HAL
open science

Procédé d'adsorption et régénération électrothermique sur textile de carbone activé - Une solution pour la problématique des COV dans des gaz à fort potentiel énergétique

Benoit Boulinguiez

To cite this version:

Benoit Boulinguiez. Procédé d'adsorption et régénération électrothermique sur textile de carbone activé - Une solution pour la problématique des COV dans des gaz à fort potentiel énergétique. Génie des procédés. Université Rennes 1, 2010. Français. NNT : . tel-00540206

HAL Id: tel-00540206

https://theses.hal.science/tel-00540206v1

Submitted on 26 Nov 2010

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

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

N° d'ordre : 4200 **ANNÉE 2010**

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale : Science de la matière

présentée par

Benoît Boulinguiez

Ingénieur de l'ENSCR

préparée à l'unité mixte de recherche CNRS 6226
Sciences Chimiques de Rennes
Équipe Chimie et Ingénierie des Procédés
École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

Procédé d'adsorption et régénération électrothermique sur textile de carbone activé

Une solution pour la problématique des COV dans des gaz à fort potentiel énergétique

Thèse soutenue à l'ENSCR le 03 novembre 2010

devant le jury composé de :

Francis MEUNIER
Professeur au Centre National des Arts et Métiers, Paris / *Président du jury*

Catherine FAUR
Professeur à l'Université de Montpellier II / *rapporteur*

Alain CELZARD
Professeur à l'École Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois, Épinal / *rapporteur*

Gordon McKAY
Professeur à Hong Kong University of Science & Technology / *examinateur*

Albert SUBRENAT
Maître Assistant à l'École des Mines de Nantes / *examinateur*

Christian GODET
Directeur de Recherches CNRS à l'Université de Rennes I / *examinateur*

Pierre LE CLOIREC
Professeur à l' École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes / *directeur de thèse*

« Nous ne sommes jamais en retard, seules les horloges courent trop vite... »

Les personnes sensées

Table des matières

Table des matières **I**

Glossaire **V**

Table des figures **X**

Liste des tableaux **XX**

Communications scientifiques **XXV**

Introduction générale **1**

1 État de l'art **5**

1.1 Biogaz en Europe 5

1.1.1 Le modèle allemand : la diversité des installations 5

1.1.2 Le modèle danois : un système centralisé 6

1.1.3 Le modèle britannique : pression et répression 7

1.1.4 Une solution à la française 7

1.2 Biogaz : flux et qualité 9

1.2.1 Les différents types de ressources 10

1.2.2 Composés minoritaires et traces dans les biogaz 18

1.3 Relation qualité–application des biogaz 29

1.3.1 Torchère 29

1.3.2 Moteur et turbine 29

1.3.3 Gaz naturel et carburant 31

1.3.4 Pile à combustible 32

1.4 Filières et procédés unitaires de traitement 36

1.4.1 Absorption 36

1.4.2 Traitement par voie biologique 38

1.4.3 Traitement par adsorption 40

1.4.4 Traitement par voie catalytique 47

1.4.5 Traitement par refroidissement et condensation–cryogénisation 48
1.4.6 Traitement membranaire 49
1.5 Adsorption–désorption sur textile de carbone activé 52
1.5.1 Production des textiles de carbone activé 52
1.5.2 Aéraulique et perte de charge 53
1.5.3 Adsorption sur les textiles de carbone activé 62
1.5.4 Électrodésorption 72

2 Matériels et méthodes 81
2.1 Matériaux 81
2.1.1 Analyse macroscopique directe pour les textiles 82
2.1.2 Microscopie électronique à balayage 85
2.1.3 Analyse de porosité 92
2.1.4 Groupes fonctionnels de surface – Méthode de Boehm 95
2.2 Procédure d'adsorption statique 97
2.2.1 Sélection des composés organiques volatils 97
2.2.2 Protocole de mesures des isothermes 100
2.2.3 Protocole expérimental des cinétiques d'adsorption 103
2.2.4 Méthodes analytiques 104
2.3 Procédures d'étude en dynamique 107
2.3.1 Unité pilote de mesure des pertes de charge 107
2.3.2 Unité pilote d'adsorption en dynamique 108
2.4 Régénération thermique des matériaux et comportement électrothermique des textiles . . 119
2.4.1 Potentiel de régénérabilité des adsorbants 119
2.4.2 Suivi de la composition de la phase gaz et de l'état de surface des matériaux carbonés poreux 120
2.4.3 Cycles d'adsorption et désorption en statique 121
2.4.4 Caractérisation électrothermique des textiles 122

3 Approche statique - Sélection d'un matériau 127
3.1 Génération des cinétiques d'adsorption 128
3.2 Courbes Isothermes d'adsorption 131
3.2.1 Analyses des courbes d'isothermes 131
3.2.2 Modélisation des courbes d'isothermes 139
3.3 Régénération des matériaux par désorption thermique 152
3.3.1 Balayage thermique sur des matériaux vierges 152
3.3.2 Désorption des matériaux chargés en COV 153

3.3.3 Suivi de la formation des sous-produits lors de la régénération 157
3.3.4 Cycles d'adsorption–désorption 167
3.4 Comportement électrothermique des textiles de carbone activé 171
3.4.1 Géométrie et résistance d'une pièce de textile de carbone activé 171
3.4.2 Homogénéité et distribution de l'effet Joule dans les textiles 176
3.4.3 Influence de l'atmosphère ambiante sur la résistance électrique des textiles de carbone activé 181
3.4.4 Résistivité et nombres de couches 183
3.4.5 Résistivité d'un textile en fonction de sa charge en COV 184
3.4.6 Résistivité d'une gamme étendue de textiles 188

4 Approche d'un procédé dynamique 193
4.1 Aéraulique dans les filtres en textile de carbone activé 194
4.1.1 Morphologie spécifique des textiles - Porosité multi-échelle 194
4.1.2 Pertes de charge dans les filtres mono-couches de textile de carbone activé 198
4.1.3 Perte de charge dans les filtres multi-couches de textile de carbone activé 215
4.1.4 Simulation numérique d'écoulements 219
4.2 Adsorption dynamique mono-composé et modélisation 226
4.2.1 Génération des courbes de percée 226
4.2.2 Modélisation d'adsorption en dynamique par simulation numérique 229
4.3 Adsorption–électrodésorption : vers un procédé industriel 261
4.3.1 Géométrique de l'unité pilote à l'échelle du laboratoire 261
4.3.2 Approche du système continu d'adsorption–électrodésorption dans le cas d'un seul COV dans sa matrice 262
4.3.3 Système continu d'adsorption–électrodésorption pour le traitement d'un biogaz de synthèse 266

Conclusion 271

Bibliographie i

Annexe xix

Glossaire

Notations et acronymes

A.	: Autriche
ANOVA	: analyse des variances
AFC	: alkaline fuel cell
ALL.	: Allemagne
ATG	: anaylse thermogramvimétrique
B.	: Belgique
BET	: modèle de Brunauer, Emmett et Teller
BTEX	: groupe incluant le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène
COV	: composé organique volatil
CSDU	: centre de stockage de déchets ultimes
CEM	: régulateur massique d'évaporation
CFC	: chloroflurocarbones
DFT	: density functional theory
EPA	: Environment Protection Agency
ESA	: electrothermal swing adsorption
ES.	: Espagne
FID	: détecteur à ionisation de flamme
FPD	: détecteur à photométrie de flamme
GC/MS	: chromatographie en phase gaz couplée à un détecteur de masse
^{t}C	: tonne de carbone
HR	: humidité relative
MCFC	: molten carbonate fuel cell
MEB	: microscopie électronique à balayage
MPSD	: déviation de Marquardt
MS	: matière solide
MSV	: matière solide volatile
NL	: Pays-Bas
PAN	: poly-acrylonitrile
PAFC	: phosphoric acid fuel cell
PEMFC	: proton exchange membrane fuel cell
PSA	: pressure swing adsorption
RSS	: somme des carrés des résidus
RSSP	: somme des carrés des résidus pondérés
SOFC	: solid oxide fuel cell
STEP	: station d'épuration d'eaux usées
SW.	: Suisse
tep	: tonne équivalent pétrole
TSA	: temperature swing adsorption
U.K.	: Royaume-Uni

Nomenclature

a_{vd} : surface spécifique dynamique (m^{-1})
a_{vd}^G : surface spécifique dynamique définie géométriquement (m^{-1})
$\mathcal{A}$: surface spécifique externe d'échange ($m^2.m^{-3}$)
A : section de passage du fluide en fût vide (m^2)
A_G : section de passage du fluide dans un interstice selon Gooijer
$\mathcal{A}_p$: surface spécifique de la particule (m^2)
$\mathcal{A}_{TM_{ex}}$: surface utile au transfert externe (m^2)
b_L : constante d'équilibre de Langmuir ($m^3.mol^{-1}$)
b_{LF} : constante d'équilibre de Freundlich ($m^{3n_{LF}}.mol^{-n_{LF}}$)
B_0 : coefficient de perméabilité du filtre (m^2)
B_{0_∞} : le coefficient de perméabilité lorsque $n \to \infty$ (m^2)
C : concentration en phase gaz ($mol.m^{-3}$)
C^* : concentration en phase gaz à l'interface solide–fluide ($mol.m^{-3}$)
C^{BET} : constante du modèle BET (-)
C_e : concentration en phase gaz à l'équilibre ($mol.m^{-3}$)
C_i : concentration initiale en phase gaz ($mol.m^{-3}$)
C_0 : concentration en phase gaz en entrée ($mol.m^{-3}$)
C_p : concentration en phase gaz à l'intérieur du volume poreux de l'adsorbant ($mol.m^{-3}$)
C_{ri} : coefficient de résistance inertielle (m^{-1})
C_{ri_∞} : coefficient de résistance inertielle lorsque $n \to \infty$ (m^{-1})
d_e : diamètre équivalent de particule (m)
d_f : diamètre de fil (m)
d_{fi} : diamètre de fibre (m)
d_i : diamètre d'ouverture d'un interstice (m)
d_p : diamètre de particule (m)
d_{po} : diamètre de pore (m)
d_{po}^* : diamètre de pore prépondérant (nm)
$D_{COV-mat}$: coefficient de diffusion moléculaire du COV dans sa matrice ($m^2.s^{-1}$)
D_{gl} : coefficient de diffusion interne globale ($m^2.s^{-1}$)
D_{Kd} : coefficient de diffusion de Knudsen ($m^2.s^{-1}$)
D_L : coefficient de dispersion axiale ($m^2.s^{-1}$)
D_m : coefficient de diffusion moléculaire ($m^2.s^{-1}$)
D_p : coefficient de diffusion de pore ($m^2.s^{-1}$)
D_s : coefficient de diffusion de surface ($m^2.s^{-1}$)
e : épaisseur du filtre (m)
e_t : épaisseur du textile (m)
E : énergie totale par unité de masse ($J.kg^{-1}$)
$\vec{f}$: résultante des forces massiques ($N.kg^{-1}$)
$f(w)$: fonction de distribution de pores (-)
g : constante de gravité ($m.s^{-2}$)
G : grammage du textile ($kg.m^{-2}$)
I : intensité (A)
J : flux ($mol.m^{-2}s^{-1}$)
k : nombre de groupes dans la décomposition de Levene (-)
k, ϵ : paramètres du modèle turbulent du k–ϵ (-)
k_{dcomp} : taux de décomposition (an^{-1})
k_1, k_2 : constantes du modèle d'Ergun (-)

k_f : coefficient de transfert de masse externe (m.s^{-1})
k_g : coefficient de transfert de masse global (s^{-1})
k_i : coefficient de transfert de masse interne (s^{-1})
K', K'' : constantes du modèle de Blake (-)
K_1 : constante cinétique d'adsorption du modèle Adams–Bohart–Thomas (m^3.mol^{-1}s^{-1})
K_2 : constante cinétique de désorption du modèle Adams–Bohart–Thomas (s^{-1})
K_F : constante d'équilibre de Freunclich (m^{3b_F}.mol$^{-b_F}$)
K_W : coefficient de Weber (mol.m^{-3}t$^{-1/2}$)
l_a : largeur de contact électrique (m)
L_0 : rendement de production ultime (m^3.t^{-1})
L_o : longueur entre les contacts électriques (m)
m : masse d'adsorbant (kg)
M : coefficient lié aux pertes par inertie selon le modèle de Reynolds (Pa s^2.m^{-3})
m_{c_i} : masse du composant i en contact avec le filtre (kg)
m_i : valeur prédite pour la statistique d'ordre de variables suivant une distribution normale (-)
m_s : masse d'adsorbant dans le système (kg)
M_W : masse molaire (g.mol^{-1})
n : nombre d'éléments (-)
n_c : nombre de couches superposées (-)
N : coefficient lié aux pertes par frottements visqueux selon le modèle de Reynolds (Pa s.m^{-2})
n_F : paramètre de Freundlich (-)
n_{LF} : paramètre de Langmuir-Freundlich (-)
$N(p/p_0)$: isotherme d'adsorption expérimentale selon la méthode DFT (-)
$N(p/p_0,w)$: isotherme locale dans un pore de dimension w selon la méthode DFT (-)
N_i : nombre d'interstices (-)
p/p_0 : pression relative (-)
P : pression (Pa)
P_c : pression critique (atm)
q : quantité d'adsorbat dans la phase solide (mol.kg^{-1})
q^* : quantité d'adsorbat à l'interface solide–fluide (mol.kg^{-1})
q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre (mol.kg^{-1})
q_i : quantité initiale d'adsorbat dans la phase solide (mol.kg^{-1})
q_m : capacité maximale d'adsorption d'un adsorbant (mol.kg^{-1})
Q_{CH_4} : taux de production de méthane annuel (m^3.an^{-1})
Q_g : débit de gaz dans le système (m^3.s^{-1})
r : rayon (m)
r^2 : coefficient de détermination
r_i : rayon d'interstice (m)
r_{iG} : rayon équivalent d'interstice de Gooijer (m)
r_s : coefficient de corrélation de Spearman
R : constante des gaz parfaits (J.mol^{-1}K^{-1})
R_E : ration d'encours (-)
R_{L_o/l_a} : résistance d'une pièce de textile de carbone activé (Ω)
R_{T_0} : résistance à la température de référence T_0 (Ω)
S : surface spécifique de contact (m^{-1})
S_{BET} : surface spécifique selon le modèle BET (m^2.g^{-1})
S_{DFT} : surface spécifique selon le modèle DFT (m^2.g^{-1})
S_f : surface spécifique de contact définie à l'échelle du fil (m^2.m^{-3})
S_{fi} : surface spécifique de contact définie à l'échelle de la fibre (m^2.m^{-3})
S_i : surface spécifique formée par les interstices à l'échelle du textile (m^2.m^{-3})
S_{micro} : surface spécifique due à la microporosité (m^2.g^{-1})
S_∞ : surface spécifique lorsque $n \to \infty$ (m^{-1})
s_{RE} : écart-type des erreurs relatives (-)

S_t : surface spécifique de contact définie à l'échelle macroscopique du textile ($m^{-2}m^{-3}$)
t : temps (s)
T : température (K ou °C)
T_b : température d'ébullition (K ou °C)
T_c : température critique (K ou °C)
T_f : température de fusion (K ou °C)
T^* : grandeur énergétique de collision (-)
T_0 : température de référence (K ou °C)
u : vitesse superficielle ($m.s^{-1}$)
u' : vitesse relative aux turbulences (m^{-1})
U : tension (V)
v : vitesse intersticielle ($m.s^{-1}$)
V : volume du réacteur (m^3)
V_b : volume molaire au point d'ébullition ($m^3.mol^{-1}$)
V_f : volume molaire au point de fusion ($m^3.mol^{-1}$)
V_m : volume molaire ($m^3.mol^{-1}$)
$V_{méso}$: volume spécifique du à la mésoporosité ($cm^3.g^{-1}$)
V_{micro} : volume spécifique du à la microporosité ($cm^3.g^{-1}$)
V_p : volume de la particule (m^3)
V_{por} : volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)
V_0 : volume poreux total dans un matériau ($cm^3.g^{-1}$)
w : dimension d'ouverture d'un pore utilisé dans le méthode DFT (nm)
W : quantité de déchets traités ($t.an^{-1}$)
W_a : nombre de fils de chaîne (m^{-1})
W^{BET} : quantité de gaz adsorbé selon le modèle BET ($mol.g^{-1}$)
W_e : nombre de fils de trame (m^{-1})
W_G : périmètre de la section de passage du fluide dans un interstice selon Gooijer (m)
W_L : test statistique de Levene (-)
W_m^{BET} : quantité de gaz adsorbé formant une mono-couche selon le modèle BET ($mol.g^{-1}$)
W_S : test statistic de Shapiro-Wilk (-)
z_c : facteur de compressibilité critique (-)
Z : distance axiale adimensionnelle (-)
Z_{ij} : écart absolu à la médiane dans le test de Levene (-)

Conventions mathématiques

f : fonction définissant un modèle
$\hat{x}$: valeur de x prédite par un modèle
$\bar{x}$: valeur moyenne de x
$\dot{x}$: variable adimensionnelle dérivée de x
$\vec{x}$: vecteur x
$var(x)$: variance de x
x : variable indépendante
y : variable dépendante
$\vec{\nabla}$: opérateur gradient
$\otimes$: opérateur de produit tensoriel de vecteurs
∂x : dérivée partielle de x

Lettres grecques

α : niveau critique retenu pour les tests statistique (-)
α_{T_0} : coefficient thermique du textile (K^{-1})
$\alpha^H_{T_0}$: coefficient thermique de Hart (K)
β : inverse de la moyenne entre la température ambiante et la température du matériau (K^{-1})
χ^2 : Chi 2 modifié (-)
δ_i : potentiel de Stockmayer (-)
ΔP : perte de charge ($kg.m^{-1}s^{-2}$)
ϵ : degré de vide du filtre (-)
ϵ_p : porosité (-)
ϵ_r : erreur de la régression (-)
ϵ_{re} : degré de vide réel d'un textile (-)
ϵ_t : degré de vide du textile (-)
ϵ_∞ : degré de vide lorsque $n \to \infty$ (-)
ε : coefficient d'émissivité (-)
η : diffusivité thermique (m^2s^{-1})
κ : kurtosis d'une distribution de population (-)
γ : coefficient de vitesse initiale d'adsorption ($m^3.mol^{-1}s^{-1}$)
γ_1 : coefficient relatif à la diffusion moléculaire (-)
γ_2 : coefficient relatif aux phénomènes de brassage (-)
λ : longueur d'onde du rayonnement (m)
λ_0 : longueur de l'interstice (m)
ω_ϵ : facteur d'amortissement lié à ϵ (-)
ω_{B_0} : facteur d'amortissement lié à B_0 (-)
$\omega_{C_{ri}}$: facteur d'amortissement lié à C_{ri} (-)
ω_S : facteur d'amortissement lié à S (-)
ω_f : facteur acentrique (-)
Ω_D : intégrale de la diffusion par collision (-)
μ : viscosité du fluide ($kg.m^{-1}s^{-1}$)
μ_{di} : moment dipolaire (D)
ν : viscosité cinématique du fluide (m^2s^{-1})
Φ : sphéricité de la particule (-)
$\overrightarrow{\Phi_t}$: flux de chaleur perdu par conduction thermique ($J.m^{-2}\ s^{-1}$)
φ : facteur de frottements (-)
ψ_i : statistique d'ordre de rang i dans une population (-)
ρ_e : résistivité électrique (Ωm)
ρ_{e,T_0} : résistivité à la température de référence T_0 (Ωm)
ρ : masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$)
ρ_t : masse volumique apparente du textile ($kg.m^{-3}$)
ρ_f : masse volumique du fil ($kg.m^{-3}$)
ρ_s : masse volumique du solide ($kg.m^{-3}$)
σ : écart-type d'une mesure expérimentale (-)
$\sigma_{COV-mat}$: distance caractéristique du mélange binaire $\times 10^{-10}$ (m)
ς : constante de Stefan-Boltzmann ($W.m^{-2}T^{-4}$)
τ : tortuosité (-)
τ : temps de rétention aéraulique (s^{-1})
$\overrightarrow{\overrightarrow{\tau_c}}$: tenseur des contraintes visqueuses (Pa)
θ : paramètres ajustables d'un modèle (-)
ϑ_i : énergie caractéristique de Lennard-Jones (-)
Θ : temps adimensionnel (-)

Υ : perte de chaleur volumique due au rayonnement ($J.m^{-3}\ s^{-1}$)
$\mathcal{V}_i$: volume atomique de diffusion ($m^3.mol^{-1}$)

Nombres adimensionnels

Reynolds $\mathrm{Re} = \dfrac{\rho u d}{\mu}$

Reynolds de particule $\mathrm{Re_p} = \dfrac{\rho u d_p}{\mu}$

Peclet $\mathrm{Pe} = \dfrac{e^2}{D_L \tau}$

Schmidt $\mathrm{Sc} = \dfrac{\mu \rho}{D_m}$

Sherwood $\mathrm{Sh} = \dfrac{k_f d}{D_m}$

Stanton $\mathrm{St} = \dfrac{1-\epsilon}{\epsilon} \dfrac{\tau k_f}{d_e}$

Table des figures

1 Production d'énergie primaire de biogaz en Europe en 2007 (EurObserv'ER, 2008). . . . 3

1.1 Production primaire d'énergie en Europe et objectif fixé par le Livre Blanc pour la production du biogaz (EurObserv'ER, 2009). 8

1.2 Variation journalière des COV totaux mesurée dans un biogaz de CSDU. L'amplitude de température était de 13 °C (Chiriac et al., 2007). Les concentrations sont exprimées en $mg_{hexane}.m^{-3}$ 12

1.3 Variation saisonnière de la production de méthane et de COV dans un biogaz issu d'un CSDU (Allen et al., 1997). Les concentrations en COV sont rapportées en milligramme par mètre cube. 22

1.4 Structures des siloxanes linéaires. 25

1.5 Structures des siloxanes cycliques. 25

1.6 Photographies des dégradations engendrées par les siloxanes dans un échangeur à plaques (a) et dans une microturbine de combustion (b), (Pierce, 2005). 26

1.7 Schéma des différentes voies de valorisation du biogaz. 34

1.8 Schéma de principe d'un procédé d'absorption. 37

1.9 Schéma de principe d'un biofiltre-a et d'un biolaveur-b (Deublein, 2008). 40

1.10 Structure d'un gel de silice 42

1.11 Hystérésis de type H4, caractéristique de la porosité des charbons actifs (Condon, 2006) 44

1.12 Schéma de principe de la cryogénisation (Deublein, 2008). 49

1.13 Communications relatives aux matériaux fibreux de carbone activé-a et aux charbons actifs en général-b, pour ces 30 dernières années. 52

1.14 Images obtenues par MEB de diverses armures de textiles de carbone activé (Brasquet and Le Cloirec, 2000). 54

1.15 Schéma de la perte énergétique liée au le passage au travers d'un milieu poreux. 54

1.16 Mailles élémentaires définies par Backer (1951) et utilisées par Gooijer et al. (2003a). . . 61

1.17 Classification utilisée par l'IUPAC suite aux travaux de Brunauer et al. (1938), complétés par Condon (2006). 63

1.18 Schématisation des mécanismes de diffusion dans les milieux poreux. a-diffusion moléculaire, b-diffusion de Knudsen et c-diffusion de surface. 68

1.19 Résistance électrique de différentes pièces de textile de carbone activé en fonction du ratio longueur–largeur entre les bandes de contact (Subrenat et al., 2001). 74

1.20 Comparaison des modes opératoires pour l'électrodésorption (Sullivan et al., 2004b). . . 76

1.21 Schéma de l'opération unitaire d'épuration de gaz par un système d'adsorption–désorption. Selon le schéma, l'unité 1 traite le biogaz, l'unité 2 est régénérée. 77

1.22 Représentation schématique de la structure de l'étude. 79

2.1 Schéma de l'armure et du maillage d'un tissé « plain-weave ». 83

2.2 Schéma de l'armure et du maillage d'un tricoté. 83

2.3 Images MEB pour le matériau B1. 86

2.4 Images MEB pour le matériau NC60. 86

2.5 Images MEB pour le matériau THC515. 87

2.6 Images MEB pour le matériau FM30K. 87

2.7 Image MEB de la face A du C-TEX20 pour un facteur d'agrandissement ×15. 88

2.8 Image MEB de la face B du C-TEX20 pour un facteur d'agrandissement ×15. 88

2.9 Image par MEB obtenue avec la résolution maximale pour le THC515 × 100 000. 88

2.10 Image MEB du THC515 à un facteur d'agrandissement de ×20. 89

2.11 Image MEB du C-TEX20 à un facteur d'agrandissement de ×20. 89

2.12 Image MEB du FM10 à un facteur d'agrandissement de ×20. 89

2.13 Image MEB du THC515 à un facteur d'agrandissement de ×50. 89

2.14 Image MEB du C-TEX20 à un facteur d'agrandissement de ×50. 89

2.15 Image MEB du FM10 à un facteur d'agrandissement de ×50. 89

2.16 Image MEB du FM30K à un facteur d'agrandissement ×20. 89

2.17 Image MEB du C-TEX20 à un facteur d'agrandissement ×20. 89

2.18 Image MEB du FM30K à un facteur d'agrandissement ×50. 90

2.19 Image MEB du C-TEX20 à un facteur d'agrandissement ×50. 90

2.20 Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone étendue à la surface du THC515 et le spectre correspondant 91

2.21 Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone localisée à la surface du THC515 et le spectre correspondant 91

2.22 Isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77 K sur les matériaux B1, NC60, FM30K et THC515 93

2.23 Distribution de pores déterminée par DFT pour B1. 94

2.24 Distribution de pores déterminée par DFT pour NC60. 94

2.25 Distribution de pores déterminée par DFT pour FM30K. 95

2.26 Distribution de pores déterminée par DFT pour THC515. 95

2.27 Schéma d'un réacteur pour la mesure d'adsorption du COV en statique. 100

2.28 Exemple d'utilisation du bain thermostaté pour la mesure d'adsorption en statique. . . . 101

2.29 Test de fuite réalisés avec le toluène. 101

2.30 Test de fuite réalisés avec le siloxane. Le matériel utilisé pour réaliser la calibration externe a également été testé. 101

2.31 Tests de reproductibilité du protocole expérimental des mesures d'isothermes pour le siloxane. 102

2.32 Schéma du dispositif expérimental pour la mesure des pertes de charge. 107

2.33 Support de filtre de l'unité pilote de mesures de perte de charge. Sur le schéma, une seule couche de textile est représentée, le joint assurant l'étanchéité du module est représenté en bordeaux. 108

2.34 Variation de concentration suivie d'un effluent généré par un système seringue–pousse-seringue. La droite rouge correspond à la *valeur cible* de 297 mg.m^3. 110

2.35 Unité pilote de génération de biogaz, couplé au pilote d'adsorption en dynamique. 110

2.36 Variation de concentration suivie d'un effluent généré par le système CEM. La droite rouge correspond à la *valeur cible* de 300 mg.m^3. 111

2.37 Premier système employé pour la conduite des expériences d'adsorption en dynamique. . 112

2.38 Vue en coupe du module d'adsorption–désorption en dynamique. Les cotes indiquées sont en millimètre. 114

2.39 Module d'adsorption–désorption en dynamique dans sa totalité. 114

2.40 Montage final de l'unité pilote d'adsorption–désorption en dynamique. 115

2.41 Chromatogramme d'un échantillon de gaz contenant les 5 COV retenus pour la thématique « biogaz ». Le premier pic correspond au pic du solvant utilisé pour la préparation du mélange, méthanol. 117

2.42 Réponse du système analytique en continu à une variation du type échelon. 118

2.43 Stabilité du système analytique en continu couplé au système de production d'effluent par le CEM. 118

2.44 Photographie et schéma de l'équipement utilisé en premier dans l'étude de caractérisation électrique des textiles `FM30K` et `THC515`. 123

2.45 Photographie et schéma de l'équipement utilisé en premier dans l'étude de caractérisation électrique des textiles `FM30K` et `THC515`. 124

2.46 Photographie de l'installation utilisée pour créer une anisotropie forte dans le matériau. . 126

3.1 Cinétiques d'adsorption en statique du toluène avec le matériau `FM30K`. Résultats des prédictions selon le modèle de Weber et du modèle de résistance au transfert de masse externe « LDF ». 128

3.2 Cinétiques d'adsorption en statique du toluène avec le matériau `FM30K` et la prédiction selon le modèle de la vitesse initiale d'adsorption. 128

3.3 Isotherme d'adsorption du toluène dans l'atmosphère « biogaz » sur les 4 adsorbants, à 25 °C. 131

3.4 Isotherme d'adsorption de l'isopropanol dans l'atmosphère « biogaz » sur les 4 adsorbants, à 25 °C. 131

3.5 Isotherme d'adsorption du dichlorométhane dans l'atmosphère « biogaz » sur les 4 adsorbants, à 25 °C. 132

3.6 Isotherme d'adsorption de l'éthanethiol dans l'atmosphère « biogaz » sur les 4 adsorbants, à 25 °C. 132

3.7 Isotherme d'adsorption du siloxane D4 dans l'atmosphère « biogaz » sur les 4 adsorbants, à 25 °C. 132

3.8 Isotherme d'adsorption du THT dans le gaz de ville sur les 4 adsorbants, à 25 °C. 132

3.9 Surfaces spécifiques développées en fonction de la dimension des pores pour le B1 et le THC515. 135

3.10 Isotherme d'adsorption d'isopropanol sur le FM30K et prédictions par les quatre modèles. 142

3.11 Distributions des résidus entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales pour les quatre modèles. 142

3.12 Résultats de la modélisation par le modèle de Freundlich pour l'ensemble des isothermes. 143

3.13 Résultats de la modélisation par le modèle de Langmuir pour l'ensemble des isothermes. 143

3.14 Résultats de la modélisation par le modèle de Languir-Freundlich pour l'ensemble des isothermes. 144

3.15 Résultats de la modélisation par le modèle de Langmuir-v2 pour l'ensemble des isothermes. 144

3.16 Comparaison des populations des résidus aux distributions normales respectives. 146

3.17 Diagramme des résidus relatifs en fonction des valeurs de capacité d'adsorption. La tendance est représentée par une courbe bleue, dont la zone grisée correspond à l'intervalle de confiance de cette tendance pour un α pris à 0,05. 148

3.18 Densité de la population des résidus obtenus par régression avec les quatre modèles. . . . 149

3.19 Perte de masse relative des échantillons vierges d'environ 20 mg, à 5 °C.min^{-1} sous courant d'azote. 152

3.20 Courbes DTG mesurées pour les quatre adsorbants chargés en toluène. Régénération effectuée sous courant *d'azote*. 154

3.21 Courbes DTG mesurées pour les quatre adsorbants chargés en isopropanol. Régénération effectuée sous courant *d'azote*. 154

3.22 Courbes DTG mesurées pour les quatre adsorbants chargés en dichlorométhane. Régénération effectuée sous courant *d'azote*. 154

3.23 Courbes DTG mesurées pour les quatre adsorbants chargés en siloxane D4. Régénération effectuée sous courant d'azote. 155

3.24 Courbes DTG mesurées pour les quatre adsorbants chargés en THT. Régénération effectuée sous courant d'azote. 156

3.25 Courbes DTG mesurées pour les quatre adsorbants chargés en éthanethiol. Régénération effectuée sous courant d'azote. 156

3.26 Courbes DTG mesurées pour les quatre adsorbants chargés en isopropanethiol. Régénération effectuée sous courant d'azote. 156

3.27 Chromatogramme d'un échantillon de la phase gaz d'un adsorbant chargé en éthanethiol et désorbé à 200 °C sous air reconstitué. 158

3.28 Courbes DTG–MS de désorption d'éthanethiol. Régénération effectuée sous courant *d'azote*. 158

3.29 Courbes DTG–MS de désorption d'éthanethiol. Régénération effectuée sous courant *d'air reconstitué*. 158

3.30 Courbes DTG–MS de désorption d'isopropanethiol. Régénération effectuée sous courant *d'azote*. 159

3.31 Courbes DTG–MS de désorption d'isopropanethiol. Régénération effectuée sous courant *d'air reconstitué*. 159

3.32 Courbes DTG–MS de désorption du THT. Régénération effectuée sous courant *d'azote*. . 160

3.33 Courbes DTG–MS de désorption du THT. Régénération effectuée sous courant *d'air reconstitué*. 160

3.34 Sous-produits identifiés par GC/MS et ATG/MS. 161

3.35 Images MEB à la surface du matériau FM30K après 10 cycles d'adsorption–désorption de THT. Le spectre de dispersion d'énergie correspond à l'analyse sur la zone visible. . . . 161

3.36 Chromatogramme d'un échantillon de la phase gaz d'un adsorbant chargé en *diéthyl disulfure* et désorbé à 200 °C sous *air reconstitué*. 163

3.37 Chemin réactionnel de dégradation *d'éthanethiol* en présence d'oxygène. Les molécules en gras font référence à des molécules observées expérimentalement, les molécules entre crochets se rapportent à des composés cités dans la littérature mais non observés expérimentalement. 165

3.38 Chemin réactionnel de dégradation *d'isopropanethiol* en présence d'oxygène. Les molécules en gras font référence à des molécules observées expérimentalement, les molécules entre crochets se rapportent à des composés cités dans la littérature mais non observés expérimentalement. 165

3.39 Chemin réactionnel de dégradation du *THT* en présence d'oxygène. Les molécules en gras font référence à des molécules observées expérimentalement, les molécules entre crochets se rapportent à des composés cités dans la littérature mais non observés expérimentalement. 166

3.40 Cycles d'adsorption–désorption *d'isopropanol* sur le THC515. 167

3.41 Cycles d'adsorption–désorption de *dichlorométhane* sur le THC515. 167

3.42 Cycles d'adsorption–désorption de *toluène* sur le THC515. 167

3.43 Cycles d'adsorption–désorption *d'éthanethiol* sur le THC515. 168

3.44 Cycles d'adsorption–désorption de *siloxane D4* sur le THC515. 168

3.45 Cycles d'adsorption–désorption du *THT* sur le THC515. La ligne verticale placée après le 7ème cycle correspond à l'utilisation d'une température de régénération de 260 °C. . . 169

3.46 Thermogramme d'une pièce 100×100 mm de THC515 soumise à une puissance de 34,5 W. 171

3.47 Variation de la résistance de pièces de THC515 en fonction de la température. Comparaison des modèles de Steinhart-Hart et Nasar. 173

3.48 Variation de la résistance de pièces de FM30K en fonction de la température. Comparaison des modèles de Steinhart-Hart et Nasar. 173

3.49 Variation de la résistance de pièces de THC515 en fonction de la température et modélisation par l'équation (3.11). 175

3.50 Variation de la résistance de pièces de FM30K en fonction de la température et modélisation par l'équation (3.11). 175

3.51 Droite de parité de la régression non linéaire du modèle (3.11) sur les pièces de THC515. 175

3.52 Droite de parité de la régression non linéaire du modèle (3.11) sur les pièces de FM30K. . 175

3.53 Thermogramme d'une pièce 200×100 mm de THC515 sous 15,3 W. 177

3.54 Thermogramme d'une pièce 200×100 mm de THC515 sous 60,5 W. 177

3.55 Thermogramme d'une pièce 200×100 mm de THC515 sous 174,2 W. 177

3.56 Distribution des écarts de températures relatifs pour les thermogrammes des figures 3.53–3.55. 178

3.57 Thermogramme de la pièce de textile 200×100 de THC515 soumise à une puissance de 60,5 W. 178

3.58 Thermogramme de la pièce de textile 60×100 de THC515 soumise à une puissance de 15,1 W. 178

3.59 Distribution des écarts de températures relatifs pour les thermogrammes de la figure 3.57. 179

3.60 Distribution des écarts de températures relatifs pour les thermogrammes de la figure 3.58. 179

3.61 Distribution des écarts de température relatifs pour les trois thermogrammes a, b, c la pièce de textile de 200×40 FM30K. 180

3.62 Thermogramme de la pièce de textile de 200×100 de THC515 pincée sur toute la longueur du pli. 181

3.63 Thermogramme de la pièce de textile de 200×100 de THC515 pincée sur aux extrémités de sa largeur. 181

3.64 Variation des écart-types relatifs de la résistance et de la température mesurées pour la série de trois expériences avec une pièce de 100×100 mm de THC515. 182

3.65 Distribution des écarts relatifs des températures mesurées sur cinq zones proches du centre avec une pièce de 100×100 mm de THC515, sur la gamme de température 300–450 K. 182

3.66 Influence de l'atmosphère sur la comportement électrique d'une pièce de 100×100 mm de THC515. 183

3.67 Résistance électrique pour un filtre mono-couche et un filtre trois couches de 100×100 mm de THC515. 184

3.68 Influence de la quantité de *dichlorométhane* adsorbée sur une pièce de 100×100 mm de THC515, sur la gamme de température 300–450 K. 185

3.69 Influence de la quantité *d'isopropanol* adsorbée sur une pièce de 100×100 mm de THC515, sur la gamme de température 300–450 K. 185

3.70 Influence de la quantité de *toluène* adsorbée sur une pièce de 100×100 mm de THC515, sur la gamme de température 300–450 K. 186

3.71 Influence de la quantité de *siloxane D4* adsorbée sur une pièce de 100×100 mm de THC515, sur la gamme de température 300–450 K. 186

3.72 Influence de la quantité de *THT* adsorbée sur une pièce de 100×100 mm de THC515, sur la gamme de température 300–450 K. 187

3.73 Influence de la quantité *d'éthanethiol* adsorbée sur une pièce de 100×100 mm de THC515, sur la gamme de température 300–450 K. 188

3.74 Comportement résistif des différentes pièces de 100×100 mm des textiles. 189

3.75 Corrélation de la résistivité électrique des textiles en fonction de V_0 et S_{BET}. 190

3.76 Courbes d'échauffement des textiles en fonction de la puissance électrique fournie. . . . 191

4.1 Distribution de pores du FM30K à partir des résultats de porosimétrie mercure. 195

4.2 Distribution de pores du THC515 à partir des résultats de porosimétrie mercure. 195

4.3 Rapprochement de la maille élémentaire des tissés à la maille de type I selon les modèles de Gooijer et al. (2003a) et la projection plane correspondante. 196

4.4 Rapprochement de la maille élémentaire des tricotés à la maille de type III selon les modèles de Gooijer et al. (2003a) et la projection plane correspondante. 196

4.5 Pertes de charge engendrées par la grille métallique. 199

4.6 Pertes de charge pour une couche de textile. 201

4.7 Pertes de charge linéaires pour une couche de textile. 201

4.8 Résultats de la modélisation des pertes de charge linéaires par la relation de Reynolds. . 202

4.9 Evolution du terme N' en fonction de N_i pour les textiles. 204

4.10 Résultats de la modélisation des pertes de charge linéaires par la relation de Ergun avec pour valeurs respectives de k_1 et k_2, 4,16 et 0,29. 205

4.11 Résultats de la modélisation des pertes de charge linéaires par la relation de Ergun contrainte sur ϵ avec pour valeurs respectives de k_1 et k_2, 4,16 et 0,29. 208

4.12 Prédiction des pertes de charge linéaires à partir de la relation d'Ergun contrainte sur ϵ pour les 5 textiles. Les valeurs prédites par le modèle sont représentées par des lignes en pointillés. 208

4.13 Résultats de la modélisation des pertes de charge linéaires par la relation de Comiti. . . . 210

4.14 Résultats de la modélisation des pertes de charge par la relation de Goodings astreinte sur $\lambda_0 = \frac{1}{2}e$. 212

4.15 Prédiction des pertes de charge à partir de la relation de Goodings astreinte sur λ_0 pour les 5 textiles. Les valeurs prédites par le modèle sont représentées sous forme de lignes en pointillés 212

4.16 Résultats de la modélisation des pertes de charge par la relation de Goodings avec ajustement sur les deux caractéristiques r_0 et λ_0 213

4.17 Vue en coupe de la maille élémentaire : écoulement dans un interstice *inter-fil*. Le cylindre d'écoulement est représenté en orange. 214

4.18 Vue en coupe d'un fil : écoulement dans les interstices *inter-fibres*. L'écoulement est représenté par la ligne orange. 214

4.19 Pertes de charge linéaires dans les filtres multi-couches de `CTEX20`. 216

4.20 Pertes de charge linéaires dans les filtres multi-couches de `THC515` . Par souci de lisibilité les incertitudes ne sont pas représentées. 216

4.21 Variation du terme N de la relation de Reynolds en fonction du nombre de couches de textile composant le filtre. 216

4.22 Variation du terme M de la relation de Reynolds en fonction du nombre de couches de textile composant le filtre. 216

4.23 Phénomène de recouvrement partiel des interstices *inter-fils* pour une maille du type tissé « plain-weave ». Le recouvrement est effectué selon une translation diagonale d'un demi-interstice. 217

4.24 Variation du terme ϵ de la relation d'Ergun en fonction du nombre de couches de textile composant le filtre. 218

4.25 Variation du terme S de la relation d'Ergun en fonction du nombre de couches de textile composant le filtre. 218

4.26 Modélisation du terme ϵ de la relation d'Ergun en fonction du nombre de couches de textile. Chaque modèle est représenté par une ligne en pointillés. 219

4.27 Modélisation du terme S de la relation d'Ergun en fonction du nombre de couches de textile. Chaque modèle est représenté par une ligne en pointillés. 219

4.28 Maille du textile THC515 dessinée pour la simulation d'écoulement numérique. 221

4.29 Discrétisation par maillage pour la simulation d'écoulement numérique. 221

4.30 Modélisation du terme B_0 de la relation de Dulien en fonction du nombre de couches de textile. Chaque modèle est représenté par une ligne en pointillés noire. 222

4.31 Modélisation du terme C_{ri} de la relation de Dulien en fonction du nombre de couches de textile. Chaque modèle est représenté par une ligne en pointillés noire. 222

4.32 Représentation des lignes de vitesse pour la simulation numérique d'écoulement dans une maille de THC515 pour $u = 1$ m.s^{-1}. 224

4.33 Représentation schématique d'un déplacement du front d'adsorption et de la courbe de percée correspondante d'après Perry and Green (2008). 226

4.34 Représentation schématique d'un filtre circulaire multi-couches de textile. La zone violette symbolise la zone exposée au flux de gaz. 227

4.35 Courbes de percée du *toluène* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 240$ mg.m^{-3} et T $\approx$ 20 °C. 228

4.36 Courbes de percée *d'isopropanol* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 75$ mg.m^{-3} et T $\approx$ 20 °C. 228

4.37 Courbes de percée du *dichlorométhane* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 135$ mg.m^{-3} et T $\approx$ 20 °C. 228

4.38 Courbes de percée *d'éthanethiol* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 65$ mg.m^{-3} et T $\approx$ 20 °C. 228

4.39 Courbes de percée du *siloxane D4* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 60$ mg.m^{-3} et T $\approx$ 20 °C. 228

4.40 Courbes de percée du *THT* avec un filtre quatre couches de FM30K à 286 m.h^{-1}. $C_0 \approx$ 50 mg.m^{-3} et T $\approx$ 20 °C. 228

4.41 Représentation schématique du filtre d'adsorption pour la simplification géométrique appliquée dans les modèles 1 et 2. 229

4.42 Modélisations à basses concentrations des courbes d'isothermes d'isopropanol selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. La modélisation sur l'ensemble de la gamme par le modèle de Langmuir-Freundlich est également représentée. 232

4.43 Étude paramétrique sur le découpage spatial du maillage dans la méthode numérique. . . 238

4.44 Évolution des fonctions d'erreur au cours de l'ajustement d'un des paramètres des modèles, le coefficient de disperstion D_L. 239

4.45 Algorigramme de la procédure d'ajustement des paramètres pour les simulations numériques d'adsorption en dynamique pour « le modèle 1 ». 240

4.46 Analyse paramétrique sur le terme D_L. 248

4.47 Analyse paramétrique sur le terme k_i. 248

4.48 Analyse paramétrique sur le terme k_f. 248

4.49 Courbes de percée du *toluène* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 240$ mg.m^{-3} à T ≈ 20 °C . . . 250

4.50 Courbes de percée *d'isopropanol* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 75$ mg.m^{-3} à T ≈ 20 °C . . . 250

4.51 Courbes de percée du *dichlorométhane* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 135$ mg.m^{-3} à T ≈ 20 °C . . . 250

4.52 Courbes de percée *d'éthanethiol* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 65$ mg.m^{-3} à T ≈ 20 °C . . . 250

4.53 Courbes de percée du *siloxane D4* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 60$ mg.m^{-3} à T ≈ 20 °C . . . 250

4.54 Courbes de percée du *THT* avec un filtre quatre couches de FM30K à 286 m.h^{-1}. $C_0 \approx 50$ mg.m^{-3} à T ≈ 20 °C . . . 250

4.55 Comparaison des valeurs ajustées de D_L par simulation aux valeurs calculées par la relation empirique (4.56). . . . 251

4.56 Incertitudes relatives à la modélisation et aux valeurs expérimentales. . . . 252

4.57 Répercussions des incertitudes liées à l'isotherme d'adsorption sur les simulations numériques d'adsorption en dynamique pour le toluène. . . . 253

4.58 Répercussions des incertitudes liées à l'isotherme d'adsorption sur les simulations numériques d'adsorption en dynamique pour le THT. . . . 253

4.59 Répercussions des incertitudes liées à l'isotherme d'adsorption sur les simulations numériques d'adsorption en dynamique pour le siloxane D4. . . . 254

4.60 Simulations numériques avec le « modèle 2 » d'adsorption en dynamique appliqué au toluène pour $u = 300$ m.h^{-1} sur un filtre cinq couches de THC515. . . . 255

4.61 Simulations numériques avec le « modèle 2 » d'adsorption en dynamique du THT pour $u = 286$ m.h^{-1} sur un filtre quatre couches de FM30K. . . . 255

4.62 Représentation schématique d'un filtre de textile multi-couches dans le module d'adsorption dynamique utilisé dans COMSOL. . . . 257

4.63 Vues du maillage en deux dimensions et de la densité des nœuds en trois dimensions. . . 257

4.64 Comparaisons des courbes de percée du « modèle 1 », du « modèle 3 » et des valeurs expérimentales. . . . 258

4.65 Vue en coupe du filtre après un temps d'adsorption de 7.10^3 s, pour le dichlorométhane. . 259

4.66 Vue en coupe du filtre après un temps d'adsorption de 2.10^4 s, pour le toluène. . . . 259

4.67 Vision schématique des solutions par simulation numérique des adsorptions en dynamique. 260

4.68 Géométrie réelle du module d'adsorption–électrodésorption. . . . 261

4.69 Comparaisons des courbes de percée obtenues entre avec les deux modules pour l'adsorption en dynamique de toluène à 300 m.h^{-1} sur un filtre trois couches de THC515. . . 262

4.70 Courbes de désorption correspondantes aux cycles d'adsorption du toluène présentés sur la figure 4.69. . . . 264

4.71 Courbes d'échauffement en fonction de la puissance électrique délivrée pour les cycles 3, 4 et 5. Les courbes de tendances issues des valeurs sont représentées par les lignes pleines. . . . 265

4.72 Cycles de régénération avec le toluène. . . . 265

4.73 Courbes de percée pour le mélange de COV simulant un biogaz. 267

4.74 Cycles d'adsorption et de régénération « optimisés » pour le mélange de composés simulant un biogaz réel. 268

4.75 Courbe d'échauffement moyenne en fonction de la puissance électrique fournie pour la régénération du filtre cinq couches de THC515. La courbe de tendance est représenté par une ligne pleine. 269

4.76 Images obtenues par caméra thermique en différents points du filtre lors de la désorption électrothermique. 270

4.77 Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone étendue à la surface du matériau B1 et le spectre correspondant xix

4.78 Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone localisée à la surface du matériau B1 et le spectre correspondant xix

4.79 Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone étendue à la surface du matériau NC60 et le spectre correspondant xix

4.80 Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone localisée à la surface du matériau NC60 et le spectre correspondant xx

4.81 Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone étendue à la surface du matériau FM30K et le spectre correspondant xx

4.82 Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone localisée à la surface du matériau FM30K et le spectre correspondant xx

4.83 Photographies de l'équipement utilisé dans l'unité pilote de mesure de perte de charge dans les textiles : gestion du flux, capteur de pression différentielle, points de mesure et vue d'ensemble. xxi

4.84 Photographies de l'équipement utilisé dans l'unité pilote d'adsorption en dynamique : réservoir de COV sous forme liquide, jeu de contrôleur massique gaz et module d'adsorption–désorption pour les textiles xxi

4.85 Chromatogramme d'un échantillon de la phase gaz d'un adsorbant chargé en éthanethiol et désorbé à 200 °C sous azote. xxii

4.86 Chromatogramme d'un échantillon de la phase gaz d'un adsorbant chargé en isopropanethiol et désorbé à 200 °C sous azote. xxii

4.87 Chromatogramme d'un échantillon de la phase gaz d'un adsorbant chargé en isopropanethiol et désorbé à 200 °C sous air reconstitué. xxiii

4.88 Chromatogramme d'un échantillon de la phase gaz d'un adsorbant chargé en THT et désorbé à 200 °C sous azote. xxiii

4.89 Chromatogramme d'un échantillon de la phase gaz d'un adsorbant chargé en THT et désorbé à 200 °C sous air reconstitué. xxiv

Liste des tableaux

1.1 Production d'énergie primaire biogaz en 2007 par habitant (EurObserv'ER, 2008). . . . 5

1.2 Comparatif et composition gaz naturel–biogaz en fonction des sources principales de substrat. 10

1.3 Caractéristiques de déchets ménagers (Suez et al., 2009; Deublein, 2008). Les pourcentages sont en valeurs massiques. 11

1.4 Bilan économique de la filière biogaz pour un CSDU 13

1.5 Bilan économique de la filière biogaz pour une STEP 14

1.6 Valeurs indicatives des rendements de production pour quelques substrats agricoles et agro-industriels 15

1.7 Bilan économique de la filière biogaz pour les substrats agricoles et agro-industriels . . . 16

1.9 Sites industriels de production de biogaz. 17

1.10 Évaluation des technologies de traitement d'H_2S. ++ très élevé, + élevé et - faible. . . . 20

1.11 Principaux siloxanes présents dans les biogaz (Kurita and Kondo, 1954; Schweigkofler and Niessner, 1999; Lide, 2004). 25

1.12 Concentrations répertoriées dans la littérature des COV majeurs présents dans les biogaz. Les composés mentionnés entre parenthèses sont les substances majoritaires. 28

1.13 Composition typique d'un biogaz et les effets néfastes liés. 30

1.14 Tolérances en impuretés dans le combustible pour l'alimentation de moteurs à combustion et de turbines. Les concentrations sont ramenées à la quantité de CH_4 dans le gaz. n.r correspond à une valeur non référencée (Moletta, 2008; Deublein, 2008; Deed et al., 2004b). 31

1.15 Tolérances en impuretés pour l'injection dans le réseau de gaz naturelle ou l'utilisation comme carburant. Les concentrations sont ramenées à la quantité de CH_4 dans le gaz. n.r correspond à une valeur non référencée. 32

1.16 Tolérances en impuretés dans le combustible pour l'alimentation d'une pile de type MCFC ou SOFC. Les concentrations sont ramenées à la quantité de CH_4 dans le gaz. n.r. correspond à une valeur non référencée. 34

1.17 Objectifs en fonctions des applications de valorisation du biogaz. Les concentrations sont ramenées à la quantité de CH_4 dans le gaz. « n.r. » correspond à une valeur non référencée. 35

1.18 Solubilité de certains composés du biogaz dans l'eau (Lide, 2004) 36

1.19 Sites industriels de traitement de biogaz. STEP= station d'épuration, CSDU = centre de stockage de déchets ultimes 46

1.20 Fabricants de membranes et principaux matériaux utilisés. 49

1.21 Équations alternatives pour le modèle d'Ergun de perte de charge dans des lits de particules Ozahi et al. (2008). 58

1.22 Classification des types d'isothermes et leurs interprétations (Evans et al., 1986; Condon, 2006) 63

2.1 Récapitulatif des paramètres morphologiques des textiles de carbone activé. Les textiles `FM100` et `C-TEX13` ne sont pas exhaustivement caractérisés car uniquement étudiés dans l'étude du comportement électrique des textiles. Pour des raisons d'ordre de grandeur, les unités utilisées ne sont pas nécessairement celles rapportées dans le glossaire. 90

2.2 Propriétés physiques des matériaux. † polyacrylonitrile 96

2.3 Résumé des COV étudiés, concentrations représentatives considérées et propriétés physiques (Kurita and Kondo, 1954; Lide, 2004). 99

2.4 Conditions expérimentales initiales du suivi des cinétiques d'adsorption des COV. 103

2.5 Méthodes chromatographiques utilisées pour la quantification des COV dans l'étude statique. 105

2.6 Conditions limites de débits d'utilisation sur l'unité pilote de volatilisation. 112

2.7 Conditions opératoires des mesures de courbes de percée. Le gaz de ville contient 95 ± 2% de CH_4. Le biogaz est un mélange CH_4–CO_2 d'un ratio volumique 55:45. 113

2.8 Conditions opératoires des mesures d'adsorption en dynamique réalisées avec le module d'adsorption–désorption. 115

2.9 Méthodes chromatographiques utilisées pour la quantification des COV dans l'étude statique. 117

2.10 Conditions opératoires pour les cycles d'adsorption–désorption. 122

2.11 Dimensions des pièces de textiles étudiées avec le premier module. 123

3.1 Résultats des modélisations des cinétiques d'adsorption. 129

3.2 Capacités d'adsorption pour les COV étudiés rapportées dans la littérature 134

3.3 Fonctions d'erreurs utilisables dans les régression non linéaires. n et d sont respectivement le nombre de mesures et le degré de liberté du modèle. 141

3.4 Tests statistiques de normalité pour les résidus relatifs issus des quatre modélisations. . . 147

3.5 Tests d'identité de Wilcoxon-Mann-Whitney des résidus des modélisations avec comme référence la modélisation de Langmuir-Freundlich. 147

3.6 Analyses des régressions pour les quatre modèles. 147

3.7 Valeurs des paramètres ajustés du modèle de Langmuir-Freundlich appliqué à l'adsorption des différents COV à 25 °C. 150

3.8 Résultats des régressions pour les modèles de Steinhart-Hart et Nasar. Le terme RSS correspond à la somme des résidus des écarts au carré. 172

3.9 Tests statistiques de normalité pour les résidus obtenus avec les modèles de Nasar et Steinhart-Hart. 173

3.10 Test d'identité de Wilcoxon-Mann-Whitney entre les résidus obtenus avec les modèles de Nasar et Steinhart-Hart. 173

3.11 Résultats des régressions pour le modèle général de Steinhart-Hart incluant la géométrie de la pièce de textile. Le terme RSS correspond à la somme des résidus des écarts au carré .174

3.12 Données des thermogrammes présentés dans les figures 3.53–3.55. 177

3.13 Données des thermogrammes pour la pièce de textile de 200×40 FM30K. 179

3.14 Modélisation par le modèle de Steinhart-Hart pour l'influence de l'atmosphère sur le comportement électrique d'une pièce de 100×100 mm de THC515. Le terme RSS correspond à la somme des résidus des écarts au carré. 182

3.15 Condition d'adsorption appliquée préalablement aux mesures de comportement électrique d'une pièce de 100×100 mm de THC515. 185

3.16 Propriétés physiques des textiles. Les valeurs présentées ont été arrondies en tenant compte des incertitudes. 189

3.17 Valeurs des paramètres du modèle de Hart généralisé pour les différentes textiles étudiés. 189

4.1 Quelques caractéristiques déterminées à partir des mesures de porosité par inclusion de mercure. 194

4.2 Tableau comparatif des diamètres d'interstices. 197

4.3 Tests de normalité pour les résidus des fonctions polynomiales de degré 3 et 4. 199

4.4 Table d'ANOVA pour la modélisation par les fonctions polynomiales de degré 3 et 4. † Degré de liberté. 200

4.5 Valeurs des paramètres du modèle de Reynolds pour les filtres mono-couches. 202

4.6 Valeurs des paramètres du modèle de Reynolds relatif à une couche pour les filtres mono-couches. 203

4.7 Valeurs ajustées des caractéristiques ϵ et S en fonction du modèle d'Ergun pour les filtres mono-couches et des diamètres équivalents. 205

4.8 Caractéristiques de lits filtrants denses composés des matériaux usuels. 206

4.9 Comparaison des valeurs des paramètres ajustés du modèle d'Ergun et des valeurs expérimentales. 206

4.10 Valeurs ajustées de la caractéristique S en fonction du modèle d'Ergun « contraint » pour les filtres mono-couches. 207

4.11 Valeurs ajustées des caractéristiques τ et a_{vd} en fonction du modèle de Comiti pour les filtres mono-couches. 210

4.12 Valeurs ajustées de la caractéristique r_0 à partir de la relation de Goodings « contrainte » pour les filtres mono-couches. 213

4.13 Valeurs ajustées des caractéristiques r_0 et λ_0 à partir de la relation de Goodings pour les filtres mono-couches. 214

4.14 Résultats des modélisations de la variation des caractéristiques des filtres multi-couches par les relations (4.11) et (4.12) pour le FM30K et le THC515. 219

4.15 Résultats des modélisations de la variation des caractéristiques des filtres multi-couches par les relations (4.13) et (4.14) pour le THC515. 221

4.16 Comparaison des prévisions des pertes de charge par simulation et des valeurs expérimentales. 223

4.17 Valeurs des paramètres ajustés du modèle de Langmuir à partir des points à basse concentration pour les différents COV et à 25 °C. 231

4.18 Résumé des paramètres fournis aux systèmes de résolution pour le « modèle 1 ». 238

4.19 Résultats des différentes relations empiriques utilisées pour évaluer D_m, D_L et k_f dans le cas de l'adsorption *d'isopropanol* à une vitesse superficielle de 100 m.h^{-1}, à 20 °C et $1,013.10^5$ Pa. 245

4.20 Caractéristiques physico-chimiques des composés de la matrice biogaz. 246

4.21 Caractéristiques physico-chimiques des COV. 246

4.22 Valeurs des coefficients D_L et k_f pour l'ensemble des COV et aux différentes vitesses superficielles expérimentales, à 20 °C et $1,013.10^5$ Pa. 247

4.23 Résultats d'adsorption en dynamique des COV de la thématique « biogaz » sur un filtre cinq couches de `THC515`, avec le « modèle 1 ». 249

4.24 Résultats d'adsorption en dynamique du THT de la thématique « gaz de ville » sur un filtre quatre couches de `FM30K`, avec le « modèle 1 ». 251

4.25 Écarts de prédiction entre les modèles de Langmuir et Langmuir-Freundlich aux concentrations de travail en dynamique. 252

4.26 Valeurs des paramètres de transfert de masse utilisés dans le « modèle 2 ». 255

4.27 Résumé des modèles de simulation d'adsorption utilisés. 256

4.28 Paramètres de résolution utilisés pour le « modèle 3 ».† Modèle de résolution matricielle pour approcher la solution tirant partie de la géométrie. 258

4.29 Quantités de toluène adsorbées et désorbées durant les cinq cycles d'adsorption-électrodésorption sur un filtre trois couches de `THC515` 263

4.30 Conditions opératoires des mesures d'adsorption en dynamique réalisées avec le module d'adsorption–désorption. 266

4.31 Résultats individuels de temps de percée et de quantité adsorbée lors d'une adsorption en dynamique de 60 h. 266

Communications scientifiques

Articles de revues internationales

Boulinguiez, B. & Le Cloirec, P. *Adsorption on Activated Carbons of Five Selected Volatile Organic Compounds Present in Biogas : Comparison of Granular and Fiber Cloth Materials*. Energy & Fuels 24, 4756–4765 (2010).

Boulinguiez, B. & Le Cloirec, P. *Chemical transformations of sulfur compounds adsorbed onto activated carbon materials during thermal desorption*. Carbon 48, 1558–1569 (2010).

Boulinguiez, B. & Le Cloirec, P. *Biogas pre-upgrading by adsorption of trace compounds onto granular activated carbons and an activated carbon fiber-cloth*. Water Science & Technology 59, 935–941 (2009).

Boulinguiez, B. & Le Cloirec, P. *Adsorption/Desorption of Tetrahydrothiophene from Natural Gas onto Granular and Fiber-Cloth Activated Carbon for Fuel Cell Applications*. Energy & Fuels 23, 912–919 (2009).

Boulinguiez, B., Le Cloirec, P. & Wolbert, D. *Revisiting the Determination of Langmuir Parameters-Application to Tetrahydrothiophene Adsorption onto Activated Carbon*. Langmuir 24, 6420–6424 (2008).

Communications orales

Boulinguiez, B., Giraudet, S. & Le Cloirec, P. *Removal of undesirable VOCs from biogas by adsorption onto activated carbon fiber cloths. From a static approach to a dynamic modeling*. 7 European Congress of Chemical Enginneering (CHISA 2010) (2010), Prague - Czech Republic.

Boulinguiez, B., Giraudet, S. & Le Cloirec, P. *Removing undesirable VOCs from biogases using the electrochemical swing adsorption onto activated carbon fiber cloths*. Carbon 10 International Conference (2010), Clemson - USA.

Boulinguiez, B., Le Cloirec, P. & Giraudet, S. *Upgrading of biogas by electrothermal swing adsorption onto activated carbon fiber cloth - Road to an industrial process*. A&WMA 103 Annual Conference & Exhibition (2010) Calgary - Canada.

Boulinguiez, B., Le Cloirec, P. & Giraudet, S. *To a Better Assessment of Parameter Values of Langmuir Adsorption Model with Nonlinear Regression*. International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA10) (2010), Awaji - Japan.

Boulinguiez, B., Le Cloirec, P. & Giraudet, S. *The Added Value of ACFC to Reach High-Grade Methane from Biogas*. International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA10) (2010), Awaji - Japan.

Boulinguiez, B., Giraudet, S. & Le Cloirec, P. *Pressure Drop Models In Activated Carbon Fiber-Cloth Material*. Global Challenges for Sustainable Development (GCSD'2010) (2010), Rennes - France.

Boulinguiez, B. & Le Cloirec, P. *Tetrahydrothiophene removal in natural gas for fuel cell application*

- *Byproducts formation aspect*. Carbons for Energy Storage and Environment Protection (CESEP 09) (2009), Malaga - Spain.

Boulinguiez, B., Le Cloirec, P. & Giraudet, S. *Pre-upgrading of biogas by adsorption of COV onto fiber-cloth activated carbon*. Carbons for Energy Storage and Environment Protection (CESEP 09) (2009), Malaga - Spain.

Boulinguiez, B. & Le Cloirec, P. *On the use of the Langmuir adsorption model - Linear and nonlinear regression procedures*. A&WMA 102 Annual Conference & Exhibition (2009), Detroit - USA.

Boulinguiez, B. & Le Cloirec, P. *Natural Gas Desulfurization By Adsorption Onto Activated Carbon Fiber-Cloth - Fuel Cell Applications*. A&WMA 102 Annual Conference & Exhibition (2009), Detroit - USA.

Boulinguiez, B. & Le Cloirec, P. *Tetrahydrothiophene removal from natural gas by activated carbon fiber-cloth for fuel cell applications*. Carbon'09 International Conference (2009), Biarritz - France.

Boulinguiez, B. & Le Cloirec, P. *Parameters assessment of the Langmuir adsorption model - linear and nonlinear regression comparison*. Carbon'09 International Conference (2009), Biarritz - France.

Boulinguiez, B. & Le Cloirec, P. *Removal of trace compounds in biogas by adsorption onto activated carbon materials*. 8th World Congress of Chemical Engineering (2009), Montréal - Canada.

Boulinguiez, B. & Le Cloirec, P. *Biogas pre-upgrading by adsorption of trace compounds onto activated carbon*. IWA Chemical Industries 2008 (2008), Beijing - China.

Communications posters en premier auteur

12 communications dans différents congrès internationaux et nationaux :

- International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA10) (2010), Awaji - Japan ;
- Congès annuel du groupement français d'études du carbon (2010) Gréoux-les-Bains - France ;
- Global Challenges for Sustainable Development (GCSD'2010) (2010), Rennes - France ;
- Carbons for Energy Storage and Environment Protection (CESEP 09) (2009), Malaga - Spain ;
- Congrès biannuel de la Société Française de Génie des Procédés SFGP 2009 (2009), Marseille - France ;
- A&WMA 102 Annual Conference & Exhibition (2009), Detroit - USA ;
- 8th World Congress of Chemical Engineering (2009), Montréal - Canada ;
- SFGP-Journées Cathalat Letort (2008), Toulouse - France.

Introduction générale

Contexte de l'étude

«. . . une baisse de 2,8% des émissions globales de CO_2 pour 2009.»

Telles étaient les prévisions des chercheurs du Groupement d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat en 2008, en s'appuyant sur les estimations de la croissance mondiale par le Fond Monétaire International. Bien que les chiffres définitifs ne soient pas encore publiés, cette valeur ne sera vraisemblablement pas atteinte (EurObserv'ER, 2009). Le léger ralentissement noté en 2008 et le recul prévu pour 2009 ne compensent pas les résultats des années antérieures, les émissions de la décennie en cours se situent légèrement au-delà du plus pessimiste des scénarios proposés par le consortium du Groupement d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat, estimant en l'absence de mesures de réduction massive des émissions des gaz à effet de serre, une augmentation de température moyenne mondiale entre 1,4 et 5,8 °C d'ici 2020. Malgré les controverses autour de la démarche scientifique et des prévisions publiées par ce consortium, la diminution des rejets de CO_2 au sein de l'union européenne n'en reste pas moins un enjeu et un débat sur les scènes politique, économique et scientifique.

À l'échelle mondiale, l'étude annuelle du consortium scientifique Global Carbon Project rapporte une augmentation en 2008 des émissions mondiales de CO_2 à 10^7 t_C, établissant un nouveau record (Global Carbon Project, 2007). La combustion des ressources fossiles[1] compte pour l'essentiel des émissions anthropogéniques de CO_2, à hauteur de $8{,}7.10^6$ t_C ; quantité excédant de 29% le niveau de l'année 2000 et de 41% celui de 1990, année de référence du protocole de Kyoto. La problématique des émissions de CO_2 est d'intérêt mondial, en dépit de la disparité des politiques conduites aux échelles nationales.

Les premiers secteurs pointés du doigt vis-à-vis des émissions de CO_2 restent le transport et le résidentiel, deux secteurs liés à la consommation énergétique. Le dernier grand sommet en date, le COP 15[2] qui s'est déroulé en 2009 à Copenhague a clairement établi que la stabilisation des rejets de gaz à effet de serre impliquait le développement des *énergies renouvelables*.

Les conflits liés à la diminution des ressources en énergies fossiles nourrissent également l'actualité de ce début de siècle. La demande mondiale en énergie primaire a augmenté d'environ 2% par an, de 1980 à 2005. Adoptée en avril 2009, la directive 2009/28/CE sur les énergies renouvelables traduit l'engagement des états membres de l'union européenne d'atteindre l'objectif d'une consommation énergétique provenant à hauteur de 20% d'énergies renouvelables, d'ici fin 2010. Les développements des différentes technologies — l'éolien, le photo-voltaïque, le solaire thermique, la géothermie, les biocarburants, le *biogaz*, *etc.* — relatives aux diverses énergies renouvelables connaissent des croissances im-

[1] pétrole, charbon, gaz, *etc.*
[2] conférence sur le changement climatique des Nations Unies

portantes. La complémentarité de ces technologies offre une réponse pertinente à la demande en énergie primaire. Dans l'éventail des technologies offrant une solution à la diminution des réserves d'énergies fossiles polluantes, il convient de mentionner le développement des technologies à très faibles rejets de CO_2, telles que les piles à combustible, pouvant être alimentées avec du gaz naturel ou du biogaz épuré (Basu, 2007).

L'intérêt environnemental de la réduction des émissions de CO_2 coïncide avec les démarches adoptées pour la production et la consommation des énergies futures. Acteur direct selon ces deux axes, le *biogaz* apparaît comme une technologie versatile et prometteuse. L'impact environnemental de la production et valorisation du biogaz est facilement démontrable. La simple conversion par combustion du CH_4 en CO_2 réduit à 8% le potentiel initial de gaz à effet de serre d'un biogaz émis directement dans l'atmosphère. Cette amélioration du bilan carbone est multipliée si le biogaz est épuré et valorisé.

La production européenne d'énergie primaire à partir de cette « ressource » a atteint $7{,}5.10^6$ tep en 2008. Soit une augmentation de 4,4% par rapport à 2007, avec $318{,}6.10^3$ tep supplémentaires (EurObserv'ER, 2009). Les prévisions relatives à la production énergétique à partir de biogaz estiment que la conversion de la biomasse disponible en Europe en biogaz couvrirait 50% des besoins du secteur transport de l'union européenne en 2020 (EurObserv'ER, 2009). Le biogaz est donc une filière en pleine expansion, au potentiel remarquable. Un rapide état des lieux de la production de biogaz en Europe en 2007 est représenté sous forme cartographique sur la figure 1. L'Allemagne est le premier pays producteur de biogaz avec $3{,}7.10^6$ tep en 2008, suivie du Royaume-Uni. La France représente la troisième production et valorisation de biogaz en Europe avec un volume inférieur à $0{,}5.10^6$ tep en 2008. Cette différence de production marque l'écart prononcé qui existe entre les deux premiers producteurs européens et le reste de l'union européenne, tout en suggérant implicitement le potentiel restant à exploiter dans un pays comme la France, premier au classement européen en terme de capacité de production de biogaz, où 82 projets ont été promus dans le cadre du Plan de Performance Énergétique, ces deux dernières années.

Problématique

Un biogaz brut s'assimile à un mélange gazeux complexe : CH_4 et CO_2 représentent au minimum 95% de la composition, H_2S, H_2O, NH_3 sont présents en quantités non négligeables et des composés organiques volatils à l'état de traces concluent cette composition. Un nombre diverses d'applications sont envisageables pour la valorisation d'un biogaz : production d'électricité, cogénération d'électricité et de chaleur, biométhane carburant, injection dans le réseau de gaz naturel, alimentation de pile à combustible, *etc*.

L'exploitation de ces voies de valorisation requiert la mise en œuvre de procédés de *purification* du gaz brut, dont le degré de traitement est conditionné par l'application ciblée. Toutefois, les espèces délétères majeures comme le sulfure d'hydrogène H_2S ou les composés organiques halogénés sont prohibées de toutes les voies de valorisations énergétiques des biogaz. Depuis une vingtaine d'année, divers procédés de purification ont été proposés, en particulier, des procédés considérant comme composé cible H_2S et des procédés de séparation CH_4–CO_2. Les technologies habituelles sont employées : absorption, condensation ou cryogénisation, séparation membranaire et adsorption.

La croissance du niveau de technicité des voies de valorisation a permis l'augmentation des rendements de production énergétique à partir des biogaz, au dépens des limites d'admissibilité en composés

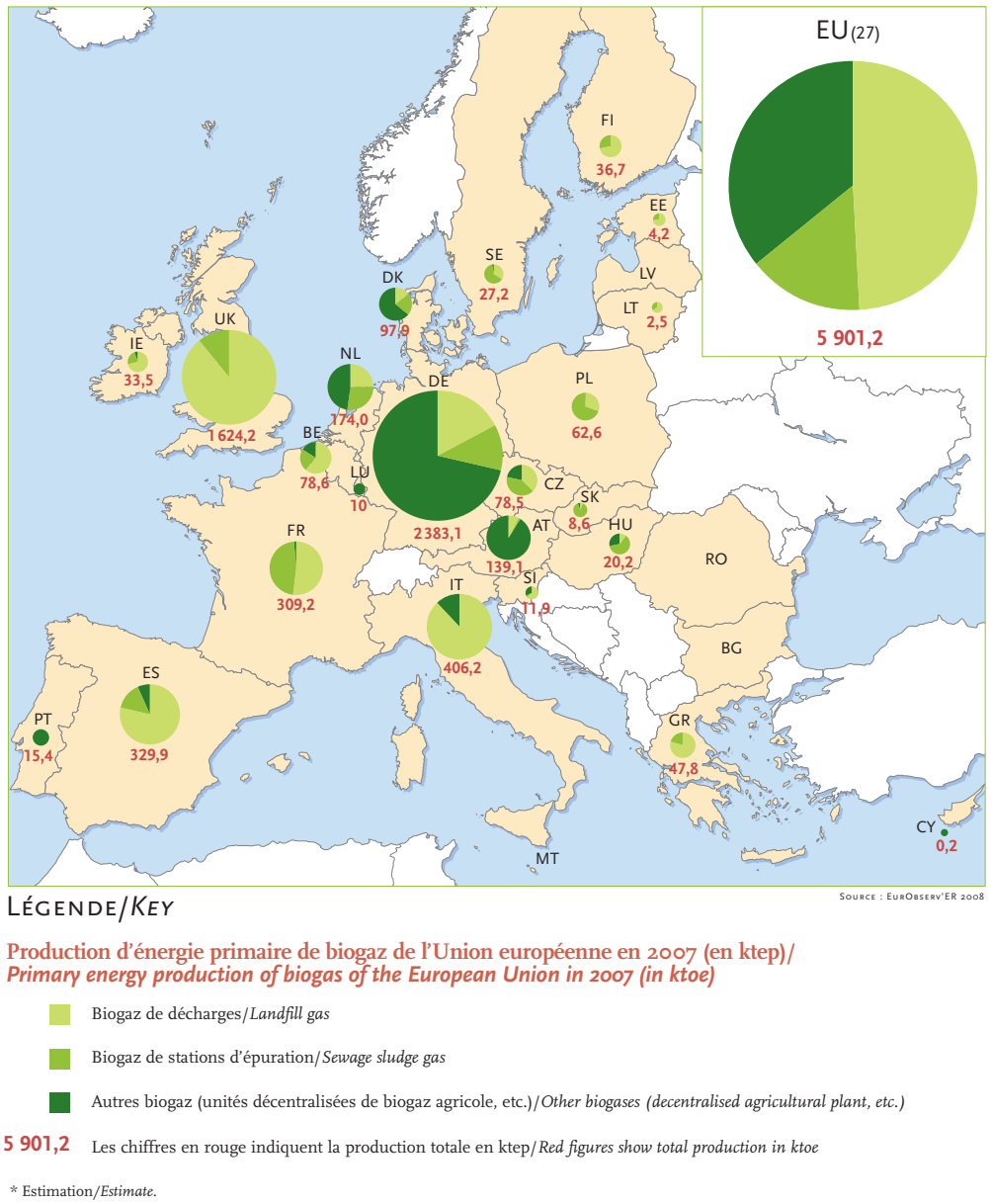


Figure 1 – Production d'énergie primaire de biogaz en Europe en 2007 (EurObserv'ER, 2008).

néfastes. Ce développement couplé à l'émergence de nouveaux composés nocifs dans la composition des biogaz, comme les *siloxanes* présents à *l'état de traces* a démontré les limites des procédés de purification habituellement employés ; des procédés alternatifs de purification des composés à l'état de traces sont nécessaires.

De manière analogue, l'alimentation d'une pile à combustible par du gaz de ville ou un autre gaz à forte teneur en CH_4, tel que du biométhane requiert une purification poussée de celui-ci. En particulier, la désulfuration[3] complète du gaz est péremptoire pour protéger la pile et garantir son fonctionnement optimal.

Parmi les technologies de purification, l'adsorption sur *charbon actif* est une réponse pertinente et économiquement viable, pour l'épuration des composés à l'état de traces dans des matrices complexes. De plus, cette technologie versatile est applicable et dimensionnable à des procédés nécessairement *continus* de valorisation énergétiques des biogaz.

[3]les composés soufrés sont des poisons des catalyseurs mis en œuvres dans diverses piles à combustible

La perspective finale est la suivante : un procédé de traitement *continu* d'adsorption sur *charbon actif* des composés à l'état de traces dans des gaz à fort potentiel énergétique. Compte tenu de la possibilité de régénérer par effet Joule les textiles de carbone activé, ceux-ci offrent une option prometteuse en tant que matériau adsorbant pour le procédé.

Structure de l'étude

Afin d'aborder la problématique de la purification des composés à l'état de traces dans les gaz à fort potentiel énergétique, une étude composée de quatre chapitres est proposée.

Le premier introduit la thématique des biogaz par une présentation des principaux modèles technico-économiques européens de production. Une synthèse des caractéristiques des biogaz est ensuit dressée, avec l'influence des substrats utilisés et les répercussions sur les espèces constituant les biogaz ; l'accent est porté sur les composés à l'état de traces. Les différentes applications de valorisations envisageables à partir des gaz à fort potentiel énergétique sont présentées, préalablement aux procédés et filières de traitement unitaire habituellement employées et leur impact sur les composés à l'état de traces. Ce chapitre se conclut par un état de l'art des procédés d'adsorption–désorption sur textile de carbone activé, en présentant les théories nécessaires à l'appréhension des phénomènes chimiques, physiques et aérauliques. L'ensemble des informations recueillies dans cette première partie conditionne les choix de méthodologie pour les études expérimentales et de modélisation discutées dans les chapitres suivants.

Le chapitre 1 ayant défini les besoins d'une étude expérimentale en discontinu et en continu, le second chapitre décrit les mises en œuvre des diverses méthodologies employées de cette étude. Les matériaux carbonés sélectionnées sont présentés et caractérisés. La première approche expérimentale des phénomènes d'adsorption en condition *statique* est détaillée. Les unités pilotes conçues et employées dans la deuxième phase expérimentale relative aux conditions *dynamiques* sont développées. Enfin, les expériences de *régénération thermique* des matériaux sont exposées.

Le troisième a pour but de dresser une *comparaison* des différents matériaux carbonés étudiés, afin d'évaluer le potentiel des textiles de carbone activé, mais également de les comparer par rapport à des charbons actifs en grains ; le but étant de sélectionner le textile le plus adéquat pour le procédé d'adsorption–électrodésorption en continu. Les capacités d'adsorption des différents matériaux pour diverses molécules cibles sont quantifiées et modélisées, les cinétiques d'adsorption évaluées et la phase de régénération thermique approchée.

Dans l'optique d'une application industrielle du procédé de traitement des composés à l'état de traces, il est nécessaire d'établir un procédé continu. Une approche générale en trois parties a été réalisée. La première est relative aux phénomènes spécifiques *d'écoulements* des gaz dans les textiles, permettant d'accéder aux paramètres caractéristiques des filtres multi-couches de textile de carbone activés ; paramètres repris dans la seconde discussion, qui formule des conclusions sur la faisabilité de *l'adsorption en dynamique* de certaines molécules cibles — toluène, isopropanol, dichlorométhane, éthanethiol, siloxane D4 et tétrahydrothiophène — à l'état de traces dans une matrice représentative d'un gaz à fort potentiel énergétique ; conclusions qui donnent lieu à un premier dimensionnement à l'échelle du laboratoire d'un procédé *d'adsorption–électrodésorption* sur un filtre multi-couche de textile de carbone activé.

Chapitre 1

État de l'art

1.1 Biogaz en Europe

Au sein de l'Union Européenne, différents modèles technico-économiques ou stratégies de production de biogaz sont mis en œuvre, en fonction de la source de matière organique principalement exploitée, mais également en fonction du procédé de valorisation majoritairement employé. Le classement de la production d'énergie primaire biogaz ramenée au nombre d'habitants met en avant la position dominante des pays d'Europe du nord. Selon le classement présenté dans le tableau 1.1, la France est 14ème, l'Allemagne et le Royaume-Uni restent premiers au classement. Les stratégies de gestion de biogaz des principaux producteurs en Europe sont passées en revue.

Pays	Production (tep.hab^{-1})
Allemagne	29 000
Royaume-Uni	26 700
Luxembourg	21 000
Danemark	18 000
Autriche	16 800
Pays-Bas	10 600
Irlande	7 800
Rép. tchèque	7 600
Belgique	7 400
Espagne	7 400
Finlande	6 900
Italie	6 900
Slovénie	5 900
France	4 900
Grèce	4 300

Table 1.1 – Production d'énergie primaire biogaz en 2007 par habitant (EurObserv'ER, 2008).

1.1.1 Le modèle allemand : la diversité des installations

Dans les années 1980, les politiques allemandes de développement du biogaz se sont axées sur l'augmentation des prix d'achat de l'électricité, pour les faire correspondre aux coûts de production. Par conséquent, un grand nombre d'installations de petites dimensions, isolées en campagne, ont pu se dévelop-

per et survivre aux difficultés économiques rencontrées par l'agriculture durant cette période (Weiland, 2006). L'Allemagne compte environ 4 000 installations de méthanisation, à l'échelle de l'exploitation agricole dans leur grande majorité. Une deuxième phase de développement de la méthanisation a conduit les producteurs de biogaz à augmenter leur production en additionnant à leurs substrats des déchets agro-alimentaires, bénéficiant alors de revenus supplémentaires par la redevance du traitement, facturée aux producteurs de déchets. En 2004, un troisième volet du développement est activé avec l'instauration d'une loi sur l'électricité renouvelable, autorisant et rémunérant la production à partir de cultures dédiées. Certaines installations agricoles sont alors devenues des centrales de production d'énergie à part entière, délaissant complètement l'activité agricole vivrière. Elles passent de la centaine de kilowatts produite, à quelques mégawatts. Le pays compte quelques usines d'une puissance de 30 MW, qui sont alimentées par plusieurs hectares de cultures (Holm-Nielsen and Seadi, 2003). Parallèlement à ce développement, la filière de traitement des rejets agricoles et des rejets agro-alimentaires continue son développement grâce à une motion interdisant le traitement conjoint des déchets agro-alimentaires avec des cultures dédiées ou de la biomasse alimentaire. Une loi de 2008 annonce déjà le quatrième volet du développement du biogaz en Allemagne, en fixant les conditions requises pour l'injection de biogaz dans le réseau de gaz naturel.

Le paysage des installations de production de biogaz en Allemagne se schématise par un grand nombre d'installations à la ferme datant des années 80 et un nombre réduit d'installations de grandes dimensions utilisant des cultures dédiées ; la valorisation se faisant par production d'électricité décentralisée et rachetée par les fournisseurs locaux, on parle du modèle *décentralisé* (Weiland, 2006). Selon le Ministère de l'Environnement Allemand, en 2007 $1{,}143.10^6$ t de CO_2 ont été économisées grâce aux systèmes de génération d'énergies à partir de biogaz, lesquels assurent une capacité de 1 100 MW en 2010 (BMU, 2010).

1.1.2 Le modèle danois : un système centralisé

A contrario, le modèle danois initié à la même période est qualifié de centralisé (Nielsen, 2003). Des groupes de producteurs s'associent afin de générer de l'énergie par méthanisation, de traiter des déchets agro-alimentaires et d'optimiser l'utilisation des rejets d'élevages (Angenent et al., 2004). Ce sont eux, qui les premiers vont développer la co-digestion : mélange de substrats ayant diverses origines. Suite au choc pétrolier de 1985, le gouvernement prend la responsabilité de supporter les projets collectifs et non individuels. Il s'agit de réduire les coûts en réalisant des économies d'échelle (Jensen and Jensen, 2000). Le point crucial dans ce développement est le choix de la valorisation envisagée, qui ne se limite pas uniquement à l'électricité mais également à la chaleur produite par cogénération. [1]. En effet, le biogaz valorisé par cogénération permet de redistribuer l'énergie thermique dans les réseaux de chaleur municipaux, très denses au Danemark, 60% des habitations individuelles y sont connectées (Wellinger, 2003).

Les coopératives agricoles, les collectivités locales et les entreprises privées danoises ont su dialoguer et se regrouper afin de se donner les moyens de construire des unités de production de grandes dimensions. Les déchets sont collectés dans un rayon de quelques kilomètres autour de l'usine, les agriculteurs alimentant l'usine sont rétribués par le digestat qui leur est retourné pour amender les sols (Wellinger, 2003). Les économies d'échelle ont permis de contrebalancer les coûts liés à la logistique (Braschkat

[1] électricité et chaleur

et al., 2003).

1.1.3 Le modèle britannique : pression et répression

Le modèle britannique ou anglo-saxon, s'est développé à la même période que les modèles allemand et danois, mais a choisi la troisième catégorie de substrat possible : les déchets organiques solides, déposés en déchèterie. Cette production de biogaz est soutenue par le système des certificats verts britanniques — *Renewables Obligation Certificates* — (Lukehurst, 2003; Deed et al., 2004a). Ce système est basé sur un quota minimum d'énergie renouvelable dans une offre d'approvisionnement électrique de la part d'un fournisseur. En 2009, les fournisseurs d'énergie devaient justifier une proportion d'énergie renouvelable à hauteur de 9,1% (EurObserv'ER, 2009). Si ce ratio d'énergie renouvelable n'était pas atteint, les fournisseurs étaient soumis à une pénalité de 41 € pour chaque mégawatt-heure manquant. Les autorités britanniques ont utilisé comme levier la répression directe sur les fournisseurs pour le développement du biogaz, favorisant les installations déjà présentes : les déchèteries ; contrairement au modèle allemand et danois qui ont joué la carte de la récompense et de l'attrait financier pour les producteurs de biogaz (Deed et al., 2004b). En 2010, le gouvernement britannique a décidé de soutenir les filières précédemment délaissées, le biogaz agricole et le biogaz provenant des stations d'épuration d'eau, en jouant sur les coefficients des certificats verts accordés.

1.1.4 Une solution à la française

Dans les années 80, la France suit le mouvement de développement du biogaz mais stoppe brutalement ses recherches après le contre-choc pétrolier. Dès lors, un retard conséquent s'accumule, en dépit du plus grand potentiel de production d'Europe (EurObserv'ER, 2009).

Deux approches sont possibles : l'approche allemande, décentralisée et l'approche danoise, collective. L'approche britannique a montrée ses limites et cherche elle même à se réorienter.

Les exploitants agricoles sont tentés par les démarches individuelles, grâce à la possibilité de dégager des revenus complémentaires nouveaux, comme en Allemagne. Dans le modèle collectif, en sus de se heurter à l'association des différents acteurs au sein d'un même projet, les agriculteurs ne conçoivent pas de payer une redevance de traitement pour les déchets agricoles, mais en attendent une rétribution (Wellinger, 2003; Weiland, 2006).

Pour la valorisation du biogaz en France, le modèle allemand semble plus pertinent que le modèle danois, du fait de la faible densité des réseaux de chaleur municipaux en France. De plus, la décentralisation de la production d'énergie électrique représente un facteur de développement dans les zones où l'approvisionnement énergétique était jusqu'alors une difficulté technique en soi. Cependant, dans les zones de forte densité agricole et à proximité des zones urbaines, la mise en place de réseaux collectifs de chaleur n'est pas une solution à exclure (Théoblad, 2004).

Enfin, l'option de pouvoir réinjecter un biogaz épuré dans le réseau de gaz naturel lève une troisième alternative dans le paysage de production du biogaz en France. Bien que, les tendances affichées par les fournisseurs de gaz naturel ne semblent pas supporter le développement de cette option (Holm-Nielsen and Seadi, 2003). En 2010, avec un prix du gaz naturel proche de 0,04 € du kilowatt-heure, la rentabilité de l'injection dans le réseau de gaz d'un biogaz épuré apparaît encore compromise. Les augmentations

futures des combustibles fossiles et le support financier des politiques décideront de la rentabilité de cette valorisation dans les années à venir (Jönsson et al., 2003). L'Europe dénombree déjà en Suède, Danemark et Pays-Bas des sites de production pour lesquels la valorisation du biogaz épuré est l'injection dans le réseau de gaz naturel. Les tolérances d'admissibilité dans ces réseau sont moins contraignantes (Hagen et al., 2001; Jönsson et al., 2003; Gaur et al., 2010).

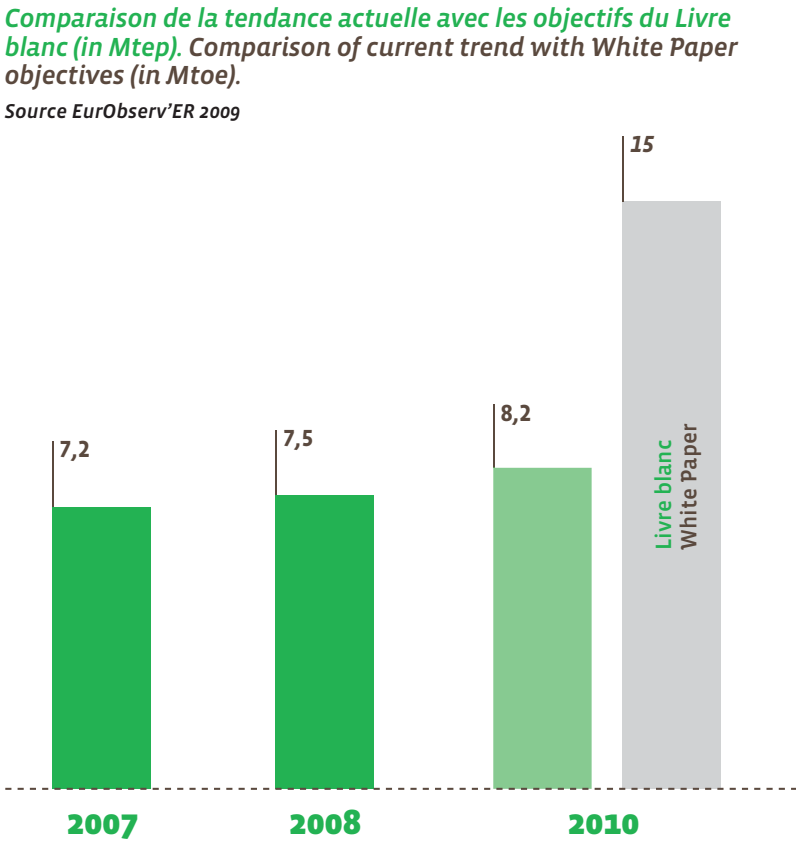


Figure 1.1 – Production primaire d'énergie en Europe et objectif fixé par le Livre Blanc pour la production du biogaz (EurObserv'ER, 2009).

Une réponse unique ne peut pas être formulée pour la stratégie du développement du biogaz en France, on peut prévoir l'émergence d'un modèle proche du modèle allemand, mais pourquoi pas, dans des zones adéquates, un développement similaire au modèle danois.

La seule certitude est l'augmentation de la filière de production de biogaz en France et en Europe pour les années à venir, quelle que soit la ressource ou la valorisation choisie ; la croissance actuelle n'étant pas assez soutenue pour atteindre les objectifs du Livre Blanc de la commission européenne fixés à 15 Mtep pour 2010, figure 1.1, pour répondre aux deux enjeux, que sont la réduction des gaz à effet de serre et l'augmentation de la part du renouvelable dans la production énergétique.

1.2 Biogaz : flux et qualité

Le biogaz est le gaz produit au cours de la réaction de méthanisation. Cette dernière est un processus biologique anaérobique de dégradation de matière organique. Le substrat constitué de protéines, de lipides et de glucides est décomposé par un procédé biologique segmenté en quatre étapes : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. Au cours de cette dernière étape, le CH_4 est produit. Chacune de ces étapes fait appel à des populations microbiennes différentes, agissant en symbiose au sein du consortium bactérien (Gerardi, 2003).

Selon l'équation de Buswell (1930), le rendement théorique de production de méthane peut-être estimé à partir de la composition élémentaire de base d'un substrat, en supposant le réaction totale, sans formation de sous-produits :

$$C_cH_hO_oN_nS_s + yH_2O \longrightarrow xCH_4 + (c-x)CO_2 + nNH_3 + sH_2S$$

$$x = \frac{1}{8}(4\,c + h - 20 - 3\,n - 2\,s)$$

$$y = \frac{1}{4}(4\,c - h - 20 + 3\,n + 3\,s)$$

La production et la composition d'un biogaz sont fortement dépendantes des ratios lipides–glucides–protéines d'un substrat, bien plus que du temps de rétention hydraulique de digestion de ce dernier (Gerardi, 2003).

La température est également un paramètre important de la méthanisation, la vitesse des réactions qui interviennent augmente avec la température jusqu'à 60 °C (El-Fadel et al., 1996). Cependant, il existe deux zones de fonctionnement présentant des optima de température, la zone mésophile, proche de 35 °C et thermophile, proche de 55 °C. Le maintien des digesteurs à ces températures requiert un apport en énergie, l'utilisation d'une partie du biogaz produit couvre cette demande en énergie.

Le fonctionnement à température ambiante, en particulier dans les zones chaudes, est également possible, on parle de conditions psychrophiles. Les rendements de production dans ces conditions sont faibles et peu attractifs, mais les coûts d'installation et de fonctionnement sont minimisés. À l'échelle industrielle, cette solution est rarement retenue en raison de son faible rendement de production (Lettinga et al., 2001). Le fonctionnement en conditions mésophiles est la solution la plus couramment mise en oeuvre en industrie, c'est un compromis entre une réaction de méthanisation assez rapide et une stabilité du procédé pour un coût énergétique raisonnable (Moletta, 2008).

Les constituents présents dans un biogaz dépendent essentiellement de la composition du substrat et non du procédé de production appliqué (Staley et al., 2006; Deublein, 2008). Par conséquent, l'utilisation d'un pré-traitement de ces substrats n'influe pas sur la composition du biogaz, mais sur la quantité de gaz produite (Nah et al., 2000; Azzam and Nasr, 1993; Kopp et al., 1997). La quantité relative de CH_4 dans le biogaz n'est pas modifiée, ni les concentrations des composés minoritaires dans le biogaz, en dépit d'améliorations de production s'échelonnant de 30% à 60% en fonction du type de pré-traitement (Schieder et al., 2000; Clark and Nujjoo, 2000; Tiehm et al., 2001; Bougrier et al., 2006, 2007; Braguglia et al., 2008). La segmentation des productions de biogaz en fonction des ressources de matière organique permet de mieux appréhender la composition des différents biogaz.

1.2.1 Les différents types de ressources

L'étendue des substrats pouvant servir à la production de biogaz est quasi-infinie, n'importe quelle matière organique assimilable par un micro-organisme en condition anaérobie produit du biogaz. Cependant, il est de convention de segmenter les substrats de par leur origine. La classification suivante est habituellement utilisée :

- déchets ménagers et industriels ;
- boues issues du traitement des eaux urbaines domestiques et industrielles ;
- produits agricoles et de l'industrie agro-alimentaire.

Cette segmentation arbitraire est utilisée pour dégager les tendances entre les biogaz provenant de ces substrats. Un comparatif entre le gaz naturel et les biogaz provenant de ces trois principaux substrats est présenté dans le tableau 1.2.

Caractéristiques		Gaz naturel	Biogaz		
			STEP	Agricole	CSDU
CH_4	en vol.	98%	65–75%	45–75%	42–55%
CO_2	en vol.	1%	20–35%	25–55%	25–30%
N_2	en vol.	<1	0–5%	0–5%	10%
O_2	en vol.	3%	0,5%	0–2%	1–5%
H_2S	($mg.Nm^{-3}$)	5	<4 000	<10 000	<3 000
soufre total	($mg.Nm^{-3}$)	30	n.r	n.r	n.r
NH_3	($mg.Nm^{-3}$)	0	traces	0–3	traces
COV	($mg.Nm^{-3}$)	<300	<3 000	<1 500	<2 500
densité/air	(-)	0,57	0,9	0,9	1,1
indice calorifique	($kWh.m^{-3}$)	11,7	6,6–8,2	5,5–8,2	5,0–6,1
équivalent pétrole	($L.m^{-3}$) gaz		0,6–0,65	0,6–0,65	0,6–0,65
index Wobbe	($kWh.m^{-3}$)	14	7,3	6,8	6,7
humidité relative	(-)	60%	100%	100%	100%

Table 1.2 – Comparatif et composition gaz naturel–biogaz en fonction des sources principales de substrat.

1.2.1.1 Centre de stockage des déchets ultimes

Une des voies de traitement des déchets domestiques est l'enfouissement contrôlé. Les déchets, non triés, sont alors entreposés dans des Centres de Stockage de Déchets Ultimes–CSDU de classe II. Le CSDU est composé de casiers, indépendants sur le plan hydraulique, eux-mêmes composés d'alvéoles, dans lesquelles sont entreposés les déchets.

Parmi les déchets ménagers sont présent des déchets assimilables : le papier, la carton, les matières organiques d'origine animale ou végétale et les déchets verts. Une caractérisation typique de déchets ménagers est présentée dans le tableau 1.3.

La part de ces déchets fermentescibles représentent seulement 30–45% des déchets solides totaux, soit 50 à 100 $kg.an^{-1}hab^{-1}$ (Deublein, 2008). Les valeurs indicatives de rendement de production pour les déchets alimentaires oscillent entre 40 et 320 $m^3.t^{-1}$ de déchets traités. Toutefois, ces valeurs sont celles rapportées pour des déchets ménagers organiques parfaitement triés (Görisch, 2008). Les rendements de production pour un déchet non trié sont plus faibles, des valeurs entre 20 et 220 $m^3.t^{-1}$ sont plus

Assimilabilité	Composés	Proportion	MS	MSV
assimilables	putrescibles	33,0%	44%	77%
	papiers	11,7%	68%	80%
	cartons	12,0%	70%	80%
	complexes (brique alimentaire)	8,5%	70%	60%
	textiles	4,2%	74%	92%
	déchets verts	4,5%	50%	79%
non assimilables	plastiques	4,9%	85%	90%
	combustibles divers	1,6%	85%	75%
	verres	5,4%	98%	2%
	métaux	3,7%	90%	1%
	incombustibles divers	8,5%	90%	1%
	déchets spéciaux	2,0	90%	1%

Table 1.3 – Caractéristiques de déchets ménagers (Suez et al., 2009; Deublein, 2008). Les pourcentages sont en valeurs massiques.

représentatives (Deublein, 2008). Le modèle anglo-saxon de production de biogaz ayant favorisé cette méthode de production de biogaz, l'US Environment Protection Agency–EPA a dirigée une partie des recherches sur les biogaz de CSDU au début des années 90. Un modèle simple de la production de biogaz a été proposé (EPA, 1995) :

$$Q_{CH_4} = WL_0k_{dcomp}(e^{-kt_d}) \tag{1.1}$$

avec,

Q_{CH_4}	le taux de production de méthane annuel ($m^3.an^{-1}$)
W	la quantité de déchets traités ($t.an^{-1}$)
L_0	le rendement de production ultime ($m^3.t^{-1}$)
k_{dcomp}	le taux de décomposition (an^{-1})
t_d	l'âge des déchets (an)

Les déchets provenant d'activités industrielles agro-alimentaires légères (restauration collective, marché, *etc.*) présentent des compositions similaires à celles des déchets municipaux.

Les conditions anaérobiques, créées par l'enfouissement des déchets, sont suffisantes pour induire la méthanogénèse. Toutefois, ce procédé n'est pas contrôlé, les temps de séjour et la température ne sont pas optimisés pour la production de CH_4. Les temps de stockage classiques sont compris entre 20 et 30 ans pour des températures de l'ordre de 25 °C. Des températures plus élevées et proches des conditions mésophiles sont atteintes au coeur des alvéoles. Cette production de biogaz est dépendante du degré d'avancement de dégradation des déchets, de l'humidité et de la température. Ces paramètres n'étant pas identiques sur l'ensemble de la zone de dégradation, des variations dans la composition du biogaz sont mesurables entre les cellules d'un même CSDU (Eklund et al., 1998).

Les différentes études traitant de la concentration des COV dans les biogaz de CSDU évaluent à 2 000 $mg.m^{-3}$ en moyenne la concentration totale en COV dans ce type de biogaz, toutefois certaines études rapportent des valeurs beaucoup plus basses, inférieures à 500 $mg.m^{-3}$ (Brosseau and Heitz, 1994; Allen et al., 1997; Eklund et al., 1998; Zou et al., 2003; Staley et al., 2006). Allen et al. (1997) ont suivi la

composition en COV de 7 CSDU. Chaque site était alimenté par des déchets domestiques stabilisés, dans des proportions similaires. Les sites étudiés ne recevaient ni déchets industriels, ni déchets toxiques. Sur 140 composés identifiés seulement 90 se recoupent sur les 7 sites. Ces conclusions mettent en exergue la grande variabilité entre les biogaz de CSDU, rendant nécessaire l'analyse spécifique, site par site, avant la mise en place d'un procédé de traitement.

La composition en CH_4 des biogaz issus de CSDU varient de l'ordre de 15% au cours de l'année et complique, dans une certaine mesure, la valorisation de ce type de biogaz (Allen et al., 1997; Rasi et al., 2007). Cet effet saisonnier est également perceptible sur la composition en COV. La variation de concentration pour certain COV dans un biogaz de CSDU peut être d'un facteur 10 entre la saison chaude et la saison froide (Zou et al., 2003; Dewil et al., 2006; Chiriac et al., 2007). Deux facteurs expliquent cela, l'activité biologique supérieure en été, mais également l'augmentation de température qui joue sur la volatilisation d'un composé. Ce phénomène de variabilité peut-être perceptible sur une échelle de temps plus restreinte, telle qu'une journée si la variation de température est suffisante. Chiriac et al. (2007) rapportent une variation journalière maximale de la concentration totale en COV d'un facteur trois comme indiqué sur la figure 1.2.

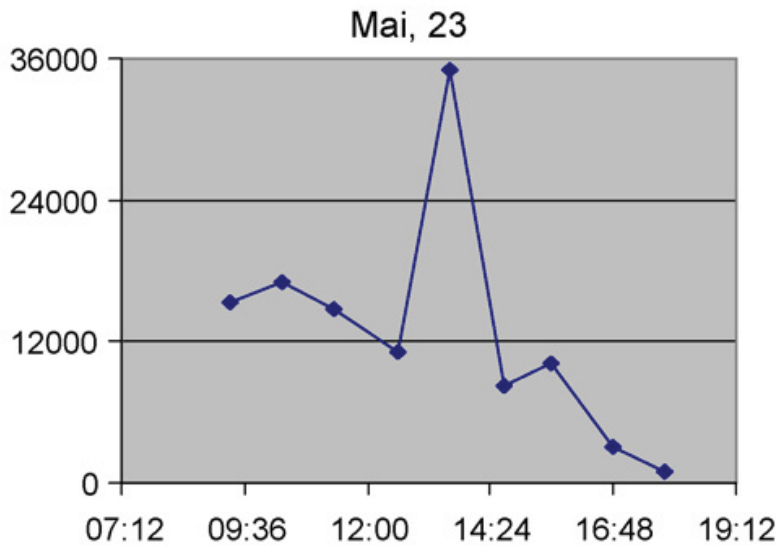


Figure 1.2 – Variation journalière des COV totaux mesurée dans un biogaz de CSDU. L'amplitude de température était de 13 °C (Chiriac et al., 2007). Les concentrations sont exprimées en $mg_{hexane}.m^{-3}$

La part relative des CSDU dans la production de biogaz en Europe est appelée à se restreindre dans les années futures. Les restrictions et les normes européennes deviennent de plus en plus rigoureuses, lesquelles pourraient, à termes, rendre l'utilisation de cette source non rentable (Deublein, 2008). Les applications technologiques les plus avancées du biogaz, par exemple, l'injection dans le réseau de gaz naturel, sont difficilement envisageables à partir de cette source, qui nécessite des traitements d'épuration poussés (Deed et al., 2004b).

Le bilan économique de cette filière pour un CSDU d'une capacité de 50 000 $t.an^{-1}$ est présenté dans le tableau 1.4 (Moletta, 2008).

Le coût net de cette filière est d'environ 20–40 $€.t^{-1}$, comparable aux coûts des filières concurrentes de traitements des déchets ménagers.

	Coûts	Revenus
coûts d'investissement, fonction du contexte du marché d'occupation des sols et des choix technologique de valorisation du biogaz	30–70 €.t^{-1}	
coûts d'exploitation, personnel, charges fixes (maintenance et gros entretien), consommables (énergie, produits chimiques)	20–25 €.t^{-1}	
revenus liés à la vente d'électricité, en considérant une production voisine de 150 kWh.t^{-1}		20–25 €.t^{-1}
revenus liés à la vente de chaleur, déduction de la consommation *in situ*		2–5 €.t^{-1}
Total	50–95 €.t^{-1}	25–30 €.t^{-1}

Table 1.4 – Bilan économique de la filière biogaz pour un CSDU

1.2.1.2 Station d'épuration d'eaux urbaines

Les Stations d'Épurations–STEP sont également une source de production de biogaz. Dans le cas d'un traitement *aérobie* des eaux urbaines, d'importantes quantités de boues activées sont produites quotidiennement dans les bassins de traitement. La dégradation anaérobique utilisée pour stabiliser ces boues activées des bassins primaires et secondaires, préalablement décantées, produit du biogaz (Lettinga et al., 2001; Ringpfeil et al., 2005).

Ce procédé de stabilisation est contrôlé et peut-être conduit dans des conditions optimales pour la génération de biogaz, contrairement à l'enfouissement des déchets solides présenté précédemment. La méthanisation des boues offre une solution au stockage et traitement de ces dernières, permettant de réduire les coûts des traitements en aval[2] et finaux[3] (Sosnowski et al., 2003). L'utilisation du biogaz permet d'assurer 100% des besoins énergétiques de la STEP. Les sous-produits de la méthanisation, le digestat et la partie liquide, peuvent ultimement être valorisés via la fertilisation et l'amendement de terres agricoles (Rulkens, 2008).

Les boues de station d'épuration comptent un taux de MS compris entre 5 et 24% en masse, avec des taux de MSV compris entre 85% et 98%. Les rendements de gaz habituellement mesurés pour ce substrat sont de 1200 m^3.t^{-1} de MSV soit un rendement par tonne de substrat s'échelonnant entre 51 et 230 m^3.t^{-1}. Pour la matière issue des séparateurs de graisse, les taux de MS couvrent des valeurs allant de 2% à 70%, pour des taux de MSV compris entre 70% et 99%, avec un rendement moyen de production de 1400 m^3.t^{-1} de MSV (Borowski and Szopa, 2007). Les rendements ramenés à la tonne de matière première couvrent alors la gamme de 20 à 960 m^3.t^{-1}. Pour un mélange de ces deux substrats, la valeur de référence de 240 m^3.t^{-1} de matière traitée est habituellement employée. Si l'on ramène ce taux de production à la consommation moyenne d'eau par habitant, la production de biogaz est d'environ 1,55 L_{CH_4}.hab^{-1}j^{-1} (Noyola et al., 2006).

Le bilan économique de la filière STEP-biogaz est fortement lié aux économies réalisées sur le traitement des boues, les chiffres présentés dans le tableau 1.5 sont basés sur des boues facilement fermen-

[2]déshydratation, chaulage, séchage
[3]épandage, mise en décharge ou incinération

tescibles, équivalent à un abattement de 40% de la MS en sortie du digesteur et une consommation de l'énergie produite par le biogaz directement sur le site (Moletta, 2008).

	Coûts	Revenus
coûts d'investissement, fonction de la taille de la station	60–100 €.tMS^{-1}	
coûts d'exploitation, personnel, charges fixes (maintenance et gros entretien), consommables (produits chimiques)	20–40 €.tMS^{-1}	
économie sur les traitements		
poste de déshydratation		20–25 €.t^{-1}
poste de chaulage		25–40 €.t^{-1}
séchage thermique		100 €.t^{-1}
économie sur le mode d'élimination		
épandage		30–50 €.t^{-1}
enfouissement		60–80 €.t^{-1}
incinération		50–100 €.t^{-1}
Total	80–140 €.t^{-1}	85–200 €.t^{-1}

Table 1.5 – Bilan économique de la filière biogaz pour une STEP

La faisabilité économique de cette filière dépend de la taille et des économies réalisées sur l'élimination des boues. Cependant, une taille critique de 30 000 à 50 000 équivalent-habitants peut servir de seuil de rentabilité dans la majeure partie des cas.

1.2.1.3 Substrats agricoles et agro-industriels

Cette source de matière organique représente actuellement la force motrice du développement du biogaz en Europe (EurObserv'ER, 2009). La France présente le plus fort potentiel de production de biogaz à partir de cette ressource avec un peu plus de 60.10^6 t de matière organique.

Pour les zones d'élevages excédentaires en azote, la méthanisation permet une meilleure gestion de l'azote organique provenant des déjections, grâce à la gestion des engrais qui en découlent (Åke Nordberg and Edström, 2003; Amon et al., 2007).

Si en premier lieu, seuls les déchets agricoles sont considérés, ils se répartissent en deux groupes : les effluents d'élevage et les déchets agricoles coproduits. Pour les effluents liquides, les taux de MS et de MSV conditionnent la production de biogaz, comme le montre le tableau 1.6. En dépit, d'une production élevée de biogaz, ces substrats présentent l'avantage de stabiliser le procédé de méthanisation par apport d'azote, induisant en contre partie des concentrations de NH_3 dans le biogaz.

Les déchets agricoles coproduits ou des déchets d'origine agro-industriels peuvent également être utilisés comme matière première pour la méthanisation (Görisch, 2008). Les déchets agro-alimentaires restent encore une source peu utilisée dans la production de biogaz, alors que leurs potentiels de rendement de gaz sont des plus prometteurs et les flux considérables. Ces dernières années, un grand nombre d'études se sont intéressées à la production de méthane à partir de diverses sources agricoles ou agro-industriels (Lanari and Franci, 1998; Smet et al., 1999; Åke Nordberg and Edström, 2003; la Cour Jansen et al., 2004; Neves et al., 2006; Amon et al., 2007; Anhuradha et al., 2007; Rizk et al., 2007; Antonopoulou et al., 2008; Li et al., 2009). Les valeurs indicatives des rendements de production pour quelques substrats agricoles et agro-industriels sont présentées dans le tableau 1.6.

Substrat	Taux de MS massique	Taux de MSV massique	Rendement de production ($m^3.t^{-1}$) MSV	Rendement de production ($m^3.t^{-1}$) substrat
lisier de porcs	6 %	80 %	450	22
lisier de bovins	8 %	82 %	350	21
fiente de volailles	10-60 %	75 %	460	40-160
fumier de porcs	20-25 %	75-80 %	300	45-60
fumier de bovins	25-30 %	80 %	700	140-168
fumier de volailles	10-29 %	67-77 %	300-800	20-180
fumier d'équidés	28 %	25 %	500	35
fumier d'ovins	18-25 %	80-85 %	350	50-74
ensilage d'herbe	26-80 %	67-98 %	500-600	87-440
foin	86-93 %	83-93 %	500	356-432
paille de maïs	86 %	72 %	500	310
feuillage	85 %	82 %	400	279
sorgho	25 %	93 %	700	162
tournesol	35 %	88 %	750	231
résidus de distillation	12 %	90 %	430	77
marc de fruits	40-50 %	30-93 %	450-500	60-232
déchets de brasserie	15-21 %	66-95 %	500	50-100
déchets de légumes	5-20 %	76-90 %	600	23-108
résidus de graines d'oléagineux	92 %	97 %	600	536
tourteaux de colza	88 %	93 %	550	450
déchets d'abattoirs	15 %	80-90 %	450	58
déchets de boulangerie	50 %	95 %	1400	665
rejets de graisse alimentaire	99 %	99 %	1200	1117

Table 1.6 – Valeurs indicatives des rendements de production pour quelques substrats agricoles et agro-industriels

Des cultures dites dédiées peuvent être employées dans la production de biogaz, celle-ci prend alors un nouvel aspect économique car elle se dissocie de celle du traitement des déchets (Weiland, 2006; Amon et al., 2007). Ces « energy crops » doivent alors présenter des rendements élevés en production de gaz, pour des temps et des coûts de culture les plus faibles possibles.

La valorisation de la filière ne se limite pas à la simple production de biogaz mais se conçoit sur l'ensemble de l'installation. La mise en place d'un procédé clos de traitement des gaz autrefois émis directement dans l'atmosphère, permet une meilleure maîtrise des odeurs, nuisance souvent incriminée par les populations voisines d'installations agricoles.

Les digesteurs sont des systèmes contrôlés et plus stables que les alvéoles dans un CSDU pour la production de biogaz (Rasi et al., 2007). La composition d'un biogaz de digesteurs varie de l'ordre de 5% au cours de l'année. Par conséquent, la mise en place de traitement d'épuration et de valorisation de biogaz à partir de cette ressource est particulièrement attractive. Il a été montré que la digestion conjointe de substrats de différentes sources, lisiers, coproduits agricoles, déchets agro-alimentaire et déchets fermentescibles d'ordures ménagères présentent des rendements de production supérieurs ; c'est le modèle de production développé par les Danois souvent référencé sous le terme de co-digestion (Neves et al., 2006; Amon et al., 2007; Li et al., 2009).

Le potentiel économique de digestion anaérobie des substrats agricoles et agro-industriels dépend des coûts d'investissements, mais surtout de la valorisation du biogaz, l'énergie produite étant pour la

majeure partie revendue. Dès lors, il est plus intéressant de présenter un bilan économique exprimé en mégawatt-heure produit. Une approche de la filière économique se décompose de la façon suivante (Moletta, 2008) :

	Coûts	Revenus
coûts d'investissement, fonction de la taille de l'installation, de la puissance et des équipements préexistants sur le site	100 à 160 €.MWh^{-1}	
coûts d'exploitation, conduite, charges fixes (maintenance et gros entretien), consommables (énergie, produits chimiques)	50 à 70 €.MWh^{-1}	
coûts d'exploitation, incluant une culture dédiée	100 à 120 €.MWh^{-1}	
revenus liés à la vente d'électricité, en considérant une installation de 100 kW		110 €.MWh^{-1}
revenus liés à la vente de chaleur, déduction de la consommation *in situ*		50 €.MWh^{-1}
primes gouvernementales, variable selon l'application finale		30 €.MWh^{-1}
Total	150–280 €.t^{-1}	190 €.t^{-1}

Table 1.7 – Bilan économique de la filière biogaz pour les substrats agricoles et agro-industriels

Ce bilan économique montre que l'utilisation d'une culture dédiée dans la production a un impact conséquent sur la filière. Si il n'existe pas de débouché thermique pour l'installation, cette option n'est pas envisageable en l'état actuel des prix de rachats et des subventions accordées en France.

La production de biogaz est possible à partir de différentes ressources. Le traitement des déchets ménagers par enfouissement est un procédé simple à mettre en oeuvre, mais non contrôlé. Les biogaz produits sont variables dans le temps et entre CSDU, en plus de contenir de grande quantité de composés minoritaires compliquant la valorisation du biogaz. Les concentrations en CH_4 ne dépasse pas 60%.

Les digesteurs contrôlés pour la production de biogaz à partir des boues de STEP permet d'avoir des biogaz contenant plus de méthane que ceux des CSDU et avec moins de composés minoritaires. Toutefois, cette ressource est relativement limitée.

Les matières organiques d'origines agricoles et agro-industriels ouvrent les perspectives de la production de biogaz et de la production énergétique à plus grande échelle avec des biogaz contenant des concentrations de CH_4 voisines de 60%. Les installations sont excédentaires en énergie, financièrement rentables et offrent de nouvelles voies dans la gestion des déchets tout en diminuant les impacts environnementaux.

Le tableau 1.9 rassemble quelques unes des installations de valorisation de biogaz mentionnées dans la littérature.

Type d'installation	Lieu	Procédé	CH_4 vol.	CO_2 vol.	H_2S ($mg.m^{-3}$)	Référence
6 CSDU	USA	génération d'électricité par microturbines (70-420 kW)	35-55%		14-100	(Benson, 2003)
CSDU	USA	alimentation d'une pile à combustible MCFC	53-54%	33-35%	230-280	(Urban et al., 2009)
CSDU	Jyväskylä, F	combustion et chauffage	45-57%	37-41%	51-163	(Rasi et al., 2007)
CSDU	Inchon City, Korea	combustion par torchères	59-68%	30-39%	21-600	(Shin et al., 2002)
7 CSDU	UK	génération d'électricité par moteur	37-62 %	24-29%	n.r	(Allen et al., 1997)
CSDU	New York, USA	injection dans le réseau de gaz naturel	56 %	37 %	n.r	(Eklund et al., 1998)
CSDU	Draguignan, FR	cogénération par moteur	44%	40 %	353	(Jaffrin et al., 2003)
CSDU	Palos Verdes, USA	combustion par torchères	53%	46 %	283	(Brosseau and Heitz, 1994)
CSDU	Engelskirchen, ALL	génération d'électricité par moteur (940 kW)	56-58 %	38-40 %	70	(Moletta, 2008)
CSDU	Sudokwon, Inde	combustion par torchères	47-55%	45-52%	20-600	(Gaur et al., 2010)
STEP	Allenton, USA	génération d'électricité par microturbines (390 kW)	62%	n.r	1130	(Benson, 2003)
STEP	Jyväskylä, F	chauffage et alimentation des moteurs du site	61-65%	36-38%	<1	(Rasi et al., 2007)
STEP	New York, USA	alimentation d'une pile à combustible	58%	39%	89	(Spiegel and Preston, 2000)
STEP	New York, USA	cogénération par moteur	58%	34 %	34	(Stern et al., 1998)
digesteur agricole	Plélo, FR	cogénération par moteur (205 kW)	58-61%	38-40%	64	
digesteur agricole	Laukaa, F	cogénération et production de carburant pour véhicules	55-58 %	37-38%	45-239	(Rasi et al., 2007)

Table 1.9 – Sites industriels de production de biogaz.

1.2.2 Composés minoritaires et traces dans les biogaz

Un biogaz est constitué principalement de CH_4 et de CO_2, mais il contient également des composés minoritaires qui pour certains pénalisent lourdement sa valorisation, paradoxalement à leurs faibles concentrations, inférieure à 1% de la composition totale. Bien qu'un biogaz avec un taux de CH_4 supérieur à 45% soit inflammable, il est préférable de l'épurer en vue d'une valorisation énergétique. La comparaison des propriétés calorifiques d'un biogaz non épuré avec une source d'énergie, telle que le gaz naturel, souligne l'intérêt de l'épuration du biogaz, *cf.* tableau 1.2. De plus, une partie des composés minoritaires sont néfastes pour l'équipement ou incompatibles avec la valorisation ciblée.

1.2.2.1 L'oxygène et l'azote

De manière général, le biogaz contient de l'oxygène et de l'azote dans un ratio volumique O_2:N_2 proche de 1:4. Ces deux composés se retrouvent dans le biogaz par le biais de fuites éventuelles durant le stockage ou l'acheminement du biogaz aux procédés de traitement, car ils ne sont pas produits au cours de la méthanogénèse (Gerardi, 2003). Les quantités s'élèvent rarement au dessus 5% en volume pour les biogaz de CSDU et sont quasi-inexistants dans les biogaz de digesteurs.

Si l'application ciblée du biogaz nécessite l'utilisation de catalyseurs ou si le biogaz est destiné à être injecté dans le réseau de gaz naturel, l'oxygène peut être vu comme un composé indésirable.

L'azote amoindrit les propriétés calorifiques du biogaz et augmente l'effet anti-cliquetis des moteurs, pouvant aboutir une phase d'allumage des moteurs plus difficile (Deed et al., 2004a).

1.2.2.2 L'ammoniac

Les concentrations d'ammoniac sont généralement basses (<1 $mg.m^{-3}$). Elles peuvent, parfois être supérieures, lorsque des lisiers riches en urée sont utilisés dans le substrat ; comme avec les déjections de volailles (Abouelenien et al., 2009).

Son effet néfaste majeur est lié à la combustion qui entraîne une augmentation des NO_x formés, réduisant les propriétés calorifiques du gaz. Comme l'azote, l'effet anti-cliquetis peut-être amplifié, perturbant la phase d'allumage des moteurs.

$$4\,NH_3 + (3\ + 2\,x)O_2 \longrightarrow 4\,NO_x + 6\,H_2O$$

L'ammoniac ne requiert pas un traitement spécifique dans la filière de valorisation du biogaz. En effet, il est facile de l'éliminer de la phase gaz lors de l'étape du séchage ou de compression du gaz par solubilisation dans l'eau condensée (Deublein, 2008).

1.2.2.3 Le sulfure d'hydrogène

L'H_2S, produit par les bactéries sulfato-réductrices, est le premier composé délétère ayant attiré l'attention des producteurs de biogaz. En effet, il détériore sévèrement les installations, moteurs et tuyaux dans les sites de production de biogaz. Ce composé hautement corrosif pour quasiment tous les aciers est

également un gaz toxique. Une exposition de 30 min à une concentration de 0,05% en volume est létale pour l'homme. H_2S est également un composé corrosif bien connu des constructeurs d'installation de production de biogaz, car il est fortement impliqué dans la dégradation des bétons.

Les concentrations d'H_2S sont très variables d'un site à un autre. Pour les CSDU les concentrations rapportées sont comprises entre 10 et 1 300 ppm, soit 15 à 2 000 mg.m^{-3} (Deed et al., 2004b; Truong and Abatzoglou, 2005; Rasi et al., 2007).

Pour un biogaz issu d'une STEP, la concentration en H_2S s'échelonne de 5 à 2 000 ppm, soit 10 à 3 000 mg.m^{-3}, teneur moyenne considérée comme supérieure à celle d'un biogaz de CSDU (Ringpfeil et al., 2005). Toutefois, pour certains digesteurs de boues activées, des teneurs en H_2S ont été mesurées en dessous de 5 mg.m^{-3} et expliquées par l'utilisation de sulfate de fer–$FeSO_4$ comme agent floculant (Rasi et al., 2007).

La digestion des déchets d'origine agricole et agro-industrielle engendre des concentrations supérieures, comprises entre 10 et 10 000 mg.m^{-3}, en raison des fortes proportions de déchets putrescibles (Gerardi, 2003; Amon et al., 2007; Rasi et al., 2007; Rizk et al., 2007).

En plus de son potentiel corrosif intrinsèque, les conséquences de la présence d'H_2S s'aggravent si celui-ci est brûlé ; du dioxyde de souffre est formé, lequel, en présence d'eau forme de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique selon les réactions suivantes.

$$2\,H_2S + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$

$$2\,SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,SO_3$$

$$2\,H_2SO_3 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2SO_4$$

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

Les pouvoirs corrosifs de ces sous-produits sont supérieurs à celui d'H_2S. Par conséquent, l'élimination d'H_2S du biogaz a été largement étudiée et développée depuis les débuts de la valorisation du biogaz. (Nishimura and Yoda, 1997; Le Leuch et al., 2003; ter Maat et al., 2005; Truong and Abatzoglou, 2005). Le choix en faveur de l'un de ces procédés est guidé par la concentration en H_2S, le flux massique à traiter et également des possibilités d'évacuation des résidus du procédé (déchets solides dangereux, rejet à la station d'épuration, *etc.*).

Le tableau 1.10 décrit succinctement les possibilités de traitement d'H_2S, ainsi que les avantages et limites qui découlent de ces technologies (Moletta, 2008; Görisch, 2008).

1.2.2.4 L'humidité

Le biogaz est obtenu à partir d'un procédé biologique qui s'effectue en milieu aqueux. Une partie de cette eau s'évapore au cours de la production du biogaz et passe dans la phase gaz. En fonction des données climatiques et du type de procédé employé, les teneurs en eau varient de 1% à 5% en volume, cependant ces valeurs exprimées en humidité relative sont très proches de 100%. Le biogaz est saturé en eau.

Technologie	Coût d'investissement	Coût de fonctionnement	Épuration	Remarque
désulfuration biologique interne	-	-	grossière	efficacité limitée
biolaveur ou biofiltre externe	++	-	grossière	
solution ferreuse	++	-	grossière	coût
éponge ferrugineuse	++	+	fine	production de déchets dangereux et inflammables
charbon actif imprégné	-	++	fine	production de déchets classés
catalytique	+	++	fine	procédé coûteux, température élevée requise
absorption chimique (glycol, éthanolamine)	+	++	fine	procédé coûteux

Table 1.10 – Évaluation des technologies de traitement d'H_2S. ++ très élevé, + élevé et - faible.

