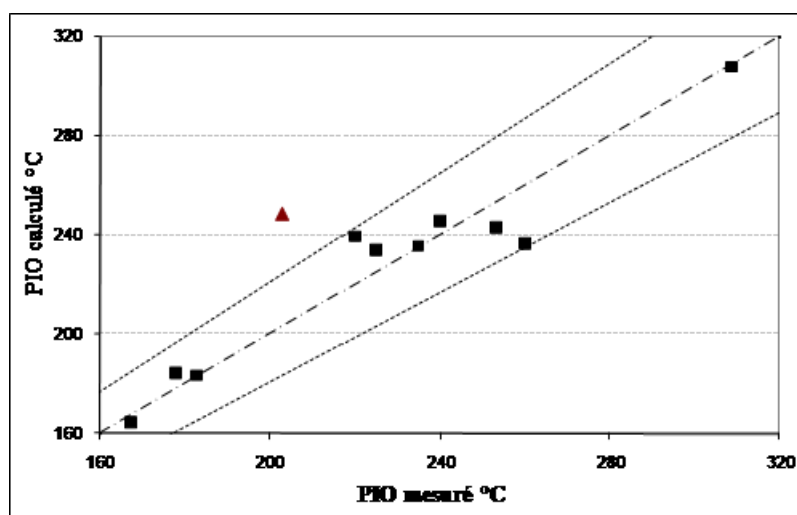


Figure IV.62 : Capacité descriptive du modèle RLM établi pour expliquer les variations du PIO.

Le comportement atypique du matériau NC60, dont la réactivité apparaît plus grande que celle prédite par le modèle, a été expliqué en considérant sa composition minérale. Celle-ci dénote en effet une concentration relativement élevée en potassium K provenant du procédé de neutralisation appliqué au cours de la production. En accord avec van der Merwe et Bandosz (2005), on observe une plus grande réactivité des charbons contenant de fortes teneurs en K, qui serait liée à l'effet catalytique de cet élément.

➤ *Température d'auto-inflammation (SIT)*

Bien que l'on ait constaté que les valeurs de la température d'auto-inflammation (SIT) tendent à croître en fonction du PIO, aucun modèle statistiquement satisfaisant n'a pu être établi pour expliquer les variations observées. En réalité, si aucune influence des caractéristiques texturales qui auraient pu conditionner les mécanismes de diffusion de l'oxygène de l'air vers les sites réactifs n'a pu être démontrée, une corrélation affine assortie d'un très bon coefficient de détermination a été trouvée en retenant comme variable explicative la fraction massique O/C. Cette corrélation ne prend pas en compte les CA-p à base de coque de noix de coco, pour lesquels les teneurs élevées en potassium K représentent un biais pour la prédiction de leur réactivité (Figure IV. 63).

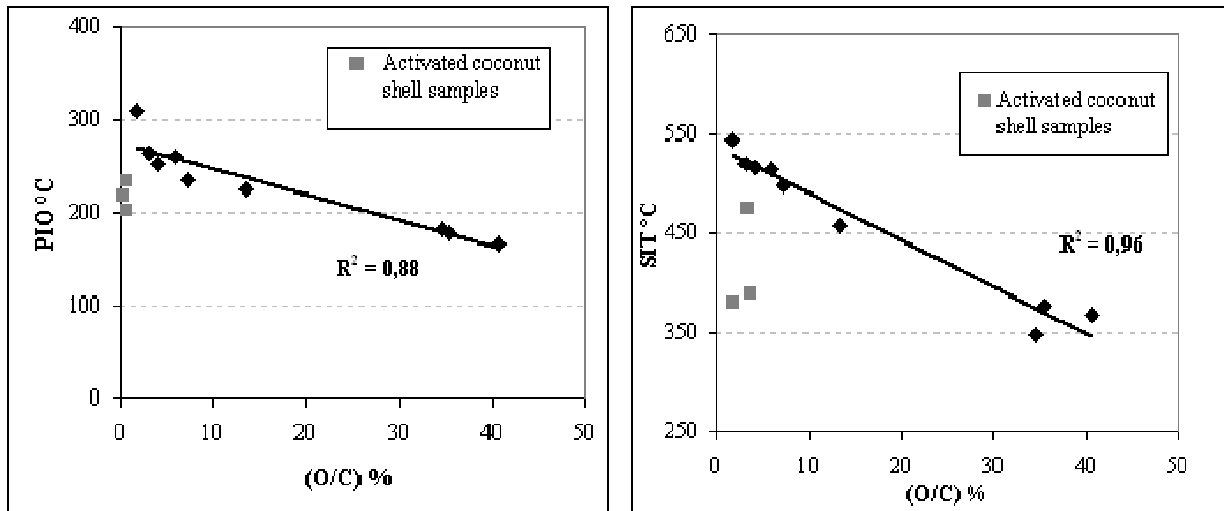


Figure IV.63 : Influence de la fraction O/C sur la température d'auto-inflammation des carbones et mise en évidence du comportement atypique des CA-p à base de noix de coco.

➤ *Energies d'activation des réactions d'oxydation lente*

L'établissement de modèles cinétiques dans la gamme de température comprise entre le PIO et le SIT a permis d'évaluer une énergie d'activation globale des réactions d'oxydation lente. Ces réactions interviennent dans une étape préliminaire à l'inflammation spontanée des carbones. Les valeurs déterminées varient entre 70 kJ/mol pour les carbones très réactifs tels ceux imprégnés de métaux, jusqu'à 300 kJ/mol pour les matériaux les plus stables, tels les brais activés à faible teneur en oxygène et longs feuilletts. Ces variations peuvent être correctement décrites à partir d'une fonction exponentielle simple liant l'énergie d'activation au SIT (Figure IV.64). La prédiction quantitative de ces variations mériterait cependant une analyse plus approfondie que celle qui a été conduite dans le cadre de la thèse de Jayabalan (2008). Il s'avèrerait notamment intéressant d'implémenter dans les modèles déterministes des procédés d'adsorption des modèles cinétiques des réactions d'oxydation, exprimées en fonction de paramètres évalués par une approche probabiliste. Cela permettrait d'associer à la prédiction des performances, celle des risques d'inflammation.

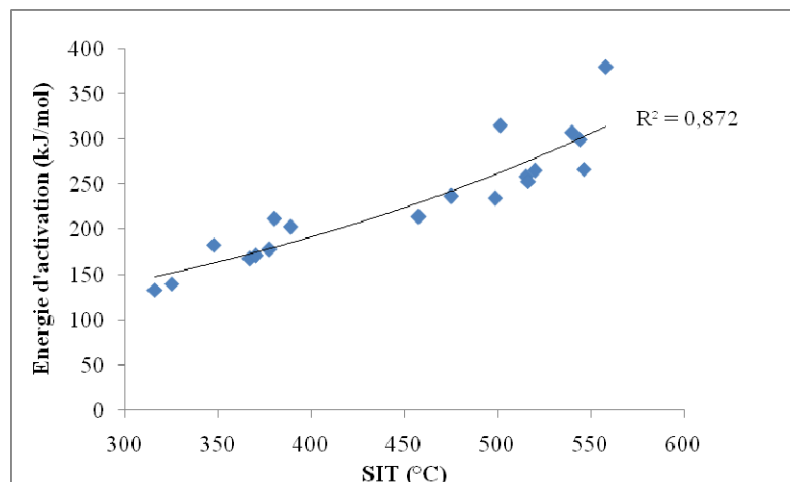


Figure IV.64 : Variation exponentielle de l'énergie d'activation des réactions d'oxydation lente en fonction de la température d'auto-inflammation des carbones.

IV.2.4.4 Conclusions

Les travaux conduits dans le cadre de la thèse de Jayabalan (2008) ont démontré que l'élaboration de modèles comportementaux aptes à prédire des paramètres cinétiques réactionnels des matériaux carbonés nécessitait une caractérisation fine de leurs propriétés. Or, si des informations quantitatives précises relatives à la composition élémentaire des matériaux peuvent être aisément obtenues par des techniques analytiques conventionnelles, il n'en est pas de même pour la détermination exacte de la nature et la concentration des groupements oxygénés de surface.

Cette étude a mis en avant certaines incohérences entre les observations expérimentales par METHR et les modèles théoriques décrivant l'organisation nanostructurale des carbonés poreux, et a démontré les limites de nos connaissances actuelles à ce sujet.

Face à ce constat, j'ai été intéressée de poursuivre dans la même voie que celle ouverte par Rouzaud et Clinard [51]. A la suite de ces travaux, j'ai donc engagé un programme de recherche ayant pour objectif de développer un nouvel outil de caractérisation nanostructurale des matériaux carbonés.

IV.2.5. Analyse de la nanostructure des carbonés

Ces travaux ont été conduits dans le cadre du groupe de réflexion « Nano-Mines », qui fédère des chercheurs du Groupe des Ecole des Mines (GEM) autour de la thématique « nanostructures-nanomatériaux ». Cette coopération a permis de rassembler des compétences et expertises associées à différents champs disciplinaires. Parmi les principaux contributeurs, se trouvaient :

- Guillaume Huchet (Post doctorant, Ecole des Mines de Nantes),
- Jean-Noël Rouzaud (Laboratoire de Géologie, Ecole Normale Supérieure de Paris),
- Alain Thorel et Mohammed Sennour (Centre des Matériaux, MinesParisTech),
- Dominique Jeulin (Centre de Morphologie Mathématique, MinesParisTech)
- et Bernard Monasse (Centre de Mise en forme des Matériaux, Mines ParisTech).

L'objectif était de développer un nouvel *outil statistique d'analyse nanostructurale* des carbonés à partir du traitement d'images METHR par des outils mathématiques de modélisation morphologique [AC.1, AC.5, AC.8., AC.26, AC.29]

IV.2.5.1 La modélisation morphologique appliquée au traitement d'images

La morphologie mathématique est une discipline née dans les années 60 sous l'impulsion de Georges Matheron et Jean Serra à l'Ecole des Mine de Paris. Elle est une branche des mathématiques qui présente des liens avec l'algèbre, la topologie et les probabilités, et repose sur la théorie des ensembles. Elle permet d'extraire des informations quantitatives relatives à la taille et à la forme d'un objet, après lui avoir appliqué une série de transformations morphologiques. La procédure conduit à générer à partir d'un objet observé sur une image une famille de réponses, constitués d'objets de taille et de forme différentes, et pour lesquelles on pourra mesurer les caractéristiques géométriques.

L'un des principes fondamentaux de la morphologie mathématique consiste à analyser un ensemble à l'aide d'un ensemble de référence, nommé *élément structurant*. Les deux opérateurs morphologiques de base sont la *dilatation* et l'*érosion*.

La dilatation est définie en appliquant une transformation appelée « *somme de Minkowski* » où B est un élément structurant (généralement symétrique), et A est l'ensemble initial :

$$A \oplus \check{B} = \{x - y : x \in A, y \in B\} \text{ où } \check{B} \text{ est l'ensemble réfléchi de } B$$

L'érosion est obtenue en appliquant une soustraction de Minkowski, définie comme suit:

$$A \ominus \check{B} = \{x \in \mathbb{R}^d : (B + x) \subset A\}.$$

L'interprétation graphique de ces transformations géométriques permet d'appréhender facilement ces concepts (Figure IV.65).

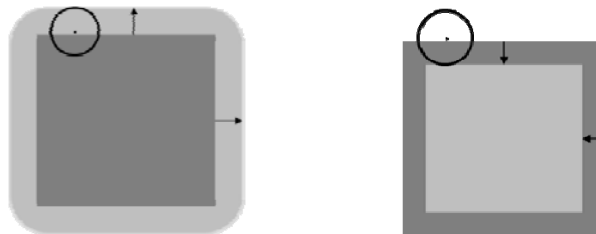


Figure IV.65: Représentation graphique des opérateurs de dilatation (gauche) et d'érosion (droite) à partir d'un élément structurant circulaire sur une forme rectangulaire.

L'*ouverture* et la *fermeture* morphologiques sont obtenues en combinant des transformations de base, dilatation et érosion. L'ouverture et la fermeture combinent chacune une dilatation respectivement suivie ou précédée d'une érosion. L'interprétation graphique montre comment les différentes parties de l'image se trouvent ainsi soient reconnectées ou déconnectées les unes des autres selon la taille et la forme de l'élément structurant appliqué (Figure IV.66).

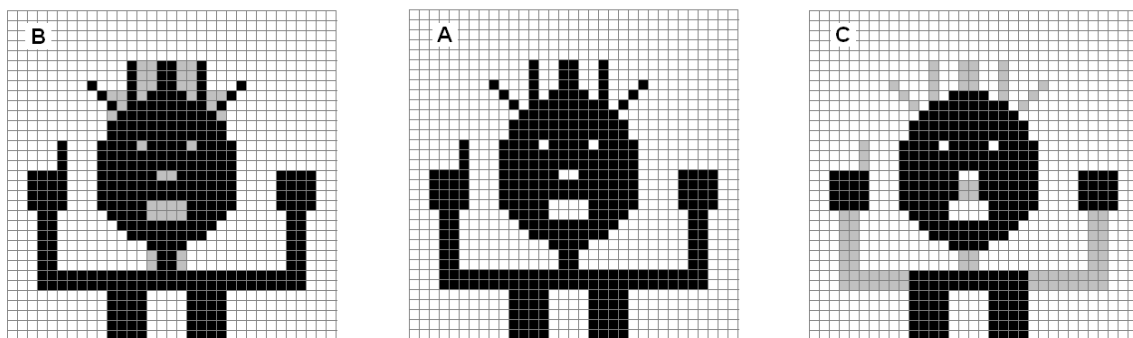


Figure IV.66 : Représentation graphique à partir de l'image (A) d'une fermeture (B - en gris clair, les zones apparues) et d'une ouverture (C - en gris clair, les zones disparues) par un élément structurant carré.

Il existe une grande variété d'opérateurs morphologiques plus avancés utilisés en analyse d'image. Parmi les plus connus et les plus utilisés, on peut citer : le *top-hat*, les *maxima/minima locaux*, la *squelettisation*, la *ligne de partage des eaux* et les *géodésiques*.

Pour une description détaillée de ces transformations et leurs applications, on peut se référer à [54].

IV.2.5.2 Développement d'un outil d'analyse nanostructurale à partir d'images METHR

➤ Le Logiciel Morph'M

Dans le cadre de nos travaux, nous avons développé un outil d'analyse d'image à partir de la plateforme Morph'M[®]. Ce programme est le fruit du travail de plusieurs chercheurs du Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau (MinesParisTech). La composante principale de Morph-M est une bibliothèque de fonctions de traitement d'images codée en C++. Cette bibliothèque contient la plupart des opérateurs qu'offre la morphologie mathématique, depuis les opérations de base, telles que les dilatations et les érosions, jusqu'aux opérateurs les plus puissants, tels que la ligne de partage des eaux.

➤ Segmentation de l'image

La segmentation de l'image a pour but d'identifier individuellement les franges sombres représentatives des feuillets de graphène des carbones. Elle est réalisée en plusieurs étapes : (i) filtrage de l'image, (ii) détection des zones plates, (iii) binarisation, (iv) squelettisation, (v) labellisation des franges (vi).

i. Filtrage du bruit de fond

Les images brutes comportent une certaine quantité de bruit de fond, relativement homogène sur l'ensemble de l'image et qui se matérialise par des sauts d'intensité. Un filtrage de l'image a ainsi été en premier lieu appliqué, en utilisant la transformée de Fourier rapide afin de supprimer les fréquences parasites ou inutiles.

ii. Détection des zones plates

Afin de ne conserver que les régions de l'image à même de faire l'objet d'une modélisation morphologique, il est important d'exclure les *zones plates*, c'est-à-dire les parties de l'image qui ne correspondent pas au matériau. Les zones plates étant dépourvues de grandes variations de niveaux de gris, cette caractéristique a été utilisée pour les détecter. Cette procédure, suivie d'un seuillage, génère une image binarisée qui contient une grande quantité de bruit. Celui-ci est alors éliminé en appliquant une fermeture à l'aide d'un élément structurant octogonal de 10 pixels de largeur (~0.3 nm). Les zones plates sont alors utilisées comme masques sur les images originales (Figure IV.67).

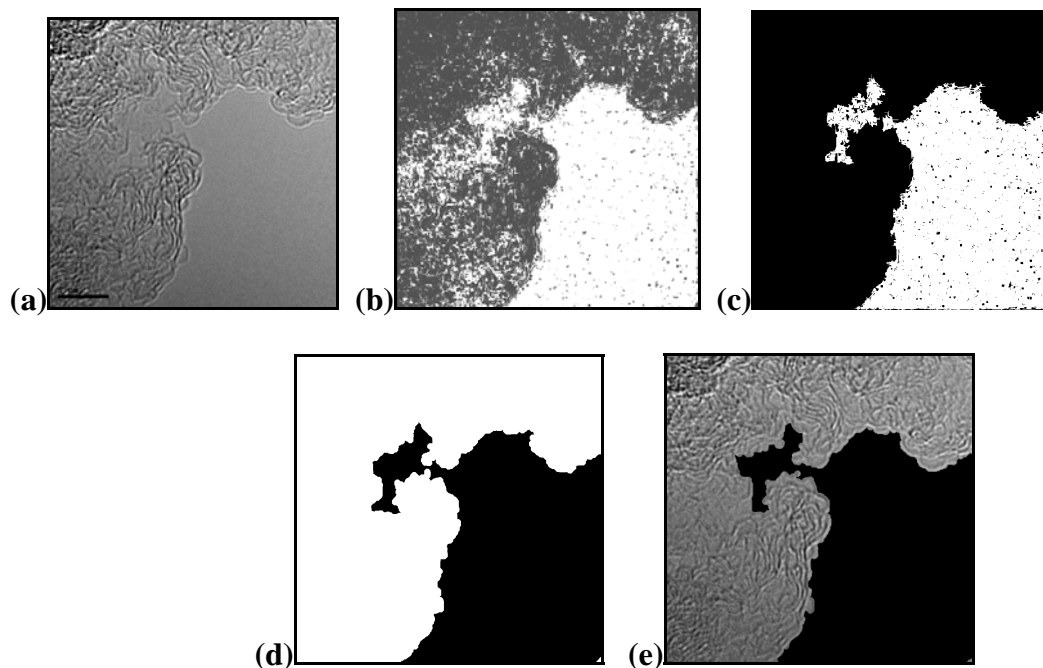


Figure IV.67 : Détection des zones ‘plates’ : (a) image METHR originale, (b) mise en évidence des variations de niveaux de gris, (c) seuillage, (d) masque obtenu par fermeture, et (e) masque appliqué sur l’image originale

iii. Binarisation

Avant d’identifier chaque frange individuellement, l’image en niveaux de gris doit être binarisée. La procédure qui a été développée comporte plusieurs étapes dont le « *Top-Hat* » est la transformation centrale. La transformation *Top-Hat*, appelée aussi « *chapeau haut de forme* », est destinée à éliminer les variations lentes de niveaux de gris et à amplifier le contraste.

Une fois les zones contrastées mises en évidence, on procède à un seuillage très bas des niveaux de gris qui permet de binariser l’image tout en conservant l’information relative aux franges. La seuillage fait apparaître de nombreux petits éléments qui pourraient être des fractions de frange mais qui demeurent inutilisables pour la caractérisation. Pour cette raison, ces objets ont été sélectivement effacés de l’image (aires inférieures ou égales à 50 pixels). Le filtre utilisé dans cette dernière étape implique une ouverture basée sur un processus similaire à une *inondation*.

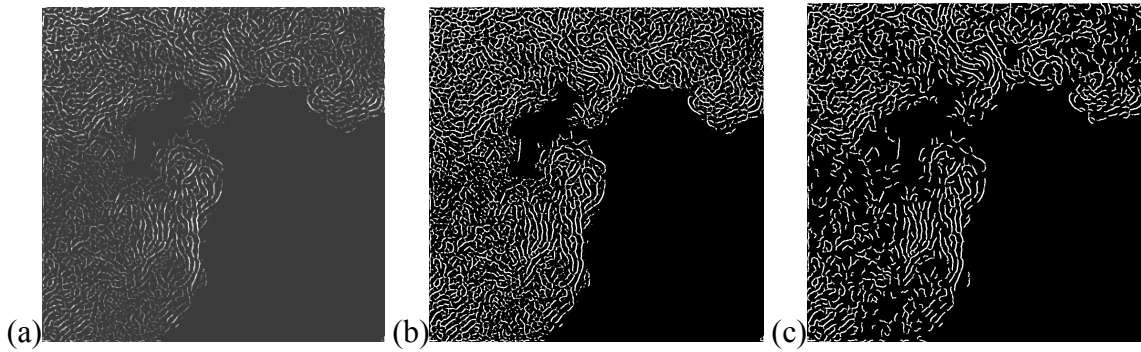


Figure IV.68 : Etapes de binarisation: (a) à gauche, la fonction TopHat, (b) au centre, le seuillage, et (c) l'ouverture suivie d'une exclusion des petites aires.

iv. Squelettisation

Afin de rendre plus commode l'étude géométrique des franges, celles-ci ont été amincies pour former un squelette d'un pixel d'épaisseur (Figure IV.69).

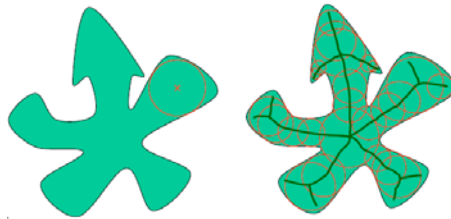


Figure IV.69 : Squelettisation morphologique d'un objet quelconque : le squelette correspond à la réunion des centres des boules euclidiennes maximales.

La procédure d'amincissement ayant tendance à générer des fourches au niveau des extrémités des objets, un algorithme particulier a été choisi, initialement développé par Zhang [55]. Les avantages principaux de cet algorithme sont la rapidité et production de squelettes simples, sans ramifications excessives.

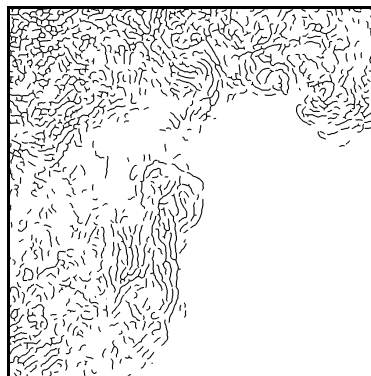


Figure IV.70 : Image obtenue après squelettisation à partir de l'algorithme de Zhang

v. Labellisation des franges

L'amincissement de Zhang produit des branches qui possèdent au moins deux extrémités, sauf pour les arrangements fermés (circulaires) et les intersections. A partir de ce constat, il a été

développé un algorithme qui labellise chaque fraction de branche en fonction de son degré de connectivité :

- valeur = 1 pour un pixel situé en extrémité de frange,
- valeur = 2 pour un pixel au sein d'une branche,
- valeur > 2 pour un pixel situé en un point d'intersection de branches,
- valeur = 11 pour les zones à 4 pixels situés en un point de jonction de branches.

Dans un deuxième temps, les pixels labellisés ont été reconnectés afin d'identifier chaque frange individuellement. Dans le cas où plusieurs possibilités de reconnections existent, la meilleure orientation en terme de linéarité est privilégiée. L'algorithme permet de vérifier que les différentes reconnections n'engendrent pas de branches ayant plus de deux extrémités, par effet domino.

La segmentation des images montre un aspect des franges acceptable si celles-ci peuvent être assimilées à des feuilletts poly-aromatiques vus sur la tranche, et se superposant les uns sur les autres quand la zone d'observation apparaît plus épaisse (Figure IV.71). L'ensemble de la procédure est un compromis entre la détection d'un nombre maximum de franges, la conservation de leurs continuités et l'élimination des artéfacts résultant des différentes étapes (binarisation, squelettisation et labellisation).

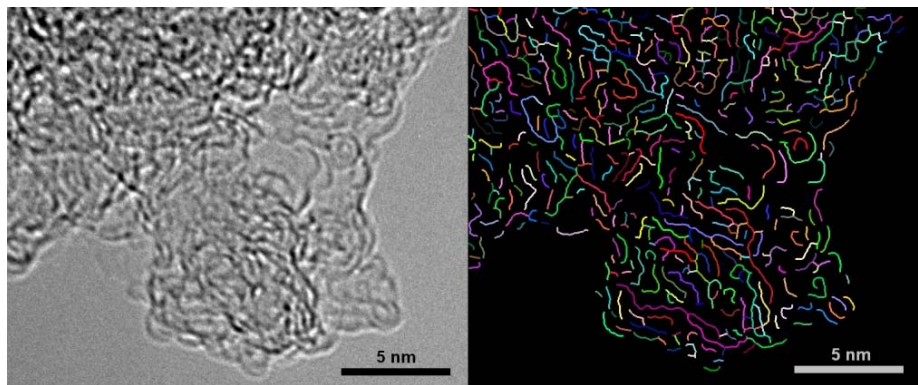


Figure IV.71 : Labellisation des franges binarisées et squelettisées d'un charbon activé chimiquement.

➤ *Analyse des propriétés géométriques des franges*

L'un des paramètres dimensionnels qu'il est aisé d'extraire suite à la procédure de segmentation est la mesure de la *longueur des franges*. Chaque frange étant constituée d'un nombre relativement élevé de pixels interconnectés (toujours supérieur à 15), les variations de leur longueur peuvent être mesurées avec une bonne précision.

Une autre caractéristique mesurée est la *tortuosité*. Elle est définie comme le rapport de la longueur totale de frange à la distance mesurée entre ses deux extrémités. La tortuosité rend compte de l'aspect fractal des franges : plus sa valeur s'approche de l'unité, plus les feuilletts apparaissent plats et exempts de défauts (vacances, présence de cycles pentagonaux et heptagonaux).

La mesure de cette grandeur a été complétée par celle de la *distribution des rayons de courbure*. Pour chaque pixel de chaque frange, le rayon de courbure est déterminé par rapport

aux 9 pixels voisins appartenant à la même branche. Après traitement de l'image, on obtient une carte des rayons de courbure (Figure IV.72). Le rayon maximal calculé est de 100 pixels, ce qui équivaut à 33 nm, au-delà la courbe est considérée comme plate.

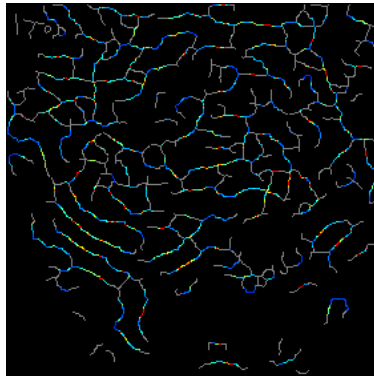


Figure IV.72 : Carte des rayons de courbure locaux : en bleu, les rayons de courbure les plus petits, en rouge, les rayons de courbure les plus grands.

La mesure de la distribution des rayons de courbure permet d'identifier des domaines cohérents associés à des empilements de feuillets de graphène.

➤ *Caractérisation des Unités Structurales de Base (USB)*

L'étude de l'organisation spatiale des franges permet de détecter les zones d'empilements des feuillets correspondant aux unités structurales de base (USB). L'espacement entre les feuillets étant supposé être une grandeur caractéristique constante ($d_0 = 3,3\text{Å} = 12 \text{ pixels}$), les empilements ont été identifiés à l'aide d'une fonction qui évalue pixel par pixel, le parallélisme entre les franges, en prenant en compte la distance d qui les sépare.

Afin d'accélérer la procédure, les zones d'influence respectives de chacune des franges ont préalablement été définies à l'aide de l'opérateur morphologique de « *ligne de partage des eaux* » (Figure IV.73).

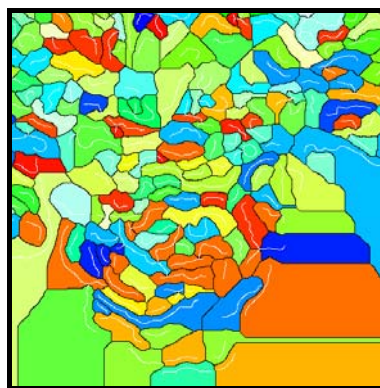


Figure IV.73 : Zones d'influence (colorées) définies pour chaque frange individuelle (blanc).