La vapeur d'eau a comme principal effet de faciliter la formation d'espèces corrosives. Dans les zones froides des procédés, l'eau peut également se condenser et endommager l'instrumentation en place.

1.2.2.5 Les composés organiques volatils

Additionnellement aux composés mentionnés ci-dessus, le biogaz inclut un large spectre de composés organiques à l'état de trace, les COV. La concentration de ces composés représente moins de 1% en volume, soit environ 2 000 $mg.m^{-3}$, mais prend en compte plus d'une centaine de substances (Allen et al., 1996, 1997; Schweigkofler and Niessner, 1999; Staley et al., 2006). Ces composés incluent différentes familles chimiques : les alcanes, les aromatiques, les halogénés, les alcools, les carbonylés, les soufrés et les siloxanes.

L'aspect réglementaire sur la définition d'un composé organique volatile repose sur la directive européenne 1999/13/CE du 11 mars 1999 (ADEME, 2009). Cette définition s'articule autour deux notions clés :

> « Un composé organique concerne tout composé contenant au moins l'élément de carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogène, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone, des carbonates et bicarbonates inorganiques. »
>
> « Un composé organique volatil concerne tout composé organique ayant une pression de vapeur de 10 Pa ou plus dans les conditions normales de température et de pression, 293,15 K et $1{,}013.10^5$ Pa respectivement. »

Il est intéressant de noter que selon la réglementation américaine, cette valeur seuil de pression de vapeur est abaissée à 0,13 Pa (Le Cloirec, 1998).

La présence d'un COV dans le biogaz est due à deux phénomènes (Brosseau and Heitz, 1994; Allen et al., 1997; Schweigkofler and Niessner, 1999) :

- son émission directe à partir du substrat, si celui-ci est présent initialement dans le substrat ;

- sa formation par dégradation d'une molécule de poids moléculaire plus élevé, suivie de sa volatilisation.

Dans le premier cas, les constantes de volatilisation dans les conditions du procédé et le flux de déchets traité contrôlent la concentration du COV dans le biogaz. Dans le second cas, sa concentration fait intervenir en plus, l'état du système bactérien.

Les concentrations en COV dans les biogaz sont pas conséquent difficilement prévisibles, l'adaptabilité d'un procédé de traitement industriel est à prévoir. Staley et al. (2006) ont montré que la biodégradation domine sur la volatilisation directe des COV déjà présents dans les déchets, en comparant les dégradations anaérobies, en conditions mésophiles sur 30 jours, d'un même substrat. La cinétique de volatilisation directe est supérieure aux cinétiques de dégradation en phase anaérobie. Par conséquent, lors du démarrage d'un procédé de méthanisation, les COV mesurés en phase gaz sont issus de la volatilisation directe, mais une fois le procédé biologique stable, la biodégradation de la matière contrôle la concentration de COV dans le biogaz. Pour les procédés discontinus séquentiels ou continus, la majeure partie des COV mesurés est produite par biodégradation du substrat. Les mêmes conclusions avaient été tirées sur l'étude de biogaz issus de divers CSDU, dont les temps d'enfouissement des déchets étaient inégaux (Brosseau and Heitz, 1994; Allen et al., 1997)

Nous avons vu qu'il existe une variation dans la production de biogaz au cours de l'année. La variation globale des COV est similaire à celle du biogaz, ce qui souligne également le rôle de la dégradation biologique dans la formation de COV, *cf.* figure 1.3.

Enfin, la variation de la composition du substrat en fonction de la période de l'année influe également sur les concentrations de COV mesurées dans le biogaz. Durant l'été, les biogaz de co-digestion ou de CSDU contiennent plus de terpènes, ceux-ci ayant pour origine la matière végétale plus abondante dans les substrats à cette période de l'année (Staley et al., 2006; Rasi et al., 2007).

Alcanes et aromatiques

Ces deux familles de composés sont les plus abondantes parmi les COV et également les moins délétères. Ces composés sont principalement issus de l'activité biologique et de la dégradation des matières organiques (Gerardi, 2003). Leurs concentrations élevées sont représentatives d'une digestion stable et dans le cas des CSDU, d'un âge avancé des déchets (Allen et al., 1997; Staley et al., 2006).

La famille des alcanes regroupe des molécules ayant jusqu'à huit carbones, portant la concentration totale des alcanes à 150 $mg.m^{-3}$, CH_4 exclu de cette valeur (Brosseau and Heitz, 1994). Les alcanes linéaires sont les plus présents dans les biogaz, ceci dû à une digestabilité moindre par les microorganismes de ces derniers en comparaison aux alcanes ramifiés (Gerardi, 2003).

Pour les composés aromatiques, le toluène est l'un des COV les plus cités dans le biogaz, c'est un composé clé dans de nombreuses voies dégradatives (Gerardi, 2003). Des composés comme le benzène et le xylène peuvent être caractéristiques de la présence de déchets industriels, si leurs concentrations sont très élevées, chacune supérieure à 200 $mg.m^{-3}$. (Brosseau and Heitz, 1994; Schweigkofler and Niessner, 1999; Rasi et al., 2007; Narros et al., 2009; Urban et al., 2009). Cependant, la variation saisonnière du groupe incluant le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène-BTEX a été démontrée comme étant similaire à la variation saisonnière de production de biogaz, soulignant la part biologique dans la génération de ces derniers (Chiriac et al., 2007). Les proportions annuelles moyennes pour les BTEX

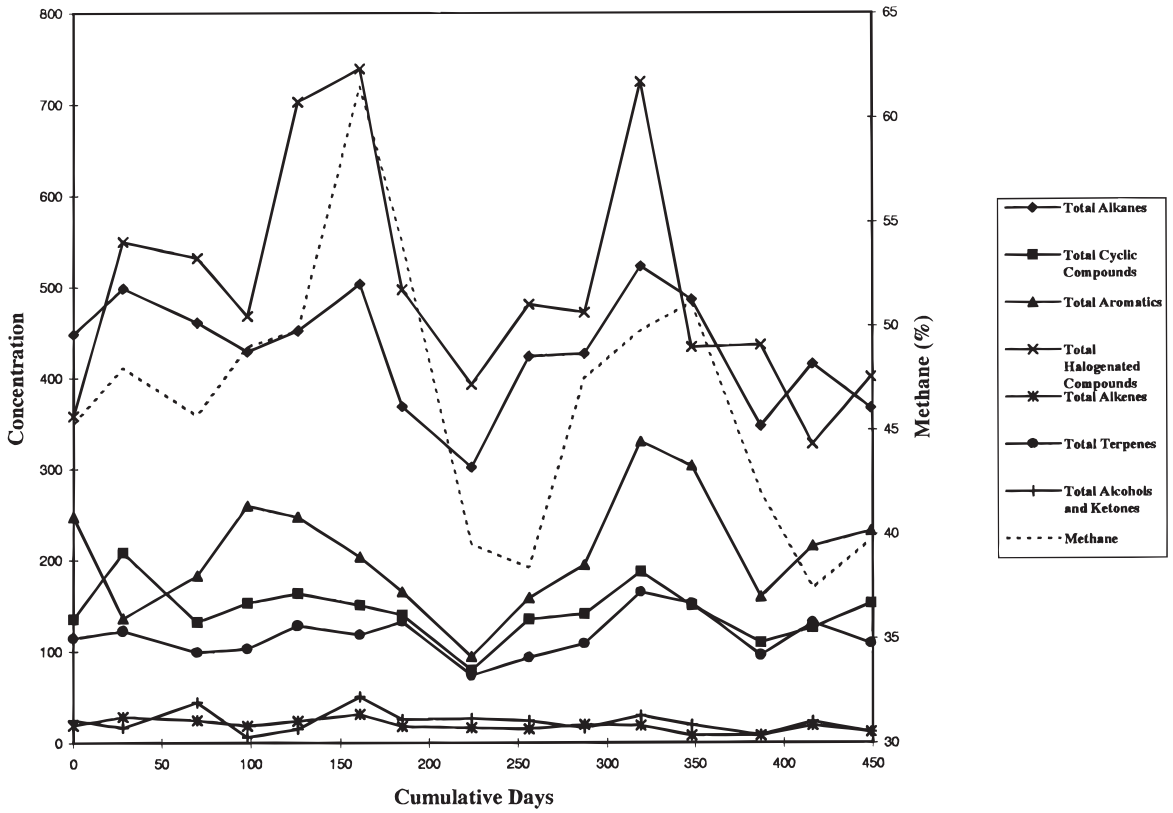


FIGURE 1.3 – Variation saisonnière de la production de méthane et de COV dans un biogaz issu d'un CSDU (Allen et al., 1997). Les concentrations en COV sont rapportées en milligramme par mètre cube.

dans un biogaz ont été évaluées à 4:6:1:2 ; le toluène étant le composé majoritaire de cette famille.

Les terpènes font également partie des composés majoritairement présents dans un biogaz, ils ont pour origine la dégradation des déchets verts (Allen et al., 1997; Staley et al., 2006). Les terpènes les plus souvent mentionnés sont l'α-pinène, le β-pinène et le limonène ; en particulier ce dernier si des déchets verts liés au genre *Pinus* sont inclus dans le substrat. À noter que ces composés sont de plus en plus utilisés comme exhausteurs de goût dans les plats préparés, leurs concentrations seront probablement amenées à augmenter dans les années à venir pour les biogaz de CSDU (Staley et al., 2006). Les terpènes sont quasiment absents des biogaz issus de la méthanisation des boues de STEP, compte tenu de leurs origines et pour les biogaz de digesteurs, leur concentration est stable, voisine de 50 mg.m^{-3}, à mettre en parallèle à la faible variabilité de composition de ces substrats (Smet et al., 1999; Staley et al., 2006).

COMPOSÉS HALOGÉNÉS

Les sources principales des composés halogénés présents dans le biogaz sont anthropiques (Allen et al., 1997) :

- les aérosols ;
- les solvants de peintures ;
- les agents de nettoyage à sec ;
- les réfrigérants ;

- les agents plastifiants.

La variation saisonnière de ces composés apparaît très limitée par rapport au reste des COV d'un biogaz de CSDU (Eklund et al., 1998; Giess et al., 1999; Chiriac et al., 2007). L'activité biologique supérieure en été ne semble pas induire de variation significative de production de ces composés, dont les pressions de vapeurs saturantes restent élevées dans la gamme de températures opératoires. Dès lors, ces composés sont majoritairement présents dans le biogaz par volatilisation directe. Brosseau and Heitz (1994) ont montré que les émissions des composés halogénés légers ont principalement lieu au départ du stockage des déchets dans le cas d'un CSDU et sont révélateurs de l'âge des déchets ou de la maturité du procédé biologique (Allen et al., 1997; Eklund et al., 1998).

De fortes concentrations de composés halogénés, supérieures à 100 $mg.m^{-3}$, laissent supposer la présence actuelle ou antérieure de déchets industriels sur le site (Brosseau and Heitz, 1994; Giess et al., 1999; Deed et al., 2004b). L'une des familles chimiques de composés halogénés représentative du stockage des déchets d'origine industrielle est celle des chloroflurocarbonés-CFCs (Allen et al., 1997; Deed et al., 2004b). Dans les années 90, les émissions de CFCs annuelles dans un CSDU pouvant s'élever à 1 $t.an^{-1}$, pour des émissions totales de COV de 13 $t.an^{-1}$ (Allen et al., 1997). Toutefois, des études plus récentes ont montré que les concentrations des composés chlorés mesurées dans les biogaz de CSDU avaient tendance à diminuer, avec des valeurs inférieures à 100 $mg.m^{-3}$. Les interdictions d'utilisation de certains de ces composés dans l'industrie, datant d'une quinzaine d'année, commencent à avoir un impact dans les biogaz issus de CSDU (Rasi et al., 2007; Chiriac et al., 2007; Kim et al., 2008).

Ces composés sont particulièrement délétères pour les procédés de valorisation de biogaz. La combustion des composés halogénés forme en présence d'eau, des acides corrosifs tels que HCl ou HF qui engendrent une dégradation prématurée de l'équipement par corrosion et une acidification des huiles de moteurs ou des fumées (Allen et al., 1997).

Alcools et composés carbonylés

Les composés tels que les alcools et les carbonylés sont produits à des stades précis de la dégradation, lors de la fermentation des substances putrescibles comme les fruits et les légumes (Staley et al., 2006). Ils reflètent des systèmes de méthanisation jeunes et transitoires (Gerardi, 2003).

Pour les biogaz issus des digesteurs stables, leurs concentrations sont inférieures à 30 $mg.m^{-3}$ en raison de leur solubilité élevé dans l'eau, des plus élevées parmi les COV (Smet et al., 1999).

Composés soufrés, hors H_2S

Les composés organo-soufrés sont largement responsables de l'odeur désagréable attribuée aux biogaz. La famille des mercaptans fournit la grande majorité des composés soufrés, connus pour avoir des seuils de détection olfactive très bas, de l'ordre de la partie par million, en plus d'odeurs caractéristiques comme le choux pour l'éthanethiol (Nagata, 2003). Ils sont d'ailleurs utilisés industriellement comme marqueurs odorants dans le gaz naturel.

La production de ces composés est assurée, à plus de 90%, par la dégradation des acides aminés présents dans le substrat, ces composés n'étant pas mesurés dans les déchets avant leur digestion (Giess et al., 1999). Des concentrations supérieures à 30 $mg.m^{-3}$ sont caractéristiques de substrats contenant une proportion élevée de substances putrescibles (Narros et al., 2009; Gaur et al., 2010). Par conséquent, les concentrations rapportées dans les biogaz de digesteurs, alimentés en substrats agricoles et agro-

alimentaires sont les plus élevées, restant, toutefois, inférieures à 100 mg.m^{-3} (Rasi et al., 2007).

La combustion de ces composés forme du dioxyde de soufre, lequel, en présence d'eau produit les espèces corrosives que sont les acides sulfureux H_2SO_3 et sulfuriques H_2SO_4 selon les réactions chimiques mentionnés lors de la combustion d'H_2S.

Siloxanes

Les siloxanes sont des polymères exclusivement anthropogéniques, organisés autour d'une structure organométallique qui associe une chaîne macromoléculaire, constituée d'un squelette silicium-oxygène et de groupes latéraux organiques. Jusqu'à récemment, aucun processus d'origine biologique n'a été répertorié faisant état de la formation d'une liaison entre un atome de silicium et un groupement méthylique (Graiver et al., 2003). L'enchaînement silicium-oxygène du squelette confère à cette famille de molécules des propriétés singulières, en comparaison aux autres polymères organiques. Parmi ces propriétés on peut citer :

- une bonne tenue thermique, de -80 à 250 °C pour certains ;
- une bonne stabilité chimique ;
- des performances mécaniques limitées, mais une bonne souplesse ;
- des propriétés antiadhérentes et lubrifiantes ;
- une isolation électrique et thermique ;
- une faible toxicité et un faible pouvoir allergène.

Par conséquent le champ d'applications industriels de ces composés est vaste, touchant la quasi-totalité des industries et leur utilisation est massive dans les produits de consommation de dernières générations (Biron, 2007a).

Leur omniprésence dans les déchets industriels et ménagers s'explique par le grand nombre des produits commerciaux incluant un siloxane dans leurs compositions ou intervenant au cours de leurs procédés de fabrication (Biron, 2007b).

Ces composés sont par conséquent omniprésents dans les biogaz issus des CSDU, par le biais des emballages plastiques et des déchets industriels, mais également dans les biogaz produits par le traitement des boues de STEP. Les cinétiques de dégradation par boues activées sont beaucoup trop lentes (Accettola et al., 2008; Popat and Deshusses, 2008). Les siloxanes s'accumulent dans les boues jusqu'au traitement de ces dernières.

Parmi les siloxanes pouvant être mesurés dans le biogaz, on distingue deux groupes, en fonction de leur structure : les composés linéaires et les composés cycliques ; dont les dénominations respectives sont « Lx » ou « Dx » avec x le nombre d'atomes de silicium dans la structure. Leurs structures sont données sur les figures 1.4 et 1.5. Les principaux représentants mesurés dans divers biogaz pour ces deux groupes sont listés dans le tableau 1.11.

Si la littérature est prolixe sur la fabrication et les applications des siloxanes, il n'en est pas de même pour la métrologie de ces composés dans le biogaz. Un nombre restreint d'études rapportent des mesures de concentrations de siloxanes dans le biogaz, en partie dû à la pérennité des prélèvements sur site et

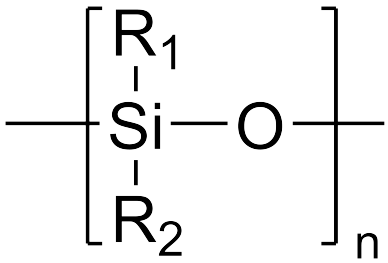


Figure 1.4 – Structures des siloxanes linéaires.

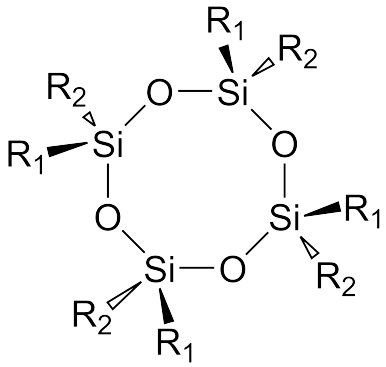


Figure 1.5 – Structures des siloxanes cycliques.

Nom		Formule brute	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Point d'ébullition (°C)	Pression de vapeur à 25 °C (kPa)
hexaméthyldisiloxane	L2	$C_6H_{18}OSi_2$	162,4	106,9	41,20
décaméthyltétrasiloxane	L3	$C_{10}H_{30}O_3Si_4$	310,7	194,0	0,07
hexaméthylcyclotrisiloxane	D3	$C_6H_{18}O_3Si_3$	222,5	135,2	1,14
octaméthylcyclotetrasiloxane	D4	$C_8H_{24}O_4Si_4$	296,6	175,7	0,13
décaméthylcyclopentasiloxane	D5	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$	370,4	211,2	0,05
dodécaméthylcyclohexasiloxane	D6	$C_{12}H_{36}O_6Si_6$	445,0	245,1	0,01

Table 1.11 – Principaux siloxanes présents dans les biogaz (Kurita and Kondo, 1954; Schweigkofler and Niessner, 1999; Lide, 2004).

la difficulté d'analyse engendrée par la matrice d'un biogaz réel. Les propriétés peu communes de ces composés participent également à la complexité et la mise en œuvre d'une méthode analytique précise, reproductible et aisé à mettre en œuvre (Huppmann et al., 1996; Schweigkofler and Niessner, 1999). Il est à noter que sans étape de concentration préalable à l'analyse, la limite de quantification de ces composés est de l'ordre de grandeur des concentrations rapportées pour les biogaz.

Les études sur les siloxanes dans le biogaz ont permis de déterminer quelques tendances. Pour les biogaz de CSDU, les siloxanes produits majoritairement sont les linéaires L2 et L3, contrairement aux biogaz issus de digesteurs qui contiennent les siloxanes de types cycliques, le D4 et le D5 couvrant généralement plus de 80% de la concentration totale (Schweigkofler and Niessner, 1999; Wheless and Pierce, 2004; McBean, 2008; Matsui and Imamura, 2010). Les solubilités dans l'eau supérieures des siloxanes linéaires par rapport aux siloxanes cycliques expliquent cette relation entre la source du substrat et le type de siloxane présent dans le biogaz. Quel que soit le type de substrat méthanisé, la gamme de concentrations des siloxanes reste la même, comprise entre 10 et 100 $mg.m^{-3}$ (Schweigkofler and Niessner, 1999; Wheless and Pierce, 2004; Dewil et al., 2006; McBean, 2008; Matsui and Imamura, 2010).

La présence de siloxane a des conséquences dramatiques sur les unités de valorisation du biogaz, qu'elles consistent en la combustion du biogaz, la séparation du mélange CH_4–CO_2 ou encore de l'utilisation du biogaz pour alimenter une pile à combustible (Dewil et al., 2006; Accettola et al., 2008). Durant la combustion du biogaz, les siloxanes sont oxydés, formant des dépôts cristallins de SiO_2 selon la réaction suivante :

$$C_{10}Si_5H_{30}O_5 + 20\,O_2 \longrightarrow 5\,SiO_2 + 10\,CO_2 + 15\,H_2O$$

Ces dépôts à la surface de l'équipement constituent un risque en raison de leur caractère abrasif et isolant. Une partie de ces dépôts est évacuée sous forme de poussières lors du fonctionnement des moteurs, mais une quantité non négligeable se dépose à la surface des équipements durant les phases de refroidissement, lors de l'arrêt des machines (Herdin et al., 2000). Ces dépôts cristallins composés de particules inférieures à 1 µm, très abrasives, peuvent au cours du temps constituer une épaisseur de quelques millimètres à la surface des pistons, des têtes de cylindres des turbines et des échangeurs à chaleurs, réduisant alors l'efficacité des moteurs ou les transferts de chaleur (Dewil et al., 2006). Les dépôts de SiO_2, isolant thermique et électrique, au niveau des valves utilisées dans le contrôle commande du procédé représente un risque pour la sécurité du procédé (Herdin et al., 2000).

a- b-

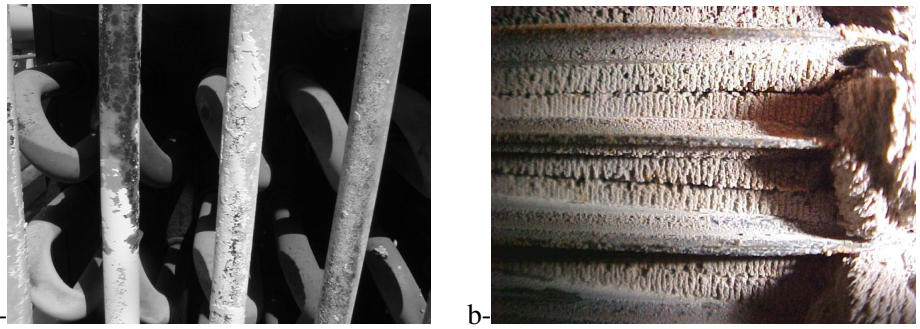


Figure 1.6 – Photographies des dégradations engendrées par les siloxanes dans un échangeur à plaques (a) et dans une microturbine de combustion (b), (Pierce, 2005).

Les composés minoritaires présents dans le biogaz exercent une pression importante sur la nécessité d'épurer le biogaz avant sa valorisation énergétique, en dépit de leurs faibles quantités par rapport au CH_4, molécule cible du biogaz.

Parmi ces composés, les traitements du sulfure d'hydrogène, de l'eau et de l'ammoniac sont suffisamment documentés dans la littérature et bien que nécessaires, ne constituent pas en soi une difficulté technique du premier ordre.

En revanche le traitement des COV, présents à de très faibles concentrations, constitue un réel défi. Des constituants comme les siloxanes, les halogénés et les soufrés présentent un risque de dégradation prématurée des équipements utilisés dans la valorisation, directement répercuté sur la balance économique de la filière.

Différentes concentrations rapportées dans la littérature pour les COV mentionnés dans cette section sont présentées dans le tableau 1.12.

COV	Type d'installation	Concentration ($mg.m^{-3}$)	Référence
organo-soufrés			
éthanethiol	CSDU (Palos Verde, USA)	60	(Brosseau and Heitz, 1994)
totaux	CSDU (USA)	65	(EPA, 1995)
totaux (diméthylsulfide)	CSDU (Madrid, ES.)	55	(Narros et al., 2009)
méthanethiol	CSDU (Sudokwon, Inde)	30–200	(Gaur et al., 2010)
alcools			
butanol	CSDU (Palos Verde, USA)	15	(Brosseau and Heitz, 1994)
totaux (éthanol)	CSDU (UK)	17	(Allen et al., 1996)
totaux (propanol, isopropanol)	5 CSDU (UK)	5–80	(Allen et al., 1997)
totaux (propanol, isopropanol)	CSDU (Madrid, ES.)	250	(Narros et al., 2009)
halogénés			
totaux (dichlorométhane)	CSDU (Palos Verde, USA)	130	(Brosseau and Heitz, 1994)
totaux (chlorés)	CSDU (USA)	60	(EPA, 1995)
totaux (dichlorométhane)	CSDU (U.K.)	111	(Allen et al., 1996)
totaux (CFCs)	5 CSDU (U.K.)	250–1000	(Allen et al., 1997)
totaux (tetrachlorocarbone)	CSDU (Sudokwon, Inde)	350–1000	(Gaur et al., 2010)
aromatiques			
totaux (xylène, toluène)	CSDU (Palos Verde, USA)	340	(Brosseau and Heitz, 1994)
totaux	CSDU (U.K.)	291	(Allen et al., 1996)
totaux (xylène, toluène)	5 CSDU (U.K.)	40–340	(Allen et al., 1997)
totaux (isopropyltoluène, xylène)	2 CSDU (Augsburg, ALL. ; Munich, ALL.)	250–300	(Schweigkofler and Niessner, 1999)
totaux (toluène)	STEP (Munich, ALL.)	30	(Schweigkofler and Niessner, 1999)
totaux	STEP (Rosenheim, ALL.)	390	(Herdin et al., 2000)
totaux (toluène)	STEP (Munich, ALL.)	350	(Narros et al., 2009)

COV	Type d'installation	Concentration ($mg.m^{-3}$)	Référence
totaux	CSDU	171–192	(Urban et al., 2009)
totaux (toluène)	CSDU (Sudokwon, Inde)	144–350	(Gaur et al., 2010)
siloxanes			
totaux (L2, D4)	CSDU (Munich, ALL.)	8	(Schweigkofler and Niessner, 1999)
totaux (D4)	CSDU (Augsburg, ALL.)	11	(Schweigkofler and Niessner, 2001)
totaux	CSDU	1–12	(Bailey, 2001)
totaux (D4, D5)	3 CSDU (Berlin et Ausburg, ALL. ; Vienne, A.)	5–36	(Hagmann et al., 2002)
totaux (D4)	5 CSDU (USA)	2–74	(Benson, 2003)
totaux (D4)	28 CSDU (USA)	5–140	(Wheless and Pierce, 2004)
totaux	CSDU (Berlin et Ausburg, ALL. ; Vienne, A.)	10–36	(Dewil et al., 2006)
totaux (D4)	4 CSDU (Canada)	10	(McBean, 2008)
totaux (D4)	CSDU (Madrid, ES.)	23	(Narros et al., 2009)
totaux (D4)	CSDU	18–24	(Urban et al., 2009)
totaux	STEP (Rosenheim, ALL.)	47	(Herdin et al., 2000)
totaux	STEP	6–27	(Bailey, 2001)
totaux (D4)	STEP	100	(Prabucki et al., 2001)
totaux (D4, D5)	3 STEP (Zurich, SW. ; Neuburg, ALL. ; St. Truiden, B.)	20–60	(Hagmann et al., 2002)
totaux (D4)	STEP (Allenton, USA)	20	(Benson, 2003)
totaux	2 STEP (Trecatti, U.K. ; Minworth, U.K.)	16–400	(Dewil et al., 2006)
totaux (D4, D5)	STEP	20	(Matsui and Imamura, 2010)

Table 1.12 – Concentrations répertoriées dans la littérature des COV majeurs présents dans les biogaz. Les composés mentionnés entre parenthèses sont les substances majoritaires.

1.3 Relation qualité–application des biogaz

Afin de mieux évaluer les applications cibles du biogaz et les qualités requises pour répondre aux contraintes techniques, le tableau 1.13 résume les principaux constituants du biogaz ayant un effet délétère reconnu.

Bien que la composition d'un biogaz soit propre à son site de production et au substrat transformé, le niveau de pureté du gaz produit conditionne la filière de valorisation retenue. En théorie l'origine du biogaz n'est pas contraignante sur la valorisation, en pratique le principe de rentabilité contraint les choix techniques de la valorisation d'un biogaz donné. Les valorisations « avancées » sont mises en place sur les biogaz à forte teneur en CH_4 et contenant initialement une quantité minimum de composés délétères (Deed et al., 2004a).

Chacune des applications de valorisation est confrontée à des défis techniques d'épuration qui lui sont propres, en fonction des matériaux utilisés, des contraintes physiques appliquées au gaz et parfois de la législation qui découle de cette valorisation.

1.3.1 Torchère

La combustion en torchère peut-être considérée comme une valorisation primaire du biogaz. La valorisation économique est nulle, mais la valorisation environnementale est conséquente. Le CH_4 a un coefficient de gaz à effet de serre 21 fois supérieur à celui du CO_2 et le biogaz contient des COV reconnus comme nocifs pour l'environnement. La combustion est déjà en soi une meilleure alternative que le rejet du biogaz brut dans l'atmosphère. Le recours unique à ce procédé doit être le plus rare possible, étant donné l'intérêt économique nul. Compte tenu de la simplicité de ce procédé, aucune contrainte de qualité n'est requise pour le biogaz.

1.3.2 Moteur et turbine

Les moteurs à combustion alimentés en biogaz représentent la première génération d'unités productives d'énergie à partir du biogaz. Une génératrice est placée en prolongement de l'arbre moteur et assure la production d'électricité. La puissance développée par ces installations vont de 100 kW à 1 MW, pour des rendements électrique inférieurs à 40% (Deublein, 2008). Les nouveaux types de moteurs sont dits « de cogénération », des échangeurs à chaleur sont installés pour récupérer l'énergie thermique délivrée par le moteur (Stern et al., 1998).

Les moteurs sont des éléments robustes, plus permissifs sur les admissions en impuretés par rapport aux autres équipements telles que les piles à combustible, avec toutefois une tendance croissante des coûts de maintenance en fonction de la concentration en impuretés dans le biogaz. Les valeurs des tolérances d'admission sont rapportées dans le tableau 1.14. Un procédé d'épuration d'H_2S est nécessaire avant d'alimenter un moteur à combustion par un biogaz. Pour les COV, seuls les siloxanes sont susceptibles d'impliquer la mise en place d'un traitement.

Les turbines appartiennent à une catégorie d'équipements proche des moteurs pour la valorisation de biogaz. Elles sont constituées d'une chambre à combustion dans laquelle le biogaz est brûlé, suivie d'un étage de décompression des gaz de combustion pour entraîner une turbine qui développe un couple de

force, transmis par la biais d'un bras à un alternateur pour produire de l'électricité. Les puissances de ces turbines sont de l'ordre de la centaine de kilowatt, pour des rendements de 30%.

Les turbines peuvent supporter des teneurs en soufre supérieures aux moteurs, en revanche, elles

Composés	Concentration	Effets
CO_2	25–50% en vol	• diminution de la capacité calorifique • augmentation de l'indice de méthane et de l'effet anti-cliquetis des moteurs • source de corrosion si le gaz contient de l'eau • dégradation des piles à combustible alkalines
H_2S et composés soufrés	0–1% en vol	• corrosif pour l'équipement • source de SO_2 et H_2SO_4 lors de la combustion • poison de catalyseurs
NH_3	0–3% en vol	• source de NO_x lors de la combustion • dégradation des piles à combustible • augmentation de l'effet anti-cliquetis des moteurs
N_2	0–5% en vol	• diminution de la capacité calorifique • augmentation de l'effet anti-cliquetis des moteurs
H_2O	1–5% en vol	• source indirecte de corrosion • source de condensation dans les parties froides pouvant endommager l'instrumentation • dommageable pour les piles à combustible
poussières	-	• obstruction des injecteurs • diminution de l'efficacité des catalyseurs
siloxanes	0–100 $mg.m^{-3}$	• abrasion après combustion par formation de cristaux de SiO_2 • diminution de l'efficacité des catalyseurs • altération du fonctionnement des systèmes à combustion
composés halogénés	0–100 $mg.m^{-3}$	• source de corrosion après combustion par les sous-produits formés

Table 1.13 – Composition typique d'un biogaz et les effets néfastes liés.

sont plus sensibles aux dépôts de SiO_2 (Prabucki et al., 2001; Deed et al., 2004a; Accettola et al., 2008). L'apparition de micro-turbines a particulièrement intéressé les utilisateurs du biogaz. Les micro-turbines reposent sur le même principe que les turbines, seule la dimension de l'équipement est modifiée. Les productions d'énergie atteintes sont d'une dizaine de kilowatt par élément (Benson, 2003). Comparées aux turbines classiques, elles sont plus tolérantes en impuretés contenues dans le biogaz. Leur utilisation peut-être envisagée lorsque les traitements de désulfuration et de déshumidification du biogaz ne sont pas très performants. Néanmoins, la limite constructeur est abaissée à moins de 10 ppb, soit environ 0,1 mg.m^{-3} pour les siloxanes. Les tolérances d'admission sont rapportées dans le tableau 1.14.

Composant	Moteur Tolérance	Turbine et Micro-turbine Tolérance
méthane	>60%	>40%
H_2S	<100 mg.m^{-3}	<200 mg.m^{-3}
soufre total	<2000 mg.m^{-3}	<2000 mg.m^{-3}
organo-soufrés	n.r.	n.r.
CO_2	20%	n.r.
O_2	<4%	<5%
NH_3	<30 mg.m^{-3}	<50 mg.m^{-3}
organo-halogénés	<100 mg.m^{-3}	<150 mg.m^{-3}
eau	<80% ou point de rosée <5 °C	<60-80%
hydrocarbures (<C10)	<3000 mg.m^{-3}	n.r.
hydrocarbures (>C10)	<250 mg.m^{-3}	n.r.
poussières	<10 mg.m^{-3}	<30 mg.m^{-3}
taille de particules	3–10 µm	<1 µm
métaux lourds	n.r.	n.r.
silicium	<10 mg.m^{-3}	<10 mg.m^{-3} et <0,1 mg.m^{-3} micro-turbine

Table 1.14 – Tolérances en impuretés dans le combustible pour l'alimentation de moteurs à combustion et de turbines. Les concentrations sont ramenées à la quantité de CH_4 dans le gaz. n.r correspond à une valeur non référencée (Moletta, 2008; Deublein, 2008; Deed et al., 2004b).

Les dommages subis par les systèmes à combustion ne se limitent pas uniquement à la chambre d'explosion, mais atteignent également les émissions de gaz de postcombustion. Ces émissions, de CO et de NO_x principalement, sont réglementées et ne doivent pas dépasser un seuil relatif à la puissance développée par la turbine ou le moteur. L'utilisation de catalyseurs en postcombustion est la réponse la mieux adaptée, mais l'efficacité de ces catalyseurs est altérée par la présences de certains COV, en particulier les composés soufrés et les siloxanes (Wheless and Pierce, 2004).

Les performances énergétiques obtenues avec le récent développement des moteurs et des turbines dédiés au biogaz atteignent aujourd'hui les 38% en rendement électrique et sont supérieures à 80% dans le cas de la cogénération Görisch (2008). Toutefois, l'utilisation d'un biogaz pour alimenter ces systèmes requiert au minimum une épuration partielle d'H_2S, une baisse de la teneur en eau et en ammoniac et si le biogaz contient des siloxanes, une diminution de leurs concentrations.

1.3.3 Gaz naturel et carburant

Selon les directives européennes sur la substitution du gaz naturel dans le réseau des usagers par le biogaz, il est stipulé que l'admission de biogaz traité, respectant les normes techniques de qualités appliquées au gaz naturel, est autorisée sans restriction. Une épuration avancée du biogaz permet d'atteindre

un seuil de qualité adéquate pour son injection dans le réseau de gaz naturel ou son utilisation comme carburant pour véhicule. L'étape majeure de cette épuration avancée est la séparation du CO_2, en plus de la déshumidification, la désulfuration, la diminution de l'oxygène et l'élimination des composés traces du biogaz.

Une étude technico-économique suédoise du Swedish Gas Center conclut que des coûts compris entre 15 et 40 €.kWh^{-1} sont nécessaires pour obtenir un biogaz aux qualités suffisantes pour l'injection dans le réseau de gaz naturel, coûts supplémentaires à la production du biogaz (Svensson et al., 2009). Rappelons que le prix d'achat du gaz naturel est aujourd'hui proche de 40 €.kWh^{-1}. La rentabilité de la filière d'injection de biogaz dans le réseau de gaz naturel est donc en passe d'être atteinte pour les grandes installations.

Le CH_4 obtenu à partir d'un biogaz traité peut également être utilisé comme carburant pour véhicules. Différentes terminologies sont rencontrées dans la littérature, la plus pertinente étant très probablement le « biométhane » carburant. Les contraintes techniques de ce biométhane carburant sont similaires à celles du gaz naturel, seule une étape de compression à 200 bar dans une station est additionnellement requise (Suez et al., 2009).

Dans le cas du biométhane carburant, les émissions de NO_x, d'hydrocarbures et de CO sont plus faibles comparées aux émissions des moteurs utilisant des énergies fossiles traditionnelles. Il faut noter dans ce domaine, le projet de Lille Métropole qui traite 108 000 t de biodéchets, avec pour objectif d'alimenter une flotte captive d'une centaine de bus (Biogasmax, 2010).

	Biométhane carburant	Gaz naturel
Composant	Tolérance	Tolérance
méthane	>96%	>94%
H_2S	<5 mg.m^{-3}	<5 mg.m^{-3}
soufre total	<120 mg.m^{-3}	<30 mg.m^{-3}
organo-soufrés	<15 mg.m^{-3}	<6 mg.m^{-3}
CO_2	<3%	techniquement libre
O_2	<3%	<3% sec, <5% humide
NH_3	n.r.	n.r.
organo-halogénés	n.r.	n.r.
eau	<30 mg.m^{-3}	point de rosée <5 °C
hydrocarbures (<C10)	<200 mg.m^{-3}	n.r.
hydrocarbures (>C10)	n.r.	n.r.
poussières	techniquement libre	techniquement libre
taille de particules	<1 µm	techniquement libre
métaux lourds	n.r.	n.r.
silicium	n.r.	n.r.

Table 1.15 – Tolérances en impuretés pour l'injection dans le réseau de gaz naturelle ou l'utilisation comme carburant. Les concentrations sont ramenées à la quantité de CH_4 dans le gaz. n.r correspond à une valeur non référencée.

1.3.4 Pile à combustible

Les piles à combustible sont une alternative à la production classique d'énergie électrique à partir de biogaz. Elles présentent un meilleur ratio puissance–chaleur que la cogénération. Il existe différents types de piles :

- les piles basses températures : Proton Exchange Membrane Fuel Cell–PEMFC et Alkaline Fuel Cell–AFC ;

- les piles moyennes températures : Phosphoric Acid Fuel Cell–PAFC ;

- les piles hautes températures : Molten Carbonate Fuel Cell–MCFC et Solid Oxide Fuel Cell–SOFC.

Les piles fonctionnant à hautes températures sont les seules à pouvoir être alimentées avec un combustible autre que l'hydrogène, en l'occurrence du méthane (Pomfret et al., 2006).

Les piles à combustible de type MCFC sont des piles à combustible à hautes températures de fonctionnement, voisines de 600 °C, dont l'électrolyte est un sel de carbonates en fusion. Ce type de piles a une demande en pureté pour le combustible moins restrictive que les piles fonctionnant à plus basses températures et la dilution du CH_4 dans le CO_2 ne diminue pas la puissance de production, au contraire, la présence de CO_2 à la cathode augmente l'efficacité électrique (Lombardi et al., 2006).

Les piles à combustible de type SOFC fonctionnent également à hautes températures, proches de 800 °C, l'électrolyte dans ce cas est une zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (Foger and Ahmed, 2005). Ces températures sont nécessaires pour assurer une conductivité ionique suffisante.

Ces deux types de piles présentent des caractéristiques techniques attractives pour la valorisation du biogaz. La température de fonctionnement élevée peut être valorisée thermiquement, le couplage à une turbine est même envisageable, mais surtout le reformage du combustible est réalisable *in situ*, l'hydrogène consommé à l'anode est formé dans le coeur de la pile à partir du CH_4 (Basu, 2007). On parle du système à reformage direct. De plus ces piles sont moins sensibles aux dépôts de carbone. Toutefois, l'alimentation directe d'une pile par un biogaz non traité entraîne un empoisonnement immédiat, par les composés soufrés, halogénés et les siloxanes, ainsi qu'une désactivation des catalyseurs qui constituent la pile (Cheng et al., 2007). Matsuzaki and Yasuda (2000) ont démontré l'effet néfaste des composés soufrés sur une pile de type SOFC pour des concentrations en H_2S inférieures à la limite de 0,1 ppm.

Les tolérances en impuretés pour l'alimentation une pile MCFC ou SOFC sont listées dans le tableau 1.16 (Hagmann et al., 2001; Tomasi et al., 2006; Piroonlerkgul et al., 2009; AG, 2010). À noter que pour l'alimentation d'une pile à combustible, les hydrocarbures légers jusqu'alors considérés comme inoffensifs dans les procédés présentés précédemment, entrent dans la liste des polluants à traiter. Dans cet axe valorisation, il doit être fait mention du site GEW RheinEnergy à Cologne, premier site en Europe à avoir utilisé le biogaz produit sur une STEP pour alimenter une pile à combustible de 200 kW de capacité productive en électricité, soit 50% de la demande du site.

Il existe d'autres études s'intéressant à l'alimentation de piles à combustible qui ne sont ni de type SOFC, ni de type MCFC, par un biogaz épuré, mais leurs résultats en termes de production énergétique sont moins encourageants (Schmersahl et al., 2007).

Composant	Tolérance
méthane	n.r.
H_2S	<0,1 mg.m^{-3}
soufre total	0,1 mg.m^{-3}
organo-soufrés	n.r.
CO_2	n.r.
O_2	<1%
NH_3	<400 mg.m^{-3}
organo-halogénés	<0,1 mg.m^{-3}
eau	point de rosée <15 °C
hydrocarbures (<C10)	<200 mg.m^{-3}
hydrocarbures (>C10)	<100 mg.m^{-3}
poussières	<10 mg.m^{-3}
taille de particules	<1 µm
métaux lourds	<0,1 mg.m^{-3}
silicium	<0,1 mg.m^{-3}

Table 1.16 – Tolérances en impuretés dans le combustible pour l'alimentation d'une pile de type MCFC ou SOFC. Les concentrations sont ramenées à la quantité de CH_4 dans le gaz. n.r. correspond à une valeur non référencée.

La présentation des différentes applications ou voies de valorisation des biogaz a montré la nécessité de la mise en œuvre d'un traitement des COV pour quasiment toutes les voies, à l'exception de la torchère. Ces différentes voies sont schématisées sur la figure 1.7.

Afin d'avoir une vue d'ensemble des contraintes techniques à atteindre en terme de qualité de biogaz en fonction de l'application visée, le tableau suivant résume les valeurs présentées dans cette section.

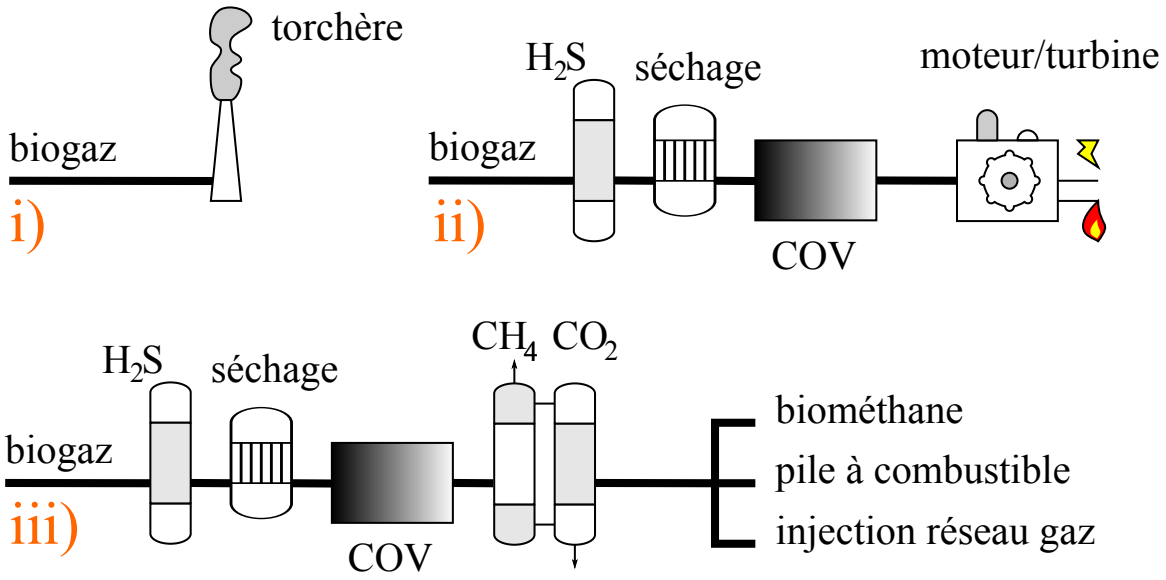


Figure 1.7 – Schéma des différentes voies de valorisation du biogaz.

Composant	Moteur	Turbine et Micro-turbine	Biométhane carburant Tolérance	Gaz naturel	Pile à combustible
méthane	>60%	>40%	>96%	>94%	n.r.
H_2S	<100 mg.m^{-3}	<200 mg.m^{-3}	<5 mg.m^{-3}	<5 mg.m^{-3}	<0,1 mg.m^{-3}
soufre total	<2000 mg.m^{-3}	<2000 mg.m^{-3}	<120 mg.m^{-3}	<30 mg.m^{-3}	0,1 mg.m^{-3}
organo-soufrés	n.r.	n.r.	<15 mg.m^{-3}	<6 mg.m^{-3}	n.r.
CO_2	20%	n.r.	<3%	techniquement libre	n.r.
O_2	<4%	<5%	<3%	<3% sec, <5% humide	<1%
NH_3	<30 mg.m^{-3}	<50 mg.m^{-3}	n.r.	n.r.	<400 mg.m^{-3}
organo-halogénés	<100 mg.m^{-3}	<150 mg.m^{-3}	n.r.	n.r.	<0,1 mg.m^{-3}
eau	<80% ou point de rosée <5 °C	<60–80%	<30 mg.m^{-3}	point de rosée <5 °C	point de rosée <15 °C
hydrocarbures (<C10)	<3000 mg.m^{-3}	n.r.	<200 mg.m^{-3}	n.r.	<200 mg.m^{-3}
hydrocarbures (>C10)	<250 mg.m^{-3}	n.r.	n.r.	n.r.	<100 mg.m^{-3}
poussières	<10 mg.m^{-3}	<30 mg.m^{-3}	techniquement libre	techniquement libre	<10 mg.m^{-3}
taille de particules	3–10 µm	<1 µm	<1 µm	techniquement libre	<1 µm
métaux lourds	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	<0,1 mg.m^{-3}
silicium	<10 mg.m^{-3}	<10 mg.m^{-3} et <0,1 mg.m^{-3} micro-turbine	n.r.	n.r.	<0,1 mg.m^{-3}

Table 1.17 – Objectifs en fonctions des applications de valorisation du biogaz. Les concentrations sont ramenées à la quantité de CH_4 dans le gaz. « n.r. » correspond à une valeur non référencée.

1.4 Filières et procédés unitaires de traitement

Les différentes difficultés techniques rencontrées lors de la valorisation d'un biogaz nécessitent de prendre en considération divers aspects interdépendants : la composition chimique du biogaz, le niveau de concentration de chaque espèce, le procédé unitaire de traitement employé et l'application visée. Ces difficultés techniques sont plus facilement comprises et maîtrisables si l'on opère une discrétisation des problèmes, en fonction de la nature chimique des composés. Cette section a pour but de passer en revue les principaux procédés unitaires qui peuvent composer une filière de traitement de biogaz, leurs rendements sur le ou les composés cibles et leur impact sur les COV, composés d'intérêt de notre étude.

1.4.1 Absorption

L'absorption gaz–liquide est un procédé de traitement employé très largement dans le domaine du traitement d'air. Dans le cas du biogaz, ce procédé peut être mis en œuvre pour remédier à la présence de différents composés. Le biogaz circule à contre- ou co-courant du liquide de lavage dans une colonne garnie. L'efficacité du traitement augmente avec la solubilité des composés présents dans le liquide (Roustan, 2004; Biard, 2009; Gaur et al., 2010).

L'un des premiers solvants étudiés et utilisés par l'industrie a été l'eau ; les composés hydrosolubles présents dans le biogaz s'absorbant mieux dans l'eau, que les composés hydrophobiques, apolaires, tel que le composé cible principal, CH_4, tableau 1.18 (Roustan, 2004; Kapdi et al., 2005). De plus, les propriétés acido-basiques de certains composés influencent favorablement l'absorption en fonction du pH utilisé pour l'eau de lavage.

Composé	Solubilité dans l'eau à 1 bar de pression partielle (mg.L^{-1}) à 0 °C	(mg.L^{-1}) à 25 °C	pKa
NH_3	53 000	28 000	9,3
H_2S	205	102	7,0
CO_2	75	34	6,4
CH_4	2,45	1,32	48
siloxanes	<1	<1	n.r.

Table 1.18 – Solubilité de certains composés du biogaz dans l'eau (Lide, 2004)

A l'échelle industrielle, cette opération est réalisée dans une colonne garnie où le biogaz circule à contre-courant de la solution de lavage. Plus la pression dans la colonne est élevée et la température de l'eau basse, meilleur est le transfert entre la phase gaz et la phase liquide (Roustan, 2004; Deublein, 2008). Une seconde colonne est utilisée pour régénérer une partie de la solution de lavage.

Les composés majoritairement ciblés par cette unité de traitement sont H_2S et CO_2, la compression préalable du gaz ayant éliminé les traces de NH_3, solubilisées dans l'eau de condensation. Les propriétés acides de ces composés diminuent le pH de l'eau, il est nécessaire d'alimenter le procédé avec de l'eau fraîche et d'avoir un bassin tampon pour rééquilibrer le pH (Kapdi et al., 2005). Durant de ce procédé, les poussières sont également captées (Görisch, 2008). Le taux de CH_4 en sortie de colonne peut atteindre des valeurs supérieures à 95%, mais ceci au dépens du dimensionnement de colonne, pouvant aller jusqu'à une hauteur voisine de 10 m (Kapdi et al., 2005).

Un schéma du principe de fonctionnement d'un procédé d'absorption est présenté dans la figure 1.8.

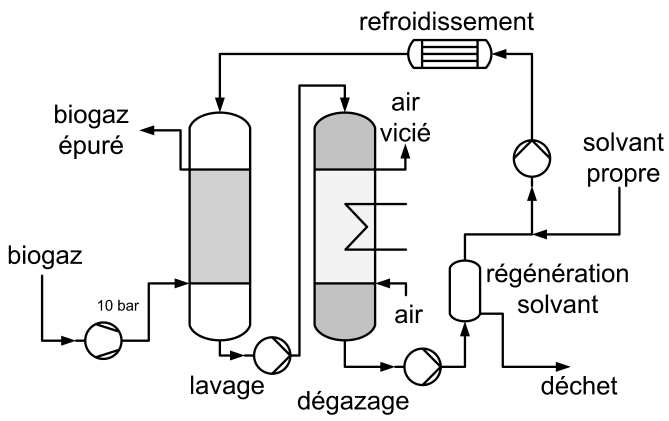


FIGURE 1.8 – Schéma de principe d'un procédé d'absorption.

Dans le but d'améliorer l'efficacité des procédés d'adsorption, d'autres solvants ont été testés pour l'épuration du biogaz et ainsi réduire la dimension des installations. Cette réduction permet d'économiser sur les volumes de solvant mis en jeu, la taille des colonnes et l'énergie requise pour le traitement. L'inconvénient avec ces solvants très efficaces apparaît lors du dégazage. Les affinités des solvants avec des composés comme H_2S vont surpasser les capacités de dégazage et limiter le ratio de solvant pouvant être régénéré. En particulier pour les solvant à base de glycol, tel que le Solexol® (Hagmann et al., 2002).

Pour séparer le CO_2 du CH_4 par absorption physique, il est nécessaire de recourir à l'absorption dans des solvants organiques à haute température d'ébullition. Ces solvants sont coûteux, avec une régénération qui introduit de nouvelles difficultés techniques sur des installations à la balance économique fragile (Kapdi et al., 2005).

Des capacités encore supérieures de chargement et de sélectivité sont obtenues lorsque l'absorption est réalisée dans un solvant impliquant une réaction chimique, telles que les solutions alcalines ou d'amines (Deublein, 2008). L'utilisation de solvant caustique à pH trop élevé n'est pas suggérée dans le cas du biogaz, le CO_2 réagissant pour former des carbonates qui peuvent précipiter dans l'unité de traitement, source de colmatage. De plus, cette réaction réduit l'efficacité d'un traitement spécifique pour des composés cibles, comme H_2S (Huppmann et al., 1996).

Les solvants aminés, mono-éthanolamine–MEA, diéthanolamine–DEA et méthylediéthanolamine–MDEA sont considérés comme les plus à même de convenir pour la purification de biogaz. Si le procédé d'absorption a pour but de séparer simultanément le CO_2 et H_2S du CH_4, le troisième est préféré aux autres (Gaur et al., 2010). Il est à noter que les solvants d'amines secondaires montrent une perte d'efficacité plus faible lors des cycles de régénération du solvant, de l'ordre du 10%, par rapport aux solvants d'amines primaires dont la perte de capacité au cours des premiers cycles est de l'ordre de 30%. À noter également que ces solvants sont dégradés par oxydation au cours du temps et peuvent induire des problèmes de corrosion (Gaur et al., 2010).

Pour les procédés spécifiques à l'abattement d'H_2S, il est possible d'utiliser une solution chélatée de fer III, qui en présence d'H_2S est réduit en fer II selon la réaction suivante :

$$2\,Fe_3^+ + H_2S \longrightarrow 2\,Fe_2^+ + S + 2\,H^+$$

L'agent chélatant est nécessaire pour éviter la formation de FeS. Une partie de cette solution peut-être

régénérée en présence d'oxygène pour reformer du fer III, cependant, le rendement de régénération de la solution est inférieure à 50% (ter Maat et al., 2005).

Toutefois, la faible solubilité des COV dans les phases aqueuses rend le traitement par absorption avec ces phases liquides moyennement efficace en comparaison à d'autres procédés. Des solvants organiques peuvent être employés afin de palier à cet effet. Néanmoins, il est difficile d'atteindre des concentrations en sortie inférieures aux limites requises pour des valorisations à haute valeur ajoutée, comme le biométhane carburant ou l'injection dans le réseau de gaz. Un procédé d'adsorption peut-être alors envisagé à la suite ou préalablement au procédé d'absorption pour affiner le traitement (Gaur et al., 2010). C'est le cas de l'installation CSDU à Mountain Gate-USA qui comprend une unité d'absorption fonctionnant à contre-courant pour traiter H_2S ainsi que les COV et une unité d'adsorption sur charbon actif pour éliminer les dernières traces de COV. Le solvant utilisé est le Solexol®, un mélange de diméthyléther et de polyéthylène glycole (Hagmann et al., 2001).

Pour le traitement des organo-soufrés, des traitements oxydatifs au chlore par absorption ont montré des résultats probants (Smet and Langenhove, 1998), toutefois la formation de sous-produits avec d'autres constituants du biogaz reste un problème, notamment la formation de chloramines si le gaz contient des traces de NH_3.

Un procédé d'absorption utilisant une huile d'hydrocarbure comme solvant pour le traitement des COV a également démontré des abattements limités à 60% pour les composés halogénés et les siloxanes (Stoddart et al., 1999). Huppmann et al. (1996) rapportent des rendements de traitement supérieurs à 90% pour les siloxanes avec l'utilisation du tétradécane dans un procédé d'absorption. Toujours pour les siloxanes, il a également été rapporté que l'absorption à de températures voisines de 60 °C dans un mélange d'acide nitrique et sulfurique concentrés a démontré des rendements particulièrement intéressant, de plus de 95%, mais se pose les problèmes de corrosion, de l'impact environnemental de l'utilisation de tels réactifs et de leur devenir en fin de cycle de vie (Schweigkofler and Niessner, 2001).

1.4.2 Traitement par voie biologique

Des post-traitements biologiques sont envisageables dans le cas du biogaz. Toutefois, les performances de ces systèmes sont limitées en termes de qualité finale de gaz produit. Ils sont utilisés comme traitement initial lorsque l'application cible du biogaz ne nécessite pas un abattement fin des polluants cibles, ou couplés à un autre traitement pour une épuration plus fine, *e.g.* le traitement biologique couplé en aval à un traitement d'adsorption (Deublein, 2008; Mudliar et al., 2010).

Le composé majoritairement traité par les procédés biologiques est H_2S, ce pour deux raisons :

- la concentration élevée de ce composé minoritaire dans le biogaz rend un traitement grossier possible ;
- la solubilité d'H_2S élevée dans l'eau favorise son transfert vers la phase liquide et son assimilation par les micro-organismes des genres *Thiobacillus* et/ou *Sulfolobus* (Gerardi, 2003).

Dans les petites installations, la diminution de la concentration en H_2S peut se faire par le balayage du ciel gazeux dans le digesteur par un faible débit d'air, qui provoque un piégeage du soufre, sous forme de soufre élémentaire ou de sulfate, par les réactions suivante :

$$2\,H_2S + O_2 \longrightarrow 2\,S^0 + 2\,H_2O$$

$$2\,S^0 + 2\,H_2O + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,H_2SO_4$$

Environ 75% du soufre formé est sous forme élémentaire et se retrouve dans le digestat (Gerardi, 2003). Le taux d'air injecté est de l'ordre de 5%, nécessaire aux thiobactéries pour oxyder H_2S. Dans les stations de plus grandes dimensions, cette méthode est parfois appliquée pour maintenir des concentrations de H_2S inférieures à 1000 mg.m^{-3}, afin de limiter la charge reçue par l'unité de désulfuration en aval. L'injection d'air dans le fermenteur pose deux problèmes : le premier est d'ordre qualitatif, l'injection d'air dans le procédé anaérobie déstabilise le système (Gerardi, 2003), le second porte sur la sécurité du système. En injectant de l'air, on se rapproche des conditions d'explosivité du biogaz, qui sont de 12% en air.

Le traitement de H_2S peut être conduit par un procédé biologique en dehors du fermenteur, dans des biofiltres ou des biolaveurs (Ramìrez et al., 2009).

Dans les biofiltres, le biogaz passe au travers d'une colonne remplie, support de la réaction de désulfuration, alimentée à contre-courant en eau, nutriments et micro-organismes. Le passage dans un bioréacteur de séparation évite l'accumulation de soufre élémentaire dans le biofiltre, figure 1.9. L'apport en air est compris entre 8% et 12%, pour des concentrations en H_2S en entrée inférieures à 3000 mg.m^{-3}, les concentrations en sortie sont inférieures à 100 mg.m^{-3}. Avec ce procédé, l'air n'est pas injecté dans le fermenteur et ne déstabilise pas la méthanogénèse.

Les biolaveurs sont des systèmes plus complexes, dans lesquelles, le piégeage d'H_2S — par un transfert entre la phase gaz et la phase liquide à pH basique — est séparé de la réaction biologique de désulfuration (Potivichayanon et al., 2006; Nishimura and Yoda, 1997). Deux colonnes sont nécessaires, dans la première une solution de soude à 20% circule à contre courant du biogaz. H_2S est alors capté selon les réactions suivantes :

$$2\,NaOH + H_2S \longrightarrow Na_2S + 2\,H_2O$$

$$2\,NaOH + H_2S \longrightarrow NaHS + H_2O$$

Dans la seconde colonne circule de l'air à contre-courant de la sortie liquide de la première colonne. Les micro-organismes immobilisés dans cette seconde colonne régénèrent la solution de lavage de la première colonne, selon les réactions suivantes :

$$2\,NaHS + O_2 \longrightarrow 2\,NaOH + 2\,S^0$$

$$Na_2S + 2\,O_2 \longrightarrow Na_2SO_4$$

Le soufre élémentaire est récupéré en bas de la seconde colonne. Compte tenu de la formation de sulfates, la solution de lavage doit être renouvelée, avec un ajustement du pH. Ce type d'installation est particulièrement efficace pour des concentrations d'H_2S élevées dans le biogaz, supérieures à 5000 mg.m^{-3} (Potivichayanon et al., 2006). À noter que dans la première étape, le captage par une solution basique d'H_2S entraîne conjointement le captage d'une partie du CO_2 par la formation de carbonates et de l'am-

moniac si celui-ci n'a pas déjà été traité (Potivichayanon et al., 2006).

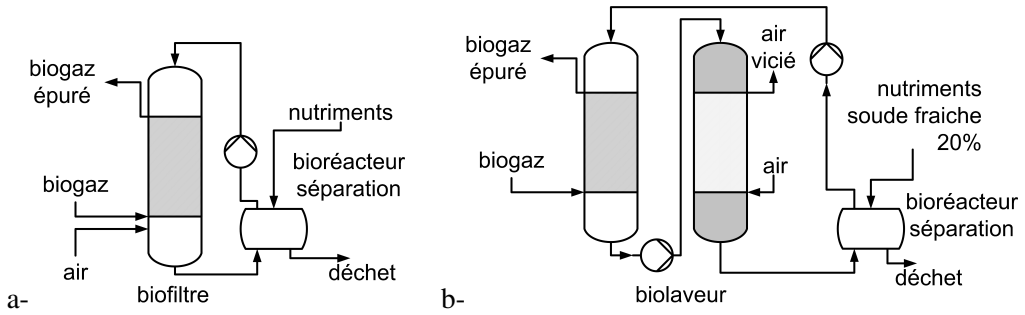


FIGURE 1.9 – Schéma de principe d'un biofiltre-a et d'un biolaveur-b (Deublein, 2008).

L'impact de ce type de traitement sur la concentration en COV est quasi-nul (Smet and Langenhove, 1998; Mudliar et al., 2010). Dans le cas des COV, le traitement biologique est freiné par la faible solubilité de ces composés dans l'eau, milieu de développement des micro-organismes (Mudliar et al., 2010). De plus, les organismes susceptibles d'assurer la dégradation de certains COV ne sont pas inclus dans un *inoculum* conventionnel et requiert leur addition dans le consortium bactérien (Smet and Langenhove, 1998).

Le traitement biologique a été étudié pour le siloxane D4 sur des biofiltres en conditions aérobies et anaérobies. Les rendements de dégradation sont restés inférieurs à 50% pour des temps de séjour de l'ordre de 20 min, dans le meilleur des cas (anaérobie) (Accettola et al., 2008; Popat and Deshusses, 2008). Les faibles valeurs de solubilité des siloxanes dans l'eau ont été mises en avant pour expliquer ces résultats. La conclusion de ces études fut que le traitement biologique est théoriquement possible, sans toutefois être un choix pertinent. Les études sur la dégradation des siloxanes en milieux naturels, dans les sols en particulier, corroborent la faible dégradation par voie biologique des siloxanes (Graiver et al., 2003).

1.4.3 Traitement par adsorption

L'adsorption sur solide est également un des procédés phares des systèmes de traitement de flux gazeux. Une grande variété de solides est utilisable : les solides non-poreux, utilisés pour l'adsorption chimique d'H_2S dans le cas du biogaz et les solides poreux, tels que les charbons actifs (disponibles sous différentes formes), gels de silice, résines polymériques et zéolites, utilisables dans différents compartiments du traitement de gaz (Le Cloirec, 1998; Yang, 2003).

Le premier type d'adsorbant est uniquement dédié à l'adsorption chimique d'H_2S. Ces solides sont, soit des éponges ferrugineuses–$Fe(OH)_3$, soit des oxydes de fer–Fe_2O_3. Dans les deux cas, c'est la formation de sulfure de fer qui est recherchée. La présence d'eau dans le gaz améliore l'efficacité du procédé, en facilitant la solubilisation d'H_2S à la surface du solide. Les réactions sur les solides respectifs sont les suivantes :

$$2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S \longrightarrow Fe_2S_3 + 6\,H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 3\,H_2S \longrightarrow Fe_2S_3 + 3\,H_2O$$

Ce procédé fonctionne à pression atmosphérique, à des températures comprises entre 15 et 50 °C,

pour des concentrations d'H_2S comprises entre 150 et 5000 mg.m^{-3} (Deublein, 2008). La concentration d'H_2S en sortie de ce procédé est voisine de 100 mg.m^{-3} si le biogaz contient d'autres impuretés. La régénération par vapeur est possible mais du soufre élémentaire est alors produit dans le filtre, selon la réaction suivante :

$$Fe_2S_3 + 6\,H_2O + 3\,O_2 \longrightarrow 4\,Fe(OH)_3 + 6\,S^0$$

L'effet de ce traitement sur les COV impacte principalement les organo-soufrés, l'abattement varie de 30% à 70% en fonction des concentrations de ces derniers (Schweigkofler and Niessner, 2001).

La seconde catégorie d'adsorbants, les matériaux hautement poreux, également appelés micro-poreux regroupe la grande majorité des supports utilisés dans la traitement d'air par adsorption. Les plus connus et les plus usités sont les charbons actifs, les zéolites (naturelles ou synthétiques) et les gels de silice. Le terme de tamis moléculaire peut également être utilisé pour définir un adsorbant dont les propriétés intrinsèques de porosité permettent de séparer des composés en fonction de leur taille moléculaire. Certains charbons actifs et zéolites peuvent être assimilés à des tamis moléculaire, dont la sélectivité d'adsorption est accrue par rapport aux adsorbants poreux communs (Zhao et al., 1998).

Les adsorbants poreux mentionnés ci-dessus présentent des surfaces spécifiques et des volumes poreux importants, entre 200 et 2000 m^2.g^{-1} et entre 0,3 et 2 cm^3.g^{-1} respectivement. Cette surface spécifique contient des sites d'adsorption où les composés viennent se fixer (Yang, 2003). En première approche on peut considérer que plus le volume poreux et la surface sont grands, meilleur est l'adsorbant. Toutefois, les forces d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat sont complexes et peuvent être de deux types :

- physique, on parle alors de *physisorption*. Les forces mises en jeu sont du type Van der Waals, dipôle–dipôle ou de dispersion. Les forces d'enthalpie de ces liaisons sont relativement faibles, de l'ordre de la dizaine de kilojoule par mole ;

- chimique, on parle de *chimisorption*, les interactions sont alors des liaisons covalentes. Ces forces de liaisons sont plus élevées, de l'ordre de la centaine de kilojoule par mole.

Les gels de silice $SiO_2 \cdot nH_2O$, obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate avec un acide minéral, sont particulièrement destinées à l'adsorption d'eau. Les surfaces spécifiques développées sont relativement faibles, proches de 500 m^2.g^{-1}, mais la présence de groupements hydroxyles à leur surface, figure 1.10, leur confère une polarité induisant une affinité particulière pour les molécules polaires tels que l'eau et les alcools (Ricaurte Ortega and Subrenat, 2009). Les gels de silice se présentent sous formes de microparticules sphériques de dimensions comprises entre 2 et 20 nm. Ce type d'adsorbant est donc particulièrement utilisé dans les procédés de déshumidification poussée de gaz, requis pour des applications comme le biométhane carburant ou l'injection dans le réseau de gaz naturel (Deed et al., 2004a; Deublein, 2008).

Toutefois en dehors des applications de déshumidification, les capacités d'adsorption des gels de silice restent limitées par leur faible porosité, même pour les alcools. Wolf and Schlünder (1999) rapportent des capacités d'adsorption inférieures à 100 mg.g^{-1} pour l'isopropanol sur des gels de silice, à 15 °C pour une pression relative de 0,1, soit 250 g.m^{-3}.

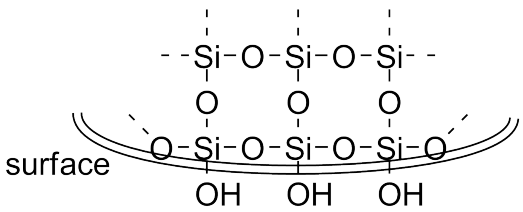


FIGURE 1.10 – Structure d'un gel de silice

L'adsorption sur gel de silice a également été testée pour l'adsorption des siloxanes (Schweigkofler and Niessner, 2001; Ricaurte Ortega, 2009; Finocchio et al., 2009; Matsui and Imamura, 2010). Les capacités d'adsorption mesurées sur les gels de silice sont proches de 100 $mg.g^{-1}$, pour des concentrations en siloxanes de l'ordre du gramme par mètre cube (Schweigkofler and Niessner, 2001; Matsui and Imamura, 2010). Les auteurs de ces recherches ont comparé ces capacités d'adsorption avec d'autres types d'adsorbants (charbon actif et zéolite) et ont montré que les gels de silice avaient des capacités d'adsorption supérieures aux zéolites mais inférieures aux charbons actifs. Les faibles porosités des gels de silice en comparaison à celles des charbons actifs expliquent ces observations.

Une autre famille d'adsorbants abondamment employés dans la purification de gaz est celle des zéolites. Les zéolites sont des structures cristallines de silicate d'aluminium contenant un cation métallique, $M^{n+}_{x/n}[Al_xSi_yO_{2\,x+y}]^{x-} \cdot zH_2O$ de type X ou Y, en fonction de l'agencement cristallin des atomes. Les zéolites existent à l'état naturel, mais une grande partie de celles utilisées industriellement sont manufacturées. Leur structure cristalline ordonnée détermine la structure poreuse et donc en grande partie les propriétés adsorbantes de la zéolite. L'intérêt de fabriquer des zéolites réside dans le contrôle de la distribution poreuse, pour la rendre anisotrope et très étroite, augmentant alors la sélectivité pour l'adsorption (Zhao et al., 1998). Les zéolites synthétiques sont souvent référencées dans la littérature sous le terme de tamis moléculaire.

Le cation métallique présent dans la structure cristalline est responsable des propriétés acido-basiques de la zéolite, indirectement du caractère hydrophobe de cette dernière et de la dimension des cages formées par la structure cristalline. Il est possible de distinguer les zéolites en deux groupes, le premier étant les zéolites hydrophiles, le second, les hydrophobes. Les premières sont souvent employées dans des procédés de déshumidification poussée du gaz, alors que les dernières peuvent être utilisées pour l'adsorption de composés organiques comme les COV (Clausse et al., 1998; López-Fonseca et al., 2003; Ko et al., 2007; Ricaurte Ortega, 2009).

L'adsorption d'H_2S dans les biogaz fait partie du champ d'application envisagé avec des zéolites (Cosoli et al., 2008; Yasyerli et al., 2002). Les capacités d'adsorption mesurées restent largement en dessous des rendements d'épuration pouvant être obtenus avec d'autres systèmes, Yasyerli et al. (2002) ont déterminé des capacités de 30 $mg.g^{-1}$ sur de la clinoptilolite, une zéolite naturelle, avec un biogaz réel. Cosoli et al. (2008) ont rapporté des capacités de 40 $mg.g^{-1}$ sur des zéolites synthétiques pour des concentrations d'H_2S de 1000 $mg.m^{-3}$.

Le traitement des COV constitue un enjeu clé dans les filières de valorisation de biogaz, cependant l'utilisation de zéolite pour l'adsorption d'un large spectre de composés — aux propriétés divergentes — est à l'encontre de l'avantage de ces adsorbants à la porosité spécifique. Par conséquent, un nombre restreint de recherches s'est intéressé à l'adsorption de différents COV sur une même zéolite (Zhao et al., 1998).

Pour les composés chlorés, l'augmentation de l'acidité des zéolites par désalumination a montré des résultats intéressants (López-Fonseca et al., 2003). Des zéolites naturelles ont également été testées, mais des adsorptions faibles de 50 $mg.g^{-1}$ à des concentrations de 500 $mg.m^{-3}$ ont été mesurées pour le dichlorométhane (Clausse et al., 1998). Pour les siloxanes, un nombre récent d'études s'est intéressé à l'épuration des siloxanes sur zéolites, de façon comparative à d'autres adsorbants (Schweigkofler and Niessner, 2001; Wheless and Pierce, 2004; Finocchio et al., 2009; Ricaurte Ortega and Subrenat, 2009; Matsui and Imamura, 2010). Les zéolites étudiées étaient toutes fortement hydrophobes afin de favoriser l'adsorption des siloxanes, le comportement d'adsorption des zéolites était similaire à celui des charbons actifs, à la nuance près que les capacités d'adsorption obtenues avec les zéolites étaient plus faibles. Au regard de ces études, il semble se confirmer que les zéolites ne soient pas le matériau le mieux adapté pour épurer un biogaz contenant un large éventail de COV.

En revanche, il est une application dans le traitement de gaz où les zéolites ont supplanté les autres types d'adsorbants : la désulfuration du gaz naturel par adsorption à température ambiante pour l'alimentation de piles à combustible (Israelson, 2004). Ce domaine assez pointu représente une réelle niche dans le développement des énergies renouvelables, grâce à la technologie propre de production d'électricité par les piles à combustible présentées dans la section 1.3.

Dans ce domaine, des zéolites spécialement développées pour avoir une grande sélectivité vis-à-vis des composés soufrés ajoutés dans le gaz naturel ont su démontrer des capacités d'adsorption, si ce n'est supérieures, au moins égales aux charbons actifs les plus poreux (Israelson, 2004; Roh et al., 2004; de Wild et al., 2006). Par conséquent, la communauté scientifique a continué le développement de recherches sur des zéolites, sur la seule base des capacités d'adsorption supérieures de ces dernières (Wakita et al., 2001; Novochinskii et al., 2004; Kang et al., 2007; Ko et al., 2007).

Une partie des recherches menées sur la désulfuration du gaz naturel sur zéolites ont cependant mis en avant un inconvénient notable, lorsque la régénération de l'adsorbant était envisagée (Roh et al., 2004; Satokawa et al., 2005; Lee et al., 2008). Des températures de 400–500 °C sont nécessaires pour obtenir une régénération complète des zéolites, où des températures voisines de 200 °C sont suffisantes avec des charbons actifs. Les affinités d'adsorption importantes entre ces zéolites et les composés soufrés se manifestent par une forte énergie d'interaction qui dans la phase de régénération requiert en contrepartie une forte quantité d'énergie.

Enfin, dernière catégorie d'adsorbants, les charbons actifs. Les charbons actifs sont des matériaux possédant une structure micro-cristalline constituée de graphènes assemblés de façon plus ou moins ordonnée. C'est pour cela qu'il est abusivement employé le terme de carbone amorphe pour décrire la base constitutionnelle d'un charbon actif, en comparaison à la structure beaucoup plus ordonnée que l'on trouve dans le graphite ou le diamant (Ruthven, 1984; Tóth, 2002). C'est dans cette structure micro-cristalline que résident les propriétés intrinsèques des charbons actifs, que sont : une grande porosité et une surface spécifique interne très développée. Leur préparation se déroule en deux étapes clés :

- *la carbonisation* d'un précurseur, matière première à forte teneur en carbone, à des températures de 800–1200 °C sous atmosphères inertes ;
- *l'activation* du matériau carbonisé à des températures de 800–1000 °C.

Durant le carbonisation, la plupart des éléments sont éliminés sous forme d'espèces volatiles par pyrolyse. Les atomes de carbone restant se groupent de manière aléatoire en empilements de feuillets aro-

matiques entrecroisés. Cet arrangement de feuillets désordonnés est parsemé d'interstices. La porosité à cette étape est limitée et le matériau ne possède, à ce stade, pas de propriétés adsorbantes particulières (Ruthven, 1984; Yang, 2003). Les prémices de la structure poreuse initiale, que sont ces interstices, sont développés durant la phase d'activation, qui convertit la matière carbonisée sous une forme qui contient le plus grand nombre possible de pores, aléatoirement formés et distribués, de différentes tailles et formes. Ce sont ces pores qui assurent le volume et la surface spécifique, disponibles pour l'adsorption.

L'International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC classifie ces pores en fonction de leur taille (IUPAC, 1972).

- *micropore* : ouverture de pore <2 nm ;
- *mésopore* : ouverture de pore comprise entre 2 et 50 nm ;
- *macropore* : ouverture de pore >50 nm.

Cette classification empirique, repose sur une mesure d'isotherme d'adsorption standardisée de gaz dont les dimensions moléculaires sont parfaitement connues, comme l'azote à 77 K. Dans ces conditions, on considère que seule les forces de physisorption régissent le phénomène global d'adsorption (Condon, 2006).

La forme de ces isothermes renseigne sur les types de pores, dimension et forme, qui constituent le matériau. Dans le cas des charbons actifs, l'un des modèles les plus pertinents est de considérer des pores en forme de « fentes », compte tenu de l'agencement des feuillets qui constituent les parois (Yang, 2003; Bansal, 2005; Condon, 2006). La boucle d'hystérésis d'adsorption–désorption réalisée lors de la caractérisation du matériau est également une indication des branchements entre les pores et de la distribution de pores. Les charbons actifs présentent généralement une hystérésis de type H4 selon la classification de l'IUPAC, considérée comme étant celle d'un matériau hautement microporeux avec une géométrie de pore en fentes, avec une méso-, macroporosité raccordée aux micropores et servant au transport des molécules par diffusion (Ruthven, 1984; Yang, 2003; Bansal, 2005). Ce type d'isotherme est présenté figure 1.11.

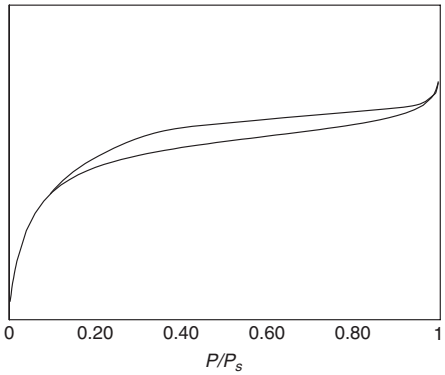


Figure 1.11 – Hystérésis de type H4, caractéristique de la porosité des charbons actifs (Condon, 2006)

La phase d'activation peut-être accomplie selon deux techniques :

- *physique*, cette activation se fait par vapeur d'eau ou sous CO_2 à des températures proches de 900 °C ;

- *chimique*, l'activation est obtenue par le biais d'un oxydant d'origine chimique, dans ce cas la pyrolyse est réalisée à de températures plus basses voisines de 600–800 °C. La porosité développée est fortement dépendante du degré d'imprégnation du matériau.

Selon le type d'activation employée, la porosité obtenue à partir d'un même précurseur n'est pas la même, ni les groupes fonctionnels présents à la surface (Ruthven, 1984; Bandosz, 1999; Bashkova et al., 2002b; Yang, 2003; Fierro et al., 2008, 2010). La nature et les concentrations de ces groupes de surface sont dépendantes également du précurseur, mais dans une moindre mesure. Ce sont ces groupes fonctionnels qui sont à l'origine des phénomènes de chimisorption dans certains cas d'adsorption (Bandosz, 1999; Bashkova et al., 2002b; Fierro et al., 2008).

Dès lors, un grand nombre de précurseurs de base peuvent être convertis en charbon actif, l'éventail des possibilités est quasi infini. Cependant, en fonction de la teneur en carbone du précurseur, certains choix s'avèrent plus intéressants que d'autres. Les plus usités dans la production de charbons actifs sont le bois, la noix de coco, la houille, les résidus pétroliers et les polymères. Le choix d'un précurseur à des répercussions sur le charbon actif obtenu. La morphologie en premier lieu, mais également le type de porosité induite (Ruthven, 1984; Yang, 2003).

Dans la filière de valorisation de biogaz, l'adsorption sur charbon actif peut-être utilisée comme système d'affinage pour épurer le gaz des COV (Deed et al., 2004a). Le procédé d'adsorption doit être placé à la suite d'une étape de séchage du gaz afin de limiter au maximum les effets compétitifs d'adsorption entre les COV et l'eau initialement contenue dans le biogaz. Cette étape n'est pas sans frais sur le bilan économique de filière mais elle assure un rendement optimal pour l'étape d'adsorption (Herdin et al., 2000; RheinEnergie AG, 2009). Des solutions industrielles spécialisées pour le traitement des COV dans le biogaz et basées sur l'adsorption commencent à être commercialisées (Applied Filter Technologie). Les systèmes de traitement des COV dans le biogaz appliqués par les industriels sont pour certains basés sur un procédé d'adsorption sur charbon actif. Une liste non exhaustive est présentée dans le tableau 1.19.

Si l'injection dans le réseau de gaz naturel ou l'utilisation en tant que carburant est envisagée comme valorisation du biogaz, la séparation de CO_2–CH_4 est péremptoire. Le procédé de Pressure Swing Adsorption – PSA sur charbon actif offre à l'heure actuelle les meilleures perspectives, avec des concentrations en CH_4 supérieures à 96% en sortie du procédé (Hagen et al., 2001; Jönsson et al., 2003). Ce procédé repose sur la séparation par adsorption des constituants à des pressions élevées et la régénération de ce dernier par une purge à basse pression. Dans la pratique, ce procédé est réalisé sur une série de lits d'adsorbants fonctionnant de manière cyclique afin d'assurer un traitement continu du biogaz. Lorsqu'un lit d'adsorbant arrive à saturation, l'injection du gaz à épurer est transférée sur le lit suivant. Le premier lit peut alors être régénéré par détente. La qualité du gaz en sortie peut-être améliorée si le procédé est à deux étages (Cavenati et al., 2006; Gales et al., 2003). La sortie d'un lit adsorbant est injectée dans un second lit d'adsorbant, correspondant au deuxième étage de traitement, afin d'affiner la qualité du gaz. Le nombre de lits est également fonction du débit à traiter. Le nombre de lits d'adsorbant et donc le coût du procédé, croissent en fonction de la qualité du gaz produit et du débit à traiter. Compte tenu de la nature de l'adsorbant mis en jeu, le traitement des COV pourrait être envisagé au cours de cette étape (Knaebel and Reinhold, 2003). Toutefois, pour la pérennité et la gestion d'un procédé PSA, il est fortement conseillé que le gaz en entrée soit le plus épuré possible, se limitant au mélange CH_4–CO_2.

Ce procédé a également été mentionné dans la purification du gaz naturel pour éliminer les traces de CO_2 et N_2 avant de s'en servir pour alimenter une pile à combustible (Cavenati et al., 2006).

Type d'installation	Lieu	Procédé	Utilisation finale du biogaz
CDSU	Kiel, ALL.	adsorption sur lit de charbon actif en grain	génération d'électricité par combustion en turbine
CDSU	Dalton, USA	adsorption sur lit de charbon actif en grain, régénération sur site	génération d'électricité par combustion en turbine
CDSU	Grassbolden, A.	adsorption sur lit de charbon actif en grain, régénération sur site	génération d'électricité par combustion en turbine
CDSU	Jamacha, A.	condensation puis adsorption sur lit de charbon actif en grain	génération d'électricité par microturbine
CDSU	Calabasas, A.	condensation puis adsorption sur lit de charbon actif en grain	génération d'électricité par microturbine
CDSU	Tilburg, NL.	absorption sous pression dans l'eau	injection dans le réseau de gaz naturel
CDSU	Nuenen, NL.	séparation par procédé PSA sur charbon actif	injection dans le réseau de gaz naturel
CDSU	Wijster, NL.	séparation par procédé PSA sur charbon actif	injection dans le réseau de gaz naturel
CDSU	Wolvega, NL.	séparation membranaire	injection dans le réseau de gaz naturel
STEP	Rosenheim, ALL.	adsorption sur lit de charbon actif en grain, régénération hors site	génération d'électricité par combustion en turbine
STEP	Acme, USA	condensation, *traitement insuffisant*	génération d'électricité microturbine
STEP	Trecatti, U.K.	adsorption sur lit de charbon actif en grain	génération d'électricité par moteur à combustion

Table 1.19 – Sites industriels de traitement de biogaz. STEP= station d'épuration, CSDU = centre de stockage de déchets ultimes

Il existe également un autre procédé pour la régénération des lits d'adsorbants *in situ*, qui est la Temperature Swing Adsorption-TSA (Baudu et al., 1992). Ce procédé implique une adsorption à température ambiante et une régénération du matériau par apport d'énergie thermique. Aujourd'hui la grande majorité des procédés d'adsorption fonctionne avec des charbons actifs en grain, la nécessité d'un fluide caloporteur (vapeur d'eau, air chaud) ou le chauffage direct du lit dans sa totalité rassemblent divers inconvénients, telles que la consommation énergétique, la faible efficacité de la régénération par vapeur d'eau pour les COV et la faible capacité thermique de l'air. Nous verrons que les nouvelles formes de charbons actifs, que sont les textiles de carbone activé offrent une nouvelle solution pour la régénération TSA par électrodésorption.

Une dernière gamme de procédés impliquant l'adsorption peut prendre place dans l'épuration de biogaz ou de gaz naturel, l'adsorption sur solides imprégnés. Dans les exemples présentés ci-dessus, la séparation des constituants repose majoritairement sur la physisorption, lorsqu'on envisage l'imprégnation d'un matériau adsorbant, on cherche à favoriser la chimisorption. Ce procédé est notamment employé pour l'épuration d'H_2S dans le biogaz sur des charbons actifs ou zéolites, imprégnés de permanganate de potassium, d'hydroxyde de sodium, d'iodure de potassium ou d'oxyde de fer (Truong and Abatzoglou, 2005). De façon similaire la désulfuration du gaz naturel a été étudiée sur des adsorbants imprégnés ou modifiés (Bagreev et al., 2001; Tamai et al., 2006; Busca, 2009). Toutefois, le recours à cette solution

engendre des déchets solides, en l'occurrence les adsorbants chargés, soumis à une législation restrictive pour leur élimination, en raison des métaux qu'ils contiennent. De plus, les forces d'interaction mises en jeu étant de type chimique, la régénération de ces matériaux n'est pas envisageable pour deux raisons : le coût énergétique et la faible stabilité thermique de l'imprégnation (Cui and Turn, 2009).

1.4.4 Traitement par voie catalytique

D'une façon assez contradictoire avec l'empoisonnement connu des catalyseurs par un grand nombre de COV présents dans le biogaz, l'épuration par voie catalytique des COV connaît un regain d'intérêt lié aux obligations de plus en plus drastiques sur les limites d'admissibilité en impuretés par les constructeurs de turbines et le développement de l'utilisation des piles à combustible. Les catalyseurs ayant montré une activité adéquate pour le traitement des COV sont à base d'oxydes de vanadium, d'oxydes de titane et d'oxydes de tungstène, V_2O_5/TiO_2 et $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ (Finocchio et al., 2000).

Dans le cas des COV présents dans un biogaz, les traitements catalytiques génèrent les acides halogénés, soufrés et les cristaux de SiO_2 selon les mêmes voies réactionnelles que la combustion (Everaert and Baeyens, 2004). Les composés, ou sous-produits, définis comme indésirables et responsables de la dégradation prématurée de l'équipement sont donc volontairement générés et confinés. Il est nécessaire de placer un procédé de traitement à la suite de l'oxydation catalytique afin d'éliminer les sous-produits formés. Les types de traitements souvent employés sont l'adsorption sur charbon actif ou l'absorption avec réaction chimique acido-basique (Everaert and Baeyens, 2004).

Le problème majeur rapporté dans le traitement catalytique appliqué aux biogaz est la rapide et irréversible désactivation des catalyseurs par SiO_2, lié à la présence de siloxanes dans les biogaz. Les dépôts de SiO_2 obstruent les sites réactionnel du catalyseur, réduisant l'efficacité du catalyseur pour les autres produits cibles. Par conséquent, la protection du catalyseur nécessite un pré-traitement du gaz. L'utilisation d'un catalyseur à base d'aluminium, moins coûteux, a montré des performances supérieures aux adsorptions sur charbon actif, mais le procédé requiert des températures de 300 °C. Le catalyseur à base d'aluminium est utilisé à perte car non régénérable. L'oxydation catalytique à haute température montre des rendements très intéressants mais reste une technologie énergivore (Finocchio et al., 2008; Urban et al., 2009).

La voie catalytique correspond à une à subdivision du traitement des COV en trois étapes : la première protège le catalyseur, le deuxième oxyde les COV en sous-produits et la dernière épure le gaz des sous-produits. La faible commodité et les coûts d'investissement d'une telle démarche restent un frein à son implémentation pour la valorisation du biogaz. Les bilans économiques des filières de valorisation du biogaz sont souvent trop serrés pour envisager cette technologie.

Le phénomène similaire se produit lorsque le biogaz ou le gaz naturel est utilisé pour alimenter une pile à combustible, constituée de différentes zones catalytiques, en particulier à l'anode de la pile ou au niveau du système de reformage (Basu, 2007). Les composés soufrés présents dans ces deux gaz sont des poisons de catalyseurs. La protection des catalyseurs de la pile peut se faire au dépens d'un procédé utilisant également un catalyseur, appelé hydrodésulfuration catalytique–HDS (Desikan and Amber, 1964). Le procédé HDS utilisé dans le champ d'application des piles à combustible consiste en la transformation de tous les composés soufrés en H_2S par hydrogénation catalytique. Ce système doit donc être alimenté en hydrogène et requiert des pressions et températures de fonctionnement élevées,

5 bars à environ 350–400 °C (Desikan and Amber, 1964). Les catalyseurs sont composés de molybdène, cobalt ou nickel déposés sur de l'alumine. L'élimination d'H_2S se fait par fixation irréversible sur de l'oxyde de zinc, selon la réaction suivante :

$$H_2S + ZnO \longrightarrow ZnS + H_2O$$

L'utilisation de tels procédés s'avère coûteuse, ils ne s'inscrivent pas dans le développement durable de la production d'énergie et sont avantageusement substitués par des procédés d'adsorption à basses températures, qui pour des coûts moindres assurent une désulfuration aussi performante (Israelson, 2004; Satokawa et al., 2005; de Wild et al., 2006).

1.4.5 Traitement par refroidissement et condensation–cryogénisation

L'eau contenue dans le biogaz en présence d'autres composés est impliquée dans les phénomènes de corrosion des installations. L'une des premières solutions pour diminuer l'humidité dans le biogaz a été de procéder à sa condensation par compression et refroidissement.

Le principe de déshumidification par refroidissement est d'abaisser la température en dessous du point de condensation. Cette étape de déshumidification est réalisée par compression vers 5 bars à des températures proches de 0 °C (Moletta, 2008). La température du gaz est par la suite ramenée au dessus du point de rosée (Knaebel and Reinhold, 2003). Ce procédé est représentable sur un diagramme de Mollier, présenté en annexe. Ce traitement permet également d'épurer le biogaz de l'ammoniac, grâce à la solubilité élevée de ce dernier dans l'eau. Cette étape de condensation–compression est requise par quasiment tous les procédés de traitement situés en aval de la méthanisation, quelle que soit la filière de valorisation choisie.

Ce procédé poussé à des pressions plus élevées et des températures plus basses, 30 bar et -50 °C respectivement, est qualifié de cryogénisation. Il peut-être employé pour séparer la quasi-totalité des constituants dans le biogaz du CH_4 (Hagmann et al., 2001). Cette technique de séparation repose sur la différence des points d'ébullition des différents constituants du biogaz : à une pression de 30 bars le CH_4 se liquéfie à -80 °C alors que le CO_2 se liquéfie à 15 °C. Ce procédé peut-être envisagé pour produire du CH_4 d'une très haute pureté, comme pour la production de biométhane carburant. La figure 1.12 dresse un schéma de principe d'une installation de cryogénisaton. À noter qu'un lit d'adsorbant est suggéré pour assurer une pureté maximale du biométhane carburant.

Pour le traitement des COV, les refroidissements à des températures supérieures à -20 °C n'ont qu'un impact limité, échelonnés entre 15% et 40%. Si cette étape est utilisée comme étape de déshumidification, on observe une diminution de la concentration des COV. Des concentrations de quelques $mg.L^{-1}$ d'alcools et de cétones ont été mesurées dans les condensats de compresseurs utilisés pour le biogaz (Eklund et al., 1998). Néanmoins, cette simple étape ne peut constituer une étape de traitement à part entière pour l'abattement des COV (Schweigkofler and Niessner, 2001). La solution proposée est de coupler cette technique avec l'adsorption sur solide, comme le charbon actif (Dwivedi et al., 2004).

Des recherches ont été menées sur l'effet de la cryogénisation pour les COV. Les abattements obtenus sont proches de 100% pour les COV présentant un point d'ébullition supérieur à 130 °C. Pour les COV avec des points d'ébullition plus élevés, les abattements varie entre 60% et 80% (Prabucki et al., 2001).

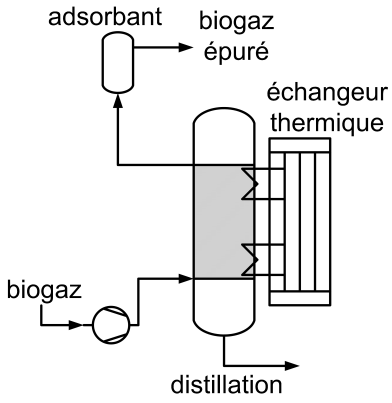


FIGURE 1.12 – Schéma de principe de la cryogénisation (Deublein, 2008).

Ce principe de séparation par cryogénisation et piégeage des COV trouve son application à l'échelle analytique, notamment pour la quantification des COV contenus dans le biogaz (Allen et al., 1996).

L'inconvénient rédhibitoire à l'élargissement de la cryogénisation, en dépit de son efficacité, pour purifier le biogaz est la consommation énergétique d'une telle technologie, qui va à l'encontre du développement durable, vecteur de développement de la valorisation des biogaz. Cette solution est rarement considérée dans une filière de valorisation de biogaz (Hagmann et al., 2001; Schweigkofler and Niessner, 2001).

1.4.6 Traitement membranaire

L'utilisation de procédés membranaires, reposant sur la séparation des composés gazeux en fonction de la perméabilité du matériau, est une alternative intéressante aux procédés traditionnels de séparation utilisés pour le biogaz (Favre et al., 2009) ; pour preuve, le nombre croissant de fabricants de membranes qui proposent une solution commerciale dédiée au biogaz, tableau 1.20.

Type membrane	Fabricant
polyéthersulfone	Bayer, BASF, Monsanto
acetate de cellulose	Grace
polyétherimide	General Electric
hydrin C	Zeon
pebax	Atochem
polyacrylate	Röhm
polydimethylsiloxane	Wacker, GKSS
polyhydantoin	Bayer

TABLE 1.20 – Fabricants de membranes et principaux matériaux utilisés.

Il existe deux types de membranes, poreuses et non-poreuses, en fonction de la structure du matériau de corps et par conséquent, des forces régissant la séparation des composés. La séparation de gaz est réalisée avec le second type de membranes, pour lesquelles la perméation des composés gazeux au travers du matériau de la membrane dépend de la pression appliquée et du coefficient de diffusion du composé à travers la membrane. Différentes formes de membranes sont disponibles : planes, enroulées et à fibres creuses (Stern et al., 1998). Ces dernières sont les plus utilisées pour les applications industrielles.

Les systèmes membranaires fonctionnent dans des gammes de pressions proches de 30 bars (Rautenbach and Welsch, 1994; Stern et al., 1998). Dans le cas d'un mélange de composés, si les coefficients

de diffusion des composés présentent des valeurs suffisamment distinctes, il est alors possible de les séparer (Obuskovic et al., 1998). Pour le biogaz, la séparation des composés se limite souvent à trois espèces, CH_4, CO_2 et H_2S. Les membranes en polyuréthane démontrent des sélectivités importantes pour H_2S–CH_4, de l'ordre de 100, au dépens de la sélectivité de CH_4–CO_2 (Chatterjee et al., 1997). Les autres types de membranes, polyimides, acétate de cellulose, polysulfone et polyamides montrent des sélectivités plus élevées pour CH_4–CO_2, au détriment de la sélectivité, proche de 60, pour H_2S–CH_4 (Rautenbach and Welsch, 1994; Stern et al., 1998). Pour ces derniers types de membranes, la sélectivité CH_4–CO_2 est proche d'un facteur 20 (Harasimowicz et al., 2007; Piroonlerkgul et al., 2009). Dans des conditions optimales, il est possible de fournir des concentrations dans le rétentat supérieures à 95% en CH_4 (Rautenbach and Welsch, 1994; Stern et al., 1998). Toutefois, ce rétentat n'est pas totalement épuré, il peut présenter des concentrations en H_2S non négligeables, si celui-ci n'a pas été traité en amont de la séparation membranaire (Harasimowicz et al., 2007).

Le premier défaut de ce procédé est la perte de CH_4. En effet, le perméat peut contenir jusqu'à 15% de CH_4, ce qui représente une perte considérable du composé cible (Stern et al., 1998). Le second frein au développement de ces systèmes réside dans la faible tenu chimique des membranes aux composés traces présents dans le biogaz (Favre et al., 2009). L'utilisation d'un procédé membranaire pour la séparation CO_2–CH_4, ou la séparation de CO_2–CH_4–H_2S requiert une unité de traitement pour les COV et l'humidité en amont (Rautenbach and Welsch, 1994; Stern et al., 1998).

La conséquence directe de cette constatation est la difficulté de traiter les COV par un système membranaire. L'élimination des COV contenus dans le biogaz par traitements membranaires a été envisagée, mais les études restent limitées et les résultats peu nombreux (Shanbhag et al., 1996; Ajhar and Melin, 2006). Les matériaux susceptibles d'assurer un traitement membranaire pour les COV sont de type polydiméthylsiloxane (Obuskovic et al., 1998). Les COV étudiés étaient un alcool, un aromatique, un chloré et un éther dans l'azote, des conditions assez éloignées d'un biogaz réel. À noter le récent développement de membranes composites, PDMS–Al_2O_3 plus résistantes aux COV que les membranes classiques, qui ont été testées pour la séparation de COV dans l'azote (Liu et al., 2005).

En résumé, la mise en place d'un procédé membranaire pour la séparation de CH_4–CO_2 est une alternative très intéressante, mais nécessite une étape préalable de purification des COV et de l'humidité, voire d'H_2S en fonction de la valorisation choisie (Harasimowicz et al., 2007).

Cette présentation des divers procédés pouvant être mis en œuvre pour l'épuration d'un biogaz ou la désulfuration du gaz de ville, montrent que :

L'épuration idéale d'un biogaz par une seule opération unitaire est difficilement concevable, compte tenu des comportements parfois antagonistes des constituants à épurer vis-à-vis d'un même procédé. Le caractère singulier de certains COV comme les siloxanes requiert un procédé dédié spécifique.

La nécessité de traiter les COV (halogénés, soufrés et siloxanes) pour quelles filière que ce soit, joue en faveur du développement des procédés d'adsorption à basse température, économiquement attractifs.

La pérennité et la balance économique des filières de valorisation passent par un maximum de procédés régénérables, pour des coûts énergétiques raisonnables.

Le tableau 1.19 présente quelques sites industriels de production de biogaz, ainsi que les procédés d'épuration mis en place et les voies de valorisation choisie.

1.5 Adsorption–désorption sur textile de carbone activé

Les textiles de carbone activé sont des adsorbants encore récents. Les premiers développements des matériaux fibreux datent des années 70, pour des applications militaires de protection individuelle. Depuis cette date, les activités de recherche sur ce domaine connaissent une croissance relative légèrement supérieure à celle portant sur l'ensemble des charbons actifs, comme le montre la figure 1.13, qui présente les résultats comparatifs entre les communications et brevets portant sur les textiles et fibres de carbone activé et ceux portant sur les charbon actifs de façon générale.

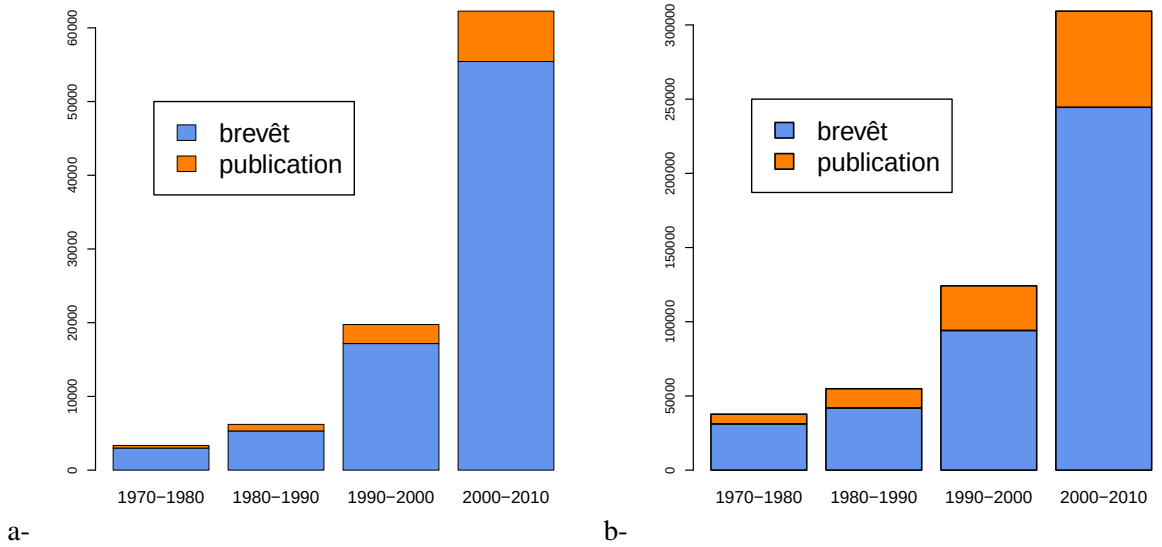


FIGURE 1.13 – Communications relatives aux matériaux fibreux de carbone activé-a et aux charbons actifs en général-b, pour ces 30 dernières années.

On distingue une nette croissance dans la dernière décennie pour les deux domaines, toutefois le facteur de croissance entre les années 1970 et aujourd'hui pour les matériaux fibreux est de 19, alors que celui pour les charbons actifs est uniquement de 8.

Différentes études rapportent les avantages des textiles par rapport aux autres formes de charbons actifs et ce pour diverses applications, telles que l'adsorption d'ions ou de composés organiques en phase aqueuse (Brasquet and Le Cloirec, 1997; Le Cloirec et al., 1997; Brasquet and Le Cloirec, 1999; Kadirvelu et al., 2000; Babic et al., 2002; Monneyron et al., 2002; Ayranci et al., 2005), l'adsorption en phase gaz (Katoh et al., 1995; Brasquet and Le Cloirec, 1997; Le Leuch et al., 2003; Sullivan et al., 2004a; Le Leuch et al., 2005; Moon and Shim, 2006) ou encore comme support de procédés catalytiques (Matatov-Meytal and Sheintuch, 2005) ; cette liste n'étant pas exhaustive.

1.5.1 Production des textiles de carbone activé

Le développement des études sur ces matériaux repose sur les avantages indéniables de ces derniers par rapport aux formes communes de charbon actif : la faible résistance hydraulique au passage de fluides, la flexibilité du matériau pour sa mise en forme, l'uniformité de porosité et de surface spécifique et la régénération par effet Joule. Ces propriétés spécifiques ont pour origine les précurseurs utilisés pour produire les textiles. Les premiers utilisés ont été la viscose et les résines phénoliques (Bailey and Maggs, 1980; Mangun et al., 1998). Ils constituent encore aujourd'hui une grande part des précurseurs impliqués dans la production de textile de carbone activé (Gurudatt and Tripathi, 1998; Valente Nabais et al., 2007).

Toutefois, d'autres précurseurs ont été testés avec succès, il convient de noter parmi eux les textiles à base d'acrylique qui occupent une place grandissante ces dernières années (Morawski et al., 1994; You et al., 2000; Wu et al., 2004; Valente Nabais et al., 2007). Pour ces derniers une étape de stabilisation thermique est nécessaire avant les étapes de carbonisation et d'activation (Valente Nabais et al., 2007).

Les différentes formes de précurseurs fibreux que sont les filaments, les fibres, les tissés ou les tricotés sont disponibles et constituent la matière première pour l'obtention de textiles de carbone activé, après carbonisation et activation selon les procédés conventionnels utilisés pour l'obtention de charbon actifs. Les surfaces spécifiques des textiles sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec les charbons actifs sous forme de grains, entre 1000 et 2000 $m^2.g^{-1}$.

Le choix de l'activation affecte les propriétés de l'adsorbant, en particulier la porosité, la composition élémentaire et la résistivité électrique des matériaux fibreux (Valente Nabais et al., 2007). Le transfert de l'activant dans le matériau est à prendre en compte dans l'évaluation du temps d'activation, c'est pourquoi les durées d'activation rapportées pour les textiles sont supérieures à celles des matériaux mono-filamentaires, mais restent inférieures à celles étant employées pour les grains (Valente Nabais et al., 2007). Il est à noter également que la carbonisation et l'activation engendrent une perte de masse de l'ordre de 60% qui dans le cas des textiles implique un rétrécissement du matériau.

1.5.2 Aéraulique et perte de charge

Le comportement aéraulique des textiles et leur faible résistivité au passage des fluides sont annoncés comme leurs avantages premiers sur les filtres granulaires. À quantité égale de matière, la perte de charge dans un filtre de textile de carbone activé est environ divisée par deux par rapport à la perte de charge dans un lit granulaire de charbon actif (Sullivan and Rood, 2001).

L'écoulement dans un filtre dépend des caractéristiques morphologiques qui sont également appelés paramètres macroscopiques. Il est en de même pour un filtre constitué de fibres (Backer, 1951). Ces paramètres sont notamment l'armure d'un textile — le mode d'entrecroisement des fils —, l'épaisseur, le grammage, le degré de vide, le diamètre de fil, le diamètre d'interstice inter-fil, la surface de contact ou encore le degré d'ouverture de l'armure. Des exemples de différentes armures et aspects morphologiques sont présentés figure 1.14.

La variation de ces paramètres macroscopiques entre textiles a une influence directe sur les pertes de charge engendrées par la passage d'un fluide et donc sur la répartition du fluide lors du passage au travers du filtre. L'évaluation de ces paramètres est difficilement accessible expérimentalement, aussi essentiels soient-ils dans la modélisation de l'écoulement du fluide (Berton and Sigli, 1999; Faur-Brasquet and Le Cloirec, 2003).

Les différentes études sur l'écoulement dans les milieux poreux ont proposé des modèles d'écoulement permettant à partir de mesures expérimentales de perte de charge d'évaluer certaines caractéristiques des milieux poreux, telles que la tortuosité, la surface de contact, le degré de vide, ou la surface spécifique dynamique (Blake, 1922; Carman, 1937; Ergun, 1952; Comiti and Renaud, 1989). Cependant, ces modèles ont été établis pour des milieux poreux en lit granulaires. La géométrie des particules dans ces milieux est quasiment sphérique et les hypothèses établies pour valider ces modèles, sont très approximées dans le cas des textiles (Ozahi et al., 2008). Ils peuvent toutefois être utilisés en première approche dans la modélisation des pertes de charge. Seuls Goodings (1964) et Gooijer et al. (2003a)

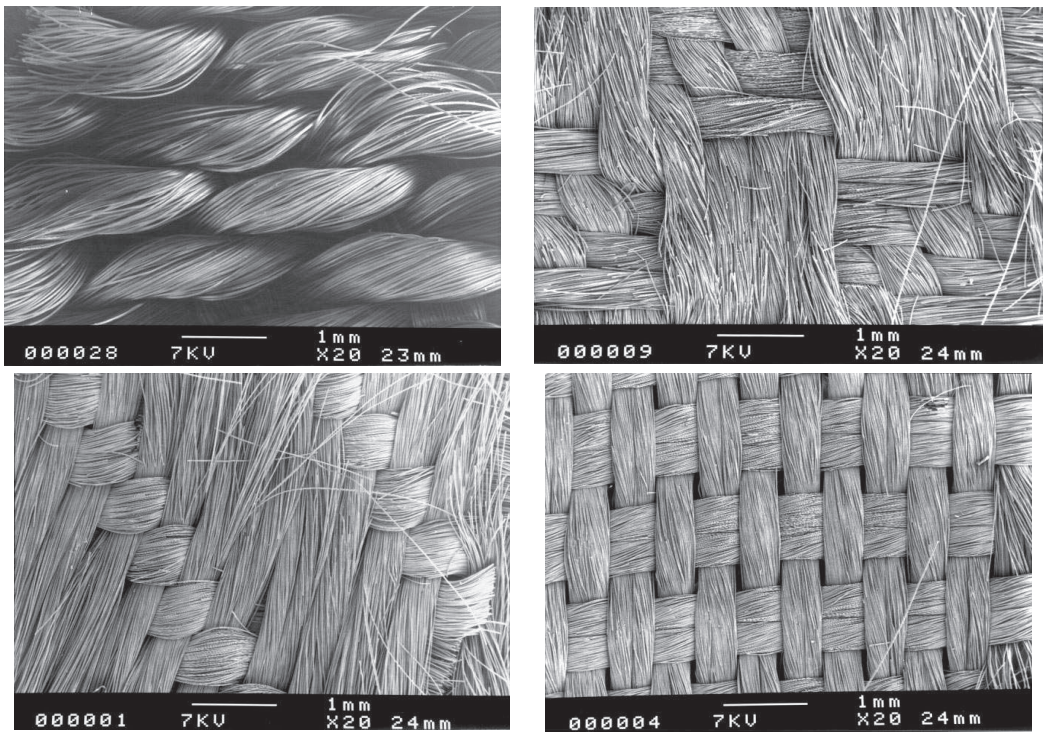


FIGURE 1.14 – Images obtenues par MEB de diverses armures de textiles de carbone activé (Brasquet and Le Cloirec, 2000).

ont proposé des modèles analytiques ou des voies de réflexion sur la perte de charge dans les textiles, applicables aux textiles de carbone activé.

1.5.2.1 Modélisation des pertes de charge par les modèles « classiques »

L'écoulement dans un milieu poreux, contraignant pour le passage du fluide, engendre une perte d'énergie mécanique par dissipation thermique. Cette perte d'énergie est exprimée en perte de pression, dénommée perte de charge. La figure 1.15 schématise le concept de perte énergétique lors du passage au travers d'un élément filtrant. Par simplification, la géométrie cylindrique a été choisie.

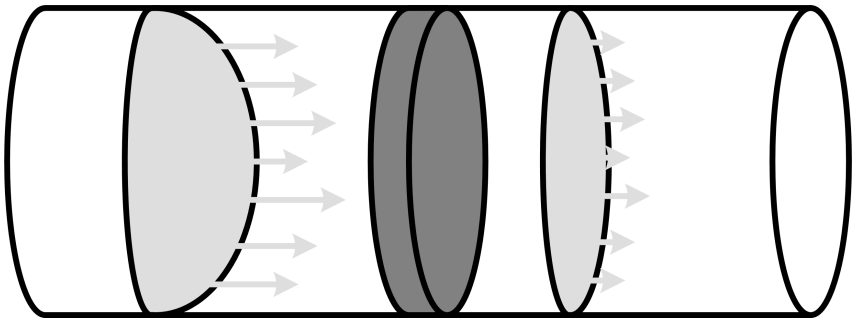


FIGURE 1.15 – Schéma de la perte énergétique liée au le passage au travers d'un milieu poreux.

Il faut distinguer différents types d'écoulement : laminaire, transitoire et turbulent. Le régime dépend du rapport entre les forces d'inertie et les forces de viscosité dans l'écoulement (Reynolds, 1900). Le nombre de Reynolds de particule, permet de qualifier le régime d'écoulement du fluide selon l'équa-

tion (1.2) :

$$\mathrm{Re_p} = \frac{\rho d_p}{\mu} u \tag{1.2}$$

avec,

ρ	la masse volumique du fluide (kg.m^{-3})
μ	la viscosité du fluide (kg.m^{-1}s^{-1})
u	la vitesse superficielle (m.s^{-1})
d_p	la dimension caractéristique des particules (m)

En régime laminaire, les forces de viscosité entre le fluide et les parois des fibres sont prépondérantes. En régime turbulent, ce sont les forces d'inertie qui sont prépondérantes. Dans le cas des milieux poreux, les valeurs critiques pour le nombre de Reynolds de particule sont les suivantes (Richardson et al., 2002) :

- *écoulement laminaire* $\mathrm{Re_p} < 10$
- *écoulement transitoire* $1 < \mathrm{Re_p} < 500$–1000
- *écoulement turbulent* $1000 < \mathrm{Re_p}$

L'équation de Darcy définie par la relation (1.3) est souvent rappelée comme étant la première à décrire la perte de charge dans un milieu poreux pour un régime laminaire :

$$\frac{\Delta P}{e} = \frac{\mu}{B_0} u \tag{1.3}$$

avec,

ΔP	la perte de charge (kg.m^{-1}s^{-2} ou Pa)
e	l'épaisseur du filtre (m)
B_0	le coefficient de perméabilité du filtre (m^2)

Toutefois, l'application de cette relation est très limitée car les conditions d'écoulement laminaire ne sont pas toujours satisfaites dans les procédés de traitement. Pour les régimes turbulents ou transitoires, il est nécessaire d'intégrer les pertes d'énergie par inertie. Reynolds (1900) introduit une équation générale qui prend en compte les deux types de forces, quel que soit le régime. La forme générale de la perte de charge est la somme de deux quantités, les pertes par frottement visqueux et les pertes par inertie, selon l'équation (1.4)

$$\frac{\Delta P}{e} = Nu + Mu^2 \tag{1.4}$$

avec,

N	le coefficient lié aux pertes par viscosité (Pa s.m^{-2})
M	le coefficient lié aux pertes par inertie (Pa s^2.m^{-3})

Cette discrétisation des pertes de charge en deux coefficients d'une fonction polynomiale d'ordre deux par rapport à la vitesse constitue la base de tous les modèles descriptifs de perte de charge. Un modèle très simple comme celui proposé par Dullien (1975), défini par l'équation (1.5) et cité par (Subrenat et al., 2000; Luo et al., 2006), réutilise le coefficient de perméabilité de Darcy et introduit le coefficient de résistance inertielle.

$$\frac{\Delta P}{e} = \frac{\mu}{B_0}u + \frac{\rho C_{ri}}{2}u^2 \tag{1.5}$$

avec,

C_{ri}	le coefficient de résistance inertielle (m^{-1})

Par identification entre les équations (1.4) et (1.5), les relations suivantes sont obtenues :

$$B_0 = \frac{\mu}{n}$$

$$C_{ri} = \frac{2M}{\rho}$$

Parmi les corrélations relatives aux pertes de charge, l'une des plus usitées est celle d'Ergun définie par selon l'équation (1.6) (Ergun, 1952). Elle résulte de la somme de deux modèles. Reprenant l'équation de Kozeny ainsi que celle de Burke et Plummer.

$$\frac{\Delta P}{e} = k_1 S^2 \mu \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3}u + k_2 S \rho \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3}u^2 \tag{1.6}$$

avec,

S	la surface spécifique de contact (m^{-1})
ϵ	le dégré de vide du filtre (-)
k_1, k_2	les constantes du modèle d'Ergun (-)

Ozahi et al. (2008) rappellent la forme générale pour des particules non-sphériques de l'équation d'Ergun, par la relation (1.7).

$$\frac{\Delta P}{e} = 150\mu \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3 \Phi^2 d_p^2}u + 1{,}79\rho \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3 \Phi d_p}u^2 \tag{1.7}$$

avec,

Φ	la sphéricité de la particule (-)

d_p le diamètre de particule (m)

On notera que le modèle introduit par Reynolds selon équation (1.4), est un modèle général qui renseigne sur la proportionnalité des perte de charge qui incombe aux forces de viscosité ou aux forces d'inertie. Avec les équations (1.6) et (1.7), les caractéristiques macroscopiques du matériau interviennent dans l'équation. Si l'on veut appliquer ces modèles empiriques avec les textiles, l'une des principales difficultés réside dans l'évaluation de ces paramètres, en particulier une dimension équivalente pour d_p et une surface spécifique de contact S.

En effet dans le cas de particules sphériques, ou non-sphérique, il est possible de déterminer un diamètre de particule équivalent et une surface spécifique de contact selon :

$$d_e = 6\frac{V_p}{\Phi A_p} \tag{1.8}$$

avec,

d_e le diamètre équivalent (m)
V_p le volume de la particule (m^3)
A_p la surface spécifique de la particule (m^2)

Bien que l'équation ne soit pas utilisable dans le cas des textiles, il est notable de la mentionner pour comprendre l'approche d'Ergun. L'équation (1.8) donne dans le cas des particules sphériques une relation pour la surface spécifique de contact du filtre égale à $S = 6/d_e$. C'est cette relation qu'Ergun utilisa pour déterminer les valeurs empiriques de ses constantes dans le cas d'un lit de particules sphériques, $k_1 = 4{,}16$ et $k_2 = 0{,}29$, valeurs empiriquement obtenues à partir des résultats statistiques d'un nombre conséquent d'expériences avec des garnissages variés. Depuis l'établissement de cette équation empirique, les valeurs des constantes ont été sujet à discussion. Ozahi et al. (2008) dressent une liste des différentes valeurs rapportées dans la littérature pour ces constantes.

La présentation de ces modèles utilise le facteur de frottement proposé par (Blake, 1922) et défini par :

$$\varphi = \frac{\Delta P d_p}{e\rho u^2} \tag{1.9}$$

avec,

φ le facteur de frottement

Cette forme normalisée permet de traduire une perte de charge par une relation adimensionnelle. Cette écriture alternative introduit un terme incluant la perte de charge, les caractéristiques du fluide, le

facteur de frottement et le nombre de Reynolds de particule. L'équation de Blake est de la forme :

$$\varphi = K' + \frac{K''}{\mathrm{Re_p}} \tag{1.10}$$

avec,

K', K'' les constantes du modèle de Blake

Selon la relation (1.10) l'équation d'Ergun (1.6) peut se mettre sous la forme suivante :

$$\varphi = \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3}\left[\frac{150(1-\epsilon)}{\mathrm{Re_p}} + 1{,}75\right] \tag{1.11}$$

Une partie des équations mentionnées par Ozahi et al. (2008) est présentée dans le tableau 1.21, afin de donner un aperçu de l'étendue des disparités dans les équations empiriques de perte de charge selon le seul modèle d'Ergun, en fonction du domaine d'application.

Équation	Valeur de $\mathrm{Re_p}$
$\varphi = \left[\frac{1000}{\mathrm{Re_p}} + 60\mathrm{Re_p}^{-0{,}5} + 12\right]$	>3000
$\varphi = \left[\frac{6{,}8(1-\epsilon)^{1{,}2}}{\epsilon^3}\mathrm{Re_p}^{-0{,}2}\right]$	500–60 000
$\varphi = \left[\frac{150(1-\epsilon)^2}{\mathrm{Re_p}\epsilon^3}\right] + \left[\frac{4{,}2(1-\epsilon)^{1{,}166}}{\epsilon^3\mathrm{Re_p}^{1/6}}\right]$	0,1–100 000
$\varphi = \left[\frac{25(1-\epsilon)^2}{4\epsilon^3}\right] + \left[\frac{21}{\mathrm{Re_p}} + 6\mathrm{Re_p}^{-0{,}5} + 0{,}28\right]$	0,1–4000

Table 1.21 – Équations alternatives pour le modèle d'Ergun de perte de charge dans des lits de particules Ozahi et al. (2008).

Bien que ces études traitent de la perte de charge dans des lits denses de particules plus ou moins sphériques, il est forcé de constater le caractère empirique de ce modèle, mis en avant par la diversité des valeurs des constantes. La transposition de cette relation aux matériaux fibreux requiert alors des approximations ou changements qui seront abordés ultérieurement.

Le modèle de Comiti and Renaud (1989) est une reformulation de l'équation d'Ergun pour un milieu poreux constitué de matériaux dont la géométrie n'est pas sphérique. Ce modèle a été démontré pour des écoulements à travers des plaquettes ayant un faible rapport épaisseur sur côté. La perte de charge est toujours reliée aux pertes énergétiques dues aux forces de viscosité et d'inertie, mais introduit les paramètres de tortuosité et de surface spécifique dynamique. Cette dernière est définie comme étant le

rapport entre la surface mouillé et le volume du filtre. L'équation est la suivante :

$$\frac{\Delta P}{e} = 2\tau\mu a_{vd}^2 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} u + 0{,}0968\tau\rho a_{vd} \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} u^2 \tag{1.12}$$

avec,

τ	la tortuosité (-)
a_{vd}	la surface spécifique dynamique (m^{-1})

Par identification des termes entre l'équation (1.4) et l'équation (1.11), les paramètres utilisés dans le modèle de Comiti peuvent s'exprimer des façons suivantes :

$$\begin{cases} \tau = \sqrt[4]{\dfrac{M^2 2\mu\epsilon^3}{N(0{,}0968\rho)^2}} \\ a_{vd} = \sqrt[4]{\dfrac{N^3(0{,}0968\rho)^2\epsilon^3}{M^2 2\mu^2(1-\epsilon)^4}} \end{cases} \tag{1.13}$$

1.5.2.2 Modélisation des pertes de charge pour les textiles

Les premiers modèles pour un milieu fibreux se sont intéressés aux écoulements dans des arrangements aléatoires de fibres. Ces travaux sont similaires dans l'approche avec les discussions sur les valeurs des constantes dans le modèle d'Ergun. Macdonald et al. (1979) livrent une version modifiée de l'équation d'Ergun, pour un matériau fibreux :

$$\frac{\Delta P}{e} = 194\mu \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^{3,5} d_e^2} u + 8{,}22\rho \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^{3,5} d_e} u^2 \tag{1.14}$$

La dimension caractéristique d_e utilisé par Macdonald et al. (1979) est prise égale à 1,5 fois le diamètre de fibre. L'explication physique de ce terme n'est pas développée, mais ils constatent que le diamètre des fibres est proportionnel au degré de vide mesuré dans le filtre. Par extrapolation pour les textiles, cela démontre que la dimension du fil est un paramètre non négligeable dans la modélisation de l'écoulement.

Goodings (1964) illustre l'influence des paramètres morphologiques, tels que l'ouverture des interstices de maille, l'épaisseur du textile, le diamètre des fils et le nombre d'interstices sur les pertes de charge dans les textiles. Il propose un modèle, équation (1.15), en faisant l'hypothèse qu'une couche de textile peut être considérée comme un assemblage de pores cylindriques de tailles et de formes homogènes. L'équation descriptive et empirique suit la forme de l'équation de Reynolds, en ce sens qu'elle

comporte un terme lié aux forces de viscosité et un terme lié aux forces d'inertie.

$$\Delta P = \frac{8\lambda_0 \mu A}{\pi r_i^4 N_i} u + \frac{1{,}3\rho A^2}{\pi^2 r_i^4 N_i^2} u^2 \tag{1.15}$$

avec,

λ_0	la longueur de l'interstice (m)
A	la section de passage du fluide (m^2)
r_i	le rayon de l'interstice (m)
N_i	le nombre d'interstices (-)

Ce modèle a été utilisé récemment avec différents textiles, en réarrangeant l'équation (1.15) et par identification avec l'équation (1.4), afin obtenir une évaluation du rayon d'ouverture (Brasquet and Le Cloirec, 2000) :

$$r_i = \sqrt[4]{\frac{4A\mu}{\pi N N_i}} \tag{1.16}$$

Pour les textiles, la détermination de la dimension d'ouverture et indirectement de la surface spécifique de contact entre le fluide et le textile sont des notions critiques. En effet, ces paramètres sont difficilement accessibles expérimentalement, mais surtout, leurs poids dans la modélisation des pertes de charge, en font des paramètres essentiels. Une approche neuronale formelle sur une étude regroupant 11 textiles, de maillage et d'armure différentes, a montré l'importance des paramètres que sont la surface spécifique de contact, le degré de vide et le nombre d'interstices (Brasquet and Le Cloirec, 2000). Selon cette étude, l'influence relative de ces paramètres sur la perte de charge mesurée étant de 24%, 24% et 15% respectivement.