La fonction de parallélisme fait ainsi intervenir trois variables d'angles (α, β, γ) exprimés en degrés, et la variable de distance d , exprimée en Angstrom :

$$f(//) = 0,0012(90 - \alpha)^2 + 0,0012(90 - \beta)^2 + 0,0024\gamma + 0,008(d_0 - d)^2$$

L'angle directionnel local γ est obtenu sur chaque branche, à l'aide d'une régression linéaire appliquée aux pixels voisins (5 de chaque côté). Les angles α et β correspondent aux angles de projection de chaque pixel d'une branche sur les pixels de la branche voisine (Figure IV.74).

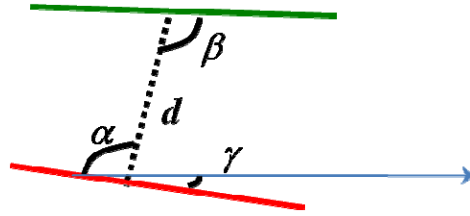


Figure IV.74 : Variables d'angle permettant l'évaluation du parallélisme entre deux franges voisines.

Le parallélisme parfait est obtenu pour les valeurs suivantes des variables d'angles et de distance : $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=0^\circ$ et $d=3.3\text{\AA}$.

Différentes projections sont testées localement afin de déterminer celle donnant la valeur la plus faible de $f(//)$. Sont retenus ensuite les pixels dont la valeur minimale de la fonction de parallélisme est inférieure à 1, ce qui permet de mettre en évidence les portions de franges parallèles entre elles deux à deux, ou formant des empilements à plus de deux feuillets (Figure IV.75).

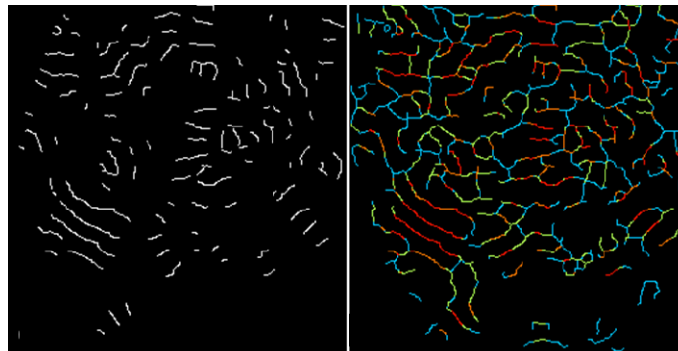


Figure IV.75 : Identification des empilements de feuillets de graphène (à gauche) – Discrimination des franges (à droite) : isolées (en bleu), parallèles deux à deux (en vert), à l'intérieur et en bordure des empilements de plus de deux feuillets (en rouge et orange respectivement).

Les USB sont ensuite définies comme les aires où une organisation cohérente des empilements peut être observée. Une fois reconnus les empilements à plus de deux feuillets, les USB sont identifiées en rassemblant les zones d'empilements connexes possédant un angle commun d'inclinaison des « cordes », qui sont formées par les projections quasi-orthogonales inter-franges (Figure IV.76). Cette approche permet de détecter des USB qui sont superposées mais qui n'ont pas la même orientation (Figure IV.77).

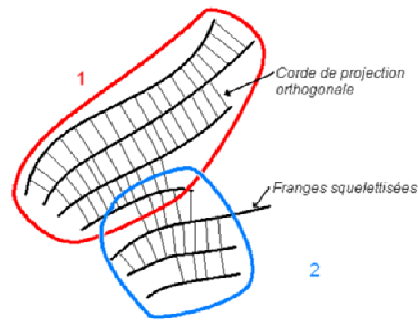


Figure IV.76 : Détection des empilements possédant une orientation commune formant une USB.

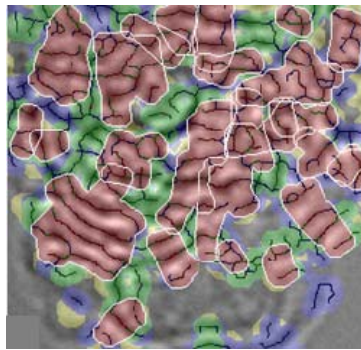


Figure IV.77 : Détection des USB (en rouge)

Le *nombre de feuillets* constituant les empilements ou les USB est déterminé en comptabilisant les points d'extrémité des franges parallèles. Par ailleurs, certaines propriétés géométriques des USB sont mesurées telles que *leur aire de section droite et leur périmètre*. Le rapport C_{USB} donne une idée de leur morphologie :

$$C_{USB} = \frac{P}{2\sqrt{\pi \cdot A}}$$

Plus ce rapport est élevé, plus la forme de l'USB est irrégulière, mais si sa valeur est proche de 1 alors on peut considérer que l'USB a une forme comme quasi-circulaire.

➤ *Espacement inter-feuillets et porosité*

Dans le but d'évaluer les dimensions des nanopores et de les comparer avec les distributions de taille déduites par les méthodes de mesure d'isothermes usuelles, les espacements inter-feuillets et inter-USB ont été mesurés. Pour ce faire, l'opérateur morphologique utilisé est une série de fermetures appliquées à l'aide d'un élément structurant de plus en plus grand. Cette procédure met en évidence les zones non organisées, dont la distribution de largeur a été comparée à celle de la taille des nanopores (Figure IV.78).

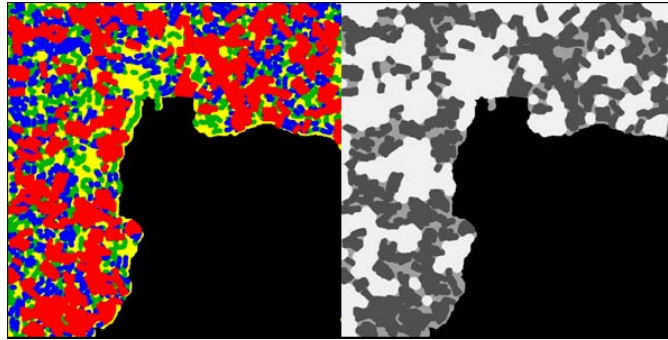


Figure IV.78 : (à gauche) Cartographie des empilements et USB – (à droite) mise en évidence des espacements inter-feuillets (en gris clair) et inter-USB (en blanc)

IV.2.5.3 Résultats : analyse nanostructurale de différents types de carbones poreux

Cette partie présente quelques résultats essentiels de l'analyse nanostructurale appliquée à divers types de matériaux carbonés : char, charbons activés par voie physique et chimique, fibres de carbone, tamis moléculaire carboné... Cependant, seuls un petit nombre de ces matériaux ont jusqu'à présent été examinés à partir de la méthodologie de traitement d'images proposée. L'ensemble des données recueillies a permis de mettre en lumière des différences structurales notables mais la quantité de données disponibles aujourd'hui ne suffit pas à tirer de conclusions définitives quant à l'effet de la nature des précurseurs, des traitements chimiques ou thermiques subis. Elle ne permet pas non plus d'établir de corrélation simples avec les informations texturales connues (surface BET, volumes poreux et taille de pores).

Dans cette perspective, une démarche rationnelle d'analyse paramétrique doit être conduite. Cette démarche s'appuie que la caractérisation de matériaux synthétisés en laboratoire, dans des conditions parfaitement connues, ou pré-déterminées. Des collaborations en ce sens ont d'ores et déjà été initiées.

➤ *Traitement statistique des données*

Pour chaque matériau étudié, l'analyse fait l'objet d'une évaluation statistique propriétés mesurées : cinq images METHR sont au minimum traitées, chacune montrant jusqu'à 1000 franges distinctes. Les valeurs de la *moyenne*, de la *médiane* et de la *variance* de chaque grandeur sont calculées, ainsi que leurs *courbes de distributions normales et pondérées*. Ces courbes peuvent être modélisées respectivement par une fonction de type exponentiel à un paramètre λ , ou de type gamma, à deux paramètres k et θ :

Distribution	Densité de probabilité	Moyenne	Médiane	Variance
<i>Exponentielle</i>	$f(x, \lambda) = \lambda e^{-\lambda x}$	$\frac{1}{\lambda}$	$\frac{\ln(2)}{\lambda}$	$\frac{1}{\lambda^2}$
<i>Gamma</i>	$f(x, k, \theta) = \frac{x^{k-1} e^{-x/\theta}}{\Gamma(k)\theta^k}$	-	-	$k\theta^2$

**avec $\Gamma(k)$ la fonction gamma*

Tableau IV.8 : Fonctions utilisées pour décrire les courbes de distribution des données structurales mesurées.

➤ *Etude géométrique des franges*

L'analyse des franges observées sur les images METHR de différents types de carbones a mis en évidence des disparités concernant leurs propriétés géométriques (longueur, tortuosité, rayon de courbure). A titre d'illustration, sont représentées sur la figure IV.79 les longueurs moyennes des feuillets et la variance mesurées pour différents types de carbones. Pour l'ensemble des matériaux étudiés, les longueurs moyennes de feuillets sont comprises entre 1,4 et 2 nm, et représentent moins de 10 fois la taille d'un cycle aromatique. Bien que les matériaux choisis montrent des caractéristiques de porosité diverses, exprimées en termes de surface BET, volumes et taille de pores, il n'a pas été mis en évidence de relation entre celles-ci et les distributions des longueurs individuelles des franges.

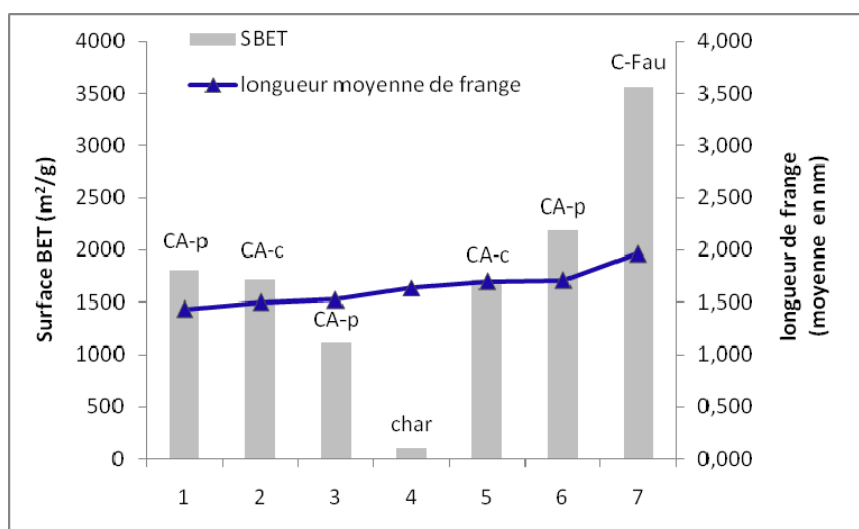


Figure IV.79 : Valeurs moyennes de la longueur des feuillets mesurées pour différents types de carbones.

Les valeurs moyennes de la tortuosité des feuillets varient sur une plage relativement étroite, comprise entre 1,25 et 1,3, l'écart type, de l'ordre de 0,2, étant comparable pour tous les carbones testés.

Les courbes de distribution de la tortuosité indiquent cependant que les carbones activés physiquement (CA-p) possèdent une fraction plus importante de feuillets plats (tortuosité proche de 1) comparées à des matériaux carbonisés ou chimiquement activés (CA-c). Cette tendance peut être associée à la présence en concentration plus élevée de groupements hétérogènes de surface (Figure IV.80).

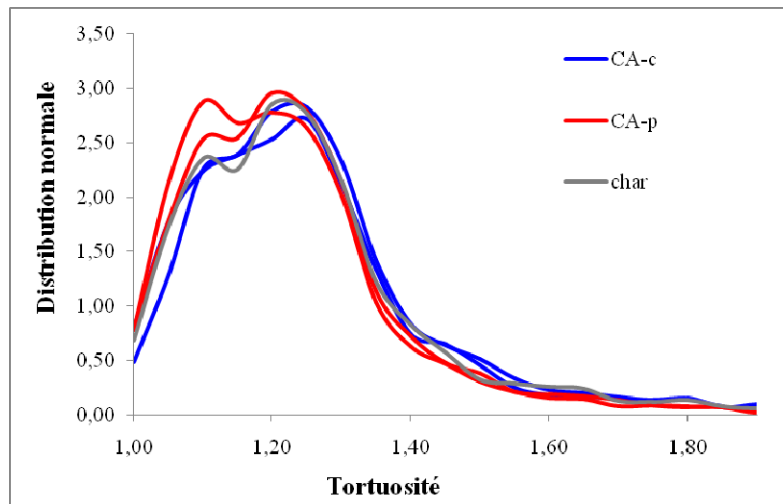


Figure IV.80 : Courbes de distribution normales de la tortuosité pour différents types de carbones.

Elle est par ailleurs confortée par la mesure des rayons de courbure qui révèle des valeurs moyennes sensiblement plus faibles pour les CA-c et chars que pour les CA-p. (Tableau IV.9).

	CA-c Noyaux d'olives	CA-c Bois	Char Coque noix de coco	CA-p Coque noix de coco	CA-p Houille
Moyenne (nm)	0.706	0,741	0.744	0.781	0.804
Ecart-type (nm)	0.687	0,599	0.670	0.657	0.651

Tableau IV.9 : Valeurs statistiques déduites de la mesure des rayons de courbure des franges (nm)

➤ *Empilements et Unités Structurales de Base*

Pour l'ensemble des matériaux étudiés, les empilements sont en grande majorité composés de moins de 5 feuillets. Les empilements à moins de 5 feuillets représentent en effet plus de 90% du nombre total d'empilements détectés. Moins de 1% d'entre eux sont constitués d'empilements à plus de 8 feuillets.

Des différences notables sont révélées pour les carbones activés par voie physique (CA-p), provenant de bases différentes. Ainsi, un CA-p à base de coque de noix de coco (NC100 – PICA) montre un plus grand nombre d'empilements de petite taille (moins de 3 feuillets) qu'un CA-p à base de houille (BPL – Chemviron) (Figure IV.81). Par ailleurs on remarque, que des matériaux carbonisé et activé provenant de la même base (coque de noix de coco) présentent une répartition en nombre de feuillets par empilement très similaire.