Pour les textiles, cette surface spécifique de contact peut-être vue à différentes échelles. Si l'approche est un écoulement autour de pseudo particules, la surface de contact peut être considérée à l'échelle du textile ou du fil.

$$S_t = \frac{\rho_t}{G} \tag{1.17}$$

avec,

S_t	la surface spécifique de contact définie à l'échelle macroscopique du textile ($m^{-2}m^{-3}$)
ρ_t	la masse volumique apparente du textile ($kg.m^{-3}$)
G	le grammage du textile ($kg.m^{-2}$)

$$S_f = \frac{4}{d_f} \tag{1.18}$$

avec,

S_f la surface spécifique de contact définie à l'échelle du fil ($m^{-2}m^{-3}$)
d_f la diamètre du fil (m)

L'équation (1.18) fait l'hypothèse de fils parfaitement cylindriques, la surface étant le rapport entre la surface externe du fil et son volume. La surface de contact définie à l'échelle du textile est inférieure à celle définie à l'échelle du fil. La comparaison entre les résultats de différentes modélisations sur une large gamme de textiles a montré l'inadéquation de la définition de la surface de contact à l'échelle du textile (Faur-Brasquet and Le Cloirec, 2003). Celle-ci ne sera pas utilisée dans la partie exploitation des résultats présentée ultérieurement.

Si l'on considère un écoulement non plus autour des particules, mais à l'intérieur d'interstices formés par ces particules, la surface de contact peut être définie à l'échelle du textile ou de la maille élémentaire. À l'échelle du textile, c'est la définition de Carman (1937) qui est adaptée pour les textiles :

$$S_i = \frac{\epsilon}{(1-\epsilon)d_i} \tag{1.19}$$

avec,
S_i la surface spécifique formée par les interstices à l'échelle du textile ($m^{-2}m^{-3}$)
d_i le diamètre d'ouverture d'un interstice (m)

Pour évaluer ce diamètre d'interstice, l'analyse d'images des textiles peut-être utilisée en première approche, mais sera discutée en détail dans la partie résultat. Une autre approche possible consiste à évaluer ce diamètre d'interstice par l'équation (1.16) et utiliser cette valeur dans l'équation (1.19).

Plus récemment, cette définition de la surface spécifique à l'échelle de la maille a été définie en considérant des sections de passage de l'écoulement au travers d'interstices pour quelques mailles élémentaires, définies antérieurement par Backer (1951). La figure 1.16 illustre les mailles élémentaires considérées par Gooijer et al. (2003a).

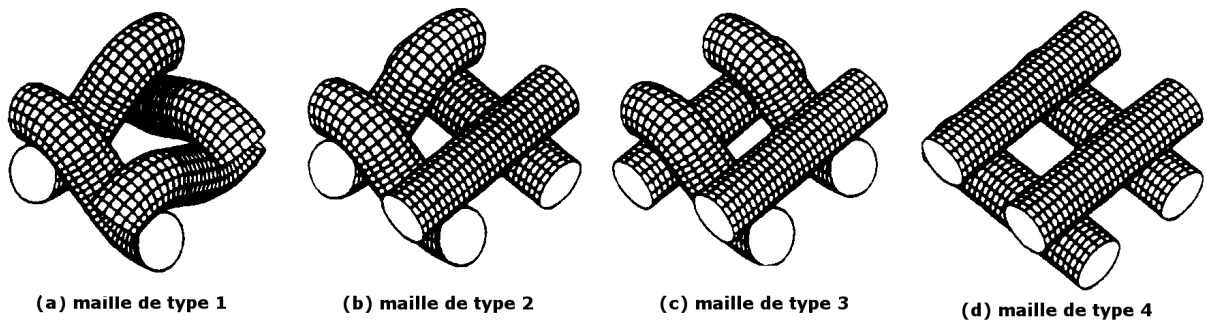


Figure 1.16 – Mailles élémentaires définies par Backer (1951) et utilisées par Gooijer et al. (2003a).

L'approche de Gooijer et al. (2003a) est simpliste d'un point de vue de la modélisation, ils relient un coefficient de décharge énergétique au nombre de Reynolds de maille par une relation empirique. En revanche, ils utilisent les projections planes afin d'évaluer géométriquement la taille des interstices.

Des réflexions similaires sur la détermination géométrique des interstices ont été développées pour des filtres fibreux, dont l'épaisseur permettait de considérer un lit homogène (Gniotek and Tokarski,

2000; Neckàr and Ibrahim, 2003). Bien que les théories développées dans ces études ne soient pas applicables aux filtres en textile de carbone activé , compte tenu des épaisseurs mises en jeu, il est intéressant de noter la quasi nécessité de ramener le problème d'écoulement à l'échelle de l'interstice afin de modéliser un phénomène macroscopique.

Belkacemi and Broadbent (1999) ont également développé un modèle pour les textiles, en introduisant un terme de déflection. Différents paramètres, comme l'angle entre deux fils, le facteur d'élasticité et de sphéricité des fibres sont requis dans le modèle. La détermination expérimentale de ces paramètres est très incertaine, par conséquent, l'utilisation de ce modèle est largement discutable dans le cas de textile réel.

Enfin, il est de convention de mentionner l'utilisation de simulations numériques dans l'approche de l'écoulement des fluides dans les textiles. Ces approches basées sur la résolution de l'équation de Navier-Stokes permettent d'accéder au champ de vitesse du fluide au sein du filtre (Berton and Sigli, 1999; Baléo et al., 2000; Jaganathan et al., 2008). La littérature ne fait pas mention à ce jour l'utilisation de simulation numérique afin de déterminer des paramètres macroscopiques ou caractéristiques des textiles de carbone activé.

1.5.3 Adsorption sur les textiles de carbone activé

1.5.3.1 Adsorption statique et équilibre d'adsorption

Les équilibres d'adsorption sont la conséquence du transfert des molécules de la phase gaz vers la phase solide. Cette réaction n'est pas totale et un équilibre thermodynamique s'établit entre les deux phases. La réaction d'adsorption peut-être mise en équation de la manière suivante :

$$\text{COV} + \text{solide} \rightleftharpoons \text{COV}-\text{solide}$$

Cet équilibre thermodynamique dépend de la température, de la pression et de la concentration en composé. Cet équilibre est décrit par la relation d'Adams–Bohart–Thomas, rappelée par Bansal (2005) :

$$\frac{\mathrm{d}\,q}{\mathrm{d}\,t} = K_1 C(q_m - q) - K_2 q \tag{1.20}$$

avec,

q	la quantité d'adsorbat dans la phase solide (mol.kg^{-1})
q_m	la capacité maximale d'adsorption (mol.kg^{-1})
K_1	la constante cinétique d'adsorption (m^3.mol^{-1}s^{-1})
K_2	la constante cinétique de désorption (s^{-1})
C	la concentration en phase gaz au temps t (mol.m^{-3})

L'étude des propriétés et des équilibres d'adsorption d'un composé sur un textile de carbone activé se fait traditionnellement par la mesure d'isothermes ou d'isobares d'adsorption. L'isotherme est obtenue à température constante et l'isobare à pression constante. La majeure partie des études dans la littérature

rapporte l'utilisation d'isothermes d'adsorption, plus simple à mettre en œuvre que les mesures isobares (Bansal, 2005).

Une isotherme représente la quantité adsorbée d'un composé en fonction de sa concentration dans la phase gaz, une fois l'équilibre atteint. La durée nécessaire à l'établissement de cet équilibre dépend des affinités d'adsorption du textile de carbone activé vis-à-vis du composé et de la concentration de ce dernier dans la phase gaz. En fonction des mécanismes d'adsorption mis en jeu ainsi que des caractéristiques intrinsèques du textile (porosité et groupes fonctionnels de surface), il est possible d'obtenir différentes formes d'isothermes. La forme de l'isotherme renseigne sur les mécanismes d'adsorption et la porosité du matériau (IUPAC, 1972; Condon, 2006). La figure 1.17 regroupe les 6 types d'isothermes, les interprétations des isothermes sont fournies dans le tableau 1.22.

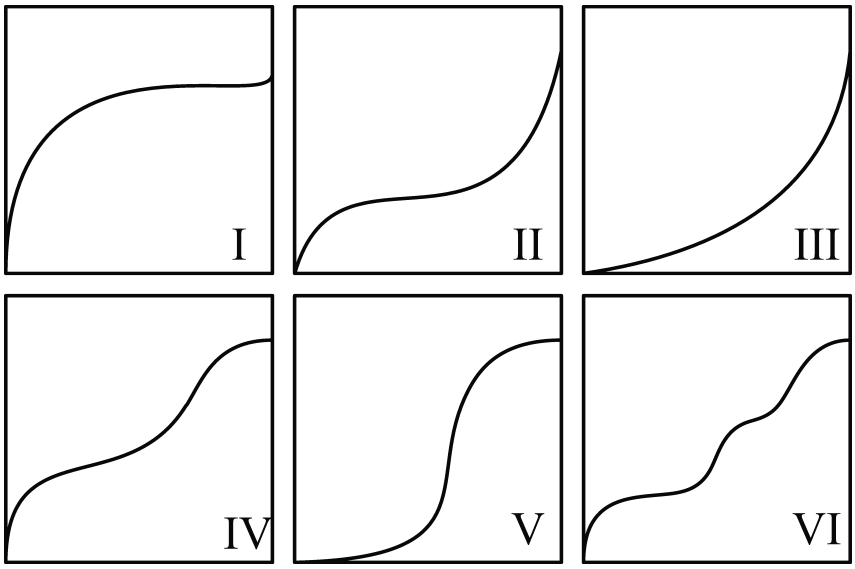


Figure 1.17 – Classification utilisée par l'IUPAC suite aux travaux de Brunauer et al. (1938), complétés par Condon (2006).

Type	Interprétation
I	C'est la forme caractéristique d'une adsorption de type physisorption dans des matériaux présentant une forte microporosité.
II	Forme relative à l'adsorption dans un matériau dont la dimension des pores est grande (méso-, macroporeux). La condensation capillaire est possible aux fortes concentrations. Les énergies d'interaction sont fortes.
III	Forme relative à l'adsorption dans un matériau dont la dimension des pores est grande (méso-, macroporeux). La condensation capillaire est possible aux fortes concentrations. Les énergies d'interaction sont faibles, pour les gaz, en dessous de l'énergie de liquéfaction.
IV	Ce type d'isotherme est caractéristique d'un matériau avec une large distribution de pores, avec une grande proportion de micro- et de mésopores. Les énergies d'interaction sont supposées fortes. Une hystérésis de désorption met en avant la part liée à la mésoporosité.
V	Ce type d'isotherme est caractéristique d'un matériau présentant la même porosité que pour un type IV, les énergies d'interaction sont, en revanche, supposées faibles. Une hystérésis de désorption met en avant la part liée à la mésoporosité
VI	Ce type d'isotherme est plus rarement rencontré. Il est attribué à des matériaux présentant une distribution de pores fortement segmentée, dans lesquels les énergies d'interaction sont supposées fortes et s'échelonnant sur différents ordres de grandeur.

Table 1.22 – Classification des types d'isothermes et leurs interprétations (Evans et al., 1986; Condon, 2006)

Dans cette étude, le procédé d'épuration vise à traiter des composés présents aux basses concentrations, les matériaux présentant des isothermes d'adsorption de type I avec les COV cibles sont donc les plus favorables. Il existe de très nombreux modèles pouvant être employés pour décrire ou prédire l'adsorption, toutefois, seulement les trois modèles les plus usités ont été retenus.

Le modèle de Freundlich

Ce modèle très apprécié pour sa simplicité est à l'origine un modèle empirique suggéré par Freundlich en 1906, rappelé par Ruthven (1984) :

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \tag{1.21}$$

avec,

q_e	la quantité adsorbée à l'équilibre (mol.kg^{-1})
C_e	la concentration en phase gaz à l'équilibre (mol.m^{-3})
K_F	la constante d'équilibre de Freundlich (m^{3n_F}.mol$^{-n_F}$)
n_F	le paramètre de Freundlich (-)

En développant ce modèle, à partir de la distribution énergétique des sites, il est possible de ramener ce modèle à des fondements mécanistiques de la réaction d'adsorption (Ruthven, 1984; Bansal, 2005; Yang, 2003). La démonstration de ce modèle passe par l'hypothèse de sites d'adsorption dont la distribution des potentiels énergétiques est hétérogène et suit une loi exponentielle (Porter et al., 1999). L'interaction non nulle entre des molécules adsorbées fait également partie des hypothèses nécessaires.

Ce modèle est en général très performant sur un domaine limité de la courbe d'isotherme, mais il ne satisfait ni à la loi de Henry aux faibles concentrations, ni au phénomène de saturation (McKay and Al-Duri, 1988).

Le modèle de Langmuir

Ce modèle reprend l'approche cinétique originale du phénomène d'adsorption d'Adams–Bohart–Thomas et se place dans un état d'équilibre où la quantité de molécules adsorbées est égale à celle des molécules désorbées. Ces hypothèses sont les suivantes (Langmuir, 1918) :

- les molécules sont adsorbées sur des sites localisés ;
- chaque site d'adsorption accueille une et une seule molécule ;
- le potentiel chimique de chaque molécule est le même quel que soit le site d'adsorption et est invariant avec l'occupation des sites voisins par une molécule d'adsorbat.

$$q_e = \frac{q_m b_L C_e}{1 + b_L C_e} \tag{1.22}$$

avec,

q_m	la capacité maximale d'adsorption (mol.kg^{-1})
b_L	la constante d'équilibre de Langmuir (m^3.mol^{-1})

Cette relation montre que la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e, tend de manière asymptotique vers la capacité maximale d'adsorption, q_m, lorsque la concentration en phase gaz à l'équilibre, C_e, augmente. La constante d'équilibre de Langmuir b est égale au rapport des constantes cinétiques de l'équation (1.20) (Ruthven, 1984; Bansal, 2005; Yang, 2003).

Les hypothèses de ce modèle restent restrictives, en particulier l'adsorption mono-couche, qui à forte concentration est discutable. L'adsorption mono-couche et l'homogénéité des énergies adsorption sont des conditions très idéales, rarement atteintes avec des couples adsorbant–adsorbat réels (Bansal, 2005).

Le modèle de Langmuir-Freundlich

Ce modèle également dénommé modèle de Sips a été proposé pour répondre aux limites liées aux hypothèses du modèle de Langmuir. Sa forme combine les équations (1.21) et (1.22) (Yang, 2003; Das et al., 2004) :

$$q_e = \frac{q_m b_{LF} C_e^{1/n_{LF}}}{1 + b_{LF} C_e^{1/n_{LF}}} \tag{1.23}$$

avec,

b_{LF}	la constante d'équilibre de Langmuir-Freundlich (m$^{3n_{LF}}$.mol$^{-n_{LF}}$)
n_{LF}	le paramètre de Langmuir-Freundlich

Selon ce modèle, l'adsorption d'une molécule ne se fait pas sur un site d'adsorption mais sur $1/n_{LF}$ sites (Tóth, 2002; Bansal, 2005). L'une des premières applications de ce modèle a été de décrire l'adsorption dissociative d'oxygène et d'hydrogène à la surface d'un solide (Bansal, 2005).

Modèle dans le cas des mélanges

Dans le cas d'un mélange de composés en phase gaz, l'adsorption non sélective sur textile de carbone activé entraîne la répartition de la capacité d'adsorption du textile sur l'ensemble des COV. La mise en équation peut se faire par extension des modèles cités ci-dessus. Un modèle de Langmuir-Freundlich, équation (1.23), élargi à un mélange de composés est défini par l'équation (1.24) (Richardson et al., 2002; Bansal, 2005; Foo and Hameed, 2010).

$$q_{e_i} = \frac{q_{m_i} b_{LF_i} C_{e_i}^{1/n_{LF_i}}}{1 + \sum_j b_{LF_j} C_{e_j}^{1/n_{LF_j}}} \tag{1.24}$$

avec,

q_{m_i}	la capacité maximale d'adsorption du composé i (mol.kg^{-1})
C_{e_i}	la concentration en phase gaz à l'équilibre du composé i (mol.m^{-3})
C_{e_j}	la concentration en phase gaz à l'équilibre du composé j (mol.m^{-3})

b_{LF_i}	la constante d'équilibre de Langmuir-Freundlich du composé i ($m^{3n_{LF_i}}.mol^{-n_{LF_i}}$)
n_{LF_i}	le paramètre de Langmuir-Freundlich du composé i
b_{LF_j}	la constante d'équilibre de Langmuir-Freundlich du composé j ($m^{3n_{LF_j}}.mol^{-n_{LF_j}}$)
n_{LF_j}	le paramètre de Langmuir-Freundlich du composé j

Une autre approche consiste à prédire les quantités adsorbées d'un mélange à partir des isothermes en corps pur de chacun des composés. La théorie de la solution adsorbée idéale-IAST a été développée à partir d'une étude thermodynamique, reposant sur des bases fondamentales et en supposant un comportement idéal de la phase adsorbée (Tóth, 2002). Cette méthode présente deux inconvénients majeurs, la détermination pour chaque COV de l'isotherme en corps pur et le temps de calcul largement supérieur à l'optimisation des modèles étendus (Porter et al., 1999).

1.5.3.2 Transport et mécanismes de diffusion

Si la connaissance des capacités d'adsorption est une donnée primordiale pour l'évaluation d'un textile de carbone activé pour son utilisation comme matériau adsorbant, l'estimation des cinétiques d'adsorption et des mécanismes de diffusion est une étape nécessaire lorsqu'un procédé de traitement dynamique est envisagé.

Rappel des différentes étapes d'adsorption

L'adsorption est contrôlée par différentes étapes qui vont du transfert de la molécule du cœur de la phase gaz à son adsorption, proprement dite, sur un site d'adsorption dans la porosité du textile de carbone activé. On peut segmenter le phénomène complet d'adsorption en 4 étapes (Ruthven, 1984; Coulson et al., 1999) :

1. la diffusion de la molécule dans la phase gaz vers la couche limite de diffusion ; cette étape est rarement considérée car elle n'est pas limitante dans le phénomène, du fait de la convection forcée des molécules dans un procédé dynamique ;
2. le transfert de la molécule dans le film vers la surface du textile de carbone activé, c'est la diffusion de film ou diffusion externe ;
3. la diffusion interne, de la surface du textile vers l'intérieur des pores ;
4. la fixation de la molécule sur le site final d'adsorption, cette étape est non-limitante car considérée comme quasi-instantanée.

De ces 4 étapes, 2 étapes contrôlent le phénomène d'adsorption d'un point de vue dynamique, le transfert de masse externe et le transfert de masse interne.

Transfert de masse externe

Proche de la surface du textile de carbone activé, une couche limite de diffusion existe et constitue une résistance au transfert des molécules à adsorber. Si l'on considère le modèle de film, l'expression de cette résistance peut se ramener à une relation linéaire (Suzuki, 1990; Perry and Green, 2008). La

résistance au transfert de masse externe à proximité de la surface est représentée par un coefficient k_f selon l'équation (1.25).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{k_f \mathcal{A}}{\rho_t}(C - C^*) \tag{1.25}$$

avec,

k_f	le coefficient de transfert de masse externe (m.s^{-1})
$\mathcal{A}$	la surface spécifique externe d'échange par unité de volume de lit (m^2.m^{-3})
ρ_t	la masse volumique apparente du textile (kg.m^{-3})
C	la concentration du composé dans la phase fluide (mol.m^{-3})
C^*	la concentration du composé à la surface du textile (mol.m^{-3})

Le coefficient de transfert de masse externe est dépendant des conditions aérauliques du procédé. Son expression et son évaluation sont souvent approchées au moyen de nombres adimensionnels, représentatifs des conditions aérauliques, comme le nombre de Reynolds, Schmidt, et Sherwood. Le nombre de Reynolds a été défini par l'équation (1.2), le nombre de Schmidt et de Sherwood sont définis par les relations (1.26) et (1.27), respectivement.

$$Sc = \frac{\nu}{D_m} \tag{1.26}$$

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_m} \tag{1.27}$$

avec,

ν	la viscosité cinématique du fluide (m^{2}s^{-1})
D_m	le coefficient de diffusion moléculaire du composé (m^{2}s^{-1})

Des relations empiriques sont disponibles pour évaluer le nombre de Sherwood en fonction des nombres de Reynolds et de Schmidt et ainsi évaluer le coefficient de transfert de masse externe (Coulson et al., 1999; Perry and Green, 2008). L'évaluation de ce paramètre est possible par l'équation (1.28) proposée par Sphan and Schlünder (1975) dans le cas d'étude de cinétique d'adsorption en statique. Cette approche a été reprise dans différentes études (McKay and Bino, 1988; Baudu et al., 1991; Le Cloirec et al., 1997; Kadirvelu et al., 2000; Ricaurte Ortega, 2009)

$$V\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = -k_f \mathcal{A}_{TM_{ex}}(C - C^*) \tag{1.28}$$

avec,

$\mathcal{A}_{TM_{ex}}$	la surface utile au transfert externe (m^2)
V	le volume du réacteur (m^3)

La surface $\mathcal{A}_{TM_{ex}}$ étant difficile à déterminer expérimentalement dans le cas des textiles, ce coefficient de transfert de masse externe est souvent exprimé sous la forme conjointe des termes $k_f\mathcal{A}_{TM_{ex}}$ (Baudu et al., 1991).

Transfert de masse interne

La molécule a été transportée à la surface du textile, elle est maintenant localisée dans la porosité du matériau, ce sont les mécanismes de diffusion qui gouvernent son transport (Ruthven, 1984; Suzuki, 1990; Lordgooei et al., 2001). En supposant que le transport de la molécule ne se fait que dans l'espace vide qui compose un pore, supposé sphérique afin de simplifier le problème à une seule dimension spatiale, le flux d'un composé s'exprime de la façon suivante (Das et al., 2004) :

$$J = -\frac{\epsilon_p}{\tau} D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \tag{1.29}$$

avec,

J	le flux (mol.m^{-2}s^{-1})
ϵ_p	la porosité
D_p	le coefficient de diffusion de pore (m^2.s^{-1})
C_p	la concentration du composé dans le pore (mol.m^3)
r	le rayon (m)

Dans les matériaux poreux, les mécanismes de diffusion schématisés figure 1.18 sont de trois types : *moléculaire*, *de Knudsen* et *de surface*.

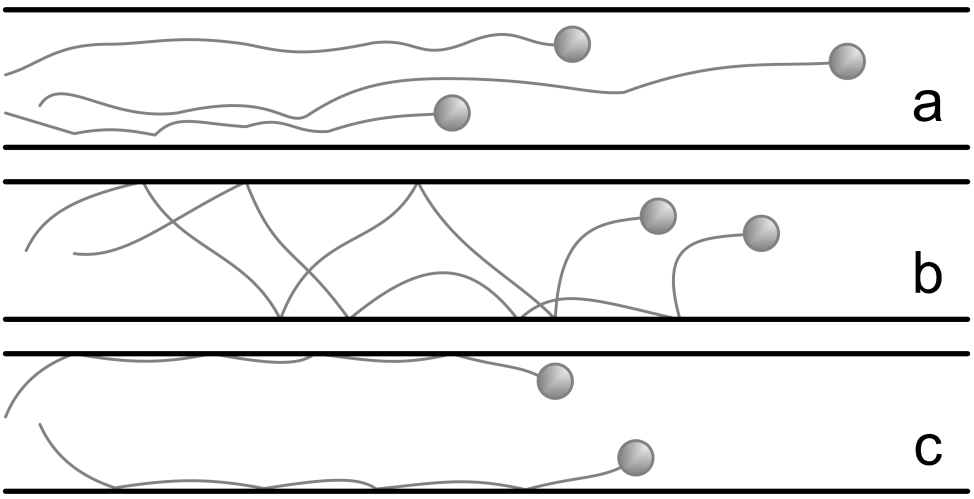


Figure 1.18 – Schématisation des mécanismes de diffusion dans les milieux poreux. a-diffusion moléculaire, b-diffusion de Knudsen et c-diffusion de surface.

Diffusion moléculaire

Dans les grands pores, la diffusion moléculaire est considérée comme le phénomène prépondérant. Elle résulte des collisions entre particules. Une expression générale de la diffusion d'une molécule dans

un mélange de deux composés suit l'équation (1.30) (Ruthven, 1984; Tien, 1995; Perry and Green, 2008) :

$$D_m = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left(\frac{1}{M_{W_i}} + \frac{1}{M_{W_j}} \right)^{1/2}}{P \left(V_{m_i}^{1/3} + V_{m_j}^{1/3} \right)} \tag{1.30}$$

avec,

D_m	la diffusion moléculaire ($m^2.s^{-1}$)
M_{W_i}	la masse molaire du composés i ($g.mol^{-1}$)
M_{W_j}	la masse molaire du composés j ($g.mol^{-1}$)
V_{m_i}	le volume molaire du composé i ($m^3.mol^{-1}$)
V_{m_j}	le volume molaire du composé j ($m^3.mol^{-1}$)
P	la pression (Pa)

Il existe d'autres relations dans la littérature, mais leurs évaluations sont particulièrement lourdes (Ruthven, 1984; Coulson et al., 1999; Perry and Green, 2008). De plus, la porosité des textiles de carbone activé étant largement supportée par des micropores et des mésopores de faibles dimensions, ce mécanisme de diffusion est minoritaire dans les textiles (Lordgooei et al., 2001).

Diffusion de Knudsen

Cette diffusion correspond aux collisions prépondérantes des molécules avec les parois du pore, le libre parcours moyen d'une molécule, proche de la distance séparant les parois d'un pore est supposé (Ruthven, 1984). Ce mécanisme de diffusion s'applique dans les pores dont les dimensions sont comprises entre 2 et 50 nm. Le coefficient relatif à cette diffusion peut se définir par l'équation (1.31) (Lordgooei et al., 2001; Dufour et al., 2009).

$$D_{Kd} = \frac{2}{3} \left(\frac{2RT}{\pi M_W} \right)^{1/2} \int d_{po} f(d_{po})^2 \mathrm{d}d_{po} \tag{1.31}$$

avec,

D_{Kd}	le coefficient de diffusion de Knudsen ($m^2.s^{-1}$)
d_{po}	le diamètre de pore (m)
$f(d_{po})$	la fonction de distribution de taille des pores

Dans l'équation (1.31), le terme $\int d_{po} f(d_{po})^2 \, \mathrm{d}\, d_{po}$ peut être approximé par un diamètre moyen de pore si la fonction de distribution de taille des pores n'est pas connue (Ruthven, 1984; Das et al., 2004).

$$D_{Kd} = 97 r_{Kd} \left(\frac{T}{M_W} \right)^{1/2} \tag{1.32}$$

avec,

r_{Kd} le rayon moyen de pore considéré pour la diffusion de Knudsen (m)

Diffusion de surface

Dans le cas où la dimension des molécules est comparable à la taille des micropores, les forces électrostatiques exercées par les parois engendrent l'attraction des molécules sur des sites d'adsorption. Cette attraction peut-être suivie de la migration de sites en sites de la molécules vers des sites énergétiquement plus favorables jusqu'à son adsorption finale. L'effet stérique des pores de très petite dimension bloque finalement la diffusion de la particule (Lordgooei et al., 2001; Dufour et al., 2009).

Les mécanismes de cette diffusion sont très sensibles à la concentration d'adsorbat (Lordgooei et al., 2001). Le flux J est alors défini par la relation (1.33).

$$J = -\frac{\epsilon_p}{\tau} D_s \frac{\partial q}{\partial r} \tag{1.33}$$

avec,

D_s la diffusivité de surface ($m^2.s^{-1}$)

Il existe des relations empiriques pour évaluer la grandeur de cette diffusivité, en fonction de l'enthalpie moyenne d'adsorption, cependant ce terme est souvent calculé à partir de simulations numériques appliquées à des résultats d'adsorption en dynamique (Lordgooei et al., 2001; Das et al., 2004; Giraudet, 2006)

Expression du coefficient global de diffusion

Les mécanismes présentés ci-dessus permettent d'appréhender les phénomènes susceptibles de se produire durant l'adsorption d'un composé, cependant les frontières entre ces mécanismes ne sont pas clairement délimitées. Il est de raison de considérer qu'une molécule s'adsorbe en utilisant ces différents mécanismes, de façon parallèle (Ruthven, 1984; Lordgooei et al., 2001).

Les deux diffusions propres à la concentration en phase gaz dans les pores sont regroupées afin de déduire un terme de diffusion globale selon l'équation (1.34) (Das et al., 2004; Giraudet, 2006) :

$$\frac{1}{D_p} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_{Kd}} \tag{1.34}$$

L'expression de cette diffusion par l'équation (1.34) ne tient compte que de la concentration en phase gaz. Un terme relatif à la diffusion de surface, gouvernée par la quantité adsorbée doit être adjoint à cette définition pour obtenir un terme de diffusion globale, incluant les trois mécanismes présentés ci-dessus.

Un coefficient unique peut-être mis en équation selon la relation (1.35) (Lordgooei et al., 2001) :

$$D_{gl} = D_p + \rho_s D_s \frac{\partial q}{\partial C_p} \tag{1.35}$$

avec,

D_{gl}	la diffusivité globale incluant les 3 diffusions ($m^2.s^{-1}$)
ρ_s	la masse volumique du solide ($kg.m^{-3}$)

Les modèles présentés ci-dessus requièrent tous l'introduction d'une variable inaccessible expérimentalement, liée à la concentration soit en phase gaz, soit en phase solide du composé. Des expressions plus faciles d'accès ont été proposées afin d'estimer, sous certaines hypothèses, les phénomènes de diffusion et de transfert de masse durant l'adsorption.

Un coefficient de diffusion intraparticulaire a été déterminé par Weber (1962) et repris par McKay and Al-Duri (1988) dans le cadre de cinétiques d'adsorption de composés organiques sur des grains de charbon actif. Ils établissent expérimentalement que l'adsorption contrôlée par diffusion intraparticulaire varie en fonction de la racine du temps, lorsque la cinétique d'adsorption reste inférieure à 20% de la capacité maximale ; lorsque les sites d'adsorption disponibles ne sont pas limitant dans la cinétique d'adsorption et que la convection de la phase gaz est forcée.

$$C = C_i - K_W t^{\frac{1}{2}} \tag{1.36}$$

avec,

K_W	le coefficient de Weber ($mol.m^{-3}t^{-1/2}$)
C_i	la concentration initiale en phase gaz ($mol.m^{-3}$)

Modèle de force motrice linéaire

Le modèle de force motrice linéaire ou « *Linear Driving Force* » en anglais, est un des plus usités. Il repose sur la solution analytique de la diffusion homogène dans une particule sphérique (Ruthven, 1984; Baudu et al., 1991; Gales et al., 2003; Ricaurte Ortega, 2009). La relation définissant ce modèle considère une force motrice d'adsorption linéairement proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre avec la concentration en phase gaz et celle à l'instant t.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_i(q_e - q) \tag{1.37}$$

avec,

k_i	coefficient de transfert de masse interne (s^{-1})

Sous les hypothèses d'un transfert de masse interne limitant et d'une résistance due à la diffusion de surface, il est possible de définir un coefficient de transfert de masse global, démontré empiriquement (Coulson et al., 1999; Perry and Green, 2008) :

$$k_g = \frac{60\, D_s}{d_p^2} \tag{1.38}$$

Modèle de la vitesse initiale d'adsorption

En reprenant les hypothèses d'Adams–Bohart–Thomas, équation (1.20), Baudu et al. (1991) ont proposé l'utilisation d'un coefficient d'adsorption initiale afin de comparer des cinétiques d'adsorption entre différents charbons. Cette vitesse dépendante des conditions expérimentales est évaluée au début de la réaction d'adsorption, lorsque le terme de désorption dans l'équation (1.20) est négligeable. Cette simplification conduit à l'équation (1.39).

$$\left(\frac{\mathrm{d}\,q}{\mathrm{d}\,t}\right)_{t\to 0} = K_1 C_i q_m \tag{1.39}$$

Le bilan massique pour un réacteur fermé est défini par la relation (1.40).

$$q = \frac{(C_i - C)\, V}{m} \tag{1.40}$$

Ainsi, à partir des équations (1.39) et (1.40), on obtient par normalisation par rapport au volume du réacteur et à la masse d'adsorbant la relation (1.41).

$$\gamma = \left(\frac{\mathrm{d}\,C}{\mathrm{d}\,t}\right)_{t\to 0} \frac{V}{m C_i} \tag{1.41}$$

avec,

γ le coefficient de vitesse initiale d'adsorption ($\mathrm{m^3.mol^{-1}s^{-1}}$)

1.5.4 Électrodésorption

Il a été montré que les forces d'adsorption mises en jeu lors de la physisorption sont de quelques kilojoules. Cette réaction d'adsorption exothermique est possiblement réversible si de l'énergie est apportée au système (Baudu et al., 1992).

Dans la section présentant les divers procédés de séparation, il a été fait mention du procédé TSA. La partie régénération dans ce procédé repose sur l'apport d'énergie, thermique, pour désorber les molécules adsorbées. Les cas présentés se limitent à l'utilisation d'un fluide caloporteur pour apporter cette énergie ou le chauffage du système dans son ensemble. Ces deux modes opératoires présentent des limites

restrictives. A l'échelle industrielle, des procédés de régénération *in situ* existent et sont en application. Par exemple, dans le cas de lits granulaires de charbon actifs utilisés pour le traitements des siloxanes, une régénération par circulation d'un gaz à 350 °C généré à partir de cartouches chauffantes est utilisée sur deux sites de traitement de déchets (Kiel en Allemagne et Grasslboden en Autriche) (Gruber, 1999). Toutefois, le choix technique par les industriels utilisant un filtre en charbon actif pour traiter les COV, se limite le plus souvent au changement du filtre, avec les conséquences économiques que cela engendre. Sur le site de Trecatti (U.K.), le changement hebdomadaire du filtre en charbon actif s'élève à 2000 €(Dewil et al., 2006).

Le carbone est un matériau conducteur grâce la possible délocalisation des électrons π dans le nuage électronique des cycles carbonés qui composent les plans graphitiques (Radeke et al., 1991). Le chauffage par effet Joule est donc possible avec ce matériau, s'affranchissant alors des pertes thermiques inhérentes à l'utilisation d'un fluide caloporteur et donc aux transferts de chaleur successifs dans un système non adiabatique. Toutefois les premiers développements avec les charbons actifs en grains se sont heurtés à une difficulté majeure, la continuité électrique au sein d'un filtre granulaire (Baudu et al., 1992). De par sa morphologie, une fibre de carbone activé solutionne ce problème, la conductivité électrique est assurée sur l'ensemble de la longueur de la fibre. À l'échelle du textile, les interstices entre les fils peuvent s'assimiler à des isolants locaux, mais dans son ensemble le textile assure une conduction homogène du courant (Subrenat et al., 2001; Sullivan and Rood, 2001).

L'une des premières applications envisagée par *électrodésorption* a été le recyclage de COV (Sullivan and Rood, 2001; Subrenat and Le Cloirec, 2004). En effet, l'électrodésorption n'utilise pas de fluide caloporteur pour chauffer l'adsorbant, on parle de *désorption sèche*. L'adsorbat désorbé n'est pas mélangé à un solvant ou une autre phase fluide, comme de la vapeur d'eau. Si un condenseur est placé an aval du réacteur d'adsorption-électrodésorption, le recyclage du COV pur sous forme liquide est envisageable (Sullivan and Rood, 2001; Sullivan et al., 2004a). Là où la régénération par vapeur d'eau requiert l'installation d'équipement de séparation supplémentaire en sortie du condensat, l'électrodésorption apporte une réponse compacte avec des rendements de récupération supérieurs aux charbons actifs en grains. La connaissance précise du comportement électrique des textiles de carbone activé devient nécessaire au dimensionnement optimale d'un procédé unitaire reposant sur la régénération par effet Joule.

Une pièce de textile de carbone activé se comporte comme une résistance, à une *température donnée* la relation (1.42) peut-être appliquée pour évaluer la valeur de cette résistance.

$$R_{L_o/l_a} = \frac{\rho_e L_o}{e l_a} \tag{1.42}$$

avec,

R_{L_o/l_a}	la résistance de la pièce de textile (Ω)
L_o	la longueur entre les contacts électriques (m)
l_a	la largeur de contact électrique (m)
ρ_e	la résistivité électrique (Ωm)

Le comportement lié à la géométrie des pièces de textile de carbone activé a été vérifié pour différents types de textiles et pour différentes aires, la figure 1.19 présente ces résultats. La résistance d'une pièce

de textile dépend de son ratio $\frac{L_o}{l_a}$ et non de l'aire de la pièce.

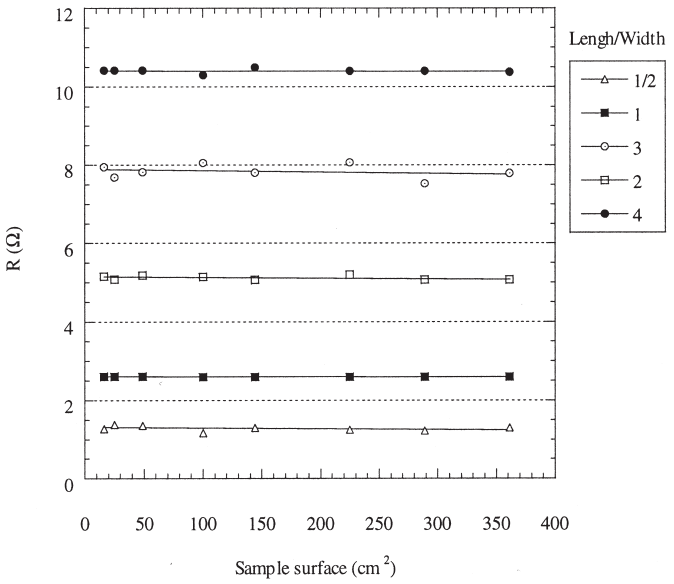


FIGURE 1.19 – Résistance électrique de différentes pièces de textile de carbone activé en fonction du ratio longueur–largeur entre les bandes de contact (Subrenat et al., 2001).

La résistance de ces matériaux est également dépendante de la température de ces derniers. Une des premières relations utilisées dans les études sur les textiles de carbone activé a été celle des thermistances à coefficient thermique négatif (Subrenat et al., 2001; Sullivan and Rood, 2001; Subrenat and Le Cloirec, 2003; Sullivan et al., 2004a; Luo et al., 2006).

$$\frac{R}{R_{T_0}} = 1 + \alpha_{T_0}(T - T_0) \tag{1.43}$$

avec,

R_{T_0}	la résistance à la température de référence T_0 (Ω)
T	la température du textile (K)
T_0	la température de référence (K)
α_{T_0}	le coefficient thermique du textile (K^{-1})

La relation définie par l'équation (1.43) peut-être substituée par une loi exponentielle pour les thermistances, selon l'équation (1.44) (Steinhart and Hart, 1968) :

$$\frac{R}{R_{T_0}} = \exp\left(\alpha_{T_0}^{H}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \tag{1.44}$$

avec,

$\alpha_{T_0}^{H}$	le coefficient thermique de Hart (K)

La résistivité d'un textile de carbone activé peut être altérée en fonction de paramètres autres que la température.

Les textiles présentant une anisotropie dans leur maillage ont une résistivité différente en fonction de l'orientation des contacts, si ceux-ci sont établis perpendiculairement aux fils de trame ou perpendiculairement aux fils de chaîne (Subrenat et al., 2001). L'écart entre ces deux résistivités est inférieur à 10% pour les textiles au maillage symétrique selon les fils de trame et les fils de chaîne. Dans ce cas, la différence de résistivité est due à la différence de tension lors de la fabrication du textile, qui induit une légère anisotropie dans le matériau final. Par conséquent, la résistivité dans le sens des fils de chaîne est inférieure à la résistivité dans le sens des fils de trame, la traction exercée selon les fils de chaîne ayant induit un degré d'organisation supérieur dans cette direction. Les plans graphitiques plus organisés conduisent mieux le courant dans ces fils, leur résistivité est plus faible. Pour les textiles présentant une forte anisotropie dans le maillage, la variation de résistivité varie du simple au double, la résistivité dans le sens des fils de trame étant toujours la plus importante (Subrenat et al., 2001; Ricaurte Ortega, 2009).

Le procédé d'activation employé joue également sur la résistivité. L'activation par CO_2 produit des textiles de carbone activé plus conducteurs que l'activation par vapeur d'eau (Subrenat et al., 2001). La première activation génère plus de groupes fonctionnels de surface de type C=O, l'insaturation de la liaison influe sur la densité électronique du nuage π des cycles carbonés à proximité, facilitant la délocalisation des électrons et donc la conduction dans le matériau.

Une corrélation a également été démontrée entre la résistivité de textiles et leur degré d'activation. Cette augmentation de résistivité a été expliquée par la diminution de la section de passage du courant. Un textile avec une porosité très développée et une surface spécifique grande implique une forte résistivité et un fort coefficient thermique α_{T_0}.

Enfin, l'état de surface d'un textile de carbone activé impacte également sa résistivité. Dans le cas d'un textile chargé avec un adsorbat, un écart de 12% a été observé avec un COV comme la méthyléthylecétone en équilibre avec une phase gaz à 1000 ppm (Sullivan and Rood, 2001). Les mêmes observations ont été rapportées sur des textiles ayant adsorbé des siloxanes (Ricaurte Ortega, 2009). Une variation de 20% de résistivité a été mesurée pour le même textile chargé à 25 $mg.g^{-1}$ et 100 $mg.g^{-1}$. Dans le cas de deux textiles ayant pour origine un précurseur cellulosique, une fois les textiles saturés avec du *n*-hexane, les pertes de résistivité mesurées étaient de 15% (Ramos et al., 2010) par rapport au textile de carbone activé vierge.

Les performances de désorption de ces systèmes sont gouvernées par les isothermes d'adsorption, dépendantes de la température. Le rendement de la régénération est proportionnel à la température de chauffe du filtre lors de la désorption ; la température de régénération étant dépendante de la puissance fournie au textile de carbone activé. En conséquence, plus la puissance fournie est importante, plus le matériau s'échauffe rapidement et atteint des températures élevées.

D'un point de vue électrique, trois options sont alors envisageables pour alimenter électriquement un filtre en textile de carbone activé :

- à intensité fixe et tension variable ;
- à tension variable et intensité fixe ;
- à puissance fixe.

Comme le montrent les résultats de Sullivan et al. (2004b) sur la figure 1.20, le travail à intensité fixe consomme une grande quantité d'énergie au départ, le rendement de désorption est maximal au début

de l'électrodésorption. En contre-partie, le matériel doit résister à ce pic de puissance au démarrage. Le comportement inverse est observé avec le mode opératoire à tension fixe, la puissance délivrée augmente avec le temps, donc avec la température. C'est l'option la plus défavorable car les pertes thermiques sont plus importantes aux températures élevées. L'option de travailler à puissance ou température contrôlée se révèle la meilleure option en termes d'efficacité de régénération et de consommation énergétique.

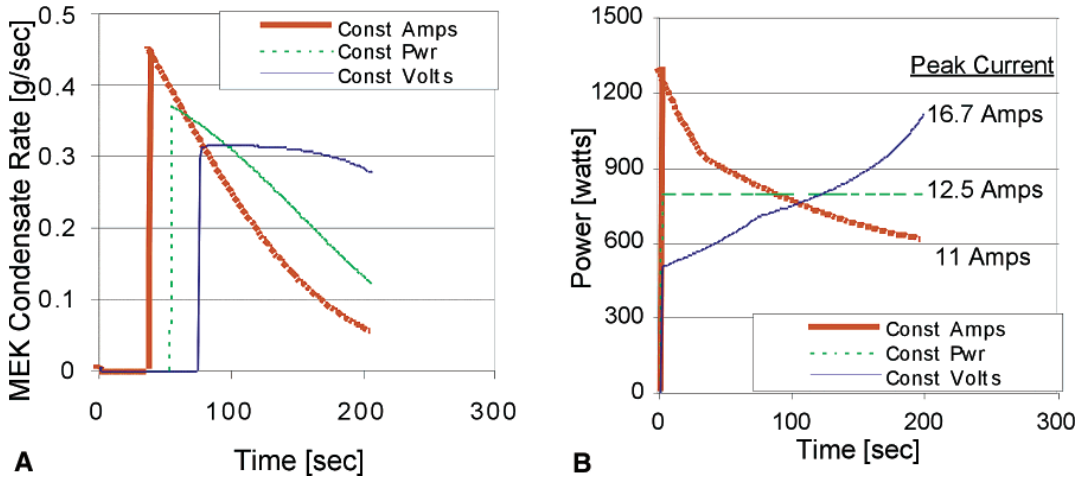


FIGURE 1.20 – Comparaison des modes opératoires pour l'électrodésorption (Sullivan et al., 2004b).

Dans l'optique d'une application liée à l'épuration des COV dans le biogaz, un nombre restreint d'études se sont intéressées à la régénération des charbons actifs vis-à-vis des COV cibles.

Pour le toluène, une étude d'adsorption comparative entre un textile, un monolithe et des billes de carbone activé a montré que le textile présentait les meilleures opportunités de régénération (Luo et al., 2006). C'est également ce matériau, avec une capacité d'adsorption de 600 mg.g^{-1} pour une concentration de 20 g.m^{-3}, qui permet d'accéder au facteur de concentration le plus élevé durant la phase de désorption, 1050. La régénération effectuée à 200 °C sous flux d'azote a démontré que le textile désorbait plus rapidement que les deux autres matériaux, par un facteur 4 et que sa résistivité mesurée dans la gamme de 3.10^{-3} Ωm était plus faible, avec un facteur 10 et 100, en comparaison aux billes et au monolithe, respectivement. Un textile produit à partir d'un précurseur cellulosique a également été testé (Ramos et al., 2010) en termes d'adsorption de toluène et de caractérisation électrique mais l'étape de régénération n'a pas été conduite.

Bien que le matériau ne soit pas un textile de carbone activé, l'étude de la régénération thermique d'un charbon actif granulaire, faiblement chargé à 10 mg.g^{-1} de siloxane L2 et D5, a été prometteuse sous les conditions suivantes : 250 °C pendant 20 min avec un flux de 200 ml.min^{-1} d'azote. Les rendements de régénérations mesurés étaient de l'ordre de 95%, à l'exception du siloxane D5, qui n'était que de 80% (Schweigkofler and Niessner, 2001).

Des cycles d'adsorption à 25 °C et de désorption à 90 et 140 °C dans l'air ont été conduits sur un textile de carbone activé en dynamique avec le siloxane L2 dans l'air (Ricaurte Ortega, 2009). L'augmentation de la température de désorption de 90 °C à 140 °C n'a pas influé sur le rendement de désorption, estimé supérieur à 90% pour ces deux températures au cours de 5 cycles. Les premiers travaux dans ce domaine semblent indiquer la faisabilité d'un procédé de régénération de textile de carbone activé utilisé pour l'épuration de gaz contenant des COV comme le toluène et les siloxanes.

Une autre application du procédé TSA sur textile de carbone activé aurait sa place dans la filière

d'épuration du biogaz, la séparation du mélange CH_4–CO_2 (Moon and Shim, 2006). Les capacités d'adsorption entre ces deux composés diffèrent d'un facteur 2, soit 20 et 40 mg.m^{-3} respectivement, à température ambiante et pression atmosphérique. L'attrait du procédé TSA dans cette application ne réside pas dans les capacités d'adsorption mais dans la rapidité des cycles de régénération et la faible demande énergétique pour désorber ces composés.

La régénération de l'adsorbant sur site induit une augmentation considérable des coûts d'investissement mais en contre partie, elle réduit les frais de fonctionnement en diminuant la fréquence de remplacement du filtre. Il est possible d'envisager des effets synergiques entre les différentes étapes qui composent la filière, comme l'utilisation de la chaleur d'une pile à combustible alimentée en biogaz ou en méthane pour chauffer un lit d'adsorbant en phase de régénération.

Les premières études sur la régénération par électrodésorption des textiles de carbone activé chargé en COV sont prometteuses, mais le cas d'un mélange caractéristique de COV d'un biogaz réel n'a encore jamais été étudié.

Le principe de fonctionnement d'un procédé continu *d'adsorption-électrodésorption requiert deux unités de traitement, au minimum. Ces unités fonctionnent en parallèle de façon à assurer un traitement continu de l'effluent en entrée. Lorsqu'une unité épure le gaz des COV, l'autre unité est régénérée. La figure 1.21 schématise le principe de ce procédé. Toutefois à l'échelle du laboratoire, la démarche expérimentale est habituellement mise en œuvre avec un seul module.*

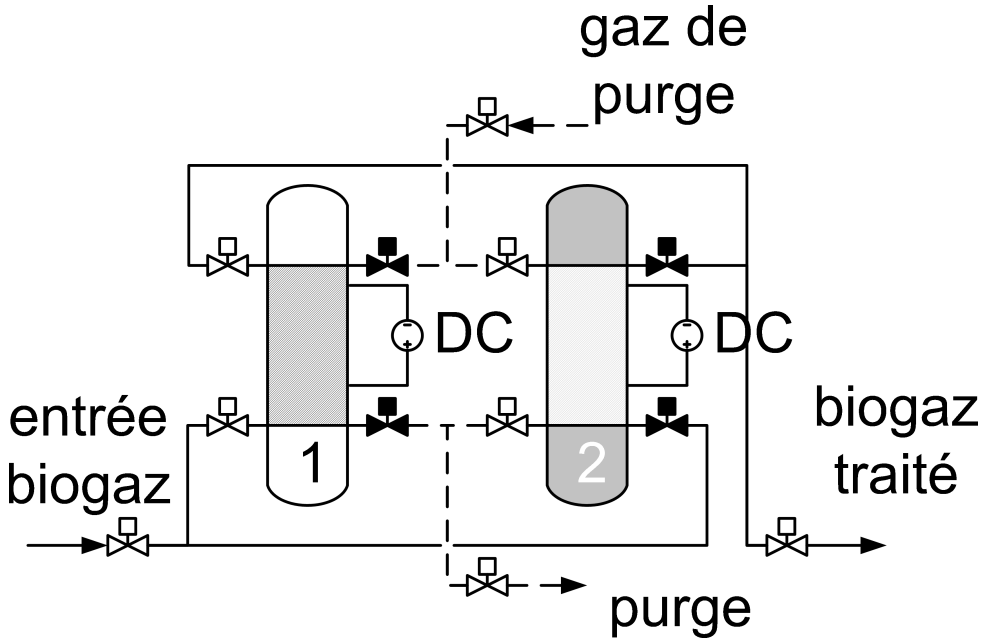


Figure 1.21 – Schéma de l'opération unitaire d'épuration de gaz par un système d'adsorption–désorption. Selon le schéma, l'unité 1 traite le biogaz, l'unité 2 est régénérée.

Bilan de la bibliographie

Ce premier chapitre regroupe différents états de l'art : sur les différentes voies de valorisation des biogaz et les conséquences de la présence des COV dans ces biogaz sur ces filières, sur les effets de composés soufrés dans les gaz d'alimentation de piles à combustible, sur les diverses technologies majeures pouvant être mises en œuvre afin de purifier ces gaz définis comme ayant un fort potentiel énergétique et enfin, sur les textiles de carbone activé dans les procédés d'adsorption–électrodésorption.

À partir de la mise en commun de ces différentes informations, le besoin d'un système de traitement en continu des COV dans les gaz à fort potentiel énergétique émerge des premiers états de l'art. Le dernier dressé soutient l'intérêt d'étudier la conception d'un tel procédé de purification sur des matériaux régénérables, tels que les textiles de carbone activé.

Opportunité et pertinence de cette étude

Les solutions technologiques pour répondre au besoin du traitement des composés à l'état de traces dans les matrices à fortes teneurs en CH_4 sont éparses. L'addition d'un principe de régénération sèche *in situ* du procédé rend le nombre de solutions existantes nul. Ce constat représente l'opportunité de ce travail de recherche, proposer un procédé technologique innovant pour la purification des COV à l'état de traces dans les gaz à fort potentiel énergétique.

La structure de l'étude et les liens entre les chapitres expérimentaux ont été élaborés afin d'offrir en conclusion de cette étude un premier dimensionnement à l'échelle du laboratoire d'un procédé *continu* d'adsorption–électrodésorption spécifique à la demande formulée ci-dessus d'un procédé de traitement des COV. L'organisation globale de cette démarche expérimentale est schématisée sur la figure 1.22.

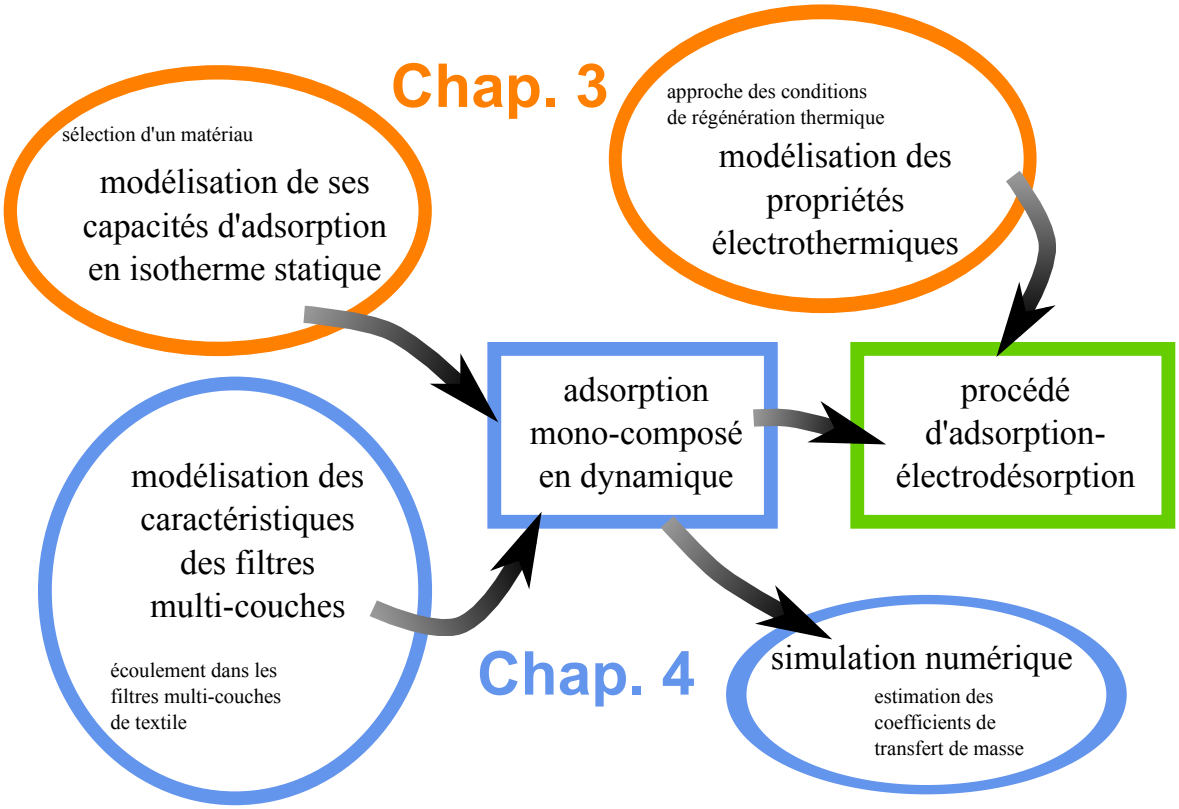


FIGURE 1.22 – Représentation schématique de la structure de l'étude.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

2.1 Matériaux

Il a été présenté dans la section 1.5 différents types de charbon actif et textiles de carbone activé, variant en fonction du type de précurseur et du procédé employé pour produire le matériau adsorbant. Les matériaux retenus dans cette étude sont des adsorbants *commercialisés*, par facilité d'approvisionnement et de développement du procédé.

Le choix parmi les adsorbants de type charbon actif ne s'est pas uniquement limité aux textiles de carbone activé, mais inclut des charbons actifs sous forme de grain. En effet, c'est sous cette forme que le charbon actif est principalement représenté et employé dans les procédés industriels. Il a été jugé pertinent de comparer des résultats d'adsorption sur textiles de carbone activé avec ceux obtenus dans les mêmes conditions pour des charbons actifs en grain, considérés comme adsorbants de référence. Par conséquent, deux charbons actifs en grain, de précurseurs et de procédés d'activation différents, commercialisés par Pica® font partie intégrante de la première partie de l'étude visant à évaluer le potentiel des textiles de carbone activé pour l'adsorption de COV à l'état de traces dans les gaz à fort potentiel énergétique.

Pour les textiles de carbone activé, deux matériaux provenant de deux sociétés différentes ont constitué la base expérimentale de l'étude. Ces matériaux que sont le `FM30K` fourni par Charcoal Cloth International – U.K. et le `THC515` de DACARB – France ont été sélectionnés en raison de leurs différences morphologiques, le premier étant un *tricoté* de carbone activé, le second un *tissé*. Ces deux textiles ont été évalués dans la quasi-totalité des pans de cette étude, dans l'optique d'apporter une réponse à la question du potentiel des textiles de carbone activé pour un procédé d'adsorption–désorption des COV.

Afin d'appréhender et d'analyser les phénomènes mis en jeu dans le procédé d'adsorption sur charbon actif, la connaissance et la caractérisation des diverses propriétés intrinsèques des adsorbants sont nécessaires. La *morphologie*, la *porosité* et les *groupes fonctionnels de surface* représentent la base de connaissance nécessaire et préliminaire à une étude d'adsorption sur ces matériaux. Les techniques suivantes ont été employées pour satisfaire à la caractérisation des matériaux :

- l'imagerie microscopique électronique à balayage–MEB a été utilisée afin de déterminer les morphologies propres à chaque textile. Cette technique d'imagerie a également été couplée à l'analyse par spectromètre de dispersion d'énergie pour l'analyse élémentaire de surface des matériaux,

grains comme textiles ;

- la porosimétrie mercure et l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K ont permis la caractérisation de la porosité des matériaux, grains comme textiles ;

- la méthode titrimétrique de Boehm a été effectuée afin de quantifier les groupes fonctionnels de surface ainsi que les propriétés acido-basique des matériaux considérés dans les études d'adsorption.

À noter que l'ensemble des analyses conduites sur les matériaux ont été précédées d'une étape de *préparation* : rinçage et lavage à l'eau ultra pure afin d'éliminer les traces résiduelles de production, suivi d'un séchage à 115 °C sur une durée minimum de 24 h dans une étuve et enfin du refroidissement dans un dessicateur.

Un second groupe de 5 textiles est venu compléter le panel des matériaux étudiés, dans la section écoulement et dans la section électrothermique, afin d'élargir la base expérimentale et favoriser la validation ou l'infirmation de certains résultats. Ces textiles ont été les `C-TEX13`, `C-TEX20` et `C-TEX27` fournis par MAST Carbon Advanced Products Ltd.–U.K. ainsi que le `FM10` et le `FM100` fournis par Charcoal Cloth International–U.K. Contrairement aux deux textiles principaux, mentionnés ci-dessus, ces textiles n'ont été caractérisés que morphologiquement par imagerie et par adsorption d'azote à 77 K, afin de fournir les données nécessaires à l'étude portant sur l'aéraulique dans les textiles. Ces matériaux n'ayant pas été considérés dans le corps de l'étude qu'est le procédé d'adsorption–désorption.

2.1.1 Analyse macroscopique directe pour les textiles

Les informations et caractéristiques délivrées par les fabricants de ces textiles sont généralementnorme laconiques, pour des raisons de confidentialité, mais également en raison de la méconnaissance de certaines propriétés. Certains paramètres ont dû alors être mesurés expérimentalement. Il s'agit notamment de l'épaisseur e_t, du grammage G, de la masse volumique apparente du textile ρ_t, *etc.*

Pour l'ensemble des textiles, les mesures de ces paramètres macroscopiques ont été effectuées selon les protocoles suivants.

L'épaisseur d'un textile

Le textile a été placé entre deux plaques planes, l'épaisseur e_t a été mesurée sous la contrainte de 0,5 N.cm^{-2}. Méthode dérivant de la norme standard ASTM D1777-96.

Le grammage

Une pièce de textile de 100×100 mm a été utilisée pour estimer le grammage G par pesée, sur une balance de précision à 10^{-5} g. Pour cette dimension d'échantillon, les masses pesées ont permis une estimation du grammage avec une erreur inférieure à 5%.

L'armure et le nombre d'interstices

La structure des textiles a été observée à l'aide d'une loupe binoculaire. Les textiles sélectionnés dans cette étude sont de deux types, les *tissés* et les *tricotés*.

Les premiers sont obtenus par tissage de deux fils selon une armure, définissant le mode d'entrecroisement des fils, définie au préalable. Différentes armures sont possibles pour le maillage et représentent autant de variations sur le comportement élastique et les propriétés mécaniques du matériau final. Les *fils de chaîne*, parallèles à la lisière du textile, sont entrecroisés avec les *fils de trame* de façon perpendiculaire, définissant alors une *maille élémentaire* qui représente le motif le plus simple répété par symétrie dans le tissé. Toutefois dans le cadre de cette étude et afin de limiter le nombre de variables, un seul type d'armure a été retenu pour les tissés, le maillage d'appellation anglaise « plain-weave » représenté figure 2.1. Ce mode d'entrecroisement est le plus simple possible pour les tissés, les textiles ainsi obtenus sont très résistants aux contraintes de déformations, mais peu souples (Caramaro, 2006).

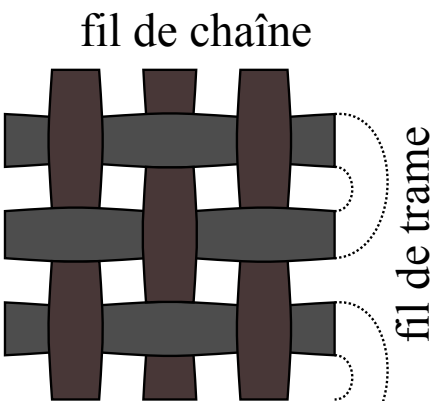


Figure 2.1 – Schéma de l'armure et du maillage d'un tissé « plain-weave ».

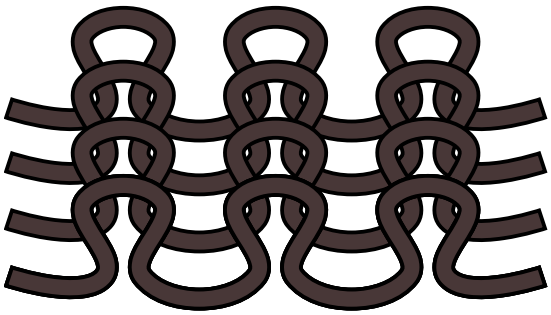


Figure 2.2 – Schéma de l'armure et du maillage d'un tricoté.

Les seconds sont obtenus par tricotage d'un seul type de fil. Le tricoté est formé de *boucles*, appelées mailles, passées l'une dans l'autre. Une maille est tenue par le passage d'une autre du rang inférieur à travers la première et la bloquant. Le textile est obtenu par la répétition des mailles qui forment un rang, la répétition des rangs formant le textile. Différentes armures ou points de tricot sont réalisables, le plus usuel étant le type *jersey*, toutes les mailles sont enfilées de manière identique dans la maille du rang inférieur, comme le montre la figure 2.2. Les tricotés inclus dans cette étude s'organisent selon un maillage du type *jersey*.

La morphologie d'un tricoté est relativement complexe — au profit d'une élasticité accrue — contrairement au cas des tissés, où les fils courent *horizontalement* et *verticalement*, produisant une rigidité globale. La structure *anisotrope* dans les tricotés nécessite certaines approximations dans l'évaluation des caractéristiques structurelles, afin de pouvoir comparer les tissés et les tricotés.

Le dénombrement des fils de trame W_e et de chaîne W_a a été effectué sur une portion de 1 cm^2, afin d'obtenir une valeur moyenne, représentative du nombre d'interstices dans le textile. L'opération a été répétée une dizaine de fois afin d'obtenir la valeur la plus juste possible.

À noter que pour les tricotés, chaque boucle a été considérée comme comptant pour deux fils de chaîne. Il est alors possible de définir pour les différents textiles un nombre d'interstices par unité de surface, N_i (Goodings, 1964). Ce nombre d'interstices quantifie l'ouverture relative d'une armure au passage d'un fluide, il apparaît comme évident que ce terme a une influence majeure dans les pertes de charge mesurées dans les textiles, comme le montre le modèle spécifique introduit par Goodings (1964),

équation (1.15) qui requiert ce paramètre.

$$N_i = W_a W_e \tag{2.1}$$

avec,

N_i	le nombre d'interstices (m^{-2})
W_a	le nombre de fils de chaîne (m^{-1})
W_e	le nombre de fils de trame (m^{-1})

À noter que la valeur de N_i est inversement proportionnelle au degré d'ouverture du textile ; des valeurs *croissantes* de N_i indiquent une *diminution* du degré d'ouverture.

La masse volumique apparente

La masse volumique apparente ρ_t d'un textile a été évaluée à partir de l'épaisseur du textile e_t et du grammage G selon la relation (2.2).

$$\rho_t = \frac{G}{e_t} \tag{2.2}$$

Le degré de vide d'un textile

À partir de la masse volumique apparente et en considérant la masse volumique ρ_f d'un fil de textile de carbone activé, il est possible d'évaluer le degré de vide d'un textile selon la relation (2.3) :

$$\epsilon_t = 1 - \frac{\rho_t}{\rho_f} \tag{2.3}$$

avec,

ϵ_t	degré de vide du textile (-)
ρ_f	masse volumique d'un fil ($kg.m^{-3}$)

Brasquet and Le Cloirec (2000) ont considéré la masse volumique d'un fil de carbone activé comme étant égale à la masse volumique du carbone amorphe, soit 2,05 $kg.m^{-3}$. En première approximation, cette valeur est utilisable, toutefois il a été rapporté dans la littérature que les masses volumiques des fils constitutifs des textiles de carbone activé sont inférieures à celle du carbone amorphe. Les valeurs rapportées sont proches de 1,5 $kg.m^{-3}$ (Sullivan and Rood, 2001). Il est intéressant de noter que la différence entre ces deux masses volumiques semble correspondre à la soustraction du volume poreux au volume effectif de matériau.

La quantification de ce volume poreux a été obtenue à partir des analyses d'adsorption d'azote à 77 K sur les textiles, méthode présentée dans les paragraphes suivants.

Il a alors été possible de définir un degré de vide réel ϵ_{re} de la manière suivante :

$$\epsilon_{re} = \epsilon_t - \epsilon_p = \epsilon_t - \frac{V_{por}G}{e_t} \tag{2.4}$$

avec,

ϵ_{re}	degré de vide réel d'un textile (-)
ϵ_p	porosité (-)
V_{por}	volume poreux ($m^3.g^{-1}$)

Les valeurs obtenues par l'équation (2.4) sont du même ordre de grandeur que celles calculées avec la masse volumique des fils indiquée par Sullivan and Rood (2001). Le calcul de la surface spécifique formée par les interstices à l'échelle du textile S_i définie par l'équation (1.19) a été effectué avec le degré de vide réel ϵ_{re}.

Les caractéristiques définies ci-dessus sont résumées dans le tableau 2.1, conjointement aux caractéristiques obtenues à partir des analyses d'images des matériaux par MEB.

2.1.2 Microscopie électronique à balayage

Les observations des matériaux par MEB ont représenté un premier contact visuel avec la notion de porosité des charbons actifs, ceux-ci se ramenant tous à l'échelle moléculaire à un assemblage de *plans graphitiques* obtenus après carbonisation et activation des précurseurs respectives.

Ces images ont été réalisées en collaboration avec le Centre de Microscopie Électronique à Balayage et microAnalyse de l'Université de Rennes I sur un JSM 6301F (JEOL®) pour l'imagerie classique et sur un JSM 6400 (JEOL ®) couplé à un spectromètre de dispersion d'énergie Link INCA (OXFORD®) pour l'analyse élémentaire de surface des matériaux suivants : `B1`, `NC60`, `THC515` et `FM30K`. Les échantillons ont été dégazés avant observation à 10^{-5}–10^{-6} torr. Le carbone étant un matériau suffisamment conducteur, les matériaux n'ont pas subis de métallisation avant observation.

Les figures 2.3 et 2.4 présentent les images obtenues pour les deux grains, `B1` et `NC60` respectivement.

Les informations recueillies à partir de l'analyse des images par MEB pour les matériaux sous formes de grains sont moins significatives, comparées à celles obtenues pour les textiles, dont une grande partie des informations morphologiques ont été obtenues grâce à cette technique. Toutefois, l'observation des grains a permis de mettre en évidence une partie des porosités de surface, méso- et macroporosité, ainsi que des différences structurelles dans ces dernières. Le niveau de sensibilité de l'appareil étant limité à un facteur d'agrandissement de ×100 000, l'observation de la mésoporosité de surface a été possible.

Pour le matériau `B1`, l'aspect sous forme de canaux de la macroporosité, visible sur l'image de gauche de la figure 2.3 est typique d'un charbon actif obtenu à partir d'un précurseur de type bois, dans lequel la matière carbonée est organisée selon des *canaux* ou des *fibres* (Girods et al., 2009). La macroporosité de ce matériau repose sur des canaux d'un diamètre d'environ 10 µm, visible sur l'image de droite de la figure 2.3.

A contrario, le matériau `NC60` ne présente pas une organisation poreuse sous forme de canaux, comme

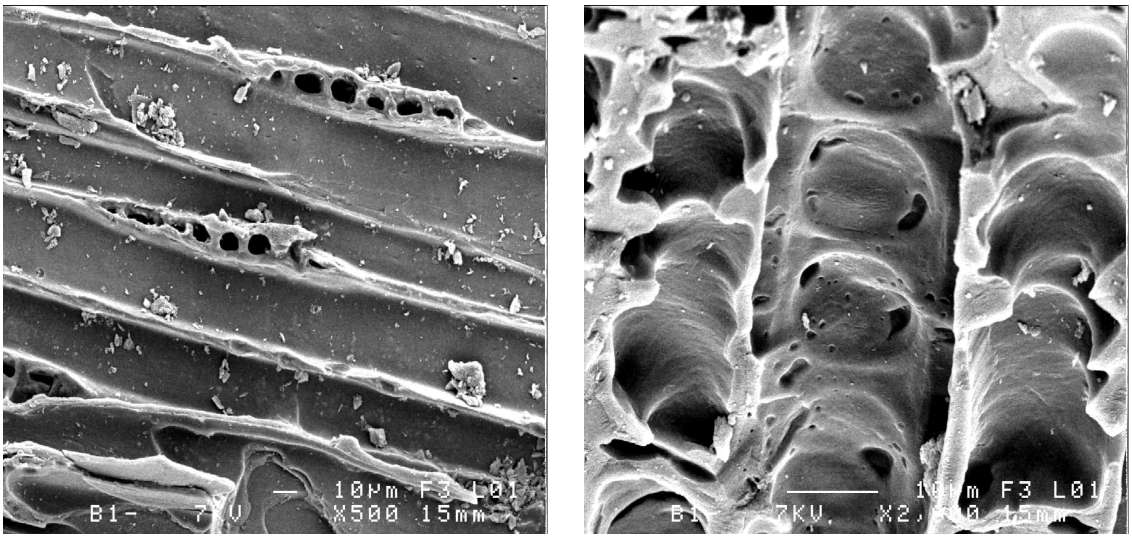


FIGURE 2.3 – Images MEB pour le matériau B1.

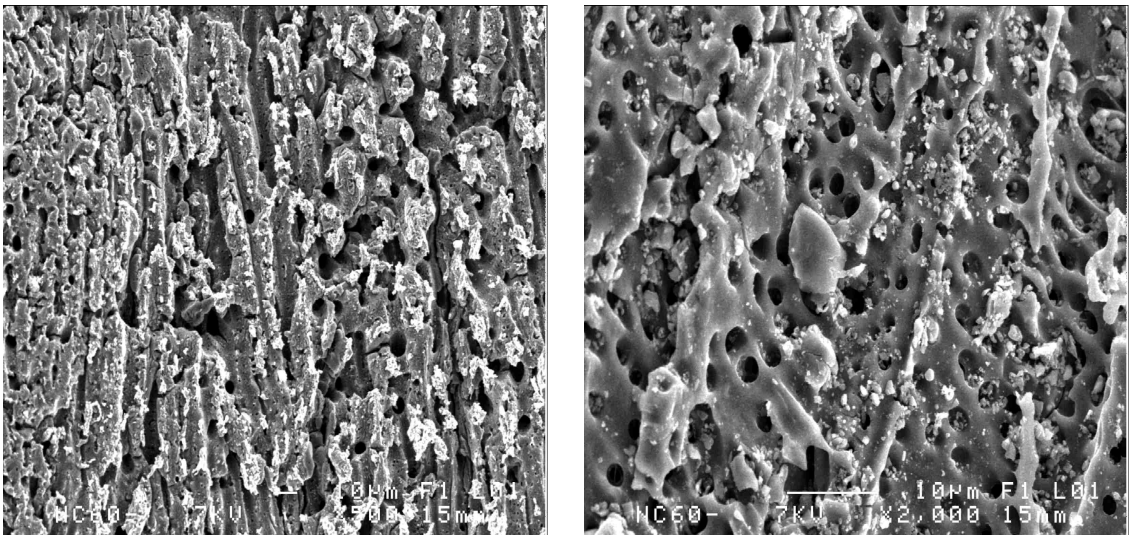


FIGURE 2.4 – Images MEB pour le matériau NC60.

le montre l'image de gauche sur la figure 2.4, bien que le précurseur soit d'origine végétale (noix de coco). La morphologie de la macroporosité peut être qualifié de type « spongieux », avec un grand nombre de macropores, de diamètre inférieur à 0,5 µm, dispersés aléatoirement à la surface de l'adsorbant, visible sur l'image de droite de la figure 2.4.

Pour les textiles, les observations par MEB ont été utilisées afin de :

- confirmer le type d'entrelacement des fils de chaîne et des fils de trame ;
- visualiser les fibres constitutives des fils ;
- comparer la maille élémentaire des textiles à celles proposées par Backer (1951) ;
- évaluer les dimensions des diamètres de fils, fibres et d'interstices, ainsi que les dimensions nécessaires aux équations de Gooijer et al. (2003a) ;
- stipuler des hypothèses à propos du type de précurseur utilisé pour produire le textile de carbone activé, lorsque cette information n'était pas fournie par le fabricant.

Les figures 2.5 et 2.6 présentées ci-dessous ont été réalisées pour les deux textiles principaux de cette étude que sont le THC515 et le FM30K.

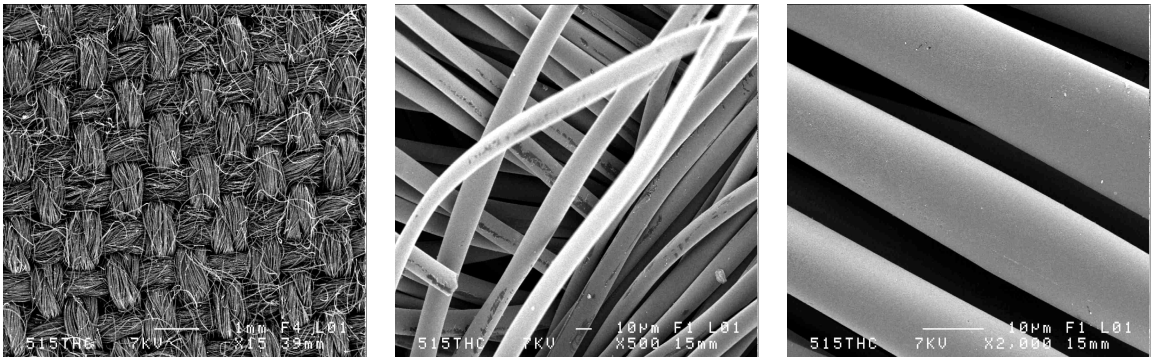


FIGURE 2.5 – Images MEB pour le matériau THC515.

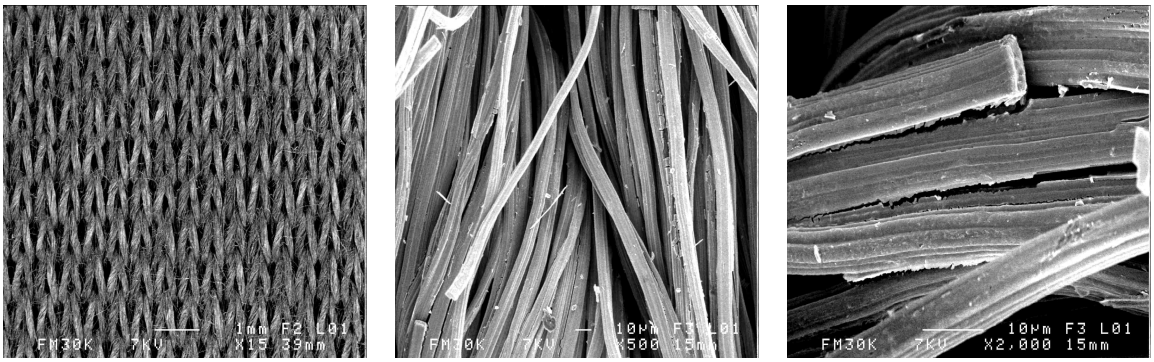


FIGURE 2.6 – Images MEB pour le matériau FM30K.

Sur ces figures, la différence de morphologie entre les deux textiles est discernable, en particulier sur les images de gauche, obtenues avec un agrandissement d'un facteur ×15. Le THC515 est un tissé, le motif *plain-weave* est facilement identifiable. Au même agrandissement, l'image pour le FM30K sur la figure 2.6 contraste par le diamètre plus petit des fils et également par le type d'armure *double jersey* propre à ce textile tricoté.

Pour les tricotés, il a été noté que les deux faces ne sont pas similaires comme le montrent les figures 2.7 et 2.8 pour le C-TEX20. La face où les boucles sont visibles, figure 2.7, a été définie comme le face A. Dans le reste de l'étude, les couches de tricotés ont été placées de façon à ce que les faces A soient *frontales* au sens d'écoulement du fluide.

Les images au plus fort grossissement dans les figures 2.5 et 2.6 ont permis d'observer les *fibres* constitutives des fils. Pour le THC515, ces fibres ont une gaine régulière et lisse sur toute la longueur de la fibre, caractéristique d'un précurseur de type poly-acrylonitrile-PAN, alors que pour le FM30K, la gaine des fibres présente des nervures, caractéristique d'un précurseur viscose (Lord, 1955). Le diamètre de fibre pour ces deux textiles a été évalué à 10 µm. À noter qu'à ce grossissement, aucune porosité n'a été observée, ces textiles ne présentent pas de macroporosité structurelle. Il a été nécessaire de travailler avec la résolution maximale de l'appareil pour distinguer la mésoporosité, comme le montre la figure 2.9.

L'absence de macroporosité et la faible mésoporosité pour les fibres textiles ont représenté une première différence majeure de la structure poreuse entre les charbons actifs en grain et les textiles de carbone activé. L'hypothèse d'une mésoporosité très faible sera confirmée par l'étude de porosité des matériaux dans les paragraphes suivants.

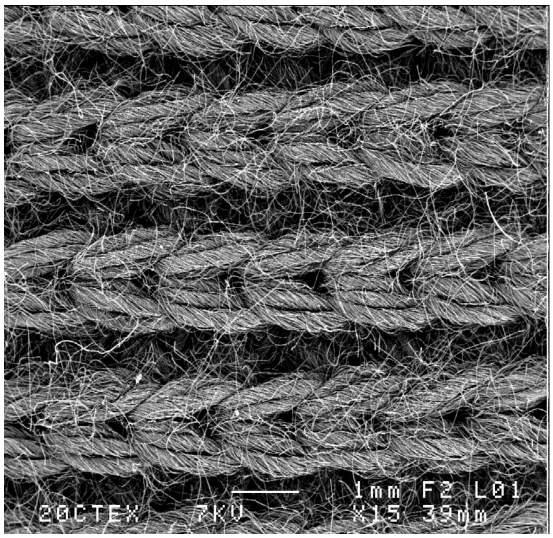


FIGURE 2.7 – Image MEB de la face A du C-TEX20 pour un facteur d'agrandissement ×15.

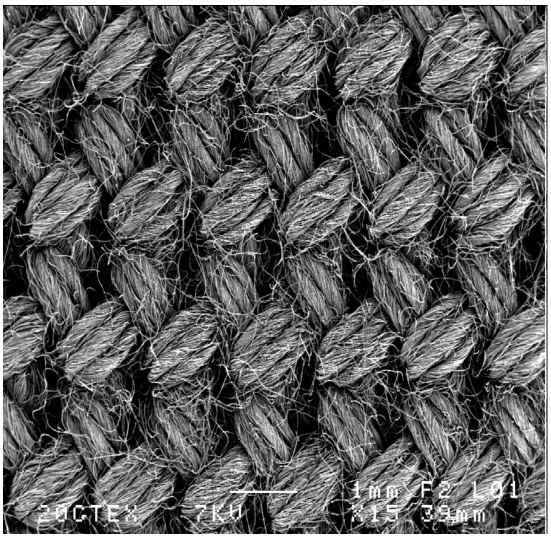


FIGURE 2.8 – Image MEB de la face B du C-TEX20 pour un facteur d'agrandissement ×15.

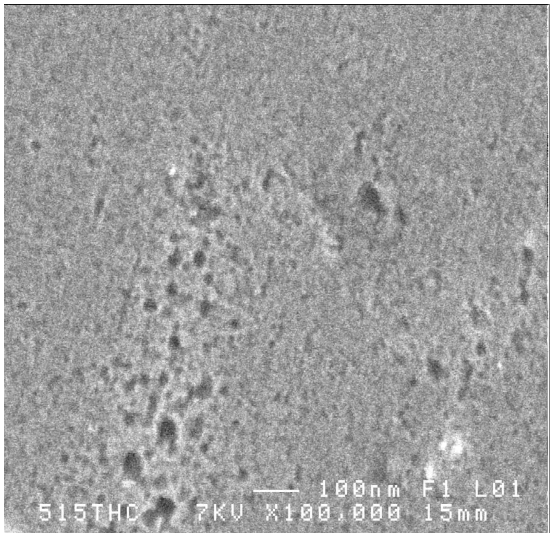


FIGURE 2.9 – Image par MEB obtenue avec la résolution maximale pour le THC515 × 100 000.

Pour le second groupe de textiles, les analyses d'images par MEB ont été réalisées afin d'obtenir les informations nécessaires à l'étude de l'écoulement dans les textiles.

L'identification des mailles et armures ont été effectuées à partir des images par MEB obtenues pour un agrandissement d'un facteur ×20, les images avec un facteur ×50 ont été utilisées pour évaluer les dimensions des fils, interstices et les cotes de chaque maille élémentaire, nécessaires pour l'approche aéraulique de Gooijer et al. (2003a). Les images pour les tissés sont regroupées dans les figures 2.10–2.15.

Les valeurs des dimensions mesurées par MEB ont été moyennées sur les éléments visibles à l'image. En particulier pour les tissés, où une différence de diamètre entre les fils de trame et de chaîne a été observée, en raison du mode de production de ces textiles. L'application d'une contrainte déformante plus faible sur les fils de chaîne que sur les fils de trame, lors du tissage a introduit une *anisotropie* dans le matériau. Le diamètre résultant des fils de trame est plus faible d'environ 10%. Par simplification, un diamètre moyen de fil d_f a été calculé à partir des diamètres de fils de trame et de chaîne. L'ensemble

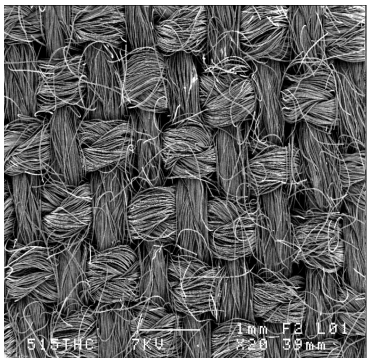


FIGURE 2.10 – Image MEB du THC515 à un facteur d'agrandissement de ×20.

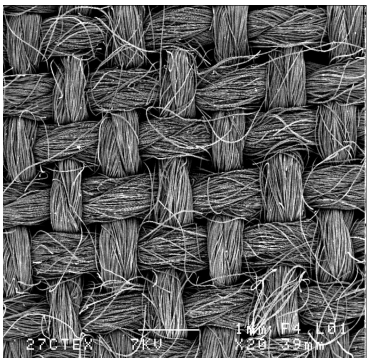


FIGURE 2.11 – Image MEB du C-TEX20 à un facteur d'agrandissement de ×20.

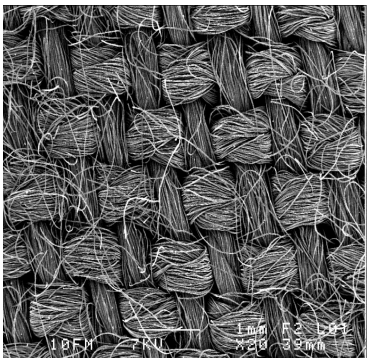


FIGURE 2.12 – Image MEB du FM10 à un facteur d'agrandissement de ×20.

FIGURE 2.13 – Image MEB du THC515 à un facteur d'agrandissement de ×50.

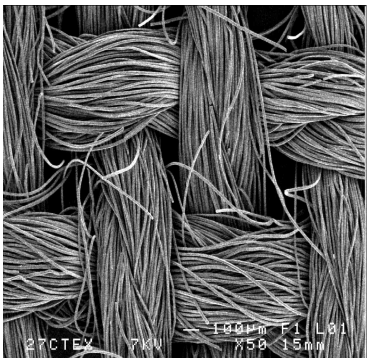


FIGURE 2.14 – Image MEB du C-TEX20 à un facteur d'agrandissement de ×50.

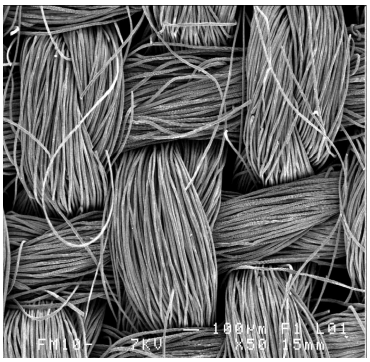


FIGURE 2.15 – Image MEB du FM10 à un facteur d'agrandissement de ×50.

des valeurs de d_f sont résumées dans le tableau 2.1. Le diamètre des fils des tricotés est moins sujet à variation que ceux des tissés, visible par comparaison des figures 2.10 et 2.16. Lors de la fabrication, les contraintes physiques ont été mieux réparties sur l'ensemble du textile. De plus l'élasticité accrue de ces structures a permis d'absorber les forces de contrainte par une déformation de la maille et non une déformation des fils.

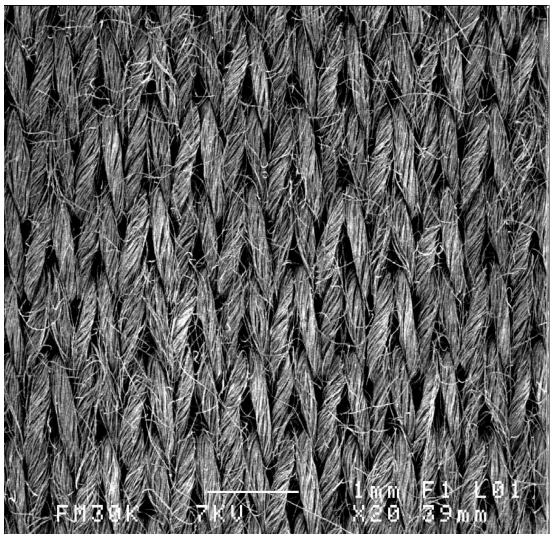


FIGURE 2.16 – Image MEB du FM30K à un facteur d'agrandissement ×20.

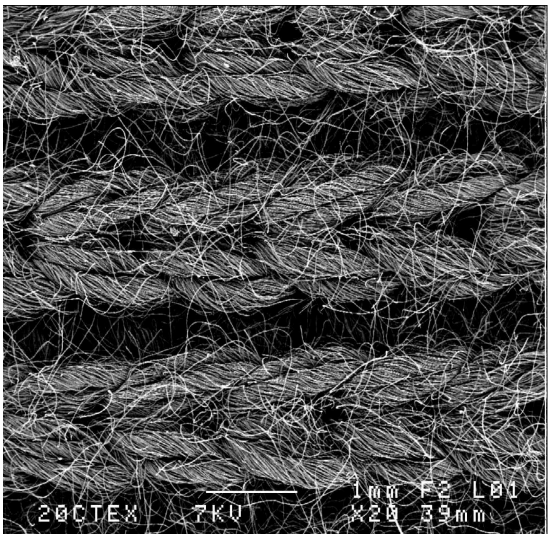


FIGURE 2.17 – Image MEB du C-TEX20 à un facteur d'agrandissement ×20.

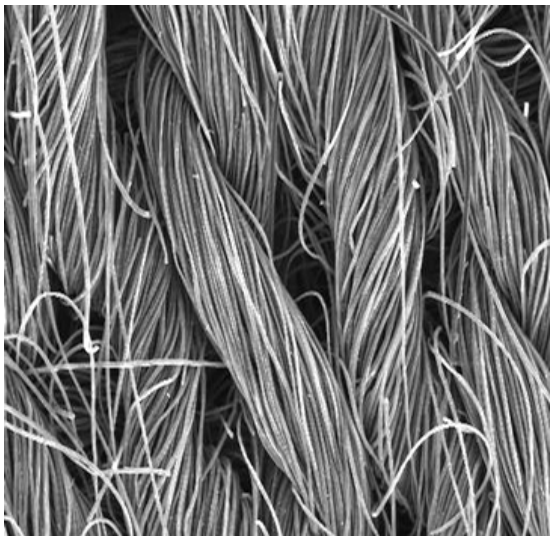


FIGURE 2.18 – Image MEB du FM30K à un facteur d'agrandissement ×50.

FIGURE 2.19 – Image MEB du C-TEX20 à un facteur d'agrandissement ×50.

Le tableau 2.1 regroupe les paramètres morphologiques des textiles, déterminées à partir des analyses présentées dans les paragraphes précédents.

Paramètre		FM30K	C-TEX20	THC515	FM10	C-TEX27
type		tricoté		tissé		
armure		double jersey	quadruple jersey	« plain-weave »		
G	(kg.m^{-2})	0,123	0,139	0,103	0,128	0,153
e_t	(mm)	0,41	0,75	0,43	0,49	0,43
d_f	(mm)	0,20	0,75	0,43	0,41	0,44
ρ_t	(kg.m^{-3})	300	186	239	261	356
ϵ_t	(%)	85	90	88	87	82
ϵ_{re}	(%)	72	77	75	74	69
S_f	(m^{-2}.m^{-3})	20 000	5 330	8 000	7 270	8 000
S_i	(m^{-2}.m^{-3})	12 860	5 950	6 000	6 085	4 555
W_e	(m^{-1})	1 500	1 400	1 400	1 400	1 100
W_a	(m^{-1})	1 900	1 300	1 300	1 400	1 300
N_i	×10^4 (m^{-2})	285	182	182	196	143

TABLE 2.1 – Récapitulatif des paramètres morphologiques des textiles de carbone activé. Les textiles FM100 et C-TEX13 ne sont pas exhaustivement caractérisés car uniquement étudiés dans l'étude du comportement électrique des textiles. Pour des raisons d'ordre de grandeur, les unités utilisées ne sont pas nécessairement celles rapportées dans le glossaire.

La microscopie à balayage a également été utilisée en couplage avec un spectromètre de dispersion d'énergie, afin d'évaluer la présence d'éléments chimiques, autres que le carbnone, l'hydrogène et l'oxygène, à la surface des matériaux B1, NC60, THC515 et FM30K. Les composés majoritaires sont répertoriés dans la tableau 2.2. Les valeurs présentées dans le tableau 2.2 correspondent à la moyenne sur trois zones distinctes d'un même échantillon, ceci afin de compenser les conditions de mesure proches de la limite de quantification. La figure 2.20 est un exemple de la surface utilisée pour la quantification des éléments présents à la surface d'un matériau. Les autres images et spectres correspondants sont rapportés en annexe.

Dans certains cas, il a été observé localement à la surface, des dépôts d'éléments à l'état de traces. Ces traces ont également été répertoriées dans le tableau 2.2, mais n'ont pas fait l'objet d'une quantification.

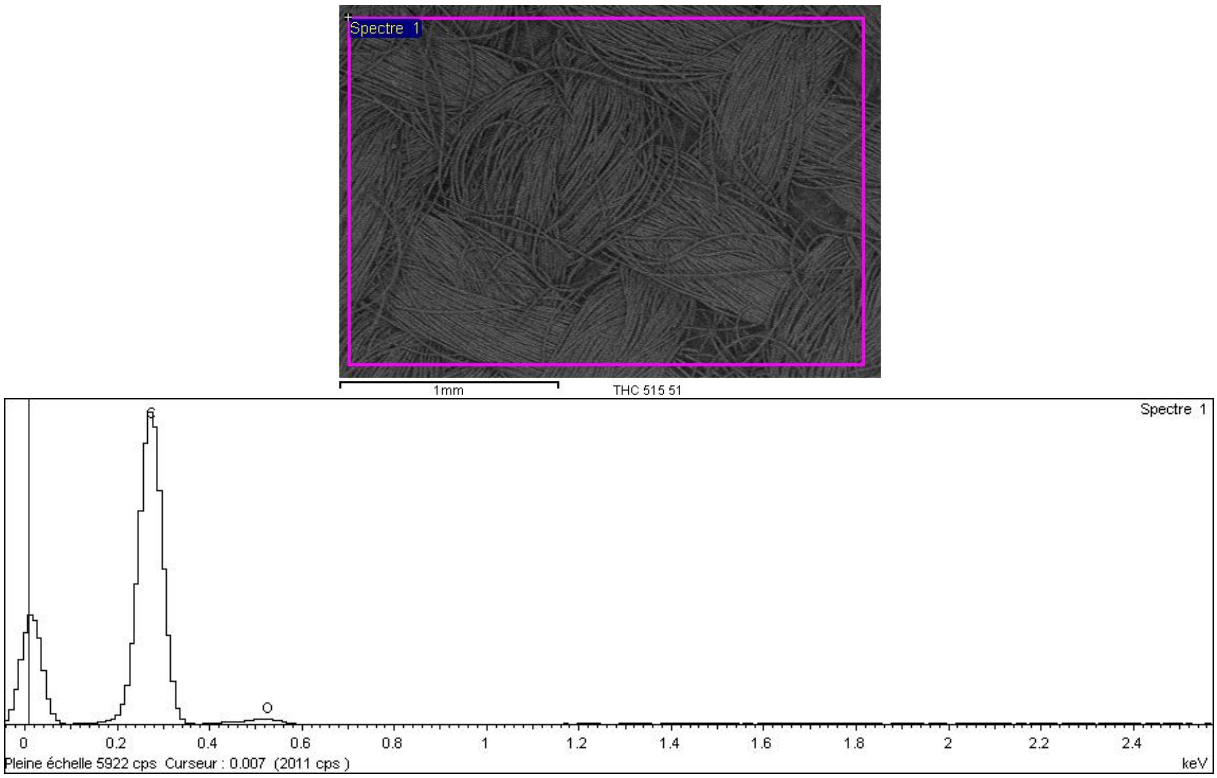


FIGURE 2.20 – Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone étendue à la surface du THC515 et le spectre correspondant

La figure 2.21 est un exemple de ce type de dépôt localisé d'éléments.

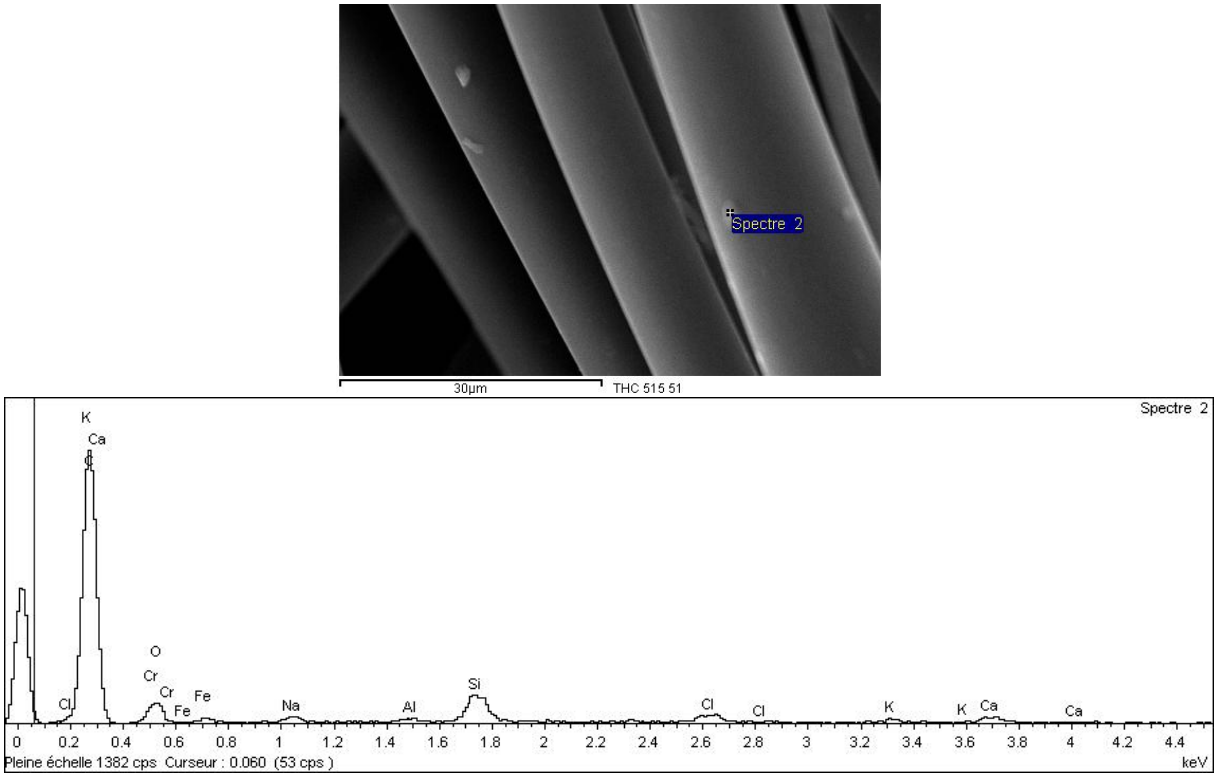


FIGURE 2.21 – Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone localisée à la surface du THC515 et le spectre correspondant

2.1.3 Analyse de porosité

Le porosité et la distribution poreuse des charbons actifs sont considérées comme des propriétés intrinsèques de premier ordre afin d'évaluer les capacités d'adsorption d'un matériau. Les charbons actifs développent une forte surface spécifique interne et sont caractérisés par une structure capillaire polydispersée de pores de différentes formes et tailles (Bansal, 2005; Condon, 2006).

La mesure de la micro- et mésoporosité a été réalisée à partir des analyses des isothermes d'adsorption d'azote sur les matériaux à 77 K. Il existe différentes techniques basées sur l'interprétation de ces isothermes pour déterminer une tendance parmi les formes potentielles de pores : « bouteille d'encre », capillaire ouvert, *etc*. Toutefois dans la pratique, l'influence de la forme est considérée comme sans conséquence notable sur les capacités d'adsorption (Rouquerol et al., 1994; Bansal, 2005). En revanche, la *dimension* des pores s'avère un facteur influant de l'adsorption, la classification des pores adoptée par l'IUPAC considère la distance entre les parois d'un pore en forme de fente, « slit-shaped » ou du rayon d'un pore de forme cylindrique (IUPAC, 1972).

Les informations résultantes de l'analyse de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K relatives à la microporosité étant liées aux valeurs basses de pression relative définie par p/p_0, il a été nécessaire de procéder à un dégazage poussé des échantillons à 10^{-5} Torr, soit $1{,}33.10^{-3}$ Pa et à 350 °C sur une durée de 10 h (Condon, 2006).

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K ont été réalisées au moyen de l'analyseur Autosorb-1-MP (Quantachrome Instruments®), fonctionnant par mesure volumétrique et équipé d'un capteur de pression sensible à partir de 1 mm de Hg. L'isotherme d'adsorption a été conduite dans la gamme de pression relative 10^{-7}–1. L'isotherme de désorption a été réalisée dans la gamme 10^{-1}–1. Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sont présentées sur la figure 2.22.

A partir de l'isotherme d'adsorption d'azote et connaissant la surface transversale des molécules de diazote, prise à 0,162 nm^2, le volume poreux total–V_0 a été calculé pour les valeurs de p/p_0 mesurées les plus proches de 1. Ce volume de pores représente le volume d'azote adsorbé d'un échantillon à saturation.

La surface spécifique–S_{BET} a été calculée en utilisant le modèle de Brunauer, Emmett et Teller défini par l'équation 2.5. Ce modèle considère une adsorption multi-couche en se rapportant au recouvrement d'une couche de molécules (Brunauer et al., 1938).

$$\frac{1}{W^{BET}\,(p_0/p-1)} = \frac{1}{W_m^{BET}C^{BET}} + \frac{C-1}{W_m^{BET}C^{BET}}\,(p/p_0) \tag{2.5}$$

avec,

W^{BET}	la quantité de gaz adsorbé à une pression relative fixée (mol.g^{-1})
p/p_0	la pression relative (-)
W_m^{BET}	la quantité de gaz adsorbé formant une mono-couche à la surface du matériau (mol.g^{-1})
C^{BET}	la constante BET, liée à l'énergie d'adsorption de la première couche d'adsorbat (-)

Le calcul de S_{BET} a été conduit sur la partie linéaire de la courbe tracée par $1/(W(p_0/p)-1)$ en fonction de p/p_0, qui dans la plupart des solides est limitée à une région de l'isotherme d'adsorption comprise usuellement dans l'intervalle de 0,1–0,35. Récemment il a été montré que cette zone de linéarité

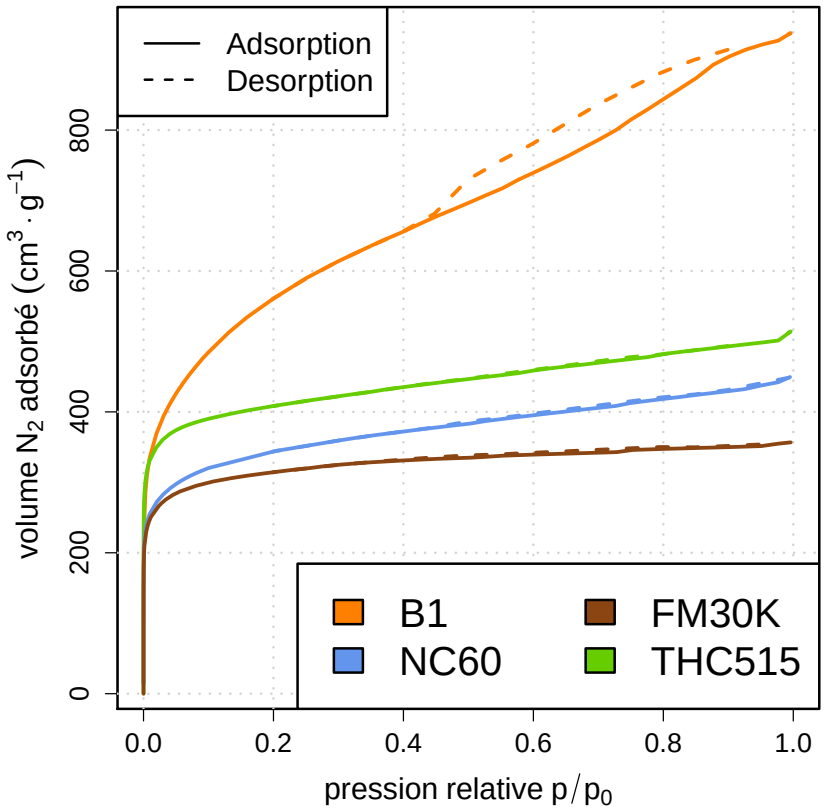


FIGURE 2.22 – Isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77 K sur les matériaux `B1`, `NC60`, `FM30K` et `THC515`

est décalée vers des valeurs basses de pression relative dans le cas des matériaux présentant une forte microporosité, tels que les charbons actifs (Condon, 2006). Dans notre cas, l'utilisation de la méthode BET établie avec 11 points de mesure a été ajustée sur l'intervalle de pression relative 0,001–0,2 en fonction du coefficient de détermination et de la valeur de la constante C. Les valeurs de la constante C obtenues ont toutes été positives, critère de validité de l'application de la méthode BET (Rouquerol et al., 1994; Condon, 2006).

En complément de la S_{BET} et du V_0, la théorie de la densité fonctionnelle « Density Functional Theory–DFT » a été utilisée. Cette théorie d'évaluation de la porosité, plus récente que les méthodes classiques de Dubinin-Astakohov, t-plot ou Horvath-Kawazoe repose sur la prise en compte d'effets d'adsorption au niveau local du pore, en tenant compte des interactions fluide–fluide et fluide–solide (Ravikovitch et al., 2007; Neimark et al., 2009). Le lien entre les échelles microscopiques et macroscopiques est obtenu par itération sur l'ensemble de la courbe d'isotherme, en faisant l'hypothèse que l'isotherme totale consiste en un nombre défini d'isothermes individuelles à l'échelle du pore, pondérées par la distribution de pores relative, selon l'équation générale d'adsorption 2.6 (Evans et al., 1986).

$$N(p/p_0) = \int_{w_{min}}^{w_{max}} N(p/p_0, w)\ f(w)\, dw \tag{2.6}$$

avec,

$N(p/p_0)$ l'isotherme d'adsorption expérimentale (-)

$N(p/p_0, w)$ l'isotherme locale dans un pore de dimension w (-)

$f(w)$	la fonction de distribution de pores (-)
w	la dimension d'ouverture d'un pore (nm)

Pour un couple adsorbant–adsorbat défini et un intervalle de taille de pore donné — nécessaire à la discrétisation du calcul — la résolution de l'équation 2.6 permet d'accéder à la distribution poreuse du matériau, mais également :

- au diamètre moyen des pores $\bar{d}_{po}$ calculé sur l'ensemble de la porosité ;
- à la surface spécifique S_{DFT}, comparable à la S_{BET} ;
- à la surface spécifique microporeuse S_{micro} ;
- au volume microporeux V_{micro} ;
- au volume mésoporeux $V_{méso}$;
- au diamètre des pores prédominants d^*_{po}.

Ces valeurs sont présentées dans le tableau 2.2. Les distributions de pores obtenues par la méthode NLDFT pour les matériaux `B1`, `NC60`, `THC515` et `FM30K` sont présentées sur les figures 2.23–2.26.

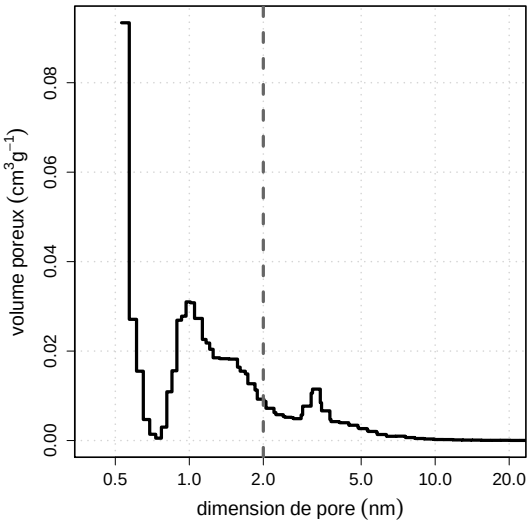


FIGURE 2.23 – Distribution de pores déterminée par DFT pour `B1`.

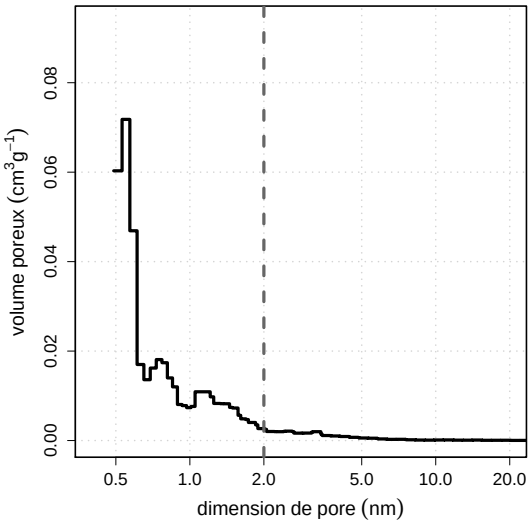


FIGURE 2.24 – Distribution de pores déterminée par DFT pour `NC60`.

La résolution de l'équation (2.6) a été effectuée grâce au logiciel `AS1WIN` (Quantachrome Instruments®). Les adsorbants ont été considérés comme étant formés de pores de type « fente ». L'intervalle de pas pour la taille de pore dans la méthode de calcul a été pris égal à 0,05 nm.

Pour chaque matériau, la caractérisation de porosité par adsorption d'azote a été moyennée par trois mesures sur des échantillons différents. Les résultats listés dans le tableau 2.2 sont les moyennes des valeurs obtenues. Les intervalles de confiance rapportés dans le tableau 2.2 pour ces paramètres ont été estimés en supposant une distribution normale de la population d'échantillon et un risque de première espèce ou probabilité seuil de rejet α de 0,05.

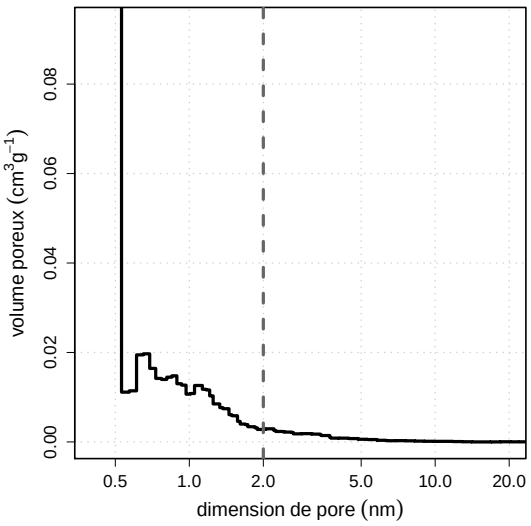


FIGURE 2.25 – Distribution de pores déterminée par DFT pour FM30K.

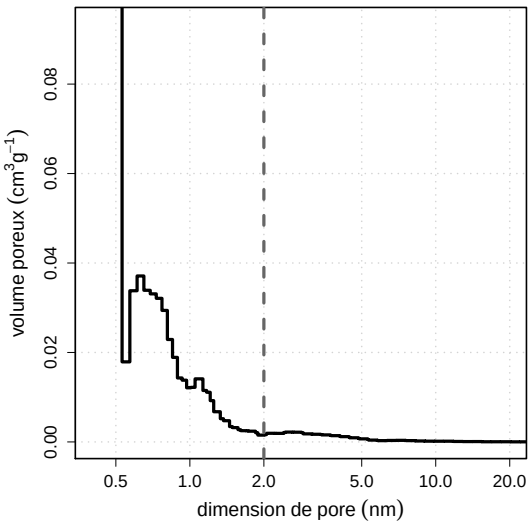


FIGURE 2.26 – Distribution de pores déterminée par DFT pour THC515.

Des mesures de porosimétrie à mercure ont été réalisées sur un Autopore IV 9500 (Micromeritics®). Cette technique a été employée avec les textiles FM30K et THC515 afin d'appréhender la distribution des pores et des interstices de taille supérieure à 8 nm par intrusion de mercure à haute pression, 0–2000 bar. Les courbes de distribution de pores ont été obtenues à partir de la relation de Washburn (Rouquerol et al., 1994). Dans le cas des textiles, les méso- et macroporosité développées étant faibles, cette technique a permis d'évaluer les dimensions des *interstices* inter- et intrafils. Ces résultats seront présentés et discutés dans l'étude sur l'écoulement dans les textiles.

2.1.4 Groupes fonctionnels de surface – Méthode de Boehm

Il a été rappelé que les charbons actifs présentent des groupes fonctionnels de surface, principalement des fonctions oxygénées. La concentration de surface de ces groupes a été obtenue par dosage en retour selon la méthode de Boehm (Boehm, 1994). Des quantités d'adsorbant, de masse connue proche de 0,5 g, ont été immergées dans les solutions à 0,05 N suivantes NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 et HCl dans des vials de 25 mL. Ces vials ont ensuite été agités sur un carrousel pendant 24 h à 25 °C afin de permettre la mise en équilibre et réaction de la solution avec les groupes fonctionnels. Une fois l'équilibre atteint, un échantillon de la phase liquide a été prélevé, filtré et dosé par colorimétrie avec une solution standard à 0,05 N, soit de HCl, soit de NaOH.

La concentration de surface des groupes fonctionnels basiques a été directement obtenue à partir du titrage en retour, celles des groupes acides ont été évaluées en faisant les hypothèses suivantes :

- la solution de NaOH neutralise les groupes carboxyliques, phénoliques et lactones.
- la solution de Na_2CO_3 neutralise les groupes carboxyliques, et lactones.
- la solution de $NaHCO_3$ neutralise les groupes carboxyliques.

Le pH apparent des adsorbants a été déterminé selon le même protocole, les échantillons étant immergés dans de l'eau distillée pendant 24 h avant la mesure du pH de la solution résultante. Ces résultats sont présentés dans le tableau 2.2.

		Picabiol B1	NC60	FM30K	THC515
fournisseur		Pica	Pica	CCI	DACARB
précurseur		bois	noix de coco	viscose	PAN†
morphologie		grain	grain	tricoté	tissé
diamètre de grain/épaisseur	(mm)	1,16	1,22	0,41	0,43
activation		H_3PO_4 et H_2O 800 °C	H_2O et CO_2 900 °C	CO_2 900 °C	CO_2 900 °C
Analyse élémentaire (% massique)					
Phosphore		2,97%	0,29%	-	-
Cuivre		1,67%	-	-	-
Zinc		trace	2,86%	-	-
Aluminium		-	trace	2,24%	trace
Silicium		-	0,20%	-	trace
Calcium		-	0,27%	trace	trace
Sodium		-	trace	-	trace
Magnésium		-	trace	trace	-
Potassium		-	trace	-	trace
Fer		-	trace	-	trace
Chrome		-	-	-	trace
Chlore		-	-	-	trace
Porosité					
V_0	($cm^3.g^{-1}$)	1,39 ± 0,15	0,74 ± 0,04	0,68 ± 0,04	0,81 ± 0,07
V_{micro}	($cm^3.g^{-1}$)	0,74 ± 0,07	0,47 ± 0,03	0,46 ± 0,03	0,59 ± 0,03
$V_{méso}$	($cm^3.g^{-1}$)	0,65 ± 0,04	0,32 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,20 ± 0,01
S_{BET}	($m^2.g^{-1}$)	2 044 ± 183	1 212 ± 107	1 240 ± 79	1 576 ± 92
S_{DFT}	($m^2.g^{-1}$)	1 740 ± 95	1 308 ± 41	1 323 ± 97	1 770 ± 184
S_{micro}	($m^2.g^{-1}$)	1 443 ± 55	1 204 ± 58	1 239 ± 99	1 696 ± 173
$\bar{d}_{po}$	(nm)	2,71 ± 0,06	2,48 ± 0,34	2,19 ± 0,09	2,05 ± 0,07
d^*_{po}	(nm)	0,69 ± 0,30	0,56 ± 0,04	0,52 ± 0,04	0,53 ± 0,09
Groupes de surface ($\mu eq.g^{-1}$)					
carboxylique		361	0	47	0
lactone		143	0	45	54
phénolique		517	87	194	177
basique		0	240	228	154
pH		2,69	10,30	6,66	6,54

TABLE 2.2 – Propriétés physiques des matériaux. † polyacrylonitrile

2.2 Procédure d'adsorption statique

La première phase expérimentale d'évaluation du procédé d'adsorption a été réalisée selon un mode opératoire statique. Ces expériences ont eu pour but d'appréhender les cinétiques et les capacités d'adsorption des matériaux pour chaque COV. Cette approche a permis de comparer les adsorbants afin de sélectionner le plus pertinent pour les applications présentées dans le chapitre précédent, mais également de modéliser la réaction d'adsorption.

En préambule de cette section, les COV retenus dans cette étude sont présentés.

2.2.1 Sélection des composés organiques volatils

Dans le contexte du traitement des biogaz, les études traitant de la composition en COV présentées dans le chapitre précédent attestent toutes de la présence d'un large spectre de COV, supérieur en nombre à 100 composés, quelle que soit la technique analytique employée (EPA, 1995; Allen et al., 1996; Schweigkofler and Niessner, 1999; Rasi et al., 2007; McBean, 2008). Une étude exhaustive de l'adsorption de l'ensemble des composés répertoriés représente un choix peu judicieux, du fait de la grande variabilité de composition des biogaz. Par conséquent, le choix des COV a été réalisé en fonction de 4 paramètres :

- leur caractère représentatif d'une classe de COV dans les biogaz ;
- leur fréquence dans les biogaz ;
- leurs concentrations rapportées dans les études précédentes ;
- leur nocivité pour les différentes filières de valorisation.

À partir du tableau 1.12 et des données présentées dans le chapitre précédent, une sélection restreinte à 5 COV a été retenue.

Pour la famille des composés cycliques, le *toluène* a été choisi en raison de son omniprésence dans les biogaz et des concentrations rapportées, en dépit d'une faible nocivité pour les filières de valorisation du biogaz. L'intérêt d'inclure ce composé dans la sélection peut également être interprété du point de vue de la compétition d'adsorption des COV sur les charbons actifs. En effet, le toluène a démontré des affinités élevées d'adsorption (Luo et al., 2006; Gaur et al., 2010; Ramos et al., 2010).

Un composé avec une fonction oxygénée a également été sélectionné, *l'isopropanol*. Les raisons sont similaires à celles avancées pour le toluène, bien que les concentrations des composés carbonylés et alcools soient plus faibles que celles des composés aromatiques (Smet et al., 1999). La présence de ce composé dans le groupe d'étude représente également un intérêt dans l'évaluation des effets de compétition d'adsorption entre COV. De plus, l'intérêt de considérer l'isopropanol a été ramené à la fonction portée par cette molécule, qui pourrait être amenée à réagir avec d'autres COV durant le procédé d'adsorption ou de régénération.

Pour les composés soufrés, *l'éthanethiol* a été retenu. C'est le composé organo-soufré le plus cité dans la littérature, hormis H_2S. Les concentrations rapportées pour ces composés sont faibles, inférieures à 100 $mg.m^{-3}$, en comparaison avec les composés aromatiques, mais les effets pernicieux des organo-soufrés sur l'équipement justifient l'intégration d'un de ces composés dans cette étude.

Pour les composés halogénés, l'option d'un composé de la famille des CFCs n'a pas été retenue, malgré des concentrations conséquentes encore récemment mesurées dans certains biogaz issus de CSDU (Rasi et al., 2007; Kim et al., 2008; Gaur et al., 2010). Le *dichlorométhane* a été préféré à d'autres molécules. Les concentrations mesurées dans les biogaz pour ce composés sont inférieures à celles des chlorofluorocarbones, mais restent tout de même représentatives de la famille des organo-chlorés, particulièrement impliquée dans la dégradation avancée des installations de valorisation de biogaz.

Enfin, *l'octaméthylcyclotetrasiloxane* ou *siloxane D4* a été inclus dans le groupe des COV en tant que molécule de référence pour les siloxanes. Pour cette dernière famille de composés, les conséquences irrémédiables de leur présence dans le biogaz sur l'équipement d'une filière de valorisation ont été suffisantes pour nécessiter l'étude d'un représentant. Le choix a été porté sur le siloxane D4 en raison de la fréquence de mesure de ce dernier dans divers biogaz. De plus, ce siloxane a couramment été utilisé comme composé de référence (Schweigkofler and Niessner, 2001; Popat and Deshusses, 2008; Accettola et al., 2008; Ricaurte Ortega and Subrenat, 2009; Urban et al., 2009; Matsui and Imamura, 2010).

Dans la cadre de l'étude de la désulfuration du gaz de ville, le composé de référence a été le *tétrahydrothiophène* ou THT. La raison principale de ce choix a été conditionnée par l'utilisation à l'échelle nationale de cet additif odorant dans le gaz de ville. A l'échelle mondiale, des substances comme le diméhtylesulfite, certains mercaptans — éthanethiol, isopropanethiol ou ter-butanethiol — sont plus couramment utilisées comme additif odorant, en particulier en Amérique du Nord (Matsuzaki and Yasuda, 2000; Wakita et al., 2001; Israelson, 2004; Roh et al., 2004; Satokawa et al., 2005; Kang et al., 2007; Ko et al., 2007; Lee et al., 2008). Cependant, le THT est une molécule particulièrement stable, présentant une toxicité beaucoup plus faible que les mercaptans pour un seuil olfactif de $6{,}2.10^{-4}$ ppm à 25 °C (Nagata, 2003). Il a également été retenu en tant que composé de référence dans diverses études portant sur la désulfuration du gaz de ville (Roh et al., 2004; de Wild et al., 2006; Kang et al., 2007; Lee et al., 2008).

Les résultats obtenus avec l'éthanethiol seront également discutés dans la thématique « gaz de ville », en raison de l'utilisation de ce dernier comme marqueur odorant du gaz naturel pour certains pays. De plus, les études sur l'empoisonnement de catalyseurs de piles à combustible alimentées en gaz de ville ont confirmé les problèmes engendrés par les composés soufrés, dans leur globalité (Matsuzaki and Yasuda, 2000; Basu, 2007; Cheng et al., 2007; Norheim et al., 2007; Ramos et al., 2007).

Le tableau récapitulatif 2.3 du choix des COV et de leurs propriétés physiques est présenté page suivante.

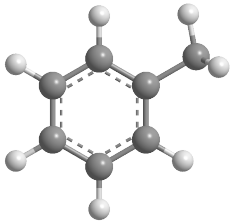
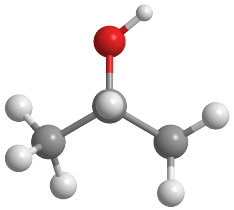
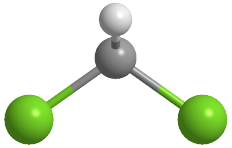
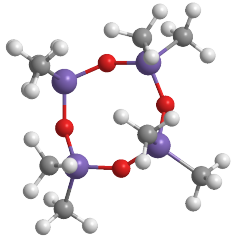
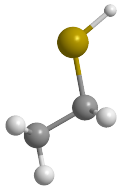
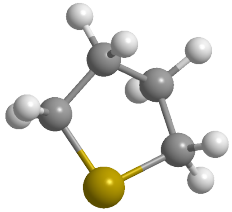
Paramètre		*Contexte « biogaz »*				*Contexte « gaz de ville »*	
		toluène	isopropanol	dichlorométhane	siloxane D4	éthanethiol	THT
							
		• omniprésence • concentration • compétition	• compétition • réactivité potentielle	• concentration • nocivité	• le plus représentatif • nocivité	• le plus représentatif • nocivité	• utilisé en France • représentatif
formule		C_7H_8	C_3H_8O	CH_2Cl_2	$C_8H_{24}O_4Si_4$	C_2H_6S	C_4H_8S
concentration représentative	$\times 10^{-3}$ (g.m^{-3})	300–350	80–90	130–150	50–60	70–80	30–50
masse molaire	(g.mol^{-1})	92,1	60,1	84,9	296,6	62,1	88,2
P vap. saturante à 20 °C	(Pa)	3 000	4 400	47 400	133	58 900	2 400
point d'ébullition	(°C)	110,6	83,0	40	175,6	35,0	120
moment dipolaire	(D)	0,37	1,55	1,60	0,57	1,58	1,90
surface de Connolly	$\times 10^{-20}$(m^2)	118	90	77	287	86	106

Table 2.3 – Résumé des COV étudiés, concentrations représentatives considérées et propriétés physiques (Kurita and Kondo, 1954; Lide, 2004).

2.2.2 Protocole de mesures des isothermes

Les mesures d'isotherme d'adsorption ont été réalisées par groupe de 8 réacteurs d'un volume précisément connu proche de 2 L. Ces réacteurs en verre ont été réalisés d'une seule pièce afin de diminuer le nombre de raccords et de zones de fuite potentielles.

En fonction du COV étudié — contexte « biogaz » ou « gaz de ville » pour le THT — l'atmosphère des réacteurs a été préalablement conditionnée. Pour les COV appartenant au groupe « biogaz », les réacteurs ont été balayés pendant 2 min avec un courant de gaz à 2 NL.min^{-1} de CH_4–CO_2 55%–45% vol., produit à partir des bouteilles spécialement conditionnées (AirLiquide®) de chaque composé pur et d'un système de régulateurs massiques, décrit ultérieurement. Le débit et le temps de séjour ont été fixés de telle sorte que l'atmosphère soit la plus reproductible entre les différentes séries d'expériences. Pour le THT, l'atmosphère des réacteurs a été conditionnée directement à partir du gaz de ville, la concentration en THT initialement présente dans le gaz de ville, proche de 50 mg.m^{-3} compte pour moins de 0,1% de la concentration initiale de THT ajoutée. Dans les deux conditionnements de réacteur, l'humidité relative est pratiquement nulle.

Une nacelle contenant une masse exactement connue de charbon actif, comprise entre 0,2 et 0,4 g en fonction du COV a été suspendue au centre de chaque réacteur, *cf.* figure 2.27, par un système de suspente en verre solidaire du bouchon. Le matériel utilisé pour structurer la nacelle a été de l'acier inoxydable afin de limiter les risques d'adsorption ou de réactions entre les COV et la nacelle. Une fois chaque réacteur conditionné, un volume de masse précisément connue de COV liquide a été injecté par le septum au moyen d'une seringue étanche au gaz SGE (Analytical Science®). Les volumes d'injection liquide ont été compris entre 10 et 100 µL.

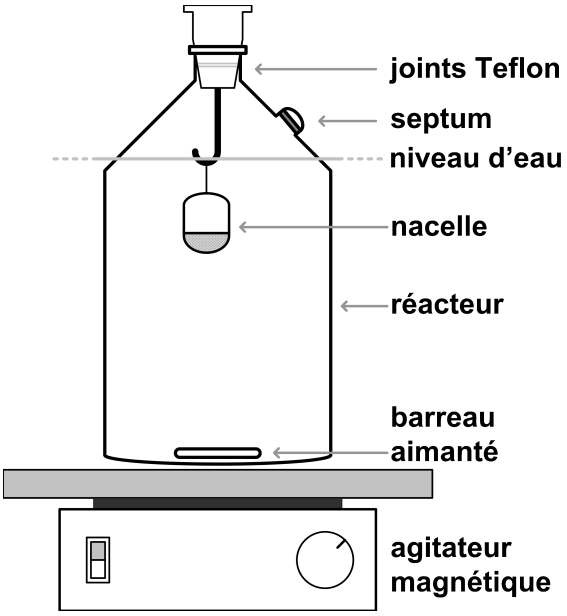


FIGURE 2.27 – Schéma d'un réacteur pour la mesure d'adsorption du COV en statique.

Les réacteurs ont ensuite été placés dans un bain thermostaté. La température du bain a été fixée à 25,3 ± 0,1 °C, afin d'obtenir une température de 25 ± 0,2 °C à l'intérieure des réacteurs. Cette valeur de 25,3 °C fait suite à une étude préalable à la mesure des isothermes d'adsorption. Après un temps d'équilibre minimum de 10 heures, sous agitation constante, un échantillon de la phase gaz a été prélevé puis injecté dans un système de chromatographie phase gazeuse équipé d'un détecteur FID, afin d'en

mesurer la concentration en COV. Les conditions analytiques sont décrites dans la section 2.2.4.

FIGURE 2.28 – Exemple d'utilisation du bain thermostaté pour la mesure d'adsorption en statique.

Compte tenu de la durée expérimentale des isothermes, deux tests de fuite ont été conduits sur le matériel pour deux COV, le toluène et le siloxane D4 ; le premier étant un COV type, particulièrement volatil, le second en raison des difficultés d'analyses présentées dans la section 1.2.2.5. Un volume défini de COV a été injecté dans un réacteur conditionné, ne contenant pas d'adsorbant. Le suivi de ces tests de fuite sur une durée de 18 h est présenté dans les figures 2.29–2.30.

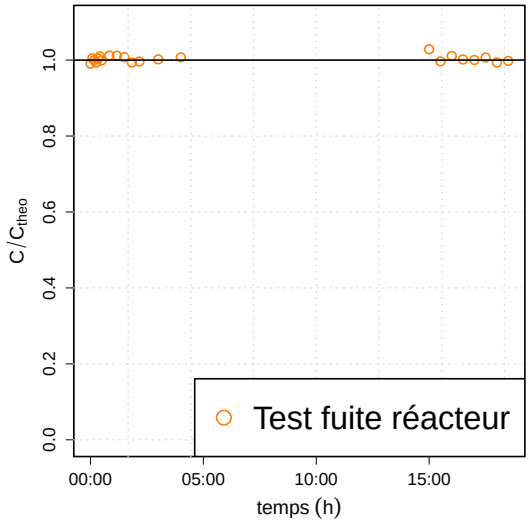


FIGURE 2.29 – Test de fuite réalisés avec le toluène.

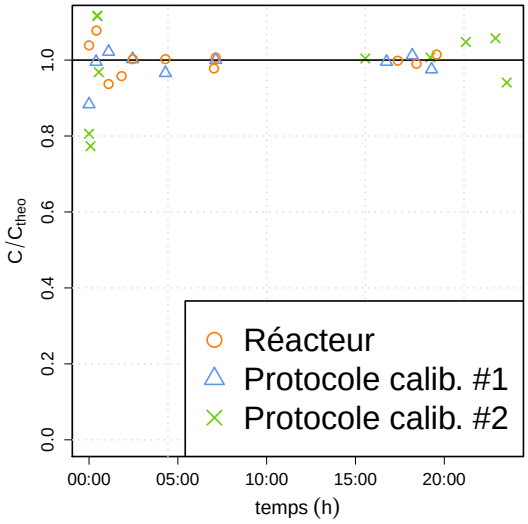


FIGURE 2.30 – Test de fuite réalisés avec le siloxane. Le matériel utilisé pour réaliser la calibration externe a également été testé.

À partir des tests de fuite, le mode opératoire des isothermes a été validé, une variation inférieure à 5% à la concentration attendue étant observée en fin d'essai. Il est à noter que pour le siloxane, le premier test de fuite n'avait pas été concluant, la concentration en phase gaz avait diminué jusqu'à atteindre un palier à 50% de la concentration attendue. Les réacteurs n'avaient jamais été exposés au siloxane avant la première série de tests, or Schweigkofler and Niessner (1999) ont établi l'adsorption des siloxanes sur les *parois en verre*. Par conséquent, la première série d'expériences avec le siloxane a permis de *condi-*

tionner les réacteurs par adsorption d'une quantité de siloxane sur la paroi des réacteurs, non éliminée par le protocole de rinçage. Une série de 5 tests consécutifs de fuite avec le siloxane a été conduite pour s'assurer de la reproductibilité des mesures d'isotherme et valider le protocole expérimental pour le siloxane. Les concentrations des phases gaz ont été mesurées après 1, 7 et 15 h. Les résultats sont présentés sur la figure 2.31.

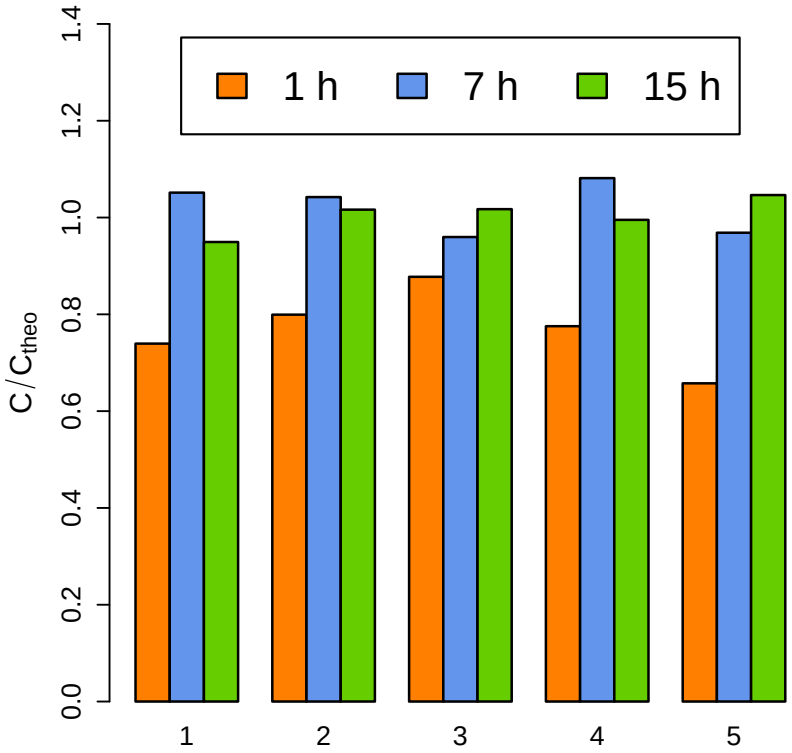


FIGURE 2.31 – Tests de reproductibilité du protocole expérimental des mesures d'isothermes pour le siloxane.

Pour tous les isothermes d'adsorption, la quantité adsorbée à l'équilibre a été déterminée à partir du bilan massique sur un réacteur entre les conditions initiales et les conditions à l'équilibre, défini par la relation (2.7).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m_s} \tag{2.7}$$

avec,

q_e	quantité d'adsorbat à l'équilibre (mol.kg^{-1})
C_i	concentration initiale en phase gaz (mol.m^{-3})
C_e	concentration en phase gaz à l'équilibre (mol.m^{-3})
V	volume du réacteur (m^3)
m_s	masse d'adsorbant dans le système (kg)

Les incertitudes pour la quantité d'adsorbat à l'équilibre, q_e ont été déterminées pour chaque point

expérimental par la relation générale :

$$var(q_e) = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial q_e}{\partial y_i}\right)^2 \cdot var(y_i) + 2 \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{\partial q_e}{\partial y_i}\right)\left(\frac{\partial q_e}{\partial y_j}\right) \cdot cov(y_i, y_j) \tag{2.8}$$

avec,

$var()$	la variance d'une variable
y_i, y_j	les variables indépendantes

Les variables expérimentales, masse de charbon actif, volume du réacteur, concentration à l'équilibre et concentration initiale ont été mesurées indépendamment, leur covariance est donc nulle. Par conséquent, l'équation (2.7) peut s'écrire sous la forme :

$$var(q_e) = \left(\frac{V}{m_s}\right)^2 \sigma^2_{C_i} + \left(\frac{-V}{m_s}\right)^2 \sigma^2_{C_e} + \left(\frac{C_i - C_e}{m_s}\right)^2 \sigma^2_V + \left(\frac{(C_i - C_e)\ V}{m_s^2}\right)^2 \sigma^2_{m_s} \tag{2.9}$$

Les valeurs de variances calculées seront prises en compte dans la modélisation des isothermes d'adsorption, afin de pondérer les procédures de régression non linéaire.

2.2.3 Protocole expérimental des cinétiques d'adsorption

Le dispositif expérimental présenté précédemment a également été utilisé pour la mesure des cinétiques d'adsorption. Les mesures ont été conduites à une température de 25 ± 0,2 °C à l'intérieur du réacteur, sous agitation constante, chaque COV étant étudié de manière individuelle dans sa matrice.

Afin de pouvoir comparer les cinétiques d'adsorption de chaque COV entre les différents matériaux en charbon actif étudiés, il a été décidé de travailler dans des conditions initiales identiques. Ces conditions sont présentées dans le tableau 2.4. En revanche, la disparité des capacités d'adsorption entre les COV n'a pas permis la mise en œuvre de conditions initiales communes à l'ensemble des COV pour tous les adsorbants.

COV	Concentration initiale ($mol.m^{-3}$)	Masse d'adsorbant (mg)
toluène	160	120
isopropanol	125	200
dichlorométhane	140	400
éthanethiol	180	100
THT	170	200

Table 2.4 – Conditions expérimentales initiales du suivi des cinétiques d'adsorption des COV.

Les prélèvements manuels dans le ciel gazeux ont été effectués à l'aide d'une seringue de 250 µL étanche au gaz et à intervalles de temps réguliers afin d'assurer un suivi adéquat des cinétiques d'adsorption. Le volume de gaz prélevé a été considéré comme négligeable en comparaison du volume total du réacteur de 2 L.

À noter que pour le siloxane D4, les mesures des cinétiques d'adsorption n'ont pas pu être réalisées. La volatilisation de ce COV étant lente en comparaison à celles des autres COV, estimées dans nos

conditions inférieures à 5 min, *cf.* figure 2.29. Il apparaît clairement sur les figures 2.30 et 2.31 que la totalité de la quantité du siloxane n'a pas été volatilisée après 1 h dans le réacteur. Les expériences de cinétiques d'adsorption dans ces conditions auraient été biaisées.

2.2.4 Méthodes analytiques

Les besoins analytiques pour l'étude des COV en phase gaz ont été les suivants :

- une méthode *versatile*, permettant d'analyser l'ensemble des COV étudiés sans recourir à une modification du matériel ou un changement drastique des conditions opératoires ;
- une méthode ne nécessitant pas un échantillonnage volumineux, ceci afin de limiter le volume des réacteurs utilisés ainsi que l'influence de la prise d'échantillon répétée sur un même réacteur ;
- une méthode *sensible* et *quantitative* à partir de l'ordre de grandeur du milligramme par mètre cube, compte tenu des valeurs mesurées de COV dans les biogaz ;
- une méthode *rapide*, pouvant être facilement mise en œuvre avec les cinétiques d'adsorption et pouvant par ailleurs compenser une quantification imprécise, par répétition d'analyse et moyenne de la valeur vraie ;
- une méthode *séparative* et robuste aux effets de matrice, la présence de CH_4 et de CO_2 en grandes quantités, *i.e.* 99% en volume au total, ne doit pas interférer avec la quantification des COV.

Parmi les techniques d'analyses utilisables, les méthodes spectroscopiques ou photo-acoustiques ont montré des limites de sensibilité aux faibles concentrations pour certains COV, dont ceux étudiés, ainsi que des effets de matrice non négligeables entre le méthane et les COV les plus légers, *i.e.* le dichlorométhane et l'éthanethiol (Ricaurte Ortega, 2009).

La chromatographie en phase gaz permet de séparer des mélanges gazeux complexes par une suite continue d'équilibres entre une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire appropriée, cette technique est plus à même de répondre à l'ensemble des critères développés ci-dessus. Pour la détection et la quantification des composés, un grand nombre des études récentes ont utilisé la spectrométrie de masse. Cette méthode est une des plus performantes pour l'identification de composés dans les matrices complexes. Toutefois, cette dernière s'avère fastidieuse pour la quantification routinière d'un grand nombre d'échantillons (Farmer et al., 1994; Hagmann et al., 2002; Narros et al., 2009).

Pour les COV du groupe « biogaz », la détection et quantification par ionisation de flamme–FID a été retenue, en couplage avec une chromatographie en phase gaz. Une attention particulière a été portée à l'analyse des siloxanes. En effet, ces derniers ont fait l'objet de recherches métrologiques en raison de leurs propriétés spécifiques d'adsorption sur différentes surfaces. Parmi les différentes techniques de quantification — photo-acoustique, catharomètrie, spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier, *etc.* — qui ont été étudiées, la séparation et la pérennité des échantillons furent les notions critiques ciblées dans ces études et non la détection ou la quantification (Farmer et al., 1994; Huppmann et al., 1996; Schweigkofler and Niessner, 1999; Finocchio et al., 2009; Ricaurte Ortega, 2009; Matsui and Imamura, 2010). L'utilisation du FID précédé d'une séparation par chromatographie a donc également été choisie pour la quantification des siloxanes.

L'appareillage suivant a été utilisé pour l'ensemble des composés de ce groupe.

- chromatographie en phase gaz couplée à un détecteur FID FOCUS (Thermo Scientific®) ;
- colonne Rtx-1 15 m×0,32 mm×3,0 µm (Restek Corporation®) ;
- gaz vecteur N_2 à un débit de 2 mL.min^{-1}, soit 42 cm.s^{-1} ;
- ratio de split de 3 par rapport au débit dans la colonne ;
- compensation de 15 mL.min^{-1} en N_2 en sortie, débit de colonne inclus ;
- volume injecté de 250 µL par seringue étanche au gaz.

Les méthodes chromatographiques mises en œuvre ont été définies de façon à avoir un temps d'analyse inférieur à 3 min, quel que soit le COV. La température du four a été utilisée comme variable d'ajustement. Toutes les méthodes sont isothermiques et présentées dans le tableau 2.5.

COV	Temp. détecteur (°C)	Temp. injecteur (°C)	Temp. four (°C)	Temps de rétention (min)
toluène			100	1,30
isopropanol			30	1,33
dichlorométhane	250	150	35	2,43
siloxane D4			145	1,99
éthanethiol			45	1,55

Table 2.5 – Méthodes chromatographiques utilisées pour la quantification des COV dans l'étude statique.

À noter que l'effet mémoire sur le matériel analytique a été testé, en particulier pour l'analyse des siloxanes. Le rinçage à l'air de la seringue entre deux injections a été suffisant pour diminuer cet effet mémoire en dessous de la limite de quantification de l'appareil. Le relargage des siloxanes par la colonne chromatographique a également fait l'objet d'une série d'expériences, les quantités relarguées ont été inférieures à un facteur 100 par rapport aux concentrations les plus basses mises en œuvre.

Pour les études conduites avec le THT, la faible réponse de ce composé avec le détecteur FID nous a conduit à utiliser un détecteur à photométrie de flamme–FPD à réponse quadratique, plus sensible et spécifique aux composés soufrés.

L'appareillage et les conditions chromatographiques suivants ont été utilisés pour les analyses du THT.

- chromatographie en phase gaz couplée à un détecteur FPD 6890N (Agilent®) ;
- colonne GS Gaspro 30 m×0,32 mm (J&W Scientific®) ;
- gaz vecteur H_2 à un débit de 4,5 mL.min^{-1}, soit 95 cm.s^{-1} ;
- ratio de split de 0,5 par rapport au débit de colonne ;
- compensation de 15 mL.min^{-1} en H_2 en sortie, débit de colonne inclus ;
- volume injecté 250 µL par seringue étanche au gaz (SGE) ;
- températures des détecteur, injecteur et four : 250, 150 et 225 °C respectivement ;

- temps de rétention : 2,3 min.

Pour chaque COV, l'étalonnage externe a été réalisé soit dans des poches de 10 L en Tedlar® soit dans des ballons en verre d'un volume précisément connu, proche de 2 L, en fonction de la gamme de concentration de travail. Pour chaque COV, deux gammes d'étalonnage ont été utilisées, une pour les concentrations inférieures à 5 mmol.m^{-3}, la seconde pour les concentrations allant jusqu'à 100 mmol.m^{-3}. Sur une campagne de mesure, l'étalonnage en cours d'utilisation était vérifié hebdomadairement sur 3 standards de mesure. Si les valeurs obtenues n'étant pas en accord avec la calibration — écart supérieure à 10% sur deux injections consécutives— un nouvel étalonnage était effectué. La dérive du signal d'un détecteur pouvant être due à divers paramètres, tels que le changement d'une bouteille d'un gaz d'alimentation ou l'encrassement du détecteur. À noter que ce comportement a été singulièrement observé avec le FPD.

Chaque mesure de concentration en phase gaz a été obtenue en moyennant les résultats sur cinq injections, à l'exception de l'étude des cinétiques d'adsorption. L'écart-type de chaque mesure a été évalué à partir de la variance expérimentale corrigée, selon la relation :

$$\sigma_{C_e} = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(C_{e_i} - \bar{C}_e\right)^2} \tag{2.10}$$

avec,

σ_{C_e}	l'écart-type de la concentration en phase gaz (-)
n	le nombre de répétition de la mesure (-)
$\bar{C}_e$	la valeur moyenne de la concentration en phase gaz à l'équilibre (mol.m^{-3})

En fonction des COV et de la concentration mesurée, cette incertitude a été comprise entre 5% et 10%.

2.3 Procédures d'étude en dynamique

Les études en dynamique ont été menées de façon à appréhender les propriétés d'écoulement ainsi que l'adsorption en dynamique des COV dans leur matrice respective. En raison de la sélection d'un adsorbant de type textile de carbone activé à partir des résultats issus de l'étude en statique, cette étude ne regroupe des séries d'expériences conduites qu'avec des textiles de carbone activé.

2.3.1 Unité pilote de mesure des pertes de charge

Une unité pilote spécifique a été conçue pour les mesures de perte de charge dans les textiles. Un schéma de l'unité pilote est présenté dans le figure 2.32

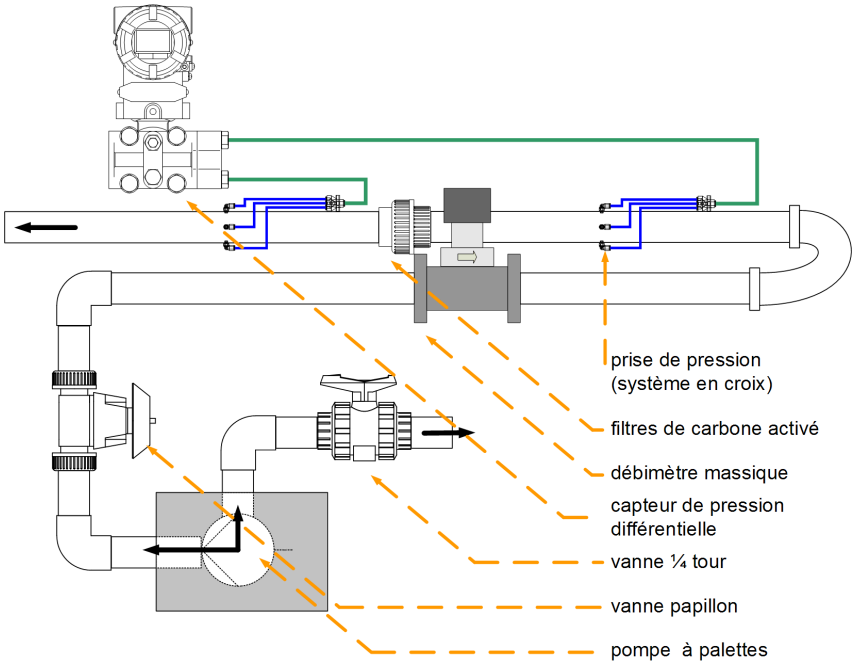


FIGURE 2.32 – Schéma du dispositif expérimental pour la mesure des pertes de charge.

Les pertes de charge mesurées ont été celles produites par un filtre plan de textile de carbone activé placé perpendiculairement à l'écoulement d'air traversant. Les textiles étudiés sont ceux listés dans le tableau 2.1. Le support a été construit de façon à permettre l'utilisation de filtres formés de 1 à 10 couches superposées de textile.

Les études précédentes traitant de l'aéraulique dans les textiles ont démontré la possible déformation élastique des couches lorsque celles-ci étaient soumises au passage d'un fluide (Brasquet and Le Cloirec, 2000; Tokarska, 2004). Cette déformation prépondérante avec l'eau, mais cependant observable avec l'air est source de *biais expérimentaux*. Une solution proposée par Brasquet and Le Cloirec (2000) a été l'utilisation d'une grille de maintien.

À noter que la disposition d'une grille induit obligatoirement une *perte de charge additionnelle*, si faible soit elle. Les études antérieures avaient considéré cette perte de charge comme négligeable sur la mesure, dans notre étude, celle-ci a été *quantifiée individuellement* et *modélisée*, afin de pouvoir en tenir compte lors de l'analyse des résultats de perte de charge dues aux couches de textile de carbone activé. Le support en lui-même a été assemblé à partir d'une union pour tubes PVC, de la grille métallique

et d'un joint d'étanchéité. La section passante aéraulique a été équivalente à un disque de 44 mm soit, $1{,}52.10^{-3}$ m^2. Un schéma du support est présenté sur la figure 2.33.

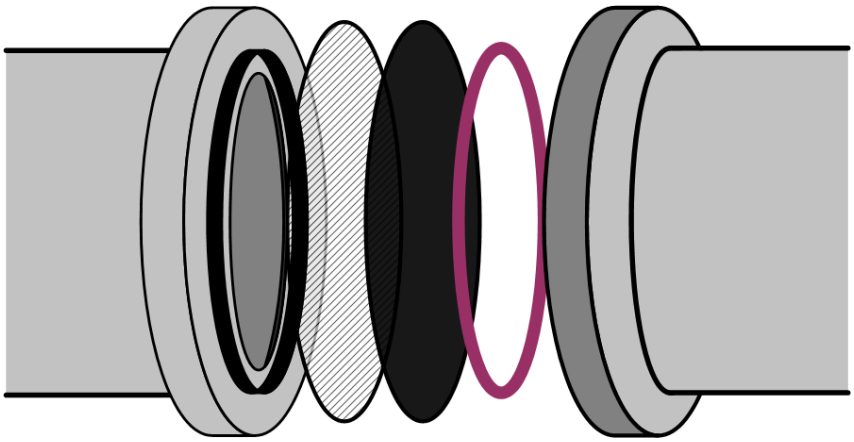


FIGURE 2.33 – Support de filtre de l'unité pilote de mesures de perte de charge. Sur le schéma, une seule couche de textile est représentée, le joint assurant l'étanchéité du module est représenté en bordeaux.

L'unité a été conçue avec des conduites en PVC de 50 mm, de diamètre interne égale à 44 mm, le ratio du diamètre de la conduite sur l'épaisseur du filtre a été calculé afin de pouvoir *négliger les effets de bords*. Le support de filtre a été placé à une distance de 600 mm de tout accident aéraulique.

Une pompe à palettes d'un débit maximum de 15 $Nm^3.h^{-1}$ a été utilisée pour alimenter l'unité. Un système de vannes entre la dérive et la sortie principale de la pompe a été mis en œuvre afin d'assurer un débit constant. Le jeu de vannes inclus une vanne 1/4 de tour pour le flux de dérive, assurant un réglage grossier du débit et une vanne papillon placée sur la sortie principale, pour le réglage fin. Les vitesses superficielles de travail u ont été comprises en 0,1 et 3 $m.s^{-1}$. Le débit d'air a été mesuré avec un débitmètre massique InFlow (Bronkhorst®) calibré en normaux mètre cube par heure sur la gamme 0–20 Nm^3h^{-1}. La température de l'air — mesuré à 0,1 °C près — en sortie de pilote a été relevée pour chaque point expérimental. Conjointement à la *normalisation* du débit d'air, les valeurs de viscosité et de densité du fluide ont été *corrigées* en fonction de la température.

Les pertes de charge ont été mesurées à l'aide d'un capteur de pression différentielle EJA 110 A (YOKOGAWA®) entre la pression en aval et en amont du filtre, chacune évaluée à partir de la moyenne de 4 points disposés à 0 °, 90 °, 180 °et 270 °selon un plan perpendiculaire au sens d'écoulement. La précision de ce capteur est de 0,1% de sa pleine échelle de calibration, celle-ci a été effectuée sur la gamme 1–100 mbar. Des photos de l'installation sont présentées en annexe.

2.3.2 Unité pilote d'adsorption en dynamique

La mise en œuvre de cette unité a été conceptualisée et réalisée en deux étapes.

La première a été le choix technologique et la réalisation du système pouvant générer un effluent gazeux à partir des éléments constitutifs unitaires de ce dernier. Pour la thématique « biogaz », il a fallu être en mesure de générer un gaz contenant du CH_4 et du CO_2 dans un ratio volumique de 55:45, dans lequel des COV étaient présents à des concentrations de l'ordre de la centaine de milligrammes par mètre cube. Pour la thématique « gaz de ville », le système devait pouvoir réguler le débit du réseau de gaz naturel aux conditions opérationnelles désirées.

La seconde étape a été la réalisation d'un module permettant à la fois de conduire des expériences d'adsorption en dynamique, mais également d'assurer une régénération électrothermique par effet Joule *in situ* d'un filtre multi-couche de textile de carbone activé.

Le matériel analytique a également été amélioré afin de suivre au cours du temps les variations de concentration dans la phase gaz.

2.3.2.1 Système de gestion et de production de l'effluent gazeux

Deux modes opératoires ont principalement été rapportés dans la littérature pour générer un air vicié, chargé en COV. Il est possible de dériver un flux de gaz pour effectuer un bullage dans un COV pur sous forme liquide à une température contrôlée, la loi de Wagner permettant de calculer une pression de vapeur du COV en phase gaz à une température donnée (Lide, 2004). Toutefois, cette méthode applicable dans les études avec un seul composé devient beaucoup plus lourde si le gaz doit contenir différents COV. Les COV n'ayant pas tous les mêmes pressions de vapeur saturante à une température donnée, il faudrait utiliser autant de bains thermostatés qu'il y a de COV. L'autre possibilité suggère l'utilisation d'un système seringue–pousse-seringue (Sullivan et al., 2004b; Biard, 2009). Cette dernière nécessite l'utilisation d'un système chauffant pour assurer la volatilisation des COV, lorsque ces derniers présentent des pressions de vapeur saturante basses. De plus, l'obtention de *concentrations faibles* en COV est tributaire du débit de gaz diluant utilisé, les limites matérielles d'injection d'un système seringue–pousse-seringue étant conditionnées par le *volume de la seringue* et le *débit minimal* du pousse-seringue (Emamipour et al., 2007; Biard, 2009).

À tire d'essai, la mise en œuvre d'un système seringue–pousse-seringue a été utilisée au départ de notre étude. Une seringue étanche au gaz (SGE®) de 1 mL a été utilisée avec un pousse-seringue calibré pour délivrer un flux massique de 0,09 $mL.h^{-1}$ de toluène dans un flux d'air sec de 0,351 $m^3.h^{-1}$. Le flux d'air était contrôlé par un régulateur massique EL-FLOW (Bronkhorst®) dont l'incertitude de mesure était inférieure à 0,1% pour ce débit. La zone d'injection dans la conduite était chauffée au moyen d'une bande chauffante à une température de 40 °C pour s'assurer de la volatilisation complète du toluène. Les prélèvements manuels de la phase gaz ont été réalisés 20 cm en aval de la zone d'injection, au moyen d'une seringue étanche au gaz (SGE®) de 250 µL. Les valeurs mesurées sur une durée d'environ 1 h sont présentées sur la figure 2.34.

Le désaccord entre la concentration cible de toluène et la concentration moyenne mesurée pendant une heure est visible, cette dernière est supérieure de 8% à la première. Ce décalage peut-être incriminé au calibrage approximatif d'un appareil et pourrait aisément être compensé. En revanche, la *variation de concentration* entre deux points de mesure met en avant l'instabilité d'un tel système de production d'effluent pour des débits faibles de gaz.

Pour mieux répondre aux contraintes soulevées par l'étude d'effluents faiblement chargés en COV à l'échelle du laboratoire, un régulateur massique d'évaporation–CEM a été développé en partenariat avec Bronkhorst®. Le cœur de ce système repose sur une chambre de mélange/évaporation d'un flux *liquide* dans un flux de *gaz vecteur*, chacun étant contrôlé au moyen d'un régulateur massique, µ-FLOW et EL-FLOW respectivement. Afin de couvrir une large gamme d'injection liquide, deux régulateurs massiques en série ont été placés en amont du CEM et *régulés* par ce dernier.

Le CO_2 a été utilisé comme gaz vecteur. Un système additionnel de régulateurs massiques gaz EL-

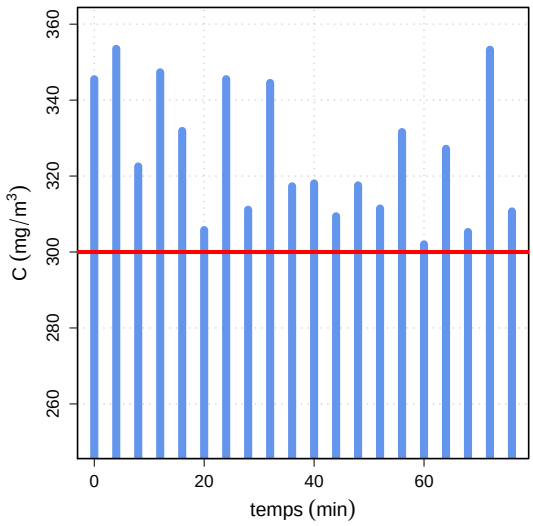


FIGURE 2.34 – Variation de concentration suivie d'un effluent généré par un système seringue–pousse-seringue. La droite rouge correspond à la *valeur cible* de 297 mg.m^3.

FLOW a été adjoint au CEM, afin de répondre à la nécessité technique de produire un effluent gazeux complexe. L'ensemble a été connecté à un coffret de lecture et de contrôle commandes fonctionnant en MODBUS et *piloté* par un logiciel fourni par Bronkhorst®. Un schéma complet du système est présenté sur la figure 2.35.

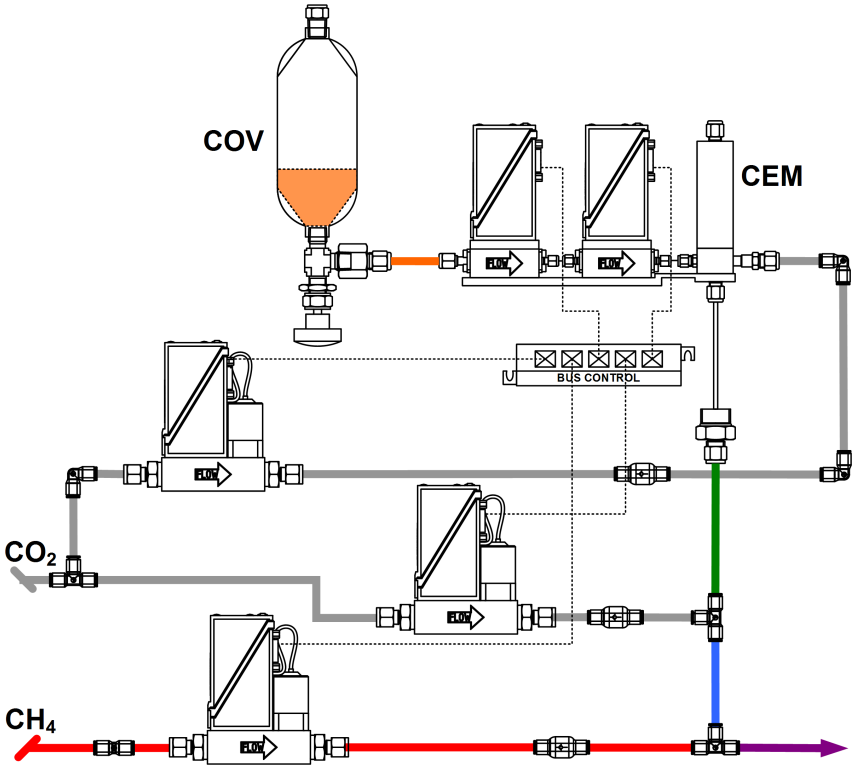


FIGURE 2.35 – Unité pilote de génération de biogaz, couplé au pilote d'adsorption en dynamique.

La réserve de COV liquide — sous 2 bars de pression — alimentant les deux régulateurs massiques liquides en série situés en amont du CEM est représentée dans le coin supérieur du schéma 2.35. La contenant de la réserve a été un cylindre d'échantillonnage Swagelok® en acier inox 316 d'un volume de 250 mL, le volume de COV liquide est représenté en *orange*. Le CEM a été alimenté en CO_2 par un régulateur massique gaz, raccordé à une bouteille AirLiquide® de CO_2 à une pression de 5 bars. La sortie

du CEM — représentée en *vert* sur le schéma — correspond à un flux contenant le(s) COV volatilisé(s) dans le gaz vecteur.

Une seconde veine de CO_2 a été utilisée pour alimenter un second régulateur massique, permettant de diluer le flux représenté en vert et obtenir le flux représenté en *bleu*. A ce stade, l'effluent n'était constitué que de CO_2 et du mélange de COV volatilisés. Un troisième régulateur massique raccordé à une bouteille de CH_4 AirLiquide® a été additionné afin de pouvoir générer un mélange, représenté en *violet*, contenant un mélange CO_2–CH_4 ainsi que le(s) COV aux concentrations désirées. Le nombre de COV dans le mélange est limité par leur miscibilité. La gamme de concentration réalisable débute au milligramme par mètre cube pour des débits de gaz élevés, à la dizaine de gramme par mètre de cube.

Des *clapets anti-retours* Legris® ont été placés en amont de chaque raccord de veine secondaire sur la veine principale, afin de protéger le matériel en amont en cas de défaillance technique. Le matériau sélectionné pour les tubes 4–6mm utilisés dans cette unité a été du *Teflon*®, en raison de l'inertie chimique de ce matériau. Tous les raccords utilisés ont été des raccords rapides Legris®.

Les premiers tests de reproductibilité conduits avec l'unité pilote n'ont pas été satisfaisants et ont conclu sur la nécessité d'isoler *thermiquement* le bloc CEM et les régulateurs massiques situés en amont. La masse volumique d'un liquide étant fonction de la température, la variation de cette dernière perturbait la régulation. Suite à cette constatation un test similaire à celui effectué avec le système seringue–pousse-seringue présenté sur la figure 2.34 a été conduit. La concentration cible a été la même, un débit d'air a été fixé à 330 $NL.h^{-1}$ pour un débit massique de toluène de 10 $mg.h^{-1}$. Les résultats sont présentés sur la figure 2.36. L'échelle de l'axe des ordonnées a été conservé identique à celui de la figure 2.34 afin de faciliter la comparaison.

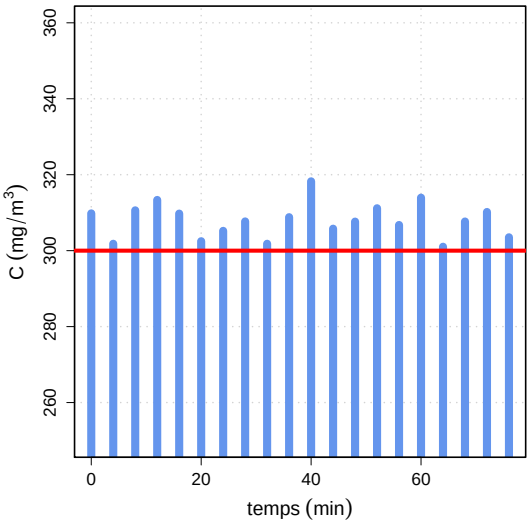


FIGURE 2.36 – Variation de concentration suivie d'un effluent généré par le système CEM. La droite rouge correspond à la *valeur cible* de 300 $mg.m^3$.

Bien que les analyses aient été réalisées par prélèvements manuels, la figure 2.36 rend compte de la stabilisation apportée par ce système dans la génération d'un effluent gazeux complexe. Les conditions limites d'exploitation du système de volatilisation sont résumées dans le tableau 2.6

Paramètre		Valeur min.	Valeur max.	Précision
débit liquide 1	(mg.h^{-1} toluène)	10	250	± 0,25
débit liquide 2		100	2000	± 2,00
gaz vecteur CEM		10	240	± 0,01
gaz dilution CO_2	(NL.h^{-1})	15	435	± 0,01
gaz dilution CH_4		20	825	± 0,02

TABLE 2.6 – Conditions limites de débits d'utilisation sur l'unité pilote de volatilisation.

2.3.2.2 Module d'adsorption–désorption en dynamique

Suite aux résultats obtenus dans la section 2.2.2, il a été décidé de ne conduire les expériences d'adsorption en dynamique qu'avec les *textiles de carbone activé*. La matériau `FM30K` a été utilisé dans les expériences d'adsorption en dynamique liées au contexte « gaz de ville » et le `THC515` a été retenu pour celles en relation avec la thématique « biogaz ».

Les expériences ont été conduites sur deux modules d'adsorption différents. Le premier système, a consisté en un support plan pouvant accueillir un filtre multi-couche de textile de carbone activé d'un diamètre de 45 mm, dont la section de passage fluide de 9,62.10^{-4} m^2 correspond à un disque d'un diamètre de 35 mm. Ce module d'adsorption est présenté sur la figure 2.37.

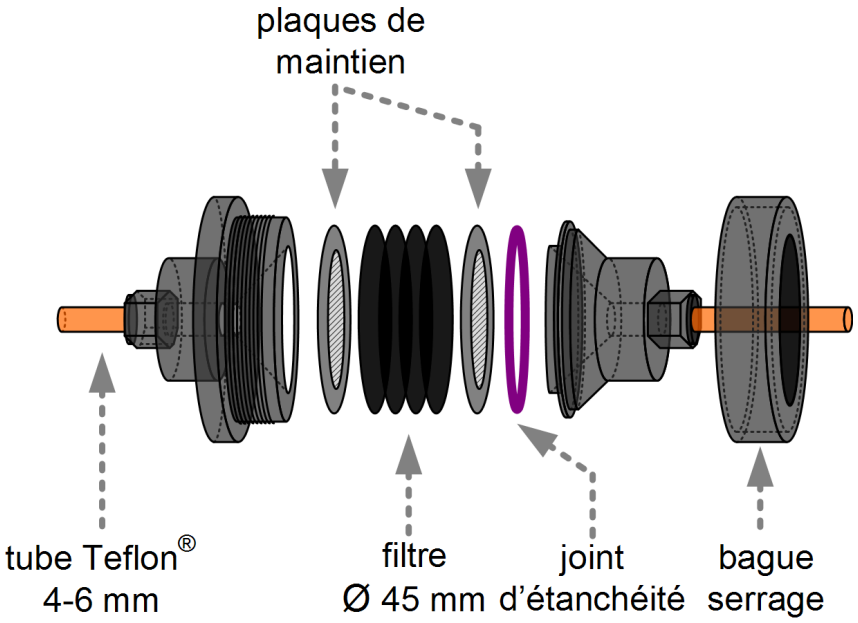


FIGURE 2.37 – Premier système employé pour la conduite des expériences d'adsorption en dynamique.

Les mesures de courbes de percée ont été mises en œuvre de la façon suivante. Le module d'adsorption a été alimenté par la sortie du système de génération d'effluent. Les expériences ont été conduites à vitesses superficielles et à concentrations de COV constantes. La concentration en COV en sortie du module d'adsorption a été mesurée par chromatographie en phase gaz équipée d'un système de prélèvements automatique, présentée dans le section 2.3.2.3. La concentration en sortie a été suivie jusqu'à ce que celle-ci égale la concentration en entrée. Les expériences réalisées avec cette équipement sont résumées dans le tableau 2.7.

Un second module d'adsorption a été conçu et employé à la fin de cette étude, afin de permettre une régénération *électrothermique* du filtre *in situ*. En conséquence, la géométrie des filtres a été modifiée,

COV	Matrice gaz	Textile	u (m.h^{-1})	Nombre de couche	Concentration (mg.m^{-3})
THT	gaz de ville	FM30K	110	2	50
			196		
			286		
			286	4	50
toluène	biogaz	THC515	100	3	240
			300		
			500		
			100	5	235
			300		
			500		
isopropanol	biogaz	THC515	100	3	63
			300		86
			500		75
			100	5	71
			300		82
			500		77
dichlorométhane	biogaz	THC515	100	3	121
			300		138
			500		142
			100	5	151
			300		140
			500		134
siloxane D4	biogaz	THC515	300	3	66
			500		64
			300	5	50
			500		66
éthanethiol	biogaz	THC515	100	3	66
			300		74
			500		72
			100	5	58
			300		71
			500		65

Table 2.7 – Conditions opératoires des mesures de courbes de percée. Le gaz de ville contient 95 ± 2% de CH_4. Le biogaz est un mélange CH_4–CO_2 d'un ratio volumique 55:45.

une géométrie plane rectangulaire a été choisie de manière à pouvoir placer les deux *bandes de cuivres* conductrices, aux extrémités de chaque couche de textile et sur chaque face. Au niveau de l'embase réservée pour accueillir les couches de textiles, deux bandes de cuivres *raccordées au générateur* électrique ont été apposées pour assurer le passage du courant dans le filtre de textile de carbone activé.

La section de passage du fluide a en revanche été conservée circulaire et d'une surface de $9{,}62.10^{-4}$ m^2. Un thermocouple K a été placé entre deux couches de textile, la température a été enregistrée au moyen d'un enregistreur analogique Logoscreen 500 (JUMO®), avec un intervalle de mesure de 1 s. Les blocs constituant le module d'adsorption ont été réalisés en Teflon® en raison de la tenue chimique de ce matériau vis-à-vis des COV et de ses caractéristiques isolantes électriques.

Les figures 2.38 et 2.39 représentent respectivement une vue en coupe horizontale et une vue globale de ce second module d'adsorption.

Une première série d'expériences d'adsorption–désorption a été conduite avec le textile THC515 et le toluène dans la matrice biogaz, afin de confirmer les résultats d'adsorption en dynamique obtenus avec

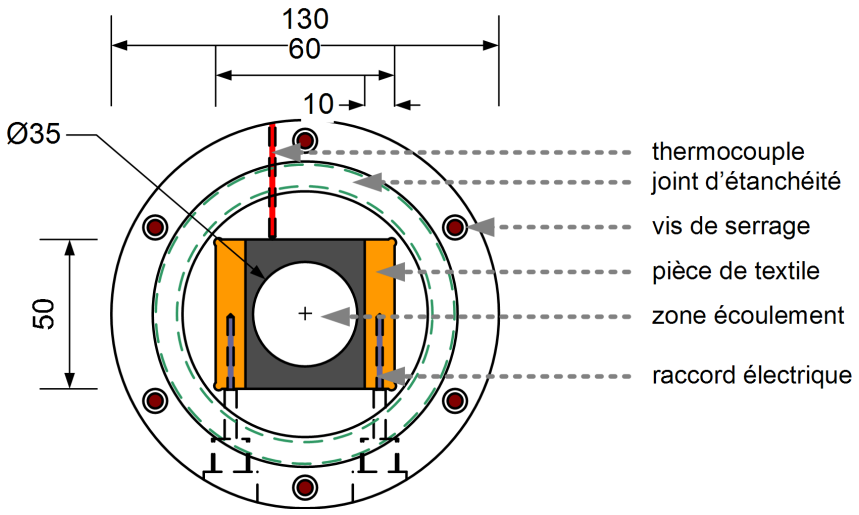


FIGURE 2.38 – Vue en coupe du module d'adsorption–désorption en dynamique. Les cotes indiquées sont en millimètre.

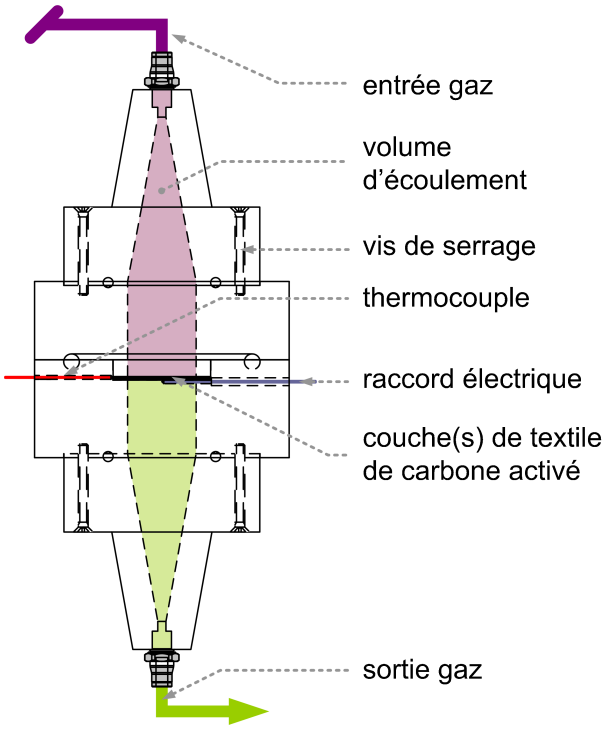


FIGURE 2.39 – Module d'adsorption–désorption en dynamique dans sa totalité.

le premier module. Cette série d'expériences d'adsorption–désorption multi-cyclique a conduit à l'optimisation d'un procédé d'adsorption–désorption pour un composé seul dans la matrice biogaz. Différents asservissements de la phase de régénération ont été étudiés au cours de ces expériences. La concentration en sortie du module a été suivie par chromatographie en phase gaz couplée à un détecteur FID selon le protocole présenté dans la section 2.3.2.3.

Le cas des mélanges de COV a été étudié dans la dernière série d'expériences de quatre cycles avec le THC515, pour les COV étudiés préalablement dans la thématique « biogaz ». L'adsorption de ces composés a été suivie jusqu'au dernier temps de percée mesuré selon le protocole analytique présenté dans la section 2.3.2.3. La régénération a été réalisée sous *asservissement de la température*, mesurée au cœur du filtre au moyen du thermocouple.

À noter que les phases de régénération ont toutes été conduites sous un flux de CO_2 de 20 mL.min^{-1} — équivalent à une vitesse superficielle inférieure à 20 m.h^{-1} — vierge de tout comburant. Une *purge* au CO_2 du volume du réacteur a été effectuée à la fin de chaque cycle d'adsorption, durant 3 min avant l'alimentation en courant du module, ceci afin de rincer le module et les lignes de transferts du biogaz.

COV	Matrice	u (m.h^{-1})	Couche	Concentration (mg.m^{-3})	Régénération
toluène	biogaz	300	1	250	complète
toluène	biogaz	300	3	250	complète sur deux cycles, intensité constante
toluène	biogaz	300	3	250	complète sur cinq cycles, asservie par la température
toluène	biogaz	300	3	250	adsorption jusqu'au point de percée et régénération asservie par la température sur quatre cycles
mélange	biogaz	100	5	-	adsorption jusqu'au dernier point de percée et régénération asservie par la température sur quatre cycles
toluène				360	
isopropanol				95	
dichlorométhane				180	
siloxane D4				70	
éthanethiol				90	

Table 2.8 – Conditions opératoires des mesures d'adsorption en dynamique réalisées avec le module d'adsorption–désorption.

La figure 2.40 présente l'unité pilote dans sa totalité, comprenant le système de génération d'effluent et le module d'adsorption–désorption.

Figure 2.40 – Montage final de l'unité pilote d'adsorption–désorption en dynamique.

2.3.2.3 Méthodes analytiques pour les procédés dynamiques

Les mesures en continu pour les expériences d'adsorption en dynamique ont nécessité la mise en place d'un protocole analytique spécifique, basé sur l'appareil de chromatographie en phase gaz Agilent® 6890N déjà présenté dans la section 2.2.4.

Une pompe de prélèvement *automatisée* et *contrôlée* par le logiciel de gestion de la méthode chromatographique a été installée, ainsi qu'une vanne six voies sur laquelle a été montée une boucle d'échantillonnage de 500 µL. La prise d'échantillon de la pompe par dépression de 50 mbar a été raccordée à la sortie du module d'adsorption, au niveau d'un compartiment analytique d'un volume tampon de 500 mL. La boucle d'injection a été configurée de façon à pouvoir être soit balayée par l'échantillon — sans passer par l'injecteur de la chromatographie — mode *ouvert*, soit en ligne avec le gaz vecteur et l'injecteur, en mode *fermé*. La vanne 6 voies a été installée dans une *chambre de chauffage* et maintenue à 150 °C afin de prévenir la condensation de l'échantillon en amont de l'injecteur.

La procédure d'échantillonnage a été la suivante, quelle que soit la méthode chromatographique mise en œuvre :

1. t = 0 s : activation de la pompe et balayage de la boucle en position ouverte pendant 30 sec ;
2. t = 30 s : arrêt de la pompe et stabilisation aéraulique dans la boucle ;
3. t = 35 s : basculement de la boucle en position fermée ;
4. t = 50 s : basculement de la boucle en position ouverte, retour en position d'attente.

Pour les analyses d'un COV seul dans sa matrice, les méthodes chromatographiques ont été configurées de façon à avoir un temps d'analyse inférieur à 3 min, quel que soit le COV. La température du four et la pression du gaz vecteur ont été utilisées comme variables d'ajustement.

Ces méthodes isothermiques sont résumées dans le tableau 2.7. À noter que pour le THT, la colonne capillaire GS Gaspro 30 m×0,32 mm (J&W Scientific®) a été employée. Pour toutes les autres analyses, la colonne capillaire DB624 30 m×0,25 mm×1,40 µm (Agilent®) a été préférée. Au niveau de l'injecteur, un split d'un ratio de 5 incluant le débit dans le colonne et une température de 150 °C ont été mis en œuvre.

Pour l'analyse d'un mélange de COV dans le cadre de la thématique « biogaz », une méthode chromatographique à température et pression variables a été réalisée afin de disposer d'une méthode *séparative* et *quantitative*, capable de réaliser un point de mesure en *moins* de 10 min — temps de retour aux conditions initiales compris. Un chromatogramme obtenu avec cette méthode pour le mélange de COV mentionné dans le tableau 2.8 est présenté sur la figure 2.41.

Les pics de chaque COV sont suffisamment séparés pour pouvoir employer cette méthode dans nos expériences. Les différentes méthodes chromatographiques définies pour le suivi en continu de l'adsorption sont listées dans le tableau 2.9.

L'ensemble de l'unité pilote a subi différents tests afin de s'assurer de la fiabilité du protocole et du comportement analytique dans nos conditions expérimentales. Deux de ces tests sont présentés sur les figures 2.42 et 2.43.

Le test représenté par la figure 2.42 correspond à la réponse de l'analyseur à une perturbation échelon. Cette mesure a été effectuée en démarrant l'analyse d'un effluent de *dichlorométhane* à 270 mg.m^{-3} dans une matrice biogaz. Le temps de réponse du système dans un intervalle de moins de 5% d'erreur a été inférieur à 3 min, soit plus faible que l'intervalle de temps entre deux points de mesure. Cette valeur a été jugée comme acceptable pour la conduite des expériences.

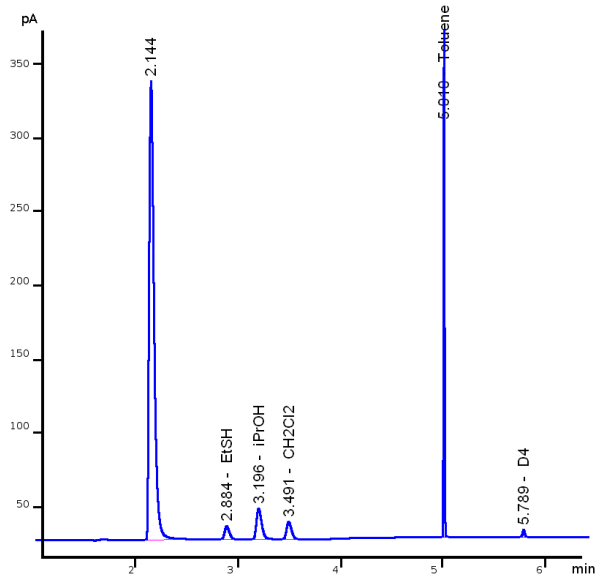


FIGURE 2.41 – Chromatogramme d'un échantillon de gaz contenant les 5 COV retenus pour la thématique « biogaz ». Le premier pic correspond au pic du solvant utilisé pour la préparation du mélange, méthanol.

COV	Détecteur	Temp. détecteur (°C)	Gaz vecteur (Psi)	Temp. four (°C)	Temps de rétention (min)
THT	FPD	250	H_2 45	225	2,80
toluène	FID	230	H_2 35	150	2,60
isopropanol			H_2 25	40	3,17
dichlorométhane			H_2 25	40	3,46
siloxane D4			H_2 35	170	2,89
éthanethiol			H_2 25	40	2,88
mix COV « biogaz »	FID	230	H_2 25 → 35	40 → 150	-
toluène					5,01
isopropanol					3,20
dichlorométhane					3,50
siloxane D4					5,79
éthanethiol					2,89

TABLE 2.9 – Méthodes chromatographiques utilisées pour la quantification des COV dans l'étude statique.

Le second test a été réalisé pour une concentration de *toluène* de 140 mg.m^{-3} dans la matrice biogaz. Il a montré la *stabilité* de la génération d'un effluent gaz par le CEM et la *précision* de la mesure de concentration par le protocole analytique. Néanmoins, il a été noté un écart entre la valeur de consigne et la valeur mesurée pour la concentration du COV. Cet écart a été la source des légères variations de concentration entre les expériences pour un même COV.

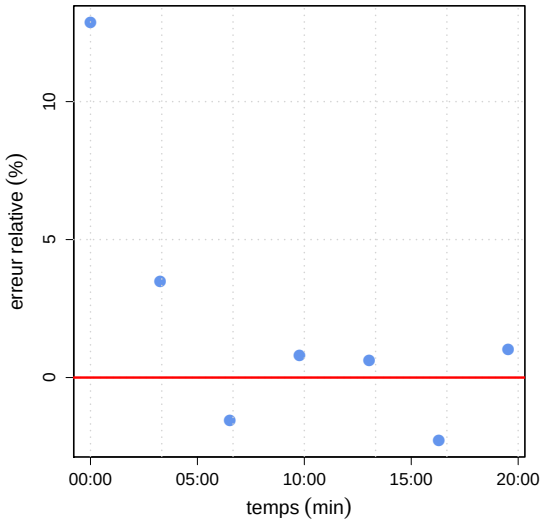


FIGURE 2.42 – Réponse du système analytique en continu à une variation du type échelon.

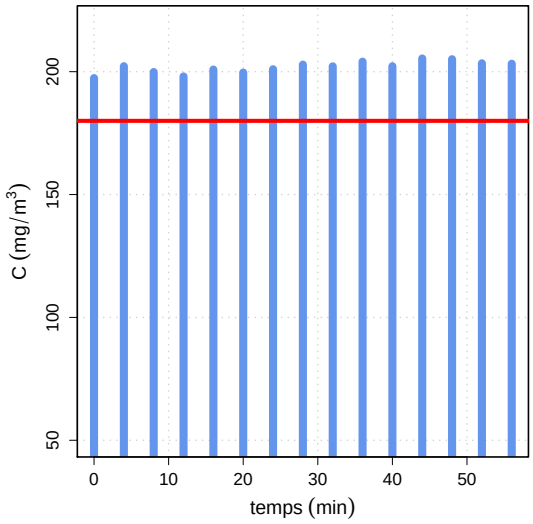


FIGURE 2.43 – Stabilité du système analytique en continu couplé au système de production d'effluent par le CEM.

2.4 Régénération thermique des matériaux et comportement électrothermique des textiles

L'intérêt majeur d'utiliser des textiles de carbone activé passe pour des procédés de traitements d'air réside dans le mode de régénération de ces derniers par *effet Joule* ou régénération « électrothermique ». Le couplage de la phase d'adsorption avec la phase de désorption par effet Joule constitue la base d'un procédé d'adsorption–électrodésorption-ESA, d'après l'anglais « *electrothermal swing adsorption* process ».

Cette partie de l'étude a eu pour but de répondre à un vaste champ d'interrogations sur la régénération des textiles de carbone activé chargés en COV, tels que les températures de désorption des composés en fonction du matériau adsorbant, le comportement des adsorbants vis-à-vis de cycles d'adsorption–désorption avec notamment l'évolution des capacités d'adsorption au cours des cycles pour les différents COV, la formation de sous-produits lors de la désorption avec le suivi de la phase gaz et de l'état de surface des adsorbants et enfin l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés électrothermiques de divers textiles de carbone activé.

2.4.1 Potentiel de régénérabilité des adsorbants

L'analyse thermogravimétrique-ATG d'adsorbants chargés en COV a été utilisée afin d'évaluer les températures de désorption respectives de chacun des COV, cette méthode a couramment été employée dans des études antérieures (Bashkova et al., 2002b; Moon and Shim, 2006). Les analyses ont été conduites avec un analyseur *thermogravimétrique* Shimatzu 50® sous un courant gazeux soit *d'azote*, soit *d'air reconstitué*, dans le but d'appréhender les effets de l'atmosphère gazeuse sur la régénération des adsorbants.

Les conditions analytiques ont été les suivantes :

- masse d'échantillon précisément connue ≈ 20 mg ;
- délai initial d'équilibre thermique 2 min ;
- gradient de température 5 °.min^{-1} ;
- température finale d'analyse 400 °C ;
- courant azote *ou* air reconstitué 80% N_2–20% O_2, débit de 50 mL.min^{-1}.

Les échantillons d'adsorbants avaient préalablement été chargés par un COV à 50% de leur capacité maximale d'adsorption, déterminée à partir des résultats d'adsorption en statique, selon le protocole décrit dans la section 2.2.2. Une analyse *référence* de chaque matériau vierge a également été effectuée. Les résultats seront discutés à partir des courbes représentant la dérivée de masse par rapport à la température des données thermogravimétriques.

2.4.2 Suivi de la composition de la phase gaz et de l'état de surface des matériaux carbonés poreux

Des observations *atypiques* et discordantes entre les COV lors des phases d'étude de régénération ont amené à envisager des réactions de formation de *sous-produits* pour certains COV lors de la phase de régénération des adsorbants. Le suivi de la composition de la phase gaz et de l'état de surface de l'adsorbant a été effectué pour différentes conditions de régénération.

2.4.2.1 Suivi de la phase gaz

Deux protocoles expérimentaux ont été mis en œuvre afin de suivre l'évolution de la phase gaz lors de la régénération des adsorbants par désorption des COV.

Selon le premier mode opératoire, des échantillons d'adsorbants d'une masse proche de 50 mg et chargés à 50% en COV de leur capacité maximale d'adsorption selon le protocole décrit dans la section 2.2.2 ont été placés dans des vials de 25 mL, sertis et hermétiquement clos. Ces vials ont ensuite été disposés dans un désorbeur thermique TurboMatrix 40 Trap (PerkinElmer®) équipé d'un système de prélèvement par espace de tête, directement couplé à une chromatographie en phase gaz équipée d'un spectromètre de masse quadripolaire-GC/MS Clarus 500 (PerkinElmer®) permettant l'identification des composés prélevés dans l'espace de tête.

L'analyse des résultats de spectrométrie de masse a été faite par recoupement avec les spectres standards de la librairie du « National Institute of Standards and Technology », uniquement pour des facteurs de correspondance supérieurs à 80%.

L'appareillage GC/MS a été utilisé avec les paramètres suivants :

- gamme de température de désorption étudiée, 60–210 °C ;
- colonne chromatographique CP-FFAP CB 25 m×0,25 mm×0,25 µm (Varian®) ;
- gaz vecteur He à pression constante 3,1 bars ;
- rampe de température de 10 °.min^{-1} de 40 à 200 °C après 5 min de temps d'équilibre initial ;
- ionisation par impact électronique ;
- détection en champ large sur la gamme m/z 30-600 amu.

L'atmosphère gazeuse dans les vials a été contrôlée par un balayage du volume du vial, préalablement à l'introduction de l'échantillon d'adsorbant. Deux environnements gazeux ont été testés, sous *azote* et sous *air reconstitué* 80% N_2–20% O_2.

Des *blancs analytiques* ont été réalisés pour chaque COV afin de s'assurer de l'indépendance des observations avec le protocole expérimental ou le matériel utilisé, en particulier pour le relarguage des siloxanes de la colonne.

Le second protocole opératoire a été basé sur un dispositif expérimental couplant un analyseur thermogravimétrique Labsys 1600 (Setaram®) à un spectromètre de masse quadripolaire en ligne OmnistarTM (Pfeiffer Vaccum®).

De manière similaire aux analyses décrites dans la section 2.4.1, des échantillons d'adsorbant chargés en COV ont été désorbés et suivis par thermogravimétrique. Les deux atmosphères déjà mentionnées, *azote* et *air reconstitué* ont également été étudiées, cette fois sous un débit de 100 mL.min^{-1} en raison du volume plus grand de la cellule d'analyse. Le couplage en ligne de l'évent de l'analyseur thermique avec le spectromètre de masse a rendu possible le recoupement des analyses par identification sur la gamme 0–200 amu avec les courbes thermogravimétriques.

À noter que l'étude sur le suivi de la phase gaz lors de la régénération des adsorbants nous a amené à inclure un septième COV parmi ceux étudiés, *l'isopropanethiol*, afin d'élargir le groupe des mercaptans à un composé ramifié ; critère profitable à la discussion des voies réactionnelles présentées dans le chapitre suivant.

2.4.2.2 Suivi de l'état de surface des matériaux carbonés poreux

Des analyses *élémentaires de surface* ont été réalisées à l'aide du système de MEB couplé au spectromètre de dispersion d'énergie — présenté dans la section 2.1.2 — sur un échantillon de textile de carbone activé ayant subi une série de 10 cycles d'adsorption–désorption d'un composé soufré, le THT.La quantité de carbone par rapport au reste des éléments mesurés étant en large excès, les analyses ont été répétées sur *trois zones distinctes* afin de compenser les conditions de mesure proches de la limite basse de quantification pour les éléments minoritaires et circonscrire un biais lié à la modification *locale* de la surface de l'échantillon.

Les phases d'adsorption ont été réalisées en dynamique selon le protocole présenté dans la section 2.3 pour le THT ; celles de désorption ont été effectuées dans une étuve selon le protocole présenté dans la section 2.4.3. Une désorption additionnelle et préalable à l'analyse élémentaire a été effectuée à 300 °C sur une période de 10 h, afin de s'assurer de la désorption complète d'espèces volatiles.

2.4.3 Cycles d'adsorption et désorption en statique

Cette étude menée en discontinu a eu pour objectif d'évaluer l'évolution des capacités d'adsorption d'un adsorbant, le `THC515`, au cours de cycles d'adsorption–désorption sur un même échantillon pour chaque COV. La faisabilité d'un procédé d'adsorption–désorption a ainsi été approchée au moyen de ces cycles.

L'adsorption a été conduite sur des échantillons de 200 mg confinés dans les réacteurs présentés dans la section 2.2.2. Chaque échantillon a été chargé à environ 50% de sa capacité maximale d'adsorption, obtenue à partir des résultats d'adsorption. La quantité de COV injectée pour obtenir cet équilibre a été conservée *identique* pour chaque cycle. La durée d'équilibre a été fixée à 15 h. La concentration à l'équilibre dans la phase gaz a été mesurée selon la procédure décrite dans la section 2.2.4, la quantité adsorbée a été calculée à partir du bilan massique défini par l'équation (1.40). La masse de l'échantillon après adsorption a également été mesurée à l'aide d'une balance d'une précision de 10^{-5} g.

L'échantillon de `THC515` une fois chargé a été placé pour une durée de 4 h dans une étuve à 260 °C afin de procéder à une désorption fine, le but étant d'évaluer la possible régénération complète du matériau ; bien que ces conditions ne soient pas envisagées dans une application industrielle, il a été juger pertinent de connaître le potentiel de régénération maximale pour chaque COV étudié.

La mesure de la quantité désorbée a été effectuée par variation de masse entre l'échantillon chargé

et l'échantillon en sortie d'étuve sur une balance de précision. Avant sa pesée l'échantillon a été placé 10 min au déssicateur afin d'abaisser sa température. Pour le THT, deux températures de désorption ont été utilisées au cours des cycles afin d'avérer les observations obtenues préalablement par ATG.

Pour chaque COV, les mesures ont été conduites sur 5 réacteurs en parallèle, les résultats présentés ont été appréciés par la moyenne des observations sur les 5 réacteurs. Les conditions expérimentales des cycles d'adsorption–désorption sont résumées dans le tableau 2.10.

COV	Volume de COV liquide ajouté par cycle (µL)	Capacité d'adsorption q_e au premier cycle (mmol.g^{-1})	Temp. désorption (°C)
THT	50	2,8	260
toluène	60	2,3	
isopropanol	45	2,8	
dichlorométhane	25	1,7	
siloxane D4	80	1,5	
éthanethiol	55	2,2	

Table 2.10 – Conditions opératoires pour les cycles d'adsorption–désorption.

2.4.4 Caractérisation électrothermique des textiles

L'étude du comportement électrothermique a été conduite en deux parties.

Dans la première, pour les deux textiles sélectionnés dans l'étude d'adsorption, `FM30K` et `THC515`, la caractérisation de pièces de textiles de différentes dimensions a été appréciée sur une large gamme de puissance électrique, ceci afin de caractériser au mieux ces deux matériaux et évaluer leur potentiel respectif dans une unité d'adsorption–électrodésorption par effet Joule. Pour la conduite de cette étude, l'équipement employé par Ricaurte Ortega (2009) a été utilisé.

Dans la seconde, un module expérimental a été réalisé pour caractériser le comportement électrothermique d'une plus large gamme de textiles, comprenant le `THC515`, mais également les `FM10`, `FM100`, `C-TEX27` et `RS-1101` pour les tissés et les `C-TEX13` et `C-TEX20` pour les tricotés. Dans cette seconde phase, les effets de l'atmosphère gazeuse durant la régénération, du nombre de couches de textiles, de la quantité de COV adsorbés à la surface, de l'introduction d'une forte anisotropie dans le matériau et des caractéristiques intrinsèques des matériaux ont été considérés afin d'appréhender au plus juste le comportement électrothermique des textiles de carbone activé. Les cinétiques de montée en température et de refroidissement ont également pu être suivies grâce à un système spécifique.

2.4.4.1 Premier module expérimental pour le suivi électrothermique des textiles

Un premier module expérimental a été utilisé pour déterminer les caractéristiques électriques des matériaux `FM30K` et `THC515` pour différentes tailles de pièces de textile en fonction de la puissance électrique fournie. L'alimentation a été effectuée par un générateur de courant *continu* XG-60-14 (Amatek®) d'une puissance de 600 W, modulable en tension ou en intensité. La mesure de la température a été réalisée par *caméra thermique* infrarouge A40 (FLIR®).

Cette équipement plan horizontal est schématisé sur la figure 2.44. Dans cette configuration, deux rubans de cuivre d'une largeur de 20 mm ont été apposés au moyen une colle conductrice sur la pièce

de textile, *perpendiculairement* aux fils de trame pour le THC515 ou aux boucles pour le FM30K. Cette pièce de tissu a ensuite été placée entre deux supports en céramique, matériau amorphe *thermiquement* et *électriquement*, incluant chacun une électrode en cuivre afin d'assurer les connections électriques. Ces supports ont assuré un double rôle : une tension de la pièce de textile suffisante à son maintien *horizontal* et une isolation thermique des zones « chaudes » du montage afin de limiter l'échauffement de la pièce de textile par conduction ; le rayonnement environnant étant, de plus, susceptible de perturber l'observation par la caméra thermique. Un système de glissière à la base de l'armature des supports en céramique a permis le contrôle de la tension appliquée à la pièce de textile.

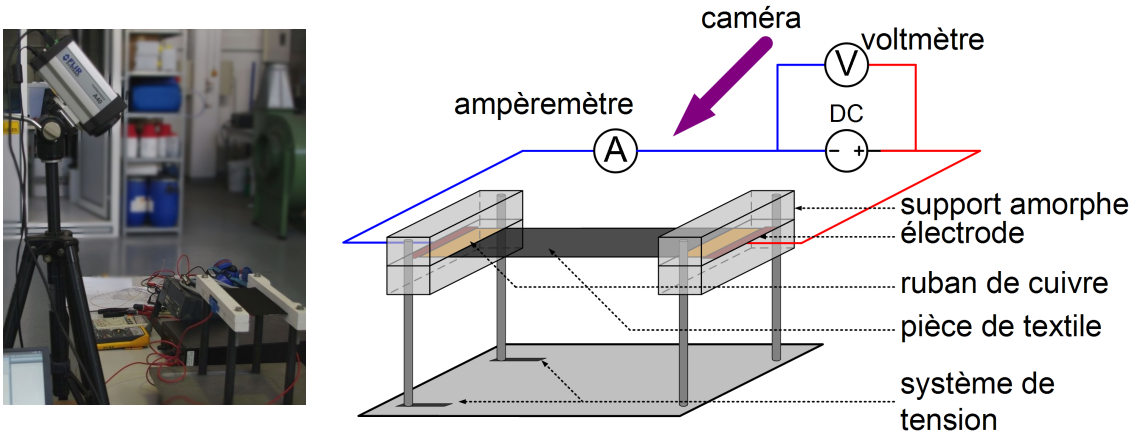
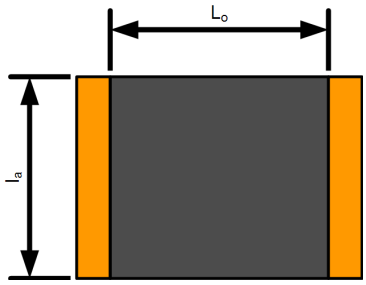


FIGURE 2.44 – Photographie et schéma de l'équipement utilisé en premier dans l'étude de caractérisation électrique des textiles FM30K et THC515.

Le circuit électrique utilisé a inclus une mesure de l'intensité dans le circuit par un ampèremètre ainsi qu'une mesure de la tension par un voltmètre raccordé en parallèle du générateur. Les gammes de tension et d'intensité de travail du générateur sont 0–60 V et 0–10 A, respectivement.

Les dimensions des pièces de textiles étudiées sont présentées dans le tableau 2.11. Différents rapports de longueur entre les bandes de cuivre et de largeur sont étudiés. Dans la mise en œuvre d'un filtre industriel, ces paramètres peuvent être modifiés afin de conformer la résistance du filtre à une valeur désirée. Préalablement à chaque série de mesures sur une pièce, celle-ci a été placée dans une étuve afin de désorber l'eau potentiellement adsorbée ; la présence d'eau dans les textiles de carbone activé diminue la résistance électrique (Baudu et al., 1992; Subrenat and Le Cloirec, 2004; Ricaurte Ortega, 2009).



FM30K		THC515	
l_a (mm)	L_o (mm)	l_a (mm)	L_o (mm)
200	100	200	100
200	80	140	100
200	60	100	100
200	40	60	100

TABLE 2.11 – Dimensions des pièces de textiles étudiées avec le premier module.

La mesure de la température a été obtenue par thermographie au moyen d'une caméra infrarouge A40 (FLIR®). Le rayonnement de la pièce de textile, dont la longueur d'onde est donnée par la relation (2.11) est fonction de la température du *matériau* et de son *émissivité* ε. Le coefficient d'émissivité pour les

textiles a été pris égal à 0,9 (Sullivan et al., 2004b).

$$\lambda = \varepsilon \frac{2897{,}6}{T\ 10^6} \tag{2.11}$$

avec,

ε	le coefficient d'émissivité (-)
T	la température (K)
λ	la longueur d'onde du rayonnement (m)

Les thermogrammes ainsi obtenus ont pu être interprétés par une matrice de températures mesurées dans le champ de la caméra avec une précision de 0,1 K. Ces données ont par la suite été analysées au moyen du logiciel ThermaCam Researcher (FLIR®).

2.4.4.2 Second module expérimental pour le suivi électrothermique d'une large gamme de textiles

Dans cette seconde partie de la caractérisation électrique des textiles, les pièces ont toutes été dimensionnées selon un patron d'une surface utile de textile de 100×100 mm. Ce module d'étude a repris dans sa conception le mode de fonctionnement du module précédent. Cependant, ce second module a permis de travailler dans des atmosphères closes et contrôlées au moyen d'une boite à gants englobant l'ensemble du matériel. Il a été conçu sur un plan vertical, de façon à faciliter la visualisation par caméra thermique et faciliter le contrôle de la tension de la pièce de textile, évitant ainsi la déformation du textile.

Un schéma de ce second module expérimental est présenté sur la figure 2.45.

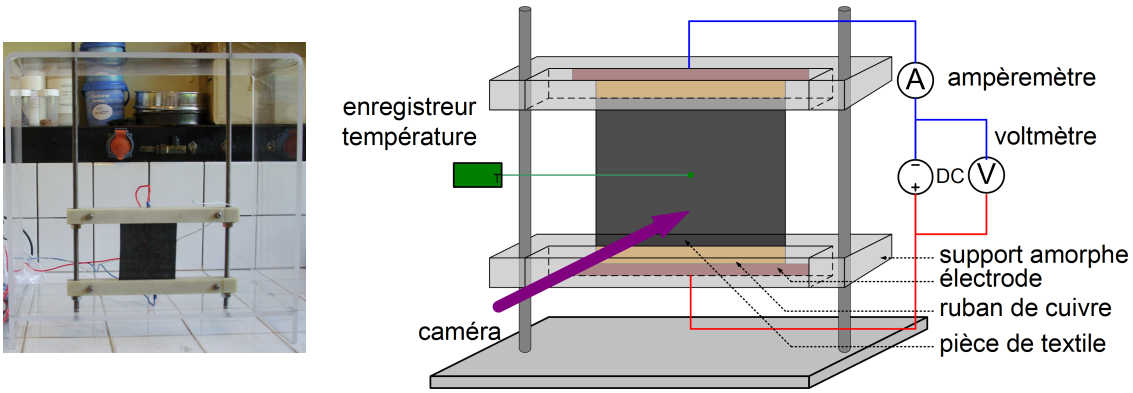


Figure 2.45 – Photographie et schéma de l'équipement utilisé en premier dans l'étude de caractérisation électrique des textiles `FM30K` et `THC515`.

Le circuit électrique de ce module a été calqué sur le précédent. Le même générateur que précédemment a été employé. En revanche la température de la pièce de textile a été mesurée au *centre* de celle-ci, au moyen d'un thermocouple K REX-D100 (RKC®) en alliage chrome–nickel, ayant une réponse linéaire sur la plage 0–1000 K. Les valeurs de température relevées par le thermocouple ont été acquises sur un enregistreur analogique Logoscreen 500 (JUMO®), avec un intervalle de mesure de 1 s.

En premier lieu, la *répétabilité* et la *précision* de la prise de température avec le thermocouple ont été vérifiées sur une série de trois expériences avec la même pièce de textile, `THC515`, conjointement à

l'utilisation de la caméra thermique Thermacam E3000 (FLIR®). L'analyse des thermogrammes a été effectuée au moyen du logiciel ThermaCam Research (FLIR®). Quatre variables sur le comportement électrothermique des pièces de textiles ont été examinées.

- *L'environnement gazeux* a été regardé pour cinq atmosphères singulières : l'air ambiant (HR ≈ 40%), l'air sec, l'helium, l'azote et le CO_2 ;
- Le *nombre de couches* a été évalué entre un filtre composé d'une pièce de `THC515` et un filtre composé de 3 pièces du même matériau ;
- *L'état d'adsorption* du matériau a été étudié pour chaque COV : toluène, isopropanol, dicholorométhane, siloxane D4, éthanethiol et THT. La quantité de COV adsorbée sur les matériaux a été répartie sur 4 valeurs à partir de la valeur la plus basse d'adsorption jusqu'au palier de saturation. La saturation des matériaux a été réalisée dans les réacteurs décrits dans la section 2.2.2 à 25 °C. Le textile utilisé a été le `THC515` ;
- une *anisotropie forte* — en l'occurrence un pli dans le matériau — visible sur la figure 2.46. Deux types de pli avec le `THC515` ont été essayés :
  - un pincement du textile à *équidistance* des bandes de cuivres et sur toute la largeur de la pièce de textile ;
  - un pincement uniquement été mis en œuvre sur les extrémités de la largeur du textile toujours à équidistance des bandes de cuivres ;
- les *caractéristiques physiques intrinsèques* des textiles. Les caractéristiques de ces textiles seront rappelées en préambule de la discussion des résultats sur l'effet de cette variable.

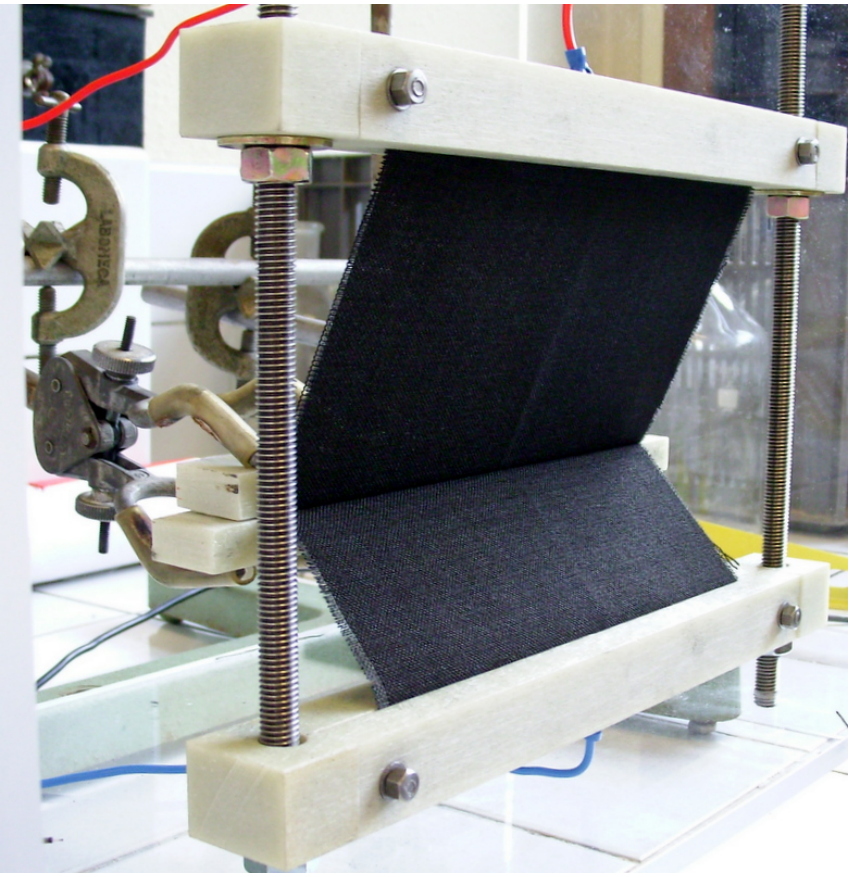


FIGURE 2.46 – Photographie de l'installation utilisée pour créer une anisotropie forte dans le matériau.

Chapitre 3

Approche statique - Sélection d'un matériau

Les résultats présentés et discutés dans ce chapitre ont été conduits selon un mode opératoire statique, avec pour but d'évaluer de manière comparative et quantitative l'adsorption et le désorption des différents COV sur les 4 matériaux retenus.

L'adsorption en réacteur statique consiste à mettre en contact une masse d'adsorbant précise et connue avec une quantité initiale de COV maîtrisée, dans une enceinte parfaitement agitée et hermétiquement close sous atmosphère contrôlée. On rappelle que dans le cadre de cette étude, l'adsorption des COV est étudiée sous deux atmosphères distinctes : CH_4–CO_2 55 :45 pour les COV du contexte « biogaz » et directement le gaz de ville pour le THT. Le suivi dans le temps de la concentration du COV dans la phase gaz renseigne sur les cinétiques d'adsorption. Une fois l'équilibre de transfert atteint entre les phases solide et gaz, chaque couple de concentrations définit un point de la courbe d'isotherme d'adsorption pour le COV considéré.

La sélection d'un adsorbant de type textile de carbone activé se conçoit en intégrant la phase de régénération thermique. La caractérisation de la désorption pour chaque COV à partir d'adsorbants chargés est abordée. La faisabilité de cycles d'adsorption–désorption est également appréhendée. L'observation de réactions de dégradation des COV lors de ces régénérations est présentée, amenant à la proposition de chemins réactionnels.

En conclusion de cette section, une caractérisation électrothermique des textiles de carbone activé est discutée en fonction de divers paramètres expérimentaux tels que : l'atmosphère de régénération, le type de textile, la charge en COV du textile, *etc*.

3.1 Génération des cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption permettent d'évaluer la vitesse de transfert du composé de la phase gaz vers la phase solide. L'exploitation des résultats obtenus au cours de ces expériences a été réalisée au moyen des trois modèles mentionnés dans la section 1.5.3.2 que sont : le modèle de résistance au transfert de masse externe défini par l'équation (1.28), le modèle de Weber explicité par l'équation (1.36) et le modèle de la vitesse initiale d'adsorption — issu du modèle d'Adams-Bohart — défini selon la relation (1.41). On rappelle que l'utilisation de ces modèles n'est valide que durant les tout premiers temps de l'adsorption en statique.

Les figures 3.1 et 3.2 présentent à titre d'exemple, les cinétiques d'adsorption du toluène sur le matériau `FM30K` ainsi que les prédictions selon les différents modèles.

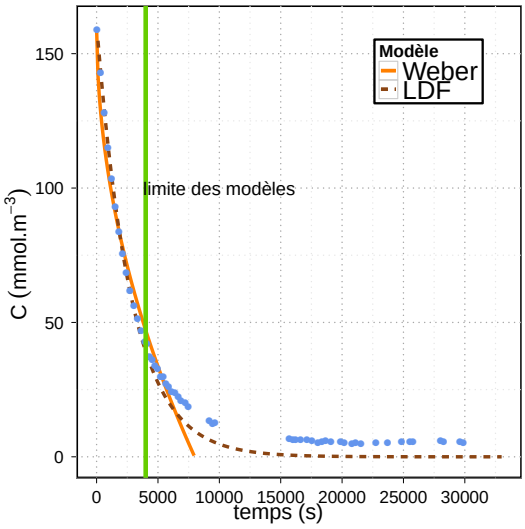


FIGURE 3.1 – Cinétiques d'adsorption en statique du toluène avec le matériau `FM30K`. Résultats des prédictions selon le modèle de Weber et du modèle de résistance au transfert de masse externe « LDF ».

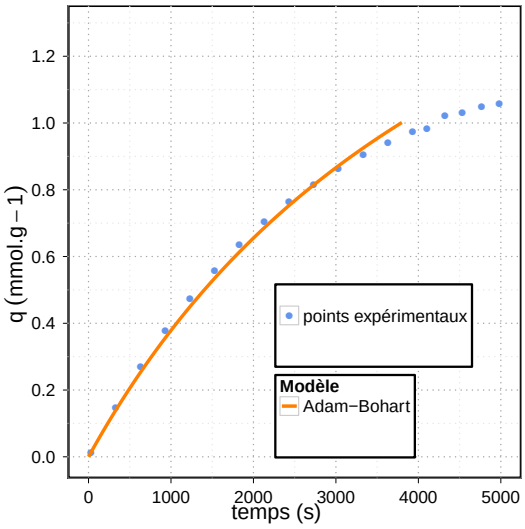


FIGURE 3.2 – Cinétiques d'adsorption en statique du toluène avec le matériau `FM30K` et la prédiction selon le modèle de la vitesse initiale d'adsorption.

La détermination des paramètres de chaque modèle a été effectuée par régression linéaire pour des coefficients de détermination supérieurs à 0,95. Les résultats de ces modélisations sont présentés dans le tableau 3.1. En dépit des hypothèses d'utilisation et de l'approche simpliste de ces modèles, il est possible de tirer des tendances nettes quant à l'adsorption sur ces matériaux.

Une discussion des résultats selon les valeurs de $k_f \mathcal{A}_{TM_{ex}}$ revient à interpréter les cinétiques d'adsorption en fonction de la résistance au transfert de masse externe. Selon cette approche, la morphologie des textiles — constitués de fibres d'un diamètre de l'ordre de grandeur de 10 µm — développe une surface externe d'échange supérieure à celle des charbons actifs en grains, expliquant les valeurs plus grandes de $k_f \mathcal{A}_{TM_{ex}}$ déterminées avec les textiles.

Si la discussion est basée sur les valeurs des coefficients de Weber K_W, les cinétiques d'adsorption sont appréhendées selon une résistance moyenne relative au transfert de masse interne par diffusion dans la porosité. Les résultats présentés dans le tableau 3.1 montrent que selon cette approche les textiles de carbone activé restent les matériaux les plus intéressants et en particulier le `THC515`. La résistance au transfert de masse interne est dépendante du volume méso- et macroporeux d'un adsorbant, ces deux

Paramètres		Adsorbants			
		B1	NC60	FM30K	THC515
toluène					
γ	$\times 10^9$ ($m^3.mol^{-1}s^{-1}$)	3,52	3,39	4,61	5,87
$k_f \mathcal{A}_{TM_{ex}}$	$\times 10^6$ ($m.s^{-1}m^{-2}$)	0,59	0,54	0,78	2,30
K_W	($mol.m^{-3}t^{-1/2}$)	2,08	2,12	2,61	3,06
isopropanol					
γ	$\times 10^9$ ($m^3.mol^{-1}s^{-1}$)	3,50	3,69	4,62	6,77
$k_f \mathcal{A}_{TM_{ex}}$	$\times 10^6$ ($m.s^{-1}m^{-2}$)	1,12	1,07	1,47	3,05
K_W	($mol.m^{-3}t^{-1/2}$)	2,40	2,45	3,06	6,32
dichlorométhane					
γ	$\times 10^9$ ($m^3.mol^{-1}s^{-1}$)	2,29	2,05	3,07	6,93
$k_f \mathcal{A}_{TM_{ex}}$	$\times 10^6$ ($m.s^{-1}m^{-2}$)	1,12	1,07	1,81	2,66
K_W	($mol.m^{-3}t^{-1/2}$)	2,50	2,70	3,03	6,59
éthanethiol					
γ	$\times 10^9$ ($m^3.mol^{-1}s^{-1}$)	6,74	6,04	11,67	8,64
$k_f \mathcal{A}_{TM_{ex}}$	$\times 10^6$ ($m.s^{-1}m^{-2}$)	1,52	0,87	1,99	2,08
K_W	($mol.m^{-3}t^{-1/2}$)	4,69	2,83	4,96	5,26
THT					
γ	$\times 10^9$ ($m^3.mol^{-1}s^{-1}$)	2,86	2,52	5,43	7,42
$k_f \mathcal{A}_{TM_{ex}}$	$\times 10^6$ ($m.s^{-1}m^{-2}$)	1,37	1,25	1,90	2,79
K_W	($mol.m^{-3}t^{-1/2}$)	3,52	4,44	3,84	6,18

TABLE 3.1 – Résultats des modélisations des cinétiques d'adsorption.

porosités sont quasi-nulles pour les deux textiles, suggérant une faible résistance à ce transfert (Ruthven, 1984; Yang, 2003; Bansal, 2005). On note que les valeurs obtenues avec les textiles sont quasiment toutes supérieures à celles des charbons actifs en grains, matériaux présentant une mésoporosité supérieure, donc une résistance au transfert de masse interne supposée plus importante. L'interprétation semble valable pour les 4 matériaux, à l'exception de l'adsorption *d'éthanethiol*. Il sera montré par la suite que l'adsorption d'éthanethiol présente des spécificités en raison d'un effet de chimisorption non négligeable, intervenant de façon favorable sur les cinétiques d'adsorption pour les matériaux `B1` et `FM30K`, en raison de leurs groupes fonctionnels de surface.

En outre, le `THC515` possède un volume microporeux élevé de 0,59 $cm^3.g^{-1}$ pour le diamètre moyen de pores le plus faible 2,05 nm, *cf.* tableau 2.2. En première approximation, si cette microporosité est assimilée à un agencement de pores sphériques afin d'en estimer le nombre, la quantité de ces pores est le double de celle des autres matériaux. Le `THC515` présente donc les meilleures caractéristiques pour minimiser la résistance au transfert de masse. Les tendances observées pour les valeurs de K_W sont corrélées aux *propriétés physiques* des matériaux.

Par conséquent, les valeurs des vitesses d'adsorption initiale γ obtenues avec les textiles sont plus élevées que celles déterminées pour les charbons en grains ; cette approche ne prenant pas en compte de résistance particulière, mais permettant la comparaison directe des vitesses initiales d'adsorption sur les matériaux.

Les cinétiques d'adsorption mesurées en statique avec les textiles de carbone activé sont supérieures à celles obtenues avec les charbons actifs en grains.

La morphologie et les caractéristiques physiques de ces matériaux permettent l'interprétation des résultats obtenus à partir des modèles utilisés.

Il est intéressant de noter que dans nos conditions opératoires, ni la résistance au transfert de masse externe, ni celle au transfert de masse interne ne semblent pouvoir être négligées. La raisonnement en fonction de l'une ou l'autre est explicable par les caractéristiques des matériaux.

3.2 Courbes Isothermes d'adsorption

Le choix d'un adsorbant pour une application donnée est basé en grande partie sur les résultats des équilibres d'adsorption et leurs interprétations. Cette section présente et discute les résultats obtenus à partir des isothermes d'adsorption des COV sur les matériaux.

3.2.1 Analyses des courbes d'isothermes

Selon les conclusions énoncées par Langmuir (1918), l'équilibre est établi lorsque le flux d'adsorbat désorbée est égale à celui qui est adsorbé sur le matériau, les concentrations en phases gaz et solides sont alors en équilibre. À partir des expériences présentées dans la section 3.1, une durée de 10 h a été jugée suffisante pour atteindre cet équilibre d'adsorption.

Sur les figures 3.3–3.8 sont représentées les isothermes d'adsorption pour l'ensemble des COV et des matériaux étudiés. Les modélisations à partir de la relation de Langmuir-Freundlich affichées sur les figures seront discutées dans les prochains paragraphes. À noter que l'isotherme d'adsorption du siloxane D4 sur le matériau `NC60` n'est pas présentée en raison de l'incohérence des résultats obtenus, malgré la répétition des mesures à 4 reprises.

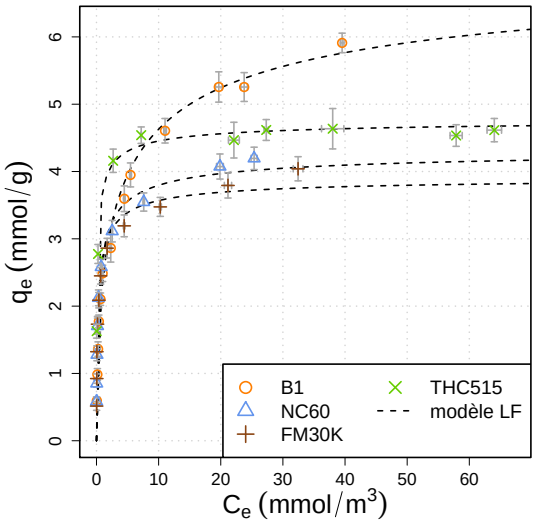


FIGURE 3.3 – Isotherme d'adsorption du toluène dans l'atmosphère « biogaz » sur les 4 adsorbants, à 25 °C.

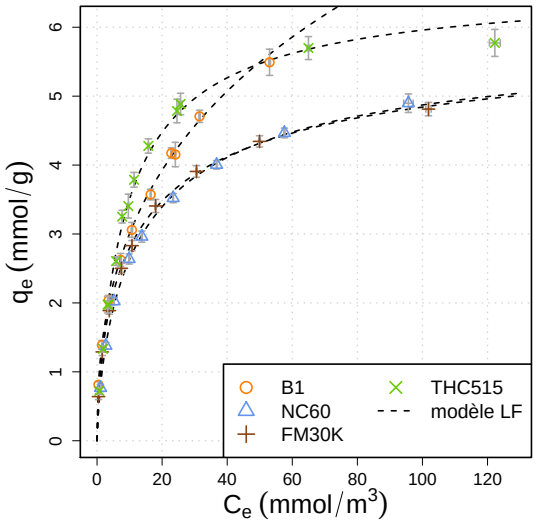


FIGURE 3.4 – Isotherme d'adsorption de l'isopropanol dans l'atmosphère « biogaz » sur les 4 adsorbants, à 25 °C.

À l'exception du siloxane D4, les courbes d'isothermes obtenues sont toutes de type I selon la classification définie par l'IUPAC, traduisant une augmentation de la capacité d'adsorption pour une concentration en phase gaz croissante, jusqu'à atteindre un palier de saturation (IUPAC, 1972).

Le type d'isotherme obtenu avec le siloxane pour l'ensemble des matériaux est de type IV, présentant deux régions *concaves* par rapport à l'axe des abscisses — concentration en phase gaz — séparées par une région *convexe*. La première région concave à basse concentration est analogue à une isotherme de type I assimilable à l'adsorption par physisorption dans la porosité du matériau. En revanche, la partie convexe et la seconde région concave correspondent à une accroissement massif de la quantité de COV adsorbée sur le matériau, tendant vers une limite. Ces deux régions résultent de la *condensation capillaire* de siloxane D4 dans les interstices des matériaux et non dans leur porosité (Fournel et al.,

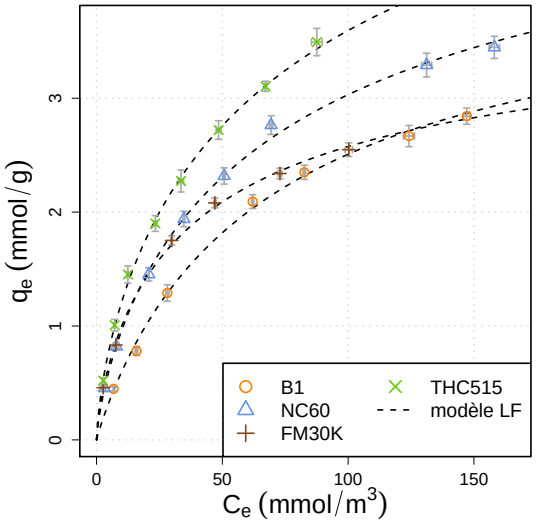


FIGURE 3.5 – Isotherme d'adsorption du dichlorométhane dans l'atmosphère « biogaz » sur les 4 adsorbants, à 25 °C.

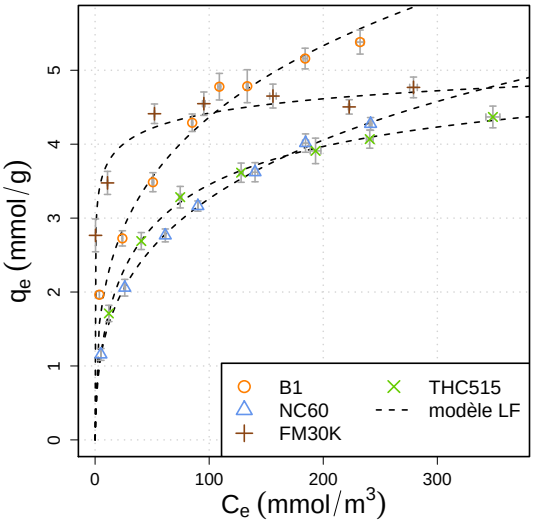


FIGURE 3.6 – Isotherme d'adsorption de l'éthanethiol dans l'atmosphère « biogaz » sur les 4 adsorbants, à 25 °C.

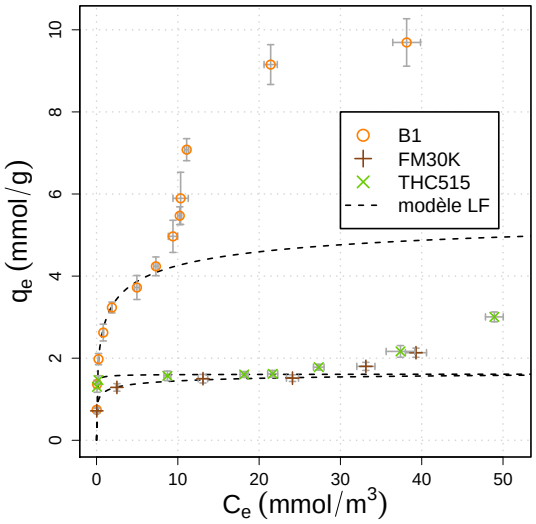


FIGURE 3.7 – Isotherme d'adsorption du siloxane D4 dans l'atmosphère « biogaz » sur les 4 adsorbants, à 25 °C.

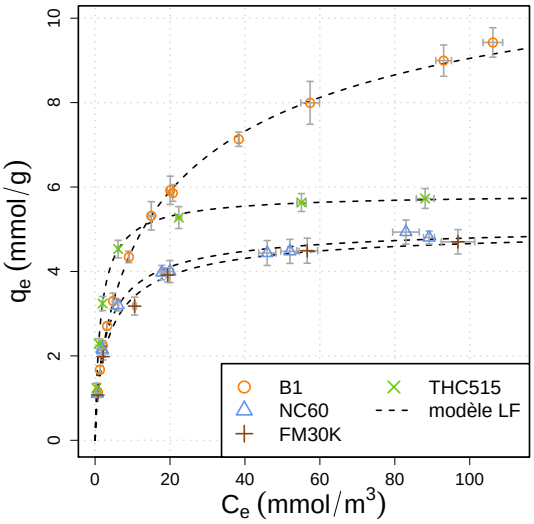


FIGURE 3.8 – Isotherme d'adsorption du THT dans le gaz de ville sur les 4 adsorbants, à 25 °C.

2010). Ce phénomène a été visualisé expérimentalement à la fin des expériences lorsque les échantillons d'adsorbant ont été récupérés, un film liquide remplissait les interstices. C'est pour cette raison que le phénomène est plus prononcé avec les charbons actifs en grains par rapport aux textiles.

Les concentrations typiques en phase gaz des siloxanes dans les biogaz sont inférieures à la limite de basculement dans la zone de condensation capillaire, la probabilité d'observer ce phénomène en conditions réelles est très faible (Schweigkofler and Niessner, 1999, 2001; Dewil et al., 2006; Accettola et al., 2008; McBean, 2008). Par conséquent, la modélisation des isothermes d'adsorption de siloxane est uniquement effectuée sur la première région, pouvant être assimilée à une isotherme de type I. Pour les autres COV les modélisations ont été conduites sur l'ensemble de la gamme de concentration.

Préalablement à la modélisation des adsorptions de chaque COV sur les matériaux, la cohérence de nos résultats expérimentaux a été vérifiée par rapport à une liste non exhaustive de valeurs de capacité d'adsorption rapportées dans la littérature pour différents adsorbants, présentée dans le tableau 3.2.

Condition	Adsorbant	Capacité ($g.kg^{-1}$)	Référence
toluène			
à l'équilibre à 20 $g.m^{-3}$ dans N_2 à 20 °C	textile de carbone activé	600	(Luo et al., 2006)
au point de percée dans de l'air sec 565 $mg.m^{-3}$ à 25 °C	charbon actif en grains	402	(Gaur et al., 2010)
au point de percée dans un biogaz sec	charbon actif en grains	83	
à l'équilibre à saturation à 25 °C	textile de carbone activé	550	(Ramos et al., 2010)
dichlorométhane			
à l'équilibre à saturation dans de l'air sec à 25 °C	charbon actif en grains	300	(Hwang et al., 1997)
à l'équilibre 500 $mg.m^{-3}$ dans de l'air sec à 25 °C	zéolite (Faujasite)	50	(Clausse et al., 1998)
à l'équilibre à saturation	charbon actif en grains	45	(Khan et al., 2010)
isopropanol			
à l'équilibre 25 000 $mg.m^{-3}$	gel de silice	85	(Wolf and Schlünder, 1999)
siloxane D3			
au point de percée dans un biogaz saturé en D3 (5 000 $g.m^{-3}$)	gel de silice	230	(Finocchio et al., 2009)
au point de percée dans un biogaz saturé en D3 (5 000 $g.m^{-3}$)	zéolite (Faujasite NaX)	276	
au point de percée dans un biogaz saturé en D3 (5 000 $g.m^{-3}$)	charbon actif en grains	560–580	
au point de percée dans un biogaz saturé en D3 (5 000 $g.m^{-3}$)	charbon actif en grains imprégné Cu et Cr	878	
siloxane L2 et D4			
à saturation 1 200 $mg.m^{-3}$ dans N_2	gel de silice	>100	(Schweigkofler and Niessner, 2001)
à saturation 1 200 $mg.m^{-3}$ dans N_2	charbon actif en grains	>100	
à saturation 4 000 $mg.m^{-3}$ dans N_2, HR=20%	gel de silice	160	
à saturation 4 000 $mg.m^{-3}$ dans N_2, HR= 50%	gel de silice	64	
siloxane total			
au point de percée d'un biogaz réel (10 $mg.m^{-3}$)	charbon actif en grains	4	(Hagmann et al., 2001)
siloxane D4			
à l'équilibre 1000 $mg.m^{-3}$ dans de l'air sec à 25 °C	zéolite	125	(Ricaurte Ortega, 2009)
à l'équilibre 1 000 $mg.m^{-3}$ dans de l'air humide à 25 °C, HR=70%	zéolite	111	
à l'équilibre 1 000 $mg.m^{-3}$ dans de l'air sec à 25 °C	gel de silice	110	

Condition	Adsorbant	Capacité ($g.kg^{-1}$)	Référence
à l'équilibre 1 000 $mg.m^{-3}$ dans de l'air humide à 25 °C, HR=70%	gel de silice	50	(Ricaurte Ortega, 2009)
à l'équilibre 1 000 $mg.m^{-3}$ dans de l'air sec à 25 °C	textile de carbone activé	380	
à l'équilibre 1 000 $mg.m^{-3}$ dans CH_4–CO_2 50 :50 à 25 °C	textile de carbone activé	280	
à l'équilibre 1 000 $mg.m^{-3}$ dans CH_4–CO_2 50 :50 à 25 °C, HR=70%	textile de carbone activé	260	
à saturation 4 500 $mg.m^{-3}$ dans N_2	gel de silice	100	(Matsui and Imamura, 2010)
à saturation 4 500 $mg.m^{-3}$ dans N_2	charbon actif en grains	56-192	
à saturation 4 500 $mg.m^{-3}$ dans N_2	zéolite	4-77	
THT			
au point de percée 11 $mg.m^{-3}$ dans de l'air sec	zéolite	117	(Roh et al., 2004)
au point de percée 11 $mg.m^{-3}$ dans de l'air sec	charbon actif en grains	26	
au point de percée 290 $mg.m^{-3}$ dans de l'air sec	zéolite	108	(Ko et al., 2007)

Table 3.2 – Capacités d'adsorption pour les COV étudiés rapportées dans la littérature

Les valeurs obtenues dans cette étude sont cohérentes avec celles présentées dans la littérature. La discussion des courbes isothermes préalablement à leur modélisation est orientée selon deux aspects clés de l'adsorption que sont la *porosité* du matériau et les *groupes fonctionnels de surface*, mesurés par la méthode de Boehm, *cf.* section 2.1.4. Le premier aspect est à mettre en parallèle avec le principe de physisorption, le second rend compte des effets possiblement liés à la chimisorption.

3.2.1.1 Influence de la porosité du matériau

Le matériau B1 présente une porosité atypique parmi les adsorbants sélectionnés dans cette étude, en raison du type d'activation utilisée, activation chimique *cf.* tableau 2.2. En effet, le volume poreux total de 1,39 $cm^3.g^{-1}$ est environ deux fois supérieur à celui des autres échantillons, compris entre 0,68 et 0,81 $cm^3.g^{-1}$. Ce fort volume poreux se répartit entre la microporosité et la mésoporosité, pour des volumes respectifs de 0,74 $cm^3.g^{-1}$ et 0,65 $cm^3.g^{-1}$, volume microporeux représentant 53% du volume poreux total. Le ratio du volume mésoporeux par rapport à la porosité totale de 47% est le plus élevé parmi les matériaux. La S_{BET} de 2 050 $m^2.g^{-1}$ développée par ce matériau est également supérieure à celle des autres adsorbants.

Sur tous ces points, le matériau B1 démontre des caractéristiques poreuses meilleures que les autres adsorbants. En revanche, la surface spécifique microporeuse développée par B1 est inférieure à celle du THC515, malgré un volume poreux plus grand du premier. La figure 3.9 présente les surfaces spécifiques des deux matériaux en fonction de la taille de pores. Une partie de la surface spécifique de B1 est due à des pores définis dans la zone de mésoporosité, contrairement au THC515 pour lequel quasiment toute la surface spécifique est associée à des pores ayant une ouverture proche de 0,5 nm.

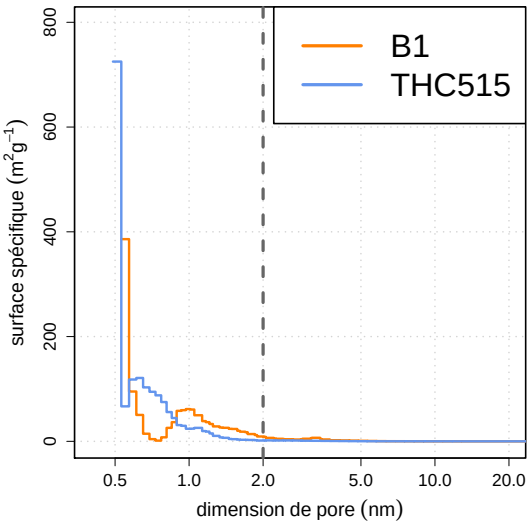


FIGURE 3.9 – Surfaces spécifiques développées en fonction de la dimension des pores pour le B1 et le THC515.

Ces distributions poreuses expliquent également la mesure d'un diamètre moyen de pores plus élevé pour B1, avec 2,71 nm et d'un diamètre de pores prédominants élevé de 0,69 nm, *cf.* tableau 2.2. La porosité du B1 s'étend donc sur un *large domaine de dimension des pores*, avec notamment un rôle non négligeable des pores de taille supérieure à 2 nm, mais une quantité relativement faible de micropores inférieures à 0,7 nm, en comparaison avec un matériau comme le THC515.

Dans la perspective de l'adsorption d'un mélange de COV, cette caractéristique pourrait-être une

qualité ; l'adsorption des COV sur ce type de porosité s'assimilant à celle obtenue sur des matériaux dits « tamis moléculaire ». Les molécules de dimensions faibles ne s'adsorbent pas sur les mêmes sites que les molécules de taille plus conséquente, la porosité d'un tel matériau est utilisé de façon optimale. Toutefois, dans le cas des textiles, aucun des matériaux étudiés ne présente une telle spécificité.

En conséquence, la large S_{BET} et l'important volume poreux total de B1 lui confèrent des dispositions d'adsorption *favorables à de fortes concentrations de COV*, dans la zone de saturation de l'adsorbant (Ruthven, 1984; Bansal, 2005). Cette hypothèse, valable si l'adsorption est gouvernée par la physisorption se confirme pour les COV suivants : *toluène*, *isopropanol*, *éthanethiol*, *siloxane D4* et *THT*. Pour ces cinq COV, les isothermes aux concentrations élevées attestent des capacités d'adsorption de B1 supérieures aux autres matériaux. Cette tendance est particulièrement prononcée pour les COV de taille importante que sont le toluène et le siloxane D4. En outre, la distribution poreuse du B1 affiche une microporosité reposant sur des pores ayant une ouverture proche de 0,5 nm, mais également un nombre conséquent de pores avec une ouverture proche de 1 nm, *cf.* figure 2.23. Ainsi, les *effets stériques* préjudiciables à l'adsorption des molécules de grande dimension sont minimisés dans le cas du B1, contribuant positivement aux capacités d'adsorption de ce matériau. Enfin, pour les charbons actifs présentant des volumes poreux conséquents, le phénomène de *condensation capillaire* est probable, alors que celui-ci n'est pas concevable dans les micropores (Bansal, 2005). Ce phénomène se traduit sur les isothermes par une fin de courbe dont la pente reste non nulle, comme observé avec le *toluène*, *l'isopropanol*, *l'éthanethiol*, le *siloxane D4* et le *THT*. Ces conclusions s'accordent notamment avec les résultats d'études sur les siloxanes, ayant démontré que la capacité d'adsorption en siloxane d'un charbon actif était fortement liée à sa porosité (Ricaurte Ortega, 2009; Matsui and Imamura, 2010).

Le matériau THC515 possède le second plus grand volume poreux total et microporeux, 0,81 et 0,59 $cm^3.g^{-1}$ respectivement et la seconde plus grande S_{BET} , proche de 1 600 $m^2.g^{-1}$, qui aux incertitudes de mesure près équivaut à la surface spécifique microporeuse. Les capacités d'adsorption de ce dernier pour les COV suivants : *toluène*, *isopropanol*, *siloxane D4* et *THT* se distinguent des deux autres matériaux, NC60 et FM30K, tout en restant inférieures à celles du matériau B1 aux fortes concentrations. Ces observations accréditent les allégations sur une adsorption de type *physisorption* pour ces 4 COV sur les charbons actifs étudiés. Pour l'éthanethiol, les capacités d'adsorption du THC515 sont les plus basses de tous les matériaux, un autre type d'interaction est à prendre en compte pour expliquer l'adsorption de ce composé, *l'influence des groupes fonctionnels de surface*. Il en est de même pour le dichlorométhane, B1 l'adsorbant le plus poreux affiche les capacités d'adsorption les plus faibles.

Les dissimilitudes entre les porosités du B1 et du THC515 portent sur la mésoporosité quasi-inexistante pour ce dernier et une microporosité supportée par des pores d'ouverture inférieure à 1 nm, *cf.* figure 2.26. Les caractéristiques d'une mesoporosité faible et d'une valeur de S_{BET} voisine de la surface spécifique microporeuse se retrouvent avec le NC60 et le FM30K également. Il est dès lors intéressant de constater que pour les quatre COV — toluène, isopropanol, siloxane D4 et THT — où l'hypothèse d'une adsorption de type physisorption est avancée, les plateaux à saturation pour le NC60, FM30K et le THC515 ont une pente proche de la valeur nulle, en accord avec l'absence notable de condensation capillaire dans la mésoporosité. Ces observations appuient l'hypothèse d'une physisorption pour ces composés.

Enfin, pour le THC515, les dimensions caractéristiques des pores de ce dernier sont notables, en particulier le faible diamètre moyen des pores, 2,05 nm, pour un diamètre de pores prédominants de 0,53 nm. Si l'on considère la forte surface spécifique microporeuse de ce matériau conjointement aux dimensions de ses pores, il en résulte un matériau hautement microporeux, qui pour des faibles concentrations de

COV offre une large surface d'adsorption présentant des pores d'adsorption étroit, où les énergies d'interactions sont élevées (Ruthven, 1984; Bansal, 2005). La conséquence de cette caractéristique est visible sur les isothermes aux faibles concentrations et pour les COV s'adsorbant suivant les principes de la physisorption, la pente de la courbe d'isotherme est la plus forte avec le THC515, *cf.* figures 3.3, 3.4, 3.7 et 3.8. Le B1 aux caractéristiques de porosité antagonistes affiche les pentes les plus faibles pour ces mêmes COV aux faibles concentrations, confirmant cette corrélation entre propriétés physiques et comportement d'adsorption à basses concentrations. Dans ces conditions, le THC515 est le matériau le plus adsorbant.

Enfin, il convient de discuter brièvement des porosités du FM30K et du NC60. Celles-ci sont similaires en différents points, à l'exception d'un volume poreux total du NC60 supérieur d'environ 10%, *cf.* tableau 2.2. En revanche, le diamètre de pores prédominants, la S_{BET}, le volume microporeux et la surface spécifique microporeuse sont proches. Par conséquent, les comportements de ces deux matériaux à des concentrations inférieures au plateau de saturation sont analogues pour le groupe des quatre COV qui suivent une adsorption de type physisorption. La porosité de ces deux matériaux étant faible en comparaison à celle des matériaux B1 et THC515, les capacités d'adsorption mesurées pour les COV mentionnés ci-dessus le sont également. En revanche, pour *l'éthanethiol*, le FM30K affiche des capacités surprenantes, supérieures à celles de B1 aux faibles concentrations, *cf.* figure 3.6. Ces résultats sont à rapprochés de ceux observés avec le THC515, soulignant la nécessité d'élargir le concept d'adsorption aux interactions de type chimique pour ce composé.

Les caractéristiques de porosité des adsorbants permettent de discuter et justifier l'adsorption de quatre COV — toluène, isopropanol, siloxane D4 et THT — à faibles et fortes concentrations. Cette approche a également montré la nécessité de tenir compte d'interactions supplémentaires que celles avancées par la physisorption, dans le cas de *l'éthanethiol* et du *dichlorométhane*. Ces interactions sont présentées dans la section suivante.

3.2.1.2 Influence des groupes fonctionnels de surface

Les concentrations des groupes fonctionnels de surface sont présentées dans le tableau 2.2. De fortes dissemblances sont observées parmi les matériaux. Ainsi, le matériau B1 est considéré comme un charbon de type acide, avec un pH de 2,69 et ne présente pas de fonction basique à sa surface. Sa concentration de surface totale des fonctions acides est de 1 021 $\mu eq.g^{-1}$, avec une majorité de fonctions de types *phénoliques* et *carboxyliques*. En revanche, le charbon NC60 ne répertorie que des fonctions *phénoliques* pour les groupes acides et une concentration élevée de groupes basiques. En conséquence, ce charbon est considéré comme basique, avec un pH de 10,30. Quant aux textiles de carbone activé, ils présentent un équilibre dans les concentrations de groupes acide et basiques, leur conférant un pH proche de la neutralité, *cf.* tableau 2.2.

La nature et la concentration des groupes fonctionnels sont fortement conditionnées par le procédé *d'activation* du matériau. Par exemple, dans le cas des adsorbants activés à des températures élevées, les groupes carboxyliques sont dégradés et éliminés sous forme de CO_2. Les teneurs en fonctions acides sont également liées au type d'activation. Les matériaux activés au CO_2 présentent des concentrations de fonctions acides plus élevées que ceux activés à la vapeur (Boehm, 1994; Ryu et al., 2002). L'activation par CO_2 résulte en un plus grand volume microporeux, augmentant la surface disponible pour générer des groupes fonctionnels plus stables que ceux obtenus par vapeur d'eau (Valente Nabais et al., 2007). Si l'activation est de type chimique et conduite en présence d'un acide fort, la porosité résultante est élevée,

en particulier la mésoporosité, au détriment d'un distribution poreuse étendue et une forte concentration de groupes fonctionnels acides est attendue dans le matériau.

Pour les matériaux sous forme de grains, la porosité mesurée est conforme au mode d'obtention de chacun des adsorbants, B1 a un grand volume poreux, une distribution poreuse étendue et un nombre de groupes fonctionnels de surface élevé par rapport au NC60.

Pour les textiles, les modes d'activation ne sont pas exactement connus, toutefois, il est possible à partir de la porosité mesurée de proposer les hypothèses suivantes. Les matériaux FM30K et THC515 ont une microporosité très développée comptant pour 68% et 75% (en volume) respectivement, de leur porosité totale. Une activation par CO_2 est donc probable. En outre, la présence pour les deux adsorbants de groupes fonctionnels acides corrobore l'hypothèse d'une activation partielle, voire complète au CO_2. L'absence de fonction carboxylique pour le THC515 et la faible quantité mesurée pour le FM30K suggère une activation à des températures supérieures à celle employée pour B1, de l'ordre de 900 °C. En effet, le fait de porter à des températures élevées les matériaux de carbone activé induit une décarboxylation des fonctions acides, libérant du CO_2. De la même manière, la quantité de groupes fonctionnels mesurée pour le THC515 laisse supposer une température d'activation supérieure à celle du FM30K, potentiellement responsable de la dégradation d'un plus grand nombre de fonctions de surface. Sur ce dernier point, il est nécessaire de mentionner que la différence de précurseur peut également expliquer le léger écart de concentration des fonctions de surface entre les deux textiles de carbone activé.

Dans le cas des organo-soufrés, la présence de groupes carboxyliques dans la structure poreuse a été décrite comme ayant un effet favorable sur les capacités d'adsorption (Bagreev et al., 2001; Tamai et al., 2006). Ce type de fonction produise un effet *catalytique*, favorisant la réaction oxydante de formation de monosulfure et disulfure avec les atomes d'oxygène disponibles à proximité des sites d'adsorption. La présence de traces d'eau contribue également favorablement à l'augmentation de ce phénomène, par réaction *dissociative* du composé soufré qui favorise le réaction d'oxydation (Bagreev et al., 2002). Ces résultats ont été démontrés avec des travaux basés sur le méthanethiol, par analogie, des mécanismes similaires avec l'éthanethiol sont supposés. En revanche, pour le THT, ce type de réaction ne peut avoir lieu compte tenu de la structure de la molécule. L'implication dans l'aromaticité de la molécule du doublet d'électrons libres du soufre rend inaccessible la formation du l'ion thiolate avancé par Bagreev et al. (2002). Ces phénomènes seront discutés plus largement par la suite, dans la section 3.3.2.

L'interaction dipôle–dipôle entre les atomes d'hydrogène des groupes carboxyliques et l'atome de soufre a également été démontrée comme favorable pour l'adsorption des composés soufrés, grâce à l'augmentation des énergies d'adsorption mises en jeu pour ces molécules (Tamai et al., 2006). Schématiquement, les groupes fonctionnels carboxyliques contribuent favorablement à l'adsorption des molécules soufrées.

Parmi les matériaux inclus dans l'étude d'adsorption, la concentration de groupes carboxyliques la plus élevée est mesurée avec le B1. C'est donc avec ce matériau que les effets des groupes de surfaces sont le plus prononcés pour les composés soufrés. En outre d'avoir la porosité la plus développée, l'adsorbant B1 possède également *la chimie de surface la plus favorable* à l'adsorption de ces composés. La synergie de ces effets explique les capacités d'adsorption élevées mesurées pour les deux composés soufrés étudiés, *cf.* figure 3.6 et 3.8.

Le textile FM30K présente la seconde concentration la plus élevée de groupes acides, notamment par des *groupes carboxyliques*. Les capacités d'adsorption observées avec l'éthanethiol sont relativement

élevées en comparaison aux capacités démontrées par ce même matériau pour les autres COV et au regard de sa porosité. Ce matériau présente la seconde meilleure adsorption après le B1 pour le mercaptan, en dépit d'une porosité faible, *cf.* figure 3.6. L'influence des groupes carboxyliques est fortement supposée afin d'expliquer ce comportement singulier avec l'éthanethiol. L'effet de ces mêmes groupes est en revanche moins prononcé pour l'adsorption du THT, pour lequel les capacités d'adsorption du FM30K redeviennent comparables à celles du NC60, *cf.* figure 3.8. À noter que les phénomènes considérés dans le cas du THT sont de type dipôle–dipôle et restent donc limités en termes d'augmentation d'énergie d'adsorption. Pour l'adsorption du THT, *la porosité du matériau* reste le paramètre gouvernant l'adsorption.

A contrario des deux matériaux discutés ci-dessus, le NC60 ne présente pas de fonctions carboxyliques ou lactones. Pour les deux composés soufrés étudiés, éthanethiol et THT, cet adsorbant affiche des capacités d'adsorption parmi les plus faibles, *cf.* figure 3.6 et 3.8, malgré une S_{BET}, un volume poreux et microporeux similaires à ceux du FM30K, *cf.* tableau 2.2. L'absence de groupes acides et en particulier carboxyliques ne permet pas de compenser la porosité limitée du NC60 pour l'adsorption de l'éthanethiol, contrairement au FM30K.

De manière analogue, le THC515 ne présente qu'un nombre limité de groupes fonctionnels acides et ne compte pas de groupes carboxyliques. Les résultats d'adsorption de l'éthanethiol avec ce matériau sont en désaccord avec ses caractéristiques de porosité. Les matériaux ayant des fonctions carboxyliques, B1 et FM30K affichent des résultats d'adsorption meilleurs que le THC515. La part des interactions entre *les groupes fonctionnels acides* et *l'éthanethiol* est indéniable afin d'appréhender l'adsorption de ce dernier sur les charbons actifs.

La figure 3.5 rapporte l'adsorption du dichlorométhane sur les matériaux. Il a été montré que ces adsorptions ne pouvaient pas être corrélées aux simples porosités des matériaux, compte tenu des capacités d'adsorption mesurées avec le B1. Il est remarquable que les deux matériaux ne présentant pas de groupes carboxyliques, THC515 et NC60 affichent les meilleures capacités d'adsorption, tout en respectant leurs valeurs respectives de porosité ; le THC515 adsorbe des quantités supérieures au NC60. Le FM30K, qui compte une quantité de groupes carboxyliques supérieure aux deux adsorbants mentionnés précédemment, mais inférieure au B1 surclasse ce dernier pour l'adsorption du dichlorométhane, en dépit de leur porosité respective, amplement en faveur du B1. La présence de groupes carboxyliques à la surface d'un charbon actif induit des forces répulsives pour l'adsorption du dichlorométhane. Cet effet n'a jusqu'à présent pas été rapporté dans la littérature traitant de l'influence des groupes de surfaces vis-à-vis de l'adsorption de dichlorométhane sur charbons actifs (Hwang et al., 1997; Carrott et al., 2001; Khan et al., 2010).