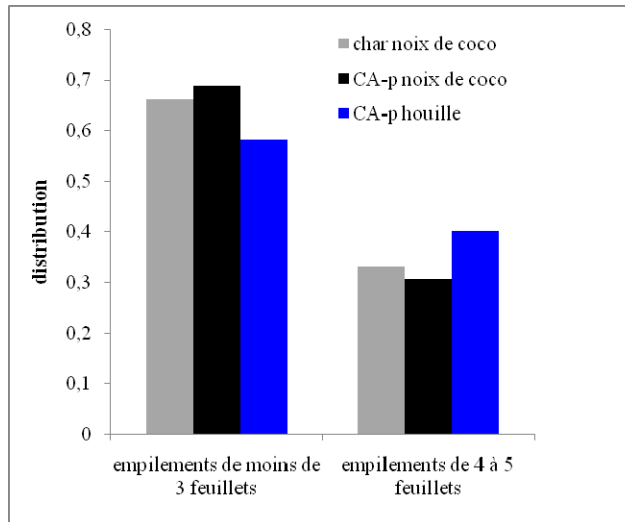
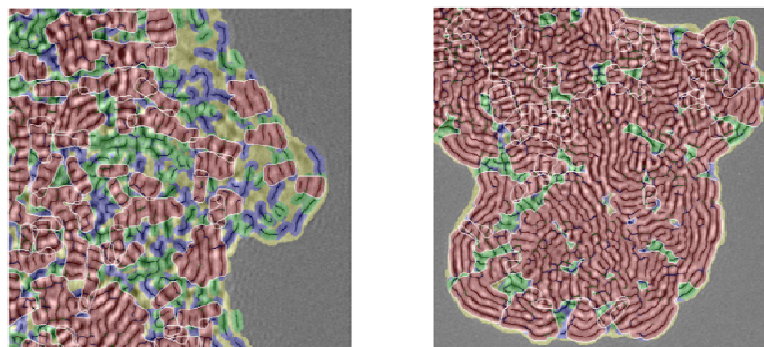


Figure IV.81: Répartitions des empilements en fonction du nombre de feuillets « parallèles » pour différents carbones.

La longueur moyenne des feuillets empilés varie peu d'un carbone activé à un autre, et ce quel que soit le mode d'activation. En conséquence, avec la distribution du nombre de feuillets par empilement, la mesure des dimensions des zones occupées par des empilements cohérents, que l'on a assimilés aux USB, traduit un certain degré d'organisation structural du matériau.

Par exemple, si l'observation visuelle des images METHR indique qualitativement une structure plus organisée d'un CA-c à base de bois comparée à un CA-p à base de coque de noix de coco, celle-ci est prouvée quantitativement par la mesure d'un nombre en moyenne plus grand de feuillets par empilement, associé à une valeur moyenne de l'aire et de la fraction de surface recouverte par les USB plus élevée (Figure IV.82).



Type de charbon activé :	CA-p (NC100 – PICA) coque de noix de coco	CA-c (BGX – ARKEMA) bois
Nombre moyen de feuillets par empilement	4,06	4,13
Aire moyenne des USB (nm ²)	4,0	99,4
Fraction de surface recouverte par les USB	0,40	0,87

Figure IV.82 : Différents degrés d'organisation structurale révélés par les dimensions relatives aux empilements et USB

➤ Zones « amorphes » et pores

Les espacements inter-feuillets et inter-USB sont supposés contenir le vide correspondant aux pores, ainsi que de la matière carbonée amorphe. Comme le montre la figure IV.83, la distance moyenne inter-USB est linéairement corrélée à la fraction de surface recouverte par les unités structurales organisées. Plus cette fraction augmente, plus grande est l'aire moyenne des USB, et plus large est la distance qui les sépare.

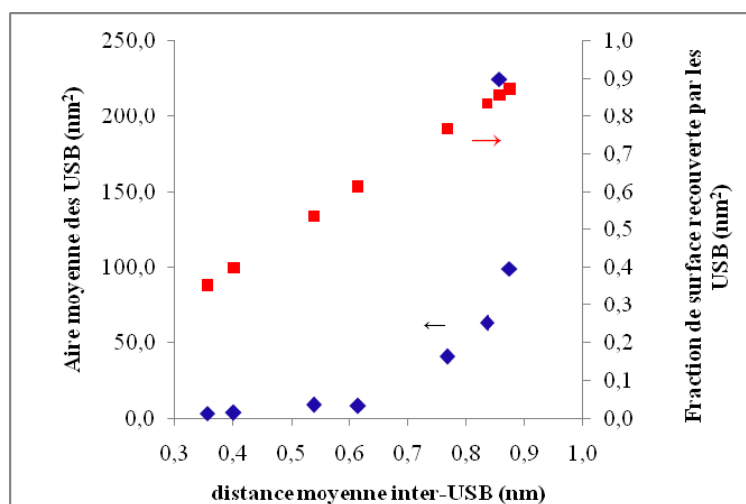


Figure IV.83 : Variations des aires moyennes et de la fraction de surface recouverte par les USB fonction des distances moyennes inter-USB.

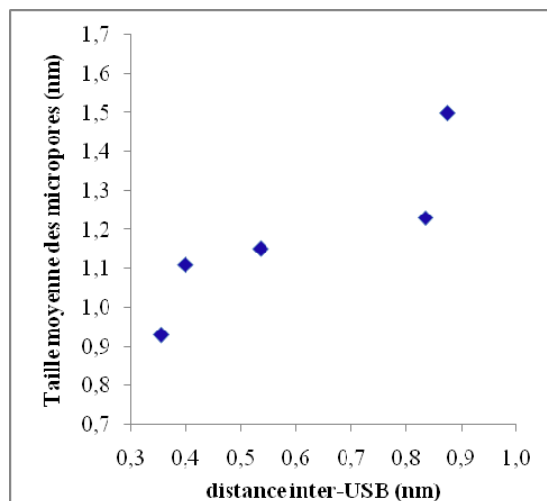


Figure IV.84 : Variations de la taille moyenne des micropores mesurées à partir des isothermes d'adsorption d'azote en fonction de la distance moyenne inter-USB.

En première approche, la distribution en taille de ces espacements a été comparée à celle des micropores obtenue par le modèle NLDFT appliqué aux isothermes d'adsorption d'azote. On montre que les carbones activés possédant en moyenne des ouvertures de pores les plus larges montrent des écartements inter-USB également plus grands. Les distances inter-USB se révèlent cependant entre 1,5 et 3 fois plus petites que les dimensions moyennes de pores calculées à partir des distributions déduites du modèle NLDFT (Figure IV.84). Il est probable que les informations apportées par les deux méthodes de caractérisation ne concernent pas les

mêmes échelles, la gamme d'ouvertures des pores caractérisée par le modèle NLDFT étant limitée par l'accessibilité de la molécule d'azote.

IV.2.6. Conclusions

Les travaux présentés ont montré l'intérêt d'utiliser des approches de modélisation probabiliste pour corrélérer des grandeurs représentatives des interactions moléculaires entre un gaz et une surface solide poreuse à structure désordonnée, telle que celle des carbones activés.

Les modèles de type « *comportementaux* » permettent de mettre en lumière et de discriminer les propriétés et variables du système influentes sur la grandeur étudiée, et impliquent de ce fait un meilleur contrôle de la réactivité des matériaux. De plus, ils présentent l'avantage de souligner le caractère atypique du comportement de certains systèmes, ce qui, au travers des questions posées, amène un enrichissement de nos réflexions et un approfondissement de nos connaissances. Ces modèles ont en ce sens un apport cognitif.

Par ailleurs, pourvu qu'ils démontrent une bonne capacité prédictive, il peut être envisagé de les implémenter dans des modèles de procédé. Ils épargnent ainsi la nécessité de mettre en œuvre des méthodes expérimentales destinées à mesurer les valeurs spécifiques des paramètres d'interaction, ou des corrélations empiriques peu précises et de validité restreinte.

Néanmoins, les travaux effectués ont aussi révélé la difficulté à établir de tels modèles. Ces difficultés sont liées d'une part au nombre très important de données expérimentales qu'il faut générer pour élaborer suivant une méthodologie rigoureuse, un modèle statistique fiable et représentatif d'un large panel de systèmes. D'autre part, les variables décrivant les propriétés des matériaux ne sont pas toujours accessibles expérimentalement, soit en raison du manque de compétences ou d'équipement relatives aux techniques de mesure à employer, soit qu'on ne sache simplement pas les caractériser, ou même simplement les identifier.

Ayant pris conscience à la fois des possibilités offertes grâce au couplage des approches de modélisation probabiliste et déterministe à une échelle macroscopique, et des obstacles dressés en raison de notre inaptitude à caractériser de manière exhaustive les propriétés des solides nanoporeux, j'ai souhaité définir trois orientations de recherche. Ces orientations de recherche sont complémentaires et visent à intégrer dans les études de modélisation et d'intensification des procédés gaz-solide, le caractère stochastique des systèmes résultant de la complexité des mécanismes moléculaires aux interfaces.

IV.3 Perspectives : intensification des procédés de traitement de gaz par des solides poreux : modèles avancés intégrant les changements d'échelle et le comportement stochastique des systèmes

IV.3.1 Orientations générales de la recherche

Utilisés pour le traitement de gaz ou de liquides, les matériaux nanostructurés, qu'ils soient carbonés ou non, couvrent des applications industrielles variées : production de gaz de grande pureté, traitement d'air, captage de gaz à effet de serre, épuration d'eau, fractionnement de mélanges (hydrocarbures), décoloration de liquides, purification de fluides alimentaires ou pharmaceutiques.... La mise en œuvre de ces matériaux est par ailleurs souvent associée aux développements technologiques dans les domaines de l'environnement et de l'énergie.

Les nouveaux développements dans ces secteurs stratégiques dépendent non seulement de la capacité à produire des matériaux nanostructurés innovants ou améliorés, mais aussi de « **la connaissance précise de leurs caractéristiques physico-chimiques, et de la maîtrise de leurs propriétés d'usage et des conditions de leur mise en œuvre à l'échelle des procédés.** »

Mes travaux de recherche s'organisent ainsi autour de cet objectif central, et suivent une démarche intégrant une analyse multi-échelle des propriétés des surfaces solides poreuses susceptibles d'interagir en milieu gazeux.

Trois axes peuvent ainsi être définis, alliant à la fois des objectifs de recherche applicatifs et fondamentaux :

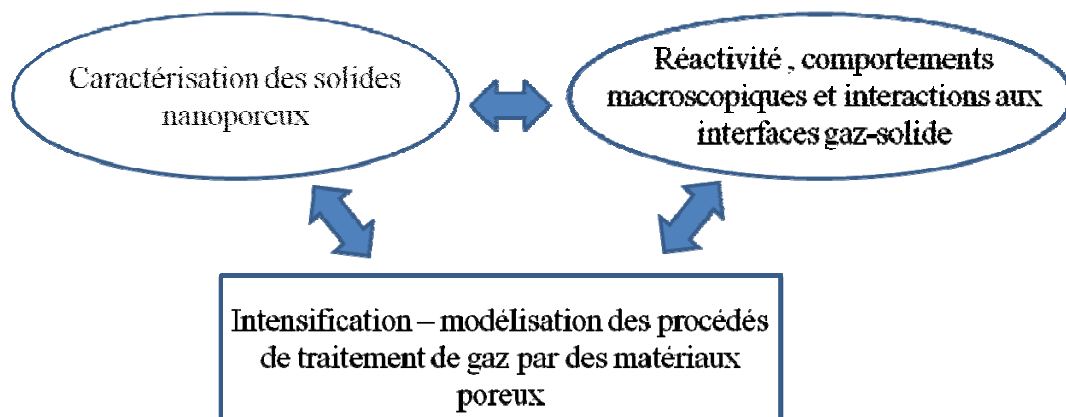


Figure IV. 85 : Organisation générale de la recherche

Ces axes de recherche sont reliés entre eux grâce aux outils de modélisation probabiliste qui permettent d'établir les *passerelles aux différentes échelles*. Ainsi, on cherche à exprimer à partir de variables structurales moyennées à l'échelle nanoscopique, les propriétés fonctionnelles influentes sur les comportements macroscopiques des systèmes, et qui conditionnent la mise en œuvre et les performances dans les procédés.

Par ailleurs, le développement de lois comportementales prédictives implémentées à des modèles macroscopiques simulant le fonctionnement des procédés autorisent la mise en place de *boucles rétroactives*. Ces lois permettent en effet de rechercher les propriétés idéales des

solides qui optimisent ou améliorent les performances de traitement. Cette démarche permet donc d'intégrer suivant une vision systémique, l'ensemble des connaissances acquises aux différentes échelles et ouvre une voie rationnelle à la synthèse de nouveaux matériaux, ou de matériaux à propriétés d'usage.

L'amélioration des procédés passent par une définition correcte du dimensionnement et des équipements internes des contacteurs gaz-solide, ainsi que par l'optimisation des paramètres opératoires. Outre l'efficacité du traitement de la matière, les impacts environnementaux et énergétiques du procédé doivent également être considérés et minimisés. Les approches de modélisation phénoménologique des réacteurs doivent donc non seulement s'intéresser aux performances de traitement mais aussi permettre un meilleur contrôle des quantités d'énergie requises et des rejets en polluants ou gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

Les matières premières, les cycles de production à partir desquels sont élaborés les matériaux poreux, ainsi que leur devenir, sont également inclus dans nos préoccupations. Pour cette raison, les solides poreux issus de la valorisation de déchets industriels ou d'une biomasse abondante et renouvelable, doivent être considérés comme des matériaux de prédilection pour le développement de *procédés durables*.

Les résidus ligno-cellulosiques issus de l'agriculture et de la sylviculture (paille, noyaux et écorces de fruits, bois...) et leurs dérivés, telle la lignine, offrent par exemple des ressources intéressantes pour la synthèse de matériaux carbonés nanoporeux. Il est aussi possible d'envisager de combiner à leur valorisation matière, une valorisation énergétique par un procédé de pyrolyse. Ce mode combiné de valorisation peut permettre alors la production locale d'adsorbants à faible coût.

Soulignons enfin que des études récentes ont montré que des charbons actifs [56-57], ainsi que les particules de chars formées lors la gazéification du bois [58-59] possèdent des propriétés d'activation thermocatalytique vis-à-vis de réactions de craquage qui mériteraient d'être mieux comprises et analysées. Dans le cas de la production d'hydrogène par exemple, les particules de chars produites lors de la réaction de gazéification de biomasse ligno-cellulosique catalysent les réactions de craquage des goudrons, ainsi que la décomposition thermique du méthane.