3.2.2 Modélisation des courbes d'isothermes

Le premier chapitre a introduit trois des modèles les plus usités pour décrire les courbes isothermes d'adsorption : *Freundlich*, *Langmuir* et *Langmuir-Freundlich*. Les relations descriptives de ces trois modèles sont non linéaires, *cf.* équations (1.21), (1.22) et (1.23). L'évaluation des paramètres de ces modèles est habituellement par régression.

Pour les modèles à deux paramètres comme celui de Langmuir et de Freundlich il est possible de linéariser leur relation par réécriture des équations (Dowd and Riggs, 1965). Toutefois ces transformations aboutissent à une *déformation* de la distribution des points et des erreurs associées (Colquhoun, 1969;

Kinniburgh, 1986; Persoff and Thomas, 1988). Par conséquent, chaque linéarisation présente une zone de distribution de points expérimentaux pour laquelle l'estimation des paramètres est fortement *biaisée* par les erreurs expérimentales.

Il est également possible de recourir à une régression *non linéaire*, au moyen de logiciel statistique tel que celui utilisé dans cette étude : `R` (The R Foundation for Statistical Computing, 2010). Cette méthode de régression est particulièrement adaptée pour les modèles à plus de deux paramètres comme le Langmuir-Freundlich et de manière générale car elle n'altère pas la distribution des points expérimentaux (McKay and Al-Duri, 1988; Houng and Lee, 1998; Porter et al., 1999; Allen et al., 2003; Ho, 2004). Par conséquent, pour ces trois modèles les paramètres ont été évalués par ajustement à partir de *régressions non linéaires*.

Ces régressions se basent sur la minimisation d'une *fonction d'erreur* entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle, définis par la relation (3.1).

$$\hat{y} = f(x,\theta) + \epsilon_r \tag{3.1}$$

avec,

$\hat{y}$	la valeur prédite par un modèle (-)
f	la fonction définissant le modèle (-)
x	la variable indépendante (-)
θ	les paramètres ajustables (-)
ϵ_r	l'erreur de la régression (-)

La fonction d'erreur la plus communément utilisée est la somme des carrés des résidus, on parle de méthode des *moindres carrés*. Il est possible d'utiliser d'autres fonctions d'erreur tels que le coefficient de corrélation de Spearman, la moyenne des erreurs absolues, la moyenne des erreurs relatives, *etc*. (Porter et al., 1999; Ho et al., 2002; Allen et al., 2003; Ho, 2004, 2006b,a; Gunay, 2007). Une liste de ces fonctions est présentée dans le tableau 3.3. À noter que ces fonctions sont également utilisables pour juger de la qualité de prédictions d'un modèle par rapport à des valeurs expérimentales.

Les différents travaux cités précédemment sur le sujet des régressions non linéaires se sont majoritairement centrés sur la discussion du choix de la fonction à minimiser et des répercussions sur la prédiction des paramètres des modèles. Toutefois, les derniers résultats sur ce sujet indiquent la stabilité de l'utilisation de la somme des carrés des résidus pondérés pour l'écart-type expérimental pour effectuer ces régressions (Foo and Hameed, 2010). C'est cette fonction qui a été choisie dans cette étude, l'algorithme d'optimisation pour la convergence de la régression est celui de Levenberg-Marquardt.

Pour le modèle de Langmuir, une alternative à la régression non linéaire directe avec l'équation (1.21) est proposée. La mesure de la concentration en phase gaz C_e est la variable choisie comme indépendante dans les relations, or cette variable n'est pas sans incertitude expérimentale. La capacité d'adsorption q_e est la variable dépendante, porteuse également d'une incertitude expérimentale. Ces incertitudes ou erreurs peuvent se corréler favorablement ou défavorablement au cours de la régression. Les conditions expérimentales initiales que sont la masse d'adsorbant m, la concentration initiale en phase gaz C_i et le volume du réacteur V sont par nature plus précis que la concentration en phase gaz à l'équilibre et par

Fonction d'erreur	Dénomination	Équation
coefficient de détermination	r^2	$\dfrac{\sum_{i=1}^{n}(\hat{y}_i-\bar{y})^2}{\sum_{i=1}^{n}(\hat{y}_i-\bar{y})^2+\sum_{i=1}^{n}(y_i-\hat{y}_i)^2}$
somme des carrés des résidus	RSS	$\sum_{i=1}^{n}(y_i-\hat{y}_i)^2$
somme des carrés des résidus pondérés	RSSP	$\sum_{i=1}^{n}\dfrac{(y_i-\hat{y}_i)^2}{s_{y_i}^2}$
moyenne des erreurs absolues	ANE	$\dfrac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\lvert y_i-\hat{y}_i\rvert$
moyenne des erreurs relatives	ARE	$\dfrac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\dfrac{y_i-\hat{y}_i}{y_i}\right)$
coefficient de corrélation de Spearman	r_s	$1-6\dfrac{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\hat{y}_i)^2}{n(n-1)^2}$
variance des erreurs relatives	s_{RE}^2	$\dfrac{1}{n-1}\left[\sum_{i=1}^{n}\left(\left(\dfrac{y_i-\hat{y}_i}{y_i}\right)-\dfrac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\dfrac{y_i-\hat{y}_i}{y_i}\right)\right)^2\right]$
Chi 2 modifié	χ^2	$\dfrac{1}{n-d}\sum_{i=1}^{n}\left(\dfrac{y_i-\hat{y}_i}{y_i}\right)$
déviation de Marquardt	MPSD	$\sqrt{\dfrac{1}{n-d}\sum_{i=1}^{n}\left(\dfrac{y_i-\hat{y}_i}{y_i}\right)}$

Table 3.3 – Fonctions d'erreurs utilisables dans les régression non linéaires. n et d sont respectivement le nombre de mesures et le degré de liberté du modèle.

conséquent porteurs d'incertitudes expérimentales plus faibles. L'approche proposée ici est de reformuler la relation de Langmuir à partir des paramètres initiaux afin d'exprimer la variable dépendante q_e en fonction de variables indépendantes m, V et C_i afin de minimiser les corrélations entre les incertitudes des variables dépendantes et indépendantes.

La combinaison du bilan massique et de la relation de Langmuir définis respectivement par les équa-

tions (1.40) et (1.21) donne la relation (3.2)

$$q_e = \frac{q_m b_L \left(C_i - \frac{q_e m}{V}\right)}{1 + b_L \left(C_i - \frac{q_e m}{V}\right)} \tag{3.2}$$

La résolution de cette équation quadratique donne deux racines. Cependant, une seule de ces racines est cohérente physiquement et définie par la relation (3.3), référencée « Langmuir-v2 ». Selon cette relation, la capacité d'adsorption q_e n'est pas dépendante de la concentration en phase gaz à l'équilibre C_e.

$$\begin{aligned} q_e = & \frac{V + b_L m q_m + C_i V b_L}{2 b_L m} \\ & - \frac{\sqrt{(C_i V b_L)^2 + 2 C_i V^2 b_L - 2 C_i V b_L^2 m q_m + V^2 + 2 V b_L m q_m + (b_L m q_m)^2}}{2 b_L m} \end{aligned} \tag{3.3}$$

Pour chaque isotherme, les quatre modélisations par les relations de *Freundlich*, *Langmuir*, *Langmuir-v2* et Langmuir-Freundlich ont été effectuées. Pour chaque modélisation, la distribution des résidus entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites a été analysée afin d'appréhender et juger les modélisations. Un exemple de ces graphiques est présenté sur les figures 3.10 et 3.11 dans le cas du `FM30K` et de l'adsorption d'isopropanol.

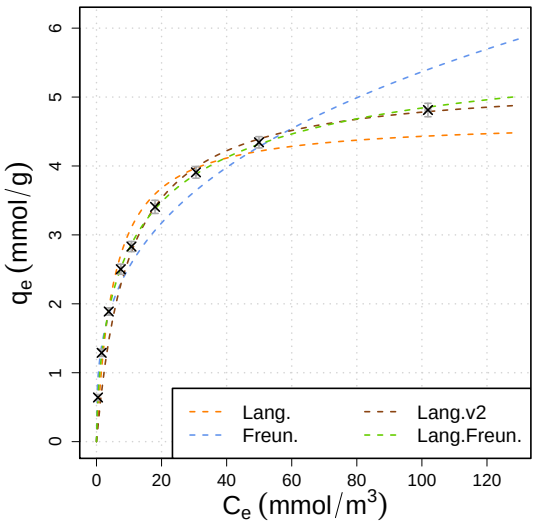


FIGURE 3.10 – Isotherme d'adsorption d'isopropanol sur le `FM30K` et prédictions par les quatre modèles.

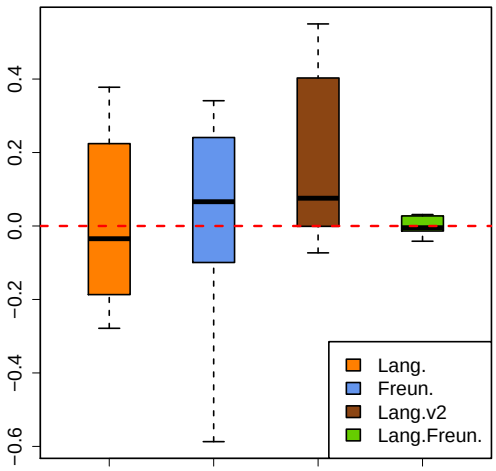


FIGURE 3.11 – Distributions des résidus entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales pour les quatre modèles.

Compte tenu du nombre de graphiques générés au cours de l'exploitation de ces données, une forme graphique concise pour chaque modèle est représentée sur les figures 3.12–3.15 par une droite de répartition ; l'ensemble des valeurs prédites par chaque modèle est représenté en fonction de l'ensemble des valeurs mesurées expérimentalement.

Ces quatre modélisations sont fidèles aux points expérimentaux, toutefois on distingue des écarts de

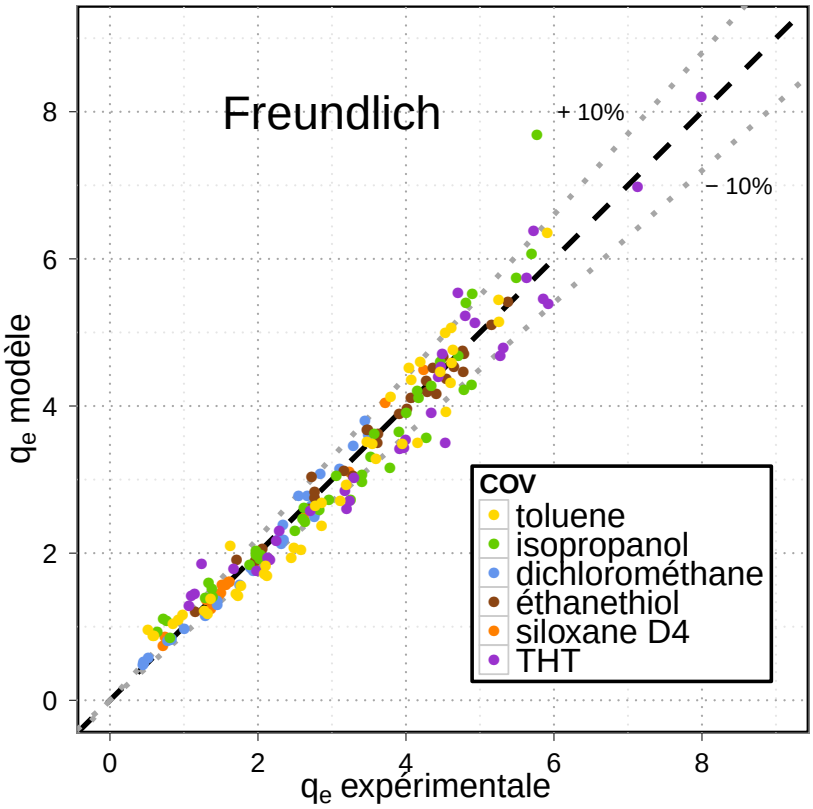


FIGURE 3.12 – Résultats de la modélisation par le modèle de Freundlich pour l'ensemble des isothermes.

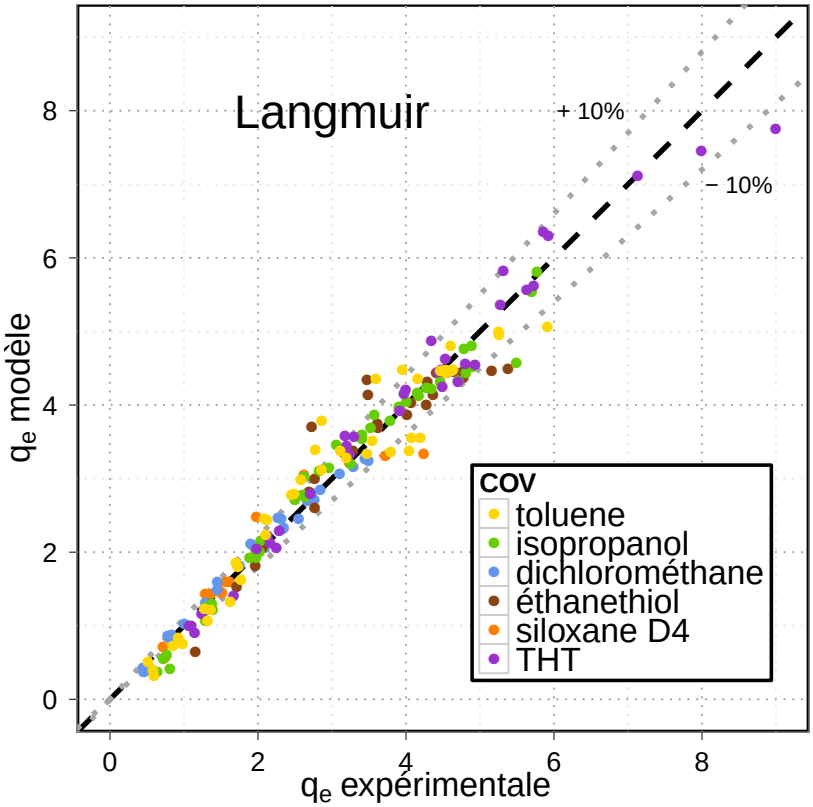


FIGURE 3.13 – Résultats de la modélisation par le modèle de Langmuir pour l'ensemble des isothermes.

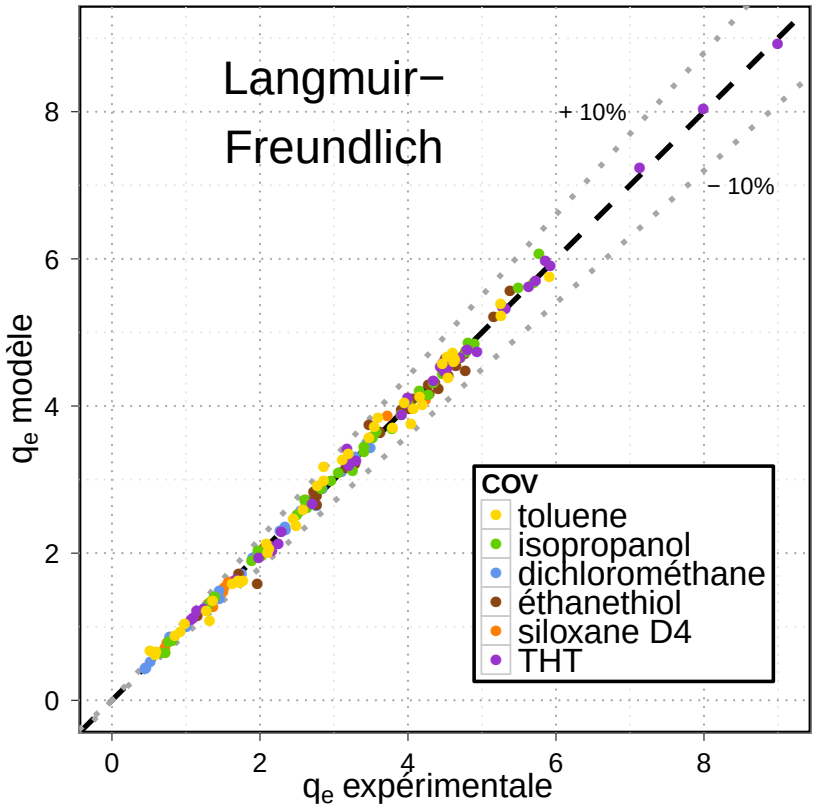


FIGURE 3.14 – Résultats de la modélisation par le modèle de Languir-Freundlich pour l'ensemble des isothermes.

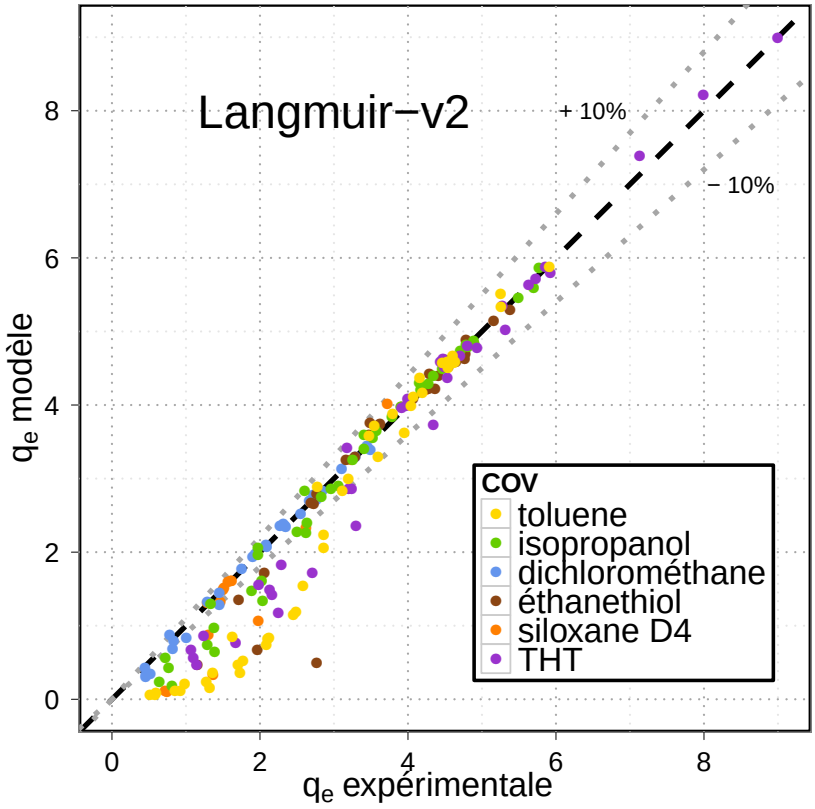


FIGURE 3.15 – Résultats de la modélisation par le modèle de Langmuir-v2 pour l'ensemble des isothermes.

performance entre les modélisations. Sur les figures 3.12 et 3.13 respectives aux modèles de Freundlich et Langmuir, un certain nombre de points sont dispersés en dehors de la zone d'erreur de 10%. Pour les deux modèles, ces points sont indépendants du COV et couvrent l'ensemble de la gamme de valeurs de capacité d'adsorption mesurées. Il est notable que les points en dehors de la zone d'erreur de 10% ne sont pas les mêmes entre les deux modèles, soulignant là, l'individualité de chaque modèle. De la même façon, la figure 3.15 relative à l'utilisation du modèle Langmuir-v2 indique une nette disparité entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales pour des valeurs faibles et ce quel que soit le COV considéré. En revanche aux valeurs élevées, on observe une bonne fidélité du modèle. Le modèle semble biaisé aux faibles valeurs, en dépit de l'utilisation de la pondération dans la régression.

La figure 3.14 relative au modèle de Langmuir-Freundlich affiche une fidélité supérieure de ce dernier par rapport à celles discutées précédemment. La flexibilité associée à l'introduction d'un troisième paramètre de modélisation explique l'écart observé entre ce modèle et les précédents qui ne reposent que sur deux paramètres ajustables. Toutefois, l'addition d'un troisième paramètre requiert une vigilance particulière ; son intérêt doit avoir un sens statistiquement significatif. L'utilisation d'outils statistiques comparatifs comme l'ANOVA requiert des échantillons comparés qu'ils suivent une loi normale dont la densité de probabilité est définie par la relation (3.4).

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right) \tag{3.4}$$

Les *résidus relatifs* sont préférés aux *résidus* pour effectuer la comparaison des modèles afin de ne pas biaiser la comparaison par l'importance des valeurs aux fortes capacités d'adsorption. Afin d'appréhender si les distributions des résidus relatifs suivent une loi normale, les représentations de la densité des derniers sous forme d'histogramme sont comparées aux courbes de densité de loi normale de moyenne et de variance prises égales à celles des échantillons comparés. Ces quatre comparaisons sont présentées sur la figure 3.16.

Les résidus relatifs issus des modélisations de Langmuir et de Freundlich semblent, en première analyse, suivre une loi normale. En revanche, les histogrammes des résidus relatifs aux modélisations de Langmuir-Freundlich et Langmuir-v2 n'indiquent pas de fortes vraisemblances avec une loi normale.

Deux tests de normalité sont appliqués sur ces échantillons : le test de Shapiro-Wilk selon la relation (3.5) ainsi que le test de Kolmogorov-Smirnov (Royston, 1982; Sheskin, 2000; Baillargeon, 2002). L'hypothèse nulle H_0 de ces deux tests stipule que les échantillons suivent une loi normale, la valeur de probabilité de rejet, « p-value », de cette hypothèse est fixée à 0,05. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.4 ainsi que le coefficient d'aplatissement de Pearson ou « kurtosis » de chaque échantillon, défini selon la relation (3.6).

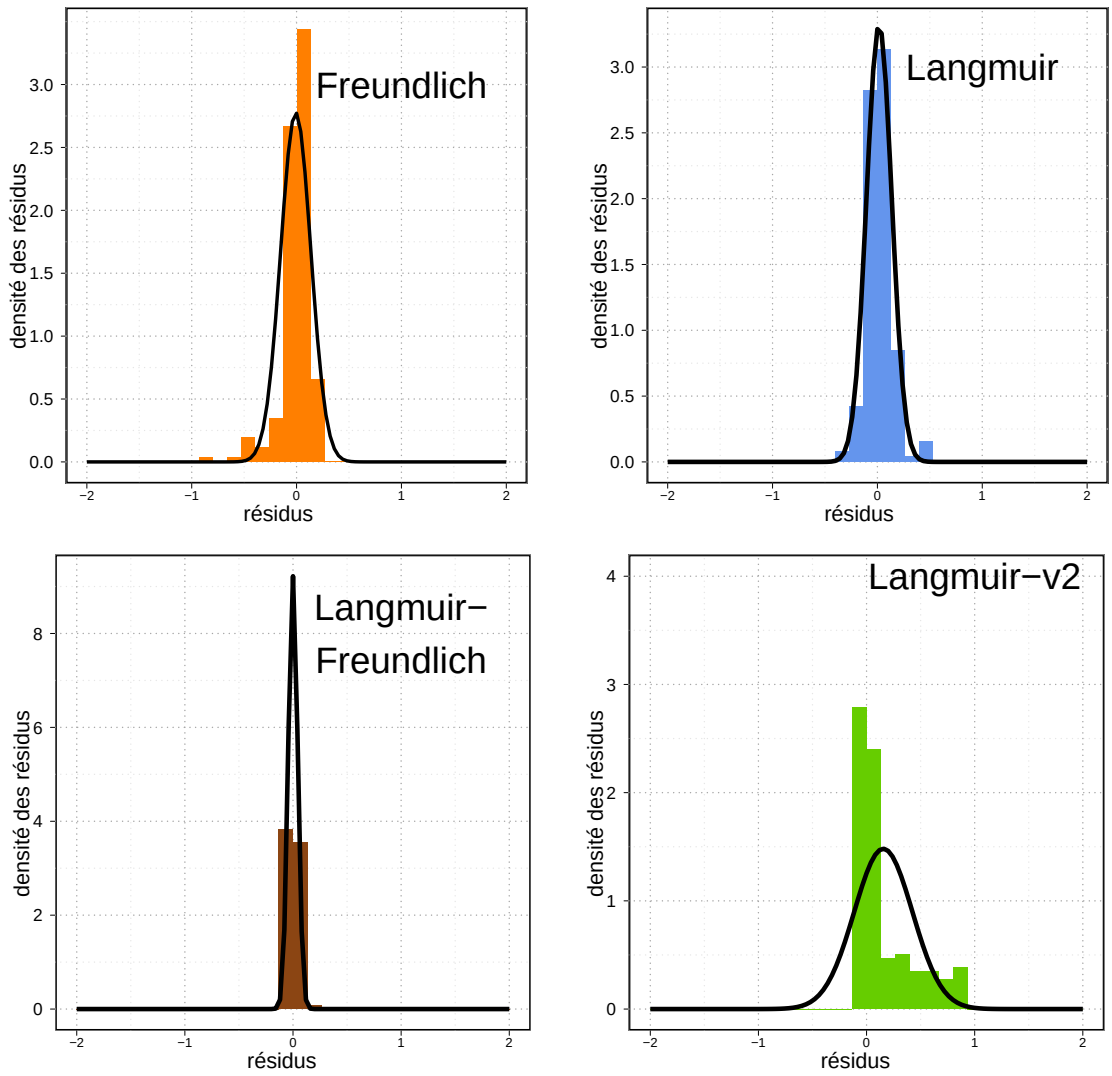


FIGURE 3.16 – Comparaison des populations des résidus aux distributions normales respectives.

$$W_S = \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} a_i \psi_i\right)^2}{\sum_{i=1}^{n} y_i - \bar{y}_i} \qquad \text{pour } (a_i, \ldots, a_n) = \frac{m^\top V^{-1}}{\sqrt{m^\top V^{-1} V^{-1} m}} \tag{3.5}$$

$$\kappa = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^4}{(n-1)\, s^4} \tag{3.6}$$

avec,

ψ_i	la statistique d'ordre de rang i dans la population (-).
m_i	la valeur prédite pour la statistique d'ordre de variables suivant une distribution normale (-)

Les deux tests rejettent H_0, aucune des populations de résidus ne suit une loi normale, l'utilisation des tests statistiques usuels comparatifs est proscrite. De plus, les kurtosis obtenus sont supérieurs à 3, les distributions sont *leptokurtiques*, la forme de ces distributions est trop *pointue* pour respecter une

Modèle	Shapiro-Wilk		Kolmogorov-Smirnov		Kurtosis
	valeur du test W	p-value	valeur du test D	p-value	κ
Freundlich	0,838	$1{,}9.10^{-13}$	0,297	$2{,}6.10^{-15}$	10,6
Langmuir	0,936	$1{,}6.10^{-07}$	0,254	$2{,}5.10^{-11}$	6,1
Langmuir-Freundlich	0,816	$2{,}1.10^{-14}$	0,424	$2{,}2.10^{-16}$	18,9
Langmuir-v2	0,726	$2{,}2.10^{-16}$	0,375	$2{,}6.10^{-16}$	3,4

Table 3.4 – Tests statistiques de normalité pour les résidus relatifs issus des quatre modélisations.

loi normale, ceci expliquant les écarts à la normalité mesurés pour ces dernières. Il est alors nécessaire d'utiliser un test non paramétrique pour comparer les populations.

L'intérêt de l'utilisation du modèle à trois paramètres, Langmuir-Freundlich, est vérifié en deux étapes. La première consiste à établir statistiquement la différence entre les populations des résidus comparées deux à deux par rapport à celle du modèle de Langmuir-Freundlich. La seconde étape doit déterminer si cette différence est en faveur de la modélisation par le Langmuir-Freundlich, au moyen des évaluateurs de vraisemblances applicables à nos données.

Le test d'identité de Wilcoxon-Mann-Whitney est utilisé pour établir la différence significative entre les populations des résidus relatifs. L'hypothèse nulle H_0 de ce test est que les deux échantillons appartiennent à une même population ; les résidus relatifs ne sont pas *significativement différents*. La valeur de probabilité de rejet, p-value, de cette hypothèse est également fixée à 0,05.

Modèle	valeur du test	p-value
Langmuir-Freundlich⇔Freundlich	16 333	0,017
Langmuir-Freundlich⇔Langmuir	16 131	0,013
Langmuir-Freundlich⇔Langmuir-v2	13 507	<0,001

Table 3.5 – Tests d'identité de Wilcoxon-Mann-Whitney des résidus des modélisations avec comme référence la modélisation de Langmuir-Freundlich.

Les valeurs de probabilité obtenues pour les comparaisons sont inférieures à la valeur seuil de rejet, l'hypothèse H_0 est rejetée, les populations de résidus relatifs sont significativement différentes.

Une interprétation quantitative des résultats de régressions est présentée dans le tableau 3.6, où les valeurs des coefficients de détermination des droites de répartition, la moyenne des χ^2 de l'ensemble des régressions et leurs variances associées sont résumés modèle par modèle. L'utilisation du χ^2 permet une comparaison *directe* et *non biaisée* des modèles entre eux, cette fonction d'erreur tenant compte du *degré de liberté* du modèle.

Modèle	r^2	$\bar{\chi}^2$	$s^2_{\bar{\chi}^2}$
Freundlich	0,961	$3{,}61.10^{-2}$	$1{,}25.10^{-3}$
Langmuir	0,961	$4{,}04.10^{-2}$	$1{,}73.10^{-3}$
Langmuir-Freundlich	0,997	$4{,}50.10^{-3}$	$2{,}34.10^{-5}$
Langmuir-v2	0,958	$1{,}55.10^{-1}$	$2{,}90.10^{-2}$

Table 3.6 – Analyses des régressions pour les quatre modèles.

Les résultats dans le tableau 3.6 confirment les conclusions à partir des figures 3.12–3.14. Les modèles de Langmuir et Freundlich affichent des résultats statistiques comparables, meilleurs que ceux obtenus avec le modèle Langmuir-v2 mais inférieurs à ceux correspondant au modèle de Langmuir-

Freundlich. La valeur moyenne des χ^2 modifiés de ce dernier est inférieure d'un ordre de grandeur à celles des modèles bi-paramétriques, la variance associée est inférieure de deux ordres de grandeur. L'utilisation du modèle de Langmuir-Freundlich est statistiquement justifié et aboutit à une prédiction plus juste des valeurs de capacités d'adsorption mesurées expérimentalement.

Pour conclure cette discussion sur le choix des modèles, les diagrammes des *résidus relatifs* en fonction des capacités d'adsorption sont présentés sur la figure 3.17 et les densités des *résidus* sont regroupées sur la figure 3.18.

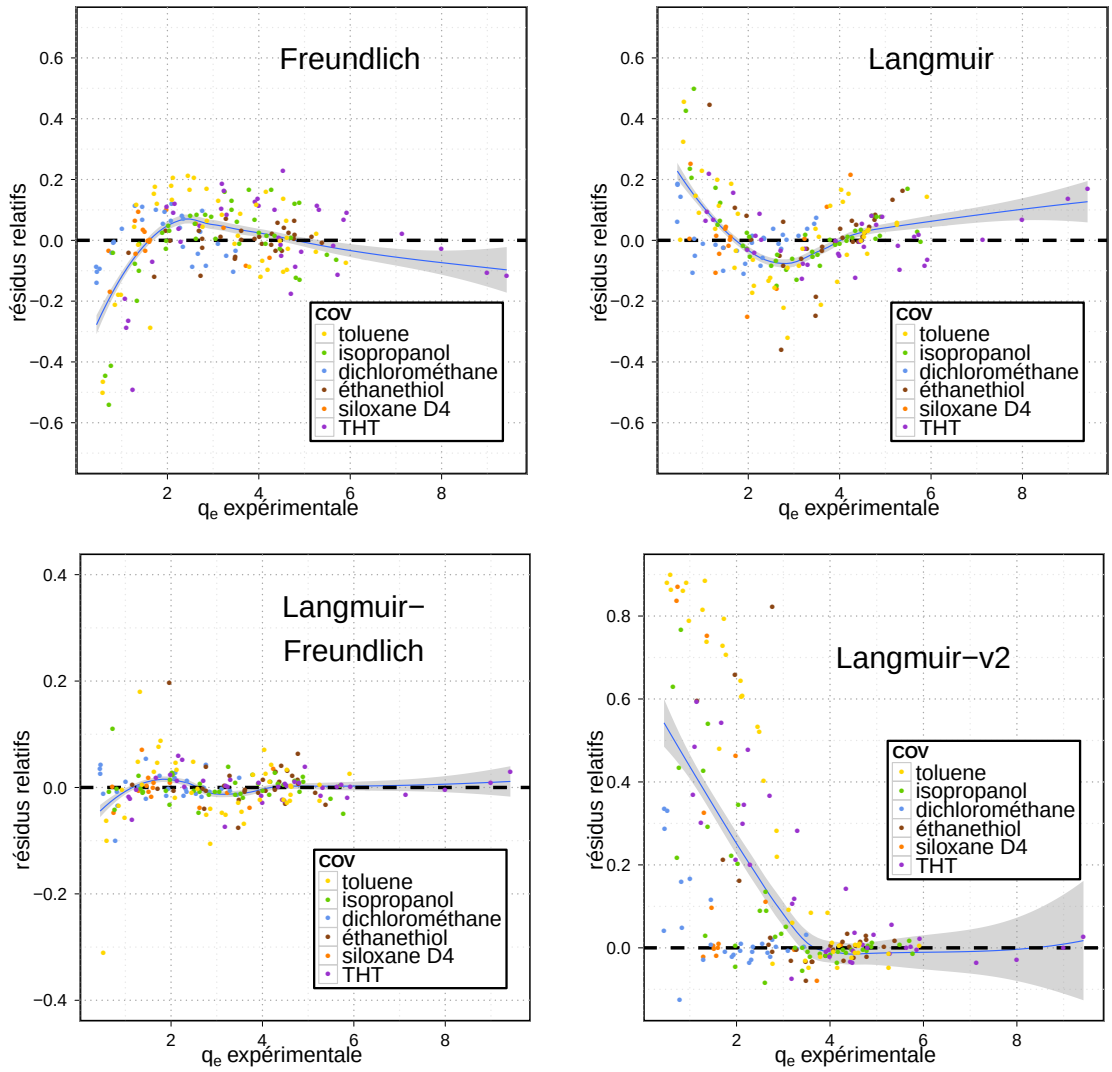


FIGURE 3.17 – Diagramme des résidus relatifs en fonction des valeurs de capacité d'adsorption. La tendance est représentée par une courbe bleue, dont la zone grisée correspond à l'intervalle de confiance de cette tendance pour un α pris à 0,05.

La figure 3.17 indique pour les modèles de Langmuir et Freundlich des tendances variables sur la gamme de capacités d'adsorption étudiée, mettant en avant le manque de « flexibilité » de ces deux modèles pour nos données. Il est intéressant de noter que les tendances observées pour les résidus relatifs de ces deux modèles sont inversées. Avec le modèle Langmuir-Freundlich, cette tendance est stable sur la gamme étudiée et proche de la valeur nulle. En revanche, le modèle Langmuir-v2 montre un très bon comportement aux fortes valeurs de capacité d'adsorption, mais prédit inexactement les faibles capacités d'adsorption. Cette alternative pour ajuster les paramètres de la relation de Langmuir a démontré des résultats très satisfaisants dans le cadre de résultats présentés antérieurement (Boulinguiez and Le

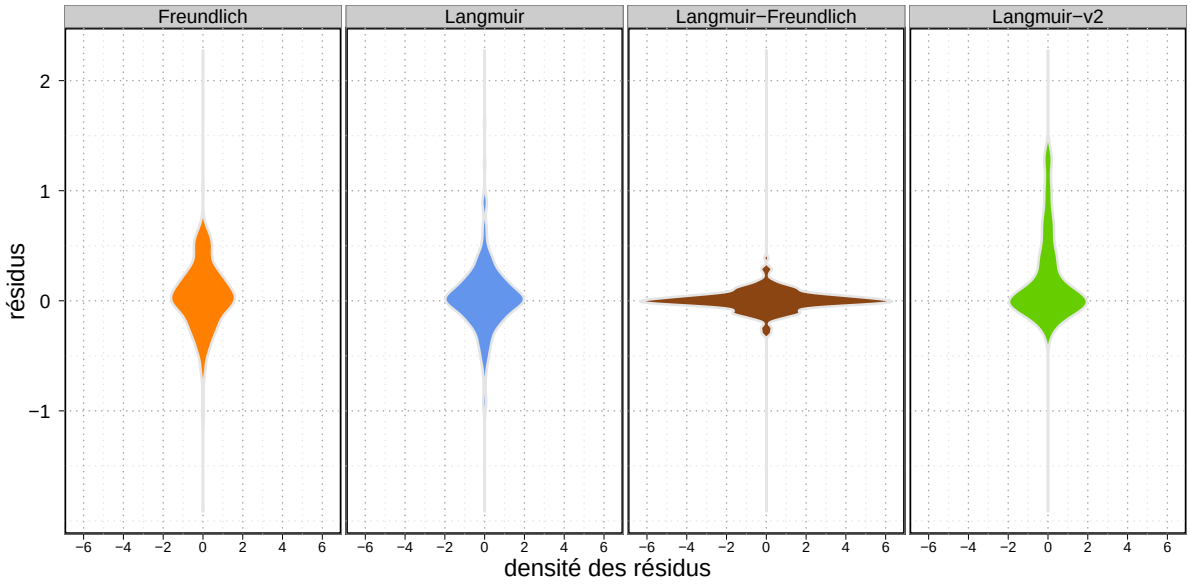


FIGURE 3.18 – Densité de la population des résidus obtenus par régression avec les quatre modèles.

Cloirec, 2009), toutefois son utilisation sur une gamme de concentration plus large présente un biais aux faibles valeurs. La généralisation et la compréhension de cette méthode requiert encore des travaux, la possibilité d'un réajustement de la pondération représente une voie à explorer.

La représentation des résidus, non relatifs, sur la figure 3.18 confirme les observations et conclusions basées sur les résidus relatifs, à savoir que la modélisation par la relation de Langmuir-Freundlich est plus pertinente que les autres.

Les valeurs ajustées des paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich sont résumées dans le tableau 3.7. Pour chaque régression la valeur du coefficient de détermination entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales est incluse ainsi que les erreurs standards des paramètres du modèle.

COV	Adsorbant	q_m (mol.kg^{-1})		b_{LF} (m$^{3/n_{LF}}$.mmol$^{-n_{LF}}$)		$1/n_{LF}$ (-)		r^2
toluène	B1	7,38	± 0,52	0,48	± 0,06	0,54	± 0,04	0,993
	NC60	4,37	± 0,18	1,71	± 0,26	0,59	± 0,04	0,993
	FM30K	3,93	± 0,24	2,20	± 0,61	0,65	± 0,08	0,983
	THC515	4,81	± 0,11	2,99	± 0,65	0,57	± 0,06	0,993
isopropanol	B1	29,05	± 13,34	0,04	± 0,02	0,43	± 0,02	0,998
	NC60	6,05	± 0,21	0,14	± 0,01	0,73	± 0,03	0,999
	FM30K	6,20	± 0,14	0,19	± 0,01	0,64	± 0,01	0,999
	THC515	6,66	± 0,28	0,15	± 0,01	0,88	± 0,04	0,995
dichlorométhane	B1	4,26	± 0,55	0,02	± 0,01	0,94	± 0,07	0,998
	NC60	5,52	± 0,43	0,04	± 0,02	0,76	± 0,03	0,998
	FM30K	3,91	± 0,51	0,06	± 0,01	0,75	± 0,06	0,999
	THC515	6,87	± 0,81	0,04	± 0,01	0,71	± 0,03	0,998
éthanethiol	B1	32,00	± 4,67	0,03	± 0,01	0,34	± 0,02	0,998
	NC60	16,92	± 3,96	0,04	± 0,01	0,54	± 0,02	0,999
	FM30K	6,54	± 3,33	0,83	± 0,75	0,20	± 0,16	0,950
	THC515	5,51	± 0,28	0,10	± 0,01	0,61	± 0,05	0,998
siloxane D4	B1	5,84	± 0,88	0,95	± 0,31	0,45	± 0,05	0,993
	FM30K	1,85	± 0,19	1,76	± 0,63	0,31	± 0,06	0,998
	THC515	1,62	± 0,02	21,96	± 10,16	0,60	± 0,17	0,987
THT	B1	12,81	± 0,70	0,12	± 0,01	0,64	± 0,02	0,998
	NC60	5,15	± 0,12	0,41	± 0,02	0,75	± 0,03	0,997
	FM30K	5,07	± 0,31	0,35	± 0,03	0,76	± 0,07	0,997
	THC515	5,85	± 0,04	0,67	± 0,01	0,89	± 0,02	0,999

Table 3.7 – Valeurs des paramètres ajustés du modèle de Langmuir-Freundlich appliqué à l'adsorption des différents COV à 25 °C.

Les comportements décrits dans l'analyse des isothermes dans la section 3.2.1 se traduisent dans les valeurs des paramètres. Ainsi, les valeurs de q_m déterminées pour le matériau B1 sont les plus grandes quel que soit le COV — à l'exception du dichlorométhane sur le THC515 — traduisant les fortes capacités d'adsorption de ce matériau aux concentrations proches des conditions de saturation.

Les valeurs du paramètre b_{LF} sont les plus élevées avec les textiles de carbone activé, traduisant la forte pente des courbes d'isothermes aux faibles concentrations observées avec ces matériaux. En outre, les cas spécifiques des adsorptions d'éthanethiol sur les matériaux sont retranscrits avec la valeur de q_m qui pour le B1 surclasse toutes les autres ainsi que celle pour le FM30K couplée à une valeur de b_{LF} forte.

L'analyse de l'adsorption de quatre COV que sont le toluène, l'isopropanol, le siloxane D4 et le THT indique un comportement respectant les hypothèses de la physisorption. Par conséquent, les capacités d'adsorption sur les différents matériaux présentent des tendances qui sont corrélées à la porosité de l'adsorbant.

L'adsorption de dichlorométhane et d'éthanethiol affichent des tendances suggérant des interactions avec les groupes fonctionnels de surface, qui une fois prises en compte permettent l'interprétation des courbes isothermes obtenues.

La discussion de la modélisation de ces isothermes par les relations de Freundlich, Langmuir et Langmuir-Freundlich a abouti à la validation de l'utilisation du modèle à trois paramètres ajustables de Langmuir-Freundlich, statistiquement plus pertinent que les modèles bi-paramétriques. Les observations tirées de l'analyse des courbes d'isothermes sont retranscrites par les valeurs des paramètres ajustés par régression.

3.3 Régénération des matériaux par désorption thermique

Le choix d'un matériau adéquat pour les applications visées doit prendre en compte ses capacités d'adsorption vis-à-vis des composés cibles mais également sa régénération, afin de tirer profit d'une unité de traitement d'adsorption–désorption.

Afin d'étudier le potentiel de régénération thermique des adsorbants, des analyses de désorption ont été effectuées. La première partie des ces résultats est issue d'analyses thermogravimétriques d'échantillons chargés en COV afin d'appréhender la désorption de ces derniers. Certaines observations au cours de ces expériences nous ont amené à considérer les réactions éventuelles lors de la désorption. Par conséquent, les résultats de séries d'expériences de suivi de la composition de la phase gaz et de l'état de la surface de matériaux sont présentés et discutés, préalablement aux analyses de comportement d'un adsorbant lors de cycles d'adsorption–désorption pour chaque COV.

3.3.1 Balayage thermique sur des matériaux vierges

Une première expérience de perte de masse sur les quatre matériaux vierges a été conduite afin d'évaluer le comportement de chacun lors d'un échauffement. Ceux-ci ont été conditionnés selon le protocole présenté dans la section 2.1, puis exposés à l'air ambiant pendant 5 h. L'humidité relative a été mesurée à 60% le jour de l'expérience. Le suivi de perte de masse par mesures thermogravimétriques est présenté sur la figure 3.19.

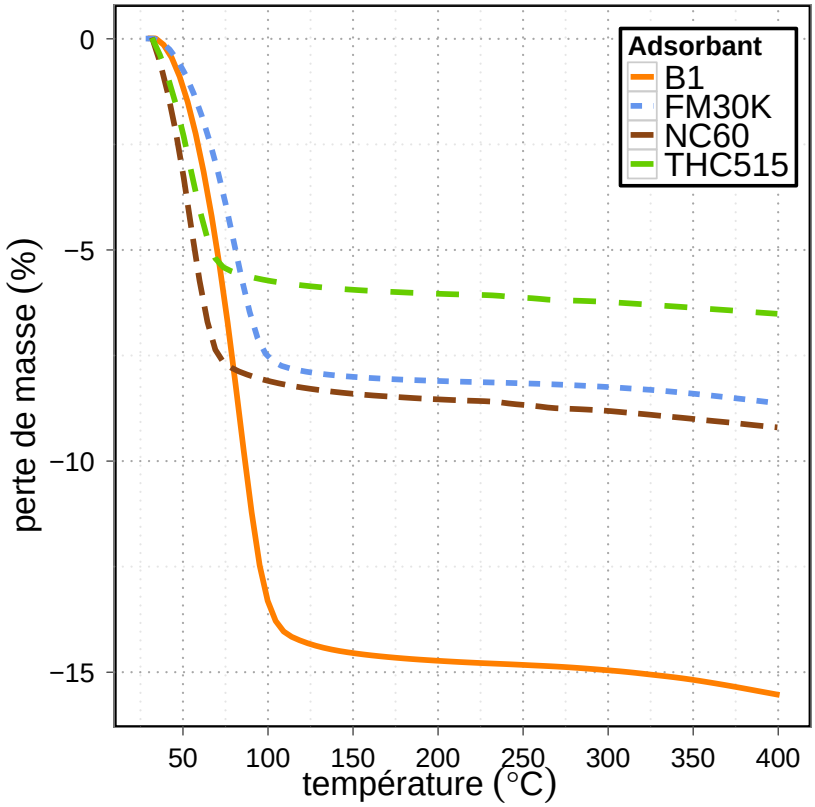


FIGURE 3.19 – Perte de masse relative des échantillons vierges d'environ 20 mg, à 5 °C.min^{-1} sous courant d'azote.

Pour les 4 matériaux, une perte de masse est observée pour des températures proches de 100 °C, ca-

ractéristique de la désorption d'eau (Bagreev et al., 2001). La perte de masse mesurée pour le THC515 est la plus faible avec seulement 6,5%. Le FM30K et le NC60 présentent une désorption d'eau similaire avec une perte de masse de 8%, alors que la courbe obtenue avec le charbon actif en grains B1 montre la plus forte perte de masse par désorption d'eau avec une valeur d'environ 15%, la porosité particulièrement développée de ce dernier expliquant cet écart. Les fonctions de surface sont susceptibles d'intervenir sur l'adsorption d'eau, deux types d'adsorption sont généralement définies pour l'eau, *l'eau libre* et *l'eau liée*. En revanche, il est intéressant de noter que le THC515, second matériau le plus poreux, ne semble pas présenter une forte affinité avec l'eau. À noter que pour les quatre matériaux, une exposition de *quelques heures* suffit à adsorber une quantité d'eau non négligeable.

3.3.2 Désorption des matériaux chargés en COV

La régénération des matériaux chargés en COV est discutée à partir des courbes DTG obtenues pour chaque COV et pour chaque matériau. Il est à noter que les adsorbants ont été délibérément plus chargés qu'ils ne le seraient dans des conditions réelles, en raison des niveaux de sensibilité des appareillages utilisés. Les courbes présentées dans les figures 3.20–3.22 sont celles obtenues pour le toluène, l'isopropanol et le dichlorométhane.

Pour ces trois composés, les courbes DTG sont en accord avec les capacités d'adsorption mesurées entre les adsorbants.

Les désorptions conduites sous courant d'air reconstitué n'ont montré aucune variation par rapport à celles obtenues sous courant d'azote. Cela suggère une désorption non modifiée ou altérée par la présence d'oxygène. On peut dès lors admettre que leur désorption se déroule sans transformation de l'adsorbat.

Les courbes rapportées sur les figures 3.20–3.22 sont particulièrement simples et ne présentent pas de désorption atypique. Pour *l'isopropanol* et le *dichlorométhane*, les courbes sont composées d'un pic principal, centré à une température proche de 100 °C, quel que soit l'adsorbant considéré. L'étalement de ce pic à des températures supérieures pour les adsorbants ayant des microporosités relatives élevées indique l'augmentation d'énergie d'interaction entre les molécules adsorbées et le matériau (Zhao et al., 1998).

L'adsorption de molécules dans des pores de plus faibles dimensions implique une augmentation des forces d'interaction et par conséquent de l'énergie requise pour les désorber (Ruthven, 1984; Bagreev et al., 2002; Kim et al., 2006). Dès lors, un charbon actif comme le B1 présentant une mésoporosité non négligeable est prédisposé à commencer une désorption d'un quelconque COV à des températures plus basses que les textiles de carbone activé, sous réserve d'interactions chimiques limitées via les groupements de surface.

. En effet, les DTG présentées dans les figures 3.20–3.22 montrent toutes une pente plus forte dans la partie croissante du pic principal dans le cas du B1 que pour n'importe quel autre adsorbant, du fait d'une partie de l'adsorption des COV dans sa mésoporosité, confirmant le rôle de la mésoporosité dans l'explication des capacités d'adsorption singulières de ce matériau. Pour les autres adsorbants, les courbes présentent un léger épaulement au départ, attribué à la très faible proportion de molécules adsorbées dans leur mésoporosité. Ces courbes indiquent également qu'une forte quantité de COV est désorbée au départ de la régénération, de surcroît dans le cas du B1 pour les raisons mentionnées ci-dessus.

La désorption du siloxane affiche un comportement singulier et complexe en comparaison avec celui

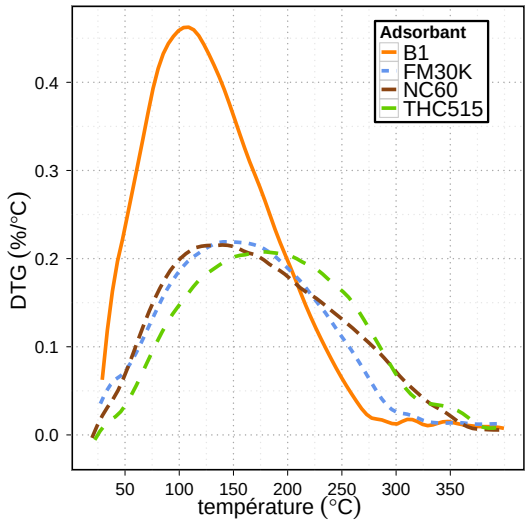


FIGURE 3.20 – Courbes DTG mesurées pour les quatre adsorbants chargés en toluène. Régénération effectuée sous courant *d'azote*.

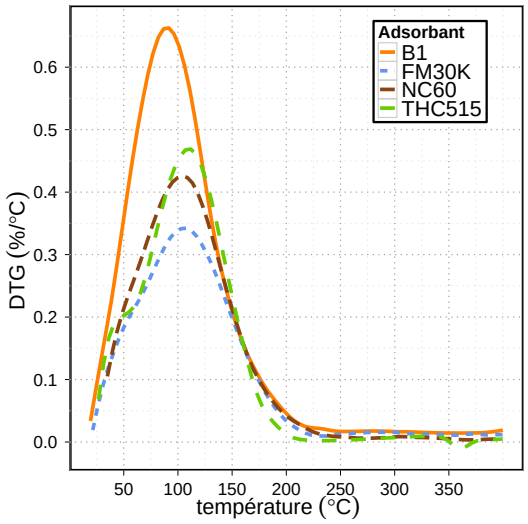


FIGURE 3.21 – Courbes DTG mesurées pour les quatre adsorbants chargés en isopropanol. Régénération effectuée sous courant *d'azote*.

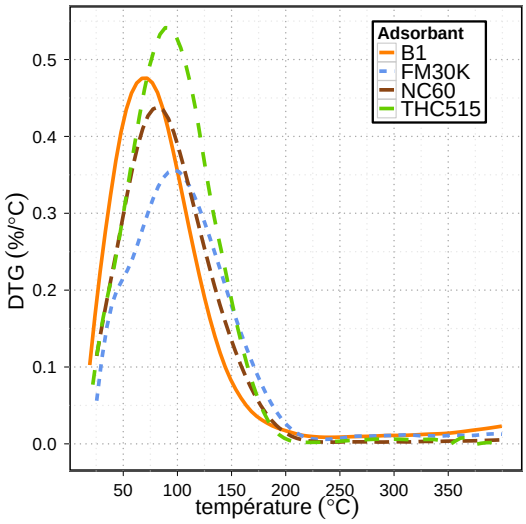


FIGURE 3.22 – Courbes DTG mesurées pour les quatre adsorbants chargés en dichlorométhane. Régénération effectuée sous courant *d'azote*.

des COV discutés précédemment, comme l'indiquent les courbes de DTG présentées sur la figure 3.23.

Les quantités désorbées reflètent toujours les capacités d'adsorption respectives des matériaux, mais les courbes présentent des agencements complexes de pics, sur la quasi-totalité de la gamme de température. Il est nécessaire de porter les matériaux à des températures supérieures à 300 °C pour observer une diminution de la désorption, indiquée par la *pente négative* de la courbe à ces températures. Par conséquent, la mise en œuvre de désorption à des températures inférieures à 200 °C est synonyme d'une régénération incomplète. Des études précédentes avaient abouti à des conclusions similaires à partir d'autres types d'expériences de régénération, conduites avec les siloxanes (Schweigkofler and Niessner, 2001; Dewil et al., 2006; Finocchio et al., 2009).

Pour le charbon B1, cet arrangement de pics couvre la gamme de températures 70–320 °C, contrairement aux autres adsorbants, pour lesquels cette gamme est légèrement décalée vers des températures su-

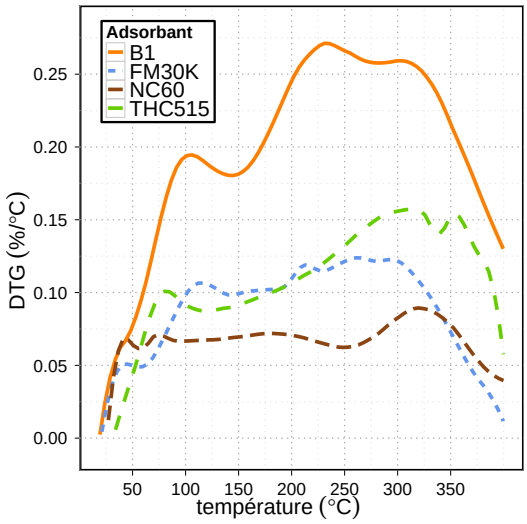


FIGURE 3.23 – Courbes DTG mesurées pour les quatre adsorbants chargés en siloxane D4. Régénération effectuée sous courant d'azote.

périeures, suggérant les mêmes tendances entre les adsorbants en fonction de leur mésoporosité qu'avec les COV discutés précédemment. De plus, si le premier pic est assimilé aux molécules faiblement adsorbées, vraisemblablement dans la mésoporosité, on observe que celui-ci est plus conséquent dans le cas de l'adsorbant `B1`. Les pics à des températures de l'ordre de 300 °C, représentatifs de l'adsorption dans les micropores, sont proportionnellement plus prononcés dans le cas des adsorbants microporeux, confirmant les hypothèses avancées à partir des résultats d'adsorption dans la section 3.2.

La forme de ces DTG suggère la désorption non pas d'un seul composé, mais de plusieurs. Or, il a été rapporté dans la littérature que la formation de *sous-produits* dans le cas des siloxanes n'était pas à exclure ; par ouverture du cycle et formation de polydiméthylsiloxane et silice (Finocchio et al., 2008, 2009). Considérant la température d'ébullition du siloxane D4, il apparaît comme peu probable que ce dernier soit désorbé à des températures inférieures à 250 °C, dès lors la formation de sous-produits volatils de *plus faibles poids moléculaire* et *température d'ébullition* expliquent la présence de pics sur la gamme 100–250 °C.

Sur cette simple expérience et en considérant le `THC515`, le bilan massique de la quantité de siloxane désorbée dévie de la valeur prédite par l'isotherme, seulement 63% de la quantité de siloxane adsorbé est désorbée à 350 °C. La formation d'une espèce amorphe telle que la *silice*, avancée par Finocchio et al. (2009) annonce un probable phénomène d'épuisement de la capacité d'adsorption au cours de cycles d'adsorption–désorption.

Les courbes DTG obtenues pour les COV soufrés sont présentées sur les figures 3.24–3.26

Les courbes présentées sur la figure 3.24 sont comparables à celles rapportées pour le toluène, le dichlorométhane et l'isopropanol. Elles présentent un pic principal proche de 160 °C confirmant la possibilité de régénérer ces adsorbants à des températures inférieures à 200 °C. À noter que ce pic s'élargit dans les cas des matériaux à la microporosité relative élevée. Les mêmes phénomènes sont observés entre les adsorbants et confirment les conclusions déjà énoncées.

En revanche les courbes de DTG rapportées sur les figures 3.25 et 3.26 pour les thiols indiquent un tout autre comportement, encore différent de celui observé lors de la désorption de siloxane D4. En effet,

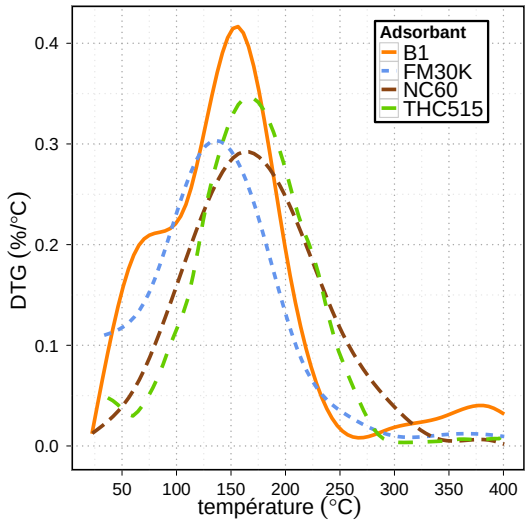


FIGURE 3.24 – Courbes DTG mesurées pour les quatre adsorbants chargés en THT. Régénération effectuée sous courant d'azote.

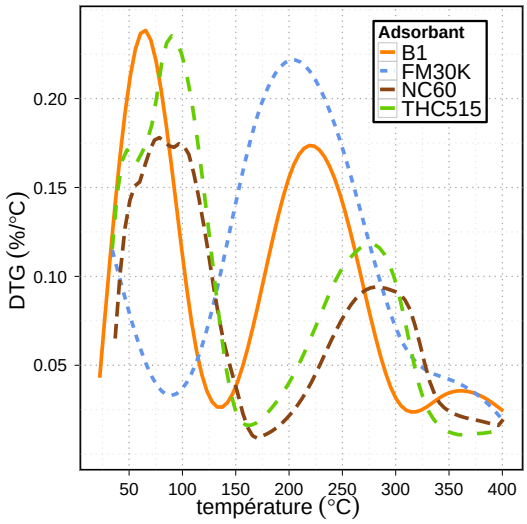


FIGURE 3.25 – Courbes DTG mesurées pour les quatre adsorbants chargés en éthanethiol. Régénération effectuée sous courant d'azote.

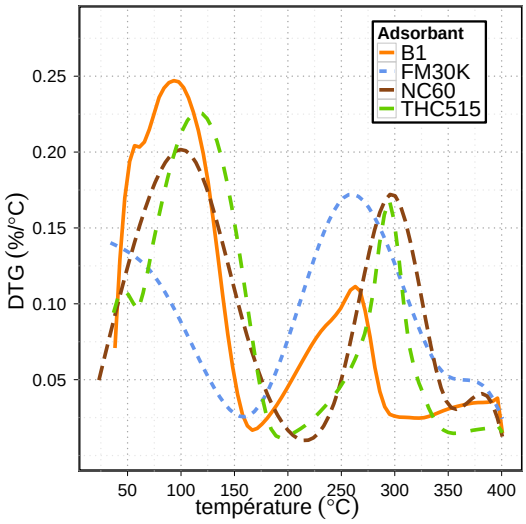


FIGURE 3.26 – Courbes DTG mesurées pour les quatre adsorbants chargés en isopropanethiol. Régénération effectuée sous courant d'azote.

pour ces deux composés, les courbes présentent *deux pics principaux*, incluant pour certains des épaulements non négligeables. L'amplitude de ces pics et leur observation avec l'ensemble des adsorbants rejettent l'hypothèse d'un unique effet de la porosité des matériaux, celui-ci est certainement effectif mais occulté par un autre phénomène prépondérant.

Les études précédentes sur la désorption thermique de thiols et de composés soufrés à partir d'adsorbants de type charbon actif ont toutes conclu sur la formation de *sous-produits* (Katoh et al., 1995; Dalai et al., 1997, 1999; Bagreev et al., 2001, 2002; Bashkova et al., 2002a,b, 2003; Bagreev and Bandosz, 2004; Bagreev et al., 2004, 2005; Bashkova et al., 2005; Kim and Yie, 2005; Tamai et al., 2006; Bashkova et al., 2007; Farag, 2007; Cui and Turn, 2009).

Dès lors, la compréhension et l'explication détaillée de la forme des courbes de DTG mesurées requièrent une étude avancée du suivi de la composition de la phase gaz et de l'état de surface des

matériaux. Toutefois, en première interprétation et par analogie avec les courbes de DTG de désorption du dichlorométhane et de l'isopropanol, COV aux températures d'ébullition basses, on peut considérer que le premier pic des courbes est relatif au *composé de départ*, éthanethiol ou isopropanethiol. Ces derniers sont volatils et présentent des températures d'ébullition de 38 °C et 58 °C respectivement. Un décalage d'une vingtaine de degrés entre la position de ce premier pic sur les courbes présentées sur les figures 3.25 et 3.26 confirme cette première hypothèse. Par conséquent, le second pic se rapporte à des espèces ayant une température d'ébullition et certainement un poids moléculaire *plus élevés*. À partir des figures 3.25 et 3.26, la régénération complète d'un adsorbant chargé en composé soufré à des températures inférieures à 200 °C semble compromise, en raison de la présence de sous-produits. La discussion de la formation de ces sous-produits fait l'objet de la section 3.3.3.

Pour conclure cette première approche, il faut également remarquer que les températures de désorption observées entre les COV suivent l'ordre de leurs températures d'ébullition respectives. En première approche, dans le contexte « biogaz », il est fortement probable que l'ordre de désorption pour les COV non inclus dans cette étude puisse être approcher à partir des températures d'ébullition.

3.3.3 Suivi de la formation des sous-produits lors de la régénération

Il a été montré dans la section précédente que les composés soufrés étaient fortement susceptibles de former des sous-produits lors de la régénération des adsorbants. Les travaux antérieurs se sont particulièrement intéressés au cas d'H_2S et du méthanethiol, qui par analogie permettent d'appréhender le comportement observé dans notre cas avec les composés soufrés retenus dans cette étude.

Observations expérimentales

La première démarche expérimentale afin de déterminer la formation de sous-produits a été l'analyse de la *phase gaz* par GC/MS au cours de la désorption d'échantillons chargés en COV soufré, selon le protocole mentionné dans la section 2.4.2.1. Deux atmosphères ont été testées lors de la désorption : *l'azote* et *l'air reconstitué*. Un exemple d'un chromatogramme est présenté dans la figure 3.27.

Le chromatogramme de la figure 3.27 met en avant la multitude de sous-produits formés lors de la désorption d'éthanethiol sous atmosphère oxydante. Une partie des autres chromatogrammes obtenus au cours de cette étude regroupant le suivi de désorption de matériaux chargés en *éthanethiol*, *isopropanethiol* et *THT* sont listés en annexe.

Ces analyses mettent en avant la formation de sous-produits, sous les deux atmosphères testées. La sensibilité de la GC/MS nous a permis de dresser une cartographie des composés formés lors de la régénération d'adsorbant pour chaque COV soufré. La gamme de température 60–210 °C utilisée pour la désorption avec ce protocole a confirmé les résultats obtenus dans l'étude préliminaire de désorption suivie par ATG. Toutefois, la relation entre la température de désorption et la formation des sous-produits a été approfondie avec le second mode opératoire de suivi ATG/MS de la désorption.

À partir de cette cartographie, il a été possible mettre en place le protocole opératoire de suivi par ATG/MS de la désorption, présenté dans la section 2.4.2.1. Compte tenu de la faible sensibilité de ce dernier appareil, seul un certain nombre de masses spécifiques comprises entre 0 et 200 amu ont pu être suivies. Ces résultats sont présentés sur les figures 3.28 et 3.29 pour l'éthanethiol et sur les figures 3.30 et 3.31 pour l'isopropanethiol ; les résultats obtenus pour ces deux thiols étant discutés conjointement.

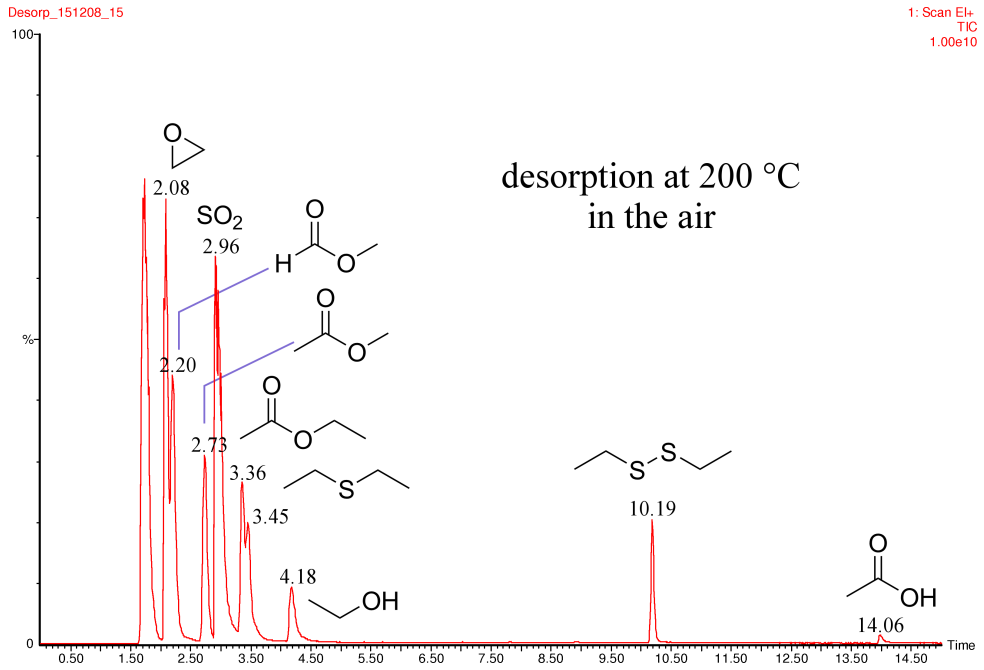


FIGURE 3.27 – Chromatogramme d'un échantillon de la phase gaz d'un adsorbant chargé en éthanethiol et désorbé à 200 °C sous air reconstitué.

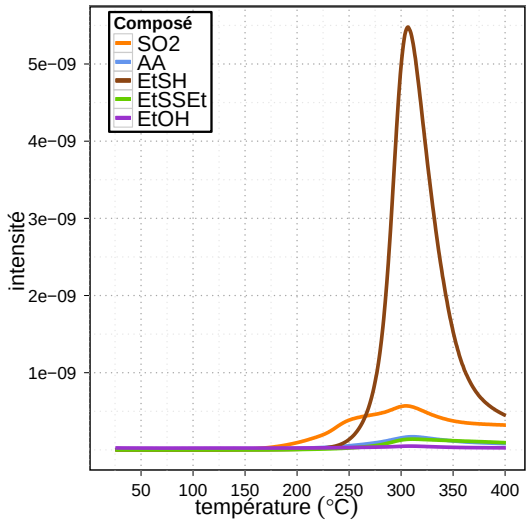


FIGURE 3.28 – Courbes DTG–MS de désorption d'éthanethiol. Régénération effectuée sous courant *d'azote*.

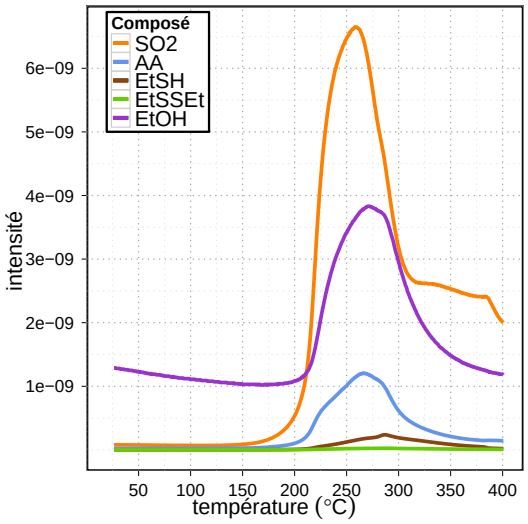


FIGURE 3.29 – Courbes DTG–MS de désorption d'éthanethiol. Régénération effectuée sous courant *d'air reconstitué*.

À partir de ces séries d'expériences avec les composés présentant une fonction *thiol*, on remarque que sous conditions non oxydantes, les analyses GC/MS indiquent la formation du *disulfure* respectif à chaque thiol, bien que ce sous-produit ne soit pas le seul présent. L'alcool respectif de chaque thiol — *éthanol* et *isopropanol* — *l'acétone* dans le cas de l'isopropanethiol et le *dioxyde de sulfure* pour les deux composés sont également répertoriés. Les deux techniques analytiques confirment également la présence du mercaptan initial durant la désorption.

Les courbes de DTG/MS indiquent en particulier que sous conditions non oxydantes, le mercaptan est le composé *majoritaire* mesuré au cours de la désorption, sans toutefois nier la formation de sous-produits. Cette observation est contraire aux résultats rapportés dans la littérature avec le méthanethiol, qui conclurent sur une *réaction totale* de ce dernier en diméthyl disulfure de façon quasi-

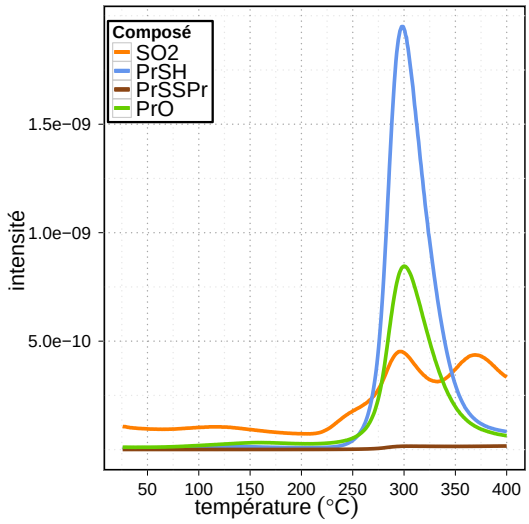


FIGURE 3.30 – Courbes DTG–MS de désorption d'isopropanethiol. Régénération effectuée sous courant *d'azote*.

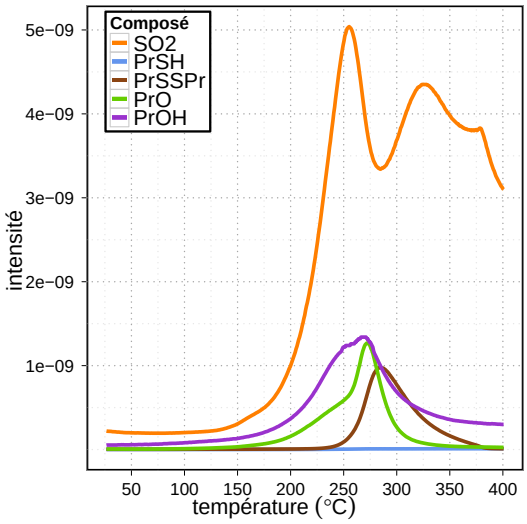


FIGURE 3.31 – Courbes DTG–MS de désorption d'isopropanethiol. Régénération effectuée sous courant *d'air reconstitué*.

stoechiométrique sous ces mêmes conditions (Katoh et al., 1995; Bagreev et al., 2001; Cui and Turn, 2009). Par conséquent, il peut être fait l'hypothèse d'une diminution du potentiel réactionnel des mercaptans de poids croissant vis-à-vis des réactions oxydantes se déroulant durant la désorption sous azote. Sous ces conditions *a priori* non oxydantes, l'oxygène et les traces d'eau présentes à la surface du matériau sont suffisants pour initier les réactions amenant la formation des sous-produits, bien que leurs quantités restent insuffisantes pour obtenir une conversion complète du mercaptan. Des conclusions similaires ont été démontrées en coupant l'alimentation d'oxygène lors de la régénération d'un adsorbant chargé en méthanethiol (Dalai et al., 1997).

Il doit être fait mention que les études précédentes portant sur la désorption de méthanethiol en présence d'eau concluent unanimement sur la formation *d'acide sulfurique*. Ce dernier est formé à partir du dioxyde de soufre par solubilisation et réaction acido-basique avec l'eau (Katoh et al., 1995). En raison des conditions de régénération *sèche* appliquées dans notre étude, la formation d'acide sulfurique en quantité non négligeable est peu probable.

Si la régénération est conduite sous conditions oxydantes avec *l'air reconstitué*, seul des traces du mercaptan initial subsistent dans la phase gaz, constituée pour sa majeure partie des sous-produits de ce dernier. L'approvisionnement d'une quantité d'oxygène supérieure par le biais de l'atmosphère utilisée lors de la désorption augmente la *quantité* et la *variété* de sous-produits détectés par GC/MS, comme le montre la figure 3.27. La présence de sous-produits de réactions avancées de dégradation du méthanethiol a été mentionnée dans une étude antérieure, des traces de méthanethiolsulfonate avaient été observées (Bashkova et al., 2002b).

Les conditions oxydantes augmentent considérablement le taux de conversion des mercaptans en dioxyde de soufre, *cf.* courbes 3.31 et 3.29. Dans le cas de l'isopropanethiol, le *diisopropyl sulfure* mesuré sous azote n'est plus présent sous conditions oxydantes, seul le *disulfure* est mesurable. La stabilité relative des sous-produits vis-à-vis des conditions de régénération est mise en avant ; les monosulfures sont vraisemblablement des composés intermédiaires dans le chemin réactionnel d'oxydation des thiols.

Les courbes de DTG/MS conduites pour les différentes atmosphères avec le THT sont résumées sur

les figures 3.32 et 3.33. Le *dioxyde de soufre* est mesuré parmi les sous-produits de dégradation du THT, apparaissant comme un composé commun aux voies réactionnelles de la dégradation des molécules soufrées. Les chromatogrammes et les courbes de DTG/MS indiquent que le THT n'est pas dégradé complètement et soulignent la formation de *thiophène* en tant que sous-produit majoritaire.

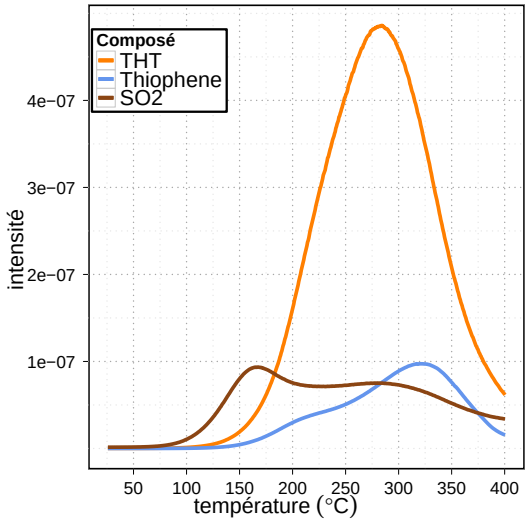


FIGURE 3.32 – Courbes DTG–MS de désorption du THT. Régénération effectuée sous courant *d'azote*.

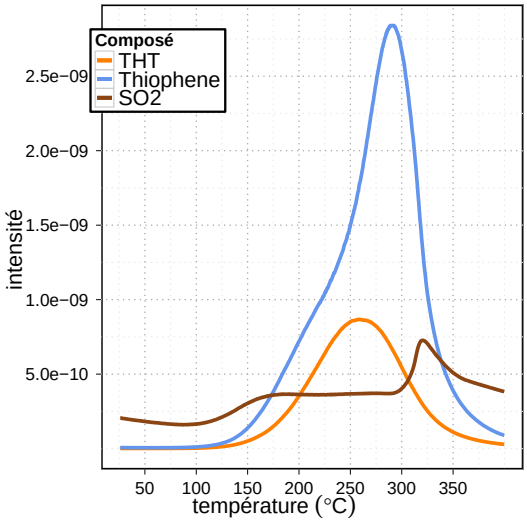


FIGURE 3.33 – Courbes DTG–MS de désorption du THT. Régénération effectuée sous courant *d'air reconstitué*.

Sous conditions oxydantes, le taux de conversion du THT en sous-produits est *augmenté*, sans toutefois atteindre une conversion stoechiométrique de ce dernier comme le montre la courbe DTG sur la figure 3.33. Les analyses GC/MS révèlent la présence d'une *sulfone* parmi les sous-produits de dégradation avancée, non répertoriée lors de la dégradation conduite sous azote. Le taux de production relatif du dioxyde de soufre plus faible et la conversion non stoechiométrique sous atmosphère oxydante du THT tendent à démontrer une *stabilité supérieure* de cette molécule en comparaison à celle des mercaptans discutés précédemment. L'ensemble des composés observés par ces deux techniques en fonction des conditions opératoires est schématiquement représenté dans la figure 3.34.

La démarche expérimentale présentée dans la section 2.4.2.2 a permis la mise en évidence avec le THT de la formation de *soufre élémentaire* à la surface des adsorbants ayant subi des cycles d'adsorption–désorption, cette dernière étant réalisée sous conditions oxydantes.

Les deux pics caractéristiques du soufre à 2,31 et 2,45 keV sur le spectre d'énergie correspondant à la zone observée sur la figure 3.35 mettent évidence la formation de soufre à partir des composés soufrés. La quantification obtenue sur cette zone étendue pour l'élément soufre est de 1,24% en masse. Le même type d'analyse avec un échantillon vierge de ce même matériau n'indiquait pas la présence de soufre.

La présence de soufre S^0 a également été rapportée dans la littérature, à partir de la dégradation de thiols ou d'H_2S (Dalai et al., 1997; Bashkova et al., 2002b,a, 2003; Le Leuch et al., 2003). Toutefois, les explications avancées requièrent la présence d'H_2S, fortement improbable dans les conditions employées ici. Les hypothèses de cette formation de soufre sont discutées dans les paragraphes suivants.

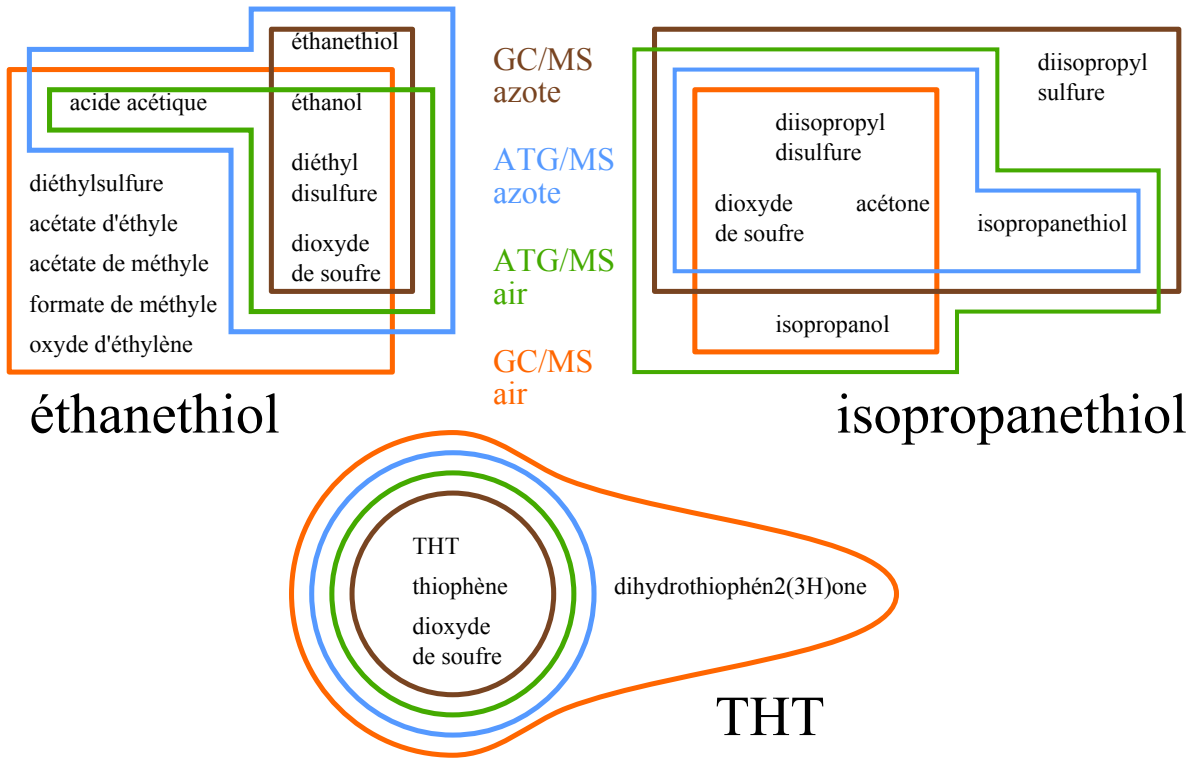


FIGURE 3.34 – Sous-produits identifiés par GC/MS et ATG/MS.

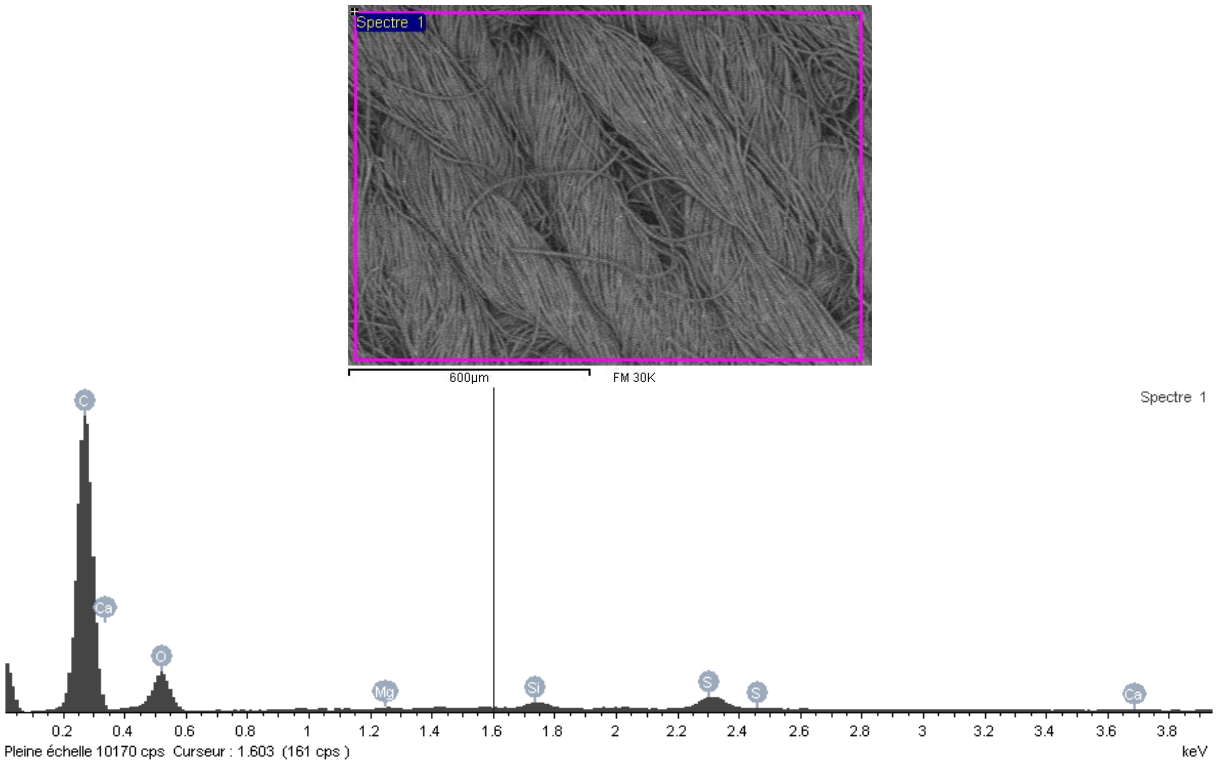


FIGURE 3.35 – Images MEB à la surface du matériau `FM30K` après 10 cycles d'adsorption–désorption de THT. Le spectre de dispersion d'énergie correspond à l'analyse sur la zone visible.

Voies réactionnelles de dégradation

Les observations présentées ci-dessus nous ont conduit à proposer des voies réactionnelles pour la dégradation des composés soufrés étudiés.

Les comparaisons des courbes de DTG pour le dioxyde de soufre révèlent des différences notables de position mais également de forme. Les pics sont complexes et semblent indiquer une superposition de différents pics singuliers, répartis en *deux zones*, la première aux environs de 200 °C et la seconde à des températures plus élevées de l'ordre de 300 °C. On peut supposer que la formation de dioxyde de soufre se fait selon *deux voies distinctes*. Dalai et al. (1997) ont démontré que le dioxyde de soufre peut être formé à partir de la réaction entre de l'oxygène adsorbé et du soufre élémentaire si la température du système atteint les 300 °C. Par conséquent, le dernier pic observé sur nos courbes est attribué à cette réaction.

La chimie radicalaire a été considérée de manière non restrictive pour expliquer les réactions d'oxydation avancées avec les composés soufrés (Katoh et al., 1995; Dalai et al., 1997, 1999; Bashkova et al., 2002a,b, 2005). La formation de ces radicaux est favorisée par la présence de traces de métaux à la surface des charbons actifs, œuvrant comme catalyseurs (Dalai et al., 1997, 1999; Bashkova et al., 2005; Kim and Yie, 2005). La présence d'oxygène et de molécules d'eau à la surface des adsorbants fournit les précurseurs aux agents radicalaires connus que sont $O_2^{-\cdot}$, $HO_2^{\cdot}$ et $HO^{\cdot}$. À titre d'exemple, en présence de traces de fer, la production de radicaux est décrite selon la réaction (3.7).

$$Fe^{2+} + O_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} \tag{3.7}$$

La caractérisation exploratrice de la surface des matériaux a démontré la présence de traces de métaux pour tous les adsorbants y compris les textiles de carbone activé, la formation de radicaux sur ces matériaux n'est donc pas à exclure.

Un thiol adsorbé à la surface d'un charbon actif peut être oxydé en son *monosulfure* et/ou *disulfure* respectif, les premières étapes du chemin réactionnel dépendent du pH apparent du matériau ; l'adsorption de ces molécules pouvant être dissociative (Bagreev et al., 2001). Dans le cas du `THC515`, le pH apparent du matériau est inférieur aux pKa >10 des thiols étudiés. Par conséquent, c'est sous sa *forme acide* que le thiol est adsorbé et non sous une forme thiolate dissociée (Bagreev et al., 2002). Toutefois, cette désorption dissociative ne doit pas être exclue catégoriquement, des travaux précédents ont conclu sur les effets de paroi dans les pores de très faibles dimensions pour expliquer des déplacements d'équilibre, qui dans le cas de la dissociation correspondaient à un déplacement de ces équilibres à des pKa plus faibles (Bashkova et al., 2002b; Santiso et al., 2005). La forme initiale adsorbée du thiol change le *porteur de charge*, mais *n'influence pas* les sous-produits obtenus ni le chemin réactionnel suivi (Bashkova et al., 2002b).

En faisant l'hypothèse d'une formation de radicaux à la surface du matériau, la forme acide du thiol peut réagir pour former un radical *thiyl*. À partir de ce radical, la réaction de *dimérisation* et les réactions *d'oxydation avancées* sont alors accessibles (Packer, 1974). Les études mentionnées à ce sujet ont toutes considéré la formation et la réactivité complexe des radicaux afin d'expliquer les sous -produits observés, sans toutefois pouvoir définir un chemin réactionnel explicite, en raison des difficultés d'analyses des radicaux. Les chemins réactionnels proposés par la suite ne reposent pas sur des mesures expérimentales

de radicaux mais sur un recoupement des divers résultats présents dans la littérature à ce sujet couplés aux analyses de phase gaz et de surface de la présente étude.

Le soufre élémentaire peut-être formé à partir de H_2S sur les charbons actifs en présence d'un excès d'oxygène (Katoh et al., 1995; Le Leuch et al., 2003). Dans nos conditions oxydantes, la formation de ce composé n'est pas considérée dans les chemins réactionnels, c'est la voie réactionnelle proposée par Dalai et al. (1997) qui est retenue. Le thiol réagit d'abord pour former le disulfure, qui en présence d'un excès d'oxygène conduit à la formation de soufre élémentaire selon la réaction (3.8).

$$\begin{aligned} \mathrm{R{-}S{-}S{-}R} + \mathrm{O_2} &\longrightarrow \mathrm{S_8^0} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O} \\ \mathrm{S_8^0} + \mathrm{O_2} &\longrightarrow \mathrm{SO_2} \end{aligned} \tag{3.8}$$

La réaction (3.8) peut être suivie à des températures supérieures à 300 °C par la formation de *dioxyde de soufre*, expliquant le deuxième pic observé sur les courbes de DTG/MS pour ce sous-produit. Une oxydation *directe* du monosulfure ou disulfure est considérée pour expliquer le premier pic observé de dioxyde de soufre à des températures plus basses. La paire d'électrons libres de l'atome de soufre dans ces molécules rend ce denier *nucléophile*, susceptible d'être attaqué par un composé *électrophile* tel que l'oxygène et produire une *sulfone* ou un *thiosulfonate* (Bashkova et al., 2002b; Cui et al., 2009; Cui and Turn, 2009). Ce thiosulfonate peut-être attaqué par réaction radicalaire pour générer du dioxyde de soufre conjointement à un radical alkyl ou thiyl (Packer, 1974; Fossey, 1993). Cette hypothèse a été confirmée en conduisant une expérience de désorption à 200 °C d'un adsorbant chargé spécifiquement en diéthyle disulfure et suivi par GC/MS. Le chromatogramme est présenté sur la figure 3.36.

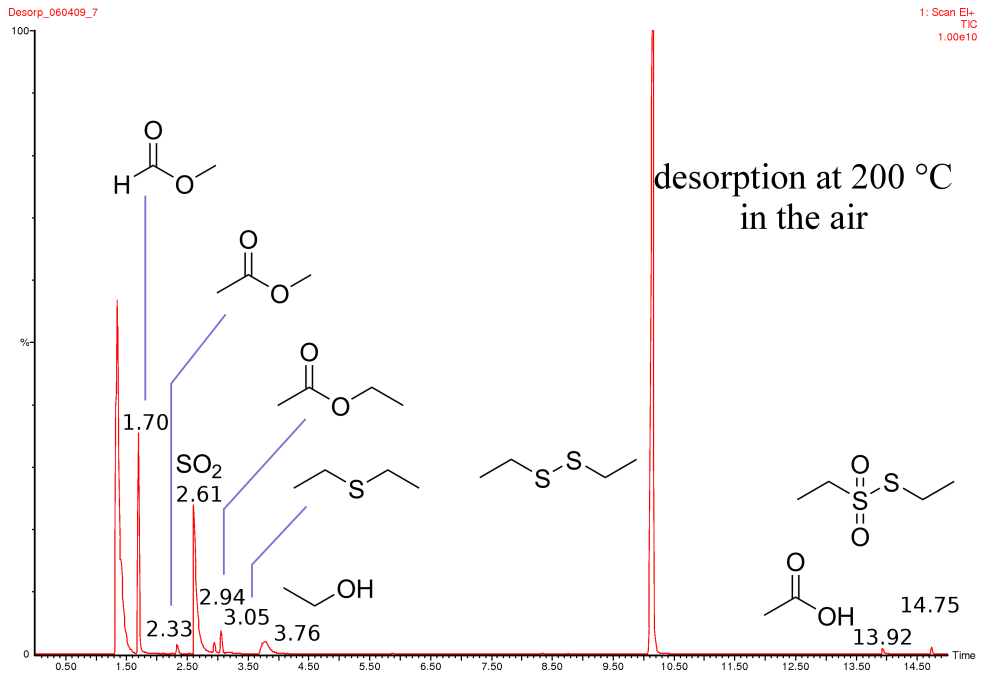


FIGURE 3.36 – Chromatogramme d'un échantillon de la phase gaz d'un adsorbant chargé en *diéthyl disulfure* et désorbé à 200 °C sous *air reconstitué*.

La figure 3.36 révèle la présence *d'éthanethiosulfonate d'éthyle*, confirmant les hypothèses faites précédemment sur la possibilité d'obtenir ce type de composé à partir d'un disulfure. De plus, la quasi totalité des sous-produits mesurés lors de la désorption d'éthanethiol sous atmosphère oxydante sont ob-

servés dans ce chromatogramme, à l'exception de l'oxyde d'éthylène. Le disulfure est donc un composé *intermédiaire* clé dans la formation des autres sous-produits.

Les sous-produits de type alcools, cétones, acides carboxyliques et esters mesurés dans la dégradation des thiols sont vraisemblablement obtenus par une réaction radicalaire initiale impliquant un radical du type $O_2^{-\cdot}$, $HO_2^{\cdot}$ ou $HO^{\cdot}$. Dans le cas de l'éthanethiol, l'acide acétique et l'éthanol font partie des sous-produits répertoriés, par conséquent la formation d'esters est possible par réaction entre la forme radicalaire de l'acide et l'alcool (Fossey, 1993; Biard et al., 2007). Pour l'isopropanethiol, aucun acide n'est répertorié dans la phase gaz en raison de la ramification de cette molécule, par conséquent aucun ester n'est observé dans la phase gaz, en revanche une *cétone* par réaction d'oxydation de l'alcool est obtenue. Pour cette catégorie de sous-produits, la réduction de la chaîne carbonée nécessaire à l'obtention des composés méthyliques est supposée par réaction de *décarboxylation* d'un radical carbonyl (Fossey, 1993). À partir des différentes hypothèses formulées précédemment, deux chemins réactionnels pour les deux thiols sont proposés dans les figures 3.37 et 3.38.

La voie réactionnelle de dégradation du THT passe par la formation de *thiophène*. Bien que les conditions de régénération aient été considérées jusqu'à présent comme strictement oxydantes, il est nécessaire d'envisager une réaction de *réduction* pour obtenir du thiophène à partir du THT. Des réactions d'oxydo-réductions avec les groupes fonctionnels présents à la surface des charbons actifs représentent l'explication la plus plausible dans nos conditions (Bansal, 2005). La déshydrogénation du THT a été rapportée par Desikan and Amber (1964), impliquant la formation de thiophène, butène, butane et H_2S. Les conditions utilisées dans cette étude permettaient la réduction du THT jusqu'à l'obtention d'H_2S, les conditions utilisées ici ne permettent pas une telle réaction de réduction. En revanche la présence de soufre élémentaire a été mesurée expérimentalement, confirmant une voie de dégradation du THT par ouverture du cycle.

Le *double pic* observé pour le dioxyde de soufre suggère comme pour les cas des thiols, l'existence de deux chemins réactionnels, l'un à partir du soufre élémentaire, l'autre à partir d'un sous-produit du THT. L'étape de formation de *butène*, oxydé en *butane* selon Desikan and Amber (1964) requiert l'ouverture du cycle et la désulfuration de la chaîne carbonée, cette étape peut s'accompagner de la libération de *dioxyde de soufre* si elle s'effectue à partir d'une sulfone. Ces hypothèses sur la dégradation du THT sont résumées dans la figure 3.39.

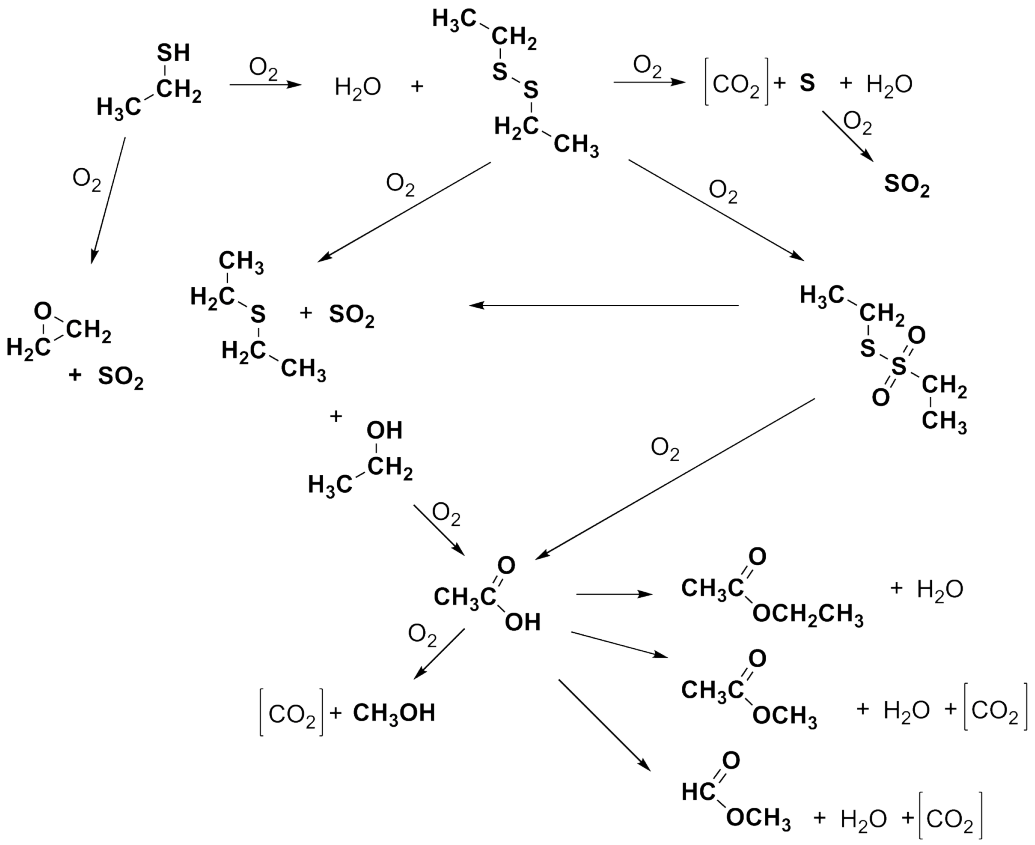


FIGURE 3.37 – Chemin réactionnel de dégradation *d'éthanethiol* en présence d'oxygène. Les molécules en gras font référence à des molécules observées expérimentalement, les molécules entre crochets se rapportent à des composés cités dans la littérature mais non observés expérimentalement.

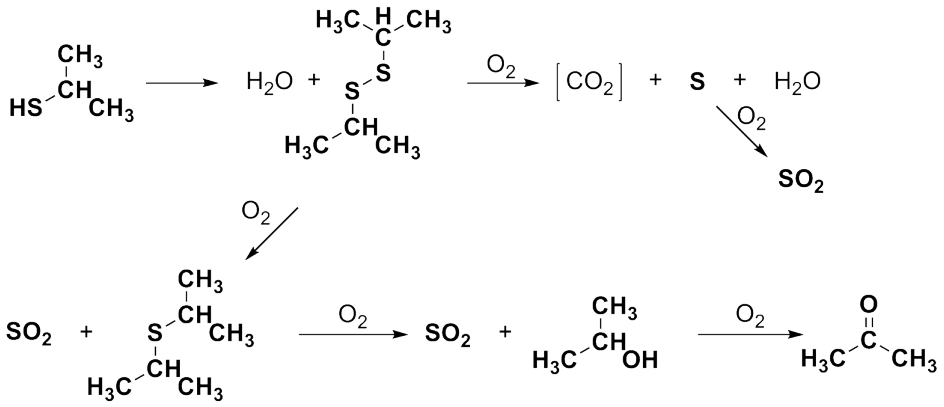


FIGURE 3.38 – Chemin réactionnel de dégradation *d'isopropanethiol* en présence d'oxygène. Les molécules en gras font référence à des molécules observées expérimentalement, les molécules entre crochets se rapportent à des composés cités dans la littérature mais non observés expérimentalement.

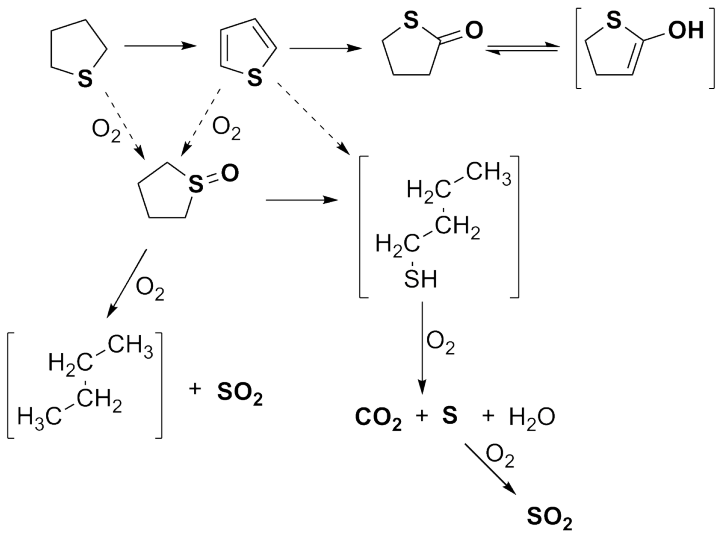


FIGURE 3.39 – Chemin réactionnel de dégradation du *THT* en présence d'oxygène. Les molécules en gras font référence à des molécules observées expérimentalement, les molécules entre crochets se rapportent à des composés cités dans la littérature mais non observés expérimentalement.

3.3.4 Cycles d'adsorption–désorption

Une brève approche du comportement d'un textile de carbone activé lors de cycles d'adsorption–désorption pour chaque COV a été conduite selon un protocole statique, notamment afin d'appréhender les phénomènes d'épuisement de ce dernier au cours des cycles. Les conditions opératoires ont été décrites dans la section 2.4.3.

Les résultats obtenus avec *l'isopropanol*, le *dichlorométhane* et le *toluène* sont présentés sur les figures 3.40–3.42. Sur ces trois figures, les barres d'erreurs représentent *l'écart-type* expérimental entre les cinq réacteurs utilisés. Les courbes de tendances d'adsorption et de désorption sont représentées par des lignes noires.

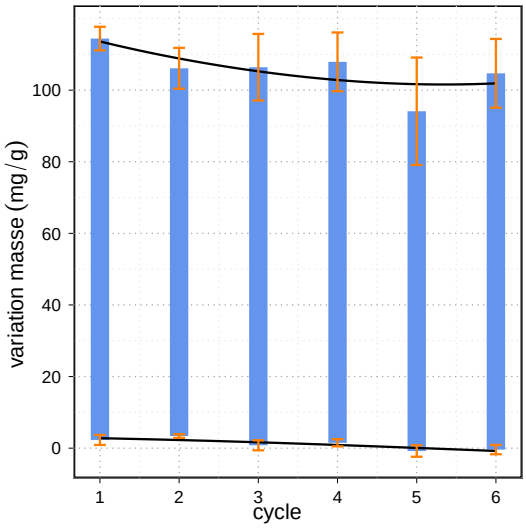


FIGURE 3.40 – Cycles d'adsorption–désorption *d'isopropanol* sur le THC515.

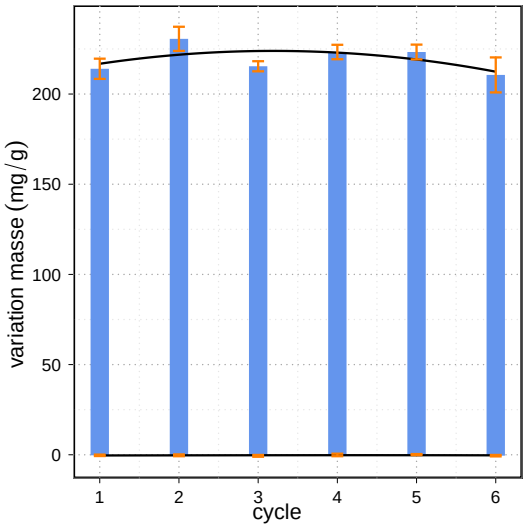


FIGURE 3.41 – Cycles d'adsorption–désorption de *dichlorométhane* sur le THC515.

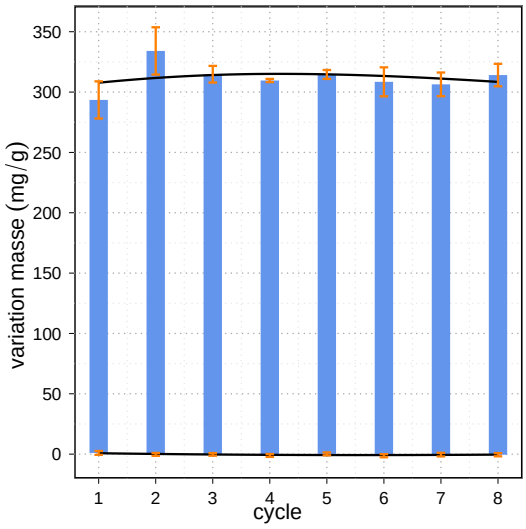


FIGURE 3.42 – Cycles d'adsorption–désorption de *toluène* sur le THC515.

Les cycles d'adsorption conduits avec ces 3 composés sont discutés simultanément en raison du comportement similaire de l'adsorbant durant ces cycles. En effet, les trois figures 3.40, 3.41 et 3.42 montrent que les variations de masse des échantillons au cours des cycles sont quasiment constantes, tant pour l'adsorption que pour la désorption. Pour cette dernière phase, il est remarquable que la masse de

l'échantillon au cours des cycles revienne à une valeur égale à la masse initiale à 1% près. Par conséquent pour ces trois COV, une régénération conduite à 260 °C est assimilable à une *régénération complète* et *réversible* du matériau.

Pour *l'isopropanol* et le *dichlorométhane*, les courbes de tendances relatives à la phase d'adsorption indiquent une légère perte de la capacité d'adsorption, toutefois comprise dans l'intervalle de l'écart-type expérimental entre les réacteurs réacteurs. Pour le toluène, la variation de la capacité d'adsorption au cours des cycles n'est pas modifiée. Ces observations laissent supposer qu'avec ces 3 composés et dans des conditions de régénération complète de l'adsorbant, le phénomène d'épuisement de la capacité d'adsorption reste *négligeable* en comparaison de la valeur de cette dernière.

Un comportement différent a été observé au cours des cycles d'adsorption–désorption de *l'éthanethiol* et du *siloxane D4* sur ce même matériau. Sur les figures 3.43 et 3.44, les courbes de tendances pour les phases de désorption démontrent un écart croissant entre la valeur de masse initiale et celles obtenues après désorption pour les échantillons. La régénération du matériau chargé en éthanethiol ou en siloxane D4 n'est pas *totale*, bien qu'ayant été conduite dans les mêmes conditions que pour les COV présentés précédemment. Pour l'éthanethiol et après six cycles d'adsorption–désorption, l'écart entre la masse initiale de l'échantillon et sa masse après régénération est de 63 mg.g^{-1}, soit 32% de la valeur de capacité d'adsorption au premier cycle et tend vers des valeurs croissantes. Dans le cas du siloxane D4, cet écart est de 72 mg.g^{-1} et tend vers une valeur stable, équivalente à 72% de la valeur de capacité d'adsorption au premier cycle.

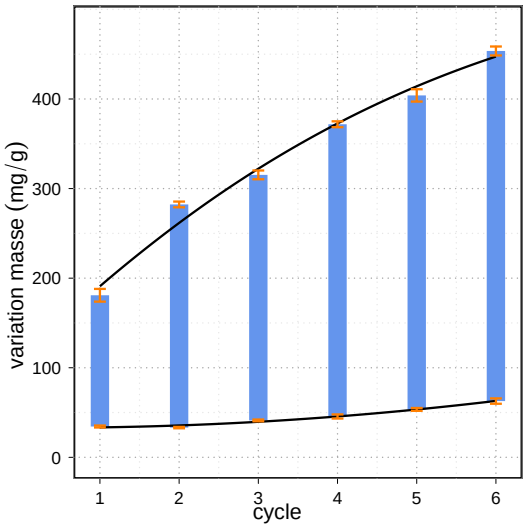


FIGURE 3.43 – Cycles d'adsorption–désorption *d'éthanethiol* sur le THC515.

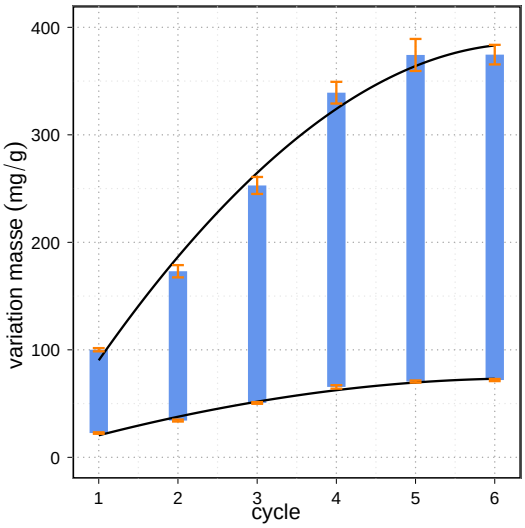


FIGURE 3.44 – Cycles d'adsorption–désorption de *siloxane D4* sur le THC515.

Ces observations confirment d'une part les résultats énoncés dans la section précédente à propos de la formation de sous-produits amorphes *non désorbés* du matériau ou de composés désorbés à des températures supérieures à 260 °C et d'autre part du *phénomène d'épuisement visible* au cours des premiers cycles.

Les phases d'adsorption au cours des cycles affichent une croissance compte tenu des conditions expérimentales. Le premier cycle d'adsorption a été conduit à 50% de la valeur maximale de capacité d'adsorption du matériau, par conséquent une partie de la porosité est toujours *disponible* pour adsorbée du COV. La régénération étant incomplète on observe une *augmentation de la masse* de l'échantillon au

cours des cycles. Pour l'éthanethiol, la capacité d'adsorption au sixième cycle est environ le double de celle observée au premier cycle, on suppose qu'au delà de ce cycle le palier de capacité maximale d'adsorption est atteint, comme dans le cas du siloxane D4 sur la figure 3.44. Pour celui-ci, l'augmentation de la capacité d'adsorption au cours des cycles est due au passage dans la zone de concentration correspondant au phénomène de condensation capillaire, visible sur l'isotherme d'adsorption *cf.* figure 3.7.

Ces résultats démontrent que les capacités d'adsorption du textile de carbone activé arrivent à compenser en partie la régénération incomplète de ce dernier, mais que cette capacité d'adsorption reste limitée par le *phénomène d'épuisement* du matériau pour ces deux composés au cours de cycles d'adsorption–désorption. Dans la conception d'un filtre industriel, il est évident que ce paramètre influencera négativement sur la faisabilité du procédé.

Dans une moindre mesure, des conclusions similaires sont tirées des résultats des cycles d'adsorption–désorption avec le THT présentés sur la figure 3.45. Les sept premiers cycles ont été réalisés avec une température de désorption de 160 °C, inférieure à la température de désorption optimale selon les résultats discutés dans la section 3.3.2.

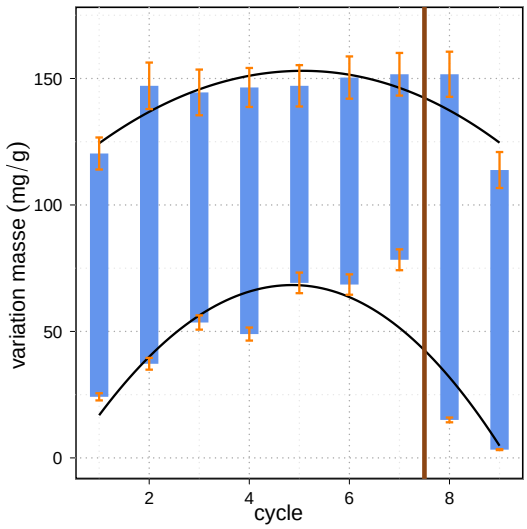


FIGURE 3.45 – Cycles d'adsorption–désorption du *THT* sur le THC515. La ligne verticale placée après le 7ème cycle correspond à l'utilisation d'une température de régénération de 260 °C.

Une forte croissance de la masse de l'échantillon après désorption, couplée à une légère augmentation de la masse au cours des cycles d'adsorption. En effet la régénération conduite dans ces conditions ne permet pas de désorber la totalité des espèces volatiles adsorbées. En revanche lorsque la température de désorption est augmentée à 260 °C, une diminution de la masse après désorption ainsi qu'une masse après adsorption de l'ordre de grandeur de celle du premier cycle sont observables. Cela suggère qu'à des températures supérieures à 160 °C il est possible d'améliorer la régénération du matériau. Toutefois, la masse de l'échantillon au dernier cycle de désorption n'est pas égale à la valeur initiale, le soufre élémentaire formé n'est pas désorbé à ces températures ; la température de sublimation du soufre étant voisine de 450 °C (Lide, 2004). Un *phénomène d'épuisement* est donc à prévoir dans le cas d'un adsorbant chargé en THT, cependant ce phénomène est moins prononcé qu'avec l'éthanethiol ou le siloxane D4.

La régénération d'un adsorbant chargé en COV est possible à des températures inférieures à 200 °C, mais incomplète en fonction du COV adsorbé.

Les températures de désorption des COV suivent l'ordre de leur température d'ébullition respective.

La désorption thermique du siloxane D4 et des composés soufrés est synonyme de transformation de ces composés et de formation de sous-produits. Pour ces deux types de molécules un phénomène d'épuisement de l'adsorbant est à prévoir, dû à la formation de composés amorphes, non désorbés thermiquement. Ces aspects doivent être pris en compte tant dans le dimensionnement de l'unité de traitement que dans l'impact des sous-produits sur les installations ou leur réglementation en termes de rejets.

La conduite de cycles d'adsorption–désorption a mis en exergue le phénomène d'épuisement du matériau, supposé à partir des résultats de formation des sous-produits.

3.4 Comportement électrothermique des textiles de carbone activé

L'opportunité principale de considérer les textiles de carbone activé pour un procédé d'adsorption réside dans la régénération *électrothermique* de ces derniers. La caractérisation et la modélisation de ce comportement en fonction des différents paramètres que sont la géométrie de la pièce de textile, l'atmosphère utilisée au cours de la régénération, le nombre de couches, la charge de COV adsorbé et le type de textile sont présentées dans les paragraphes suivants.

3.4.1 Géométrie et résistance d'une pièce de textile de carbone activé

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus avec le montage expérimental indiqué dans la section 2.4.4.1, pour différentes tailles de pièces de textiles et pour les matériaux `THC515` et `FM30K`.

Les valeurs représentatives de températures pour les pièces de textiles sont calculées en moyennant les températures sur la surface définie comme étant la pièce de textile sur le thermogramme, comme le montre la figure 3.46.

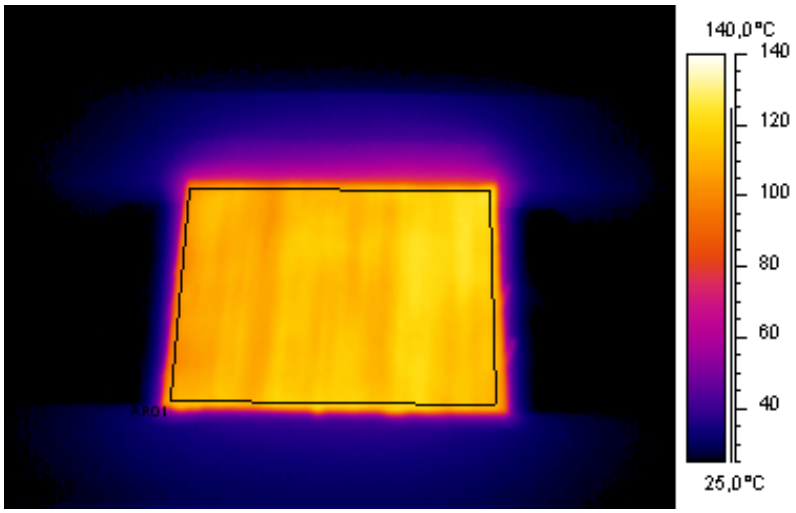


FIGURE 3.46 – Thermogramme d'une pièce 100×100 mm de `THC515` soumise à une puissance de 34,5 W.

En faisant l'hypothèse d'une distribution normale des points de mesure et à partir des valeurs d'erreur standard pour chaque température mesurée avec la caméra thermique sur la surface de la pièce de textile, l'intervalle de confiance à 95% est calculé selon l'équation (3.9).

$$T - 1{,}96\, ES_T < \bar{T} < T + 1{,}96\, ES_T \tag{3.9}$$

avec,

ES_T l'erreur standard sur la température mesurée (K)

Le comportement électrique de pièces de textile de carbone activé a été présenté dans le premier chapitre comme équivalent à celui de *thermistances à coefficient thermique négatif*, *cf.* section 1.5.4. Deux modèles prédictifs, Nasar et Steinhart-Hart, définis par les équations (1.43) et (1.44) peuvent être utilisés afin de rendre compte de l'évolution de la résistance de ces pièces de textile en fonction de la température. Le premier est un modèle *linéaire*, le second suit une *loi exponentielle* inversement proportionnelle

à la température. Ces relations sont rappelées.

$$\frac{R}{R_{T_0}} = 1 + \alpha_{T_0}(T - T_0) \qquad \text{Modèle de Nasar}$$

$$\frac{R}{R_{T_0}} = \exp\left(\alpha^H_{T_0}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \qquad \text{Modèle de Steinhart-Hart}$$

La première analyse conduite a été d'approcher l'écart entre les modèles pour différentes dimensions de pièces, pour les deux textiles FM30K et THC515 et sur la gamme de températures 300–450 K. Les résistances des pièces de textile ont été calculées à partir des valeurs de tension et d'intensité appliquées selon la loi d'Ohm définie par la relation (3.10).

$$U = RI \tag{3.10}$$

avec,

U	la tension (V)
I	l'intensité (A)
R	la résistance (Ω)

L'ajustement des paramètres des relations décrivant le comportement électrique des pièces de textile est effectué par régression linéaire dans le cas du modèle linéaire et par régression non linéaire[1] pour le modèle suivant une loi exponentielle, à partir des courbes expérimentales de résistance en fonction de la température.

La qualité des prédictions des deux modèles pour différentes pièces de textiles est présentée sur les figures 3.47 et 3.48 pour le THC515 et le FM30K, respectivement. La température de référence T_0 a été fixée à 293 K. Ces résultats sont résumés dans le tableau 3.8. Pour des raisons de valeurs de résistance des deux matériaux, les rapports des dimensions des pièces de textiles ne sont pas identiques, la résistivité du FM30K étant trop faible aux ratios inférieurs à deux. On rappelle que pour tous les tricotés, les textiles sont orientés avec leur face A faisant front à l'écoulement.

		Steinhart-Hart			Nasar		
	dimension (mm)	R_{T_0} (Ω)	$\alpha^H_{T_0}$ (K)	RSS (-)	R_{T_0} (Ω)	α_{T_0} $\times 10^3$ (K^{-1})	RSS (-)
THC515	60×100	56,8	486	0,40	50,6	-2,46	0,66
	100×100	33,8	492	0,29	31,1	-2,71	0,60
	140×100	25,3	516	0,27	22,6	-2,65	0,34
	200×100	18,0	498	0,23	16,2	-2,55	0,17
FM30K	200×40	74,5	581	1,06	69,3	-3,51	1,13
	200×60	172,4	913	2,21	145,5	-4,71	3,09
	200×80	194,1	618	1,98	187,3	-4,78	2,81
	200×100	233,2	434	2,20	230,8	-3,90	2,76

Table 3.8 – Résultats des régressions pour les modèles de Steinhart-Hart et Nasar. Le terme RSS correspond à la somme des résidus des écarts au carré.

[1]La méthode des moindres carrés en utilisant l'algorithme de Gauss-Newton est utilisée pour l'ajustement des paramètres.

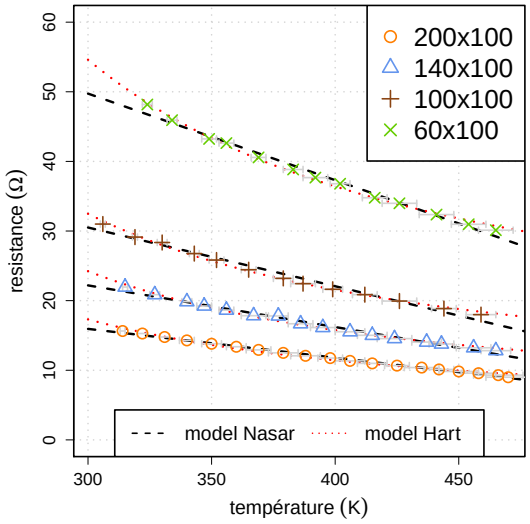


FIGURE 3.47 – Variation de la résistance de pièces de THC515 en fonction de la température. Comparaison des modèles de Steinhart-Hart et Nasar.

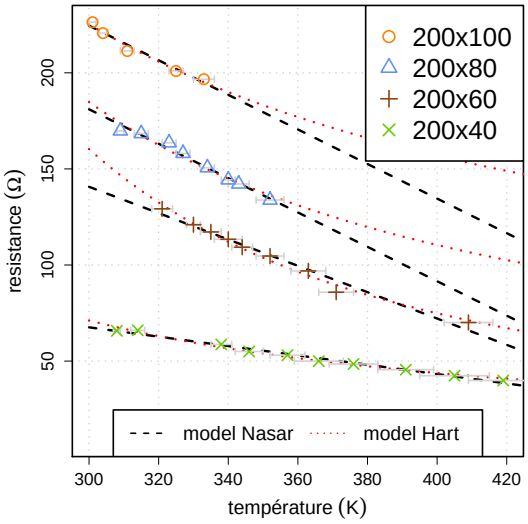


FIGURE 3.48 – Variation de la résistance de pièces de FM30K en fonction de la température. Comparaison des modèles de Steinhart-Hart et Nasar.

De manière générale, les valeurs de RSS obtenues avec le modèle de Steinhart-Hart sont inférieures à celles du modèle de Nasar, à l'exception de la dimension 200×100 pour le THC515. Une brève étude stochastique est conduite sur les résidus des deux modélisations.Les deux tests de normalité de Shapiro-Wilk et de Kolmogorov-Smirnov sont essayés pour appréhender la normalité des populations des résidus. L'hypothèse nulle H_0 de ces deux tests stipule que les distributions des populations suivent une loi normale, la valeur de probabilité de rejet, « p-value », de cette hypothèse est fixée à 0,05. Le kurtosis de chaque population est également calculé. Les résultats de ces tests sont résumés dans le tableau 3.9

Modèle	Shapiro-Wilk		Kolmogorov-Smirnov		Kurtosis
	valeur du test W	p-value	valeur du test D	p-value	κ
modèle de Nasar	0,803	$8{,}06.10^{-10}$	0,191	$2{,}0.10^{-3}$	11,6
modèle de Steinhart-Hart	0,840	$1{,}25.10^{-08}$	0,186	$2{,}7.10^{-3}$	7,9

TABLE 3.9 – Tests statistiques de normalité pour les résidus obtenus avec les modèles de Nasar et Steinhart-Hart.

La condition H_0 est rejetée pour les deux tests de normalité, les valeurs des probabilités relatives aux résultats du test étant inférieure à la valeur seuil de 0,05. Les deux populations sont *leptokurtiques*. Le cas est similaire à celui des résidus pour les modélisation des courbes isothermes. Un test d'identité de Wilcoxon-Mann-Whitney est utilisé afin d'évaluer la différence significative ou non entre les populations des résidus. L'hypothèse nulle H_0 de ce test est l'appartenance des deux échantillons à une même population. La valeur de probabilité de rejet de cette hypothèse est également fixée à 0,05. Les résultats sont portés dans le tableau 3.10.

Modèle	valeur du test	p-value
Nasar⇔Steinhart-Hart	4168	0,67

TABLE 3.10 – Test d'identité de Wilcoxon-Mann-Whitney entre les résidus obtenus avec les modèles de Nasar et Steinhart-Hart.

La probabilité associée au test de Wilcoxon-Mann-Whitney sur les résidus des deux modèles est lar-

gement supérieure à la valeur seuil de rejet, la condition H_0 est validée, il n'existence pas de différence significative entre les deux populations de résidus. Sur la gamme de température les deux modèles sont équivalents statistiquement. Toutefois, le modèle connaît une utilisation plus large en raison de son applicabilité à des gammes de températures plus large (Ricaurte Ortega, 2009). Par conséquent, le modèle de Steinhart-Hart est préféré pour décrire l'évolution électrothermique des textiles.

Les figures 3.47 et 3.48 indiquent indubitablement une variation de la résistance des pièces de textile en fonction de leur géométrie. Ce comportement analogue à celui d'une résistance électrique a été mis en équation selon la relation (1.42) et vérifié dans de précédentes études (Subrenat et al., 2001; Sullivan and Rood, 2001; Sullivan et al., 2004a; Luo et al., 2006). En utilisant l'équation (1.42) dans le relation du modèle de Steinhart-Hart, définie par l'équation (1.44), il est alors possible de définir une équation générale pour la résistance d'une pièce de textile de carbone activé en fonction de sa température et de sa géométrie.

$$R = \frac{\rho_{e,T_0}}{e}\frac{L_o}{l_a}\exp\left(\alpha^H_{T_0}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right) \tag{3.11}$$

avec,

ρ_{e,T_0}	la résistivité à la température de référence T_0 (Ωm)
e	l'épaisseur d'une couche de textile (m)
L_o	la longueur entre les contacts électriques (m)
l_a	la largeur de contact électrique (m)
$\alpha^H_{T_0}$	le coefficient thermique de Steinhart-Hart (K)
T	la température (K)
T_0	la température de référence (K)

La valeur de résistivité ρ_{e,T_0} est une valeur de référence pour une température T_0 fixée à 293 K. Les données expérimentales des résistances pour les différentes pièces de chaque textile sont modélisées[2] au moyen de l'équation (3.11) . Les résultats de ces modélisations sont représentés sur les figures 3.49 et 3.50. Les valeurs des paramètres sont listées dans le tableau 3.11.

Textile	ρ_{e,T_0} $\times 10^{-3}$ (Ωm)		$\alpha^H_{T_0}$ (K)		RSS (-)	r^2 (-)
THC515	14,7	± 0,2	490	± 16	0,47	>0,99
FM30K	201,5	± 9,7	699	± 125	8,99	0,98

Table 3.11 – Résultats des régressions pour le modèle général de Steinhart-Hart incluant la géométrie de la pièce de textile. Le terme RSS correspond à la somme des résidus des écarts au carré .

La première observation à partir des figures 3.49 et 3.50 est la bonne adéquation entre le modèle et les pièces de THC515, meilleure que celle avec les pièces de FM30K. Cette observation entre les matériaux est statistiquement mesurable par les écarts entre les incertitudes portées par les paramètres du modèle, les valeurs de RSS et celles du coefficient de détermination r^2 présentées dans le tableau 3.11. Malgré un nombre de points expérimentaux supérieur pour le THC515, la valeur de RSS du modèle est environ

[2]La méthode des moindres carrés en utilisant l'algorithme de Gauss-Newton est utilisée pour l'ajustement des paramètre du modèle.

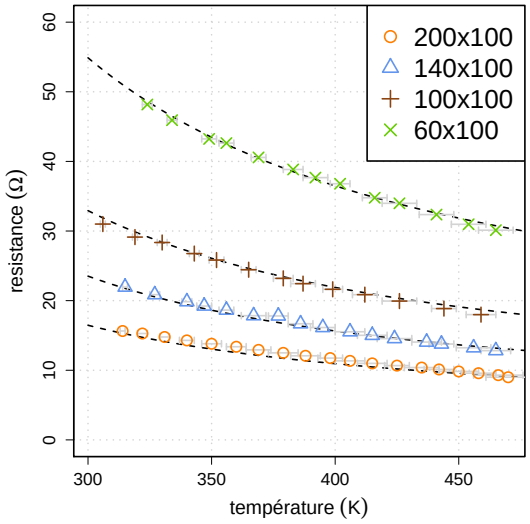


FIGURE 3.49 – Variation de la résistance de pièces de THC515 en fonction de la température et modélisation par l'équation (3.11).

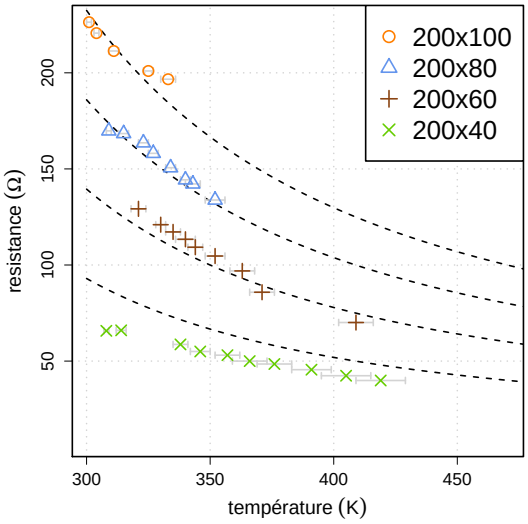


FIGURE 3.50 – Variation de la résistance de pièces de FM30K en fonction de la température et modélisation par l'équation (3.11).

20 fois inférieure à celle obtenue avec le FM30K. Cette faiblesse de prédiction est également portée par l'erreur standard sur le paramètre $\alpha^H_{T_0}$, supérieure à 15% de sa valeur ajustée.

L'écart de prédiction notable sur la figure 3.50 pour la pièce aux dimensions 200×40 pondère défavorablement la qualité de la précision du modèle dans le cas du FM30K. Néanmoins, comme le montre la figure 3.52, le modèle décrit le reste de l'ensemble des données avec une précision de l'ordre de 10%.

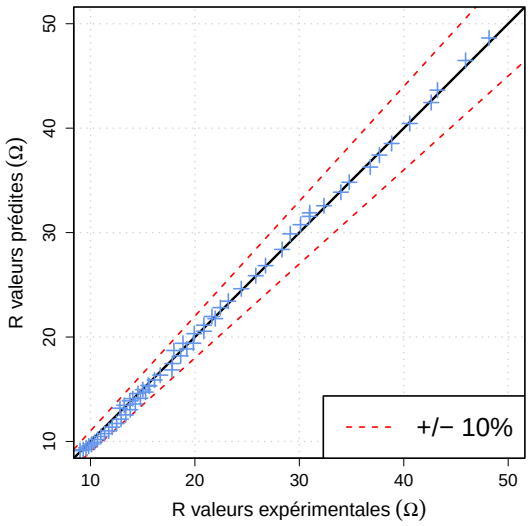


FIGURE 3.51 – Droite de parité de la régression non linéaire du modèle (3.11) sur les pièces de THC515.

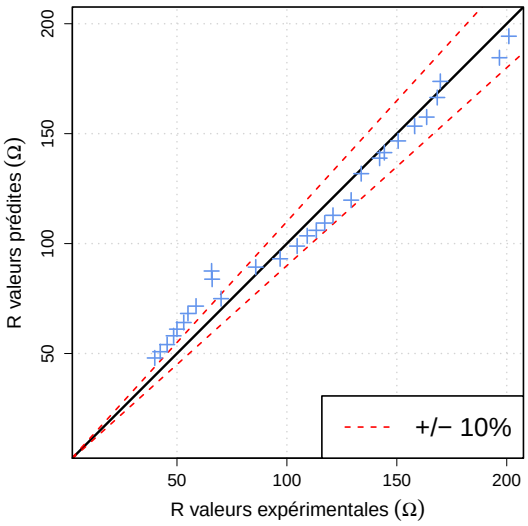


FIGURE 3.52 – Droite de parité de la régression non linéaire du modèle (3.11) sur les pièces de FM30K.

Pour le THC515, l'ensemble des valeurs prédites sont dans cet intervalle de 10%, *cf.* figure 3.51. Ces résultats suggèrent une limite dans la zone de linéarité de variation des résistances pour des ratios $\frac{L_o}{l_a}$ faibles, $< 0{,}3$. Ce ratio n'ayant pas été testé pour le THC515, cet effet n'a pas été observé pour ce textile. Pour les ratio > 1 et dans la gamme de ratios étudiés, la linéarité est vérifiée. Les ratio publiés précédemment sont tous supérieurs à 0,5, par conséquent, la linéarité a toujours été démontrée (Subrenat et al., 2001; Luo et al., 2006; Ricaurte Ortega, 2009).

Toutefois, pour les deux textiles, la valeur de la résistance décroît avec la température, comportement observé dans l'ensemble des études précédentes. L'énergie thermique apportée permet le passage à l'échelle des électrons sur les orbites de conduction, augmentant la conductivité générale du matériau.

Bien que les résistances des deux textiles suivent la même évolution avec la température, les valeurs des paramètres du modèle pour le THC515 et le tissu FM30K indiquent un comportement électrique dissemblable entre les deux textiles. La constante thermique $\alpha^H_{T_0}$ du premier est très largement inférieure à celle du second, par conséquent, la variation de résistance du textile THC515 est *moins influencée* par la température que celle du FM30K. Cet aspect est visible graphiquement par les rayons de courbure respectifs des courbes présentées sur les figures 3.49 et 3.50. Une précédente étude de caractérisation avait conclu sur la relation proportionnelle entre la S_{BET} et la variation de la constante thermique, celle-ci augmentant pour des valeurs de S_{BET} croissantes dans le cas de trois tissés (Subrenat et al., 2001). Selon les résultats discutés ici, cette observation n'est pas vérifiée, la S_{BET} du THC515, d'environ 1600 $m^2.g^{-1}$ est supérieure à celle du FM30K qui vaut environ 1250 $m^2.g^{-1}$. D'autres propriétés physiques inhérentes à chaque matériau comme la taille des fils, le diamètre d'ouverture de maille ou encore l'activation sont susceptibles de masquer une corrélation directe entre la constante thermique et la S_{BET}.

La disparité la plus marquée entre ces deux textiles est supportée par la valeur de référence de résistivité ρ_{e,T_0}. La valeur de ce paramètre est quatorze fois plus faible dans le cas du THC515 avec $14{,}7.10^{-3}$ Ωm. Les conclusions de l'étude de Subrenat and Le Cloirec (2003) sur la circulation préférentielle du courant électrique dans les fils transversaux aux bandes de cuivre permettent d'expliquer cette différence entre les textiles. Les connectiques ont été placées *perpendiculairement* aux fils de trame pour le THC515 et aux boucles pour le FM30K. Dans le cas du THC515, la circulation des électrons se fait le long des fils de chaîne, entité rectiligne et unitaire sur toute la longueur du textile. En revanche avec le FM30K, il n'existe pas d'entité unitaire assurant la conduction sur toute la longueur de la pièce de textile, en d'autres termes, les électrons ne peuvent pas suivre un seul fil pour passer d'une borne à l'autre de la pièce, mais doivent passer de boucle en boucle, chacune constituée d'un fil différent, au niveaux des zones de recouvrement du fil.

Subrenat and Le Cloirec (2003) rapportent une différence de résistivité en fonction de l'orientation des bandes de cuivre par rapport aux fils de trame et de chaîne pour les tissés, pouvant être d'un facteur deux, toutefois ce facteur reste inférieur à l'écart observé ici entre le tissé et le tricoté. Par conséquent, de manière générale sur des textiles homogènes de carbone activé, les textiles de type tissé vont démontrer des résistivités inférieures à celles de textiles de type tricoté en raison de la régularité des armures des premiers, formées de deux fils transversaux, quelle que soit l'orientation choisie des bandes de cuivre.

3.4.2 Homogénéité et distribution de l'effet Joule dans les textiles

L'homogénéité de chauffage du matériau à une puissance donnée est une caractéristique primordiale dans un procédé efficace et sans danger, afin d'éviter des zones de surchauffe locales dans un filtre. Des résultats précédents avaient montré que *l'hétérogénéité* de chauffage d'une pièce était imputable aux *hétérogénéités locales d'activation* sur une pièce de textile, quantifiées par la S_{BET} (Subrenat et al., 2001). Les analyses de porosité présentées dans la section 2.1.3 n'ont pas révélé d'hétérogénéité d'activation singulière pour nos matériaux, les résultats d'homogénéité de chauffage présentés ici sont directement attribuables à la structure des matériaux.

Les figures 3.53–3.55 présentent trois thermogrammes réalisés à différentes puissances électriques, d'une pièce de textile de THC515 de dimensions 200×100 mm. Les résultats ont été représentés avec la même échelle thermique 20–240 °C, afin de faciliter leur comparaison. Sur ces images, les bandes de cuivres sont placées horizontalement, les supports sont visibles sur la figure 3.55 par rayonnement, ceux-ci s'échauffent aux hautes températures par conduction thermique.

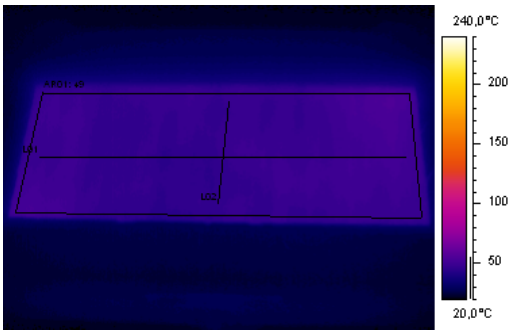


FIGURE 3.53 – Thermogramme d'une pièce 200×100 mm de THC515 sous 15,3 W.

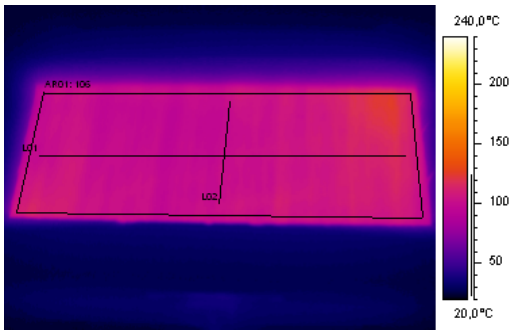


FIGURE 3.54 – Thermogramme d'une pièce 200×100 mm de THC515 sous 60,5 W.

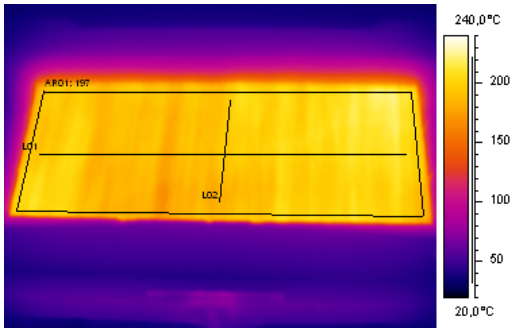


FIGURE 3.55 – Thermogramme d'une pièce 200×100 mm de THC515 sous 174,2 W.

Sur ces thermogrammes ont été analysés la température moyenne sur la surface visible de la pièce de textile, définie par T_{moy} et son écart-type $\sigma_{T_{moy}}$, ainsi que les températures minimale et maximale, T_{min} et T_{max}, respectivement. Ces données sont listées dans le tableau 3.12.

Paramètre		Thermogramme 3.53	Thermogramme 3.54	Thermogramme 3.55
T_{moy}	(°C)	49	106	197
$\sigma_{T_{moy}}$	(°C)	2	6	10
T_{min}	(°C)	44	94	169
T_{max}	(°C)	56	126	221
P	(W)	15,3	60,5	174,2
U	(V)	15,3	27,5	39,6
I	(A)	1	2,2	4,4

TABLE 3.12 – Données des thermogrammes présentés dans les figures 3.53–3.55.

En première approche, les faibles valeurs d'écart-types par rapport à la température moyenne relevée sur l'ensemble de la pièce de tissu confirment l'homogénéité globale de l'échauffement du matériau THC515. La valeur du coefficient de variation défini par $\frac{\sigma_{T_{moy}}}{T_{moy}}$ est constante pour les trois thermogrammes et proche de la valeur 0,05. L'homogénéité de chauffage du matériau est *indépendante de la température* sur la gamme de travail.

L'homogénéité du chauffage par effet Joule pour chaque thermogramme est également analysée sur

les deux lignes, « l01 » suivant les fils de trame et « l02 » suivant les fils de chaîne, visibles sur la figure 3.55. Les distributions des écarts de températures relatifs selon chaque ligne sont représentées sur la figure 3.56 pour chaque thermogramme.

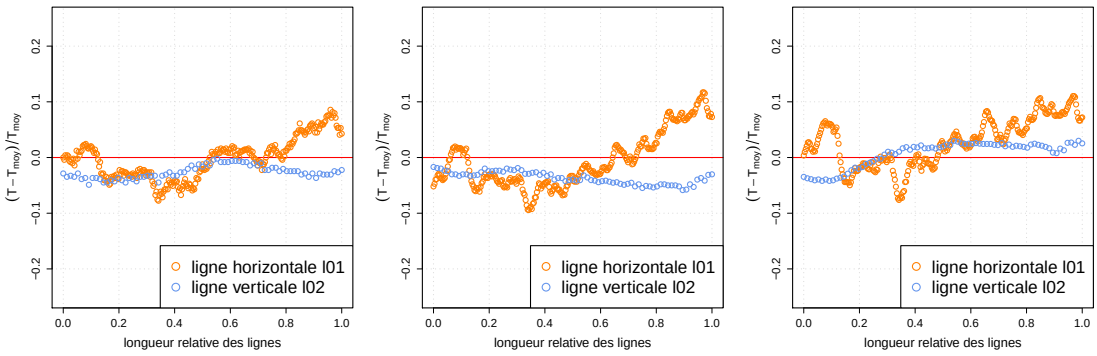


FIGURE 3.56 – Distribution des écarts de températures relatifs pour les thermogrammes des figures 3.53–3.55.

Pour les trois thermogrammes, les distributions de températures selon l'axe vertical sont plus homogènes et constantes que les distributions de températures selon l'axe horizontal. Cette observation est très certainement attribuable à la mise en œuvre sur le module de mesure ; la tension selon l'axe vertical étant plus homogène que la tension selon l'axe horizontal. Néanmoins, les deux types de distributions restent comprises dans un écart de 10% par rapport à la température moyenne de la pièce. L'homogénéité de chauffage du matériau est *indépendante de l'orientation* suivant la direction des fils de trame ou de chaîne.

L'influence du ratio de la pièce de textile sur la distribution de températures est analysée pour le THC515 par comparaison entre les thermogrammes pour les deux ratios extrêmes dans notre gamme de pièces de textile. Ces thermogrammes sont présentés avec la même échelle thermique 20–140 °C et ont été réalisés à une température voisine.

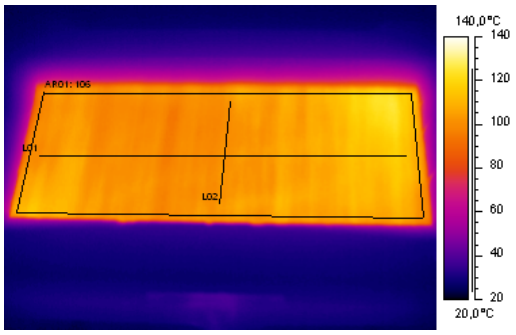


FIGURE 3.57 – Thermogramme de la pièce de textile 200×100 de THC515 soumise à une puissance de 60,5 W.

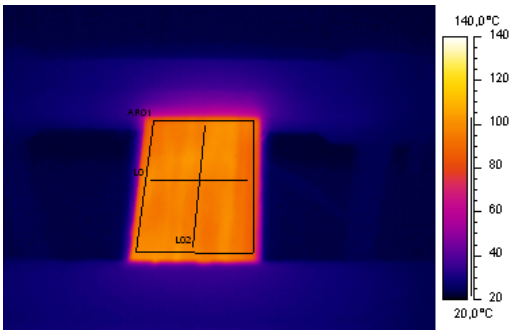


FIGURE 3.58 – Thermogramme de la pièce de textile 60×100 de THC515 soumise à une puissance de 15,1 W.

L'homogénéité du chauffage est analysé selon les fils de trame et de chaîne, de la même façon que pour la comparaison des thermogrammes aux différentes températures. Les distributions des écarts de températures relatifs selon chaque ligne sont représentés dans les figures 3.59 et 3.60.

Pour les deux thermogrammes, les distributions de températures sont du même ordre de grandeur et restent comprises dans la limite des 10% par rapport à la température moyenne mesurée sur l'échantillon. La distribution de températures selon les fils de trame est là encore plus homogène que celle selon les fils de chaîne. Les mêmes raisons de tensions plus homogène selon l'axe vertical suffisent à expliquer cette

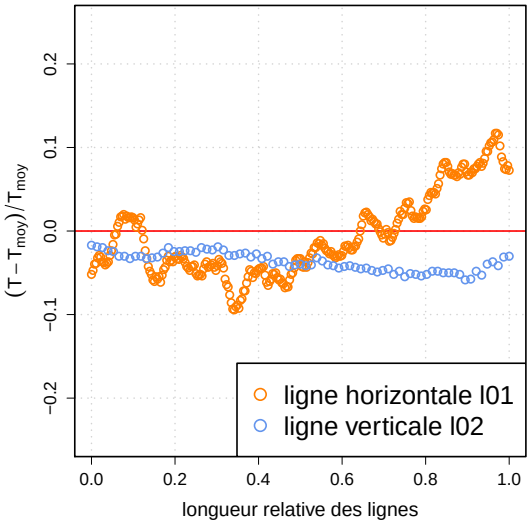


FIGURE 3.59 – Distribution des écarts de températures relatifs pour les thermogrammes de la figure 3.57.

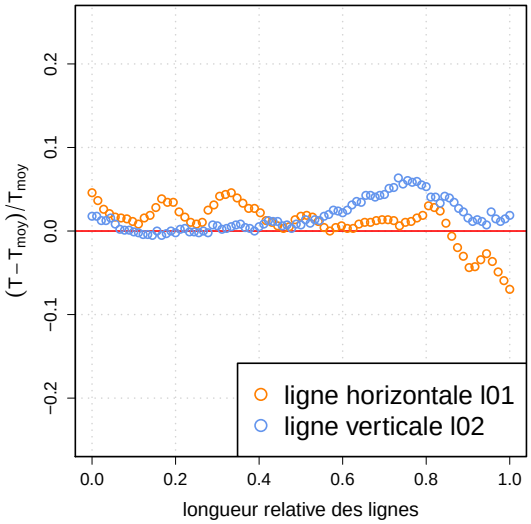


FIGURE 3.60 – Distribution des écarts de températures relatifs pour les thermogrammes de la figure 3.58.

observation. Pour les distributions de température selon l'axe horizontal, le bord de la pièce de textile représente toujours une zone de dispersion plus marquée que le centre de la pièce. Il est toutefois possible de conclure que l'homogénéité de chauffage du matériau est *indépendante du ratio* de la pièce de textile dans la gamme 0,5–2 avec le `THC515`.

Pour le matériau `FM30K`, les limites du dispositif expérimental en puissance électrique et les valeurs de résistivité du matériau ont contraint à ne pouvoir vérifier l'homogénéité du chauffage qu'en fonction de l'orientation — parallèle ou perpendiculaire aux boucles du maillage — pour trois températures. De manière analogue à l'analyse avec le `THC515`, trois thermogrammes de la pièce de textile 200×40 pour trois températures différentes sont analysés. Les données sont présentées dans le tableau 3.13.

Paramètre		Thermogramme *a*	Thermogramme *b*	Thermogramme *c*
T_{moy}	(°C)	65	93	161
$\sigma_{T_{moy}}$	(°C)	3	7	10
T_{min}	(°C)	52	69	120
T_{max}	(°C)	72	110	188
P	(W)	11,6	21,1	53,8
U	(V)	25,3	32,0	60,0
I	(A)	0,5	0,7	0,9

TABLE 3.13 – Données des thermogrammes pour la pièce de textile de 200×40 `FM30K`.

Au même titre que le matériau `THC515`, l'homogénéité du chauffage par effet Joule sur toute la surface de la pièce de textile n'est pas dépendante de la température. L'écart-type relatif est quasi-constant pour les trois thermogrammes, les valeurs obtenues sont proches de 0,5. Pour le matériau tricoté, l'homogénéité de chauffage du matériau est également *indépendante de la température* sur la gamme de travail. Bien que la résistivité du matériau soit supérieure, celle-ci reste homogène sur la surface de la pièce.

L'analyse des distributions de températures est conduite sur deux lignes, la ligne définie comme « horizontale » est *transversale* aux boucles, celle définie comme « verticale » suit la direction des boucles. Les distributions des écarts de températures relatifs sont présentés sur la figure 3.61.

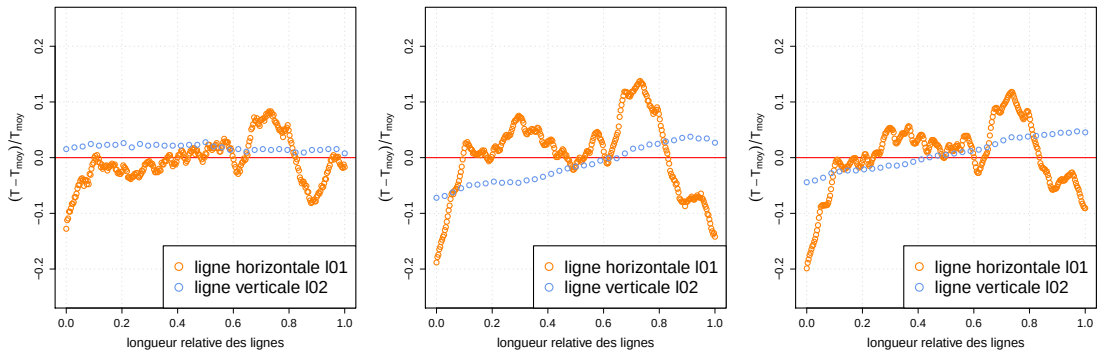


FIGURE 3.61 – Distribution des écarts de température relatifs pour les trois thermogrammes *a*, *b*, *c* la pièce de textile de 200×40 `FM30K`.

Pour les trois thermogrammes, la distribution de température le long de la ligne verticale[3] est relativement étroite et comprise dans l'intervalle de 10% sur l'ensemble de la pièce de textile. On note que les distributions aux deux températures les plus élevées présentent une légère tendance sur le long de la ligne, mais restent non significative d'une anisotropie du matériau dans cette direction. La ligne verticale étant plus difficilement placée de manière rigoureusement parallèle aux boucles, une partie de la composante horizontale suffit à expliquer la tendance observée. Les boucles étant constituées d'un seul fil de matériau homogène et unitaire, elles contribuent favorablement à produire un échauffement homogène par effet Joule homogène selon cet axe.

En revanche, les distributions mesurées dans le sens horizontal[4] sont plus hétérogènes que dans le sens vertical ou que celles mesurées pour le tissé. Les distributions aux deux températures les plus élevées indiquent des valeurs d'écart relatif supérieur à 10%, en particulier aux bords de la pièce. Dans la direction transversale aux boucles, la section de passage du courant est hétérogène, le contact entre les boucles n'étant assuré que par les zones de recouvrement des fils. L'homogénéité de chauffage résultante selon cette direction est moins bonne que celle suivant les boucles.

Dans le cas du tricoté, l'anisotropie structurelle liée au maillage de ce textile induit une hétérogénéité de l'effet Joule, *dépendante de l'orientation* considérée. Toutefois, sur toute la surface de la pièce, le chauffage par effet Joule est considéré comme homogène, compris dans un intervalle de 10%.

ANISOTROPIE MAJEURE

La liberté de mise en forme offerte par les textiles de carbone activé permet d'envisager des géométries particulières comme les filtres plissés qui permettent d'augmenter la surface de contact et la masse de textile pour un encombrement réduit (Subrenat et al., 2000). Toutefois, ces géométries introduisent des anisotropies majeures comme un pli. L'influence d'une telle déformation sur l'homogénéité du chauffage est discutée.

Les thermogrammes des deux mises en œuvre décrites dans la section 2.4.4.2 sont présentés dans les figures 3.62 et 3.63. Les deux thermogrammes ont été réalisés à une température sur l'ensemble de la pièce de 80 ± 3 °C.

Le thermogramme de la figure 3.62 indique une hétérogénéité sur l'ensemble de la pièce de textile. Une zone d'échauffement *distincte* est visible le long du pli, causée soit par un phénomène de *conduction*

[3] suivant la direction des boucles
[4] transversal aux boucles

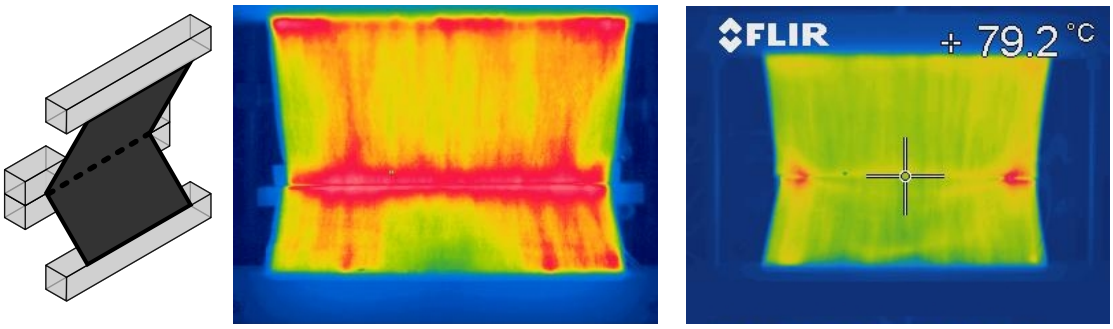


FIGURE 3.62 – Thermogramme de la pièce de textile de 200×100 de THC515 pincée sur toute la longueur du pli.

FIGURE 3.63 – Thermogramme de la pièce de textile de 200×100 de THC515 pincée sur aux extrémités de sa largeur.

thermique par le système assurant le pli, soit par perturbation locale de la structure du textile. Dans le thermogramme de la figure 3.63, le pli est effectué par deux pinces situé de part et d'autre du filtre, au niveau desquels des zones locales d'échauffement sont visibles. Sur ce second thermogramme, la pièce de textile retrouve une homogénéité de son échauffement sur son ensemble. L'anisotropie macroscopique créée par le pli en lui-même n'induit pas de modification structurelle des fibres. Par conséquent, la conceptualisation d'un filtre plissé dans l'optique d'un procédé d'adsorption–électrodésorption reste possible d'un point de vue de l'homogénéité du chauffage par effet Joule.

3.4.3 Influence de l'atmosphère ambiante sur la résistance électrique des textiles de carbone activé

Les résultats discutés par la suite ont été obtenus avec le second module expérimental, représenté sur la figure 2.45.

La mise en œuvre du protocole de mesure de température à l'aide d'un thermocouple K a fait l'objet d'une brève étude de répétabilité et de précision. Une série de trois caractérisations électriques sous azote d'une pièce de 100×100 mm de THC515 a été effectuée. Les mesures de tensions et de températures sont réalisées à intensités fixes. La variation d'écart-type relatif de chacune des grandeurs est présentée sur la figure 3.64. Les écarts-types relatifs pour les deux grandeurs restent inférieurs à 5% pour une intensité supérieure à 0.4 A. En dessous de cette valeur seuil, l'écart-type relatif de la *résistance* est sensiblement supérieur à 5%. Il est intéressant de remarquer que cet écart-type relatif varie linéairement avec l'intensité. Les mesures effectuées à de fortes intensités sont plus précises que celles à faibles intensités.

Une des expériences de caractérisation de la mesure de température au moyen du thermocouple a été conduite sur cinq zones distinctes proches du centre, afin d'évaluer la dispersion des points de mesure de température. Ces résultats sont représentés sur la figure 3.65, sous forme d'une distribution des écarts relatifs par rapport à la moyenne des cinq zones.

Les distributions d'écart relatifs n'indiquent pas d'effet local du point de mesure pour la température pour quatre des cinq zones. Chaque distribution indique une dispersion des valeurs inférieures à une erreur relative de 5% sur l'ensemble de la gamme de température ; confirmant les résultats du test de répétabilité. Par conséquent, la mesure de température est considérée comme répétable et non biaisée

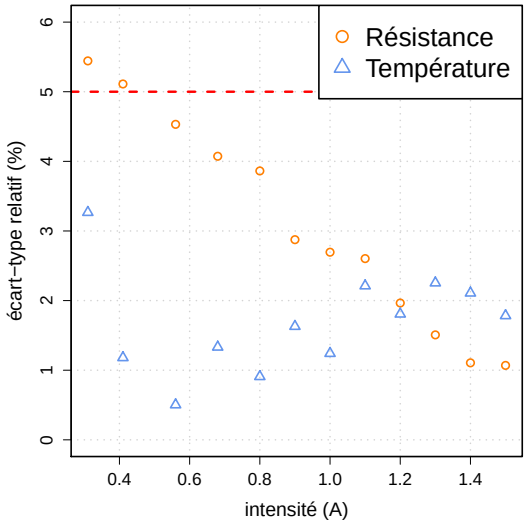


FIGURE 3.64 – Variation des écart-types relatifs de la résistance et de la température mesurées pour la série de trois expériences avec une pièce de 100×100 mm de THC515.

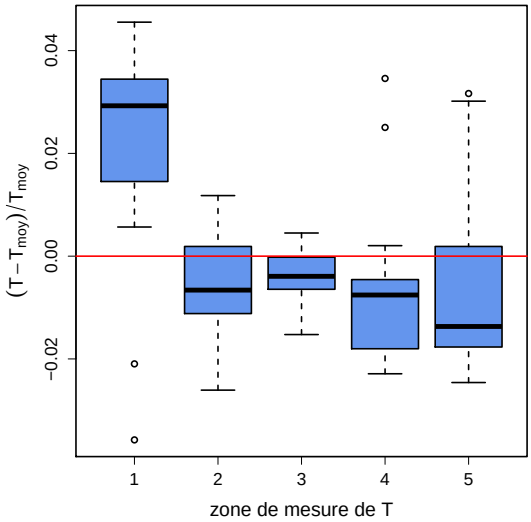


FIGURE 3.65 – Distribution des écarts relatifs des températures mesurées sur cinq zones proches du centre avec une pièce de 100×100 mm de THC515, sur la gamme de température 300–450 K.

localement, avec une incertitude de 5%.

Il a été jugé pertinent de s'intéresser à l'influence de l'atmosphère sur le comportement électrique d'une pièce de textile de référence. En effet, dans l'hypothèse d'un filtre industriel de textile de carbone activé, la phase de désorption est conduite sous un faible débit de gaz, afin de purger par convection forcée le réacteur. En fonction de l'application industrielle cible, cette purge peut-être effectuée par de l'air, bien que la présence d'oxygène augmente le risque d'incidents, ou bien avec un gaz inerte tel que de l'azote, de l'helium ou encore du CO_2. Le comportement électrique d'une pièce de 100×100 mm de THC515 sous ces différentes atmosphères est présenté sur la figure 3.66, les résultats de modélisation avec l'équation (3.11) sont présentés dans le tableau 3.14.

Atmosphère	ρ_{e,T_0} $\times 10^{-3}$ (Ωm)		$\alpha^H_{T_0}$ (K)		RSS (-)	r^2 (-)
non contrôlée HR ≈ 40%	13,9	± 0,1	616	± 11,8	0,226	>0,99
air sec	16,0	± 0,2	554	± 23,2	0,499	>0,99
hélium sec	15,3	± 0,2	642	± 28,0	0,627	0,99
azote sec	15,9	± 0,1	608	± 15,8	0,368	>0,99
CO_2 sec	15,7	± 0,2	623	± 20,3	0,443	>0,99

TABLE 3.14 – Modélisation par le modèle de Steinhart-Hart pour l'influence de l'atmosphère sur le comportement électrique d'une pièce de 100×100 mm de THC515. Le terme RSS correspond à la somme des résidus des écarts au carré.

Dans le cas de l'atmosphère contrôlée, les valeurs des paramètres obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés avec le premier module expérimental, en particulier pour la résistivité à la température de référence. Ces résultats indiquent une très faible corrélation entre l'atmosphère et le comportement électrique du textile, toutefois la valeur des paramètres dans le cas de l'atmosphère non contrôlée s'écarte de celle obtenue pour les paramètres dans les atmosphères sèches.

La présence de vapeur d'eau à l'équilibre avec l'atmosphère induit une diminution de la résistivité du matériau. La résistivité de l'air sec est évaluée à $1{,}12.10^9$ Ωm et celle de l'eau pure est comprise

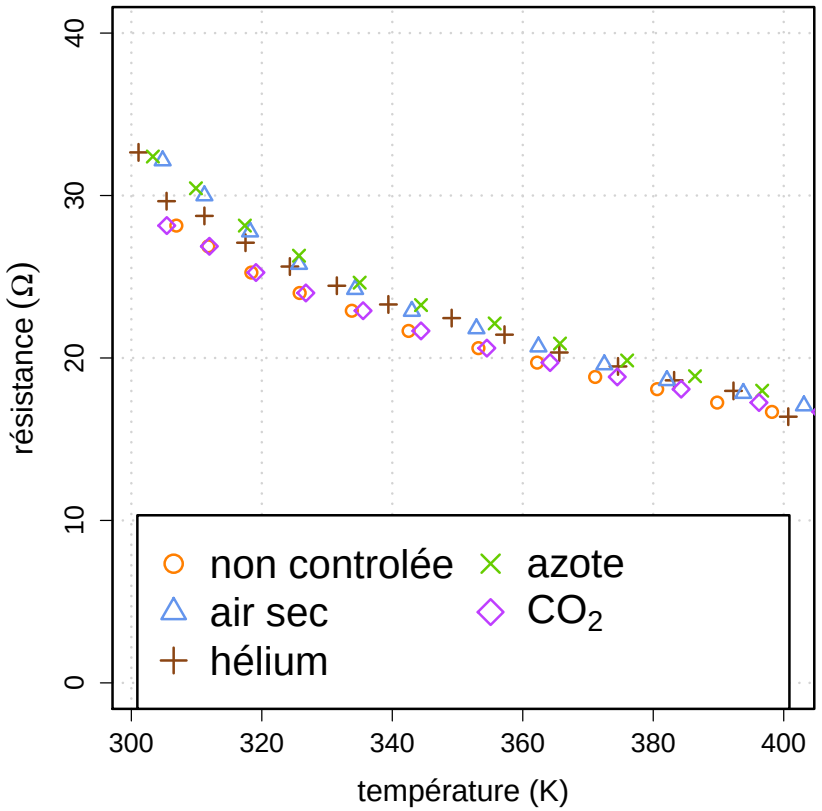


FIGURE 3.66 – Influence de l'atmosphère sur la comportement électrique d'une pièce de 100×100 mm de THC515.

entre 10^6 et 10^9 Ωm en fonction de la quantité de solutés présents (Lide, 2004; Light et al., 2005). Dans le cas de l'atmosphère non contrôlée, l'hypothèse d'une eau pure adsorbée est peu probable, la résistivité de l'eau est considérée inférieure à celle de l'air, par conséquent dans un pore, si le volume d'air est substitué par de l'eau, la résistivité globale du matériau diminue. Pour les autres cas testés, le comportement électrique du matériau est considéré comme *indépendant de l'atmosphère*. Les résultats obtenus à partir d'expériences conduites sous une atmosphère sèche sont généralisables aux autres.

3.4.4 Résistivité et nombres de couches

Les filtres employés dans l'industrie sont rarement bâtis avec une seule couche de textile, mais mis en forme par superposition de plusieurs couches, pour des raisons de capacité d'unité de traitement. Par analogie avec un circuit électrique, la superposition de n couches correspond à n résistances en parallèle. La résistance totale du système en fonction des résistances unitaires est donnée par l'équation (3.12).

$$\frac{1}{R_{Tot}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{R_i} \tag{3.12}$$

Les résultats comparatifs entre un filtre composé d'une couche 100×100 de THC515 et la superposition de 3 couches identiques aux dimensions identiques sont présentés sur la figure 3.67.

Les valeurs prédites à partir du modèle établi sur une couche, ramenées au cas d'un filtre multi-

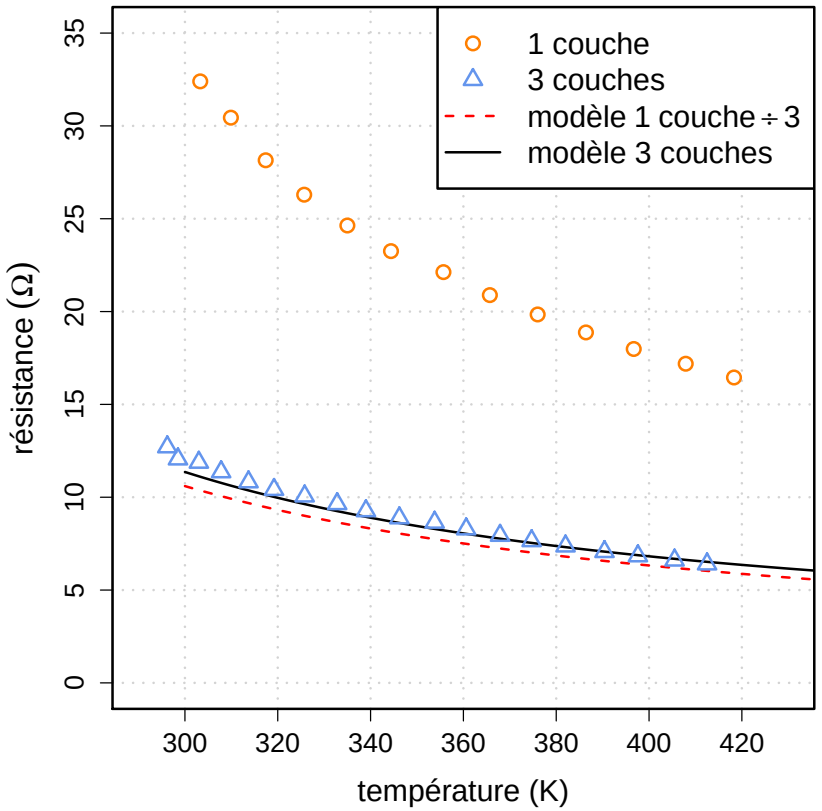


FIGURE 3.67 – Résistance électrique pour un filtre mono-couche et un filtre trois couches de 100×100 mm de THC515.

couche coïncide dans un intervalle de 5% avec la modélisation directe des valeurs issues du filtre trois couches.La résistance d'un système de n couches est évaluable à partir des résultats et de la modélisation d'un système monocouche.

3.4.5 Résistivité d'un textile en fonction de sa charge en COV

Les résultats des comportements électriques présentés jusqu'à maintenant n'ont été réalisés que sur des échantillons non chargés en COV. Or, la finalité de l'utilisation de textile de carbone activé réside dans leur intégration au cœur d'un procédé d'adsorption–électrodésorption. L'adsorption d'un composé dans la porosité d'un textile de carbone activé va jouer sur son comportement électrique.

L'effet de la quantité adsorbée de COV a été appréhendé pour l'ensemble des COV, selon le protocole présenté dans la section 2.4.4.2. Pour chaque COV, les capacités d'adsorption atteintes avant les mesures électriques sont listées dans le tableau 3.15.

Pour chaque COV les résultats sont présentés sous deux formes. Le premier graphique représente l'évolution du comportement électrique de la pièce de textile aux quatre niveaux d'adsorption testés, le comportement de la pièce de référence est également inclus. Les valeurs des paramètres ajustés[5] du modèle de Steinhart-Hart généralisé pour les quatre niveaux d'adsorption sont représentées sur les seconds graphiques, les lignes horizontales indiquent les valeurs obtenues avec la pièce de référence.

Les figures 3.68 et 3.69 sont relatives aux résultats obtenus avec le dichlorométhane et l'isopropanol.

[5]ajustement par régression non linéaire selon la méthode des moindres carrés avec l'algorithme de Gauss-Newton

COV	Adsorption 1	Adsorption 2	Adsorption 3	Adsorption 4
		(mmol.g^{-1})		
toluène	1,63	2,77	4,16	4,62
isopropanol	0,72	1,33	1,97	2,61
dichlorométhane	0,45	0,76	1,22	1,45
siloxane D4	0,99	1,20	1,45	1,62
éthanethiol	0,12	0,33	1,33	1,72
THT	0,98	1,24	2,29	3,24

Table 3.15 – Condition d'adsorption appliquée préalablement aux mesures de comportement électrique d'une pièce de 100×100 mm de THC515.

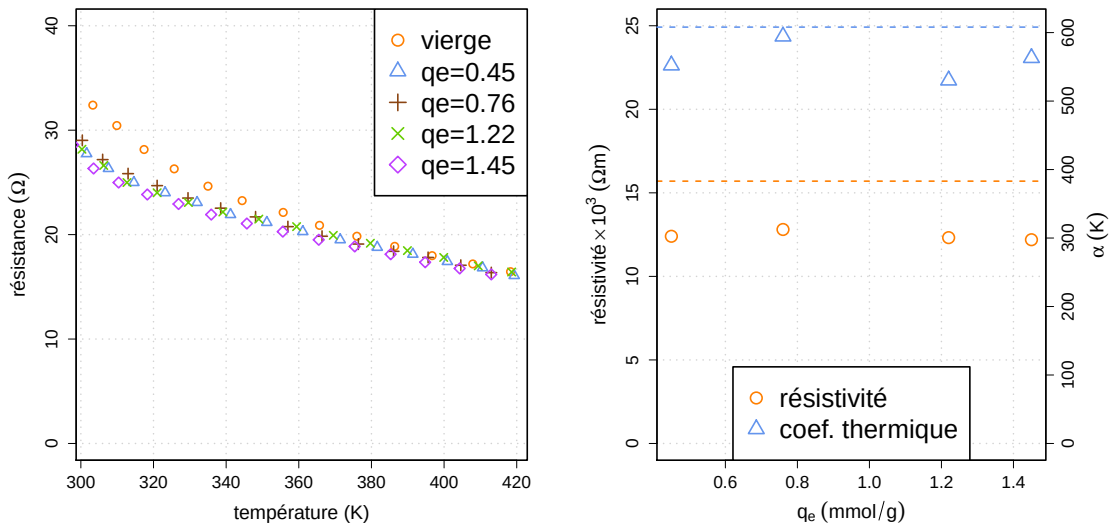


Figure 3.68 – Influence de la quantité de *dichlorométhane* adsorbée sur une pièce de 100×100 mm de THC515, sur la gamme de température 300–450 K.

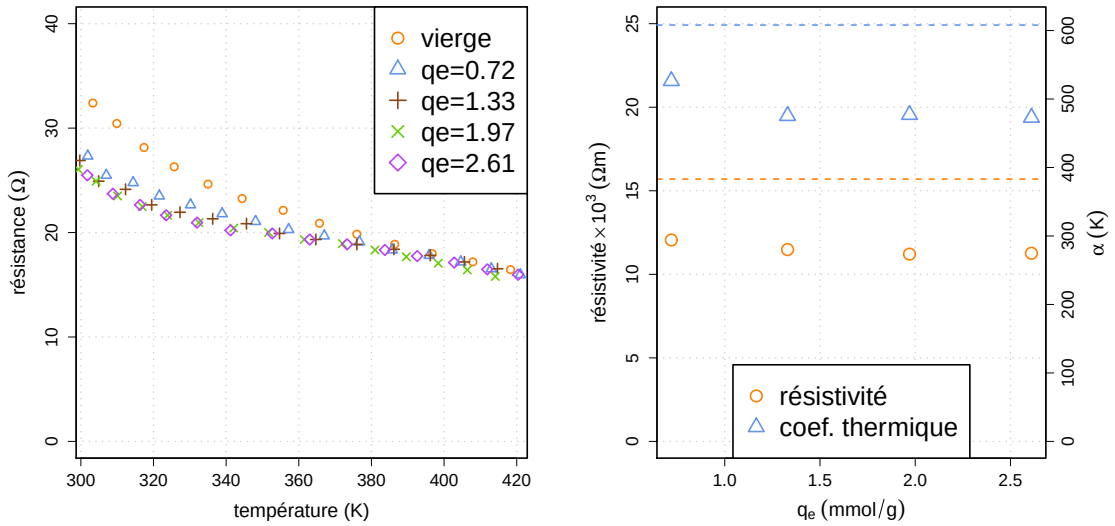


Figure 3.69 – Influence de la quantité *d'isopropanol* adsorbée sur une pièce de 100×100 mm de THC515, sur la gamme de température 300–450 K.

La discussion de ces deux COV est effectuée de manière conjointe, en raison de l'analogie de comportement. Pour ces deux COV, une diminution de la résistance des pièces de textiles est observée aux températures inférieures à 380 K. Au delà de ces températures, le comportement électrique des pièces de textiles chargées redevient similaire à celui du matériau de référence, ce pour les quatre niveaux d'ad-

sorption. En conséquence, la présence d'un de ces deux COV dans le textile modifie le comportement électrique de manière *réversible*. Ces observations sont également à mettre en parallèle des conclusions émises à partir de l'étude de désorption par ATG des COV, dans la section 3.3.2. Les températures de régénération optimales sont de l'ordre de 400 K.

L'incidence sur les valeurs des paramètres est faible, une diminution de la valeur de résistivité de référence prise à 298 K et du coefficient thermique sont observées.

Les figures 3.70 et 3.71 présentent les suivis dans les cas du toluène et du siloxane D4.

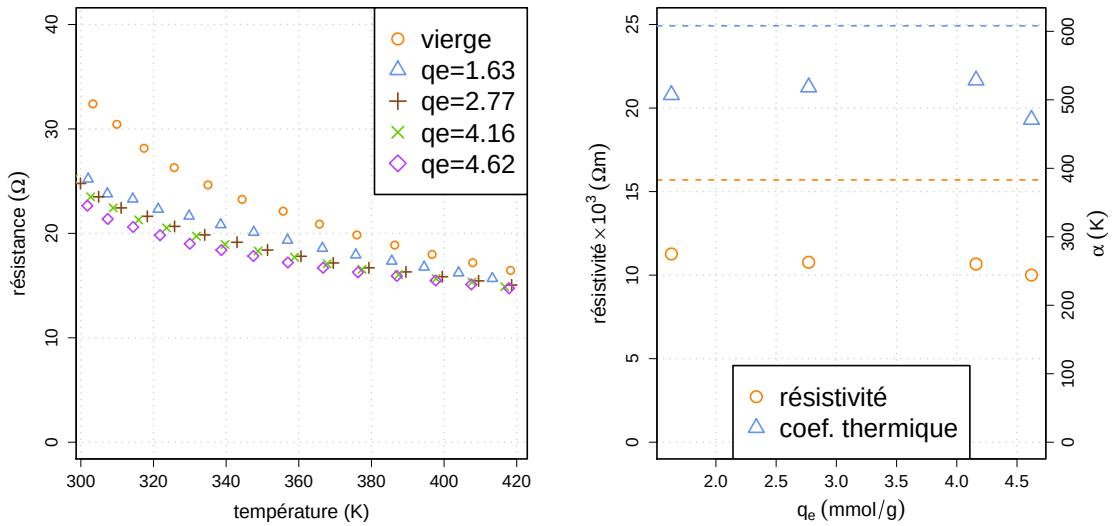


FIGURE 3.70 – Influence de la quantité de *toluène* adsorbée sur une pièce de 100×100 mm de THC515, sur la gamme de température 300–450 K.

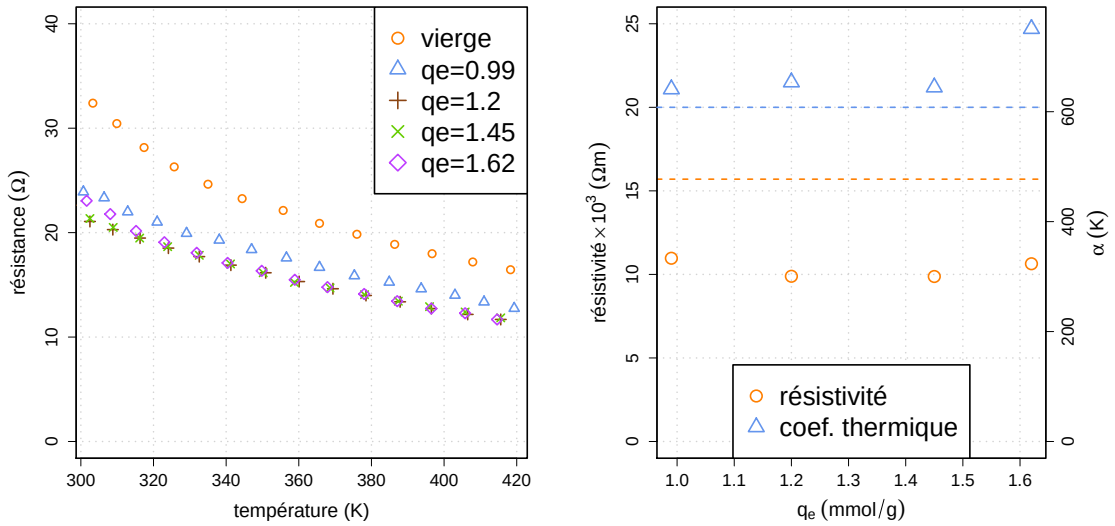


FIGURE 3.71 – Influence de la quantité de *siloxane D4* adsorbée sur une pièce de 100×100 mm de THC515, sur la gamme de température 300–450 K.

En première analyse, le comportement de ces deux COV est similaire à celui des COV présentés précédemment. Une diminution prononcée, supérieure à 20%, de la résistance aux températures inférieures à 380 K est observée ; tendance diminuant lors de la montée en température. En revanche, à la température maximale étudiée de 420 K, la résistance électrique des pièces chargées en COV ne regagne pas les valeurs du matériau de référence. Ces observations confirment les conclusions tirées de l'étude par ATG

de désorption des COV, dans laquelle le toluène et le siloxane D4 présentaient des températures de désorption optimale supérieures au dichlorométhane ou à l'isopropanol. De plus, cet effet est dépendant de la quantité adsorbée. La résistance mesurée à la température maximale de travail dans le cas de la quantité adsorbée la plus faible est plus grande que celles mesurées pour les quantités adsorbées supérieures, phénomène plus prononcé dans le cas du siloxane D4. Le comportement électrique de ces deux COV est *dépendant* de la concentration adsorbée en COV, la résistance décroît pour une concentration adsorbée croissante. Une régénération conduite à une température de l'ordre de grandeur de 420 K implique une *régénération incomplète* du textile de carbone activé.

La répercussion sur les valeurs des paramètres de modélisation du comportement électrique est une diminution de la résistivité de référence pour les deux COV. Dans le cas du toluène, le coefficient thermique est réduit de 20% alors que pour le siloxane D4, celui-ci augmente sensiblement jusqu'à une valeur 20% plus grande pour la concentration adsorbée maximale. La formation locale de silice par dégradation du siloxane et la faible capacité calorifique de celle-ci sont avancées pour expliquer la diminution de l'influence de la température sur le comportement électrique de l'ensemble du matériau.

Enfin, les figures 3.72 et 3.73 résument les résultats des expériences conduites pour les composés soufrés, THT et éthanethiol, respectivement. Il a été montré dans les différentes phases de cette étude que le comportement lors de la désorption des ces deux composés est somme toute analogue en raison de la formation de sous-produits, en dépit de structures moléculaires différentes.

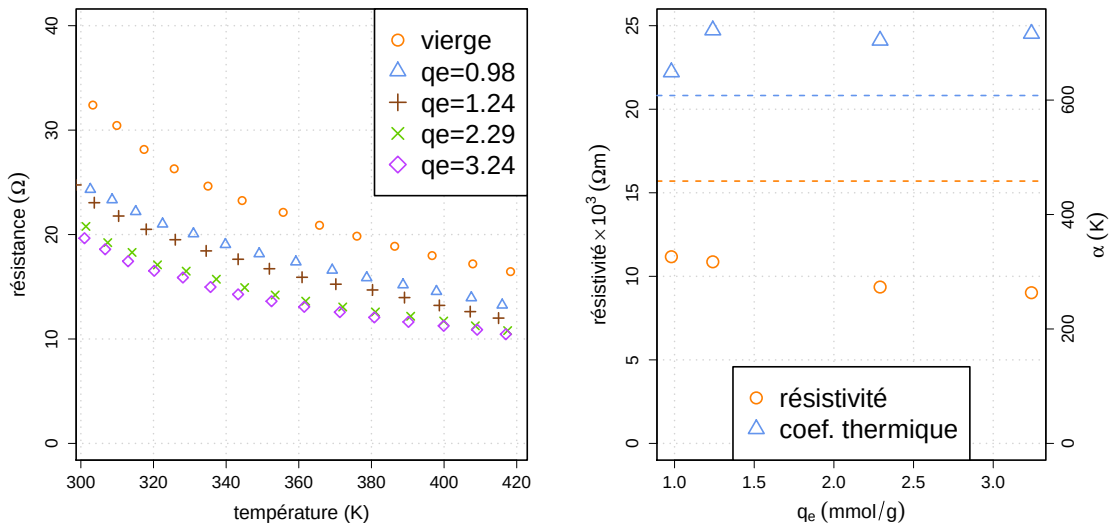


FIGURE 3.72 – Influence de la quantité de *THT* adsorbée sur une pièce de 100×100 mm de THC515, sur la gamme de température 300–450 K.

Les comportements électriques observés pour le THT suivent la tendance de ceux du siloxane D4. La résistance du textile diminue avec la charge de COV adsorbée, visible sur les trois premiers niveaux d'adsorption. Les caractéristiques électriques du matériau *dépendent* de la concentration adsorbée en THT. Une régénération conduite à 420 K n'est pas suffisante pour réaliser une désorption complète du matériau. La variation croissante du coefficient thermique suggère également un effet dû aux sous-produits et en particulier les traces de soufre élémentaire dont la capacité calorifique de 0,71 $K.g^{-1}K^{-1}$ reste inférieure à celle des textiles de carbone activé comprise entre 0,71 et 2 $K.g^{-1}K^{-1}$ (Lide, 2004; Sullivan et al., 2004b; Ricaurte Ortega, 2009).

Ces mêmes observations sont décuplées dans leur intensité dans le cas de l'éthanethiol. Dès la plus

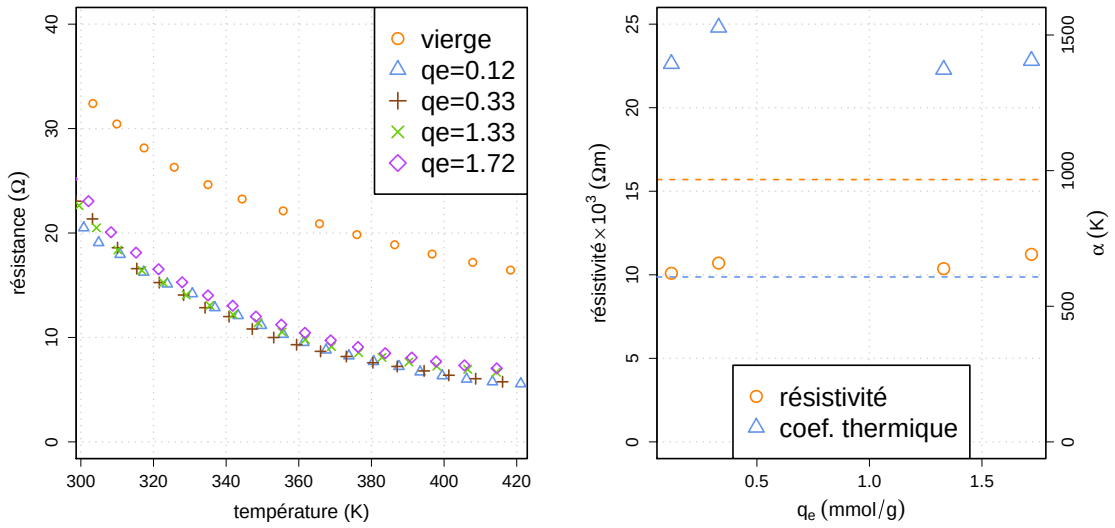


FIGURE 3.73 – Influence de la quantité *d'éthanethiol* adsorbée sur une pièce de 100×100 mm de THC515, sur la gamme de température 300–450 K.

faible quantité d'éthanethiol adsorbée, la résistance est réduite d'environ 35% et ce sur l'ensemble de la gamme de température étudiée. Le matériau est altéré de manière *irréversible* sur cette gamme de température. La formation de sous-produits suggère une altération prononcée des caractéristiques électriques du textile. La formation et la présence de souffre dans la structure du matériau conditionne ce changement de résistivité, avec une résistivité du soufre élémentaire très forte, 2.10^{21} Ωm, en comparaison avec celle du matériau vierge (Lide, 2004). En conséquence, une quantité trace de soufre élémentaire est susceptible d'abaisser significativement la résistance totale du matériau.

Les coefficients thermiques déterminés sont quasiment multipliés par 3 par rapport à la valeur de référence et confirment le rôle des sous-produits, énoncé dans le cas du THT, dans le changement de comportement du matériau avec les COV soufrés. Le comportement atypique de ce composé durant la phase de désorption est une fois de plus observable dans ces résultats.

L'évolution croissante ou décroissante de résistivité d'un matériau en fonction de la présence d'un COV adsorbé est visiblement peu aisée à expliquer ou prédire, les deux tendances ayant été rapportées dans la littérature (Ricaurte Ortega, 2009; Ramos et al., 2010). Les résultats présentés dans cette section démontrent *l'altération du comportement électrothermique* d'un textile de carbone activé si celui est chargé en COV, en particulier aux températures inférieures à celles de régénération optimale.

Ces résultats suggèrent également la possible utilisation de la mesure de la résistance à une température fixe d'un filtre en textile de carbone activé, afin de suivre son taux de saturation en COV et asservir au plus juste la régulation du procédé d'adsorption–électrodésorption.

3.4.6 Résistivité d'une gamme étendue de textiles

La caractérisation électrothermique est conduite sur une gamme plus large de textiles. La démarche adoptées suit les précédentes déjà présentées, sur des pièces de 100×100 mm. Les caractéristiques physiques des textiles caractérisés sont rappelées dans le tableau 3.16. Les résultats graphiques de l'évolution des résistances des pièces des différents textiles sont représentés sur la figure 3.74. Les valeurs des paramètres ajustés du modèle de Steinhart-Hart généralisé sont résumées dans le tableau 3.17.

Propriété		THC515	FM10	FM100	C-TEX 27	C-TEX 13	C-TEX 20	FM30K
morphologie	(-)	tissé				tricoté		
activation	(-)	CO_2 900 °C	CO_2 900 °C	CO_2 900 °C	CO_2 800 °C	CO_2 850°C	CO_2 800 °C	CO_2 900 °C
V_0	($cm^3.g^{-1}$)	0,81	0,71	0,68	0,63	0,97	1,45	0,68
S_{BET}	($m^2.g^{-1}$)	1570	1420	1180	990	1640	2430	1250
$\bar{d}_{po}$	(nm)	2,05	2,32	2,55	2,55	2,56	2,57	2,05
d_f	(mm)	0,43	0,41	0,44	0,43	0,39	0,75	0,20

TABLE 3.16 – Propriétés physiques des textiles. Les valeurs présentées ont été arrondies en tenant compte des incertitudes.

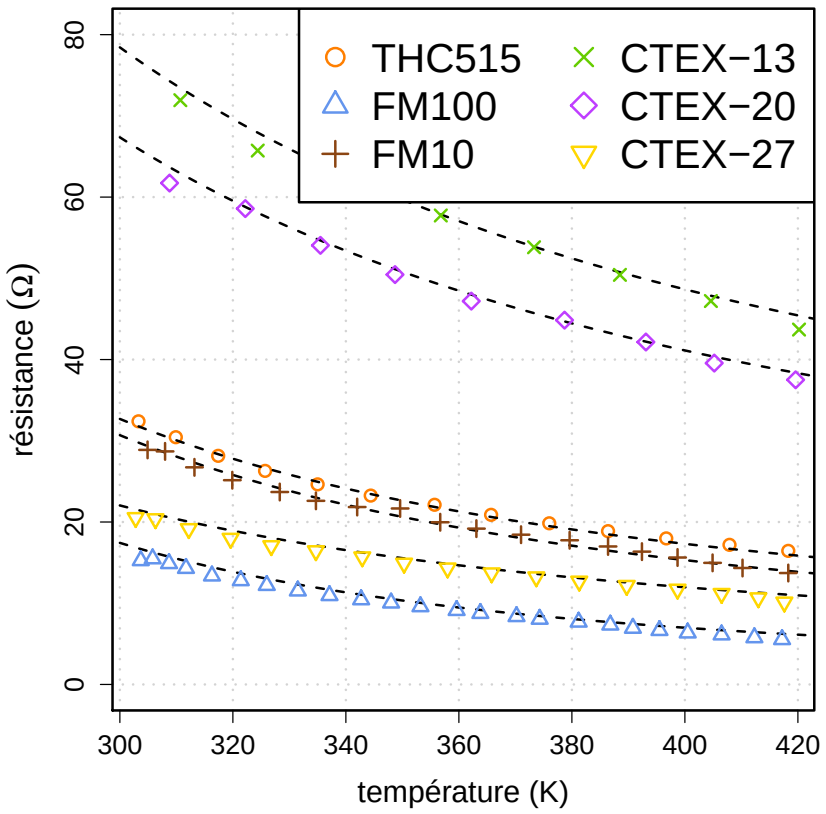


FIGURE 3.74 – Comportement résistif des différentes pièces de 100×100 mm des textiles.

Propriété		THC515	FM10	FM100	C-TEX 27	C-TEX 13	C-TEX 20	FM30K
$\rho e, T_0$	$\times 10^{-3}$ (Ωm)	15,9 ± 0,1	12,8 ± 0,1	10,4 ± 0,1	9,6 ± 0,3	31,0 ± 1,9	51,2 ± 0,9	201,5 ± 9,7
$\alpha^H_{T_0}$	(K)	608 ± 16	834 ± 31	1098 ± 158	732 ± 107	573 ± 83	592 ± 53	699 ± 125
RSS	(-)	0,37	0,42	0,18	0,20	1,84	0,59	8,99
r^2	(-)	> 0,99	> 0,99	0,98	0,98	0,98	0,99	0,98

TABLE 3.17 – Valeurs des paramètres du modèle de Hart généralisé pour les différentes textiles étudiés.

Les valeurs mesurées ou déterminées à partir de ce jeu d'expériences sont en accord avec les données rapportées dans la littérature. Les résistivités des textiles de carbone activés mis en œuvre dans des filtres sont de l'ordre de 2.10^{-3} Ωm (Nakayama et al., 1996; Sullivan and Rood, 2001). Une étude sur un groupe de différents textiles de carbone activé regroupe des résistivités comprises entre $0{,}3.10^{-3}$ et 6.10^{-3} Ωm (Subrenat et al., 2001).

Les résistivités obtenues pour les *tricotés* sont supérieures à celles des tissés, confirmant les conclusions formulées à partir de la comparaison du THC515 et du FM30K dans la section 3.4.1. La structure du maillage spécifique des tricotés leur confère des résistivités plus importantes que celles des tissés. Il est à noter que le textile FM30K possède une résistivité spécifique élevée, d'environ 200.10^{-3} Ωm, quatre fois supérieure à celle d'un autre tricoté, le C-TEX 20.

Les valeurs des coefficients thermiques évaluées pour les tricotés sont du même ordre de grandeur, contrairement à ceux des tissés qui couvrent une gamme allant de 600 à 1 000 K. Il apparaît peu probable que ce paramètre soit gouverné par une seule et unique caractéristique physique des textiles.

En comparant les quatre tissés, tous activés selon le même procédé, les tendance liées à l'effet du volume poreux et de la S_{BET} sur la résistivité sont dégagées et représentées sur la figure 3.75.

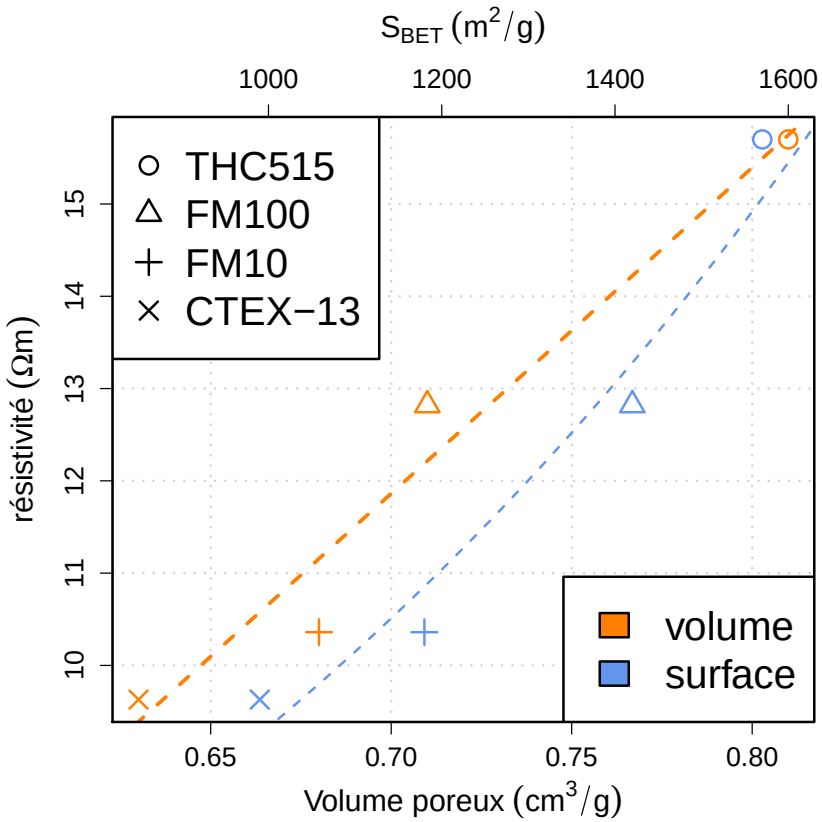


FIGURE 3.75 – Corrélation de la résistivité électrique des textiles en fonction de V_0 et S_{BET}.

Il apparaît par comparaison des textiles de type tissé, au maillage identique aux diamètres de fils comparables, que la valeur de la résistivité de référence est linéairement proportionnelle au volume poreux V_0, pour un coefficient de détermination R^2 de 0,95. La corrélation linéaire a également été testée avec les valeurs de S_{BET} mais le coefficient de détermination obtenu de 0,92 était inférieure à celui issu d'une corrélation avec une relation exponentielle. Cela suggère une variation de type *exponentielle* de la résistivité en en fonction de la S_{BET} et de façon *linéaire* avec V_0 sur l'intervalle de valeurs couvertes par les tissés étudiés.

L'interprétation au sens physique de ces observations repose sur la diminution du volume de matière carbonée et le rétrécissement de la section de passage des électrons lorsque V_0 et S_{BET} augmentent, impliquant une augmentation de la résistivité de référence.

Pour conclure cette étude sur le comportement électrique des textiles de carbone activé, une caracté-

risation de l'échauffement en fonction de la puissance électrique fournie est présenté sur la figure 3.76. Cette comparaison ne peut être menée que pour des pièces de textiles de mêmes dimensions, c'est pourquoi le `FM30K` ne figure pas dans ces résultats.

Pour l'ensemble des textiles, l'échauffement varie de manière sensiblement linéaire avec la puissance fournie, sur l'intervalle 0–60 W. Les deux matériaux `FM10` et `FM100` montrent des valeurs rapprochées entre eux, tout comme le groupe des `C-TEX` ; en dépit de leur caractéristique physique dissemblable. Le `THC515` présente une courbe intermédiaire aux deux groupes mentionnés.

Le groupe des `C-TEX` présente la pente la plus forte des courbes représentées sur la figure 3.76 ; ce groupe de textiles présente le meilleur rapport puissance-échauffement, pour une pièce de textile de dimensions 100×100 mm. Cette caractéristique est pertinente d'un point de vue économique. En effet, pour une puissance fournie de 40 W, un matériau de type `FM` s'échauffera environ 8% moins qu'un `C-TEX`. Toutefois, en l'absence de plus de données sur la variation du coût énergétique en fonction de divers paramètres telles que la dimension des pièces ou la charge en COV, cette caractéristique n'est pas considérée dans le choix d'un textile pour la suite de l'étude en dynamique.

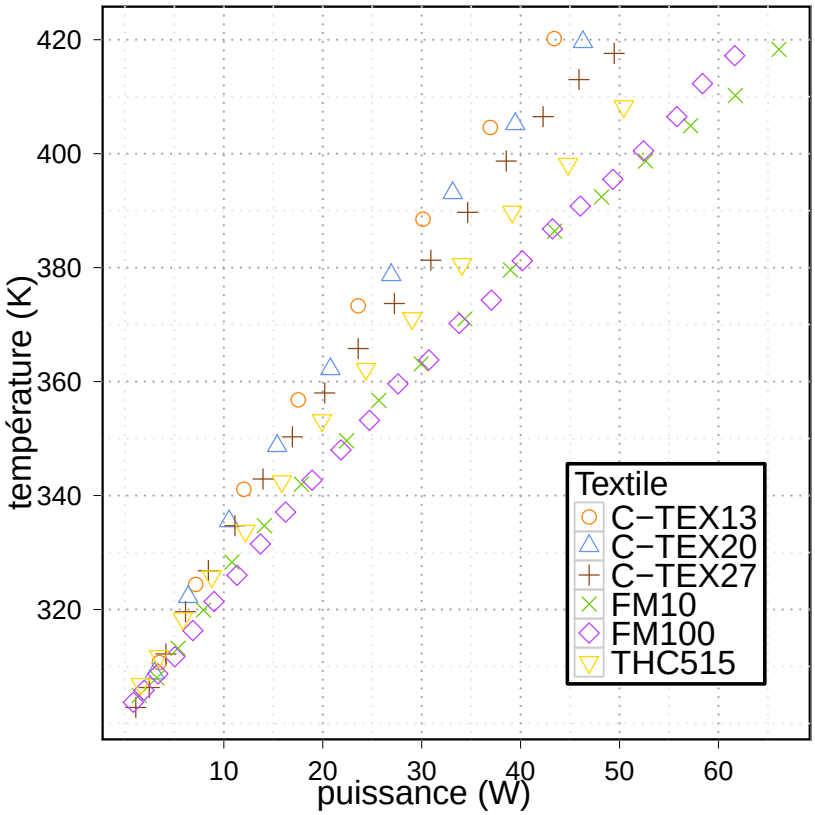


FIGURE 3.76 – Courbes d'échauffement des textiles en fonction de la puissance électrique fournie.

Les textiles présentent un échauffement homogène par effet Joule de façon général. L'existence d'anisotropie structurelle conditionne de faibles écarts de résistivité au sein d'un matériau, mais demeure dans un intervalle de 10%. Cette homogénéité est indépendante du ratio des dimensions de la pièce de textile et de la température. De plus, la structure des textiles est suffisamment souple pour ne pas induire d'hétérogénéité de chauffage lors d'une mise en forme spécifique, telle que l'introduction d'un pli.

Le comportement électrique est faiblement influencé par l'atmosphère de régénération si celle-ci est sèche et composée d'un gaz inerte chimiquement. Une légère variation est observée si l'atmosphère contient de l'humidité.

La résistance d'un système de couches superposées est analogue à un montage de n résistances équivalentes à une couche, en parallèle.

La présence d'un COV altère le comportement électrique du matériau par rapport à son état de référence. L'étude au cas par cas suggère l'influence des sous-produits formés sur le comportement résistif.

Un écart en terme de résistivité entre les tissés et les tricotés a été relevé, expliqué par les disparités structurelles inhérente à chacun. Pour les tissés, il semble être possible de tirer une relation entre la porosité mesurée dans les matériaux et leur résistivité de référence.

Chapitre 4

Approche d'un procédé dynamique

Afin d'appréhender le comportement d'un éventuel filtre de textile de carbone activé utilisé pour une application industrielle de valorisation de gaz à fort potentiel énergétique, il convient d'approcher le système en mode *dynamique continu*.

Dans le chapitre précédent, l'étude comparative d'adsorption et de régénération de deux textiles de carbone activé par rapport à deux charbons actifs en grains nous a conduit à sélectionner un matériau de préférence pour la conduite des expériences en dynamique, le `THC515`. Les capacités d'adsorption de ce dernier sont jugées adéquates, de surcroît supérieures à celles du `FM30K`, pour les deux applications visées dans cette étude, que sont le traitement de COV dans les biogaz et la désulfuration du gaz de ville. Par ailleurs, le comportement électrothermique de ce dernier s'avère plus satisfaisant que celui du `FM30K`. À dimensions de pièce et puissance électrique égales. le `THC515` s'échauffe plus que le `FM30K`, suggérant une désorption supérieure.

Ainsi mentionnées dans la section 2.3, deux thématiques constituent ce chapitre : la compréhension des *phénomènes aérauliques* dans les textiles et *l'adsorption en conditions dynamiques* des COV étudiés, toujours à partir de leur matrice respective : « biogaz » et « gaz de ville ».

4.1 Aéraulique dans les filtres en textile de carbone activé

4.1.1 Morphologie spécifique des textiles - Porosité multi-échelle

La morphologie spécifique de ces matériaux conditionne de nombreuses propriétés de ces derniers. Les textiles de carbone activé comportent une porosité à l'échelle moléculaire comparable à celles des charbons actifs de forme usuelle en grain ; c'est cette porosité qui est utilisée pour l'adsorption. Cependant, la morphologie de ces matériaux repose sur des fibres organisées en fils, structurés selon un maillage régulier, l'ensemble formant des jeux d'interstices *multi-échelles*.

Par convention et pour clarifier la discussion cette « porosité » inter- ou intra-fil est qualifiée d'espace ou volume *interstitiel*. L'analyse des images MEB et des résultats de porosimétrie par inclusion de mercure est utilisée afin de caractériser ces interstices.

4.1.1.1 Détermination du volume interstitiel par porosimétrie mercure

Les caractéristiques des textiles `FM30K` et `THC515` obtenues par porosimétrie mercure sont listées dans le tableau 4.1. La mésoporosité des matériaux est faible, la surface associée est inférieure à 10 $m^2.g^{-1}$ pour les deux textiles, confirmant les hypothèses avancées à partir des valeurs de porosité issues de l'adsorption d'azote à 77 K, présentées dans la section 2.1.3. Les volumes et caractéristiques déterminés à partir de ces mesures sont attribuables à des interstices *inter-fibres* et *inter-fils*.

Paramètre		FM30K	THC515
degré de vide	(-)	75,6%	77,7%
surface spécifique	($m^2.g^{-1}$)	< 10	< 10
volume interstitiel < 10 µm	$\times 10^{-6}$ ($m^3.g^{-1}$)	0,47	0,08
volume interstitiel 10–100 µm	$\times 10^{-6}$ ($m^3.g^{-1}$)	1,50	1,73
volume interstitiel > 100 µm	$\times 10^{-6}$ ($m^3.g^{-1}$)	0,93	2,18
tortuosité	(-)	4,46	3,40
masse volumique	($kg.m^{-3}$)	1 066	871

Table 4.1 – Quelques caractéristiques déterminées à partir des mesures de porosité par inclusion de mercure.

Les courbes obtenues par porosimétrie mercure pour le `FM30K` et le `THC515` présentées sur les figures 4.1 et 4.2 confirment l'évaluation du diamètre des fibres à 10 µm pour les deux textiles. Les deux courbes présentent une vallée centrée sur la dimension de 10 µm, la quantité d'interstices pour cette dimension est quasiment nulle, en raison du volume occupé par les fibres dans le matériau, induisant une rupture dans la distribution des interstices. La valeur résiduelle non nulle est assimilée à des interstices inter-fibres d'une dimension proche de celle d'un diamètre de fibre. Le phénomène similaire est observable dans le cas des fils avec le `FM30K` pour 220 µm, correspondant au diamètre des fils, suivi du remplissage du volume inter-fils. Les fils du `THC515` étant d'environ 400 µm, ce phénomène n'est pas observable sur ces courbes.

La comparaison des distributions poreuses met en évidence une disparité morphologique entre ces deux textiles. Le tricoté `FM30K` montre une distribution d'interstices non négligeable pour des diamètres inférieurs au diamètre d'une fibre. Par conséquent, il existe des interstices *intra-fil* ou *inter-fibre* plus accessibles dans ce textile que pour le `THC515` ; l'élasticité supérieure — due en partie au maillage mais

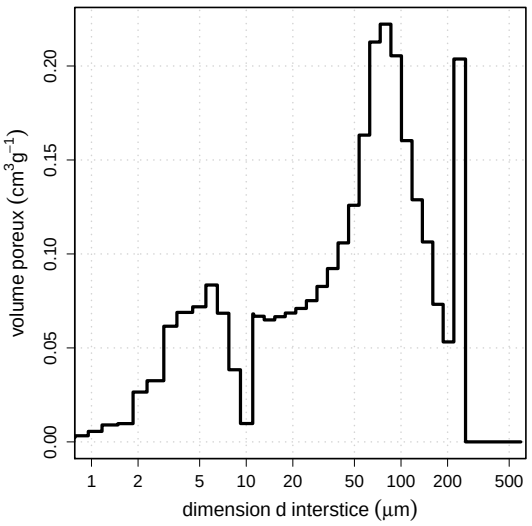


FIGURE 4.1 – Distribution de pores du FM30K à partir des résultats de porosimétrie mercure.

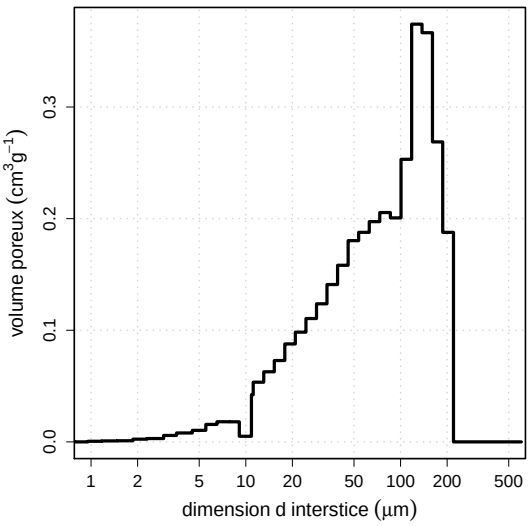


FIGURE 4.2 – Distribution de pores du THC515 à partir des résultats de porosimétrie mercure.

également aux contraintes plus faibles de tension des fils — de la structure du premier est à mettre en avant pour expliquer cette différence.

Pour des dimensions d'interstices supérieures au diamètre moyen de fibres, les deux matériaux présentent une distribution croissante jusqu'à un maximum de 80 µm et 140 µm pour le FM30K et le THC515, respectivement. À noter qu'avec le THC515, cette distribution croit proportionnellement au diamètre d'interstices, jusqu'à 100 µm, puis présente une forte augmentation sur l'intervalle 100–200 µm.

Le matériau tricoté, FM30K, présente une distribution de ses interstices sur la gamme 10–200 µm, avec une croissance et une décroissance de type exponentielle, indiquant des interstices plus *réguliers* que ceux du THC515. Cette analyse est supportée par les observations à partir des images MEB des deux matériaux, *cf.* figures 2.5 et 2.6.

Le volume interstitiel contenu dans le matériau THC515 est supérieur à celui du FM30K d'un facteur 2. En outre, l'interstice moyen du FM30K est plus petit que celui du THC515.

Il est également intéressant de noter que les valeurs de tortuosité obtenues par cette technique basée sur les volumes sont en accord avec les tendances attendues à partir des images MEB. Le FM30K est constitué de fils d'un diamètre moyen de 0,20 mm, plus petit d'un facteur deux que le THC515, pour une épaisseur de textile de 0,40 et 0,43 mm, respectivement, *cf.* tableau 2.1. En tenant compte de la géométrie d'armure plus complexe pour le tricoté, la tortuosité attendue pour le FM30K est supérieure à celle du THC515, à partir des observations MEB. Les valeurs de tortuosité déterminées par porosimétrie mercure sont de 4,46 et 3,40 pour le FM30K et le THC515, respectivement. Par conséquent, les pertes de charge liées à l'écoulement de l'air au travers du FM30K sont attendues comme supérieures à celles du THC515.

4.1.1.2 Analyse dimensionnelle à partir des images MEB

Les mailles élémentaires observées à partir des images MEB pour les textiles sont comparées aux mailles types proposées par Gooijer et al. (2003a) présentées sur la figure 1.16. Les matériaux *tissés* possèdent une armure de type « plain-weave », leur maille élémentaire est assimilée à la maille de *type I*, l'analogie

entre les observations à partir d'images MEB et cette maille est présentée sur la figure 4.3.

De la même façon, la maille élémentaire des *tricotés* a été rapprochée à la maille élémentaire de *type III*, l'approche est présentée sur la figure 4.4.

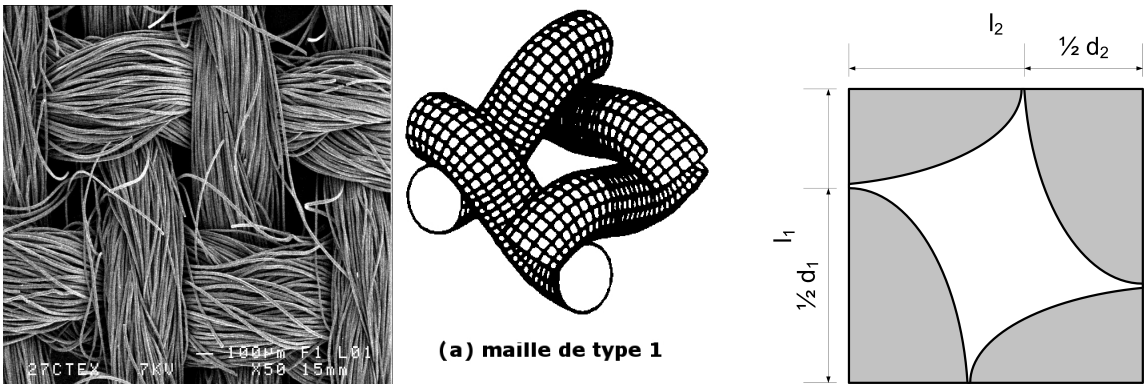


FIGURE 4.3 – Rapprochement de la maille élémentaire des tissés à la maille de type I selon les modèles de Gooijer et al. (2003a) et la projection plane correspondante.

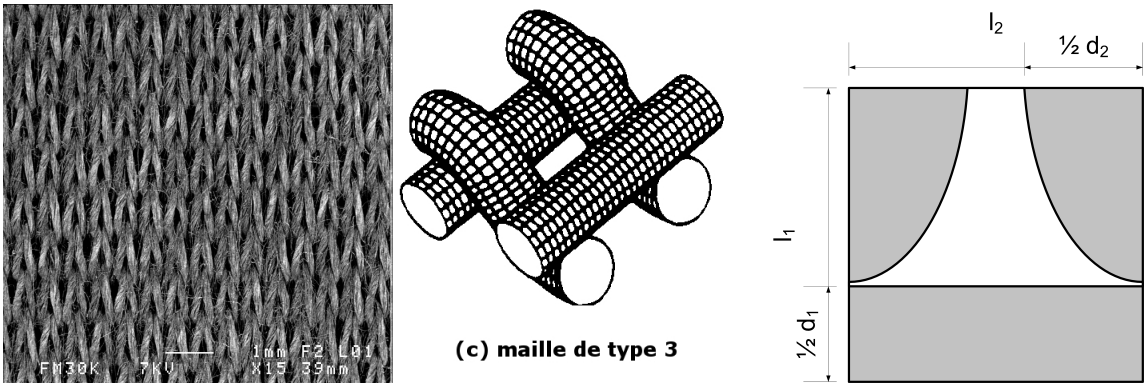


FIGURE 4.4 – Rapprochement de la maille élémentaire des tricotés à la maille de type III selon les modèles de Gooijer et al. (2003a) et la projection plane correspondante.

Une telle démarche permet à partir des analyses faites sur les images MEB et leur utilisation dans les projections planes correspondantes, d'évaluer la dimension des interstices *inter-fils* à partir des relations (4.1)–(4.2) et (4.3)–(4.4) pour les mailles de type I et III, respectivement.

Maille de Type I

$$W_G = \pi \left(\sqrt{\frac{\left(\frac{d_1}{2}\right)^2 + \left(l_2 - \frac{d_2}{2}\right)^2}{2}} + \sqrt{\frac{\left(\frac{d_2}{2}\right)^2 + \left(l_1 - \frac{d_1}{2}\right)^2}{2}} \right) \tag{4.1}$$

$$A_G = l_1 l_2 - \frac{\pi}{4} d_2 \left(l_1 - \frac{d_1}{2} \right) - \frac{\pi}{4} d_1 \left(l_2 - \frac{d_2}{2} \right) \tag{4.2}$$

Maille de Type III

$$W_G = l_2 + \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{d_1}{2}\right)^2 + \left(l_1 - \frac{d_1}{2}\right)^2} \tag{4.3}$$

$$A_G = l_1 l_2 - \frac{d_1 l_2}{2} - \frac{\pi}{4} d_2 \left(l_1 - \frac{d_2}{2} \right) \tag{4.4}$$

avec,

d_i	le diamètre du fil i (m)
l_i	la longueur du segment i (m)
A_G	la section de passage du fluide dans un interstice (m^2)
W_G	le périmètre de la section de passage du fluide dans un interstice (m)

Pour les deux mailles, le rayon aéraulique est donné par la relation (4.5).

$$r_{iG} = 2\frac{A_G}{W_G} \tag{4.5}$$

avec,

r_{iG}	le rayon d'interstice de Gooijer (m)

Pour les tissé étudiés, on fait l'approximation de considérer les diamètres de fils de trame et de chaîne comme identiques : $d_f = d_1 = d_2$. Pour les tricotés cette approximation n'est pas nécessaire, ces matériaux étant constitués d'un seul type de fil. Les résultats listés dans le tableau 4.2 sont comparés aux diamètres d'interstices d_i, cotés à partir des images MEB.

Paramètre		FM30K	C-TEX20	THC515	FM10	C-TEX27
		tricoté			tissé	
d_f	$\times 10^{-3}$ (m)	0,20	0,75	0,43	0,41	0,44
l_1	$\times 10^{-3}$ (m)	0,29	0,13	0,20	0,19	0,20
l_2	$\times 10^{-3}$ (m)	0,35	0,14	-	-	-
W_G	$\times 10^{-3}$ (m)	0,83	1,14	0,96	0,91	0,96
A_G	$\times 10^{-7}$ (m^2)	0,37	1,10	0,50	0,46	0,50
r_{iG}	$\times 10^{-3}$ (m)	0,09	0,19	0,10	0,10	0,10
d_{iG}	$\times 10^{-3}$ (m)	0,18	0,39	0,21	0,20	0,21
d_i	$\times 10^{-3}$ (m)	0,28	0,45	0,27	0,25	0,28
écart relatif	(-)	37%	14%	22%	20%	25%

Table 4.2 – Tableau comparatif des diamètres d'interstices.

Les écart relatifs obtenus pour les diamètres d'intersice entre les observations et ceux calculés par les approximations de Gooijer et al. (2003a) sont conséquents, tous supérieurs à 10%. Les valeurs obtenues à partir des mailles élémentaires sont inférieures à celles observées. En revanche, pour le FM30K et THC515, les dimensions calculées à partir des mailles élémentaires prédisent des valeurs en accord avec les courbes de porosimétrie mercure obtenues avec ces deux textiles. Par conséquent, dans le suite de l'étude sur les pertes de charge, les valeurs de diamètre d'interstice utilisées sont celles issues de l'évaluation à partir des mailles types, car la cotation à partir des images MEB, bien que moyennée sur une dizaine d'interstices, reste approximative.

L'étude conjointe des résultats de porosité mercure et d'exploration visuelle de la surface des textiles par MEB soulèvent les notions suivantes :

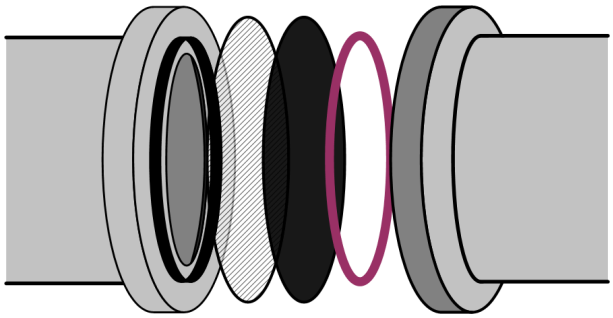
- les diamètres d'interstice déterminés sont-ils suffisant pour corréler les pertes de charge induites par un filtre de textiles ?

- les espaces *inter-fibres* sont-ils complètement inaccessibles à l'écoulement forcé d'un gaz ?
- quelle échelle est la plus pertinente pour les pertes de charge, la fibre ou le fil ?
- la disparité tissé/tricoté est-elle vérifiée dans les valeurs de perte de charge ?

4.1.2 Pertes de charge dans les filtres mono-couches de textile de carbone activé

4.1.2.1 Modélisation des pertes de charge dues à la grille

Le support de filtre utilisé dans l'unité pilote pour la mesure des pertes de charge est constitué d'une grille métallique. Le schéma du dispositif présenté figure 2.33 est rappelé.



L'utilisation de ce dispositif pour maintenir les couches de textile induit une perte de charge. Cette perte de charge en fonction de la vitesse superficielle est préalablement modélisée afin de pouvoir la *soustraire* des pertes de charge mesurées avec les filtres de textiles.

Une fonction *polynomiale* définie par la relation (4.6) est testée pour modéliser l'effet de la grille, la pertinence du degré de cette fonction est évaluée à partir d'une brève étude statistique des résultats obtenus pour des degrés compris entre 1 et 4. Cette modélisation est volontairement pragmatique en raison de l'inutilité d'une modélisation descriptive pour la grille.

$$\Delta P = a_0 + a_1 u + \ldots + a_{n-1} u^{n-1} + a_n u^n \tag{4.6}$$

avec,

$(a_0, \ldots, a_n)$ les coefficients de la fonction polynomiale (-)

À partir de la figure 4.5 représentant les modélisations des pertes de charge par les fonctions polynomiales, le premier degré et le second degré sont écartés des solutions satisfaisantes, les modélisations du troisième et quatrième degré sont comparées statistiquement.

Pour ces deux dernières modélisations, un test de normalité de Shapiro-Wilk couplé au calcul du kurtosis sur les populations des résidus obtenus ainsi qu'un test de Levene d'égalité des variances — vérification de la condition *d'homoscédasticité* — sont réalisés afin de valider l'utilisation d'un test d'analyse des variances-ANOVA. Les conditions du test de Shapiro-Wilk sont rappelées. H_0 : l'échantillon provient d'une population de distribution normale, la probabilité de rejet α de l'hypothèse nulle est fixée à 0,05.

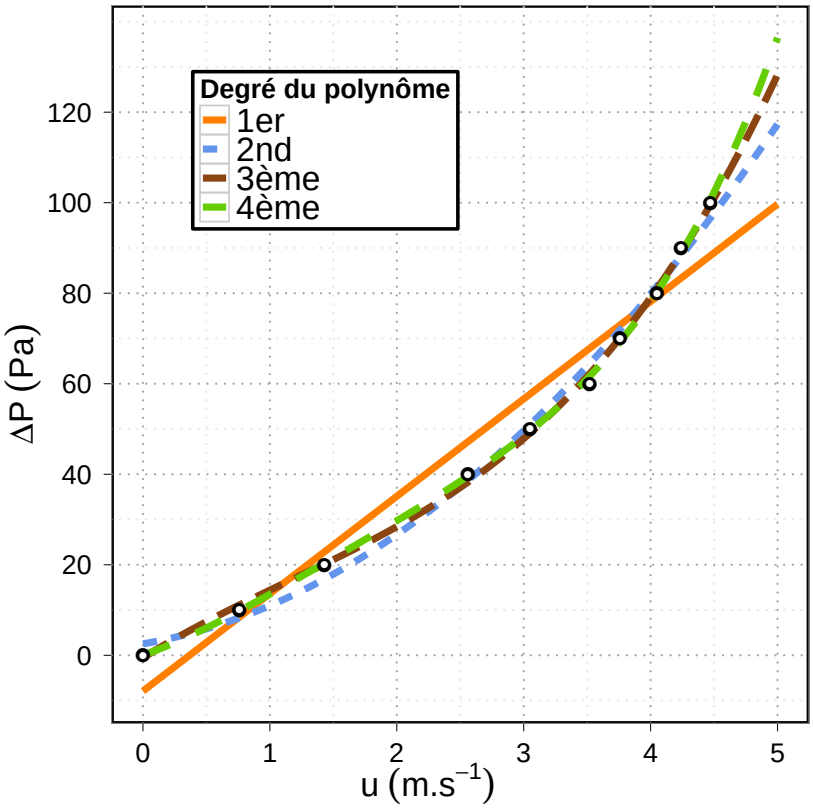


FIGURE 4.5 – Pertes de charge engendrées par la grille métallique.

Fonction polynomiale	Shapiro-Wilk valeur du test W	Shapiro-Wilk p-value	Kurtosis κ
degré 3	0,969	0,88	2,4
degré 4	0,968	0,87	3,1

TABLE 4.3 – Tests de normalité pour les résidus des fonctions polynomiales de degré 3 et 4.

L'hypothèse nulle pour le test de Shapiro-Wilk n'est rejetée pour aucun des échantillons et les valeurs de κ estimées sont proches de 3, valeur optimale d'une distribution normale. Les deux populations de résidus sont considérées comme suivant une *distribution normale*.

Le test de Levene, défini de manière générale par la relation (4.7) confirme la condition *d'homoscédasticité*. Les conditions de ce test sont les suivantes. La valeur W_L du test est comparé à une distribution F ayant pour degrés de liberté $k-1$ et $n-k$ et une probabilité seuil de rejet α, ici prise égale à 0,05. La condition nulle H_0 testée est l'égalité des variances parmi les groupes constituant la population.

$$W_L = \frac{(n-k)}{k-1} \frac{\sum_{i=1}^{k} n_i \left(Z_i - \bar{Z}_{ij}\right)^2}{\sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{n_i} \left(Z_{ij} - Z_i\right)^2} \tag{4.7}$$

avec,

W_L la valeur du test de Levene (-)

k	le nombres de groupes (-)
n	le nombre totale de valeurs y (-)
y_{ij}	la valeur y dans le groupe i (-)
Z_{ij}	l'écart absolue à la médiane, défini par $\left\|y_{ij} - \tilde{y}_i\right\|$ (-)
$\tilde{y}_i$	la médiane des valeurs du groupe i (-)

L'hypothèse H_0 n'est pas rejetée avec une valeur W_L de 1,16, équivalente à une probabilité de rejet de 0,22.

L'ANOVA comparative entre les modèles est applicable et basée sur la moyenne des populations des résidus. Les résultats de l'ANOVA sont portés dans le tableau 4.4. À noter que ce test aurait également pu être conduit avec un test de Student, les hypothèses et conditions prérequises auraient été les mêmes.

Fonction polynomiale	Données		Test			
	Ddl† résiduel	RSS	Ddl†	RSS	valeur F	p-value
degré 3	6	12,8	-	-	-	-
degré 4	5	5,8	1	6,91	5,91	0,059

Table 4.4 – Table d'ANOVA pour la modélisation par les fonctions polynomiales de degré 3 et 4. † Degré de liberté.

Les résulats de l'ANOVA ne rejettent pas l'hypothèse nulle H_0, les moyennes des deux populations sont considérées comme statistiquement identiques, par extension avec l'hypothèse d'homoscédasticité, on conclut qu'il n'existe pas de différence significative entre les deux populations de résidus, la modélisation à *l'ordre 3* selon la relation (4.8) est suffisante pour modéliser les pertes de charge engendrées par la grille métallique.

Pour la suite de cette section, la valeur de perte de charge induite par la grille, calculée par la fonction polynomiale (4.8) est soustraite des valeurs expérimentales globales de perte de charge.

$$\Delta P = -0{,}56 + 17{,}52u - 3{,}62u^2 + 1{,}05u^3 \tag{4.8}$$

4.1.2.2 Modélisation des pertes de charge dans les textiles

Étude qualitative : influence du textile.

Les pertes de charge pour les différents textiles en fonction de la vitesse superficielle de passage u sont affichées sur les figures 4.6 et 4.7.

La représentation adoptée pour les pertes de charge sur la figure 4.6 n'est pas relative à l'épaisseur du textile contrairement à celle des courbes sur la figure 4.7.

Sur la figure 4.6, les textiles présentent des pertes de charge du même ordre de grandeur, bien que les `FM10` et `FM30K` affichent des pertes de charge légèrement supérieures aux autres textiles, tandis que les plus basses sont mesurées avec les `C-TEX20` et `C-TEX27`.

Sur la figure 4.7, les faibles pertes de charge linéaires du `C-TEX20` ne sont dues qu'à *l'épaisseur*

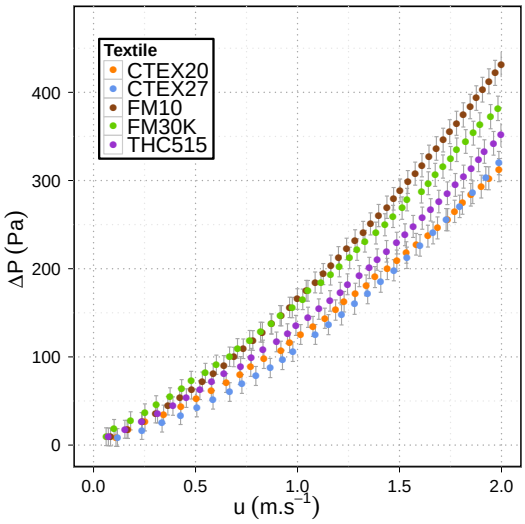


FIGURE 4.6 – Pertes de charge pour une couche de textile.

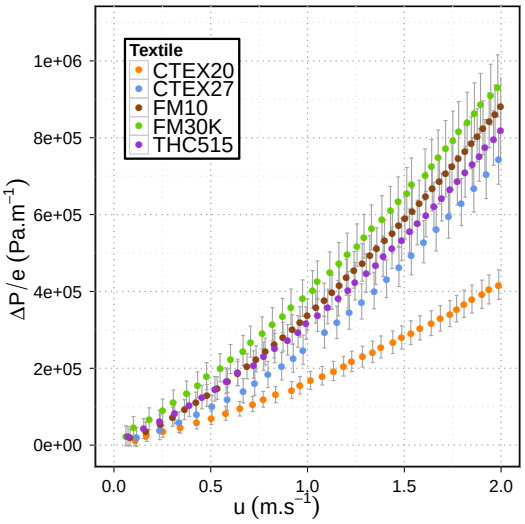


FIGURE 4.7 – Pertes de charge linéaires pour une couche de textile.

de 0,75 mm, presque deux fois supérieure à celles des autres textiles, *cf.* tableau 2.1. On peut également noter que l'incertitude portée par les pertes de charge linéaires augmente en raison de l'incertitude expérimentale relative à l'épaisseur du textile.

Les différences notables entre ces deux représentations mettent en exergue la pratique de normaliser les pertes de charge à l'épaisseur du filtre. En effet, si ce raisonnement est justifié dans le cas des filtres homogènes denses d'épaisseur non négligeable de matériau granulaire, dans le cas des textiles et en particulier dans le cas d'un filtre composé d'une *seule couche* de média, ce raisonnement est fortement discutable ; l'homogénéité du matériau n'étant pas vérifiée sur une épaisseur équivalente à une couche. Dès lors, l'utilisation des modèles usuels de perte de charge telles que les relations d'Ergun (1952) et de Comiti and Renaud (1989) afin de déterminer des caractéristiques physiques des textiles n'est pas sans approximation.

MODÉLISATION PAR LA RELATION DE REYNOLDS

La relation des pertes de charge linéaires selon le modèle de Reynolds défini par l'équation (1.4) est rappelée.

$$\frac{\Delta P}{e} = Nu + Mu^2$$

avec,

N	le coefficient lié aux pertes par frottements visqueux (Pa s.m^{-2})
M	le coefficient lié aux pertes par inertie (Pa s^2.m^{-3})

Cette relation ne repose pas sur des caractéristiques physiques des matériaux, elle permet uniquement d'évaluer la part d'énergie dissipée par les effets *visqueux* et *inertiels*, caractérisés respectivement par les termes N et M.

Pour les 5 textiles, les résultats de la modélisation par régression linéaire entre les pertes de charge linéaires et la vitesse superficielle par ajustement des paramètres du modèle sont présentés sur la figure 4.8.

Les valeurs et les erreurs standards des paramètres N et M obtenus pour les filtres mono-couches sont résumés dans le tableau 4.5, ainsi que la qualité de la prédiction du modèle, évaluée par la valeur $1 - r^2$ de la droite d'ajustement entre les valeurs expérimentales et prédites.

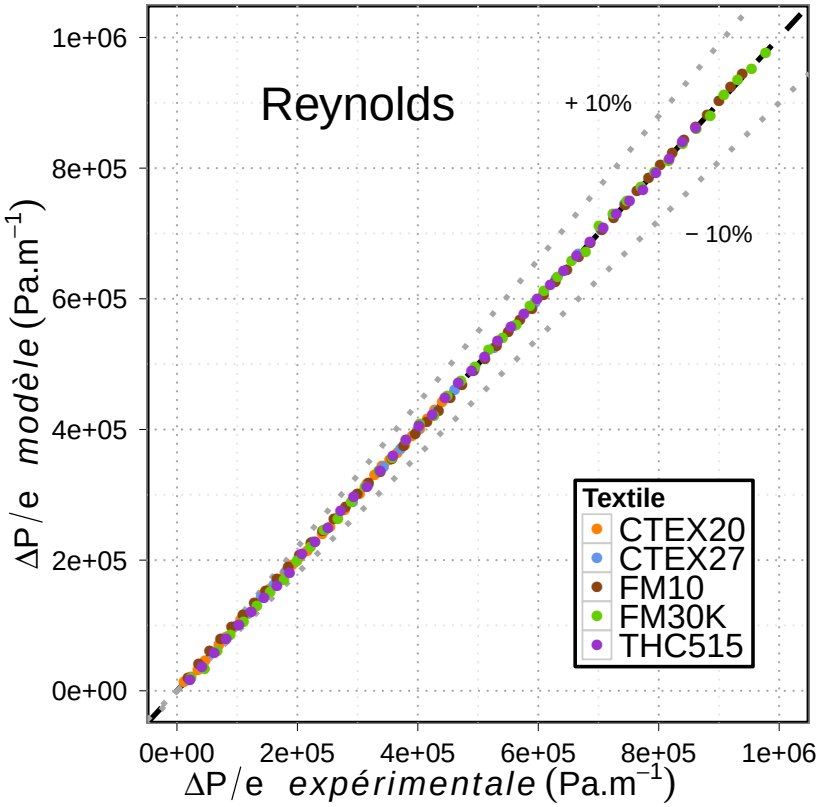


FIGURE 4.8 – Résultats de la modélisation des pertes de charge linéaires par la relation de Reynolds.

Textile	N (Pa s.m^{-2})		M (Pa s.m^{-3})		$1 - r^2$ $\times 10^{-4}$ (-)
FM30K	319 211	± 2 283	76 720	± 1 369	2,1
C-TEX20	117 598	± 1 074	46 298	± 646	2,2
THC515	224 307	± 1 589	91 802	± 952	1,2
FM10	230 213	± 1 765	105 736	± 1 053	1,6
C-TEX27	133 923	± 1 210	121 268	± 768	0,7

TABLE 4.5 – Valeurs des paramètres du modèle de Reynolds pour les filtres mono-couches.

Les pertes de charge linéaires pour les 5 matériaux sont fidèlement prédites par le modèle de Reynolds comme le montre la figure 4.8 et les valeurs de $1 - r^2$ pour les filtres mono-couches, listées dans le tableau 4.5. Les erreurs standards des valeurs des paramètres sont faibles, de l'ordre de 1% de la valeur du paramètre respectif.

Si l'on considère l'intervalle de vitesse 0–2 m.s^{-1} et une dimension caractéristique d'un diamètre moyen d'interstice de 0,25 mm, le nombre de Reynolds s'élève à 33 et dépasse le seuil de référence de l'écoulement laminaire, proche de 10. Les conditions d'écoulements sont considérées comme *transitoires*, suggérant un effet commun des composantes *d'inertie* et de *viscosité* dans les pertes de charge. En effet pour les 5 textiles, les valeurs de M et de N déterminées confirment les effets liés aux deux forces, de manière conjointe dans les pertes de charge.

Toujours sur l'intervalle 0–2 m.s^{-1} et pour l'ensemble des matériaux, l'effet lié à la viscosité est *prépondérant* sur celui propre à l'inertie. Pour le FM30K, 80% des pertes de charge sont dus aux effets visqueux, alors que pour le C-TEX27 les effets visqueux et cinétique sont quasiment du même ordre de grandeur. En dépit de ces deux observations, il est difficile de dégager une tendance inter-textile de ces résultats.

Dans tableau 4.6, les valeurs des paramètres du tableau 4.5 sont ramenées à une couche de média. Il semble plus naturel pour ces médias de les comparer en fonction du nombre de couches et non en terme d'épaisseur linéaire, en particulier pour des résultats obtenus avec des filtres mono-couches.

Textile	N' (Pa s.m^{-1})		M' (Pa s.m^{-2})	
FM30K	130,88	± 0,94	31,46	± 0,56
C-TEX20	88,20	± 0,81	34,72	± 0,48
THC515	96,45	± 0,68	39,47	± 0,41
FM10	112,80	± 0,86	51,81	± 0,52
C-TEX27	57,59	± 0,52	52,15	± 0,33

Table 4.6 – Valeurs des paramètres du modèle de Reynolds relatif à une couche pour les filtres mono-couches.

Il est intéressant de remarquer que les valeurs de M' obtenues pour les deux tricotés sont les plus basses et relativement proches. Dans le cas des textiles, la valeur de cette composante a été proposée comme relative à l'agencement des interstices (Goodings, 1964; Epps, 1996). Les conclusions formulées à partir des images MEB sur la morphologie des textiles dans la section 2.1.2 suggèrent une régularité des interstices supérieure dans le cas des tricotés FM30K et C-TEX20. Les valeurs mesurées ici pour M' semble confirmer le lien entre la régularité des interstices et les pertes de charge par les effets liés à l'inertie.

Les valeurs de N' dans le tableau 4.6 sont plus disparates que les valeurs de M'. Selon Goodings (1964), la valeur de cette composante est à mettre en rapport avec le *serrage* du textile. En première approximation le serrage du textile peut être rapproché du nombre d'interstices dans ce dernier. La figure 4.9 présente une régression linéaire entre le nombre d'interstices observés sur les textiles N_i et les valeurs N'.

Sans pouvoir conclure qu'il existe bien une relation de type linéaire entre les termes N_i et N', le coefficient de détermination r^2, égal à 0,81 suggère une *corrélation* entre ces deux termes, pour la gamme de textiles étudiés. Par conséquent, les approximations effectuées dans la section 2.1.2 à propos du dénombrement des mailles pour les tricotés — afin de les comparer aux tissés — semblent cohérentes. Toutefois, un modèle aussi simple que celui de Reynolds ne permet pas de déterminer des caractéristiques physiques des matériaux à partir des mesures de perte de charge, ou inversement, connaissant les caractéristiques physiques des matériaux de prédire la perte de charge ; il est nécessaire d'employer des modèles plus complexes.

Modélisation par la relation d'Ergun

Cette relation a été établie empiriquement à partir d'une étude statistique sur des résultats issus de milieux poreux *homogènes* sur leur épaisseur. Les filtres mono-couches de textile ne respectent pas cette condition, en raison de leur morphologie. Dès lors, les caractéristiques déterminées à partir de ces

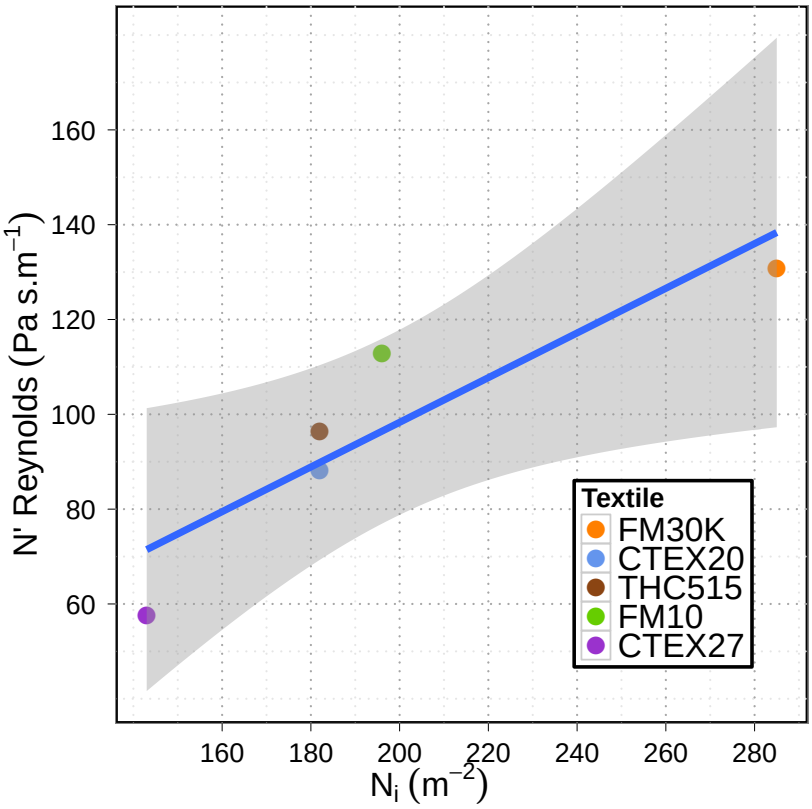


FIGURE 4.9 – Evolution du terme N' en fonction de N_i pour les textiles.

résultats ne sont pas spécifiques aux textiles mais à un filtre d'un milieu poreux, d'épaisseur équivalente.

La forme générale du modèle d'Ergun définie par la relation (1.7) est rappelée.

$$\frac{\Delta P}{e} = k_1 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \mu S^2 u + k_2 \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \rho S u^2$$

avec,

k_1, k_2	les constantes du modèle d'Ergun (-)
μ	la viscosité du fluide (kg.m^{-1}s^{-1})
ρ	la masse volumique du fluide (kg.m^{-3})
ϵ	le degré de vide du filtre (-)
S	la surface spécifique de contact (m^{-1})

Pour les milieux poreux denses, les valeurs standards de k_1 et k_2 sont de 4,16 et 0,29, respectivement (Ergun, 1952). Une comparaison des textiles aux médias utilisés dans les lits filtrants usuels est effectuée sur cette base.

De manière similaire au modèle de Reynolds, les régressions non linéaires par ajustement sur les deux caractéristiques ϵ et S sont réalisées sur les 5 textiles, l'ajustement entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales est présenté sur la figure 4.10. Les résultats déterminés pour les valeurs de ϵ, de S, les erreurs standards respectives et la qualité de prédiction du modèle $1 - r^2$ sont listés dans le tableau 4.7. Les diamètres équivalent d_e calculés à partir de S par la relation (1.18), en supposant des fils parfaitement cylindriques sont également portés dans le tableau 4.7.

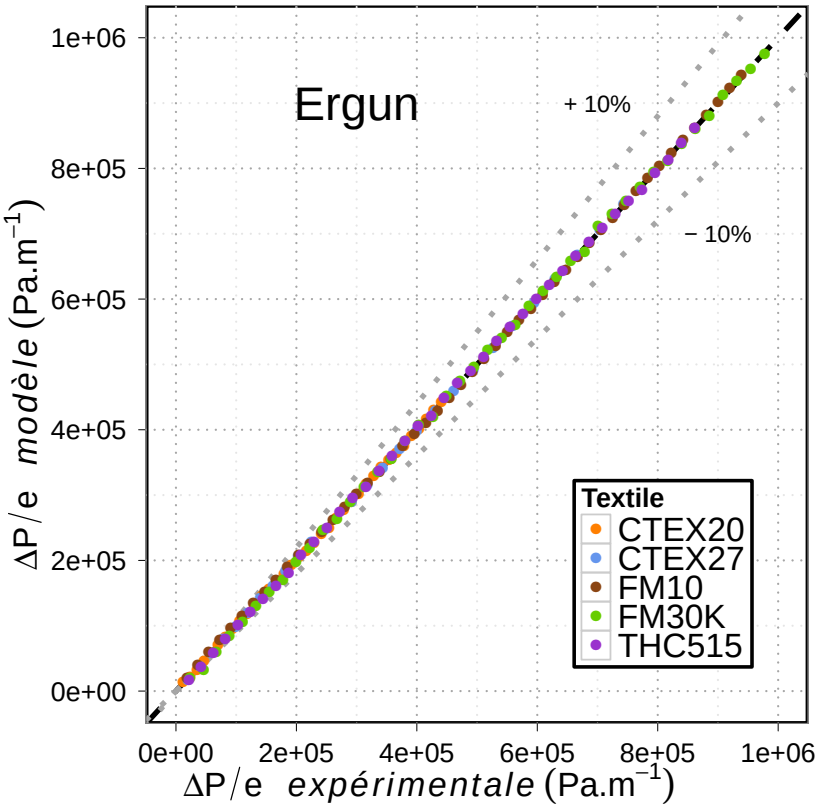


FIGURE 4.10 – Résultats de la modélisation des pertes de charge linéaires par la relation de Ergun avec pour valeurs respectives de k_1 et k_2, 4,16 et 0,29.

Textile	ϵ (-)		S (m^{-1})		$1-r^2$ $\times 10^{-4}$ (-)	d_e $\times 10^{-3}$ (m)
FM30K	44,5%	± 0,007	34 757	± 1 325	2,2	0,11
C-TEX20	43,9%	± 0,002	20 391	± 647	2,0	0,20
THC515	34,8%	± 0,003	17 097	± 412	1,3	0,23
FM10	31,8%	± 0,003	14 433	± 298	1,3	0,28
C-TEX27	26,1%	± 0,002	7 815	± 139	0,7	0,51

TABLE 4.7 – Valeurs ajustées des caractéristiques ϵ et S en fonction du modèle d'Ergun pour les filtres mono-couches et des diamètres équivalents.

La qualité de la prédiction par la relation d'Ergun est très bonne, comme le montre la figure 4.10 et les valeurs de $1-r^2$ dans le tableau 4.7. Le comportement des pertes de charge linéaires dans les filtres mono-couches de textile est assimilable à celui des filtres constitués d'un milieu poreux homogène. Les valeurs ajustées de ϵ et S se situent dans des intervalles rationnels d'un point de vue physique pour des matériaux poreux. Ces valeurs sont comparées à celles listées dans le tableau 4.8 regroupant les formes communes des garnissages des lits filtrants denses (Richardson et al., 2002).

Pour des lits filtrants de porosité équivalente et composés de matériaux sphériques ou cylindres de diamètre équivalent, les valeurs de S collectées dans le tableau 4.8 sont plus faibles que celles déterminées pour les filtres en textiles, listées dans le tableau 4.7. En revanche, les valeurs de ϵ calculées pour les textiles sont inférieures à celles des lits filtrants pour les matériaux usuels.

Si cette comparaison est recentrée sur les charbons actifs en grain et sur les textiles de carbone activé, les surfaces statiques des derniers sont supérieures à celles des premiers, avec des degrés de vide proches

Matériau	Diamètre $\times 10^{-3}$ (m)	ϵ (-)	S (m^{-1})
sphères	0,4	38,6%	9 105
	0,8	39,3%	4 552
	3,2	41,6%	1 095
cylindres	0,4	38,9%	8 978
	0,8	39,8%	4 326
	3,2	40,1%	1 102
selles de Berl	6,0	68,5%	796
anneaux de Raschig	6,0	87,0%	773

TABLE 4.8 – Caractéristiques de lits filtrants denses composés des matériaux usuels.

de 40% pour les deux groupes de matériaux. La conséquence de ces résultats pour l'adsorption de COV a déjà été rapportée ; les résultats discutés dans la section 3.1 mettent en avant les surfaces d'échange des textiles — supposées supérieures à celles des grains — pour expliquer les résultats des cinétiques rapides d'adsorption mesurées avec les matériaux fibreux. Les résultats des modélisations des pertes de charge dans les filtres de textiles, confirment ces hypothèses.

Les valeurs ajustées des caractéristiques sont comparées dans le tableau 4.9 aux valeurs expérimentales, pour les 5 textiles. Pour les deux caractéristiques ϵ et d_e, les valeurs ajustées ne correspondent pas aux valeurs expérimentales. Bien que l'erreur expérimentale de ces paramètres soit non négligeable, on ne peut pas assimiler les valeurs ajustées par le modèle d'Ergun à des caractéristiques physiques des textiles ; comme stipulé en préambule des modélisations. Cependant, il est notable que les valeurs ajustées soient plus faibles que les valeurs expérimentales — en particulier pour le diamètre équivalent — suggérant que la surface spécifique statique S soit développée à partir d'une unité constitutive ayant une dimension *inférieure* au diamètre du fil.

Textile	Valeurs ajustées		Valeurs expérimentales	
	ϵ (-)	d_e $\times 10^{-3}$ (m)	ϵ_{re} (-)	d_f $\times 10^{-3}$ (m)
FM30K	44,5%	0,11	72%	0,20
C-TEX20	43,9%	0,20	77%	0,75
THC515	34,8%	0,23	75%	0,43
FM10	31,8%	0,28	74%	0,41
C-TEX27	26,1%	0,51	69%	0,44

TABLE 4.9 – Comparaison des valeurs des paramètres ajustés du modèle d'Ergun et des valeurs expérimentales.

Il a été envisagé d'utiliser la régression non linéaire avec ajustement non plus sur les caractéristiques des textiles ϵ et S mais sur les paramètres du modèle : k_1 et k_2. Toutefois une telle démarche empirique requiert une base de données expérimentales plus large que celle employée ici et également d'avoir déterminé les autres paramètres de l'équation de manière avérée. Si la valeur de ϵ_{re} est expérimentalement approchée de manière assez juste, on ne peut pas en dire autant de la valeur de S ; celle-ci pouvant être définie à l'échelle du fil, de la fibre ou des deux. De plus, une telle démarche a déjà été réalisée dans une étude antérieure, considérant les surfaces à différentes échelles (Brasquet and Le Cloirec, 2000). Les résultats ont mis en avant la *variabilité* des paramètres du modèle en fonction de l'armure du textile et également la nécessité de choisir une surface spécifique de contact établie à partir d'une unité plus petite que le diamètre de fil, comme le suggèrent les résultats discutés dans le paragraphe précédent. Dès lors,

cette démarche n'a pas été retenue dans notre étude.

L'alternative de n'ajuster qu'une seule caractéristique des textiles par régression non linéaire — en contraignant la seconde à une valeur expérimentale — à partir du modèle d'Ergun est également testée. En raison de l'incertitude sur le choix de l'échelle la plus pertinente de la surface spécifique statique, la contrainte est réalisée sur la caractéristique ϵ. La caractéristique S est ajustée par régression non linéaire sur les pertes de charge linéaires pour les 5 textiles.

Les résultats représentés sur les figures 4.11 indiquent une diminution de la qualité de prédiction du modèle en raison de la contrainte d'ajustement sur une seule caractéristique. Sur la figure 4.11, cette faiblesse de prédiction est visible pour les valeurs de perte de charge linéaires inférieures à 4.10^5, les effets liés à la viscosité ne sont pas correctement décrits avec ce modèle.

Sur la figure 4.12, la faiblesse de prédiction de cette méthode apparaît comme variable selon les textiles. La prédiction des pertes de charge linéaires pour les tissés `THC515`, `FM10` et `C-TEX27` est approximative, alors que pour les tricotés `FM30K` et `C-TEX20` elle est jugée acceptable. L'écoulement dans un filtre de *tricoté* est comparativement plus proche de l'écoulement dans un lit dense poreux que celui dans un filtre de tissé. La structure plus régulière observée dans les tricotés contribue à expliquer cette observation. Néanmoins, il est intéressant de discuter les valeurs de S obtenues par ajustement selon cette méthode et présentées dans le tableau 4.10.