Si dans un avenir proche, l'étude des carbones à structure désordonnée issus de ressources fossiles ou de biomasse continuera à faire l'objet de mes recherches, mes travaux actuels tendent à élargir le spectre des matériaux étudiés à des *adsorbants à porosité contrôlée*. Ces matériaux présentent une organisation nanostructurale plus homogène et bien hiérarchisée aux différentes échelles, ainsi qu'une morphologie plus régulière des réseaux de pores.

Les fibres de carbone activé, les tamis moléculaires carbonés et les zéolites appartiennent notamment à cette classe d'adsorbants.

De manière plus prospective, les membranes à base de tapis de nanotubes de carbone alignés (Figure IV.86) et les répliques de zéolite carbonées inversées (Figure IV.87) sont des matériaux nanoporeux innovants et prometteurs, bien que leur synthèse soit encore confinée au stade du laboratoire. Il serait intéressant de les évaluer à l'échelle du procédé, et dans cette perspective, des collaborations de recherche avec le laboratoire Francis Perrin (CEA – CNRS URA 2453) et l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (CNRS-UPR 7228) pourraient être nouées.

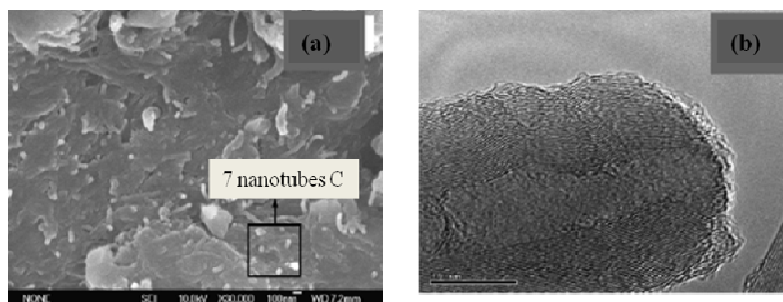


Figure IV.86 : (à gauche) image MEB de la surface d'une membrane composite à base de polymère et de nanotubes de carbones alignés supportés sur alumine – (à droite) image METHR de l'extrémité ouverte d'un nanotube de carbone à parois multiples de la même membrane (d'après [60]).

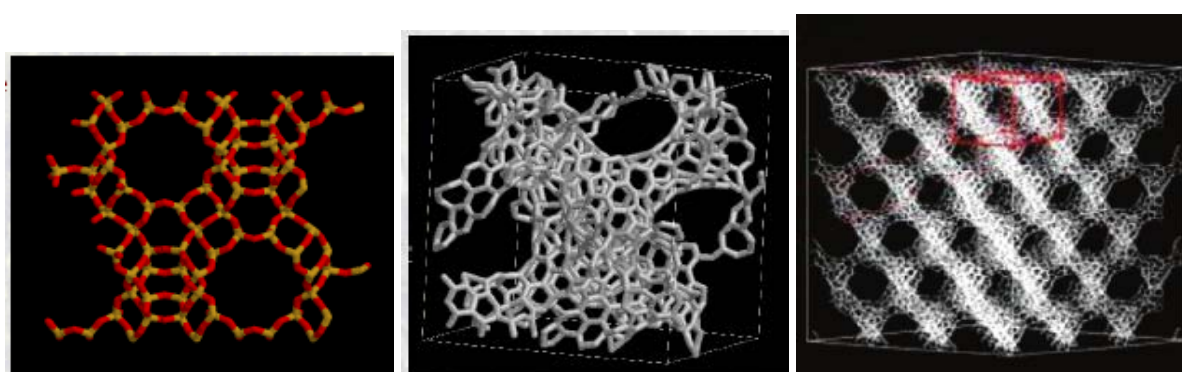


Figure IV.87 : (à gauche) structure modélisée de la zéolite NaY utilisée comme empreinte de la réplique carbonée – (au centre et à droite) structure modélisée de la réplique carbonée inversée de la zéolite NaY (images fournies par R. Gadiou, 2010).

Les perspectives qui viennent d'être énoncées s'inscrivent sur une échelle de temps à moyen terme. Cependant, des actions et programmes de recherche en cohérence avec elles sont aujourd'hui en cours. On expose ainsi dans les parties suivantes, par axe, les jalons qui ont d'ores et déjà été posés, ainsi que les programmes de recherche que j'envisage de développer à court terme.

IV.3.2 Axe 1 : Intensification et modélisation avancée des procédés de traitement de gaz par des solides poreux

J'entends par *modélisation avancée*, une description théorique universelle du comportement macroscopique des systèmes, qui permettrait de rendre compte à la fois des similitudes et des particularités de chaque procédé.

Dans le but de concevoir de tels modèles, je propose de coupler aux approches déterministes classiques du Génie des Procédés, des modèles probabilistes aptes à décrire les composantes stochastiques. Celles-ci sont notamment associées aux interactions gaz-solide régies à l'échelle moléculaire, et aux fluctuations aléatoires temporelles des paramètres d'entrée.

Les travaux initiés en ce sens ont concerné d'abord l'étape d'adsorption des procédés de traitement de composés organiques volatils (thèses de F. Delage, 2000 et de S. Giraudet, 2006). Mes recherches s'orientent actuellement vers le développement de modèles avancés décrivant les cycles d'adsorption-désorption, modulés en température ou en pression. Ces modèles peuvent s'appliquer au traitement de mélanges gazeux complexes, comme par exemple des vapeurs d'hydrocarbures ou du gaz naturel « vert », issu du traitement thermochimique de biomasse lignocellulosique.

Le projet de recherche CAP « Cyclic Adsorption Processes » démarré en 2009, illustre bien cette orientation. Soutenu par l'ADEME, il est conduit en collaboration avec la société PROSIM et le Groupement de Recherche de Lacq du groupe ARKEMA.

L'objectif de ce projet est de développer un modèle *universel* de simulation des procédés cycliques de traitement de COV. Ce modèle ne devrait pas comporter de paramètre ajustable. Il devrait aussi permettre à l'utilisateur de s'affranchir de la nécessité de fournir des données expérimentales reliées aux interactions gaz-solide (enthalpie d'adsorption et de désorption, lois d'équilibre non isothermes, coefficients de diffusion intra-granulaires).

A cette fin, il est envisagé de constituer des bibliothèques rassemblant pour une gamme aussi large que possible de COV et de carbones adsorbants, les propriétés nécessaires à la prédiction par les modèles probabilistes des grandeurs d'interactions. Une telle entreprise se trouve grandement facilitée par l'utilisation des modules de prédiction des propriétés des corps purs et en mélange disponibles sur la plateforme PROSIM.

L'étude de la régénération des lits de carbones activés n'a été que très peu abordée dans la littérature. Dans la pratique, cette étape est difficile à contrôler et engendrent des surcoûts d'équipement, de matière et d'énergie. Par ailleurs, seules les unités présentant de forts risques d'inflammation utilisent la régénération au vide. Il s'avère donc utile de tenter d'optimiser cette étape, pour chaque mode de régénération envisagé. La combinaison des deux modes pourrait également présenter des avantages.

Dans un contexte législatif de plus en plus contraignant, ces travaux répondent à une problématique à la fois industrielle et environnementale.

Le projet s'organise ainsi autour de différents axes de travail, qui s'inscrivent dans le cadre de la thèse de S. Ganesan Ramalingam et du post- doctorat de J. Saussac :

1. **Prédiction des équilibres d'adsorption non isothermes COV-charbons actifs.** L'objectif ici étant de corréliser statistiquement les paramètres des modèles d'équilibre non isothermes avec les propriétés des COV et les caractéristiques nanostructurales et texturales des adsorbants.
2. **Amélioration de la modélisation de l'étape d'adsorption et implémentation au logiciel de simulation dynamique PROSIM DAC.** L'objectif est ici de tenter de construire un modèle comportemental décrivant les variations du coefficient de diffusion effectif intra-granulaire en fonction de la nature des molécules organiques et des propriétés du matériau.
3. **Etude expérimentale des cycles adsorption – régénération thermique et/ou sous vide et modélisation de l'étape de désorption.** Les essais seront conduits sur deux unités expérimentales au groupement de recherche de Lacq d'ARKEMA, et à l'Ecole des Mines de Nantes. Ils devront permettre de tester la validité de l'outil de simulation et d'évaluer les coûts énergétiques associés aux différents modes de régénération envisagés. Les effets des paramètres opératoires dans cette étape seront alors quantifiés à partir de plans factoriels d'expériences.
4. **Développement du logiciel de simulation des cycles adsorption-régénération d'unités de traitement industrielles.** Il s'agit d'adapter l'outil de modélisation séquentielle des étapes à la simulation complète d'un cycle d'une unité multi-colonne. Le logiciel prototype développé sera doté d'interfaces graphiques destinées à rendre son utilisation conviviale et aisée.
5. **Essais industriels et validation de l'outil de simulation.** Le logiciel de simulation développé sera évalué pour des conditions opératoires industrielles, à partir de données collectées sur sites. Au moins deux unités de traitement appliquant la régénération thermique et sous vide seront retenues, parmi lesquelles l'unité de récupération de vapeurs d'hydrocarbures de la plateforme de transport située sur le site de raffinage du groupe TOTAL à Donges.

Le projet VEGAZ réalisé dans le cadre d'un financement de l'ANR et coordonné par Gaz de France m'a permis d'aborder la problématique du fractionnement de mélanges de gaz par des procédés d'adsorption modulés en pression. L'objectif global de ce projet est la conception et l'optimisation de la filière de production de gaz naturel vert produit par conversion thermochimique de biomasse. L'un des principaux verrous au développement de cette filière est l'enrichissement et la purification ultime du biométhane, dont la composition doit répondre aux spécifications des réseaux de transport et de distribution du gaz naturel. Dans le cadre de notre étude, il s'agit ainsi de définir la succession des opérations de séparation permettant d'atteindre ces spécifications [AC.2, AC.4, AC.27, AC.28].

En premier lieu, un état de l'art a été réalisé, qui a permis de déterminer le degré de maturité des procédés envisageables pour éliminer le dioxyde de carbone, présent à près de 50% molaire dans le mélange initial, et les autres composés secondaires de réaction, notamment l'eau, l'hydrogène, l'azote et le monoxyde de carbone. Le rapport conclut que si l'absorption peut être considérée comme un procédé concurrent de l'adsorption pour le captage du CO₂, il est nécessaire de réaliser une évaluation économique rationnelle de chacun des procédés, de réfléchir à leur intégration dans la filière et aux couplages possibles avec la séparation des autres composés du mélange (H₂O, H₂, N₂, CO).

En effet, l'élimination de l'hydrogène, de l'azote et du monoxyde de carbone (H₂, N₂ et CO) constitue une difficulté car la fiabilité des technologies existantes (adsorption, procédé membranaire et cryogénique) n'a pas été éprouvée pour le traitement de tels mélanges.

Pour cette raison, il a été proposé d'évaluer expérimentalement un procédé d'adsorption modulé en pression bi-étagé, destiné successivement à capter le CO₂ et à abaisser les teneurs des autres composés (H₂, N₂ et CO). Ce procédé pourrait permettre la récupération d'un gaz enrichi en hydrogène, que l'on pourra envisager de recycler ou valoriser au niveau de la filière.

L'objectif de l'étude a été dans un premier temps, la recherche des conditions opératoires sur chaque étage de séparation qui permettent de maximiser les performances exprimées notamment en termes de taux de pureté, taux de récupération et capacités de production en méthane. Elle a été initialement abordée sous un angle expérimental. Des essais ont donc été conduits sur une unité pilote conçue et mise au point au cours des travaux de thèse de M. Pellerano (2010). Cette unité, équipée d'une colonne pouvant contenir jusqu'à un mètre de hauteur de lit, opère dans une gamme de pression de 0 à 40 Bar. Elle permet d'effectuer les étapes d'un cycle de Skarstrom : adsorption, décompression à contre-courant, élution, recompression, auquel peuvent être ajoutées des étapes supplémentaires de rinçage ou d'égalisation de pression. La figure IV.88 donne des exemples de cycles étudiés.

En s'appuyant sur les résultats publiés dans la littérature, différents types d'adsorbants ont été préalablement choisis, montrant *a priori* une bonne sélectivité cinétique ou à l'équilibre de l'adsorption vis-à-vis des composés à séparer : zéolites, tamis moléculaires carbonés, fibres de carbone activé et charbons actifs.

Pour les différents systèmes gaz-adsorbant étudiés, ont été définis les paramètres des cycles permettant de réaliser, à productivité fixée, la séparation dans des conditions optimales : enchaînement des étapes, temps de séjour, niveaux de pression appliqués...

Les résultats expérimentaux indiquent que les paramètres des cycles diffèrent sensiblement en fonction du type d'adsorbant employé. Des niveaux de pureté et les taux de récupération relativement élevés peuvent dans certains cas être obtenus.

Les données expérimentales recueillies doivent permettre de définir des configurations à l'échelle industrielle. Dans ce but, les cycles ont été simulés à l'aide du logiciel Aspen, en ajustant les paramètres décrivant la cinétique de transfert de matière et les interactions énergétiques. Dans une approche de pré-dimensionnement des unités produisant jusqu'à 2000 Nm³/h de biométhane, ces paramètres seront extrapolés à l'échelle industrielle. Le pré-dimensionnement des unités devra finalement servir à l'analyse technico-économique qui nous permettra de définir quels sont les systèmes qui offrent les meilleurs compromis de performances et de coûts.

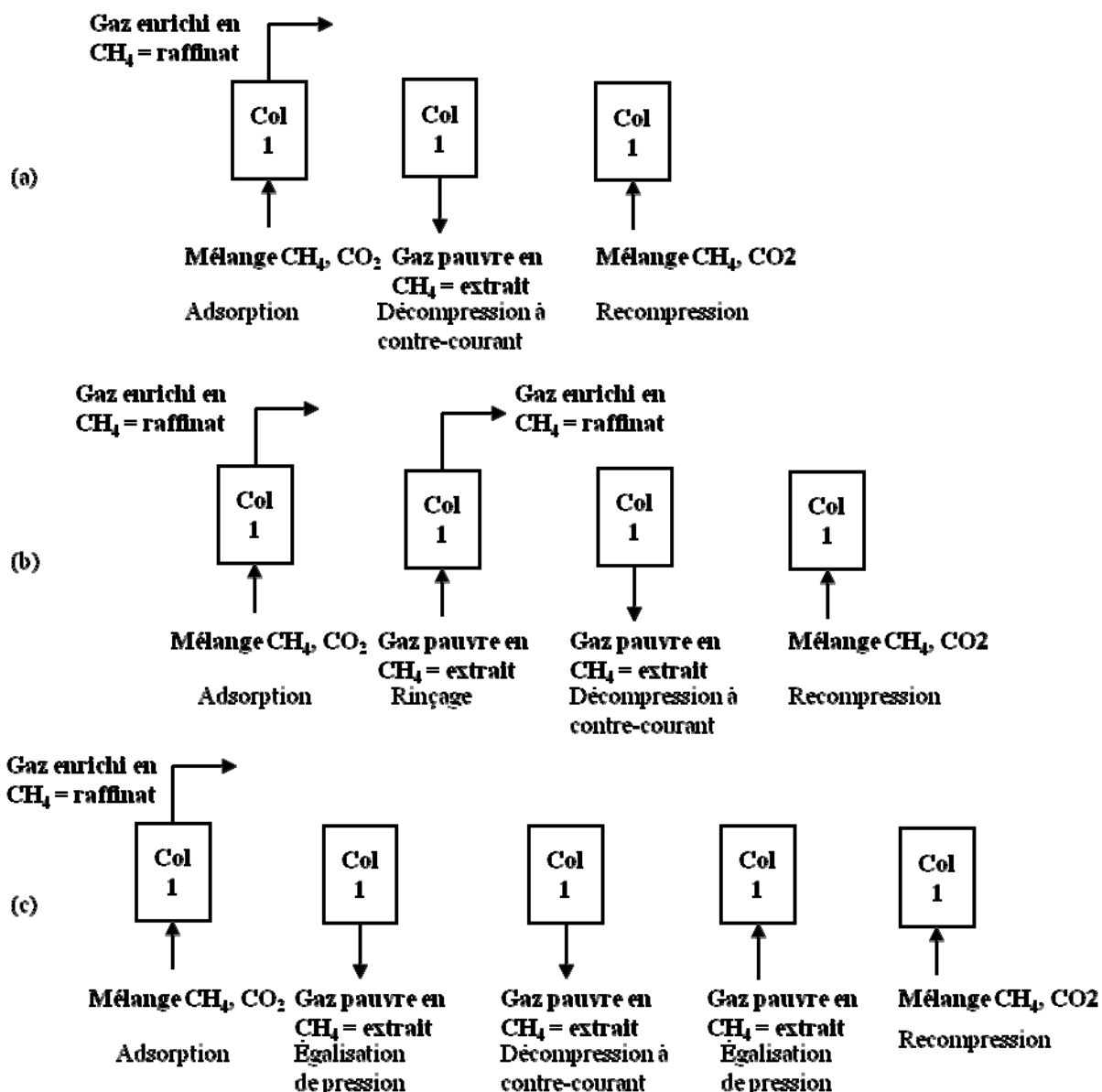


Figure IV.88 : Cycles étudiés pour la capture du CO₂ sur le premier étage de séparation (a) Cycle de référence – (b) Cycle modifié avec étape de rinçage – (c) Cycle modifié avec étapes d'égalisation de pression.

Au-delà des échéances de ce projet, je souhaiterais consolider le savoir faire expérimental acquis pour développer de nouveaux champs d'application des procédés d'adsorption modulée en pression. En effet, la littérature dans ce domaine montre qu'il est difficile d'appréhender la complexité de ce type de procédés, et qu'il serait pertinent de réfléchir à une méthodologie rationnelle d'optimisation. Nombre de travaux dans la littérature se limitent en effet à une évaluation très partielle de l'influence des conditions opératoires. Dans ce but, il serait judicieux d'adapter l'outil de simulation initialement développé pour le traitement de composés organiques volatils, et de lui adjoindre la possibilité de simuler l'ensemble des étapes des cycles qui sont susceptibles d'être rencontrés sur les unités d'adsorption modulée en pression appliquées au fractionnement de mélanges.

IV.3.2 Axe 2: Réactivité, comportement macroscopique et interactions aux interfaces gaz-solide

Les travaux conduits dans cet axe ont pour objectif de construire des modèles comportementaux qui rendent compte de la réactivité des matériaux poreux et des interactions à leur surface lorsqu'ils sont mis en contact avec une phase gaz. Ces modèles doivent permettre de prédire à l'échelle macroscopique des propriétés thermodynamiques ou cinétiques et s'appuient sur l'analyse aux petites échelles de l'organisation structurale des solides nanoporeux. Le caractère hétérogène et désordonné des surfaces solides associé à la complexité des mécanismes moléculaires se développant aux interfaces justifient alors l'emploi d'approches de modélisation probabiliste.

Le choix d'un modèle approprié constitue une étape cruciale. Les modèles comportementaux établis peuvent aussi présenter différents degrés de sophistication. Dans leur forme la plus simple, ils peuvent s'exprimer par une équation reliant la grandeur prédite à des variables explicatives. La forme de la corrélation pourra alors avoir été déduite de l'analyse dimensionnelle, du constat empirique ou d'une analyse théorique, de type déterministe ou statistique. Afin de tendre vers des modèles généralisables à un grand nombre de systèmes, il est nécessaire qu'ils n'introduisent aucun paramètre d'ajustement. En conséquence, l'analyse statistique devra souvent être conduite à un double niveau. Elle devra permettre dans un premier temps, d'identifier quel modèle est le plus apte à décrire correctement le comportement du plus grand nombre de systèmes. Dans un second temps, il s'agira d'établir des relations quantitatives structure-affinité pour prédire les valeurs des paramètres du modèle retenu, et qui se rapportent de manière distinctive à chaque système.

Cette démarche a été adoptée dans le but d'établir des modèles comportementaux des équilibres d'adsorption en milieux dilués ou concentrés, en considérant les effets de la pression et de la température.

Les travaux initiés durant la thèse de S. Giraudet (2008), et poursuivis actuellement dans le cadre de la thèse de S. Ganesan Ramalingam (2012) concernent par exemple la prédiction des équilibres d'adsorption des Composés Organiques Volatils sur charbon actif, dépendants de la température.

A partir d'une base de données expérimentales représentatives de différentes familles de composés, différents modèles d'équilibre non isothermes ont été en premier lieu discriminés [PI.1]. Les isothermes expérimentales ont été déterminées pour chaque composé, dans une gamme de concentration allant jusqu'à 2 mol.m^{-3} , et une plage de température comprise entre 20 et 80°C (Figure IV.89). Elles ont été mesurées pour neuf charbons actifs différents, présentant des caractéristiques texturales et de composition chimique diverses.

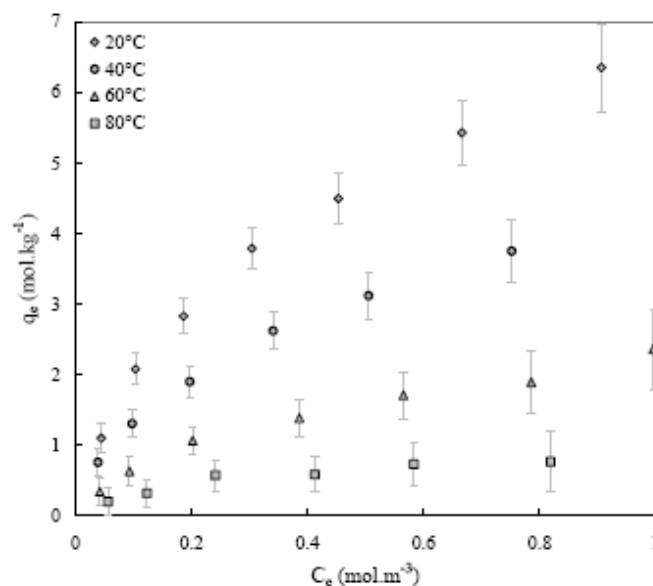


Figure IV.89 : Influence de la température sur les isothermes d'adsorption du dichlorométhane sur charbon actif GF40-Norit.

L'ensemble des données expérimentales collectées indique que le caractère favorable de l'adsorption et les capacités d'adsorption varient sensiblement tant en fonction de la nature de l'adsorbant que de celle de l'adsorbé. Pour un même composé, les adsorbants possédant les plus grandes surfaces BET montrent généralement de meilleures capacités d'adsorption. Les adsorbants à plus faible surface BET peuvent se montrer toutefois plus favorables à l'adsorption pour de faibles concentrations dans la phase gaz.

Une douzaine de modèles d'équilibre non isothermes ont ainsi été discriminés, parmi lesquels en ont été retenus trois (Figure IV.90). Ces modèles possèdent des paramètres dont l'influence est statistiquement prouvée et permettent d'expliquer à plus de 95% les données expérimentales.

Le modèle de Freundlich modifié montre les meilleures performances descriptives ($R^2 = 0,976$). Cependant cette équation d'équilibre non isotherme utilisée pour décrire la variation du potentiel d'échange dans l'outil de simulation du procédé d'adsorption dynamique pose des problèmes de divergence numérique.

En ce cas, le modèle modifié de Dubinin-Raduskevich peut offrir un bon compromis bien qu'il décrive avec moins de précision les données d'équilibre mesurées aux plus hautes températures et plus fortes concentrations ($R^2 = 0,957$). Ce modèle permet en effet de réduire le nombre de paramètres à considérer à seulement deux et a l'avantage de leur attribuer un sens physique : W_0 , désignant le volume de micropores accessible au composé, et βE_0 , l'énergie caractéristique de l'adsorption. Ceci doit faciliter leur traitement statistique ultérieur, et aider à effectuer un choix rationnel des propriétés des COV et des charbons actifs pour l'établissement des relations quantitatives propriétés-affinité.

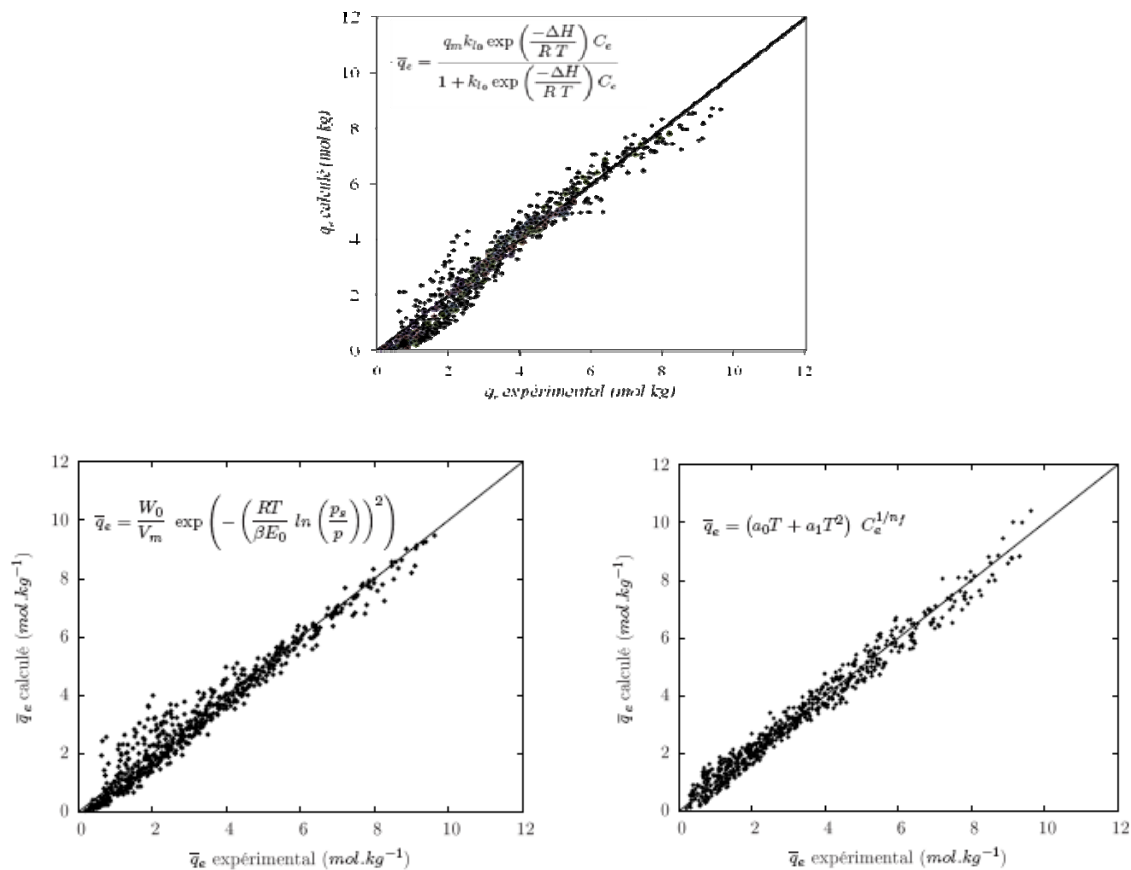


Figure IV.90 : Comparaison des données expérimentales et calculées à partir des équilibres non isothermes de Langmuir (en haut), Dubinin-Raduskevich (à gauche) et Freundlich (à droite) [PI.1].

En milieu concentré, la mesure des équilibres d'adsorption peut être réalisée en réacteur semi fermé isotherme, par une méthode volumétrique, pour une gamme de pression de 0 à 30 bar.

Les mesures effectuées permettent d'évaluer des capacités de stockage de gaz purs tels l'hydrogène, le méthane, et le dioxyde de carbone sur des matériaux poreux, ou la sélectivité en mélange des adsorbants (PI.3, AC.7, AC.9, AC.14, AC.31).

Le dispositif utilisé pour la mesure des capacités d'adsorption de gaz purs a été mis au point dans le cadre du projet CASH (2004) et a permis d'évaluer divers adsorbants carbonés pour l'adsorption et la désorption d'hydrogène, dans des conditions cryogéniques (77K).

Un deuxième dispositif a été conçu dans le but d'effectuer des mesures d'équilibres d'adsorption de gaz en mélange. Des zéolites et carbones adsorbants ont alors été évalués en vue du captage en pré ou post-combustion du dioxyde de carbone, en mélange avec des co-composés, tels l'azote, l'hydrogène et le méthane.