Textile	ϵ (-)	S (m^{-1})		r^2 (-)	d_e $\times 10^{-3}$ (m)
`FM30K`	72%	153 986	± 389	0,998	0,02
`C-TEX20`	77%	132 562	± 559	0,997	0,03
`THC515`	75%	167 948	± 800	0,995	0,02
`FM10`	74%	164 442	± 805	0,995	0,02
`C-TEX27`	69%	111 323	± 1 167	0,991	0,04

Table 4.10 – Valeurs ajustées de la caractéristique S en fonction du modèle d'Ergun « contraint » pour les filtres mono-couches.

Compte tenu de la méthode employée pour déterminer les valeurs de S et d_e résultantes listées dans le tableau 4.10, celles-ci ne doivent pas être considérées comme fidèlement descriptives des textiles, mais plutôt révélatrices d'un ordre de grandeur. En effet, elles affichent pour tous les textiles, des surfaces spécifiques largement supérieures à celles calculées à partir du diamètre de fil des textiles. L'écoulement dans ces derniers se rapproche de l'écoulement dans un milieux poreux homogène, pour lequel les particules ont une dimension caractéristique inférieure au diamètre de fil, compris entre le diamètre de fil d'environ 0,4 mm et le diamètre de fibre voisin de 10 µm, confirmant les conclusions formulées à partir des résultats d'ajustement sur les deux caractéristiques. En conséquence, la description de l'écoulement d'air dans les textiles doit tenir compte des interstices *inter-fibres*, afin d'appréhender au plus juste les pertes de charge. Une conclusion similaire avait été mise en avant pour une gamme de textiles de carbone activé différente, par une approche alternative (Brasquet and Le Cloirec, 2000).

À noter que la relation (1.14) de Macdonald et al. (1979) — établie pour des matériaux fibreux — a également été testée par régression non linéaire avec ajustement sur les caractéristiques ϵ et d_e. Cependant, les valeurs atteintes n'avaient pas de sens physique : $\epsilon > 1$ et $d_e < 0$. Cette relation empirique, définie pour des matériaux dissemblables à ceux retenus dans cette étude n'est pas pertinente pour décrire les phénomènes de perte de charge dans les textiles réels.

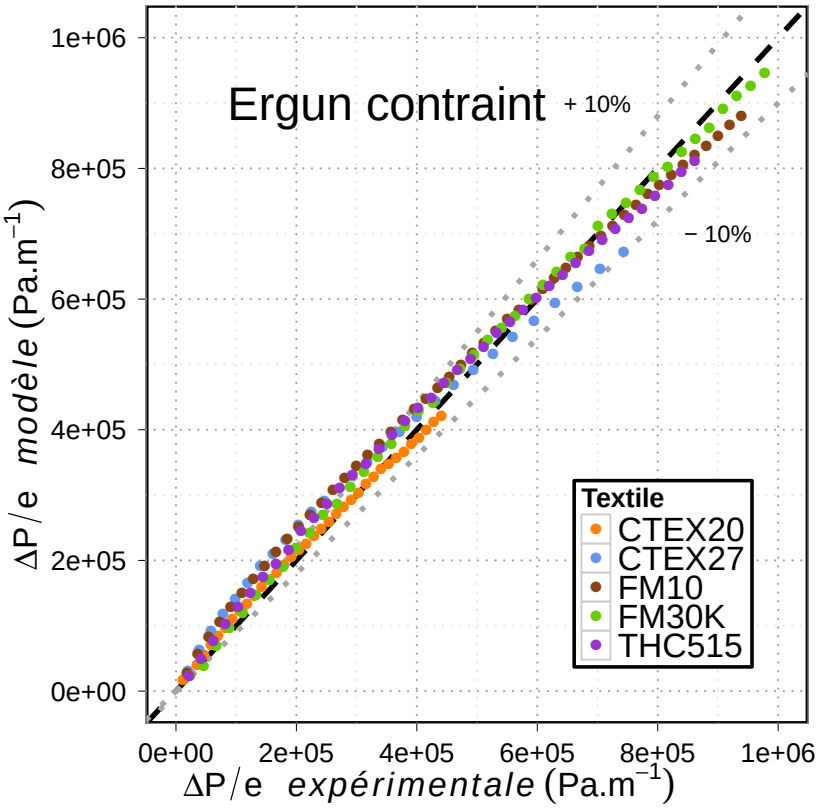


FIGURE 4.11 – Résultats de la modélisation des pertes de charge linéaires par la relation de Ergun contrainte sur ϵ avec pour valeurs respectives de k_1 et k_2, 4,16 et 0,29.

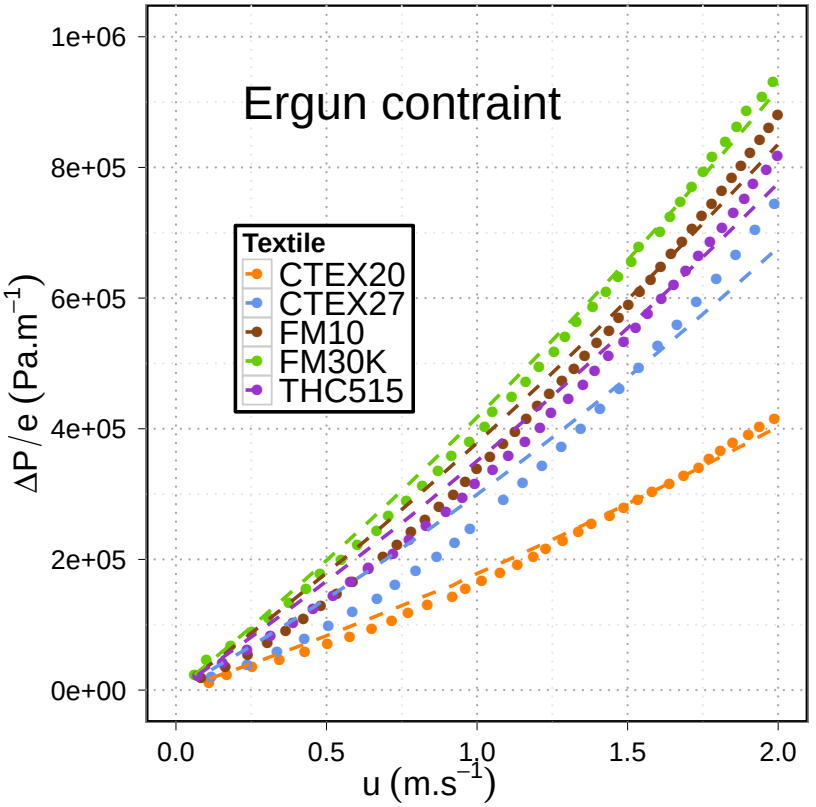


FIGURE 4.12 – Prédiction des pertes de charge linéaires à partir de la relation d'Ergun contrainte sur ϵ pour les 5 textiles. Les valeurs prédites par le modèle sont représentées par des lignes en pointillés.

La modélisation des pertes de charge linéaires selon le modèle d'Ergun reste limitée pour décrire justement l'écoulement dans les filtres mono-couches de textile par rapprochement avec les valeurs expérimentales des caractéristiques physiques de ces derniers. Néanmoins cette approche suggère des tendances cohérentes pour ces caractéristiques physiques ϵ et S en raison de la morphologie spécifique de ces matériaux. La modélisation des pertes de charge linéaires par un second modèle empirique pour les milieux poreux homogènes est effectuée afin de confirmer ces conclusions.

Modélisation par la relation de Comiti

Le modèle de Comiti a été formulé afin de prédire les pertes de charge à travers un milieu poreux constitué de plaquettes ayant un faible rapport épaisseur sur côté (Comiti and Renaud, 1989). La relation (1.12) définissant ce modèle est rappelée.

$$\frac{\Delta P}{e} = 2\,\tau\mu a_{vd}^2 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} u + 0{,}0968\,\tau\rho a_{vd} \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} u^2$$

avec,

τ	la tortuosité (-)
a_{vd}	la surface spécifique dynamique (m^{-1})

L'originalité de ce modèle reside dans l'interprétation physique des coefficients liés aux forces de frottements visqueux et d'inertie, par les termes de tortuosité τ et de surface spécifique dynamique a_{vd}. Dans la cas étudiés ici avec les textiles, les évaluations des termes τ et a_{vd} ne sont pas strictement représentatifs des filtres textiles mais de filtres constitué d'un milieu poreux homogène, d'épaisseur équivalente.

Les régressions non linéaires par ajustement sur les deux caractéristiques τ et a_{vd} sont réalisées pour les données de perte de charge linéaires pour les 5 textiles. Les valeurs expérimentalement déterminées de ϵ sont utilisées pour ces modélisations. Les résultats représentés sur la figure 4.13 confirment la fidélité des valeurs prédites par rapport aux valeurs expérimentales.

Les résultats d'ajustement des caractéristiques τ et a_{vd} sont présentés dans le tableau 4.11, incluant les erreurs standards respectives et la qualité de prédiction du modèle $1 - r^2$.

La surface spécifique dynamique définie par Comiti and Renaud (1989) correspond à la surface vue par l'écoulement. Les valeurs ajustées peuvent être comparées à celles résultantes de l'approche géométrique de Gooijer et al. (2003a). En reprenant l'hypothèse géométrique d'un écoulement dans des canaux cylindriques — dont les côtes sont évaluées à partir des mailles élémentaires et des dimensions d'interstices, *cf.* tableau 4.2 — il est possible d'évaluer une surface spécifique dynamique vue par l'écoulement a_{vd}^G si celui-ci n'a lieu que dans les interstices *inter-fils* par la relation 4.9.

$$a_{vd}^G = N_i W_G \tag{4.9}$$

avec,

a_{vd}^G	la surface spécifique dynamique définie géométriquement (m^{-1})

Textile	τ (-)		a_{vd} (m^{-1})		$1-r^2$ $\times 10^{-4}$ (-)	a_{vd}^G (m^{-1})
FM30K	2,07	± 0,023	98 893	± 1 470	2,1	2 357
C-TEX20	2,20	± 0,020	75 778	± 1 013	2,0	2 074
THC515	2,57	± 0,019	79 455	± 894	1,3	1 744
FM10	2,72	± 0,018	71 478	± 721	1,2	1 789
C-TEX27	2,99	± 0,016	38 598	± 381	0,7	1 369

Table 4.11 – Valeurs ajustées des caractéristiques τ et a_{vd} en fonction du modèle de Comiti pour les filtres mono-couches.

Les valeurs de τ obtenues sont toutes supérieures à 2, suggérant une tortuosité non négligeable sur l'épaisseur du filtre, il est possible d'en conclure que l'écoulement ne se produit pas strictement perpendiculairement au plan du filtre. Les tricotés obtiennent des valeurs plus faibles que les tissés, or il a été montré que l'organisation structurelle des premiers était plus ordonnée, dans ce cas, l'organisation structurelle des textiles est un facteur influençant les valeurs de tortuosité.

La comparaison des surfaces spécifiques dynamiques a_{vd} et a_{vd}^G indique une fois encore que la surface vue par le fluide est *supérieure* à celle se limitant aux interstices inter-fils, en dépit de son évaluation par les relations de Gooijer et al. (2003a). Les résultats des deux modélisations d'Ergun et de Comiti coincident sur ce point, l'écoulement dans les textiles doit être appréhendée à une échelle plus petite que celle du fil ou de l'interstice inter-fil. L'échelle retenue comme pertinente dans l'étude de Brasquet and Le Cloirec (2000) était de l'ordre de 10^{-5} m, afin d'expliquer les phénomènes de perte de charge dans les

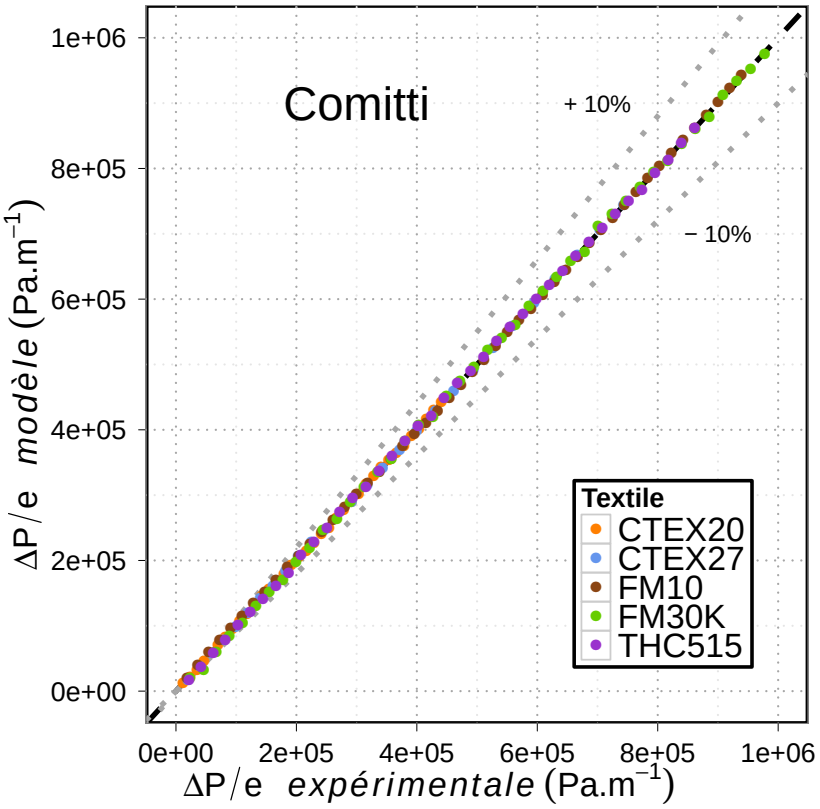


Figure 4.13 – Résultats de la modélisation des pertes de charge linéaires par la relation de Comiti.

textiles. Cette dimension avait été appréhendée par identification du terme relatif aux forces de viscosité dans l'équation de perte de charge entre la relation (1.4) du modèle de Reynolds et la relation (1.15) du modèle de Goodings.

Modélisation par la relation de Goodings

C'est avec cette dernière relation que les données expérimentales de perte de charge dans les filtres mono-couches de textile de carbone activé sont discutées. Goodings (1964) construit son approche sur les hypothèses suivantes :

- la matériau constitutif du filtre est un milieu avec une géométrie impliquant un maillage et formant des interstices au nombre de N_i. Epps (1996) reprend ce concept sous le terme de « degré d'ouverture » ;
- l'écoulement est supposé dans des canaux cylindriques de rayon r_0 et de longueur λ_0 ;
- l'écoulement n'est supposé que dans les interstices.

La relation (1.15) du modèle de Goodings est rappelée.

$$\Delta P = \frac{8\,\lambda_0 \mu A}{\pi r_i^4 N_i} u + \frac{1{,}3\,\rho A^2}{\pi^2 r_i^4 N_i^2} u^2$$

avec,

λ_0	la longueur de l'interstice (m)
A	la section de passage du fluide (m^2)
r_i	le rayon de l'interstice (m)
N_i	le nombre d'interstices (-)

Les paramètres N_i, r_0 et λ_0 sont supposés liés aux caractéristiques physiques du textile, ainsi le nombre d'interstices est évalué à partir du nombre de croisements des fils et λ_0 est dans la pratique pris égale à la moitié de l'épaisseur du textile (Goodings, 1964; Brasquet and Le Cloirec, 2000). Cependant, une telle restriction sur l'évaluation du dernier paramètre r_0 n'est pas sans conséquence, qu'il soit déterminé à partir de la valeur de N issue du modèle de Reynolds ou directement par régression non linéaire. L'inexactitude des prédictions des pertes de charge par le modèle de Goodings « contraint » est affiché sur les figures 4.14 et 4.15.

Les prédictions aux pertes de charge inférieures à 300 Pa s'écartent significativement des valeurs expérimentales, de plus de 10% comme le montre la figure 4.14. Les approximations engendrées sont éloquentes sur la figure 4.15 pour les valeurs de vitesse superficielle inférieures à 1,5 m.s^{-1} où les prédictions surévaluent grossièrement les valeurs mesurées expérimentalement.

Les valeurs ajustées de r_0 — rapportées dans le tableau —- obtenues avec cette procédure sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par les études ayant utilisé une démarche similaire (Goodings, 1964; Epps, 1996; Brasquet and Le Cloirec, 2000). Nos valeurs expérimentales sont vraisemblablement cohérentes avec celles des études antérieures, car elles aboutissent à des valeurs semblables de r_0. Toutefois, la pertinence de ces valeurs de r_0 est discutable.

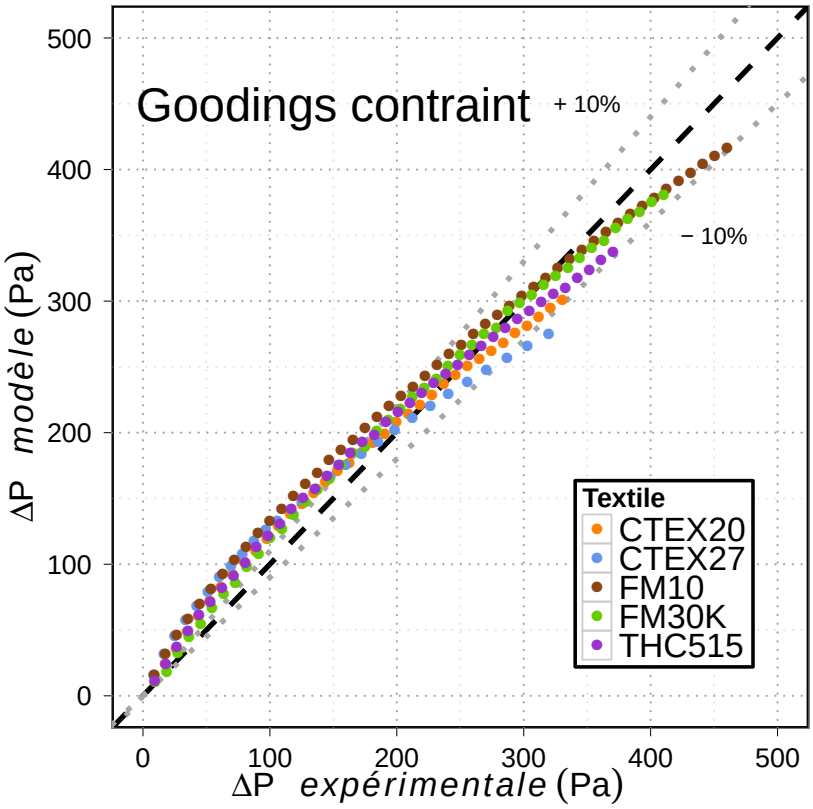


FIGURE 4.14 – Résultats de la modélisation des pertes de charge par la relation de Goodings astreinte sur $\lambda_0 = \frac{1}{2}e$.

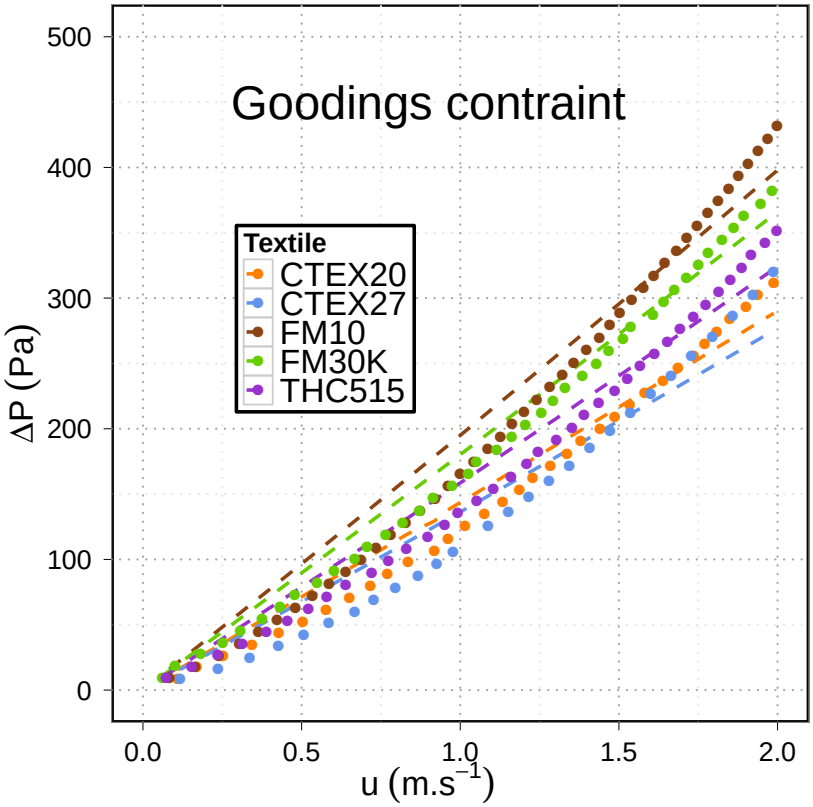


FIGURE 4.15 – Prédiction des pertes de charge à partir de la relation de Goodings astreinte sur λ_0 pour les 5 textiles. Les valeurs prédites par le modèle sont représentées sous forme de lignes en pointillés

Textile	λ_0 $\times 10^{-5}$ (m)	N_i $\times 10^4$ (m^{-2})	r_0 $\times 10^{-5}$ (m)		r^2 (-)
FM30K	20,5	285	1,24	± 0,003	0,992
C-TEX20	37,5	182	1,71	± 0,006	0,989
THC515	21,5	182	1,45	± 0,005	0,988
FM10	24,5	196	1,39	± 0,005	0,990
C-TEX27	21,5	143	1,58	± 0,010	0,979

Table 4.12 – Valeurs ajustées de la caractéristique r_0 à partir de la relation de Goodings « contrainte » pour les filtres mono-couches.

Si on ne considère plus la restriction sur la caractéristique λ_0 comme certaine, mais si au contraire son ordre de grandeur est estimé à partir des résultats expérimentaux, alors il convient de laisser les deux caractéristiques r_0 et λ_0 comme variables d'ajustement dans les regressions non linéaires à partir des résultats expérimentaux.

Le modèle devenant plus flexible d'un point de vue mathématique, la qualité de la prédiction visible sur la figure 4.16 est améliorée par rapport à celle présentée sur la figure 4.14. Les valeurs estimées des caractéristiques par cette méthode sont listées dans le tableau 4.13.

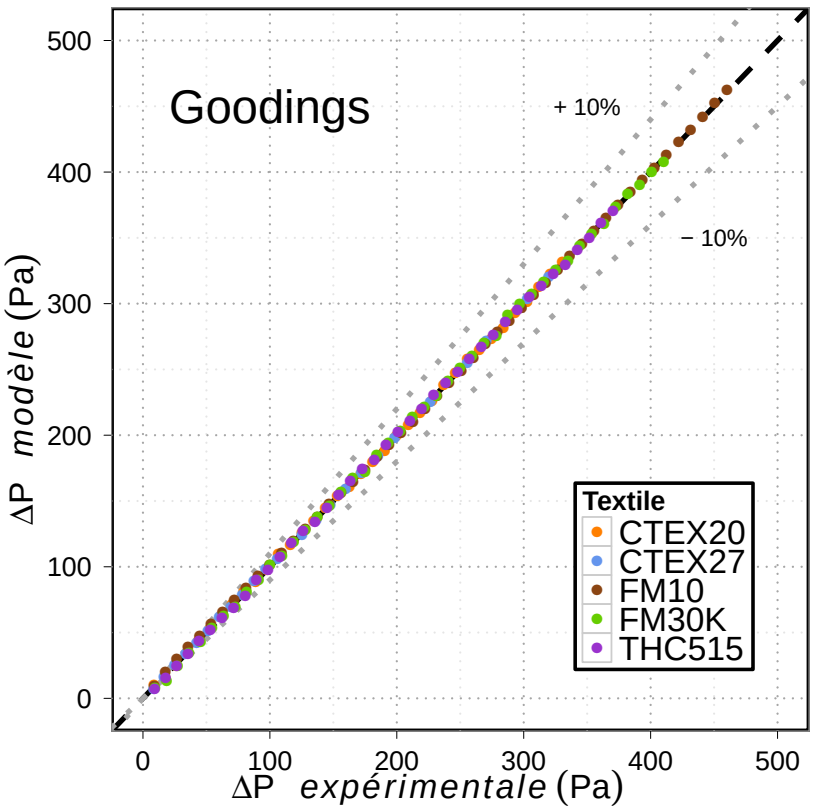


Figure 4.16 – Résultats de la modélisation des pertes de charge par la relation de Goodings avec ajustement sur les deux caractéristiques r_0 et λ_0 .

À la lecture des valeurs déterminées par ajustement sur r_0 et λ_0 simultanément, l'échelle qui semble la plus pertinente pour modéliser les pertes de charge est celle des *fibres* constitutives des fils. À partir des observations conduites sur les images MEB présentées dans la section 2.1.2, les diamètres de fibre pour les textiles de carbone activé ont été évalués à 10 µm. Toutefois, le modèle de Goodings considère un écoulement dans des pores cylindres de dimensions r_0 et λ_0, et non, autour de particules solides. Par

Textile	r_0 $\times 10^{-6}$ (m)		λ_0 $\times 10^{-6}$ (m)		$1 - r^2$ $\times 10^{-4}$ (-)
FM30K	5,6	± 0,03	6,3	± 0,16	2,0
C-TEX20	6,8	± 0,02	5,9	± 0,13	2,0
THC515	6,6	± 0,02	5,7	± 0,01	1,3
FM10	5,9	± 0,01	4,7	± 0,08	1,3
C-TEX27	7,1	± 0,01	3,8	± 0,06	0,9

Table 4.13 – Valeurs ajustées des caractéristiques r_0 et λ_0 à partir de la relation de Goodings pour les filtres mono-couches.

conséquent, le raisonnement doit être effectué sur des *interstices*.

Pour les deux matériaux FM30K et THC515, les distributions d'interstices mesurées par porosimétrie à inclusion de mercure ont révélé la présence d'interstices de diamètre voisin de celui des fibres. On peut dès lors supposer que l'écoulement d'air dans les textiles se produit dans ces interstices *inter-fibres*, conséquemment responsables des pertes de charge dans les matériaux. La même conclusion peut se démontrer en prenant le rayon estimé par la relation de Gooijer et al. (2003a) comme rayon d'interstices et une hauteur équivalente à l'épaisseur du textile pour résoudre l'équation (1.15). Les valeurs prédites de perte de charge relatives à l'écoulement dans les interstices inter-fils comptent pour moins de 1% de la perte de charge observée expérimentalement, pour u comprise dans l'intervalle 0–2 m.s^{-1} et pour tous les textiles.

Les résultats et conclusions tirés de la relation de Goodings corroborent ceux précédemment formulés à partir des modèles « classiques », il convient alors de reconsidérer les conditions d'utilisation du modèle de Goodings. Ce modèle repose sur la consideration principale d'un écoulement dans des cylindres formés par des interstices. Si à l'échelle de la maille élémentaire du textile cette hypothèse peut-être considérée comme juste pour un filtre mono-couche de textile, comme représenté sur le figure 4.17. Cette même hypothèse est en revanche beaucoup plus approximative lorsque l'échelle considérée est celle des interstices *inter-fibres*, comme le montre la figure 4.18.

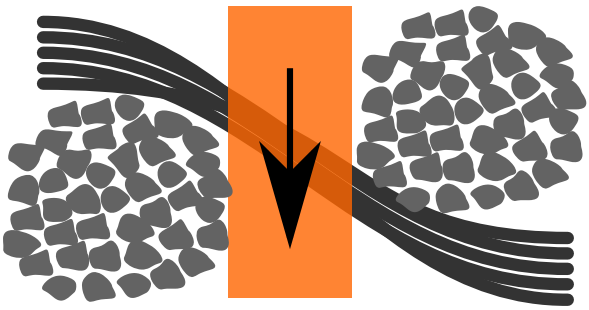


Figure 4.17 – Vue en coupe de la maille élémentaire : écoulement dans un interstice *inter-fil*. Le cylindre d'écoulement est représenté en orange.

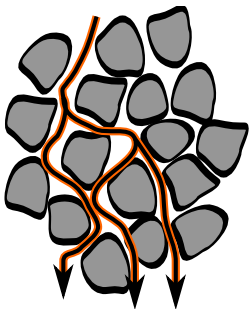


Figure 4.18 – Vue en coupe d'un fil : écoulement dans les interstices *inter-fibres*. L'écoulement est représenté par la ligne orange.

La modélisation des pertes de charge dans les filtres de textile de carbone activé par le modèle de Goodings reste approximative pour corréler les caractéristiques physiques du matériau et la perte de charge mesurée. Elle permet cependant de confirmer que l'écoulement se produit dans les interstices *inter-fibres*.

En conclusion de cette étude des pertes de charge dans les filtres mono-couches de textile de carbone

activé, on note que les différents modèles testés concordent tous vers la nécessité de prendre en compte l'échelle inférieure à celle du fil pour expliquer les valeurs expérimentales. Le modèle d'Ergun permet de justifier l'hypothèse de surface spécifique des textiles *supérieures* à celle des matériaux usuels sous forme de grains. Le modèle de Comiti indique des surfaces vues par l'écoulement supérieures à celles calculées à partir des *interstices inter-fils* évalués par la relation de Gooijier et des tortuosités voisines de 2. Le modèle de Goodings confirme la nécessité du passage à l'échelle des interstices *inter-fibres* pour expliquer les pertes de charge observées. Seul ce dernier modèle permet de corréler approximativement, des caractéristiques physiques mesurées expérimentalement — dimensions d'interstices inter-fibres — avec les pertes de charge, au dépens d'approximations vis-à-vis des hypothèses stipulées par le modèle.

4.1.3 Perte de charge dans les filtres multi-couches de textile de carbone activé

Dans la pratique, les filtres de textile de carbone activé employés dans les applications de traitement de gaz sont constitués de plusieurs couches afin d'offrir un compromis entre une forte compacité de l'unité de traitement et des pertes de charge acceptables. Il est donc pertinent d'essayer d'appréhender le comportement des filtres *multi-couches* en fonction du nombre de couches et de la vitesse superficielle.

Les filtres multi-couches mis en œuvre dans cette étude se composent de couches directement *superposées*, sans espace entre les couches, l'épaisseur du filtre est donc définie par la relation (4.10).

$$e = n_c e_t \tag{4.10}$$

avec,

n_c	le nombre de couches superposées (-)
e	l'épaisseur du filtre (m)
e_t	l'épaisseur du textile (m)

Des études antérieures ont été réalisées sur l'évolution des pertes de charge dans des filtres multi-couches, concluant à la *non additivité* des pertes de charge linéaires dans le cas de couches directement superposées (Lord, 1955; Idel'cĩk, 1986; Epps, 1996; Brasquet and Le Cloirec, 2000; Gooijer et al., 2003b). L'augmentation du nombre de couches *accroît* les pertes de charge linéaires.

Les résultats des expériences conduites avec les tricotés `FM30K` et `C-TEX20`, ainsi qu'avec les tissés `C-TEX27` et `THC515` confirment la non additivité et l'augmentation des pertes de charge linéaires en fonction du nombre de couches. Les figures 4.19 et 4.20 présentent les résultats obtenus avec le `C-TEX20` et le `THC515`, respectivement.

Les modélisations des pertes de charge linéaires en fonction de la vitesse superficielle selon la relation (1.4) de Reynolds ont été effectuées par régression avec ajustement sur les paramètres du modèle pour l'ensemble des filtres multi-couches testés. Les points représentés sur les figures 4.21 et 4.22 sont volontairement connectés afin de mettre en évidence l'évolution entre les filtres composés de 1 à 3 couches.

De manière globale, la superposition de couches entraîne une augmentation sur les deux paramètres de la relation de Reynolds, vers une valeur seuil pour $n > 5$ dans la gamme de vitesse expérimentale 0–2

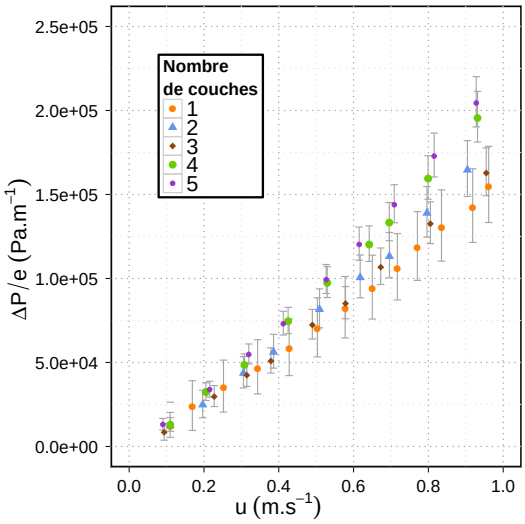


FIGURE 4.19 – Pertes de charge linéaires dans les filtres multi-couches de `CTEX20`.

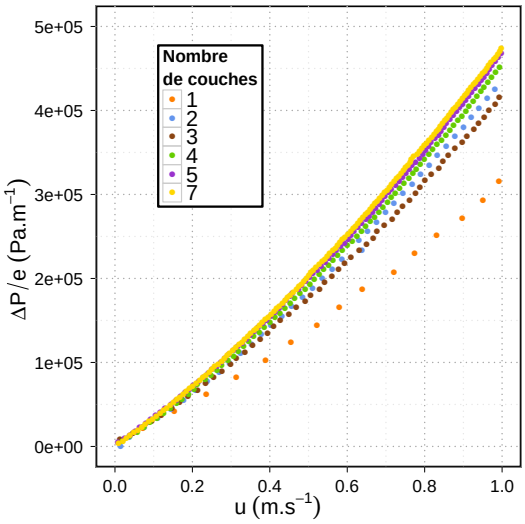


FIGURE 4.20 – Pertes de charge linéaires dans les filtres multi-couches de `THC515` . Par souci de lisibilité les incertitudes ne sont pas représentées.

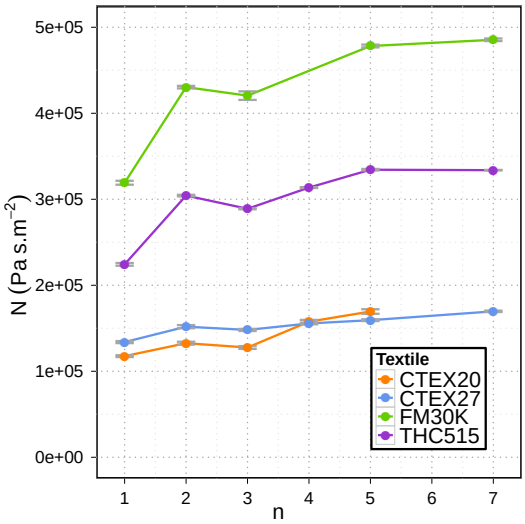


FIGURE 4.21 – Variation du terme N de la relation de Reynolds en fonction du nombre de couches de textile composant le filtre.

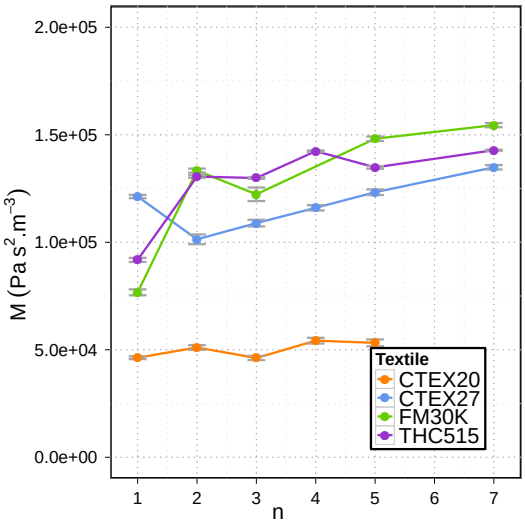


FIGURE 4.22 – Variation du terme M de la relation de Reynolds en fonction du nombre de couches de textile composant le filtre.

m.s^{-1}. L'augmentation des pertes de charge est portée par les deux composantes énergétiques : *viscosité* et *inertie*. Toutefois, l'évolution du terme N — lié aux forces de frottements visqueux — entre les filtres mono-couches et ceux formés de trois couches présente une singularité, pour les quatre textiles.

Les valeurs de N augmentent de façon significative entre une et deux couches, puis diminuent entre deux et trois couches, pour enfin croître vers une tendance assimilable à un palier. La superposition de deux couches entraîne des pertes énergétiques par *effet visqueux* supérieures à la superposition de trois couches. L'augmentation du *recouvrement partiel* des interstices inter-fils par superposition de couches est probablement à l'origine de cette observation. En effet, si l'on envisage la possibilité de former encore des *canaux préférentiels* — par recouvrement incomplet des interstices inter-fils — sur l'épaisseur d'un filtre bi-couche, la probabilité de tels canaux diminue fortement avec la superposition de trois couches et plus. Une illustration graphique de ce phénomène est rapporté sur la figure 4.23.

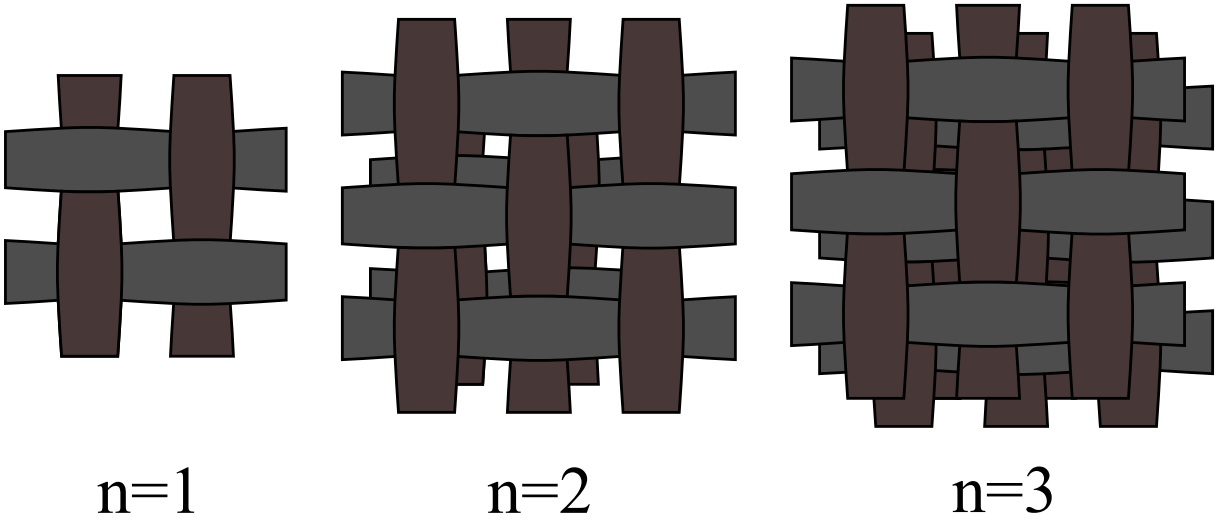


FIGURE 4.23 – Phénomène de recouvrement partiel des interstices *inter-fils* pour une maille du type tissé « plain-weave ». Le recouvrement est effectué selon une translation diagonale d'un demi-interstice.

Il convient de noter qu'en raison du recouvrement aléatoire des interstices inter-fils, la reproductibilité des résultats entre les expériences avec deux et trois couches est relativement faible. Dès lors, les tendances obtenues avec un nombre de couches supérieures à trois sont plus pertinentes que celles déterminées pour un nombres de couches inférieur.

Sachant que le terme N est proportionnel aux pertes de charge par frottements visqueux sur les *parois* vues par le fluide, la diminution du nombre de *canaux préférentiels* induit une diminution de cet effet. La structure multi-couche des filtres tend à assimiler le filtre dans sa globalité à un matériaux *homogène*, par recouvrement des interstices inter-fils.

La structure vue par l'écoulement dans les filtres multi-couches se rapproche des hypothèses de base du modèle d''Ergun. Les modélisations des pertes de charge linéaires en fonction de la vitesse superficielle par la relation (1.7) sont effectuées par régression, en prenant comme paramètres d'ajustement les propriétés du filtre ϵ et S. Les valeurs utilisées pour les paramètres k_1 et k_2 du modèle sont respectivement 4,16 et 0,29.

Pour les 3 textiles `C-TEX27`, `THC515` et `FM30K`, le degré de vide ϵ diminue pour un nombre de couche croissant, comme représenté sur la figure 4.24.

Le recouvrement partiel des interstices inter-fils correspond à une diminution du degré de vide, par recouvrement des interstices et tend à partir de $n > 5$ vers une valeur équivalente au degré de vide d'un matériau homogène.

Par extrapolation dans le cas d'un nombre de couches élevé, la valeur de ce degré de vide correspond au degré de vide dans le *fil*, correspondant aux interstices *inter-fibres*. Dans le cas du tricoté `C-TEX20`, les valeurs de ϵ peuvent être considérées comme constantes pour des filtres composés de 1 à 4 couches ; la structure spécifique de ce matériau doit être prise en compte afin d'expliquer cette observation. Les images MEB présentées sur les figures 2.7 et 2.8 indiquent un aspect du maillage sur chaque face diamétralement dissemblable avec une épaisseur de textile conséquente de 0,75 mm. La probabilité de canaux préférentiels formés par les interstices inter-fils sur l'épaisseur d'une couche de ce matériau est faible. Par conséquent, la superposition de couches ne modifie pas le degré de vide lié à l'écoulement d'air dans le `C-TEX20`.

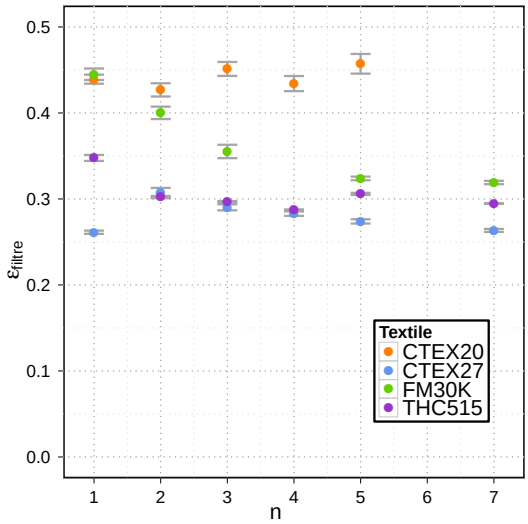


FIGURE 4.24 – Variation du terme ϵ de la relation d'Ergun en fonction du nombre de couches de textile composant le filtre.

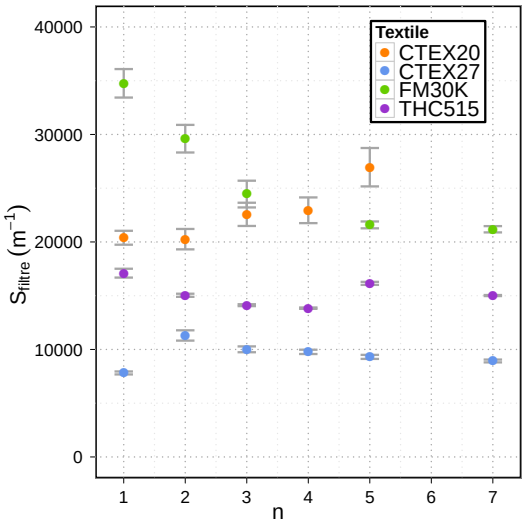


FIGURE 4.25 – Variation du terme S de la relation d'Ergun en fonction du nombre de couches de textile composant le filtre.

La figure 4.25 affiche une évolution des valeurs de S qui diffère selon le type de textile. Les valeurs pour les tissés `CTEX27` et `THC515` présentent une faible variation sur la gamme du nombre de couches étudié. Ces valeurs de S confirment l'ordre de grandeur du diamètre de « particules » vues par l'écoulement, comprises entre le diamètre de fil et le diamètre de fibre. Les fibres étant tressées étroitement, l'écoulement ne se fait pas strictement autour des fibres, mais autour *d'agglomérats* de fibres, dont le diamètre équivalent peut-être approché par la relation (1.18), rappelée ici.

$$S = \frac{4}{d_e}$$

Pour les tricotés, une diminution de S est observée pour le `FM30K` alors qu'une augmentation est relevée avec le `C-TEX20`. Ces deux observations contradictoires et la complexité structurelle des tricotés rendent hasardeuse la proposition d'une explication. Il est cependant notable que la valeur de S pour un filtre multi-couche de `FM30K` tende vers une surface équivalente à la surface proportionnelle au diamètre de fil.

La corrélation des pertes de charge dans les filtres multi-couches à partir du modèle d'Ergun et des caractéristiques physiques macroscopiques des textiles reste imparfaite. Cependant, l'application de ce modèle semble être un moyen d'appréhender la porosité du fil pour un nombre de couches significativement grand, ainsi qu'une surface spécifique statique pouvant être utilisée afin d'estimer un diamètre équivalent des « particules » vues par l'écoulement.

Une modélisation de l'évolution de ces paramètres est proposée pour les deux matériaux `THC515` et `FM30K` et rapportée sur les figures 4.26 et 4.27. Par ailleurs, cette modélisation s'avère nécessaire au développement des modèles d'adsorption en dynamique obtenus pour des filtres multi-couches avec ces deux matériaux et requiert la détermination de ces paramètres.

La modélisation utilisée pour caractériser l'évolution des termes ϵ et S suit une loi d'amortissement, définie pour chaque paramètre par les relations (4.11) et (4.12). Les résultats de cette modélisation pour

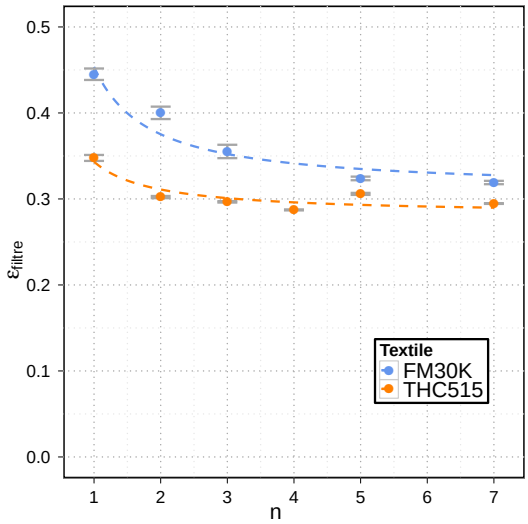


FIGURE 4.26 – Modélisation du terme ϵ de la relation d'Ergun en fonction du nombre de couches de textile. Chaque modèle est représenté par une ligne en pointillés.

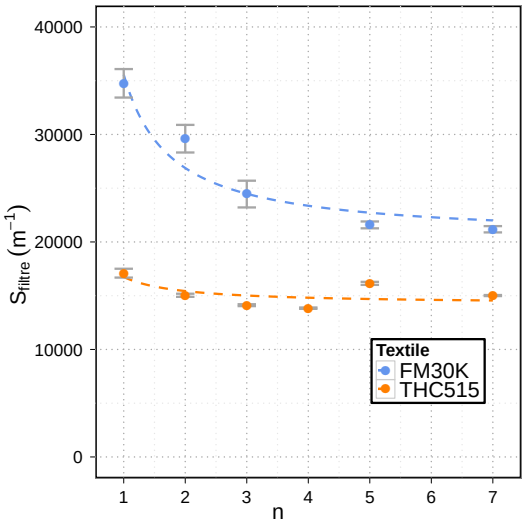


FIGURE 4.27 – Modélisation du terme S de la relation d'Ergun en fonction du nombre de couches de textile. Chaque modèle est représenté par une ligne en pointillés.

les deux textiles sont rapportés dans le tableau 4.14.

$$\epsilon = \epsilon_\infty \exp\left(-\frac{\omega_\epsilon}{n}\right) \tag{4.11}$$

$$S = S_\infty \exp\left(-\frac{\omega_S}{n}\right) \tag{4.12}$$

avec,

ϵ_∞	le degré de vide lorsque $n \to \infty$ (-)
ω_ϵ	le facteur d'amortissement lié à ϵ (-)
S_∞	la surface spécifique lorsque $n \to \infty$ (m^{-1})
ω_S	le facteur d'amortissement lié à S (-)

Paramètre		FM30K	THC515
ϵ_∞	(-)	0,31	0,28
ω_ϵ	(-)	0,38	0,20
S_∞	(m^{-1})	20 313	14 220
ω_S	(-)	0,56	0,16

TABLE 4.14 – Résultats des modélisations de la variation des caractéristiques des filtres multi-couches par les relations (4.11) et (4.12) pour le `FM30K` et le `THC515`.

4.1.4 Simulation numérique d'écoulements

L'utilisation de solutions informatiques de *conception assistée par ordinateur* adaptée à l'ingénierie et de *résolution numérique d'écoulement* permet de confronter les hypothèses résultantes de l'exploitation des modèles analytiques classiques de perte de charge — présentés dans les paragraphes précédents — avec

les prémices d'une étude sur la simulation d'écoulement pour un textile de carbone activé à structure et géométrie complexe, le THC515.

Les études antérieures utilisant une approche par résolution numérique de l'écoulement dans des milieux fibreux sont rares sur la problématique de l'écoulement dans une *maille élémentaire* d'un textile à géométrie complexe. Des volumes ou éléments structurels plus grands étaient préférés (Berton and Sigli, 1999; Baléo et al., 2000) ou les médias étudiés étaient structurés selon une géométrie fortement dissemblable aux textiles de carbone activé étudiés (Neckàr and Ibrahim, 2003; Jaganathan et al., 2008). Néanmoins, il convient de noter que des travaux plus récents ont adopté une approche à l'échelle de la *maille élémentaire* de textiles similaires à ceux employés dans cette étude (Wang et al., 2006, 2007; Nabovati et al., 2010). Cependant, les conditions des simulations réalisées dans ces études se limitent au domaine de validité de la loi de Darcy, le régime laminaire. Or, il a été montré que les conditions aérauliques pour des filtres de textile de carbone activé employés pour le traitement de gaz se situent en dehors de ce domaine.

L'objectif de la démarche présentée ici est d'appréhender l'écoulement et par conséquent les pertes de charge dans un textile de carbone activé à partir de certaines caractéristiques physiques et des structures géométriques élémentaires qui le composent. L'approche retenue dans cette étude de simulation d'écoulement se résume en trois étapes :

- une description idéale de la géométrie de la *maille élémentaire* ;
- la modélisation des fils comme un *matériau poreux* à part entière, dont les caractéristiques sont extrapolées des résultats de perte de charge dans des filtres *multi-couches* modélisés à partir d'équations analytiques ;
- un maillage et un calcul *fins* de l'écoulement au voisinage des fils.

La description de la géométrie s'appuie sur les données utilisées dans la section précédente, issues des analyses d'images MEB et des caractérisations expérimentales présentées dans la section 2.1.1. Un coefficient de pénétration *inter-fil* a été utilisée pour approcher le phénomène d'écrasement des fils et respecter l'épaisseur d'une couche de matériau. La maille élémentaire du textile et le maillage utilisé pour la simulation sont illustrés sur les figures 4.28 et 4.29.

Les fils sont décrits comme un matériau poreux en lui-même. La modélisation de cette porosité à l'échelle du fil est obtenue à partir des résultats de perte de charge dans les filtres multi-couches en appliquant la relation (1.5) de Dulien, basée sur un facteur linéaire et un facteur quadratique par rapport à la vitesse. L'équation de Dulien est rappelée.

$$\frac{\Delta P}{e} = \frac{\mu}{B_0} u + \frac{\rho C_{ri}}{2} u^2$$

avec,

B_0	le coefficient de perméabilité du filtre (m^2)
C_{ri}	le coefficient de résistance inertielle (m^{-1})

De manière similaire au traitement des résultats présentés précédemment, une seconde modélisation est utilisée afin de décrire l'évolution des paramètres B_0 et C_{ri} en fonction du nombre de couches

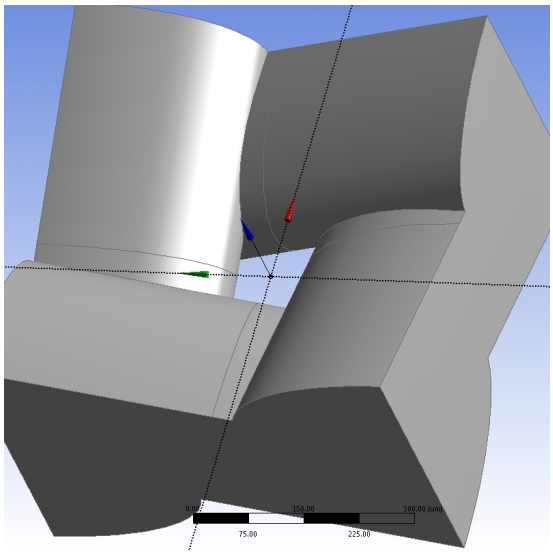


FIGURE 4.28 – Maille du textile THC515 dessinée pour la simulation d'écoulement numérique.

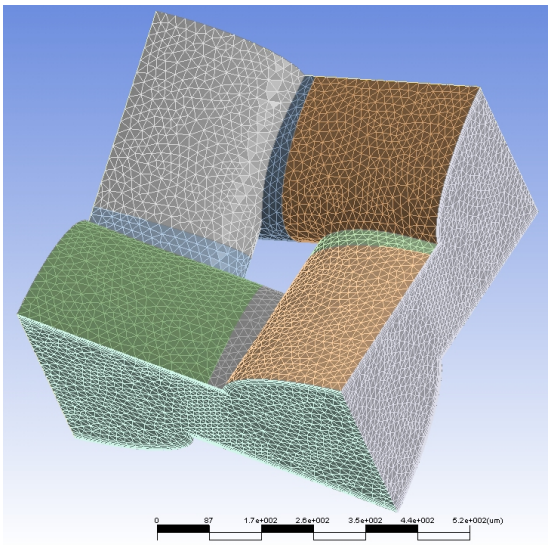


FIGURE 4.29 – Discrétisation par maillage pour la simulation d'écoulement numérique.

superposées. Les lois d'amortissement pour chaque paramètre en fonction du nombre de couches sont définies par les relations (4.13) et (4.14). Les résultats de ces modélisations pour les deux textiles FM30K et THC515 sont portés dans le tableau 4.15 ainsi que sur les figures 4.30 et 4.31.

$$B_0 = B_{0_\infty} \exp\left(-\frac{B_{0_\infty}}{n}\right) \tag{4.13}$$

$$C_{ri} = C_{ri_\infty} \exp\left(-\frac{\omega_{C_{ri}}}{n}\right) \tag{4.14}$$

avec,

B_{0_∞}	le coefficient de perméabilité lorsque $n \to \infty$ (m^2)
ω_{B_0}	le facteur d'amortissement lié à B_0 (-)
C_{ri_∞}	le coefficient de résistance inertielle lorsque $n \to \infty$ (m^{-1})
$\omega_{C_{ri}}$	le facteur d'amortissement lié à C_{ri} (-)

Paramètre		THC515
B_{0_∞}	10^{-11} (m^2)	0,28
ω_{B_0}	(-)	0,45
C_{ri_∞}	(m^{-1})	340 300
$\omega_{C_{ri}}$	(-)	0,45

TABLE 4.15 – Résultats des modélisations de la variation des caractéristiques des filtres multi-couches par les relations (4.13) et (4.14) pour le THC515.

Les valeurs des paramètres B_{0_∞} et C_{ri_∞} sont celles utilisées pour décrire la porosité dans les fils. À noter que ces valeurs sont comparables à celles citées dans la littérature. Luo et al. (2006) rapportent une valeur de B_0 pour un textile de 2.10^{-11} m^2 et Subrenat et al. (2000) rapportent des valeurs de B_0 comprises entre 5.10^{-11} et 800.10^{-11} m^2 pour différents textiles, les valeurs de C_{ri} s'échelonnent de $0{,}3.10^6$ à 50.10^6 m^{-1}.

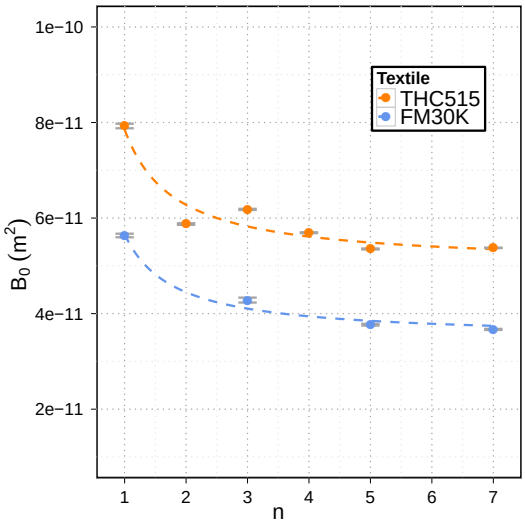


FIGURE 4.30 – Modélisation du terme B_0 de la relation de Dulien en fonction du nombre de couches de textile. Chaque modèle est représenté par une ligne en pointillés noire.

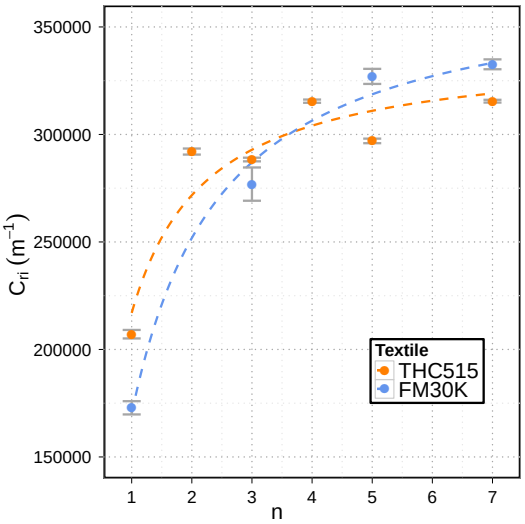


FIGURE 4.31 – Modélisation du terme C_{ri} de la relation de Dulien en fonction du nombre de couches de textile. Chaque modèle est représenté par une ligne en pointillés noire.

La modélisation et les calculs de simulation numérique d'écoulement sont réalisés avec la suite logiciel `ANSYS`. La résolution des équations de Navier-Stokes définies par les relations (4.15)–(4.17) est effectuée selon le modèle de type k–ϵ, [1] en raison de sa robustesse et de sa versatilité pour des géométries complexes (Launder and Spalding, 1974; Versteeg, 1996).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho \vec{u}\right) = 0 \tag{4.15}$$

$$\frac{\partial \left(\rho \vec{u}\right)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho \vec{u} \otimes \vec{u}\right) + \nabla P - \nabla \cdot \vec{\vec{\tau}}_c - \rho \vec{f} = 0 \tag{4.16}$$

$$\frac{\partial \left(\rho E\right)}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\left(\rho E + P\right) \vec{u}\right] - \nabla \cdot \left(\vec{\vec{\tau}}_c \cdot \vec{u}\right) + \rho \vec{f} \cdot \vec{u} - \nabla \cdot \vec{\Phi}_t + \Upsilon = 0 \tag{4.17}$$

avec,

ν	la viscosité cinématique du fluide ($m^2 s^{-1}$)
$\vec{\vec{\tau}}_c$	le tenseur des contraintes visqueuses (Pa)
E	l'énergie totale par unité de masse ($J.kg^{-1}$)
$\vec{f}$	la résultante des forces massiques ($N.kg^{-1}$)
$\vec{\Phi}_t$	le flux de chaleur perdu par conduction thermique ($J.m^{-2}\ s^{-1}$)
Υ	la perte de chaleur volumique due au rayonnement ($J.m^{-3}\ s^{-1}$)
$\vec{u}$	le vecteur vitesse ($m^2.s^{-1}$)
$\vec{u'}$	le vecteur vitesse relative aux turbulences (m^{-1})

Ce modèle repose sur la considération des mécanismes affectant *l'énergie cinétique* liée aux turbulences. Le terme k regroupe les énergies cinétiques d'un fluide turbulent, défini par la somme des énergies

[1] Ce modèle est défini par convention avec les termes k et ϵ, toutefois ce dernier ne correspond pas au degré de vide. Dans le préambule de cette section 4.1.4, le terme ϵ se réfère uniquement au modèle de turbulences.

cinétiques moyennes et des énergies cinétiques moyennes liées aux turbulences selon la relation (4.18). Le terme ϵ est défini comme le taux de dissipation de l'énergie cinétique liée aux turbulences par unité de masse, selon la relation (4.19).

$$\mathsf{k} = \frac{1}{2}\vec{u} \cdot \vec{u} + \frac{1}{2}\vec{u'} \cdot \vec{u'} \tag{4.18}$$

$$\epsilon = 2\nu\nabla \cdot \vec{u'} \tag{4.19}$$

avec,

k, ϵ	paramètres du modèle turbulent du k–ϵ
$\vec{u}$	le vecteur vitesse ($m^2.s^{-1}$)
$\vec{u'}$	le vecteur vitesse relative aux turbulences (m^{-1})

Les propriétés du fluide utilisées sont celles de l'air à 25 °C, considéré *incompressible* et l'écoulement est supposé *isotherme*. Les simulations sont réalisées selon une étude *stationnaire*, le transfert thermique est *négligé*. Les conditions aux limites appliquées sont : une vitesse unidirectionnelle — perpendiculaire au plan de la maille de textile — et constante en amont et une pression relative de 0 Pa en aval. Le maillage utilisé dans le domaine de calcul comprend au total 10^6 nœuds.

La comparaison pour une vitesse de passage de 1 $m.s^{-1}$ entre la simulation d'écoulement pour deux dimensions d'interstices inter-fils et les résultat expérimentaux est présentée dans le tableau 4.16.

Paramètre	u ($m.s^{-1}$)	ΔP (Pa)	Écart relatif (-)
simulation numérique			
interstice 100×100 µm	1	65	51%
interstice 53×53 µm	1	123	9%
valeur expérimentale	1	135	-

Table 4.16 – Comparaison des prévisions des pertes de charge par simulation et des valeurs expérimentales.

Le résultat de simulation en considérant un interstice de 100×100 µm s'écarte de la valeur expérimentale. En revanche, si les dimensions caractéristiques de l'interstice inter-fil sont ramenées à 53×53 µm, la valeur prédite par la simulation numérique concorde avec la valeur expérimentale, pour une incertitude inférieure à 10%.

On rappelle que la valeurs de diamètre d'interstices pour le `THC515` selon l'approche de Gooijer et al. (2003a) est de l'ordre de 200 µm, largement supérieure à la dimension nécessaire pour obtenir une concordance entre la simulation numérique et la valeur expérimentale.

Deux hypothèses sont considérées pour expliquer le désaccord entre ces deux valeurs. La première est relative aux simplifications géométriques utilisées pour dessiner la maille élémentaire, une géométrie plus descriptive et plus précise basée sur des valeurs expérimentales avec moins d'incertitudes est nécessaire. Une démarche expérimentale spécifique et s'inspirant de travaux issus d'analyses de matériaux est à envisager (Montillet and Le Coq, 2001). La seconde suspicion se porte sur la résolution des équations de Navier-Stokes, le modèle du k–ϵ n'est peut-être pas le plus efficace dans le cas des écoulements rencontrés dans les textiles de carbone activé.

En dépit de cet écart de prédiction, il convient de noter que conformément aux hypothèses formulées à partir des analyses des résultats des modèles « classiques », l'écoulement semble bien se produite au travers des fils, comme indiqué sur la figure 4.32. Cette observation renforce l'intérêt d'améliorer en premier lieu la géométrie descriptive utilisée pour la simulation afin de se rapprocher de la réalité physique du matériau, préalablement aux tests de différents modèles de turbulences.

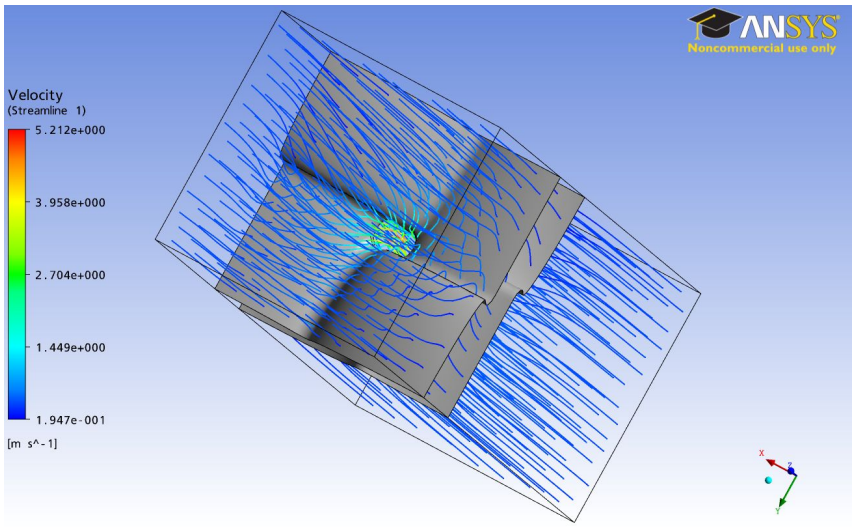


FIGURE 4.32 – Représentation des lignes de vitesse pour la simulation numérique d'écoulement dans une maille de THC515 pour $u = 1$ m.s^{-1}.

Les modèles algébriques « classiques » ne sont pas en mesure de prédire précisément les pertes de charge dans les textiles de carbone activé à partir des simples caractéristiques physiques structurelles de ces derniers. La démarche inverse particulièrement attirante de déterminer des caractéristiques physiques structurelles des textiles à partir des pertes de charge est en partie compromise.

Les expériences de perte de charge dans des filtres multi-couches offrent une approche du degré de vide spécifique aux fils, par modélisation de la variation des paramètres des modèles algébriques « classiques » en fonction du nombre de couches.

Les interprétations des résultats obtenus concordent et indiquent un écoulement localisé entre les fibres, plus précisément entre des agglomérats *de fibres, de dimension inférieure à celle des fils, validant les résultats des cinétiques d'adsorption présentés dans la section 3.1. Les surfaces spécifiques statiques des textiles sont bien supérieures à celles des matériaux adsorbants usuels.*

La simulation numérique d'écoulement dans les textiles est une voie prometteuse mais encore audacieuse en raison de la difficulté à décrire de manière précise la géométrie et la dimension de la structure élémentaire d'un textile de carbone activé. Il convient de mentionner qu'une démarche expérimentale spécifique et plus précise d'évaluation de la géométrie est nécessaire afin de disposer de valeurs avec des faibles incertitudes, pour pouvoir représenter la maille élémentaire utilisée dans la simulation, au plus juste.

4.2 Adsorption dynamique mono-composé et modélisation

Les premières expériences d'adsorption en dynamique ont été conduites de manières individuelles pour chaque COV dans sa matrice afin de simplifier l'appréhension des phénomènes d'adsorption en continu, en incluant les résultats des isothermes d'adsorption des COV et ceux issus de l'étude des pertes de charge dans les filtres multi-couches.

Les trois modèles développés afin de simuler l'adsorption en dynamique sont présentés et discutés dans cette section, après un bref rappel des conditions utilisées pour réaliser les courbes de percée.

4.2.1 Génération des courbes de percée

L'évolution du front de concentration dans un système d'adsorption en dynamique est habituellement représentée sous forme d'une courbe de percée, représentant l'évolution temporelle de ce front de concentration en un point donné de l'espace. Les courbes de percée réalisées dans cette étude ont été mesurées en sortie du filtre. Dès lors, une représentation schématique du déplacement du front d'adsorption pour une courbe de percée mesurée en sortie d'un filtre d'adsorption est présentée sur la figure 4.33.

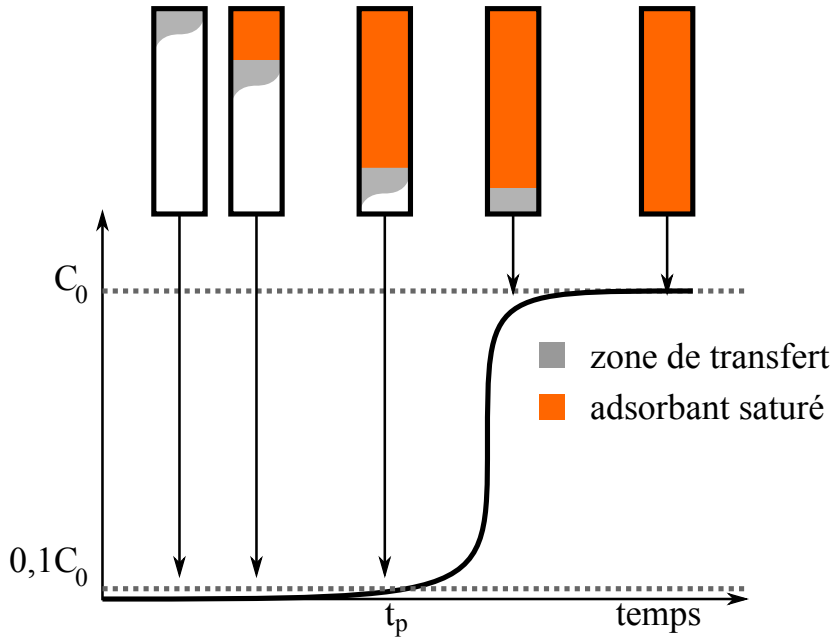


FIGURE 4.33 – Représentation schématique d'un déplacement du front d'adsorption et de la courbe de percée correspondante d'après Perry and Green (2008).

Au cours de l'évolution du front de concentration, trois zones dans le filtre sont distinguables :

- la zone où l'adsorbant est saturé ;
- la zone de transfert de masse ;
- la zone ou l'adsorbant est vierge.

Au cours du temps, la zone de transfert de matière se déplace dans le filtre et celui-ci se sature en COV. La concentration du COV en sortie du filtre est nulle jusqu'à ce que la zone de transfert atteigne la sortie du filtre. À cet instant, la concentration en sortie du filtre C_s augmente et un *temps de percée* t_p — fixée

arbitrairement à 10% de la concentration en entrée du filtre C_0 — est mesuré. La concentration en sortie croît jusqu'à atteindre la valeur de la concentration en entrée, le filtre est alors entièrement saturé.

Expérimentalement, les courbes de percée mesurées suivent l'allure présentée sur la figure 4.33. Cependant, en fonction des conditions de transfert de masse dans le filtre — dépendantes des conditions opératoires — l'allure de ces courbes est plus ou moins modifiée, comme l'indiquent les courbes de percée sur les figures 4.35–4.40, pour l'adsorption à température ambiante des différents COV soit sur un filtre cinq couches de `THC515` dans le cas des COV « biogaz » soit sur un filtre quatre couches de `FM30K` pour le THT.

Pour tous les COV et quelle que soit la vitesse considérée, les temps de percée sont supérieurs à 0. De plus, l'allure des points expérimentaux indiquent vraisemblablement l'absence de fuite préalable au point de percée. La capacité d'adsorption respective à chaque COV pour un filtre de moins de 1 g assure une adsorption complète du COV, jusqu'au temps de percée dépendant des conditions expérimentales. Le gaz en sortie du module d'adsorption est *totalement épuré* du COV.

Les concentrations utilisées dans ces expériences sont voisines des concentrations réelles, pour chacune des applications considérées : traitement des COV dans un biogaz et désulfuration du gaz de ville. Par conséquent, ces résultats expérimentaux sont prometteurs d'un point de vue de l'application industrielle considérée, bien qu'ils ne prennent en compte que la compétition d'adsorption entre la matrice gaz et le COV.

Les données expérimentales d'adsorption en dynamique présentées et discutées dans cette partie ont été réalisées avec le module plan d'adsorption représenté sur la figure 2.37. On rappelle que la géométrie des filtres multi-couches de textile avec ce module est *circulaire* et qu'une partie de la surface du filtre du textile n'est pas exposée au flux passant du gaz en raison de l'utilisation d'une grille de maintien, *cf.* figure 4.34. La considération de la géométrie réelle du filtre pour la simulation numérique d'adsorption en dynamique est abordée à l'aide du logiciel `COMSOL` et discutée dans la section 4.2.2.5.

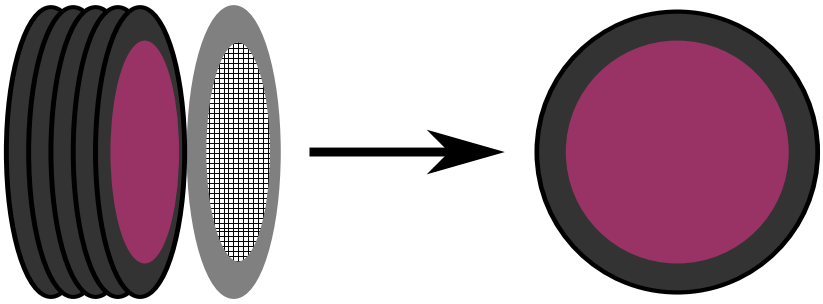


FIGURE 4.34 – Représentation schématique d'un filtre circulaire multi-couches de textile. La zone violette symbolise la zone exposée au flux de gaz.

Le tableau 2.7 résume l'ensemble des conditions opératoires mises en œuvres avec ce module pour les COV. En tout 35 essais d'adsorption en dynamique ont été réalisés. Toutefois, les modélisations des courbes de percée ne sont effectuées qu'avec une quinzaine des résultats issus de l'adsorption sur les filtres multi-couches, en raison des difficultés présentées dans les paragraphes suivants.

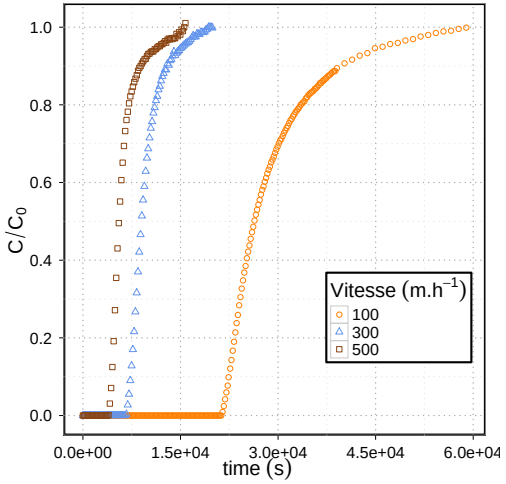


FIGURE 4.35 – Courbes de percée du *toluène* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 240$ mg.m^{-3} et T $\approx$ 20 °C.

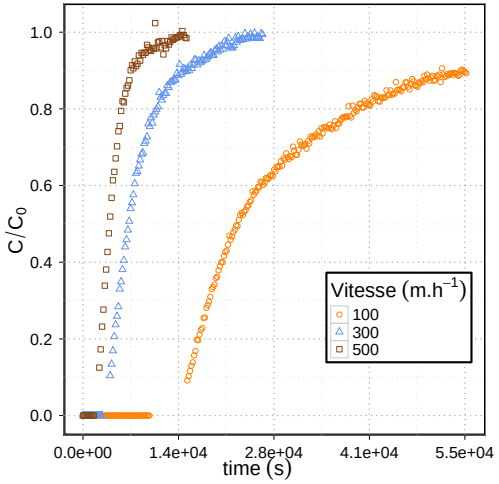


FIGURE 4.36 – Courbes de percée *d'isopropanol* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 75$ mg.m^{-3} et T $\approx$ 20 °C.

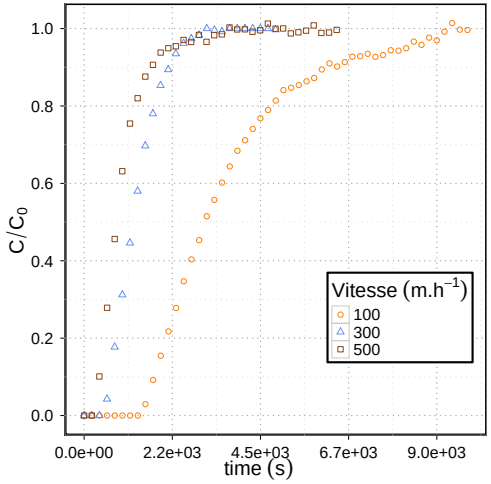


FIGURE 4.37 – Courbes de percée du *dichlorométhane* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 135$ mg.m^{-3} et T $\approx$ 20 °C.

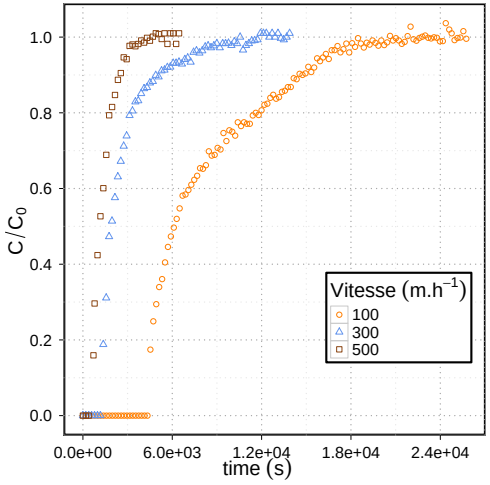


FIGURE 4.38 – Courbes de percée *d'éthanethiol* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 65$ mg.m^{-3} et T $\approx$ 20 °C.

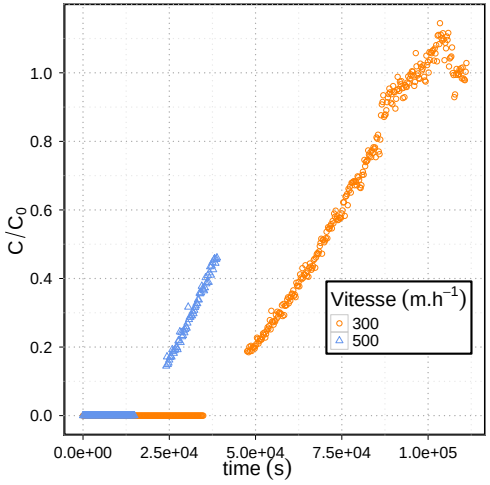


FIGURE 4.39 – Courbes de percée du *siloxane D4* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 60$ mg.m^{-3} et T $\approx$ 20 °C.

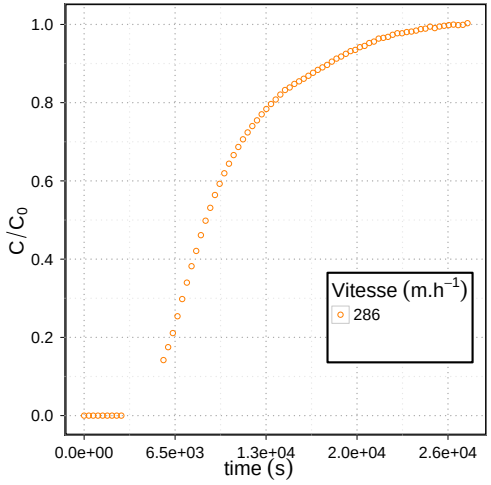


FIGURE 4.40 – Courbes de percée du *THT* avec un filtre quatre couches de FM30K à 286 m.h^{-1}. $C_0 \approx 50$ mg.m^{-3} et T $\approx$ 20 °C.

4.2.2 Modélisation d'adsorption en dynamique par simulation numérique

L'objectif de la simulation est de prédire les transferts de masse dans le filtre à partir des résultats *d'isothermes* d'adsorption obtenues expérimentalement, des hypothèses considérées pour la *géométrie du filtre* et des *phénomènes physiques* envisagés. La modélisation comprend un *aspect géométrique* et un *aspect physique* qui tient compte des mécanismes ayant une influence non-négligeable dans la description des phénomènes. Ces deux aspects de la simulation numérique sont dissociables l'un de l'autre, les concepts mécaniques décrivant les phénomènes physiques sont appliqués à une géométrie donnée.

L'approche présentée dans cette étude pour la simulation d'adsorption en dynamique se décompose en trois étapes, chacune relative à une modélisation incluant une géométrie et un jeu d'équations décrivant les aspects physiques considérés.

4.2.2.1 Simplification géométrique du filtre d'adsorption - modèles 1 et 2

La géométrie considérée dans le « modèle 1 » et le « modèle 2 » repose sur une simplification du filtre multi-couche de textile, représenté sur la figure 4.34, en négligeant la partie qui n'est pas exposée au flux convectif du gaz. Par conséquent, le bilan de matière établi pour décrire le filtre d'adsorption peut se ramener aux transfert sur la direction axiale, équivalente à un modèle unidimensionnel selon l'axe z, comme présenté sur la figure 4.41.

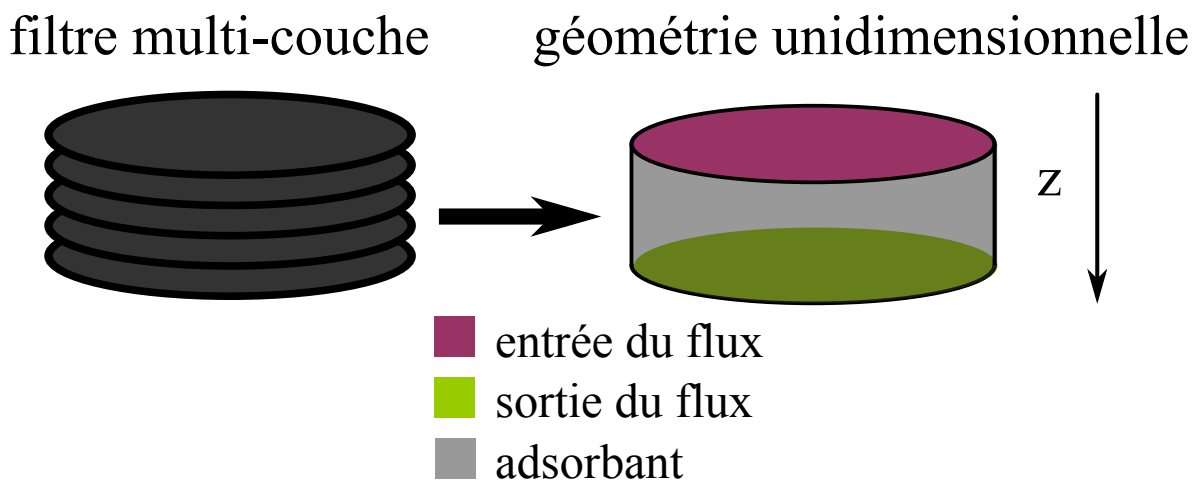


Figure 4.41 – Représentation schématique du filtre d'adsorption pour la simplification géométrique appliquée dans les modèles 1 et 2.

Une fois la géométrie retenue, il convient de formuler les équations décrivant les relations d'adsorption et de transfert de masse. Deux modèles sont présentés pour décrire ces phénomènes, le « modèle 1 » considère un terme de transfert de masse *générale* k_g. En revanche, le « modèle 2 » présente une discrétisation du transfert de masse en un terme lié au transfert de masse *externe* k_f et un terme relatif au transfert de masse *interne* k_i.

Les équations définissant ces deux modèles sont présentées dans les paragraphes suivants.

Approche du transfert de masse de manière globale - modèle 1

L'écoulement dans la phase gaz à travers le filtre est soumis à différentes hypothèses.

La première est la simplification des phénomènes de dispersion par un coefficient D_L regroupant l'ensemble de ces mécanismes : diffusion moléculaire et turbulences dans le volume correspondant au degré de vide du filtre. De plus, cette dispersion n'est considérée que dans la direction axiale z.

La seconde revient à considérer l'adsorption et le transfert comme isothermes. Des travaux antérieurs se sont spécifiquement focalisés sur la prise en compte des transferts thermiques dans les systèmes d'adsorption (Clausse et al., 1998; Hwang et al., 1997; Sullivan et al., 2004a; Giraudet, 2006). L'introduction d'un bilan énergétique dans les mécanismes d'adsorption requiert la détermination de propriétés thermiques qui n'ont pas été abordées dans cette étude, en raison des concentrations d'intérêt des COV étudiés.

Les autres hypothèses simplificatrices sont communément admises :

- les pertes de charge dans le filtre sont considérées négligeables, résultant en une conservation de la vitesse superficielle sur la totalité du filtre ;
- la porosité du filtre est considérée uniforme, les modélisations étant conduites sur les filtres à 5 couches, cette hypothèse est justifiée au regard des résultats présentés dans la section 4.1.3 ;
- les propriétés du fluide sont considérées constante sur la totalité du filtre.

À partir des ces hypothèses et de la simplification géométrique, il est possible de mettre en équation le bilan massique sur le filtre par la relation (4.20) (Ruthven, 1984; Suzuki, 1990; Hwang et al., 1997; Yang, 2003).

$$-D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_s \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \tag{4.20}$$

avec,

C	la concentration en phase gaz (mol.m^{-3})
D_L	le coefficient de dispersion axiale (m^2.s^{-1})
v	la vitesse interstitielle (m.s^{-1})
ϵ	le degré de vide du filtre (-)
ρ_s	la masse volumique du solide (kg.m^{-3})
$\bar{q}$	la quantité moyenne d'adsorbat dans la phase solide (mol.kg^{-1})

La relation (4.20) prend en compte la *dispersion* axiale, la *convection*, *l'accumulation* de la phase gaz et le *transfert de masse global* par adsorption. Le transfert de masse est mis en équation par le modèle de force motrice linéaire, appliqué entre la quantité adsorbée q au temps t et la quantité adsorbée à l'équilibre $\bar{q}_e$, selon la relation (4.21).

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_g \left(\bar{q}_e - \bar{q}\right) \tag{4.21}$$

avec,

k_g	le coefficient de transfert de masse global (s^{-1})
$\bar{q}_e$	la quantité d'adsorbat en équilibre avec la concentration en phase gaz ($mol.kg^{-1}$)

En dépit des résultats discutés dans la section 3.2 sur la modélisation des isothermes d'adsorption des COV dans leur matrice respective, les limites de la résolution numérique employée ont contraint l'utilisation d'un modèle à deux paramètres ajustables uniquement. Celui de Langmuir a été préféré à celui de Freundlich, en lieu du modèle de Langmuir-Freundlich pour décrire la relation entre la phase gaz et la quantité adsorbée du COV. Cependant, afin de compenser les faiblesses du modèle de Langmuir dans la modélisation des isothermes d'adsorption, les valeurs des paramètres b_L et q_m sont ajustées par régression non linéaire[2] à partir des points à basses concentrations des courbes isothermes.

Les résultats de l'ajustement des valeurs des paramètres du modèle de Langmuir sont listés dans le tableau 4.17 et la figure 4.42 illustre cette démarche par une comparaison des modélisations à basses concentrations par les modèles de Langmuir et de Freundlich, par rapport au modèle optimal de Langmuir-Freundlich déterminé sur la gamme complète de l'isotherme d'adsorption.

COV	q_m ($mol.kg^{-1}$)	b_L $\times 10^3$ ($m^3.mol^{-1}$)	r^2 (-)
toluène	4,322	14,038	0,915
isopropanol	5,852	0,153	0,992
dichlorométhane	2,870	0,081	0,996
éthanethiol	3,865	0,063	0,986
siloxane D4	1,599	65,167	0,962
THT	5,709	0,697	0,997

Table 4.17 – Valeurs des paramètres ajustés du modèle de Langmuir à partir des points à basse concentration pour les différents COV et à 25 °C.

La relation d'équilibre entre la concentration en phase gaz et la quantité adsorbée dans les simulations numériques d'adsorption dynamique est par conséquent définie par l'équation de Langmuir (1.22). Le système algébrico-différentiel définissant les considérations physiques du « modèle 1 » est résumé.

$$\begin{cases} -D_L \dfrac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v\dfrac{\partial C}{\partial z} + \dfrac{\partial C}{\partial t} + \dfrac{1-\epsilon}{\epsilon}\rho_s \dfrac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \\ \dfrac{\partial \bar{q}}{\partial t} - k_g\left(\bar{q}_e - \bar{q}\right) = 0 \\ \bar{q}_e - \dfrac{q_m b_L C}{1 + b_L C} = 0 \end{cases}$$

Le système d'équations est adimensionnalisé préalablement à la simulation numérique, afin de borner toutes les variables sur l'intervalle [0,1]. L'adimensionnalisation fait appel à un changement de variable et par commodité à des nombres adimensionnels, tel que le nombre de Peclet, noté Pe (Hwang et al., 1997; Giraudet, 2006; Yao et al., 2009; Fournel et al., 2010). Les relations d'adimensionnalisation sont les suivantes :

[2]La procédure employée pour effectuer l'ajustement des paramètres est identique à celle présentée dans la section 3.2

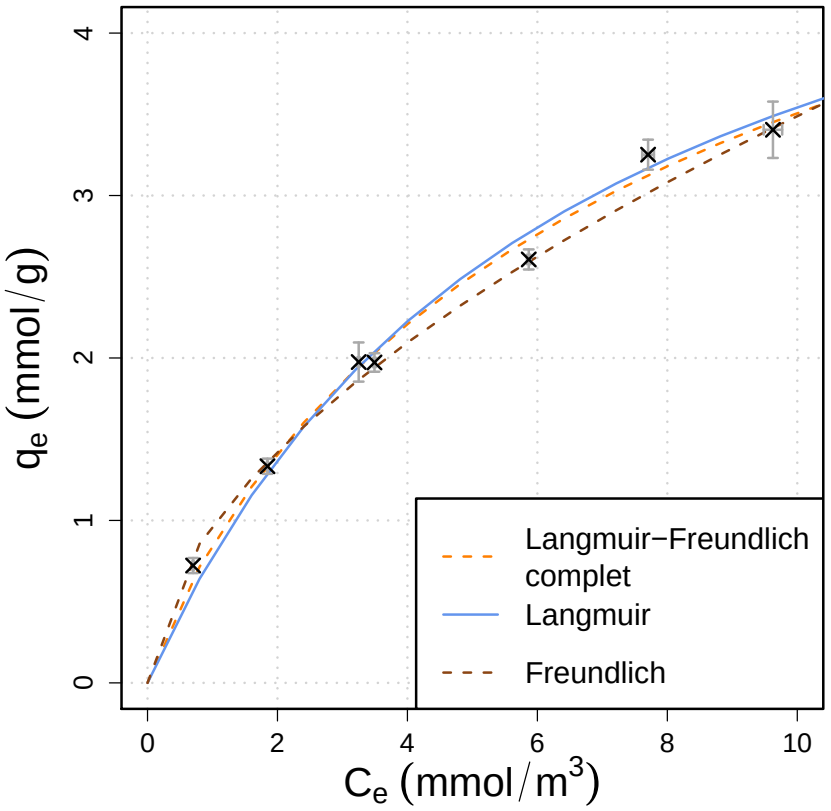


FIGURE 4.42 – Modélisations à basses concentrations des courbes d'isothermes d'isopropanol selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. La modélisation sur l'ensemble de la gamme par le modèle de Langmuir-Freundlich est également représentée.

$$\dot{C} = \frac{C}{C_0} \qquad \dot{\bar{q}} = \frac{\bar{q}}{\bar{q}_e} \qquad \Theta = \frac{tu}{e\epsilon} = \frac{tv}{e} = \frac{t}{\tau} \qquad Z = \frac{z}{e} \qquad \tau = \frac{e\epsilon}{u} \qquad \mathrm{Pe} = \frac{e^2}{D_L\tau} = \frac{ev}{D_L}$$

avec,

$\dot{C}$	la concentration adimensionnelle en phase gaz (-)
$\dot{\bar{q}}$	la quantité adimensionnelle d'adsorbat en phase solide (-)
Θ	le temps adimensionnel (-)
Z	la distance axiale adimensionnelle (-)
C_0	la concentration en phase gaz en entrée (mol.m^{-3})
$\bar{q}_e$	la quantité d'adsorbat en équilibre avec C_0 (mol.kg^{-3})
u	la vitesse superficielle (m.s^{-1})
τ	le temps de rétention aéraulique (s^{-1})
Pe	le nombre de Peclet

La réécriture du système d'équations avec les variables adimensionnelles donne le système d'équa-

tions (4.22).

$$\begin{cases} -\dfrac{1}{\mathrm{Pe}}\dfrac{\partial^2 \dot{C}}{\partial Z^2} + \dfrac{\partial \dot{C}}{\partial Z} + \dfrac{\partial \dot{C}}{\partial \Theta} + \dfrac{1-\epsilon}{\epsilon}\dfrac{\bar{q}_{e,0}\rho_s}{C_0}\dfrac{\partial \bar{\dot{q}}}{\partial \Theta} = 0 \\ \dfrac{\partial \bar{\dot{q}}}{\partial \Theta} - \dfrac{\tau}{k_g}(1-\bar{\dot{q}}) = 0 \\ \bar{q}_e - \dfrac{q_m b_L C}{1+b_L C} = 0 \end{cases} \tag{4.22}$$

La définition des conditions aux limites est nécessaire pour la résolution du système d'équations et garantie l'unicité de la solution.

Initialement ($\Theta = 0$) :

$$\dot{C}_{(Z=0,\Theta=0)} = 1 \tag{4.23}$$

$$\dot{C}_{(Z\neq 0,\Theta=0)} = 0 \tag{4.24}$$

$$\bar{\dot{q}}_{(Z,\Theta=0)} = 0 \tag{4.25}$$

À l'entré du filtre ($Z = 0$) :

$$\dot{C}_{(Z=0,\Theta)} = 1 \tag{4.26}$$

À la sortie du filtre ($Z = 1$) :

$$\left.\frac{\partial \dot{C}}{\partial Z}\right|_{Z=1} = 0 \tag{4.27}$$

$$\left.\frac{\partial \bar{\dot{q}}}{\partial Z}\right|_{Z=1} = 0 \tag{4.28}$$

Approche par décomposition des transferts de masse - modèle 2

Le « modèle 2 » est appliqué sur les mêmes hypothèses géométriques que le « modèle 1 », seules les équations gouvernantes du transfert de masse sont individualisées (Ruthven, 1984; Tien, 1995) :

1. de la phase fluide à la surface du matériau, *transfert externe* ;
2. à l'intérieur de l'adsorbant, *transfert interne*.

L'équation bilan (4.29) de ce modèle reprend les bases de celles formulées pour le modèle précédent. Un terme d'accumulation dans la porosité du textile de carbone activé est ajouté en raison de la prise en compte du transfert de masse interne.

$$-D_L\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v\frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon}\frac{\partial}{\partial t}\left(\epsilon_p \bar{C}_p + \rho_s \bar{q}\right) = 0 \tag{4.29}$$

avec,

$\bar{C}_p$ la concentration moyenne en phase gaz à l'intérieur du volume poreux de l'adsorbant (mol.m^{-3})

Cependant, il a été montré que les textiles de carbone activé présentent une très faible *mésoporosité*

et l'absence quasi complète de *macroporosité*. Par conséquent, le terme d'accumulation dans le volume poreux peut être négligé par rapport à celui dans le totalité du filtre, le terme d'accumulation est réécrit selon la relation (4.30).

$$\frac{\partial \bar{C}_p}{\partial t} << \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{\partial}{\partial t}\left(\epsilon_p \bar{C}_p + \rho_s \bar{q}\right) = \rho_s \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \tag{4.30}$$

Le terme de résistance au transfert de masse externe est défini par la relation (4.31), par rapport au modèle de force motrice linéaire entre la concentration au cœur de la phase gaz et celle à la surface de l'adsorbant

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{k_f \mathcal{A}}{\rho_s}\left(C - C^*\right) \tag{4.31}$$

avec,

C^*	la concentration du COV à la surface de l'adsorbant (mol.m^{-3})
k_f	le coefficient de transfert de masse externe (m.s^{-1})
$\mathcal{A}$	la surface spécifique externe d'échange par unité de volume du filtre (m^2.m^{-3})

Pour les textiles de carbone activé, cette surface spécifique est source de discussions en fonction de l'échelle considérée. Cependant, les résultats obtenus dans l'étude des pertes de charge par les filtres multi-couches, permet de définir un degré de vide et une surface spécifique du filtre à partir des équation (4.11) et (4.12), respectivement. En considérant une géométrie cylindrique pour les agglomérats de fibres responsables de cette surface spécifique, un diamètre équivalent peut-être calculé selon la relation (4.32).

$$\mathcal{A} = \frac{4}{d_e} \tag{4.32}$$

L'utilisation de l'équation (4.32) dans l'équation (4.31) permet de redéfinir le transfert de masse externe selon la relation (4.33).

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{4\, k_f}{d_e \rho_s}\left(C - C^*\right) \tag{4.33}$$

L'expression du transfert de masse interne est également approchée par le modèle de force motrice linéaire au sein de l'adsorbant, entre une quantité adsorbée à la surface q^* et une quantité moyenne sur l'ensemble de l'adsorbant $\bar{q}$. La relation (4.34) définit cette résistance au transfert de masse interne.

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_i\left(q^* - \bar{q}\right) \tag{4.34}$$

avec,

k_i	le coefficient de transfert de masse interne (s^{-1})
q^*	la concentration adsorbée à l'interface gaz–solide ($mol.kg^{-1}$)

La relation d'équilibre entre la phase gaz et la phase solide est considérée entre la quantité adsorbée à la surface q^* et C^*, selon la relation du modèle de Langmuir. Le réarrangement de cette équation (1.22) afin d'exprimer la concentration en phase fluide en fonction de la quantité adsorbée donne deux formes équivalentes, rapportée de la relation (4.35)

$$C^* = \frac{q^*}{b_L\,(q_m - q^*)} \qquad \Leftrightarrow \qquad q^* = \frac{q_m b_L C^*}{1 + b_L C^*} \tag{4.35}$$

Si on considère la relation (4.36) de continuité du flux à l'interface gaz–solide définie à partir des deux résistances de transfert de masse, il est possible réarranger la relation (4.36) à partir des deux formes de la relation (4.35) par un changement de variable.

$$\frac{4\,k_f}{d_e \rho_s}\,(C - C^*) = k_i\,(q^* - \bar{q}) \tag{4.36}$$

Les deux formes de la relation (4.37) sont ainsi obtenues.

$$\begin{aligned} (q^* - \bar{q}) &= \frac{4\,k_f}{d_e \rho_s k_i}\left(C - \frac{q^*}{b_L\,(q_m - q^*)}\right) \\ \left(\frac{q_m b_L C^*}{1 + b_L C^*} - \bar{q}\right) &= \frac{4\,k_f}{d_e \rho_s k_i}\,(C - C^*) \end{aligned} \tag{4.37}$$

En dérivant les équations de la relation (4.37) par rapport au temps, la relation (4.38) est ainsi obtenue. Dans lesquelles, soit la dérivée de q^*, soit la dérivée de C^* sont exprimées en fonction de ces deux variables. La manipulation des équations précédentes aboutit à une simplification des écritures et du nombre de relations nécessaires pour définir le « modèle 2 ».

$$\begin{aligned} \left(\frac{d_e \rho_s k_i}{4\,k_f} + \frac{q_m}{b_L\,(q_m - q^*)^2}\right)\frac{\partial q^*}{\partial t} &= \frac{\partial C}{\partial t} + k_i\left(C - \frac{q^*}{b_L\,(q_m - q^*)}\right) \\ \left(1 + \frac{d_e \rho_s k_i}{4\,k_f}\,\frac{q_m b_L}{(1 + b_L C^*)^2}\right)\frac{\partial C^*}{\partial t} &= \frac{\partial C}{\partial t} + k_i\,(C - C^*) \end{aligned} \tag{4.38}$$

En couplant la seconde forme de la relation (4.38) et la relation (4.29) du bilan massique pour le « modèle 2 », on obtient un système de deux équations algébrico-différentielles partielles à résoudre pour les deux variables C et C^* afin de modéliser les phénomènes d'adsorption et de transfert de masse dans

le filtre en textile de carbone activé. Le système d'équations est résumé par la relation (4.39).

$$\begin{cases} -D_L \dfrac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v\dfrac{\partial C}{\partial z} + \dfrac{\partial C}{\partial t} + \dfrac{(1-\epsilon)}{\epsilon}\dfrac{4\,k_f}{d_e}\left(C - C^*\right) = 0 \\ \left(1 + \dfrac{d_e \rho_s k_i}{4\,k_f}\dfrac{q_m b_L}{(1+b_L C^*)^2}\right)\dfrac{\partial C^*}{\partial t} - \dfrac{\partial C}{\partial t} - k_i\left(C - C^*\right) = 0 \end{cases} \tag{4.39}$$

Pour les raisons mentionnées avec le modèle précédent, l'adimensionnalisation du système (4.39) est effectuée à l'aide des relations suivantes :

$$\dot{C} = \frac{C}{C_0} \qquad \dot{C}^* = \frac{C^*}{C_0} \qquad \bar{\dot{q}} = \frac{\bar{q}}{\bar{q}_e} \qquad \Theta = \frac{tu}{e\epsilon} = \frac{tv}{e} = \frac{t}{\tau}$$

$$Z = \frac{z}{e} \qquad \tau = \frac{e\epsilon}{u} \qquad \mathrm{Pe} = \frac{e^2}{D_L \tau} = \frac{ev}{D_L} \qquad \mathrm{St} = \frac{1-\epsilon}{\epsilon}\frac{\tau k_f}{d_e}$$

avec,

St le nombre de Stanton (-)

Les équations adimensionnelles du « modèle 2 » est défini par le système (4.40).

$$\begin{cases} -\dfrac{1}{\mathrm{Pe}}\dfrac{\partial^2 \dot{C}}{\partial Z^2} + \dfrac{\partial \dot{C}}{\partial Z} + \dfrac{\partial \dot{C}}{\partial \Theta} + 4\mathrm{St}\left(\dot{C} - \dot{C}^*\right) = 0 \\ \left(1 + \dfrac{d_e k_i \rho_s}{4\,k_f}\dfrac{q_m b_L}{\left(1 + b_L C_0 \dot{C}^*\right)^2}\right)\dfrac{\partial \dot{C}^*}{\partial \Theta} - \dfrac{\partial \dot{C}}{\partial \Theta} - k_i \tau\left(\dot{C} - \dot{C}^*\right) = 0 \end{cases} \tag{4.40}$$

Les conditions aux limites de ce système sont définies par les équations (4.41)–(4.48).

Initialement ($\Theta = 0$) :

$$\dot{C}_{(Z=0,\Theta=0)} = 1 \tag{4.41}$$

$$\dot{C}_{(Z\neq0,\Theta=0)} = 0 \tag{4.42}$$

$$\dot{C}^*_{(Z=0,\Theta=0)} = 0 \tag{4.43}$$

$$\dot{C}^*_{(Z\neq0,\Theta=0)} = 0 \tag{4.44}$$

À l'entré du filtre ($Z = 0$) :

$$\dot{C}_{(Z=0,\Theta)} = 1 \tag{4.45}$$

$$\left.\frac{\partial \dot{C}^*}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0 \tag{4.46}$$

À la sortie du filtre ($Z = 1$) :

$$\left.\frac{\partial \dot{C}}{\partial Z}\right|_{Z=1} = 0 \tag{4.47}$$

$$\left.\frac{\partial \dot{C}^*}{\partial Z}\right|_{Z=1} = 0 \tag{4.48}$$

4.2.2.2 Résolution du système d'équations pour les modèles 1 et 2

La méthode numérique consiste à résoudre un système d'équations algébrico-différentielles sur le domaine défini dont des conditions aux limites définissent les contours. La résolution comporte trois étapes :

- approximation des inconnues par des fonctions simples ;
- discrétisation par substitution de ces approximations dans les équations ;
- solution pour les équations algébriques obtenues.

Il existe différentes méthodes numériques pour résoudre un tel système d'équations, telles que les *différences finies*, les *éléments finis*, les *volumes finis*, les *méthodes spectrales*, *etc*. La méthode employée avec les deux modèles est la même et repose sur les *différences finies*, les inconnues du système sont exprimées par la moyenne d'un échantillon de points à chaque nœud du maillage. Les développements en série de Taylor est utilisé pour générer une approximation d'une dérivée en fonction d'un échantillon de points, résultant en une équation algébrique en chaque nœud du maillage.

La programmation de cette méthode de résolution est effectuée dans le langage `FORTRAN90` avec le module `D03PPF` adapté à un système d'équations différentielles partielles paraboliques linéaires ou non linéaires, unidimensionnelles dans l'espace, avec un système de maillage auto-adaptatif. La discrétisation spatiale est effectuée par différences finies, alors que la méthode des lignes est utilisée pour ramener les équations différentielles à un système d'équations différentielles ordinaires.

Influence de la densité du maillage

Une étude paramétrique préliminaire sur la densité du maillage spatiale est présentée sur la figure 4.43. Il apparaît nécessaire de définir un minimum de 100 nœuds pour diminuer le biais du maillage

sur la solution obtenue.[3]

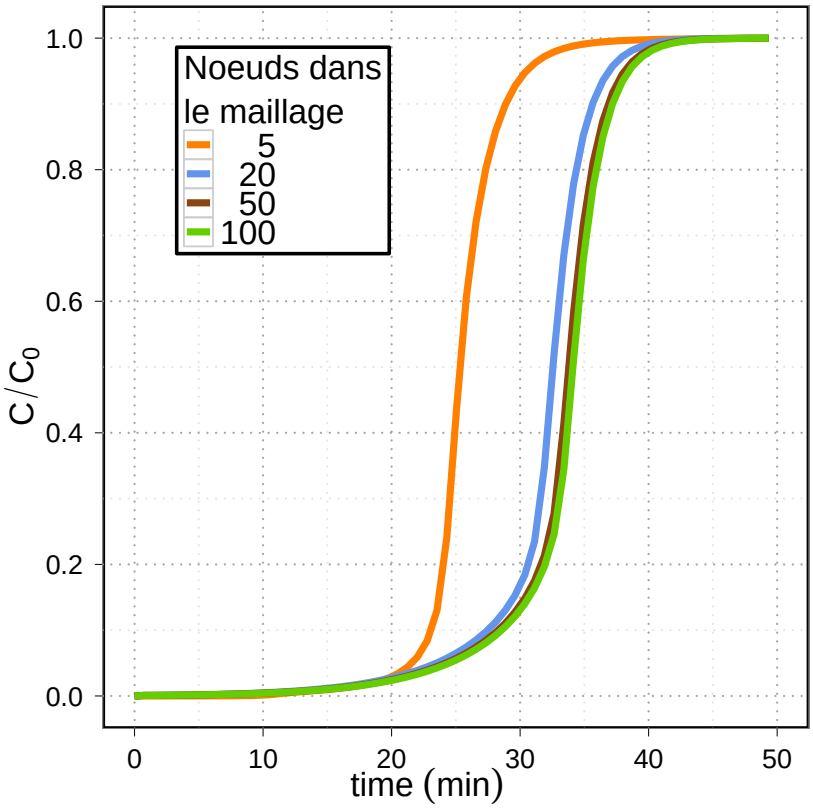


FIGURE 4.43 – Étude paramétrique sur le découpage spatial du maillage dans la méthode numérique.

PARAMÈTRES NÉCESSAIRES À LA RÉSOLUTION DES MODÈLES 1 ET 2.

Différents paramètres listés dans le tableau 4.18 sont utilisés dans les systèmes d'équations (4.22) et (4.40) définissant le « modèle 1 » et le « modèle 2 », respectivement.

Paramètres	Symboles	Unités	Valeurs
paramètre du modèle de Langmuir	q_m	(mol.kg^{-1})	dépend du COV
paramètre du modèle de Langmuir	b_L	(m^3.mol^{-1})	dépend du COV
concentration en entrée du filtre	C_0	(mol.m^{-3})	dépend du COV
d_e du filtre cinq couches en `THC515`	d_e	$\times 10^{-4}$ (m)	2,72
d_e du filtre quatre couches en `FM30K`	d_e	$\times 10^{-4}$ (m)	1,71
vitesse superficielle	u	(m.s^{-1})	0,0278
			0,0833
			0,1389
masse d'adsorbant	m	$\times 10^{-3}$ (kg)	≈ 1
masse volumique du solide `THC515`	ρ_s	(kg.m^{-3})	338
degré de vide du filtre cinq couches en `THC515`	ϵ	(-)	0,293
masse volumique du solide `FM30K`	ρ_s	(kg.m^{-3})	455
degré de vide du filtre quatre couches en `FM30K`	ϵ	(-)	0,341
coefficient de dispersion	D_L	(m^2.s^{-1})	paramètre ajustable
coefficient de transfert de masse	k_g ou k_i, k_f	(s^{-1}) ou (s^{-1}) (m.s^{-1})	paramètre ajustable

TABLE 4.18 – Résumé des paramètres fournis aux systèmes de résolution pour le « modèle 1 ».

[3]Les paramètres utilisés dans cette analyse sont de l'ordre de grandeur de ceux utilisés pour les simulations d'adsorption en dynamique des COV.

Le « modèle 1 » comprend 2 paramètres ajustables, D_L et k_g, tandis que le « modèle 2 » considère trois paramètres ajustables, D_L, k_f et k_i. L'ajustement de ces paramètres est réalisé par confrontation de la solution retournée aux valeurs expérimentales de la courbe de percée correspondante. Trois fonctions d'erreur définies par les relations (4.49)–(4.51) évaluent l'écart entre la solution rendue par la simulation et les valeurs expérimentales : RSS-1D, la somme des carrés des résidus par rapport à la variable indépendante y, RSS-2D, la somme des carrés des résidus de les variables dépendante x et indépendante y et r^2, le coefficient de détermination entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales. L'allure de l'évolution de ces fonctions d'erreurs au cours d'un ajustement est présentée sur la figure 4.44.

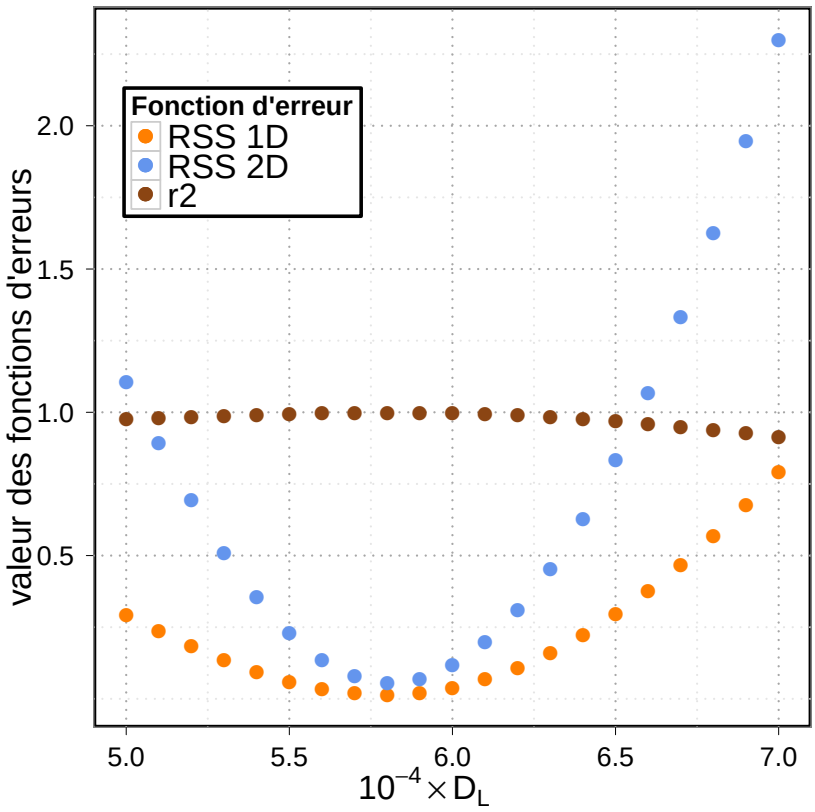


FIGURE 4.44 – Évolution des fonctions d'erreur au cours de l'ajustement d'un des paramètres des modèles, le coefficient de disperstion D_L.

$$\text{RSS-1D} = \sum_{i=1}^{n} \left(\dot{C}_i - \hat{\dot{C}}_i\right)^2 \tag{4.49}$$

$$\text{RSS-2D} = \sum_{i=1}^{n} \left(\dot{C}_i - \hat{\dot{C}}_i\right)^2 \left(\Theta_i - \hat{\Theta}_i\right)^2 \tag{4.50}$$

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(\hat{\dot{C}}_i - \bar{\dot{C}}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n} \left(\hat{\dot{C}}_i - \bar{\dot{C}}\right)^2 + \sum_{i=1}^{n} \left(\dot{C}_i - \hat{\dot{C}}_i\right)^2} \tag{4.51}$$

Les valeurs des paramètres sont ajustées par digression itérative de façon séquencée, à la décimale près. L'itération d'ajustement sur chaque paramètre est poursuivie tant que la décimale de la valeur

ajustée diffère de celle à l'itération précédente. L'algorigramme sur la figure 4.45 illustre la procédure d'ajustement des paramètres dans le cas du « modèle 1 ». Pour le « modèle 2 », l'ajustement est similaire, il convient d'ajouter une ligne pour le troisième paramètre dans l'algorigramme de la figure 4.45.

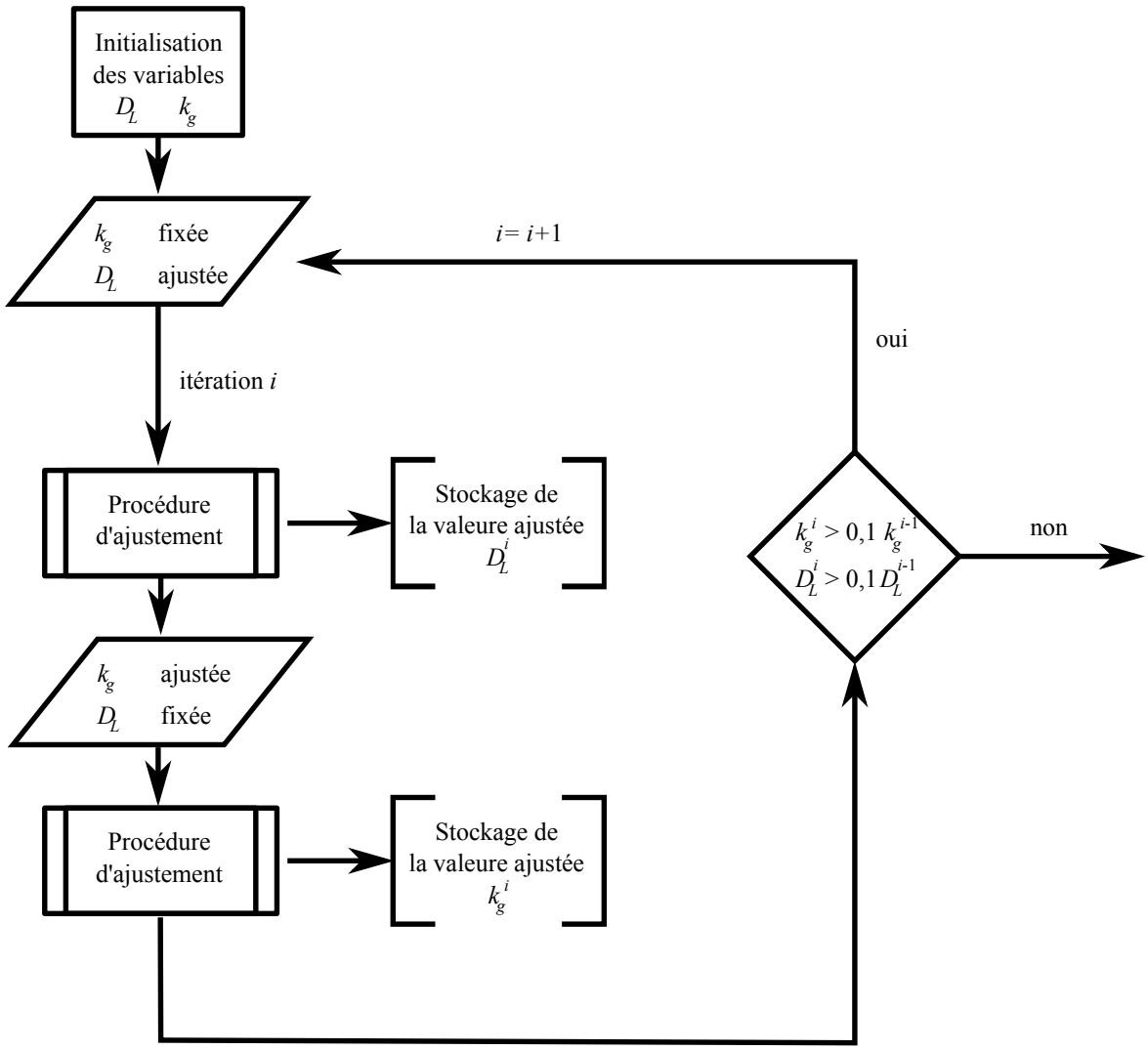


FIGURE 4.45 – Algorigramme de la procédure d'ajustement des paramètres pour les simulations numériques d'adsorption en dynamique pour « le modèle 1 ».

Préalablement à leur ajustement, les valeurs initiales des paramètres relatifs aux transferts de masse sont évaluées à partir de diverses relations empiriques ou semi-empiriques. Cette approche présente deux intérêts, d'une part elle renseigne sur les ordres de grandeur des coefficients, offrant un point de départ nécessaire à leurs estimations par simulation numérique, d'autre part, elles peuvent être comparées et discutées aux valeurs ajustées déterminées par simulation numérique.

L'évaluation de ces différents coefficients nécessite l'utilisation de nombres adimensionnels de Reynolds, Schimdt et Sherwood (Ruthven, 1984; Perry and Green, 2008). Les relations utilisées pour l'estimation de ces nombres adimensionnels sont rappelées.

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho v d_e}{\mu} = \frac{\rho u d_e}{\epsilon \mu} \qquad \mathrm{Sc} = \frac{\mu \rho}{D_m} \qquad \mathrm{Sh} = \frac{k_f d_e}{D_m}$$

Le terme de résistance au transfert de masse externe k_f est estimé par la relation (4.52) à partir des relations (4.53)–(4.55) du nombre de Sherwood valables dans les conditions expérimentales, définie pour des nombres de Reynolds compris dans l'intervalle 3–10^4 (Wakao et al., 1979; Perry and Green, 2008). À noter que pour les trois vitesses superficielles opératoires u : 100, 300 et 500 m.h^{-1}, les valeurs du nombre de Reynolds sont comprises entre 2 000 et 10 000. Afin de pouvoir estimer k_f il est nécessaire de déterminer le terme de diffusion moléculaire D_m, utilisé dans la relation du nombre de Sherwood.

$$k_f = \mathrm{Sh}\frac{D_m}{d_e} \tag{4.52}$$

pour

$$\mathrm{Sh} = \frac{0{,}357}{\epsilon}\mathrm{Re}^{0{,}64}\mathrm{Sc}^{0{,}33} \tag{4.53}$$

$$= \left(1{,}15\ \frac{0{,}5}{\epsilon}\mathrm{Re}^{0{,}64}\mathrm{Sc}^{0{,}33}\right) \tag{4.54}$$

$$= \left(2 + 1{,}1\ \mathrm{Re}^{0{,}6}\mathrm{Sc}^{0{,}33}\right) \tag{4.55}$$

avec,

D_m	le coefficient de diffusion moléculaire (m^2.s^{-1})
d_e	le diamètre équivalent de « particules » (m)

Le terme de dispersion axiale D_L est évalué sous l'hypothèse d'une dispersion *uniforme* et *orientée* selon le sens d'écoulement du fluide. La relation (4.56) permet à partir des nombres adimensionnels déjà mentionnés d'approcher sa valeur.

$$D_L = \gamma_1 D_m + \gamma_2 D_m \frac{\mathrm{ReSc}}{\epsilon} \tag{4.56}$$

avec,

D_L	le coefficient de diffusion axiale (m^2.s^{-1})
γ_1	le coefficient relatif à la diffusion moléculaire (-)
γ_2	le coefficient relatif aux phénomènes de brassage (-)

Le terme γ_1 conditionne la valeur du terme γ_2 selon les relations (4.57) et (4.58) (Ruthven, 1984).

$$\gamma_1 = 0{,}45 + 0{,}55\ \epsilon \tag{4.57}$$

$$\gamma_2 = \begin{cases} \dfrac{1}{2}\left(1 + \dfrac{13\ \gamma_1\epsilon}{\mathrm{ReSc}}\right) & \text{si } \gamma_1 \approx 0{,}73, \\ 0{,}75\ \epsilon + \dfrac{\pi^2\epsilon\,(1-\epsilon)}{6}\ln(\mathrm{ReSc}) & \text{si } \gamma_1 \approx 1. \end{cases} \tag{4.58}$$

La valeur de γ_1 déterminée avec les filtres de textile de carbone activé est inférieure à la valeur 0,73. Cependant, la première relation définissant γ_2 est retenue par défaut, afin d'évaluer le coefficient de dispersion axiale.

Les estimations des coefficients de diffusion des COV sont calculées à partir des relations établies pour les mélanges binaires (Perry and Green, 2008). En effet, la diffusion des COV se déroule dans une matrice spécifique, soit celle relative au biogaz avec un mélange CH_4–CO_2, soit celle relative au gaz naturel équivalente au CH_4 pur.

Deux interactions sont envisageables pour l'évaluation du coefficient de diffusion moléculaire dans le cas d'un mélange binaire à basses pressions partielles, selon si les composés sont considérés *apolaires* ou *polaires*. Dans cette étude, les deux matrices considérées « biogaz » ou « gaz de ville » sont apolaires, mais les COV présentent tous une polarité non nulle, *cf.* tableau 2.3. Dès lors, les différentes relations sont utilisées et comparées afin d'approcher la valeur du terme de diffusion moléculaire.

Dans le cas où les composés sont considérés *apolaires*, la relation (4.59) de Chapman-Enskog, la relation (4.60) proposée par Wilke ou la relation (4.61) de Fuller-Schettler-Giddings permettent d'appréhender la valeur du coefficient de diffusion moléculaire (Wilke and Lee, 1955; Fuller et al., 1966; Suzuki, 1990; Yang, 2003; Perry and Green, 2008).

$$D_{COV-mat} = \frac{1{,}858.10^{-3}\, T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_{W_{mat}}} + \frac{1}{M_{W_{COV}}}}}{P\Omega_D \sigma^2_{COV-mat}} \tag{4.59}$$

$$D_{COV-mat} = \frac{\left(2{,}17.10^{-3} - 0{,}5.10^{-3} \sqrt{\frac{1}{M_{W_{mat}}} + \frac{1}{M_{W_{COV}}}}\right) T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_{W_{mat}}} + \frac{1}{M_{W_{COV}}}}}{P\Omega_D \sigma^2_{COV-mat}} \tag{4.60}$$

$$D_{COV-mat} = \frac{0{,}001\, T^{1{,}75} \sqrt{\frac{1}{M_{W_{mat}}} + \frac{1}{M_{W_{COV}}}}}{P\left(\sqrt[3]{\sum \mathcal{V}_{mat}} + \sqrt[3]{\sum \mathcal{V}_{COV}}\right)^2} \tag{4.61}$$

avec,

$D_{COV-mat}$	le coefficient de diffusion moléculaire du COV dans sa matrice ($m^2.s^{-1}$)
P	la pression (atm)
T	la température (K)
M_{W_i}	la masse molaire de i ($g.mol^{-1}$)
Ω_D	l'intégrale de la diffusion par collision (-)
$\sigma_{COV-mat}$	la distance caractéristique du mélange binaire $\times 10^{-10}$ (m)
$\mathcal{V}_i$	le volume atomique de diffusion $\times 10^{-6}$ ($m^3.mol^{-1}$)

Deux équations empiriques (4.62) et (4.63) sont disponibles afin d'évaluer l'intégrale de la diffusion par collision Ω_D.