La figure IV.91 montre un exemple type d'isothermes d'adsorption mesurées pour des corps purs et en mélange. Ces données expérimentales sont utilisées pour établir les modèles comportementaux d'équilibre. Dans le cas de l'adsorption d'un mélange équimolaire de méthane et de dioxyde de carbone sur charbon actif à 25°C, on montre par exemple que le modèle de Langmuir étendu convient.

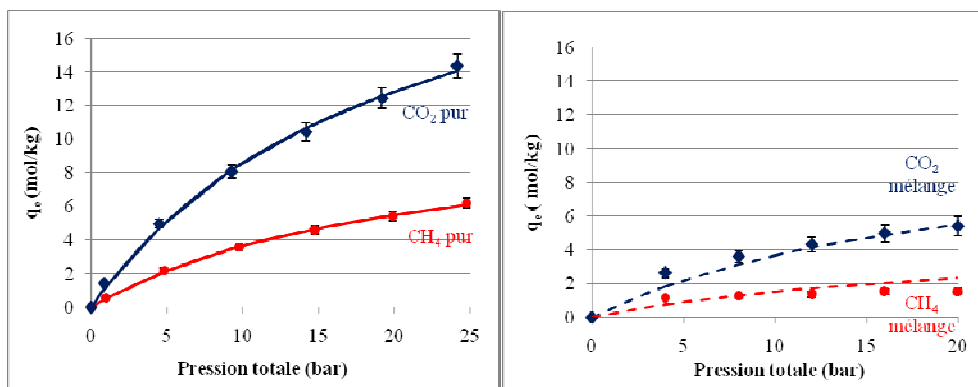


Figure IV.91 : Isothermes d'adsorption à 25°C CH₄ – CO₂ mesurées et calculées par le modèle de Langmuir pour les composés purs (gauche) et Langmuir étendu en mélange équimolaire (droite).

Dans les systèmes sous pression, en milieu concentré, la prise en compte des effets thermiques sur le déplacement des équilibres d'adsorption est nécessaire à une simulation correcte du procédé. Aussi, l'élaboration de modèles prédictifs des équilibres fonction de la température permet de fournir des informations concernant l'intensité énergétique des interactions, les enthalpies isostères d'adsorption étant aisément déduites de la loi de Clausius Clapeyron :

$$dH_{ads}^{diff} = -R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{q_e}$$

où P (Pa) : pression

T (K) : température

R (J/mol/K) : constante des gaz parfaits

q_e (mol/kg) : quantité molaire adsorbée à l'équilibre

dH_{ads}^{diff} (J/mol) : enthalpie isostère ou différentielle d'adsorption

Une démarche de modélisation prédictive des enthalpies d'adsorption, analogue à celle entreprise dans le cas de l'adsorption de COV, revêt un grand intérêt pour améliorer la gestion thermique des procédés modulés en pression. Pour ces systèmes, l'échauffement du lit au cours des étapes de compression et d'adsorption constitue en effet une limitation importante aux performances de séparation.

Signalons que les dispositifs expérimentaux employés pour les mesures des équilibres peuvent fournir des informations cinétiques qui méritent d'être exploitées. Aussi j'envisage d'étendre mes recherches sur cet axe à l'étude des coefficients de diffusion qui contrôlent les mécanismes de transferts de matière à l'intérieur des solides nanoporeux. Des réflexions sont actuellement en cours dans le but d'adapter les méthodologies expérimentales à la mesure de ces grandeurs.

IV.3.3 Axe 3 : Caractérisation des solides nanoporeux

Les travaux conduits dans cet axe visent à acquérir une meilleure compréhension des organisations structurales des matériaux nanoporeux, et des mécanismes moléculaires qui régissent les interactions à leur surface. Les approches fondamentales développées s'appuient sur les méthodologies utilisées principalement en Sciences des Matériaux, discipline qui se situe à la frontière de celle de ma formation initiale, en Génie des Procédés. De mon point de vue, il me paraît en effet essentiel de savoir intégrer des connaissances et savoir-faire issus de champs disciplinaires périphériques à celui du Génie des Procédés pour accéder à des progrès scientifiques significatifs dans ce domaine. C'est pourquoi je souhaite développer dans cet axe de nouvelles compétences, qui me permettront de renforcer les stratégies et techniques de modélisation avancée des procédés auparavant proposées.

Ces compétences se situent à la fois aux plans des méthodes de caractérisation expérimentale des propriétés des matériaux et de la modélisation moléculaire.

On a montré que l'analyse de l'organisation nanostructurale des carbones à partir d'images METHR permet de recueillir des informations de nature géométrique et morphologique. Ces informations peuvent être utilisées pour construire des modèles moléculaires de la structure des carbones, qui doivent permettre de mieux interpréter leurs propriétés fonctionnelles à l'échelle macroscopique.

Les travaux initiés en ce sens s'appuient sur des coopérations avec des chercheurs experts dans ce domaine, notamment Bernard Monasse, du Centre de Mise en Forme des Matériaux de Mines Paris Tech, ainsi que Jeremy. C Palmer appartenant à l'équipe du professeur Keith. E Gubbins de l'université de Caroline du Nord aux Etats Unis.

Le projet de fin d'études de Nicolas Noirat (2010), co-supervisé avec B. Monasse, a permis d'asseoir les bases d'une approche de modélisation de la nanostructure des carbones. Cette approche repose sur l'utilisation de briques élémentaires définissant différents types de feuillets de graphène et d'unités structurales de base. Ces briques élémentaires doivent permettre de décrire des caractéristiques moyennes déduites de l'analyse expérimentale et du traitement des images METHR. La description à l'échelle atomique des unités structurales pourra permettre d'analyser l'influence des défauts des plans de graphène, ainsi que celle des groupements fonctionnels de surface sur les mécanismes d'adsorption. La fonctionnalisation des USB pourra être définie en fonction de la caractérisation chimique et de la composition élémentaire des matériaux étudiés.

Les travaux effectués ont permis de faire un premier pas vers la maîtrise des outils nécessaires au développement de modèles moléculaires aptes à décrire dans des conditions d'équilibre, les interactions gaz-solide. La modélisation des interactions repose sur une méthode Monte Carlo, intégrée au code de calcul Towhee « Monte Carlo for Complex Chemical Systems ». Ce code, développé par l'université du Minnesota, a été choisi en raison des nombreuses possibilités qu'il offre à la définition des champs de forces et des ensembles thermodynamiques.

Différents types de briques élémentaires ont été en premier lieu étudiés : feuillet plat isolé, feuillet courbé isolé, empilements en nombre variable de feuillets plats. Pour chacune de ces configurations, les feuillets sont constitués de cycles aromatiques hexagonaux dépourvus de défaut, formant un plan rectangulaire de longueur égale à 2,185 nm et de largeur 1,647 nm (figure IV.92). Ces dimensions sont de même ordre de grandeur que les longueurs moyennes de franges observées par microscopie.

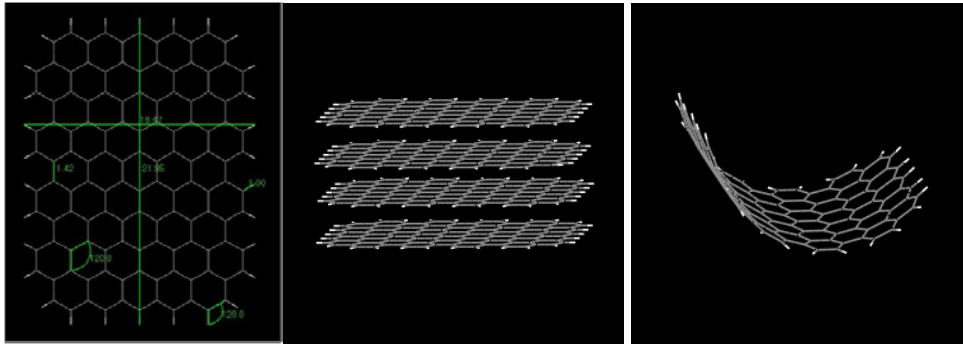


Figure IV.92 : Représentation des configurations élémentaires étudiées : feuillet plat isolé, empilement à 4 feuillets plats, feuillet courbé isolé

Les états d'équilibre des systèmes gaz-solide ont été modélisés dans l'ensemble Grand Canonique, le volume, la température et le potentiel chimique de la phase gaz étant fixes, seul le nombre de molécules adsorbables a été autorisé à varier. Le champ de forces considéré (AMBER) prend en compte les interactions liantes (intramoléculaires) et non liantes (intermoléculaires), induites par les contributions de paires, électrostatiques et de Van der Waals. La simulation Monte Carlo permet ainsi de déduire la quantité de molécules « adsorbées » par différence sur le nombre total de molécules de gaz contenues dans l'enceinte, avec et sans feuillets de graphène.

Les simulations ont été conduites en considérant pour la composition de la phase gazeuse les composés purs et en mélange équimolaire, de dioxyde de carbone et de méthane. Les isothermes d'adsorption ont été calculées pour chacune des configurations élémentaires envisagées, le potentiel chimique des molécules gazeuses variant sur une gamme de pression de 1 à 30 bar.

Les premiers résultats obtenus ont mis en évidence le rôle déterminant des interactions de physisorption développées à la surface des plans de graphène. La figure IV.93 permet ainsi d'observer pour un feuillet plan isolé, la superposition progressive des molécules de CO_2 au fur et à mesure de l'augmentation de la pression du gaz. Les molécules de CO_2 , de forme linéaire, tendent à s'orienter parallèlement au plan, et se condensent de part et d'autre de la surface de graphène. Les molécules de CH_4 sont adsorbées en moindre quantité en raison d'interactions non liantes de plus faible intensité que celles induites avec les molécules de CO_2 . De plus, leur forme tétraédrique limite leur accès à proximité de la surface de graphène.

A 30 bar, l'adsorption du CH_4 est monocouche tandis qu'on observe une adsorption multicouche des molécules de CO_2 à la même pression. Cette dernière observation est traduite par l'allure des isothermes (figure IV.93) qui s'apparente à un type VI dans le cas de l'adsorption du CO_2 pur. La même figure met en évidence l'adsorption préférentielle du dioxyde de carbone par rapport au méthane dans le mélange équimolaire.

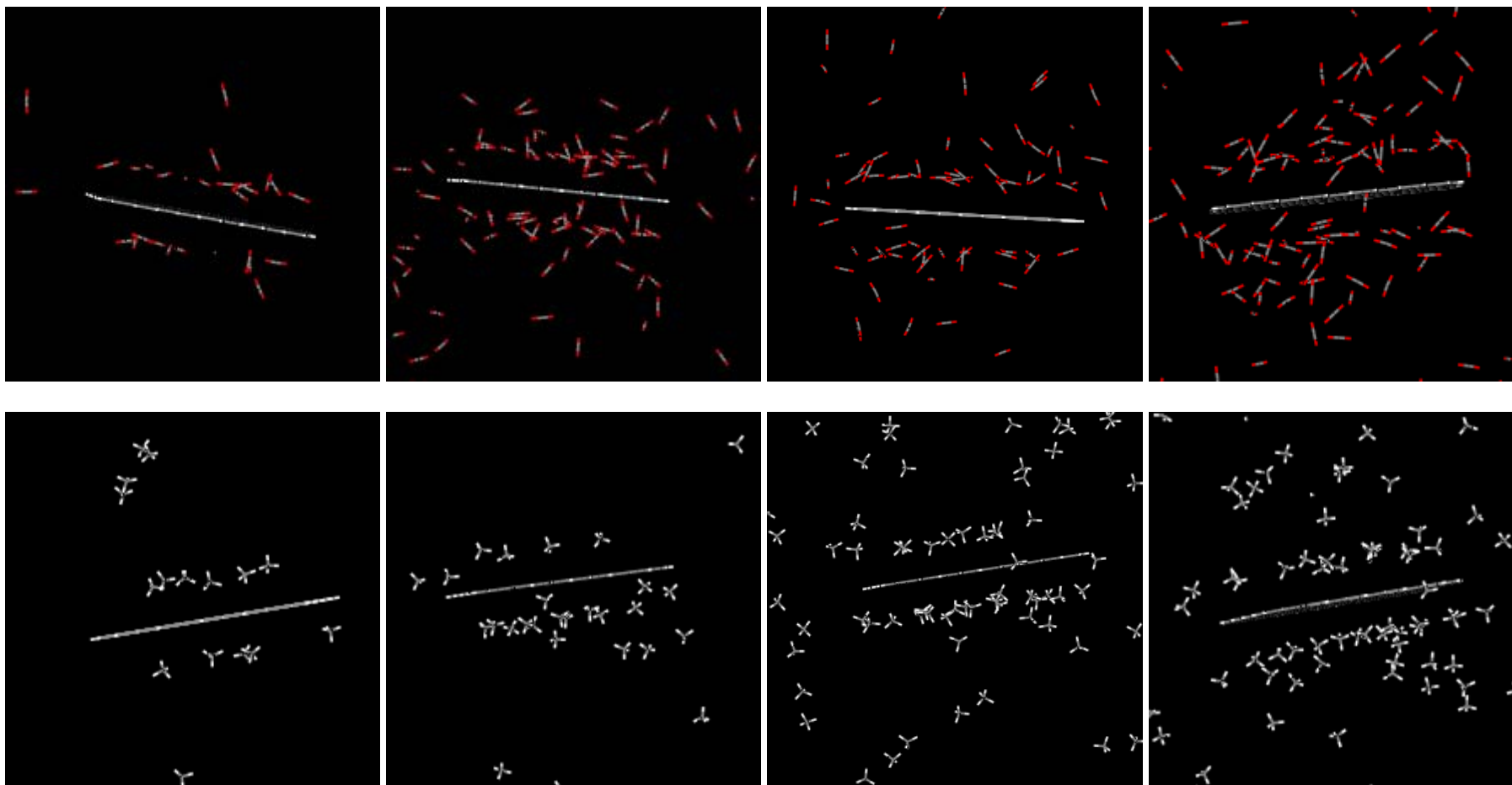


Figure IV.92 : Modélisation moléculaire des équilibres d'adsorption du dioxyde de carbone (haut) et du méthane (bas) sur un feuillet de graphène plan isolé, aux pressions respectives de 3, 12, 20 et 30 bar (de gauche à droite).

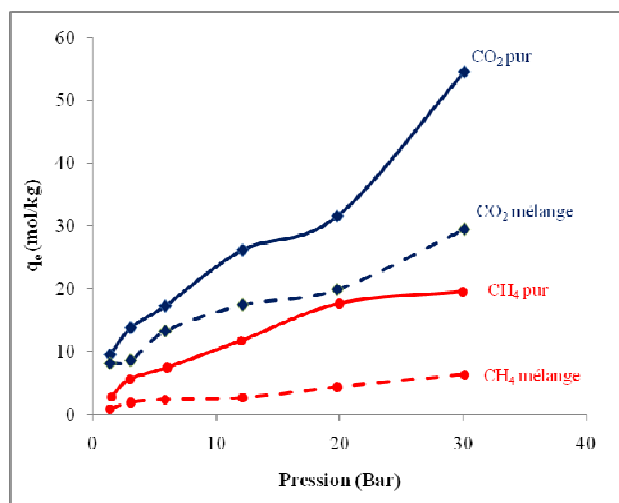


Figure IV.93 : Isothermes d'adsorption CO₂-CH₄ sur un feuillet isolé calculées pour les composés purs et en mélange équimolaire.

Il a par ailleurs été constaté que la courbure du feuillet ne modifie guère les capacités d'adsorption du méthane, mais induit une diminution des capacités d'adsorption du dioxyde de carbone, de l'ordre de 15%.

En revanche, l'empilement des feuillets formant une USB induit une baisse sensible des capacités d'adsorption par rapport à celles calculées pour un feuillet plat isolé (figure IV.94). Ce résultat s'explique par la diminution de la surface spécifique de la phase solide, variant de 1310 m²/g pour le feuillet isolé, à 330 et 165 m²/g pour les USB à 4 et 8 feuillets respectivement.

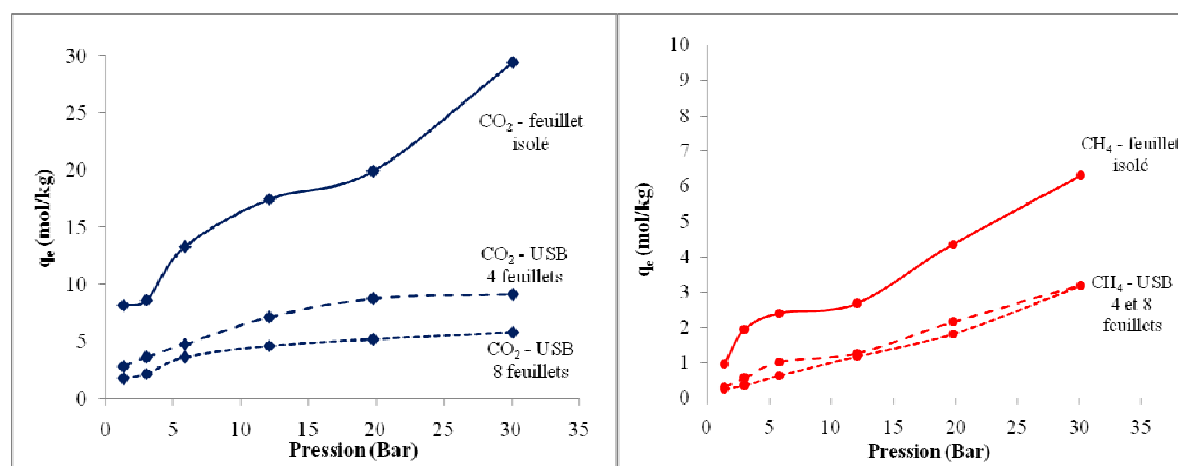


Figure IV.94 : Isothermes d'adsorption calculées pour le mélange équimolaire CH₄-CO₂.

Par ailleurs, la nature des atomes situés en périphérie de la surface des unités structurales exerce aussi une influence sur les quantités adsorbées à l'équilibre. Ainsi, on montre que les interactions non liantes sont plus intenses de part et d'autre des surfaces constituées de cycles aromatiques, comparées à celles recouvertes par les atomes d'hydrogène.

Ces premiers résultats montrent que la modélisation moléculaire peut apporter des réponses à l'étude mécanistique des phénomènes d'adsorption. L'approche proposée est originale en ce sens qu'elle s'affranchit de la difficulté à reconstruire de manière détaillée des modèles exhaustifs de la structure désordonnée des carbonées. Elle vise plutôt à dégager et expliquer des tendances comportementales prédominantes. Elle permet aussi d'envisager l'étude de l'organisation spatiale des USB, et d'examiner de ce fait l'influence de la morphologie des pores sur l'adsorption des gaz.

En complément de cette approche, la collaboration initiée avec J.C Palmer, doit permettre d'aborder l'étude de modèles atomistiques plus réalistes. Les informations déduites du traitement des images METHR seront alors utilisées pour améliorer les configurations structurales initiales à partir desquelles sont construits des modèles ab-initio, suivant une approche de dynamique moléculaire « quenched molecular dynamics ». La validité des modèles pourra être éprouvée à partir de la confrontation des isothermes d'adsorption modélisées et expérimentales, ou grâce aux fonctions de distribution radiale mesurées par exemple, par diffusion neutronique.

Références

1. Truong-Meyer X.M., 2009, Modélisation en génie des procédés, *Les Techniques de l'Ingénieur*, J1021, 1-17
2. Kato K., Wen C.Y., 1969, Bubble assemblage model for fluidized catalytic reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 24, 1351.
3. Kunii D. et Levenspiel O., 1991, The K-L model with its Davidson Bubbles and wakes , *Fluidization Engineering*, 2ndEd, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Eng., Boston, 156-159.
4. Mori S., Wen C.Y., 1975, Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds, *A.I.Ch.E. Journal* , 21, 109.
5. Davidson J.F, Harrisson D., 1971, *Fluidization*, Academic Press, London, New York.
6. Kobayashi H., Arai F., Izawa N., Miya T., 1967, *Chem. Eng. Japan*, 5, 28-32.
7. Flamant G. , Menigault T., 1987, 'Combined wall to fluidized bed heat transfer- Bubbles and emulsion contributions at high temperature', *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 30(9), 1803.
8. Ottengraph S.P.P., 1986., Exhaust gas purification, *Biotechnology : a comprehensive treatise.*, Rhem H.J.and Reed G.Ed, New York, USA.
9. Ramirez-Lopez E.M., Montillet A., Comiti J., Le Cloirec P., 2000, Biofiltration of volatil organic compounds – Application to air treatment, *Water Sc. Technol.*, 41(12), 183-190.
10. Délhomenie M.C., Heitz M., 2003, Elimination of chlorobezene vapors from air in a compost –based biofilter *J. Chem. Technol. & Biotechnol.*, 78(5), 588-595.
11. Langmuir I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids – Part I Solids, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 2221-95.
12. Brunauer S., Deming L.S., Deming N.S., Teller E. 1938, On a theory of the Van der Waals adsorption of gases, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1723-32.
13. Stoeckli F., Jakubov T., Lavanchy A., 1994, Water adsorption in active carbons described by the Dubinin-Astakhov equation, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90(5), 783-786.

14. Gregg S.J., Sing K.S.W., 1982
Adsorption, surface area and porosity, Academic press, London
15. Yang M., Rathbone R.R., Hubble J., Locket A.D., 1995, In situ thermal monitoring for control of adsorptive based clean-up in water treatment,
Water Res., 29(9), 2186-2194.
16. Ruthven D.M., 1984,
Principles of adsorption and adsorption processes, Wiley Interscience, USA.
17. Huang C.C., Fair J.R., 1988, Study of the adsorption and desorption of multiple adsorbates in a fixed bed,
AIChE J., 34(11), 1861-1877.
18. Furuya E.G., Chang H.T., Miura Y., Yokomura H., Tajima S., Yamashita S., Noll K.E., 1996, Intraparticle mass transport mechanism in activated carbon adsorption of phenols,
J. Environ. Eng., 122(10), 909-916.
19. Lin T.F., Little J.C., Nazaroff W.W., Transport and sorption of organic gases in activated carbon,
J. Environ. Eng., 122(3), 169-175.
20. Treybal R.E., 1987,
Mass transfer operations, Mc Graw Hill International Ed., New York, USA.
21. Raghavan N.S., Ruthven D.M., 1983, Numerical simulation of a fixed bed adsorption column by the method of orthogonal collocation
AIChE J., 29 (6), 922-925.
22. Peters P.E., Schiffino R.S., Harriot P., 1988, Heat transfer in packed-tube reactor,
Ind. & Eng. Chem. Res., 27, 226-233.
23. Yang R.T., 1997,
Gas separation by adsorption process, Imperial College Press, Londres, Grande-Bretagne.
24. Langer G., Roethe A., Roethe K.P., Gelbin D., 1978, Heat and mass transfer in packed beds – III axial dispersion,
Int. J. of Heat and Mass Transfer, 21, 1573-1579.
25. Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., 2003
Carbon, 41, 267
26. Menéndez-Díaz J.A., I. Martín-Gullón, 2006, Types of carbon adsorbents and their production,
Interface Sc. and Technol., 7, 1-47

27. Franklin R.E., 1951, The structure of graphitic carbons, *Acta Crystallogr.*, 4, 252-261.
28. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F., 2006, The non validity of the « Crystallite » (graphitic microcrystallite) Concept, *Activated Carbon*, Ed. Elsevier, 54-62.
29. Oberlin A., High resolution TEM studies of carbonization and graphitization, 1989, *Chemistry and Physics of Carbon*, 22, Ed. Thrower P.A., Marcel Dekker Inc., New York, 1-143.
30. Rouzaud J.N., Oberlin A., 1989, Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons, *Carbon*, 27(4), 517-529
31. Azuma H., 1998, A new structural model for non graphitic carbon, *J. Appl. Cryst.*, 31, 910-916.
32. Bandosz T.J., Ania C.O., 2006, Surface chemistry of activated carbons and its characterization, *Interface Science and Technology vol.7 - Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Ed. Bandosz T.J. - Elsevier, 159 – 229.
33. Rouquerol F., Luciani L. Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J., Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Les Techniques de l'Ingénieur*, P 1050, 1-24.
34. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., 1940, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
35. Lippens P.C., de Boer J.H., 1969, Studies on pore systems in catalysts, V – the t method, *J. of Catal.*, 4, 319-323
36. Horvarth G., Kawazoe K., 1983, Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *J. Chem. Eng.*, 15, 470-475.
37. Bottani E.J., Tascon J.M.D., 2008, 11 - Porous texture characterization from gas-solid adsorption, *Adsorption by Carbons*, Ed. Elsevier, 239-264.
38. Lastoskie C., Gubbins K.E., Quirke N., 1993, Pore size heterogeneity and the carbon slit pore: a density functional theory, *Langmuir*, 9(10), 2693-2702.
39. Tarazona P., Marconi M.B., Evans R., 1987, Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluid. Non local versus local density functional, *Phys. Rev. A.*, 32, 31-48.

40. Ustinov E., Do D.D., 2004, Application of density functional theory to analysis of energetic heterogeneity and pore size distribution of activated carbon, *Langmuir*, 20, 3791-3797.
41. Bathia S.K., 2002, Determination of pore size distributions by regularization and finite element collocation, *Chem. Eng. Sc.*, 53(18), 3239-3249.
42. Washburn E.W., 1921, Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material, *Proceed. of the National Academy of Sciences of the Unites States of America*, 7, 115-116.
43. Ruthven D.M., 1984, *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley and Sons: New-York, USA,.
44. Dubinin M.M., Radushkevich L.V., 1947, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 55, 331. (in Russian).

Cité par Choma J. , Jaroniec M., 2006, Characterization of nanoporous carbons by using gas adsorption isotherms, *Interface Science and Technology vol.7 - Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Ed. Bandosz T.J., Elsevier, 135 – 144.
45. Rychlicki G., Terzyk A.P., 1995, Energetics of methane adsorption on microporous carbons, *J. of Thermal Analysis*, 45, 1183-1187.
46. Dubinin M.M., Astakhov V.A., 1971, *Adv. Chem. Ser.*, 102, 69-76.
47. Lopez Garzon F.J., Domingo Garcia M., 1996 , The use of gas chromatography to study the adsorption from gaseous phase at the infinite dilution, *Studies in Surf. Sc. and Catal.*, 99, 517-537.
48. Reucroft P.J., Rivin D., 1997, gas /vapor flow microcalorimetry on porous carbons - I. heat of adsorption of toluene on microporous carbons, *Carbon*, 35, 1067-1071.
49. McCulloch W.S., Pitt W., 1943, A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity, *Bull. Math. Biophys.*, 5, 115-133.
50. *Handbook of Chemistry and Physics*, 1996, 77th Edition, Ed. D.R. Lide, CRC Press Inc.
51. Rouzaud J.N., Clinard C., 2002, Quantitative high-resolution transmission electron microscopy : a promising tool for carbon material characterization, *Carbon*, 78, 229-235.

52. Muller J.O., 2005,
PhD dissertation, University of Berlin, Germany.
53. Serra J., 1982,
Image Analysis and Mathematical Morphology, Vol. 1., Academic Press, London
54. Soille P., 2003.
Morphological Image Analysis : Principles and Applications, 2nd Ed., Springer-Verlag
New York, Inc.
55. Zhang, T. Y., C. Y. Suen, 1984, A fast parallel algorithm for thinning digital patterns,
Communications of the ACM, Association for Computing Machinery, 27(3), 236-239.
56. Muradov M., Smith F., T-Raissi A. , 2005, Catalytic activity of carbons for methane
decomposition reaction,
Catal. Today, 102-103, 225-233.
57. Abbas H.F., Wan Daud W.M.A, 2010, Influence of reactor material and activated
carbon on the thermocatalytic decomposition of methane for hydrogen production,
Catal. Today, in press.
58. Xu C.C., Donald J., Byambajav E., Ohtsuka Y., 2010, Recent advances in catalysts for
hot gas removal of tar and NH₃ for biomass gasification,
Fuel, 89, 1784-1795.
59. Dufour A., Celzard A., Fierro V., Martin E., Broust F., Zoulalian A., 2008, Catalytic
decomposition of methane over a wood char concurrently activated by a pyrolysis gas,
Applied Catal. A : General, 346, 164-173.
60. Mi W., Lin Y.S., Li Y., 2007, Vertically aligned carbon nanotube membranes on
macroporous alumina support,
J. of Membrane Sc., 304, 1-7.