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} \frac{C}{\exp(DT^*)} \frac{E}{\exp(FT^*)} \frac{G}{\exp(HT^*)} \tag{4.62}$$

$$\Omega_D = \left(44{,}54\, T^{*-4{,}909} + 1{,}911\, T^{*-1{,}575}\right)^{0{,}10} \tag{4.63}$$

avec,

$$T^* = \frac{\varsigma T}{\vartheta_{COV-mat}} \tag{4.64}$$

$$\vartheta_{COV-mat} = \sqrt{\vartheta_{mat}\vartheta_{COV}} \tag{4.65}$$

$$\sigma_{COV-mat} = \frac{\sigma_{mat} + \sigma_{COV}}{2} \tag{4.66}$$

$$\tag{4.67}$$

avec,

$(A, \ldots, H)$	les coefficients empiriques de la relation de Chapman-Enskog (-)
T^*	la grandeur énergétique de collision (-)
ς	la constante de Stefan-Boltzmann (W.m^{-2}T^{-4})
ϑ_i	l'énergie caractéristique de Lennard-Jones (-)

Les relations (4.68)–(4.72) permettent d'approcher la valeur de T^* à partir des caractéristiques physico-chimiques des molécules tels que la température critique T_c, la température de fusion T_m, la température d'ébullition T_b ou le facteur acentrique ω_f. L'approche pour T^* conditionne la relation utilisée pour les valeurs de σ_i nécessaires au calcul de $\sigma_{COV-mat}$.

$$\frac{\vartheta_i}{\varsigma} = 0{,}75 T_c \qquad \sigma_i = 2{,}44\, \frac{T_c}{P_c} \tag{4.68}$$

$$= 65{,}3\, T_c z_c^{3,6} \qquad = 1{,}866\, \frac{\sqrt[3]{V_c}}{z_c^{1,2}} \tag{4.69}$$

$$= 1{,}15\, T_b \qquad = 1{,}18\, \sqrt[3]{V_b} \tag{4.70}$$

$$= 1{,}92\, T_f \qquad = 1{,}222\, \sqrt[3]{V_f} \tag{4.71}$$

$$= \left(0{,}7915 + 0{,}1693\, \omega_f\right) T_c \qquad = \left(2{,}3551 - 0{,}087\, \omega_f\right) \sqrt[3]{\frac{T_c}{P_c}} \tag{4.72}$$

avec,

T_b	la température d'ébullition (K)
V_b	le volume molaire au point d'ébullition $\times 10^{-6}$ (m^3.mol^{-1})
T_f	la température de fusion (K)
V_f	le volume molaire au point de fusion $\times 10^{-6}$ (m^3.mol^{-1})
T_c	la température critique (K)
P_c	la pression critique (atm)
z_c	le facteur de compressibilité critique (-)
ω_f	le facteur acentrique (-)

Si les composés du mélange binaire sont considérés *polaires*, les termes utilisés dans la relation de Chapman-Enskog sont modifiés par l'introduction d'un terme relatif à l'interaction polaire entre les molécules, le potentiel de Stockmayer $\delta_{COV-mat}$ (Brokaw, 1969; Perry and Green, 2008). Les relations (4.73)–(4.77) résument les modifications apportées au modèle de Chapman-Enskog dans le cas des composés polaires.

$$\Omega'_D = \Omega_D + 0{,}19\,\frac{\delta^2_{COV-mat}}{T^*} \tag{4.73}$$

$$\frac{\vartheta_i}{\varsigma} = 1{,}18\,\left(1 + 1{,}3\,\delta_i^2\right)T_b \tag{4.74}$$

$$\sigma_i = \sqrt[3]{1{,}585\,\frac{V_b}{1 + 1{,}3\,\delta_i^2}} \tag{4.75}$$

$$\delta_{COV-mat} = \sqrt{\delta_{mat}\delta_{COV}} \tag{4.76}$$

pour,

$$\delta_i = 1{,}94.10^3\,\frac{\mu^2}{V_b T_b} \tag{4.77}$$

avec,

δ_i le potentiel de Stockmayer (-)

Les caractéristiques physico-chimiques des différents composés sont tirées de la littérature ou évaluées à l'aide du logiciel `ProSim` (Lide, 2004). Les valeurs pour la matrice « biogaz » composée de CH_4 et de CO_2 dans un ratio volumique de 55:45 sont listés dans le tableau 4.20, celles des COV sont présentés dans le tableau 4.21.

À partir de ces caractéristiques, pour chaque COV et à chaque vitesse superficielle étudiée 31 relations permettent d'approcher la valeur du coefficient de diffusion moléculaire. Les résultats dans les conditions expérimentales appliquées pour l'adsorption *d'isopropanol* à une vitesse superficielle de 100 m.h^{-1} sont présentées dans le tableau 4.19.

Relation empirique		D_m $\times 10^{-6}$ (m.s^{-2})	D_L $\times 10^{-5}$ (m.s^{-2})	k_f 1 (m.s^{-1})	k_f 2 (m.s^{-1})	k_f 3 (m.s^{-1})
Chapman-Enskog						
point critique T_c	Ω_1	6,99	3,13	0,52	0,31	0,40
	Ω_2	7,12	3,12	0,52	0,31	0,40
point critique V_c	Ω_1	7,18	3,11	0,53	0,31	0,40
	Ω_2	7,28	3,10	0,53	0,32	0,41
ébullition	Ω_1	6,45	3,18	0,49	0,29	0,37
	Ω_2	6,57	3,17	0,50	0,30	0,38
liquéfaction	Ω_1	6,80	3,15	0,51	0,30	0,39
	Ω_2	6,92	3,14	0,51	0,31	0,39
facteur acentrique	Ω_1	7,27	3,10	0,53	0,32	0,41
	Ω_2	7,41	3,09	0,54	0,32	0,41
Wilke-Lee						
point critique T_c	Ω_1	7,73	3,07	0,55	0,33	0,42
	Ω_2	7,89	3,06	0,56	0,33	0,43
point critique V_c	Ω_1	7,95	3,05	0,56	0,34	0,43
	Ω_2	8,06	3,04	0,57	0,34	0,44
ébullition	Ω_1	7,13	3,12	0,52	0,31	0,40
	Ω_2	7,27	3,10	0,53	0,32	0,41
liquéfaction	Ω_1	7,52	3,08	0,54	0,32	0,42
	Ω_2	7,66	3,07	0,55	0,33	0,42
facteur acentrique	Ω_1	8,05	3,04	0,57	0,34	0,44
	Ω_2	8,20	3,03	0,58	0,34	0,44
Fuller-Schettler-Giddings		9,41	2,96	0,63	0,38	0,49
Chapman-Enskog modifié						
point critique T_c	Ω_1	6,20	3,20	0,48	0,29	0,36
	Ω_2	6,32	3,19	0,48	0,29	0,37
point critique V_c	Ω_1	7,16	3,11	0,53	0,31	0,40
	Ω_2	7,26	3,11	0,53	0,32	0,41
ébullition	Ω_1	6,18	3,21	0,48	0,28	0,36
	Ω_2	6,30	3,19	0,48	0,29	0,37
liquéfaction	Ω_1	5,67	3,26	0,45	0,27	0,34
	Ω_2	5,77	3,25	0,46	0,27	0,34
facteur acentrique	Ω_1	5,83	3,24	0,46	0,27	0,35
	Ω_2	5,93	3,23	0,46	0,28	0,35
moyenne		7,08	3,13	0,52	0,31	0,40
écart-type		0,084	0,072	0,041	0,022	0,035

Table 4.19 – Résultats des différentes relations empiriques utilisées pour évaluer D_m, D_L et k_f dans le cas de l'adsorption *d'isopropanol* à une vitesse superficielle de 100 m.h^{-1}, à 20 °C et 1,013.10^5 Pa.

Paramètre			CO_2	CH_4	« biogaz »
masse molaire	M_W	(g.mol^{-1})	44,01	16,04	28,63
viscosité à 300 K	μ	$\times 10^{-5}$ (Pa.s)	1,77	1,12	1,42
volume atomique de diffusion	$\mathcal{V}$	$\times 10^{-12}$ (m^3.mol^{-1})	26,90	24,42	25,536
température critique	T_c	(K)	304,13	190,56	241,67
pression critique	P_c	$\times 10^6$ (Pa)	7,38	4,60	5,85
volume critique	V_c	$\times 10^{-5}$ (m^3.mol^{-1})	9,40	9,86	9,66
température d'ébullition	T_b	(K)	194,60	111,67	148,99
température fusion	T_f	(K)	216,59	90,68	147,34
volume molaire à T_b	V_b	$\times 10^{-5}$ (m^3.mol^{-1})	3,50	9,92	7,03
volume molaire à T_m	V_f	$\times 10^{-5}$ (m^3.mol^{-1})	3,73	3,55	3,63
facteur de compressibilité critique	z_c	(-)	0,2742	0,2862	0,2808
facteur acentrique	ω_f	(-)	0,22	0,01	0,11
moment dipolaire	μ_{di}	(D)	0	0	0

Table 4.20 – Caractéristiques physico-chimiques des composés de la matrice biogaz.

Paramètre			Toluene	Isopropanol	Dichlorométhane	Éthanethiol	Siloxane D4	THT
masse molaire	M_W	(g.mol^{-1})	92,14	60,10	84,93	62,13	296,62	88,17
volume atomique de diffusion	$\mathcal{V}$	$\times 10^{-12}$ (m^3.mol^{-1})	111,14	70,82	59,46	61,88	-	98,84
température critique	T_c	(K)	591,80	508,30	510,00	499,15	586,50	631,95
pression critique	P_c	$\times 10^6$ (Pa)	4,11	4,76	6,10	5,49	1,33	5,16
volume critique	V_c	$\times 10^{-5}$ (m^3.mol^{-1})	31,60	22,20	18,50	20,70	97,00	24,90
température d'ébullition	T_b	(K)	383,78	355,45	313,15	308,15	448,95	394,30
température fusion	T_f	(K)	178,20	185,25	175,95	125,27	290,65	176,95
volume molaire à T_b	V_b	$\times 10^{-5}$ (m^3.mol^{-1})	11,81	8,31	6,59	7,57	38,53	9,76
volume molaire à T_m	V_f	$\times 10^{-5}$ (m^3.mol^{-1})	9,54	6,84	5,56	6,16	31,00	8,06
facteur de compressibilité critique	z_c	(-)	0,26	0,25	0,27	0,27	0,26	0,24
facteur acentrique	ω_f	(-)	0,26	0,67	0,20	0,19	0,59	0,25
moment dipolaire	μ_{di}	(D)	0,38	1,58	1,60	1,58	0,66	1,90

Table 4.21 – Caractéristiques physico-chimiques des COV.

À la lecture du tableau 4.19, il convient de noter que les valeurs respectives prédites pour D_m et D_L par les différentes relations sont du même ordre de grandeur. L'écart-type entre les valeurs prédites pour D_L est inférieure à 10% de la valeur moyenne. Or, il est fait mention d'une incertitude d'environ 10% dans l'estimation des coefficients par ces différentes relations empiriques (Perry and Green, 2008). Par conséquent, quelle que soit la relation empirique employée, les estimations des D_L sont identiques, aux incertitudes près. En revanche, les valeurs de k_f sont plus disparates en fonction de la relation utilisée pour définir le nombre de Sherwood, l'écart-type entre les trois relations est d'environ 0,10 ; en première approximation on peut estimer à 20% la variation de la valeur estimée de k_f en fonction de la relation utilisée.

Les valeurs présentés dans le tableau 4.22 sont les moyennes des coefficients déterminés pour les six COV aux trois vitesses superficielles de travail, dans le cas des filtres constitués de cinq couches de THC515. Les écart-types sont également portés dans le tableau.

COV	D_L $\times 10^{-5}$ ($m^2.s^{-1}$)		k_f ($m.s^{-1}$)	
toluène				
u = 100 $m.h^{-1}$	3,25	± 0,071	0,46	± 0,035
u = 300 $m.h^{-1}$	11,61	± 0,147	0,92	± 0,070
u = 500 $m.h^{-1}$	20,30	± 0,171	1,27	± 0,097
isopropanol				
u = 100 $m.h^{-1}$	3,13	± 0,071	0,52	± 0,041
u = 300 $m.h^{-1}$	11,33	± 0,172	1,05	± 0,083
u = 500 $m.h^{-1}$	19,96	± 0,207	1,46	± 0,116
dichlorométhane				
u = 100 $m.h^{-1}$	3,10	± 0,070	0,54	± 0,042
u = 300 $m.h^{-1}$	11,27	± 0,176	1,08	± 0,086
u = 500 $m.h^{-1}$	19,89	± 0,213	1,50	± 0,119
éthanethiol				
u = 100 $m.h^{-1}$	3,09	± 0,072	0,55	± 0,044
u = 300 $m.h^{-1}$	11,23	± 0,184	1,10	± 0,091
u = 500 $m.h^{-1}$	19,84	± 0,225	1,53	± 0,126
siloxane D4				
u = 300 $m.h^{-1}$	12,26	± 0,099	0,61	± 0,048
u = 500 $m.h^{-1}$	21,03	± 0,107	0,85	± 0,067
THT				
u = 286 $m.h^{-1}$	4,46	± 0,091	0,85	± 0,062

Table 4.22 – Valeurs des coefficients D_L et k_f pour l'ensemble des COV et aux différentes vitesses superficielles expérimentales, à 20 °C et 1,013.10^5 Pa.

Analyse paramétrique

Afin d'appréhender l'influence des coefficients de dispersion et de transfert de masse, une analyse paramétrique est menée. Les figures 4.46–4.48 montrent l'évolution des courbes de percée en fonction des valeurs prises pour les coefficients de dispersion D_L, de transfert de masse externe k_f et de transfert de masse interne k_i.[4]

Le coefficient de dispersion D_L a une influence négligeable sur la forme de la courbe, mais en augmentant, il translate la courbe vers des temps de percée plus court. *A contrario*, les coefficients k_i et k_f ont une influence prépondérante sur la forme de la courbe de percée. Néanmoins, le changement d'un

[4]Les paramètres utilisés dans cette analyse sont de l'ordre de grandeur de ceux utilisés pour les simulations d'adsorption en dynamique des COV.

ordre de grandeur de la valeur d'un de ces paramètres influe sur le temps de percée, en particulier si celui-ci est pris à 10% de la concentration en entrée. Une variation d'un ordre de grandeur pour D_L ou k_i fait varier le temps de percée de 20% à 40%. Dans la gamme de sensibilité exploitée avec k_f, cette variation du temps de percée est moins conséquente pour un changements d'ordre de grandeur.

Le coefficient k_i influe sur la symétrie de la courbe dans sa globalité, en revanche le coefficient k_f influe sur l'allure de la courbe au point de percée.

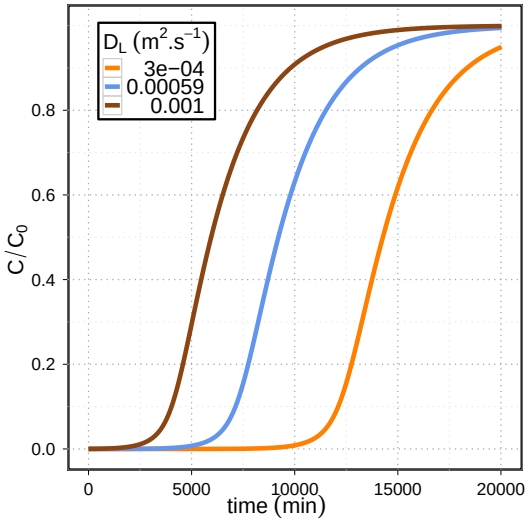


FIGURE 4.46 – Analyse paramétrique sur le terme D_L.

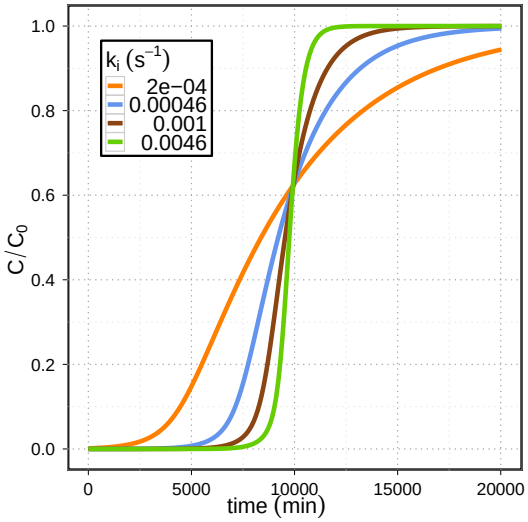


FIGURE 4.47 – Analyse paramétrique sur le terme k_i.

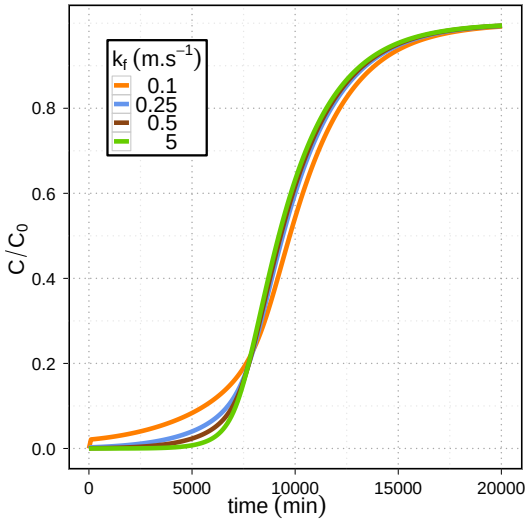


FIGURE 4.48 – Analyse paramétrique sur le terme k_f.

4.2.2.3 Discussion des résultats de modélisation numérique par les modèles 1 et 2

Simulation numérique par le « modèle 1 »

Les solutions de simulation optimisées par ajustement des paramètres pour le « modèle 1 » sont présentées sur les figures 4.49–4.54, pour l'ensemble des COV et à toutes les vitesses superficielles pour les filtres cinq couches de `THC515` ou quatre couches de `FM30K` dans le cas du THT.

A contrario des résultats expérimentaux, les confrontations des solutions données par les simulations numériques du « modèle 1 » aux valeurs expérimentales sont globalement décevantes. Les résultats d'ajustement des paramètres sont portés dans les tableaux 4.23 et 4.24.

Modèle			Vitesse ($m.h^{-1}$)		
			100	300	500
toluène					
modèle 1	D_L	($m^2.s^{-1}$)	$6{,}1.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-5}$	$1{,}0.10^{-6}$
	k_g	(s^{-1})	$1{,}5.10^{-4}$	$5{,}2.10^{-4}$	$5{,}6.10^{-4}$
	RSS	(-)	0,16	2,39	0,17
	r^2	(-)	0,9984	0,9989	0,9981
isopropanol					
modèle 1	D_L	($m^2.s^{-1}$)	$1{,}0.10^{-6}$	$1{,}0.10^{-6}$	$1{,}0.10^{-6}$
	k_g	(s^{-1})	$4{,}0.10^{-4}$	$1{,}7.10^{-3}$	$7{,}0.10^{-3}$
	RSS	(-)	3238,64	269,55	64,03
	r^2	(-)	0,8740	0,8798	0,8646
dichlorométhane					
modèle 1	D_L	($m^2.s^{-1}$)	$2{,}5.10^{-5}$	$3{,}4.10^{-5}$	$6{,}3.10^{-5}$
	k_g	(s^{-1})	$5{,}0.10^{-2}$	$5{,}0.10^{-2}$	$5{,}0.10^{-2}$
	RSS	(-)	3,94	0,49	1,60
	r^2	(-)	0,9949	0,9851	0,9622
éthanethiol					
modèle 1	D_L	($m^2.s^{-1}$)	$1{,}0.10^{-6}$	$1{,}0.10^{-6}$	$1{,}0.10^{-6}$
	k_g	(s^{-1})	$1{,}0.10^{-2}$	$2{,}4.10^{-2}$	$2{,}0.10^{-2}$
	RSS	(-)	321,54	27,15	6,52
	r^2	(-)	0,8216	0,9120	0,8896
siloxane D4					
modèle 1	D_L	($m^2.s^{-1}$)	-	$1{,}0.10^{-6}$	$1{,}0.10^{-6}$
	k_g	(s^{-1})	-	$5{,}0.10^{-5}$	$8{,}0.10^{-5}$
	RSS	(-)	-	2636,77	1154,39
	r^2	(-)	-	0,8395	0,9127

Table 4.23 – Résultats d'adsorption en dynamique des COV de la thématique « biogaz » sur un filtre cinq couches de `THC515`, avec le « modèle 1 ».

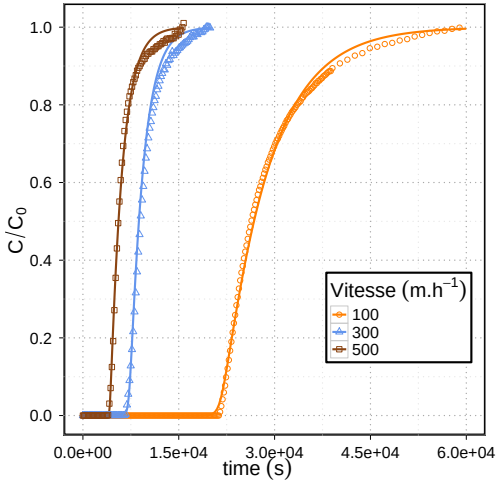


FIGURE 4.49 – Courbes de percée du *toluène* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 240$ mg.m^{-3} à T ≈ 20 °C

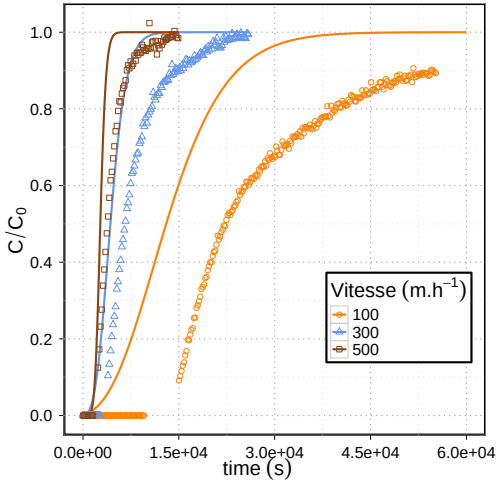


FIGURE 4.50 – Courbes de percée *d'isopropanol* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 75$ mg.m^{-3} à T ≈ 20 °C

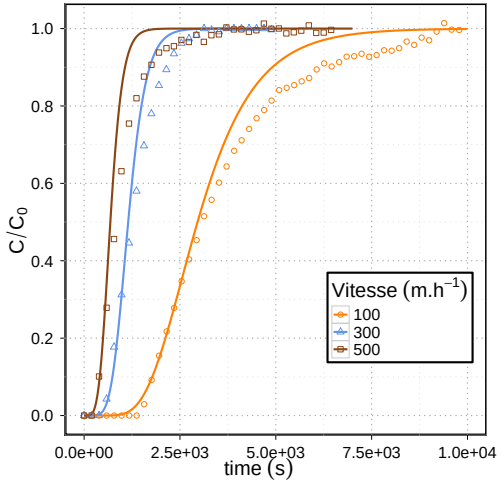


FIGURE 4.51 – Courbes de percée du *dichlorométhane* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 135$ mg.m^{-3} à T ≈ 20 °C

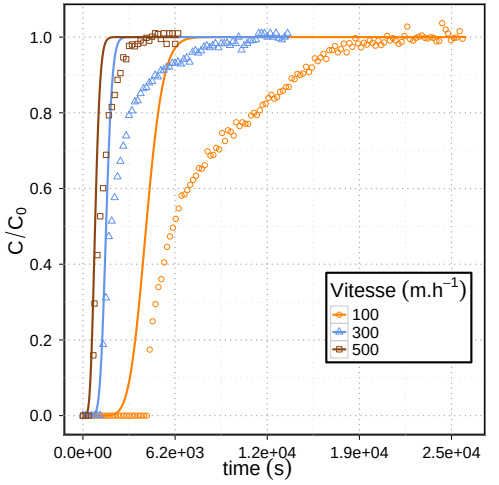


FIGURE 4.52 – Courbes de percée *d'éthanethiol* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 65$ mg.m^{-3} à T ≈ 20 °C

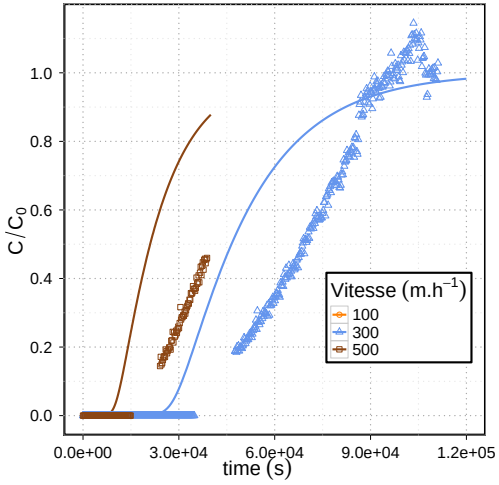


FIGURE 4.53 – Courbes de percée du *siloxane D4* avec un filtre cinq couches de THC515 aux trois vitesses superficielles. $C_0 \approx 60$ mg.m^{-3} à T ≈ 20 °C

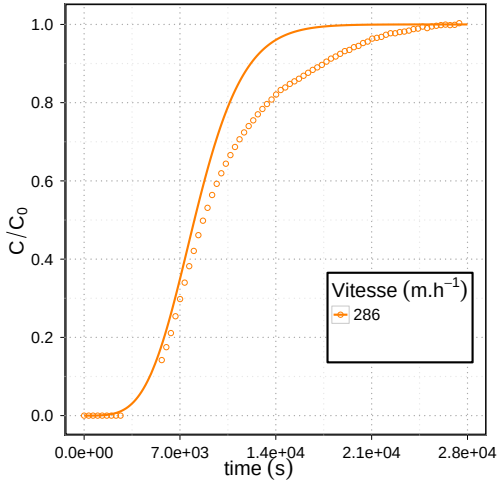


FIGURE 4.54 – Courbes de percée du *THT* avec un filtre quatre couches de FM30K à 286 m.h^{-1}. $C_0 \approx 50$ mg.m^{-3} à T ≈ 20 °C

Modèle			Vitesse ($m.h^{-1}$) 286
THT			
modèle 1	D_L	($m^2.s^{-1}$)	$1{,}0 \times 10^{-6}$
	k_g	(s^{-1})	$1{,}3.10^{-3}$
	RSS	(-)	22,57
	r^2	(-)	0,9789

Table 4.24 – Résultats d'adsorption en dynamique du THT de la thématique « gaz de ville » sur un filtre quatre couches de `FM30K`, avec le « modèle 1 ».

La comparaison des valeurs ajustées du terme de dispersion D_L aux valeurs tirées de la relation empirique (4.56) présentée précédemment, pour les différents COV est reportée sur la figure 4.55 . À l'exception du toluène et du dichlorométhane, aucune des valeurs ajustées de D_L n'est dans l'ordre de grandeur de sa valeur attendue empiriquement. L'épaisseur du filtre étant inférieure à 5 mm, des valeurs de D_L inférieures aux valeurs attendue à partir des relations empiriques sont justifiables. Cependant, la variabilité des valeurs de k_g et la mauvaise prédiction des courbes de percée suggèrent une série d'approximations dans l'approche faite pour la modélisation des courbes de percée.

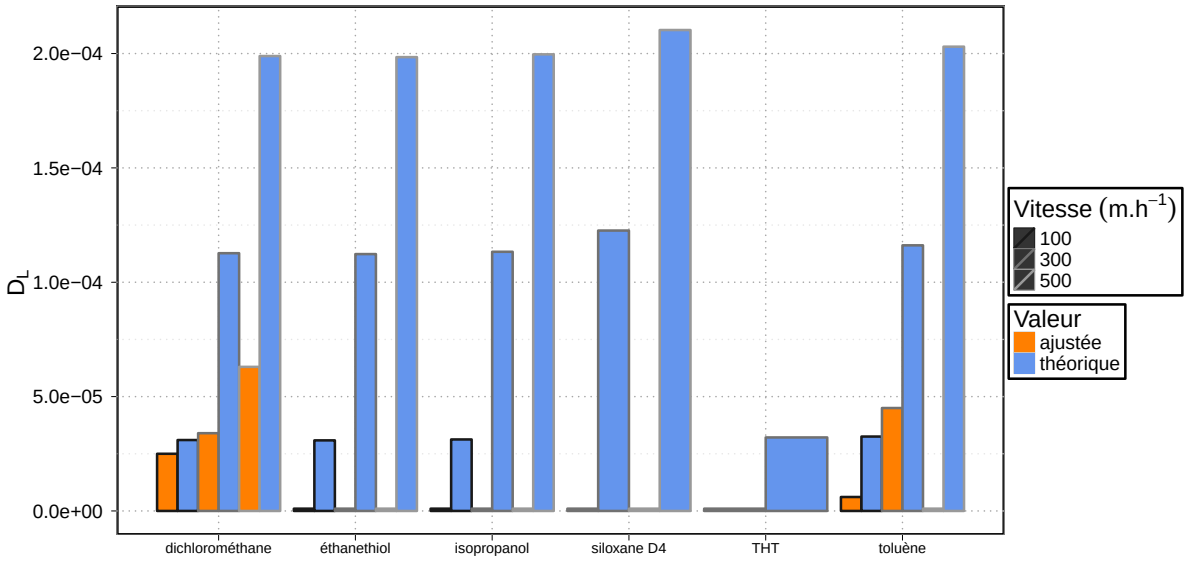


Figure 4.55 – Comparaison des valeurs ajustées de D_L par simulation aux valeurs calculées par la relation empirique (4.56).

Le premier défaut est lié à la description de l'équilibre d'adsorption. En raison de limites mathématiques des outils utilisés, la relation de Langmuir-Freundlich ne peut être employée[5] ; la relation de Langmuir est utilisée. Toutefois, les écarts de prédiction entre les deux modèles aux concentrations étudiées en dynamique sont conséquents pour certains COV, les valeurs sont reportées dans le tableau 4.25. Pour l'isopropanol, le dichlorométhane et l'éthanethiol, les écarts entre les modèles sont supérieurs à 5%. La quantité adsorbée prédite par le modèle de Langmuir est inférieure à celle prévue par le modèle de Langmuir-Freundlich. Si celle-ci est sous estimée, les simulations résultantes aboutissent à des temps de percée plus *faibles*, comme le montrent les figures 4.50–4.54.

[5]la résolution du système d'équations algébrico-différentielles tel qu'il est formulé implique le calcul de q en fonction de C, dont des valeurs négatives dues aux fortes oscillations par le terme $1/n$ de la relation de Langmuir-Freundlich implique la résolution de racine négative

COV	capacité prévue par le modèle de Langmuir-Freundlich (mol.kg^{-1})	capacité prévue par le modèle de Langmuir (mol.kg^{-1})	Écart-relatif (-)
toluène	4,10	4,10	< 10%
isopropanol	1,00	0,81	20%
dichlorométhane	0,37	0,33	11%
éthanethiol	0,58	0,24	52%
siloxane D4	1,46	1,45	< 10%
THT	0,93	0,84	< 10%

TABLE 4.25 – Écarts de prédiction entre les modèles de Langmuir et Langmuir-Freundlich aux concentrations de travail en dynamique.

Par conséquent, toute tentative de modélisation des courbes de percée pour l'éthanethiol, l'isopropanol et dans une certaine mesure le dichlorométhane, selon l'approche retenue est corrompue par la description de l'équilibre solide–gaz. En revanche, pour le toluène, le siloxane D4 et le THT l'équilibre est décrit de manière comparable par les deux modèles. Pour ces derniers composés, l'écart de prédiction par les simulations n'est pas due à la relation définissant l'équilibre solide–gaz.

À ce premier défaut s'ajoute la variance portée par la modèle d'isotherme d'adsorption, retranscrite dans les variances[6] de ces paramètres, en l'occurrence b_L et q_m. La figure 4.56 illustre la variance du modèle de Langmuir d'isotherme d'adsorption avec le THT sur le `FM30K`.

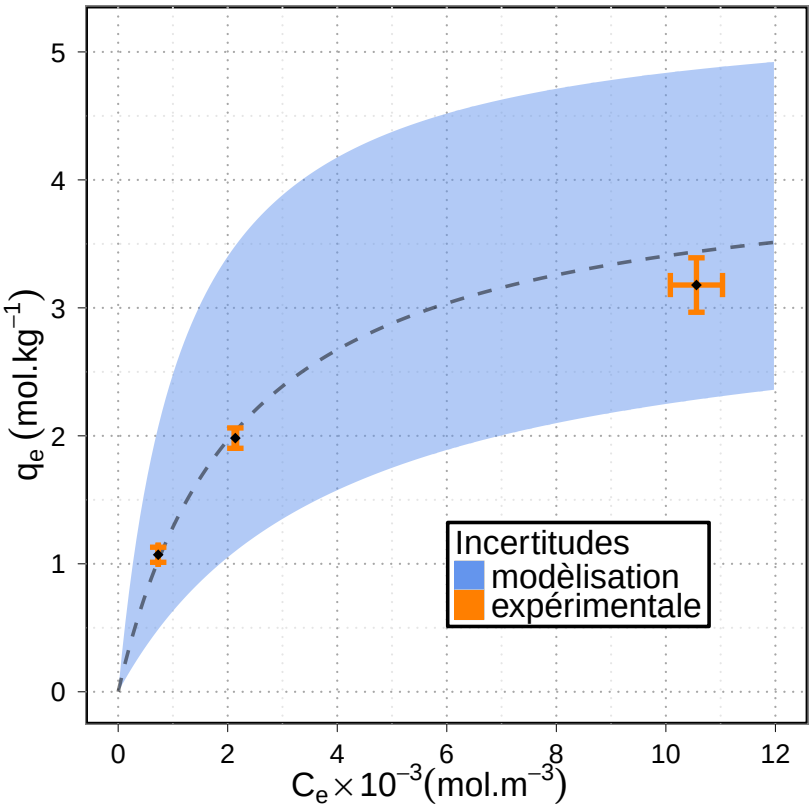


FIGURE 4.56 – Incertitudes relatives à la modélisation et aux valeurs expérimentales.

[6]Le modèle étant non linéaire, les variances des paramètres du modèle sont estimées à partir d'une fonction générique de vraisemblance maximum, explorant la surface des carrés des résidus en fixant tour à tour chaque paramètre du modèle (Venables, 2002). L'intervalle de confiance de chaque paramètre est ensuite estimé à partir de la distribution t_{n-p} avec n le nombre de points et p le nombre de paramètres du modèle.

Pour diminuer cette incertitude, il faudrait disposer d'un plus grand nombre de points à basses concentrations pour définir l'isotherme. Cependant, les valeurs expérimentales les plus basses utilisées dans les isothermes d'adsorption présentées dans la section 3.2 ont été obtenues aux limites de quantification des analyseurs — de l'ordre de la dizaine de milligramme par mètre cube — et le nombre d'expériences pour la réalisation d'un isotherme doit rester acceptable.

Dans les cas où la valeur prédite de capacité d'adsorption par le modèle de Langmuir est proche de celle issue du modèle de Langmuir-Freundlich, par exemple le THT, la variance du modèle reste donc une source non négligeable d'approximations, qui se répercutent directement dans les simulations d'adsorption en dynamique.

À partir des premières estimations des termes de transferts, reportées dans le tableau 4.23 et pour les COV[7] avec lesquels le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir fournit une valeur vraisemblable de capacité d'adsorption, les surfaces couvertes par les courbes de percée simulées numériquement, aux bornes des intervalles de confiance sont représentés sur les figures 4.57–4.59.

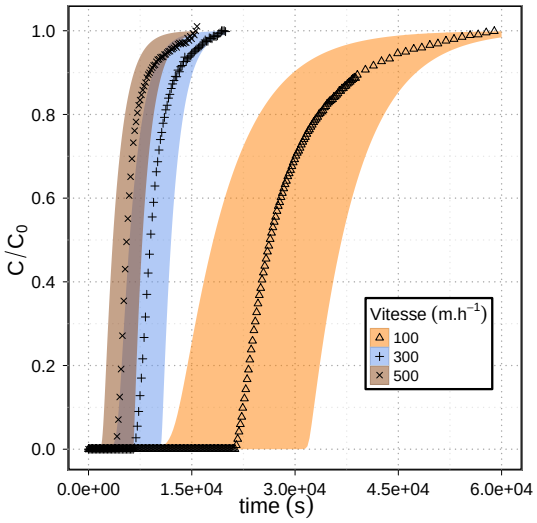


FIGURE 4.57 – Répercussions des incertitudes liées à l'isotherme d'adsorption sur les simulations numériques d'adsorption en dynamique pour le toluène.

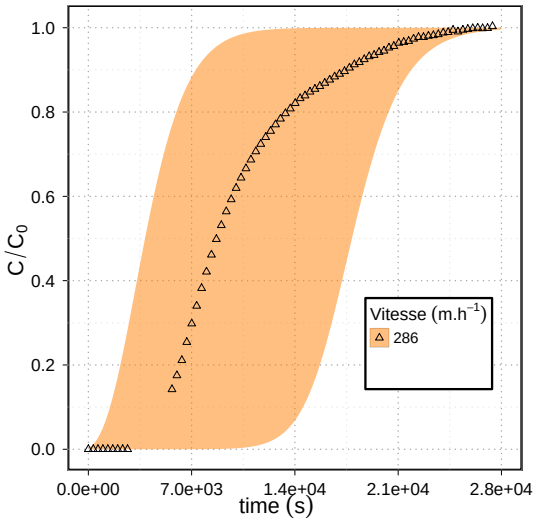


FIGURE 4.58 – Répercussions des incertitudes liées à l'isotherme d'adsorption sur les simulations numériques d'adsorption en dynamique pour le THT.

Les courbes de percée expérimentales du toluène et du THT sont situées à l'intérieure des zones représentatives de l'incertitude liée au modèle d'adsorption ; mettant en avant le rôle de ce dernier dans l'appréhension de l'adsorption en dynamique. Bien que ces résultats ne permettent pas en l'état de justifier de l'utilisation des simulations numériques afin de déterminer précisément des paramètres de transfert de masse, la forme et le positionnement de la courbe expérimentale indique que le phénomène de dispersion axiale est particulièrement faible dans les conditions opératoires, l'épaisseur du filtre justifiant à lui seul cette observation. Le terme de transfert de masse jouant majoritairement sur l'allure de la courbe, les ordres de grandeur obtenus semblent corrects pour le toluène et le THT.

Contrairement au THT et au toluène, les courbes de percée expérimentales obtenues avec le siloxane D4 ne se situent pas dans l'intervalle de confiance des simulations numériques, *cf.* figure 4.59. L'explication de cet écart pour le *siloxane D4* nécessite de prendre en considération le caractère spécifique de ce composé.

[7]toluène, THT et siloxane D4

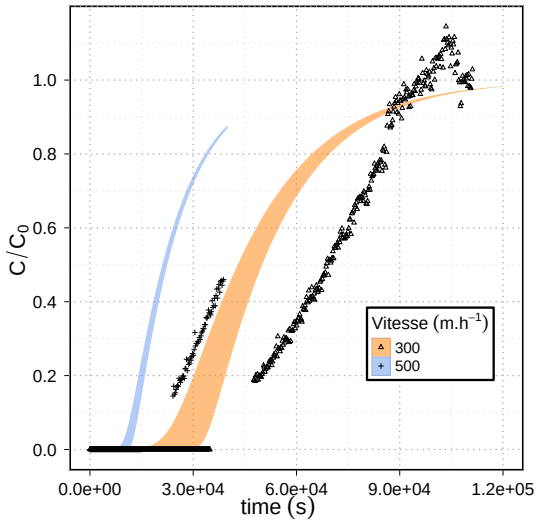


FIGURE 4.59 – Répercussions des incertitudes liées à l'isotherme d'adsorption sur les simulations numériques d'adsorption en dynamique pour le siloxane D4.

Les siloxanes possèdent la propriété de s'adsorber sur les parois en verre, plastique ou métal (Schweigkofler and Niessner, 1999; Accettola et al., 2008; Urban et al., 2009). Or, les courbes expérimentales percent environ deux fois plus tard que les valeurs prévues par simulation, celles-ci ne considérant pas de dispersion, les capacités d'adsorption résultantes des expériences en dynamique sont entre 2 et 3 fois supérieures à celles prévues par l'isotherme d'adsorption. Par conséquent, une partie de l'adsorption observée expérimentalement est due à de l'adsorption « parasite » sur les parois — tubes et parois du module d'adsorption — de l'appareillage expérimental, en dépit des précautions analytique employées. La synergie des difficultés analytiques à basses concentrations et des phénomènes d'adsorption du siloxane sur l'équipement autre que le filtre rendent les simulations approximatives dans ces conditions expérimentales.

SIMULATION NUMÉRIQUE PAR LE « MODÈLE 2 »

Les simulations numériques effectuée à l'aide du « modèle 2 » sont confrontées aux courbes expérimentales obtenues avec le toluène à 300 m.h^{-1} sur un filtre cinq couches de `THC515` et le THT à 286 m.h^{-1} sur un filtre quatre couches de `FM30K`. Seuls ces deux cas sont considérés, suite à la discussion de la validité des isothermes d'adsorption pour les différents COV.

L'approche discutée ici a été de retranscrire le plus fidèlement possible l'allure de la courbe expérimentale à la surface définie par l'incertitude de la prédiction des courbes de percée. L'étude de sensibilité aux paramètres du « modèle 2 » présentée précédemment indique l'effet relatif à chaque paramètre, D_L, k_i et k_f. L'ajustement de ces derniers a été effectué suivant le protocole énoncé dans la section 4.2.2.1 par comparaison aux valeurs expérimentales de la courbe de percée, la surface de prédiction étant extrapolée à partir des incertitudes des paramètres de l'isotherme d'adsorption. Les figures 4.60 et 4.61 présentent les résultats de ces simulations pour les deux cas étudiés.

L'allure des deux surfaces retranscrit correctement celle des courbes expérimentales respectives. Bien que cette approche ne permette pas de définir avec une grande précision les valeurs des coefficients de transfert de masse, l'ordre de grandeur de ceux-ci est néanmoins approché. Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau 4.26.

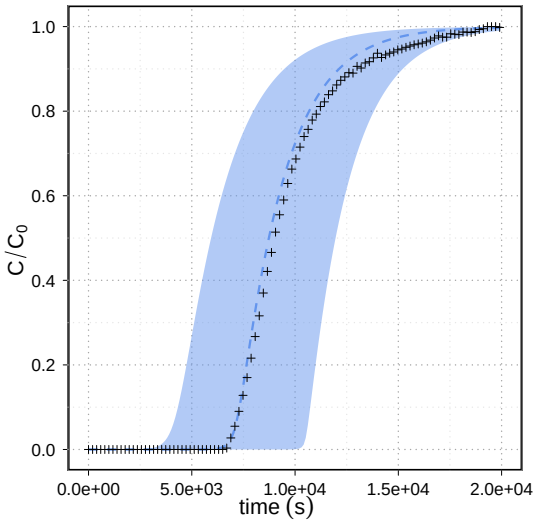


FIGURE 4.60 – Simulations numériques avec le « modèle 2 » d'adsorption en dynamique appliqué au toluène pour $u = 300$ m.h^{-1} sur un filtre cinq couches de `THC515`.

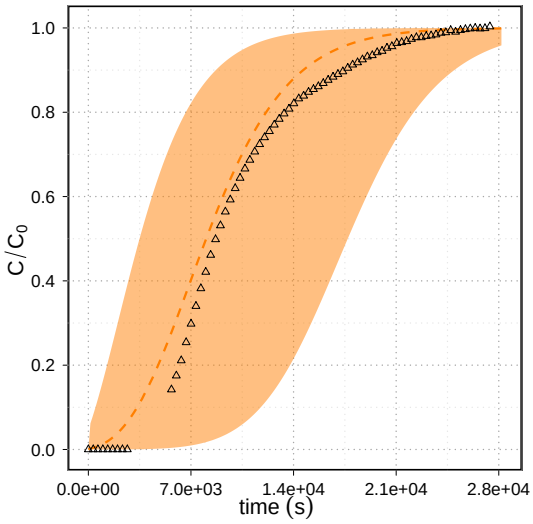


FIGURE 4.61 – Simulations numériques avec le « modèle 2 » d'adsorption en dynamique du THT pour $u = 286$ m.h^{-1} sur un filtre quatre couches de `FM30K`.

COV	Vitesse (m.s^{-1})	D_L (m^2.s^{-1})	k_i (s^{-1})	k_f (m.s^{-1})
toluène	300	4,5.10^{-5}	5,0.10^{-4}	5,0
THT	286	1,0.10^{-7}	6,9.10^{-4}	0,2

TABLE 4.26 – Valeurs des paramètres de transfert de masse utilisés dans le « modèle 2 ».

Dans le cas du toluène, l'isotherme de Langmuir prédisant une valeur correcte de la quantité adsorbée, la valeur du paramètre D_L n'est *a priori* pas biaisée par la sous-estimation de la capacité d'adsorption. Dès lors, l'ordre de grandeur de 10^{-5} indique une très faible dispersion axiale, inférieure aux estimations des relations empiriques, mais cependant justifiable par la très faible épaisseur du filtre.

Pour le THT, l'isotherme de Langmuir ne prédit pas une valeur correcte de la quantité adsorbée, par conséquent la valeur du paramètre D_L est biaisée et sous-estimée, afin de compenser l'erreur liée à l'isotherme d'adsorption. La valeur ne reflète pas l'ordre de grandeur réel du terme de dispersion dans cette expérience. Néanmoins, l'épaisseur du filtre étant voisine à celle du filtre utilisé pour l'adsorption du toluène, le terme de dispersion est probablement du même ordre de grandeur. La dispersion est donc un phénomène *minoritaire* dans les filtres multi-couches de textile de carbone activé, en raison de leur *épaisseur*.

Pour ces deux COV, les valeurs ajustées du terme relatif au transfert de masse interne sont du même ordre de grandeur de 10^{-4}, largement inférieures à celles relatives au terme de transfert de masse externe. Dans nos conditions opératoires et avec un filtre multi-couches fin, la résistance globale au transfert de masse se situe majoritairement dans la *phase solide*. La variation des conditions aérauliques n'aurait qu'un effet limité sur l'amélioration du transfert de masse globale. Si la résistance globale au transfert de masse veut être diminuée, les perspectives doivent être dirigées sur la *structure* du matériau, porosité et distribution de pores, en particulier, avant d'envisager une mise en œuvre différente du filtre.

4.2.2.4 Comparaison des simulations numériques entre les filtres trois et cinq couches

À titre de comparaison avec les résultats obtenus avec les filtres cinq couches, les modélisation des adsorptions du toluène en dynamique avec les filtres trois couches de `THC515` sont testés avec le « modèle 1 », afin de vérifier l'ordre de grandeur des paramètres ajustés. Les valeurs ajustées de ces paramètres sont portés dans le tableau 4.27

Paramètres			Vitesse ($m.h^{-1}$)		
			100	300	500
toluène					
modèle 1	D_L	($m^2.s^{-1}$)	$1{,}2.10^{-5}$	$3{,}3.10^{-5}$	$2{,}8.10^{-5}$
	k_g	(s^{-1})	$3{,}0.10^{-4}$	$7{,}7.10^{-4}$	$9{,}9.10^{-4}$
	RSS	(-)	2,68	0,08	0,12
	r^2	(-)	0,9998	0,9987	0,9967

Table 4.27 – Résumé des modèles de simulation d'adsorption utilisés.

Les ordres de grandeurs obtenus pour ces filtres sont voisins de ceux obtenus avec les filtres cinq couches, listés dans le tableau 4.23. Ces résultats tendent à valider les conclusions émises précédemment pour l'adsorption en dynamique du toluène. Le terme de dispersion est faible et le transfert de masse est de l'ordre de 10^{-4}. Toutefois, à défaut d'une relation d'isotherme plus précise, la modélisation et la comparaison des filtres trois et cinq couches n'est pas étendue aux autres composés.

4.2.2.5 Utilisation de `COMSOL Multiphysics`® pour la simulation numérique

La géométrie considérée pour les deux modèles précédents avait été ramenée à un simple cylindre, *cf.* figure 4.41. Or, l'étude des pertes de charge dans les filtres de textile de carbone activé a mis en avant les conséquences de la géométrie dans les modélisations. Par conséquent, sur les bases de la description mécanique du « modèle 1 » et en considérant la géométrie réelle du filtre cylindrique, le « modèle 3 » de simulation numérique d'adsorption en dynamique est réalisé à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®.

Contrairement aux modèles précédent, la géométrie utilisée dans le « modèle 3 » décrit le filtre réel. Sur la figure 4.34 est représentée la grille de maintien utilisée pour assurer la compacité du filtre. Cette grille créée une zone de discontinuité pour le flux d'entrée par rapport à la surface totale d'une couche de textile. Cette isolation du flux d'entrée caractérise la géométrie du « modèle 3 ». En raison de l'axe central de symétrie du filtre, la géométrie en trois dimensions des filtres cylindriques de textile de carbone activé est ramenée à une géométrie à deux dimensions, selon l'approche schématisée sur la figure 4.62. Une révolution autour de l'axe de symétrie permet de redéfinir la géométrie réelle du filtre en trois dimensions.

La résolution des équations définissant la mécanique d'adsorption est effectuée par la méthode des éléments finis aux noeuds du maillage appliqué à la géométrie. Le maillage est une étape clé dans la définition du modèle, qui doit tirer partie de la géométrie afin d'affiner la simulation, en fournissant un nombre de nœuds important aux interfaces critiques.

L'interface critique dans cette géométrie se situe à la frontière créée par l'isolation en entrée du flux, visible sur la figure 4.63. La densité du maillage est accrue à proximité de cette frontière par une distribution géométrique des nœuds du maillage selon l'axe r. La distribution du maillage sur l'épaisseur du filtre selon l'axe z est linéaire, constituée de cent couches. La vitesse d'écoulement étant supposée

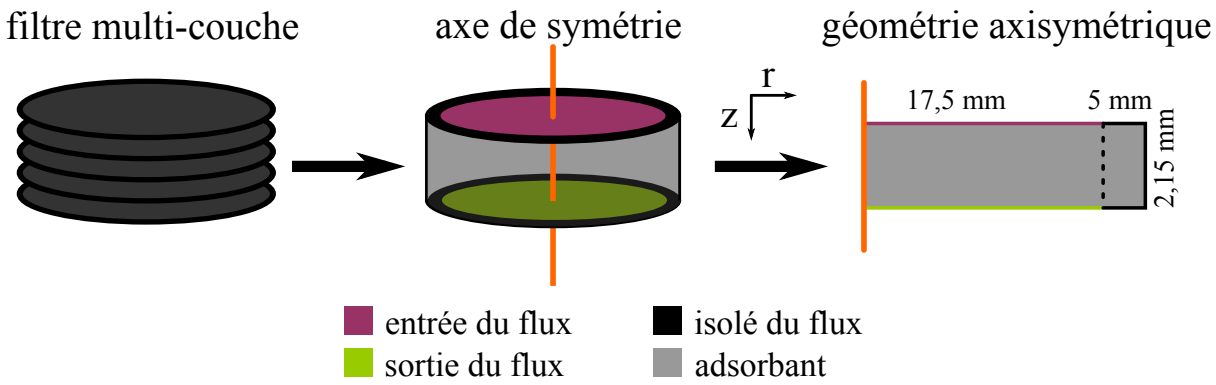


FIGURE 4.62 – Représentation schématique d'un filtre de textile multi-couches dans le module d'adsorption dynamique utilisé dans COMSOL.

uniforme et constante, il n'est pas nécessaire d'effectuer un maillage affiné selon cette dimension. La densité résultante du maillage en trois dimensions est présentée figure 4.63.

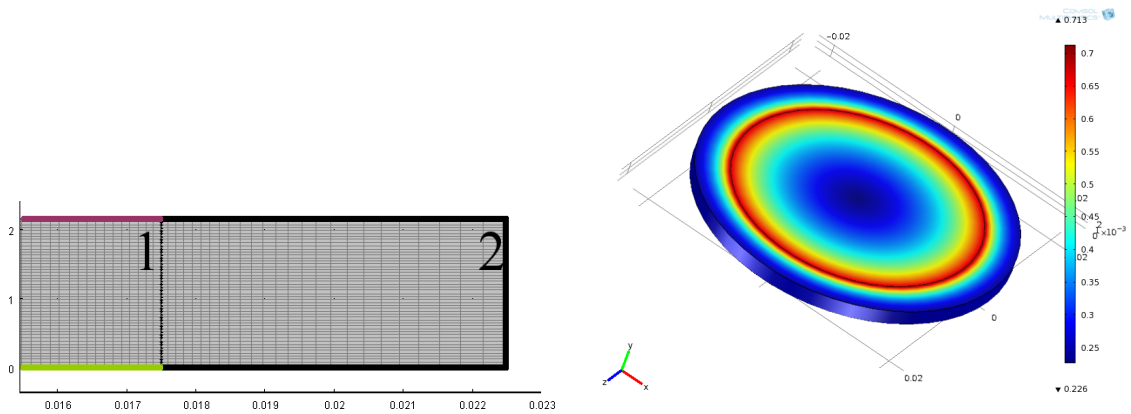


FIGURE 4.63 – Vues du maillage en deux dimensions et de la densité des nœuds en trois dimensions.

Les équations définissant la mécanique d'adsorption dans le « modèle 3 » reprennent les hypothèses du « modèle 1 » et sont adaptées à la géométrie bidimensionnelle. Le terme de convection est supporté par la vitesse interstitielle dans le domaine 1 et pris égal à 0 dans le domaine 2. Le terme de dispersion D_L est considéré isotropique dans les deux dimensions de l'espace. Le système d'équations est résumé par la relation (4.78)

$$\begin{cases} -D_L \nabla^2 C + \nabla \cdot \vec{v} + \dfrac{\partial C}{\partial t} + \dfrac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_t \dfrac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \\ \dfrac{\partial \bar{q}}{\partial t} - k_g \left(\bar{q}_e - \bar{q}\right) = 0 \\ \bar{q} - \dfrac{q_m b_L C}{1 + b_L C} = 0 \end{cases} \tag{4.78}$$

Les conditions aux limites sont les mêmes que celles définies pour le « modèle 1 » par les relations (4.23)–(4.28), à l'exception du flux en entrée. Les conditions de résolution sont résumées dans le tableau 4.28.

En raison des difficultés liées aux simulations d'adsorption en dynamique discutées précédemment, ce « modèle 3 » n'est confronté qu'à deux courbes de percée expérimentales, les adsorptions à 300 m.h^{-1}

Paramètre	Valeur
nombre de nœuds	6 000
tolérance relative de convergence sur le temps	10^{-6}
tolérance absolue de convergence sur les variables	10^{-7}
méthode utilisée pour le pas de temps	*backward differentiation formula*–BDF
degré d'interpolation maximum du polynôme utillisé par BDF	5
module de résolution directe sur les deux variaibles	`PARDISO`†
temps de calcul par simulation	$\approx 10^5$ s

Table 4.28 – Paramètres de résolution utilisés pour le « modèle 3 ».† Modèle de résolution matricielle pour approcher la solution tirant partie de la géométrie.

sur un filtre cinq couches de `THC515` pour le toluène et le dichlorométhane, afin d'évaluer l'effet de la géométrie réelle sur l'adsorption en dynamique.

Ces deux cas ont été choisis en raison du faible écart de prédiction des courbes expérimentales par les simulations numériques avec le « modèle 1 » et des valeurs suffisamment éloignées des termes de transfert et de dispersion. La comparaison des courbes de percée entre le « modèle 1 » et le « modèle 3 » est portée sur la figure 4.64.

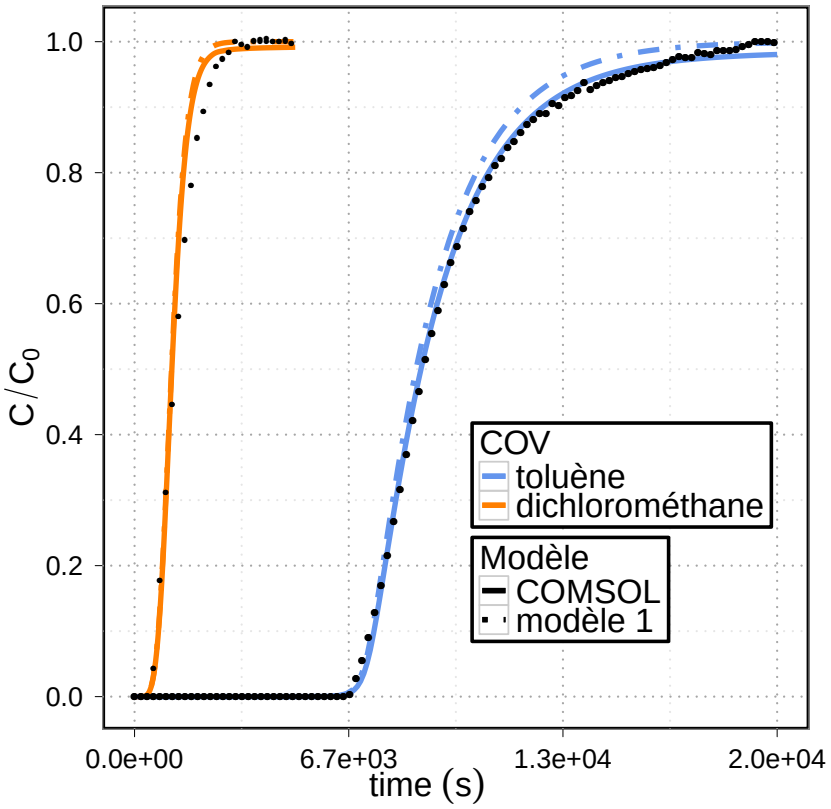


Figure 4.64 – Comparaisons des courbes de percée du « modèle 1 », du « modèle 3 » et des valeurs expérimentales.

Les courbes de percée obtenues avec le « modèle 3 » diffèrent peu des courbes initialement déterminées par le « modèle 1 ». La variation est majoritairement observable sur la fin de la courbe de percée,

en particulier avec l'adsorption de toluène. Ces courbes mettent en avant l'effet de dispersion radiale pour ces deux composés, illustrée sur les vues en coupe d'un filtre cinq couches de `THC515` aux temps correspondant à la fin de l'analyse expérimentale.

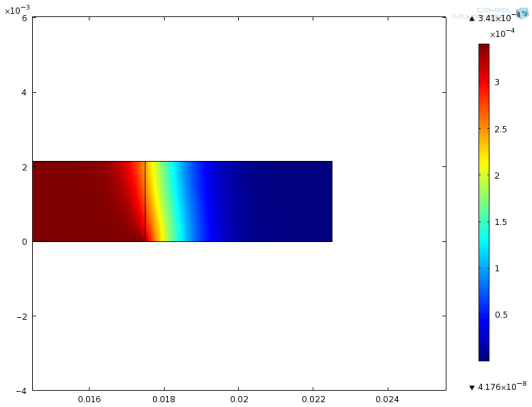


FIGURE 4.65 – Vue en coupe du filtre après un temps d'adsorption de 7.10^3 s, pour le dichlorométhane.

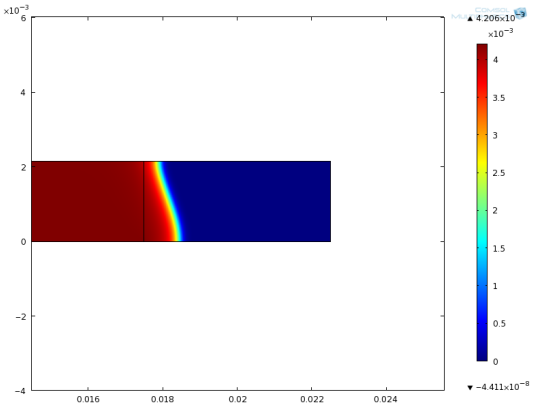


FIGURE 4.66 – Vue en coupe du filtre après un temps d'adsorption de 2.10^4 s, pour le toluène.

Pour les deux composés, les profils de dispersion radiale ne sont pas équivalents en raison de leur dépendance vis-à-vis des paramètres du modèle d'isotherme d'adsorption et de la valeur du coefficient de dispersion. Néanmoins, dans les deux cas, une partie non négligeable du domaine 2 est utilisée pour l'adsorption, infléchissant la fin de la courbe de percée. Sans considérer l'écoulement dans le domaine 2, la dispersion radiale suffit à élargir la zone d'adsorption du filtre, rajoutant la problématique de la géométrique à la complexité de la modélisation des courbes de percée.

Si la géométrie réelle du filtre n'est pas considérée dans l'approche de simulation numérique d'adsorption en continu, ce type d'infléchissement en fin de courbe est attribué au terme de transfert de masse interne k_i, qui par conséquent est sous-évalué. La résistance relative transfert de masse interne est en réalité plus *faible*.

Les complications énoncées dans les paragraphes précédents à propos de l'approche par simulation numérique nécessitent une attention prioritaire par rapport à la prise en compte de la géométrie réelle. Néanmoins dans la perspective de simulations numériques plus satisfaisantes, le couplage avec la géométrie réelle permettrait une estimation plus juste du terme de transfert de masse interne.

Les modèles de simulations numériques d'adsorption présentés et discutés dans les paragraphes précédents permettent de dégager des ordres de grandeurs de transfert de masse pour le toluène et d'appréhender les ordres de grandeur de la dispersion dans les filtres. Toutefois, en plus de ces informations, ils mettent en avant les faiblesses que comporte une approche de modélisation à faible concentration dans des filtres fins multi-couches de textile de carbone activé. Ces limites sont les suivantes :

- *l'équilibre d'adsorption employé dans l'approche dynamique doit être juste et concorder avec les valeurs expérimentales ;*
- *l'incertitude de cet équilibre a un effet prépondérant sur le caractère prédictif des simulations ;*
- *les conditions analytiques proches de la limite de quantification réduisent l'information au moment de la percée ;*
- *la faible épaisseur du filtre complique le rendu fidèle de la géométrie à utiliser dans les simulations ;*
- *les relations empiriques ne rendent pas compte des ordres de grandeur des phénomènes de dispersion dans le filtres.*

Un bilan est dressé sur la trentaine de courbes de percée réalisées ; seules sept simulations aboutissent à des paramètres permettant une estimation intelligible des phénomènes d'adsorption en dynamique, schématisées sur la figure 4.67

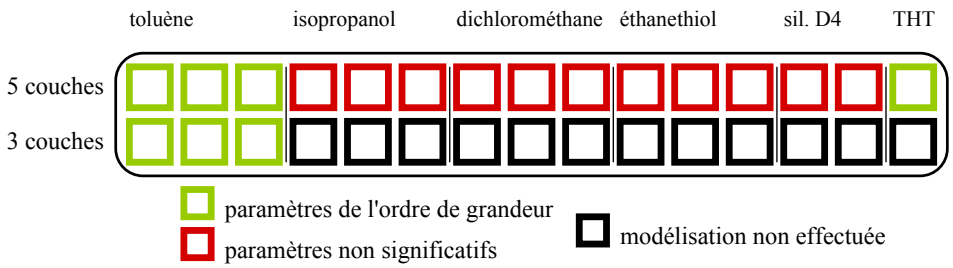


FIGURE 4.67 – Vision schématique des solutions par simulation numérique des adsorptions en dynamique.

4.3 Adsorption–électrodésorption : vers un procédé industriel

Les premières études sur les matériaux fibreux en carbone activé ont validé la possibilité d'utiliser l'effet Joule pour échauffer les matériaux et ainsi les régénérés (Baudu et al., 1992). D'un point de vue énergétique, cette technologie est plus efficace que la régénération par vapeur d'eau ou par gaz chaud, car l'énergie est directement délivrée dans le matériau par chauffage intrinsèque, évitant les pertes thermiques dues aux liées au chauffage de l'enveloppe du réacteur et au transfert de chaleur entre le fluide et l'adsorbant (Sullivan et al., 2004b). De plus, le débit du fluide traversant le filtre durant la phase de désorption peut-être maintenu à des valeurs basses afin d'optimiser la concentration durant la phase de régénération et ainsi minimiser le volume d'effluent chargé en COV (Emamipour et al., 2007).

La structure carbonée assure le transfert de chaleur par conduction thermique dans le squelette solide du matériau, cette énergie est directement délivrée au plus près des sites d'adsorption, augmentant les rendements de désorption par rapport à ceux obtenus avec une régénération par vapeur d'un lit de charbon actif granulaire (Sullivan and Rood, 2001; Subrenat and Le Cloirec, 2004; Sullivan et al., 2004a).

La démarche expérimentale discutée dans cette dernière section présente une première approche du procédé d'adsorption–électrodésorption et une évaluation l'intérêt technologique du système continu d'adsorption–électrodésorption appliqué au traitement des COV à l'état de traces dans les biogaz.

4.3.1 Géométrique de l'unité pilote à l'échelle du laboratoire

Les adsorptions en dynamique présentées et discutées dans la section précédente se réfèrent à des expériences conduites sur le « module 1 » d'adsorption, plan *cylindrique*, représenté par la figure 2.37. Ce module ne permet de réaliser une régénération *in situ* du filtre de textile de carbone activé. Un second module a été réalisé afin de palier à cette incapacité, dont le schéma a été présenté sur la figure 2.39 au chapitre 2.

La géométrie des couches de textile de carbone activé utilisée dans ce dernier module est *rectangulaire*, afin de coller sur chaque face, les bandes de cuivres nécessaires à l'alimentation du filtre en *électricité*. Les zones recouvertes par les bandes de cuivres sont imprégnées de colle, et par conséquent, non considérées dans le volume utile adsorbant du filtre. La géométrie de l'entrée du flux de gaz est conservée circulaire, d'un diamètre de 35 mm. Le schéma sur la figure 4.68 illustre la géométrie réelle et considérée pour l'adsorption de ces filtres multi-couches rectangulaires.

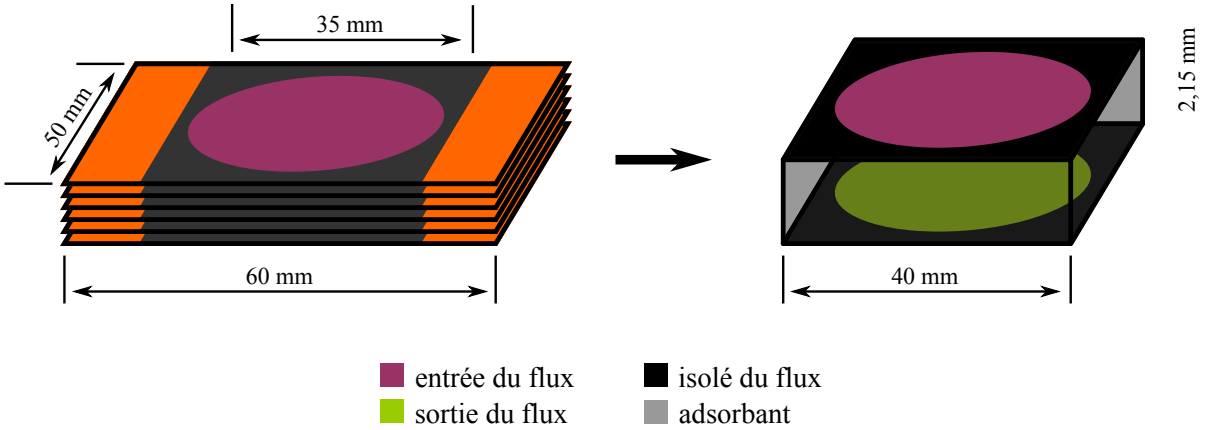


FIGURE 4.68 – Géométrie réelle du module d'adsorption–électrodésorption.

4.3.2 Approche du système continu d'adsorption–électrodésorption dans le cas d'un seul COV dans sa matrice

Afin de pouvoir évaluer l'effet du changement de géométrie, des courbes de percée sur un filtre composé de trois couches ont été effectuées avec comme seul COV, le toluène dans la matrice CH_4–CO_2. Ces expériences ont également été couplées avec des régénérations électrothermiques du filtre, dans une série de cinq cycles. Les courbes de percée sont présentées sur la figure 4.69.

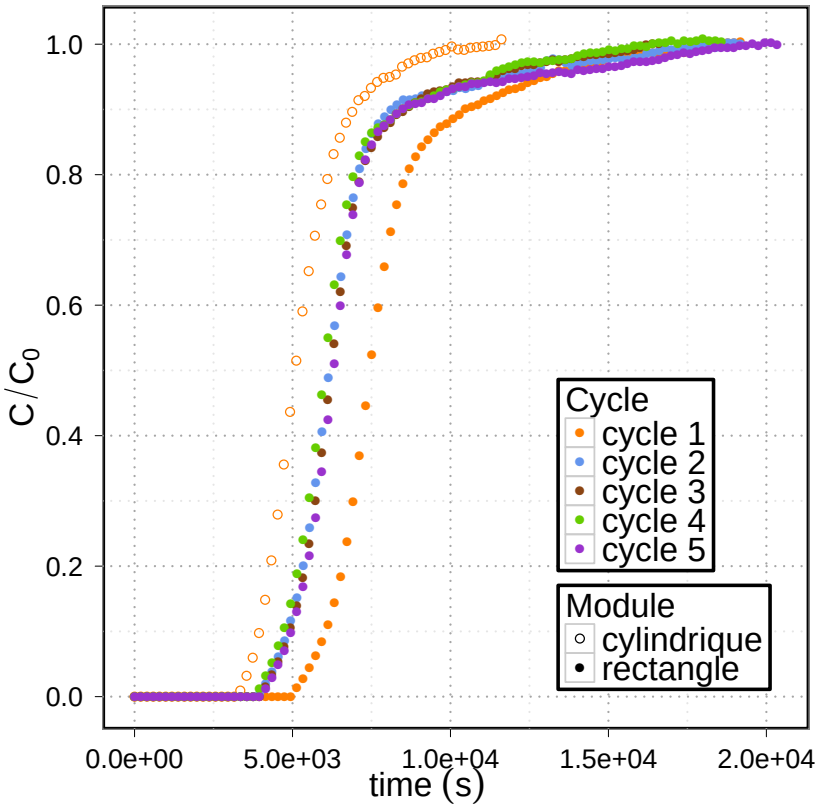


FIGURE 4.69 – Comparaisons des courbes de percée obtenues entre avec les deux modules pour l'adsorption en dynamique de toluène à 300 m.h^{-1} sur un filtre trois couches de THC515.

La comparaison de la courbé de percée obtenue au premier cycle avec le module rectangulaire ne correspond pas à celle obtenue avec le premier module, cylindrique. Le temps de percée mesuré avec le module rectangulaire est supérieur à celui déterminé avec le module cylindrique, indiquant une quantité de toluène adsorbée *supérieure*. En raison de l'absence d'une grille de maintien dans cette mise en oœuvre, l'hypothèse d'un écoulement piston uniquement selon le cylindre correspondant à la surface d'entrée du flux sur l'épaisseur du filtre est probablement erronée.

En raison des difficultés mentionnées dans les paragraphes précédents sur la modélisation des courbes de percée, aucune simulation n'est testée sur les résultats obtenus avec le module rectangulaire. Une analyse qualitative est discutée à partir des courbes de percée obtenues expérimentalement.

Un premier résultat est tiré de ces cycles d'adsorption-électrodésorption avec le toluène, avec le phénomène d'épuisement de la capacité d'adsorption, observable sur les cinq premiers cycles représentés sur la figure 4.69 et quantifié par les valeurs listées dans le tableau 4.29. La capacité d'adsorption diminue significativement entre le premier et le second cycle, au cours des cycles suivants, celle-ci reste constante à une valeur voisine de 1,80 (mol.kg^{-1}).

Cette observation concorde avec les résultats discutés à partir des courbes de DTG, mais également à partir des analyses de caractérisation électrothermique des textiles dans la section 3.4.5. Une température seuil de 140 °C avait été proposée pour le toluène, en dessous de laquelle la régénération de THC515 était incomplète. La régénération *électrothermique* a été configurée par régulation d'une température de consigne fixée à 145 °C, relevée par un thermocouple placé entre deux couches de textile au cœur du filtre. Cette température proche de la valeur seuil de désorption optimale du toluène, n'est pas suffisante pour assurer une régénération complète du filtre au premier cycle, une quantité des molécules de toluène est adsorbée dans des sites ayant des fortes énergies d'interaction avec l'adsorbant, qui n'est pas désorbée à cette température. Le reste de la quantité du toluène est adsorbé de manière réversible dans des pores aux énergies d'interaction plus faibles, pouvant être vaincu par échauffement du matériau à 145 °C.

Cycle	Quantité adsorbée (mol.kg^{-1})	Quantité désorbée (mol.kg^{-1})	Rendement de régénération
1	5,38	4,53	≈ 75%
2	4,48	4,41	≈ 100%
3	4,47	4,29	≈ 100%
4	4,34	4,47	≈ 100%
5	4,51	4,41	≈ 100%

Table 4.29 – Quantités de toluène adsorbées et désorbées durant les cinq cycles d'adsorption-électrodésorption sur un filtre trois couches de THC515

Les concentrations de toluène atteintes dans l'effluent généré par la balayage du filtre avec du CO_2 à 20 mL.min^{-1} pendant les phases d'électrodésorption sont représentées sur la figure 4.70. La montée en température au cœur du filtre à la température de consigne est inférieure à 10 min. Par conséquent la majeure partie du toluène est désorbée durant les premières minutes de la régénération. Il devient alors délicat de quantifier précisément la quantité désorbée ; les points de mesures obtenus par l'analyseur étant espacés de 5 min. Néanmoins, les intégrations de courbes de concentration en fonction du temps sur la figure 4.70 coïncident avec les capacités d'adsorption mesurées pour les cycles suivants.

L'asservissement de la régénération électrothermique du filtre a été mise en œuvre à partir de ces cycles. Les courbes de puissance électrique fournie en fonction de la température pour les cycles 3, 4 et 5 sont présentées sur la figure 4.71. Les contraintes électriques appliquées dans le cycle 3, 4 et 5 étaient une intensité constante de 0,90, 0,85 et 0,80 A, respectivement. Dans les conditions opératoires appliquées et pour une température de consigne de 145 °C, les conditions utilisées pour le cycle 4 sont les plus favorables, avec une puissance de 14 W suffisante pour atteindre la température de consigne en 7 min.

À partir de cette optimisation de la phase d'électrodésorption, un protocole de traitement d'un biogaz simplifié[8] a été mis en œuvre dans le but de tester la validité la faisabilité d'un tel procédé. Les conditions sont les suivantes :

- la vitesse superficielle de passage du biogaz est de 300 m.h^{-1} ;
- la concentration de toluène est de ≈ 250 mg.m^{-3} ;
- la phase d'adsorption dure 4500 s ;
- la phase d'électrodésorption dure 1800 s à une température de consigne de 145 °C.

[8]mélange de CH_4–CO_2 55:45 vol. et un seul COV, du toluène à une concentration de 250 mg.m^{-3}

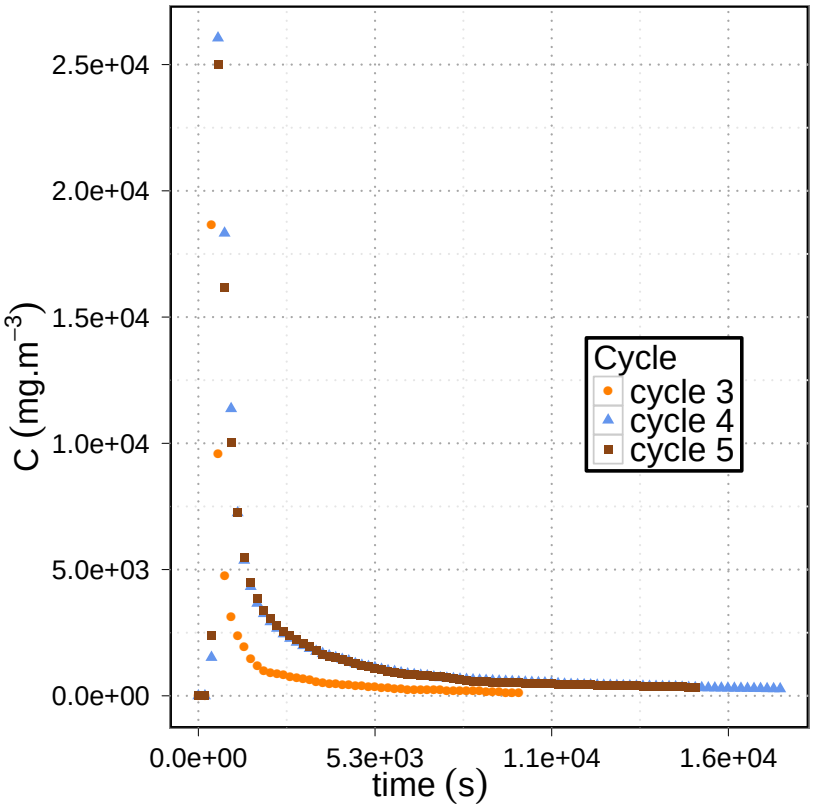


FIGURE 4.70 – Courbes de désorption correspondantes aux cycles d'adsorption du toluène présentés sur la figure 4.69.

Les résultats présentés sur la figure 4.72, des quatre cycles conduits selon ce protocole montrent la *faisabilité* d'un tel procédé de traitement, dans le cas simplifié d'un biogaz constitué de toluène comme seul COV. Le facteur de concentration entre la valeur en entrée et la concentration dans l'effluent de désorption varie entre 60, au début de la désorption et 4 à la fin du cycle de désorption.

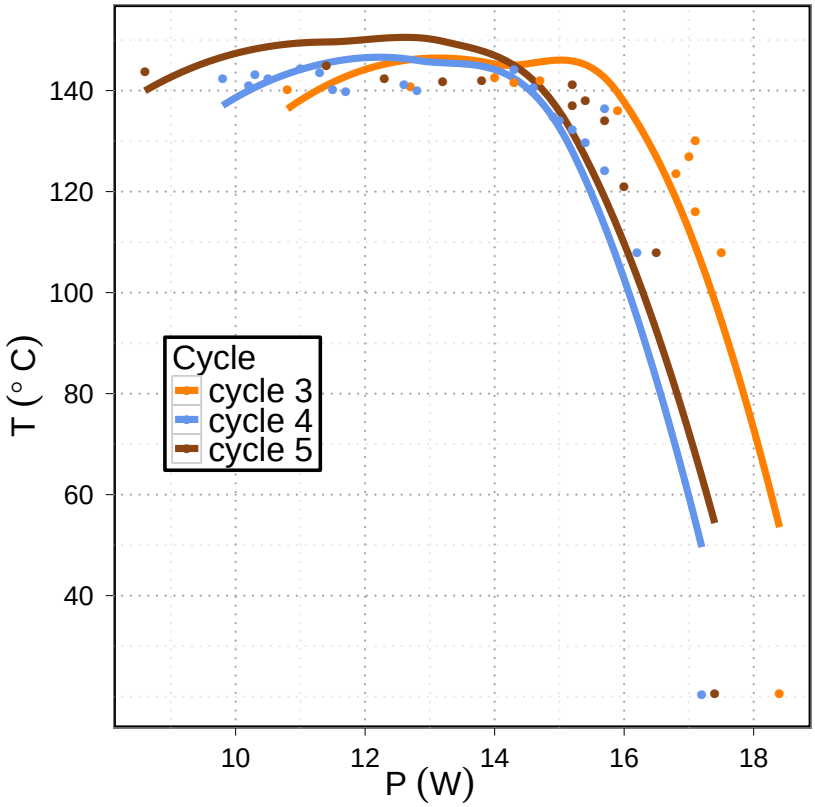


FIGURE 4.71 – Courbes d'échauffement en fonction de la puissance électrique délivrée pour les cycles 3, 4 et 5. Les courbes de tendances issues des valeurs sont représentées par les lignes pleines.

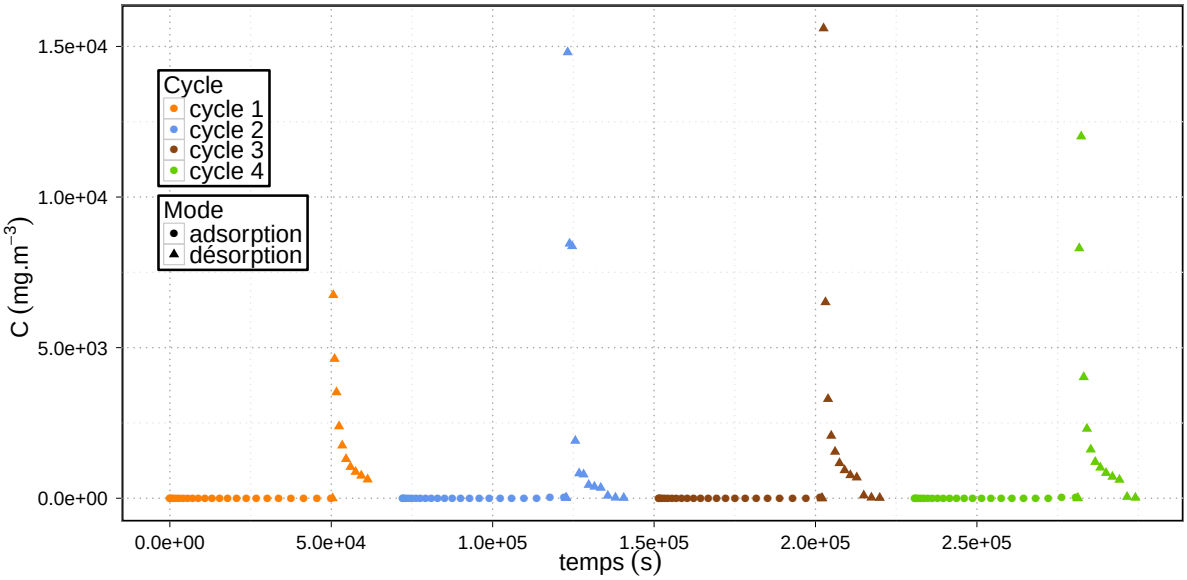


FIGURE 4.72 – Cycles de régénération avec le toluène.

4.3.3 Système continu d'adsorption–électrodésorption pour le traitement d'un biogaz de synthèse

L'approche conduite avec un biogaz simplifié est maintenant menée dans le cas d'un mélange de COV, comprenant les différents COV étudiés individuellement, sur un filtre cinq couches de THC515. Les conditions opératoires sont celles mentionnées dans la section 2.3.2. Un bref rappel de ces conditions en résumé dans le tableau 4.30

Paramètres		Valeurs
matériau	(-)	THC515
épaisseur	(m)	$2{,}15.10^{-3}$
surface du filtre	(m^2)	2.10^{-3}
masse du filtre	(g)	≈ 1
vitesse superficielle	($m.h^{-1}$)	100
C_0 toluène	$\times 10^{-3}$ ($g.m^{-3}$)	360
C_0 isopropanol	$\times 10^{-3}$ ($g.m^{-3}$)	95
C_0 dichlorométhane	$\times 10^{-3}$ ($g.m^{-3}$)	180
C_0 éthanethiol	$\times 10^{-3}$ ($g.m^{-3}$)	90
C_0 siloxane D4	$\times 10^{-3}$ ($g.m^{-3}$)	70

Table 4.30 – Conditions opératoires des mesures d'adsorption en dynamique réalisées avec le module d'adsorption–désorption.

D'un point de vue de l'application considérée, il est également important d'évaluer l'adsorption de CH_4, composé *cible* de la valorisation du biogaz. Au cours des expériences en dynamique, la concentration en CH_4 en sortie du module d'adsorption est constante et égale à la concentration en entrée. Aux incertitudes analytiques près, l'adsorption de CH_4 n'est pas observable dans ces conditions. Durant la phase de désorption, le premier chromatogramme comporte un pic correspondant à une désorption de CH_4, toutefois la quantité désorbée est inférieure à 10 $g.kg^{-1}$ de textile de carbone activé. L'adsorption de CH_4 est négligeable avec le procédé envisagé. Une étude récente sur l'adsorption de méthane sur un matériau carboné avait estimé des capacités d'adsorption de méthane non négligeable, de l'ordre de 150 volumes de CH_4 par volume de matériau (Celzard et al., 2007). Toutefois, ces résultats avaient été obtenus avec un matériau carboné, compacté à une pression de 100 $kg.cm^{-2}$ et une adsorption mise en œuvre sous une pression de $3{,}5.10^6$ Pa. L'extrapolation de ces résultats à pression ambiante donne une capacité d'adsorption d'environ 1 $mol.kg^{-1}$, soit 16 $g.kg^{-1}$, voisine des valeurs proposés.

Les courbes de percée relatives aux cinq COV pour une expérience sur une durée de 60 h sont présentées sur la figure 4.73. Les temps de percée, pris à 10% de la concentration en entrée, ainsi que les capacités d'adsorption respectives à chaque COV sont listés dans le tableau 4.31.

COV	temps de percée (s)	quantité adsorbée au temps de percée ($mol.kg^{-1}$)
dichlorométhane	$3{,}7.10^3$	0,21
éthanethiol	$5{,}0.10^3$	0,18
isopropanol	$9{,}0.10^3$	0,37
toluène	$29{,}0.10^3$	3,01
siloxane D4	$123{,}0.10^3$	1,23

Table 4.31 – Résultats individuels de temps de percée et de quantité adsorbée lors d'une adsorption en dynamique de 60 h.

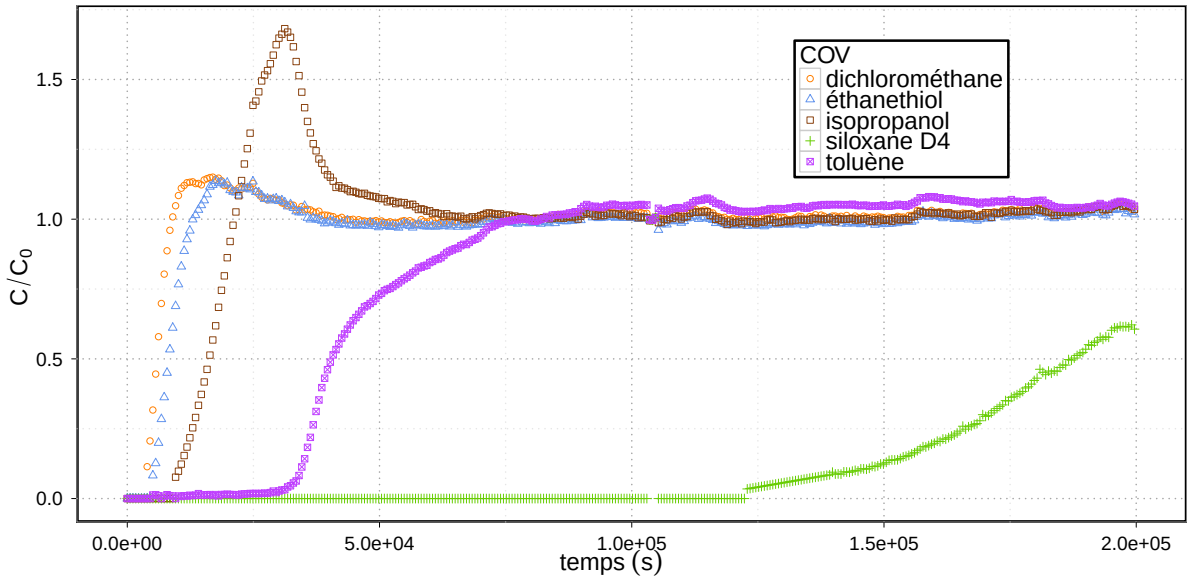


FIGURE 4.73 – Courbes de percée pour le mélange de COV simulant un biogaz.

Le dichlorométhane et l'éthanethiol sont les deux premiers COV à percer, pour des temps inférieure à 5 000 s, alors que le siloxane D4 ne perce pas avant 34 h. L'ordre de percée suit les valeurs des capacités d'adsorptions relatives à chaque COV, évaluées à partir de l'isotherme d'adsorption du COV seul dans la matrice biogaz. Bien que ces isothermes n'intègrent pas les phénomènes de compétition *inter-COV*, ils restent une première méthode dans l'approche de l'ordre de percée d'un mélange de COV. Des conclusions identiques ont été démontrées dans le cas de l'adsorption en continu des BTEX dans un biogaz (Gaur et al., 2010). Les composés avec la plus faible capacité d'adsorption en corps seul avaient la plus faible capacité d'adsorption en compétition.

Dans le cas d'un mélange de COV plus large, tel qu'un biogaz réel, une seconde notion peut-être utilisée pour évaluer l'ordre d'adsorption des COV. Pour les composés d'une même famille chimique, l'ordre d'adsorption suit celui des points d'ébullition des composés (Clausse et al., 1998).

Le phénomène de compétition entre l'adsorption des COV est visible sur les courbes de percées, en particulier avec l'isopropanol. La courbe de ce dernier dépasse la valeur seuil de concentration relative égale à 1, en fin de percée. Les molécules de toluène ou de siloxane D4 présentant une affinité supérieure avec l'adsorbant désorbent les molécules d'isopropanol adsorbées. Ce phénomène est moins marqué pour le dichlorométhane et l'éthanethiol mais reste visible. Cette compétition d'adsorption a déjà été mentionnée dans la littérature dans le cas des siloxanes dans un biogaz, le D5 s'adsorbant mieux que le D4, la présence de D5 déplace l'équilibre d'adsorption du D4 qui est désorbé du charbon actif (Matsui and Imamura, 2010).

En l'état des informations et des résultats contenus dans cette étude, il n'est pas possible de modéliser de tel phénomène. Celle-ci requiert la prise en compte des effets de compétition au niveau des relations définissant les isothermes d'adsorption. Une vaste démarche expérimentale spécifique est indispensable à une telle approche.

À partir de ces premiers résultats avec le mélange de COV, une ébauche de procédé a été définie afin de pouvoir générer un gaz en sortie dont la concentration en siloxane reste nulle. Ce procédé n'est pas tout à fait satisfaisant pour les applications spécifiques de valorisation du biogaz, mais offre une option

d'épuration du biogaz pour des applications comme l'alimentation de moteurs à explosion, turbines ou micro-turbines qui supportent des concentrations élevées pour les COV autre que les siloxanes. Les conditions sont les suivantes :

- la vitesse superficielle de passage du biogaz est de 100 m.h^{-1} ;
- la concentration des COV est celle mentionnée préalablement ;
- la phase d'adsorption dure 15 000 s ;
- la phase d'électrodésorption dure 9 000 s à une température de consigne de 145 °C.

Les résultats obtenus avec ce procédé sont représentés sur la figure 4.74. L'échelle utilisée pour l'axe des concentrations est logarithmique, afin de faciliter la lecture des courbes.

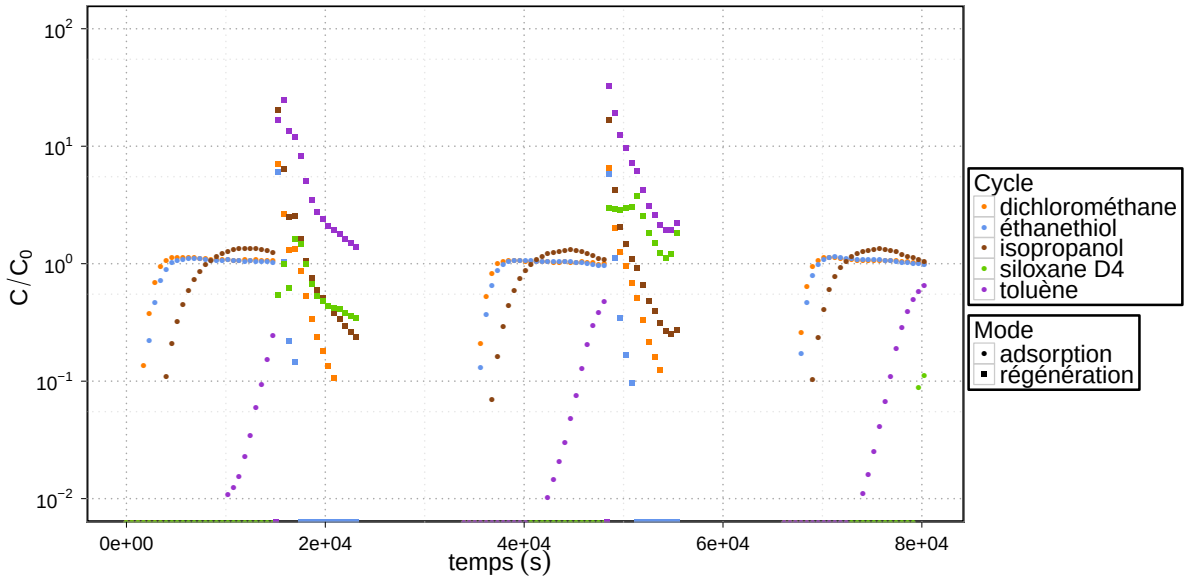


FIGURE 4.74 – Cycles d'adsorption et de régénération « optimisés » pour le mélange de composés simulant un biogaz réel.

Durant les deux premiers cycles, seuls les quatre COV attendus[9] percent avant la fin de la phase d'adsorption. En revanche, dès le troisième cycle, une concentration supérieure à 10% de siloxane est mesurée avant la fin de la phase d'adsorption. Cette observation met en avant le phénomène *d'épuisement* que connaît le filtre au cours des cycles d'adsorption–électrodésorption. Ces résultats s'accordent avec les prévisions des résultats obtenus par thermogravimétrie. Une température de l'ordre de 350 °C avait été estimée comme la température de désorption optimale. La condition de température est insuffisante pour conserver une capacité d'adsorption des COV constante, une partie de ceux-ci s'accumule dans l'adsorbant au cours des cycles et réduisent la capacité d'adsorption du filtre pour les cycles suivants.

Toutefois, la régénération est intéressante, les concentrations mesurées durant cette phase sont suffisante pour désorber une grande quantité de dichlorométhane, isopropanol et éthanethiol comme le montre la figure 4.74. Durant cette phase de désorption, des concentrations de l'ordre de celle en entrée sont mesurées pour le siloxane, justifiant de la désorption de ce composé du filtre. Toutefois, la quantité désorbée est inférieure à un facteur 2 de la quantité adsorbée par cycle, en raison des temps respectif de chaque cycle.

[9]toluène, dichlorométhane, isopropanol et éthanethiol

Pour la partie électrique de la régénération, la courbe d'échauffement présentée sur la figure 4.75 est similaire à celle obtenue avec le filtre trois couches, présentée sur la figure 4.71. L'obtention de la température de consigne au cœur du filtre de textile nécessite environ de 5 min ; la gamme de puissance balayée durant cette régénération est comprise entre 12,5 et 17 W. Les valeurs les plus faibles étant atteintes à la fin de la phase de désorption lorsque l'inertie de montée en température de l'ensemble du module diminue. La puissance électrique ramenée à la masse d'adsorbant est proche de 15 kW.kg^{-1}, ramenée à la surface du filtre est approximativement de 7,5 kW.m^{-2}.

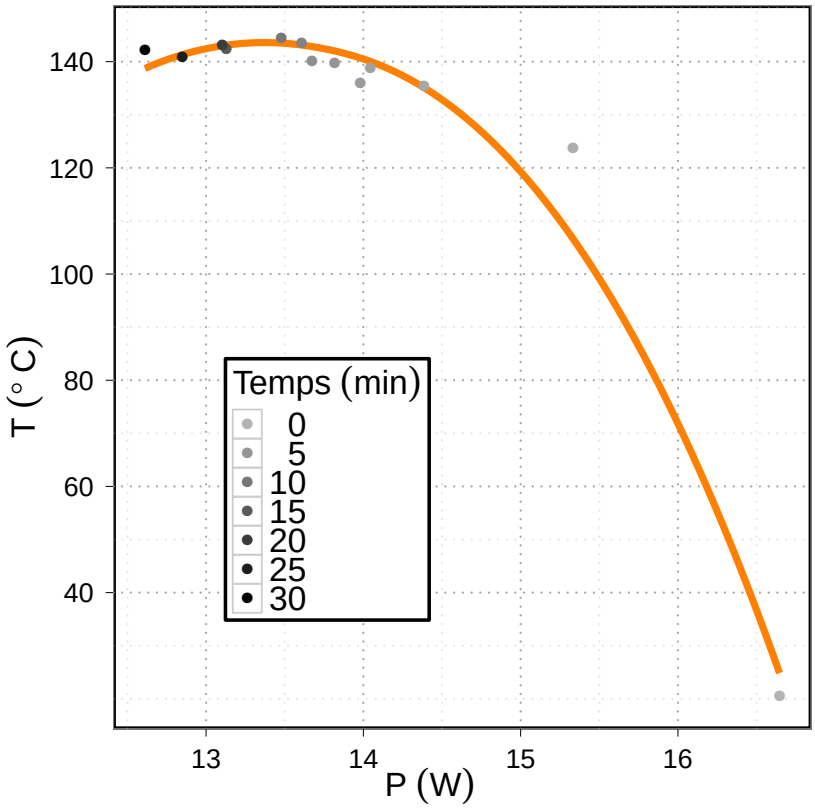


FIGURE 4.75 – Courbe d'échauffement moyenne en fonction de la puissance électrique fournie pour la régénération du filtre cinq couches de THC515. La courbe de tendance est représenté par une ligne pleine.

En effet, lorsque les couches superposées de tissus sont confinées au sein du module clos d'adsorption-électrodésorption et qu'elles sont soumises à une tension électrique, la montée en température de l'ensemble du système et notamment des deux blocs de Teflon® entraîne un phénomène d'inertie qui défavorise le bilan énergétique du procédé, mais également rallonge la durée de refroidissement nécessaire entre deux cycles.

Durant ces phases de régénération thermique, une zone d'hétérogénéité de chauffage a été observée, comme le montrent les images obtenues par caméra thermique sur la figure 4.76. Néanmoins, l'écart entre la température maximum et la température minimum mesurée reste inférieure à 20%, pour une température moyenne de 150 °C.

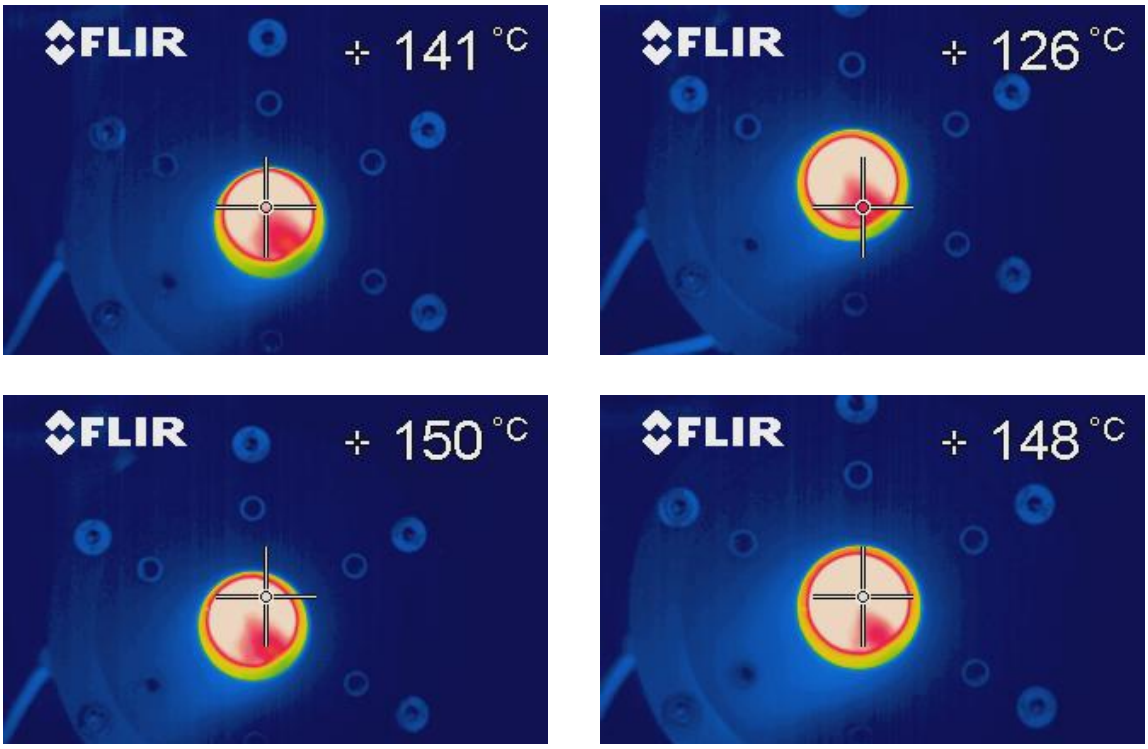


FIGURE 4.76 – Images obtenues par caméra thermique en différents points du filtre lors de la désorption électrothermique.

La mise en œuvre d'une ébauche de procédé de traitement des COV dans le biogaz a permis d'obtenir des premières valeurs de dimensionnement, ainsi que des notions permettant de présumer de l'ordre de percée des COV.

L'ordre des capacités d'adsorption en corps seul dans la matrice biogaz fournit une estimation de l'ordre des temps de percée des COV, en compétition. Toutefois, la modélisation fidèle des phénomènes de compétition en dynamique requiert des modélisation d'isothermes d'adsorption incluant ces effets.

La régénération à une température de 150 °C, intéressante pour quatre COV, ne permet pas de désorber des quantités suffisantes de siloxane D4, afin d'éviter un phénomène d'épuisement des capacités d'adsorption du filtre.

L'homogénéité du filtre est globalement vérifiée, toutefois l'unité de traitement conçue pour cette étude est dimensionnée à l'échelle du laboratoire, un écart de comportement est concevable à une échelle plus grande.

Conclusion générale

Les diverses valorisations énergétiques issues des *biogaz* et le développement des piles à combustible alimentées en *méthane* représentent deux types de technologies encourageantes, en adéquation avec les attentes et réglementations politico-environnementales récentes, afin de répondre à une demande énergétique mondiale en pleine évolution. Néanmoins, le potentiel énergétique de ces ressources ne peut s'exprimer pleinement que par la mise en œuvre de technologies innovantes.

Problématique

Le traitement des COV à l'état de traces constitue un des défis communs, pour lequel un procédé *d'adsorption* et de *régénération électrothermique* sur textile de carbone activé a été étudié. Les conditions suivantes sont à l'origine de l'élaboration du procédé :

- les gaz considérés contiennent des teneurs en CH_4 élevées : $\approx$ 50% pour les biogaz et > 98% pour le gaz de ville ;
- dans le cas du biogaz, le procédé est supposé en aval d'un traitement unitaire spécifique d'H_2S et d'un traitement de séchage, de telle sorte que le mélange considéré soit équivalent à une matrice CH_4–CO_2 incluant des COV à l'état de traces ;
- les conditions de température et de pression opératoires sont celles de l'ambiant ;
- les concentrations des COV cibles du procédé sont de10^{-4}–5.10^{-3} mol.m^{-3}, soit $\approx$ 5–70 ppm ;
- le procédé final doit être réfléchi afin d'offrir une solution de purification en continu de ces COV, sans répercussion sur la teneur en CH_4 ;
- les pertes de charges induites par le procédé doivent rester raisonnables, < 200 Pa ;
- une solution de régénération *in situ* du procédé doit être proposée.

Pour tenter de répondre au mieux à ces conditions et formuler un procédé pertinent en vue d'applications industrielles, la démarche de l'étude a été en premier lieu de comparer les matériaux adsorbants de type charbon actif à partir d'expériences en discontinu et sélectionner les plus adéquats ; tout en modélisant les différents phénomènes physiques et chimiques relatifs à l'adsorption et la désorption.

Le transfert de ces premières informations vers un procédé d'adsorption en continu a d'abord été appréhendé par l'écoulement des gaz dans ces matériaux, afin d'obtenir par modélisation les paramètres nécessaires à l'élaboration d'un modèle d'adsorption en dynamique. La confrontation d'expériences

d'adsorption en continu des COV aux simulations numériques des modèles dynamiques a permis une ébauche de dimensionnement à l'échelle du laboratoire.

L'unité de traitement d'adsorption–électrodésorption conçue a permis la conduite de séries d'expériences, avec un biogaz formulé, de cycles d'adsorption et de régénération électrothermique *in situ*, afin d'évaluer la faisabilité d'un tel procédé.

Selection d'un matériau adéquat

Adsorption

Quatre adsorbants de type charbon actifs ont constitué le groupe principal des matériaux considérés pour appréhender l'adsorption et la désorption des COV retenus : toluène, isopropanol, dichlorométhane, éthanethiol, octaméthyletétracyclosiloxane et tétrahydrothiophène. Les cinétiques d'adsorption mesurées sur ces matériaux — deux charbons actifs en grains et deux textiles de carbone activé — ont été corrélées à la morphologie et aux caractéristiques physiques inhérentes à chaque type d'adsorbant. L'organisation sous forme de fibres des textiles de carbone activé leur confère une surface spécifique supérieure à celle des charbons actifs en grains, permettant d'expliquer les cinétiques d'adsorption plus rapides obtenues avec les premiers. Les modélisations simples employées n'ont pas permis d'évaluer de la prépondérance d'un transfert de masse externe ou interne, dans ces conditions expérimentales.

Toutes les expériences d'adsorption des COV ont été conduites dans une atmosphère similaire à la matrice gazeuse respective à chaque application, afin d'appréhender aux plus juste les phénomènes d'adsorption en conditions réelles et déterminer des paramètres de modélisation tenant implicitement compte de l'effet de compétition entre le COV et sa matrice.

La comparaison de modélisation par régression non linéaires des isothermes d'adsorption par les relations de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich a abouti à la validation de l'emploi du modèle du Langmuir-Freundlich pour décrire les valeurs expérimentales. Pour les quatre COV : *toluène*, *isopropanol*, *octaméthyletétracyclosiloxane* et *tétrahydrothiophène*, les courbes d'adsorptions obtenues ont été expliquées à partir des hypothèses propres à la physisorption ; permettant de justifier des capacités d'adsorption sur les différents matériaux à partir de leurs caractéristiques de *porosité*. Pour ce groupe de COV, les capacités maximales d'adsorption ont toutes été obtenues avec l'adsorbant présentant le plus grand volume poreux et la plus large S_{BET}.

La justification des capacités d'adsorption mesurées avec le *dichlorométhane* et l'*éthanethiol* ont suggéré des interactions non négligeables entre les groupes fonctionnels de surface des adsorbants et ces molécules. Une fois ces interactions prises en considération, les capacités relevées et comportement d'adsorption de tous les matériaux ont pu être justifiées.

Pour tous les COV, les écarts des capacités d'adsorption entre le matériau granulaire le plus performant et les textiles de carbone activé s'amenuisent dans la gamme des faibles concentrations. Or, pour les applications ciblées, c'est dans cette gamme que les concentrations réelles des COV sont évaluées. Dès lors, le choix du matériau le plus adéquat pour un procédé en continu doit prendre en compte d'autres indicateurs que la simple valeur de capacité d'adsorption.

Désorption

La *régénération thermique* par désorption des COV a montré des résultats disparates en fonction des COV, mais relativement similaires entre les matériaux. Les désorptions de *toluène*, *dichlorométhane*, *isopropanol* sont effectives dans la gamme 100-200 °C. En revanche, la désorption des composés soufrés, *éthanethiol* et *THT* a révélé la présence de *sous-produits* de dégradation, formés par réactions d'oxydo-réductions à partir des composés soufrés de départ. À ce stade de l'étude, un troisième composé, l'isopropanethiol, a été inclus dans les démarches expérimentales afin de valider les chemins réactionnels de dégradation supposés. D'un point de vue du procédé, cette formation de sous-produits est pénalisante, car la désorption de certains d'entre eux requiert la montée en température à des valeurs supérieures à 300 °C. Si celle-ci n'est pas mise en œuvre dans le procédé, un phénomène d'épuisement des capacités d'adsorption est à prévoir lors des cycles d'adsorption–désorption. Des résultats similaires ont été obtenus avec les siloxanes ceux-ci, n'étant que faiblement désorbés à des températures inférieures à 300 °C.

Des séries d'expériences de cycles d'adsorption et de régénération thermique en discontinu et à une température de 160 °C ont confirmé ces premiers résultats de désorption. À des températures de régénération inférieures à 200 °C, la désorption n'est pas complète pour l'éthanethiol, le THT et le siloxane D4. Dans le cas du siloxane et à 160 °C, la quantité de COV non désorbée tend vers une valeur équivalente à 70% de la capacité d'adsorption du matériau. Des phénomènes *d'épuisement des capacités d'adsorption* ont été observés.

Une étude de caractérisation *électrothermique* spécifique aux textiles de carbone activé a permis de valider les modélisations de résistance des matériaux en fonction de divers paramètres opératoires et de la géométrie des pièces de textile. L'homogénéité anisotropique du chauffage par effet Joule a été validée dans le cas de pièces de textile de surfaces voisine de 10^{-2} m^2 ; cela indépendamment de la géométrie de la pièce. L'indépendance du comportement électrothermique d'un textile de carbone a également été démontrée par rapport à l'atmosphère de régénération, si celle-ci est sèche. Une légère diminution de la résistivité a été observée pour une atmosphère ayant une humidité d'environ 40%. La résistance d'un filtre *multi-couche* de *n* pièces de textile identiques a été fidèlement approchée par une relation analogue à un montage électrique de *n* résistances en parallèle.

L'influence du degré d'adsorption des COV sur le comportement électrothermique d'un textile a concordé avec les conclusions formulées à partir de l'étude de désorption thermique. Dans le cas des COV amenant une formation de sous-produit au cours de leur désorption, le comportement électrothermique observé d'un textile est fonction de sa charge en COV.

Finalement, un second groupe de textiles est venu compléter les deux matériaux préalablement étudiés d'un point de vue de l'adsorption, afin de disposer d'une base expérimentale plus conséquente pour la discussion relative à la corrélation du comportement électrothermique d'un textile avec ses propriétés physiques. Des fortes disparités ont été mesurées pour les résistivités de ces différents matériaux, s'échelonnant de $9{,}6.10^{-3}$ à $201{,}5.10^{-3}$ Ωm à 20 °C. L'ordre de grandeur de ces résistivités a été démontré comme dépendant de la complexité structurelle du textile, indirectement liée au type de textile : *tricoté* ou *tissé* . Pour ces derniers, des corrélations de la résistivité avec le volume poreux et la S_{BET} ont été suggérées.

Mise en œuvre du procédé d'adsorption–électrodésorption en continu

Aéraulique dans les filtres en textile de carbone activé

L'approche du procédé en condition dynamique s'est effectuée par la caractérisation de l'écoulement du gaz au sein des textiles de carbone activé. Les expériences de pertes de charges ont confirmé l'intérêt d'envisager un procédé continu basé sur un textile de carbone activé, grâce aux valeurs de surface spécifique et de degré de vide déterminées pour les filtres multi-couche. Celles-ci sont avantageuses par rapport à celles pouvant être obtenues avec des lits d'adsorbants classiques.

Dans le cas de filtres *mono-couches* de textile, les modèles algébriques classiques n'ont pas été en mesure de prédire précisément les pertes de charge à partir des caractéristiques physiques structurelles des matériaux. L'hypothèse d'un matériau homogène sur son épaisseur est beaucoup trop restrictive dans ce cas.

Une étude précédente avait laissé ouverte la question de l'échelle à considérer pour la définition de la surface spécifique : le fil ou la fibre ? La confrontation des résultats de modélisation par les relations classiques de perte de charge, à une approche géométrique de la dimension des interstices inter-fils a suggéré une réponse : *entre les deux !* En effet, il semblerait que la dimension caractéristique vue par le fluide se situe à une échelle intermédiaire. L'explication physique de ce résultat correspond à un écoulement dans des interstices formés par des agglomérats de fibres, d'un diamètre de dimension supérieure à celui de 10 μm des fibres, mais inférieure à celui de 400 μm des fils.

Les résulats issus des expériences avec les filtres *multi-couches* ont permis une modélisation non linéaire des variations des paramètres des modèles algébriques en fonction du nombre de couches. Cette démarche a permis une évaluation du degré de vide relatif au fil et d'un diamètre équivalent de « particule » de géométrie cylindrique, vus par le fluide. Ces résultats ont confirmé l'échelle suggérée à partir des résultats obtenus avec les filtres mono-couches. L'écoulement du fluide a lieu à travers les fils, autour d'agglomérats de fibres. Ces conclusions ont été confirmées par des expériences de simulation numérique d'écoulements. Bien que, les résultats soient encore peu nombreux, ceux-ci ont été particulièrement encourageants vis-à-vis de la possibilité de prédire les pertes de charge à partir d'une description géométrique de la maille élémentaire et des caractéristiques du fil.

Ce dernier jeu de modélisations a également ouvert la possibilité d'une prédiction pour un textile donné, des caractéristiques d'un filtre multi-couche en fonction du nombre de couche superposées ; caractéristiques essentielles à la définition d'un modèle d'adsorption en continu.

Procédé continu d'adsorption–électrodésorption

Pour l'ensemble des COV et dans leur matrice respective, des courbes de percée expérimentales ont été générées sur des filtres multi-couches à trois vitesses superficielles. La construction de modèles d'adsorption en continu susceptibles de prédire ces courbes expérimentales a été basée sur un recoupement des informations et hypothèses formulées dans les parties présentées précédemment.

La confrontation des différents modèles proposés aux résultats expérimentaux ont mis en évidence l'influence de la précision et de la définition de la relation d'isotherme d'adsorption sur les courbes de percée. L'approche statistique conduite sur les relations utilisées dans les modèles d'adsorption en

continu a corrompu la pertinence de la comparaison des résultats expérimentaux aux simulations effectuées dans 65% des cas ; les cas restants souffrant d'une forte incertitude.

Néanmoins, des résultats sensibles ont été exploités au cours de cette approche. L'ordre de grandeur du terme de dispersion axiale est particulièrement faible en raison de la dimension des filtres mis en œuvre, inférieure à 5 mm. De plus, dans les cas où la simulation numérique a pu être comparée aux données expérimentales, les résultats du modèle tenant compte de la décomposition des transferts de masse ont suggéré le facteur limitant du transfert de masse interne. Les résultats de simulations conduites en tenant compte de la géométrie réelle du filtre ont également mis en avant les limites induites par la simplification géométrique habituellement réalisée dans la définition des modèles d'adsorption en continu. Même à l'échelle de l'unité pilote employée, la dispersion radiale négligée dans l'établissement des premiers modèles a été démontrée comme influente sur l'allure des courbes de percée. Cette conclusion rejoignant celle déjà formulée dans la partie relative à l'écoulement, sur l'importance de la description fidèle de la géométrie lorsque des modèles complexes sont formulés.

À partir des résultats expérimentaux obtenus en conditions dynamiques, un dimensionnement à l'échelle du laboratoire d'un module d'adsorption–électrodéosorption a été proposé en conclusion de cette étude. Les test d'adsorption–électrodésorption conduits avec un « biogaz » de synthèse, simplifié à la présence de toluène à une concentration de 250 $mg.m^{-3}$ dans une matrice CH_4–CO_2 55:45 vol. ont permis de valider la faisabilité du procédé dans ces conditions. Sur un nombre de cycles restreint, il a été possible de purifier entièrement ce biogaz modèle des traces de toluène. En dépit de la perte de capacité d'adsorption entre le premier et le second cycle, l'électrodésorption conduite à 145 °C a été suffisamment performante pour maintenir la capacité d'adsorption au cours des cycles suivants, pour un temps d'adsorption 2,5 fois supérieur au temps de régénération. Une puissance voisine de 25 $kW.kg^{-1}$ de matériau a été nécessaire pour échauffer le filtre constitué de trois couches.

Un filtre cinq couches a ensuite été testé dans le cas d'un biogaz de synthèse plus proche de la réalité, comportant un mélange des cinq COV étudiés jusque là, à des concentrations voisines de celles habituellement mesurées dans les biogaz réels. L'ordre de percée des COV a été démontré comme proportionnel aux capacités d'adsorption relatives à chaque COV. En revanche les capacités d'adsorption mesurées dans ces conditions sont inférieures à celles prédites par les modélisations d'adsorption des COV seuls dans leur matrice, en raison de la compétition d'adsorption entre les COV. Celle-ci a également été perçue à partir de l'allure des courbes de percée pour les COV présentant des « affinités » d'adsorption les plus faibles.

Une brève série d'expériences d'adsorption–électrodésorption cycliques a confirmée les hypothèses émises à partir des résultats de désorptions conduites en conditions statiques. Un phénomène d'épuisement de la capacité d'adsorption du filtre a été observé. La présence des deux espèces éthanethiol et siloxane D4 a suffit à l'explication de ce phénomène, en raison des résultats observés antérieurement pour chacune de ces molécules. Cette série d'expériences a été réalisée à une température d'électrodésorption de 145 °C, pour une durée de cycle d'adsorption 1,5 fois supérieure à celle du cycle de désorption. La puissance électrique fournie était de 15 $kW.kg^{-1}$ environ, la baisse de la puissance nécessaire étant due à la différence de résistance du filtre cinq couches par rapport à celui composé de trois couches.

Perspectives

Cette étude avait pour but de proposer une solution innovante à la problématique des COV à l'état de traces dans les gaz à fort potentiel énergétique. Les dernières séries d'expériences en sont une approche concrète. Toutefois, au fil de la réalisation de ce travail des incertitudes ont soulevé des questions qui dessinent les perspectives de ce projet.

Les résultats de simulation numérique d'adsorption en continu ont clairement montré leurs limites de prédiction en raison du modèle d'adsorption employé. Dès lors, deux possibilités sont envisageables. Soit une approche *mathématique* est essayée afin d'implémenter la relation de Langmuir-Freundlich dans le modèle continu. Soit une démarche *expérimentale* est privilégiée afin d'améliorer le nombre de points définissant l'isotherme à basses concentrations. En raison des limites analytiques, il serait plus judicieux de pencher pour l'approche mathématique dans un premier temps.

Les premiers résultats de transfert de masse méritent d'être confrontés aux différentes théories de diffusion dans les matériaux poreux, afin d'évaluer la pertinence des valeurs proposées pour le transfert de masse interne.

Les simulations numériques de perte de charge et d'adsorption soulèvent le lien fort qui existe entre la géométrie considérée et les modèles physiques employés. Il serait judicieux de tirer profit de l'émergence des nouveaux outils informatiques permettant de coupler efficacement ces deux aspects, réduisant les biais dans les estimations des paramètres ajustés.

La modélisation des isothermes d'adsorption conduite sous la référence de « Langmuir-v2 » mérite un approfondissement. Les premiers travaux publiés sur des gammes de concentrations plus étroites indiquaient des résultats satisfaisants et meilleurs que ceux obtenus pas linéarisation. L'approche de cette méthode permet de réduire la corrélation des erreurs entre la concentration en phase gaz et la quantité adsorbée à l'équilibre. Une validation de cette méthode nécessite d'élargir les essais de modélisation à des champs de données d'isothermes d'adsorption plus larges. Un réajustement de la pondération est une voie d'amélioration à considérer afin de compenser le biais observé.

D'un point de vue des matériaux, une démarche expérimentale spécifique devrait être menée sur la caractérisation géométrique de la structure des textiles. Le manque d'information dans ce domaine pénalise la compréhension précise des phénomènes d'écoulements dans les filtres. La tentative de réponse à la question de l'échelle à considérer pour définir les paramètres aérauliques d'un textile nécessite une validation. Une réflexion sur la porosité multi-échelle dans le cas des textiles de carbone activé est nécessaire.

De nouvelles possibilités analytiques en phase gaz permettant d'abaisser la limite de quantification basse et exploitables selon des procédures de routine offriraient une base expérimentale plus précise à la définition des modèles. De plus, dans le cas de la mesure d'adsorption en dynamique, de telles analyses apporteraient une source d'information non négligeable au niveau de la zone des points de percée, permettant alors une estimation plus juste des coefficients de transfert de masse.

Enfin, la perspective certainement la plus pertinente serait une implantation d'une unité pilote sur un site réel de production de biogaz ou d'alimentation d'une pile à combustible en gaz de ville. Cette démarche offrirait des informations non accessibles à l'échelle du laboratoire.

Bibliographie

Abouelenien, F., Nakashimada, Y., and Nishio, N. (2009). Dry mesophilic fermentation of chicken manure for production of methane by repeated batch culture. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 107(3) :293–295.

Accettola, F., Guebitz, G., and Schoeftner, R. (2008). Siloxane removal from biogas by biofiltration : biodegradation studies. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 10(2) :211–218.

ADEME (2009). Composés organiques volatils.

AG, H. (2010). Hexis fuell cell. http ://www.hexis.com/.

Ajhar, M. and Melin, T. (2006). Siloxane removal with gas permeation membranes. *Desalination*, 200(1-3) :234–235.

Allen, M. R., Braithwaite, A., and Hills, C. C. (1996). Analysis of the trace volatile organic compounds in landfill gas using automated thermal desorption gas Chromatography-Mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 62(1) :43–62.

Allen, M. R., Braithwaite, A., and Hills, C. C. (1997). Trace organic compounds in landfill gas at seven U.K. waste disposal sites. *Environmental Science & Technology*, 31(4) :1054–1061.

Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R., and Johnson, P. A. (2003). Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, 88(2) :143–152.

Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Zollitsch, W., Mayer, K., and Gruber, L. (2007). Biogas production from maize and dairy cattle manure–Influence of biomass composition on the methane yield. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 118(1-4) :173–182.

Angenent, L. T., Karim, K., Al-Dahhan, M. H., Wrenn, B. A., and Domiguez-Espinosa, R. (2004). Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends in Biotechnology*, 22(9) :477–485.

Anhuradha, S., Vijayagopal, V., Radha, P., and Ramanujam, R. (2007). Kinetic studies and anaerobic co-digestion of vegetable market waste and sewage sludge. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 35(2) :197–199.

Antonopoulou, G., Gavala, H. N., Skiadas, I. V., Angelopoulos, K., and Lyberatos, G. (2008). Biofuels generation from sweet sorghum : Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. *Bioresource Technology*, 99(1) :110–119.

Ayranci, E., Hoda, N., and Bayram, E. (2005). Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(1) :83–88.

Azzam, A. M. and Nasr, M. I. (1993). Physicothermochemical pretreatments of food processing waste for enhancing anaerobic digestion and biogas generation. *Journal of Environmental Science and Health . Part A : Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 28(8) :1629.

Babic, B. M., Milonjic, S. K., Polovina, M. J., Cupic, S., and Kaludjerovic, B. V. (2002). Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth. *Carbon*, 40(7) :1109–1115.

Backer, S. (1951). The relationship between the structural geometry of a textile fabric and its physical properties : Part IV : interstice geometry and air permeability. *Textile Research Journal*, 21(10) :703–714.

Bagreev, A., Adib, F., and Bandosz, T. J. (2001). pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H2S removal from moist air streams. *Carbon*, 39(12) :1897–1905.

Bagreev, A. and Bandosz, T. J. (2004). Efficient hydrogen sulfide adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge derived fertilizer modified with spent mineral oil. *Environmental Science & Technology*, 38(1) :345–351.

Bagreev, A., Bashkova, S., and Bandosz, T. J. (2002). Dual role of water in the process of methyl mercaptan adsorption on activated carbons. *Langmuir*, 18(22) :8553–8559.

Bagreev, A., Menendez, J. A., Dukhno, I., Tarasenko, Y., and Bandosz, T. J. (2004). Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide. *Carbon*, 42(3) :469–476.

Bagreev, A., Menendez, J. A., Dukhno, I., Tarasenko, Y., and Bandosz, T. J. (2005). Oxidative adsorption of methyl mercaptan on nitrogen-enriched bituminous coal-based activated carbon. *Carbon*, 43(1) :208–210.

Bailey, A. and Maggs, F. A. P. (1980). United states patent : 4234326 - filter assemblies with layers of activated carbon fibrous cloth.

Bailey, R. E. (2001). Global hexachlorobenzene emissions. *Chemosphere*, 43(2) :167–182.

Baillargeon, G. (2002). *Probabilite ?s et statistique avec applications en technologie et inge ?nie ?rie.* E ?ditions SMG, Trois-Rivie ?res-Ouest, Que ?bec.

Baléo, J., Pierre Le Cloirec, and Subrenat, A. (2000). Numerical simulation of flows in air treatment devices using activated carbon cloths filters. *Chemical Engineering Science*, 55(10) :1807–1816.

Bandosz, T. J. (1999). Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide. *Carbon*, 37(3) :483–491.

Bansal, R. C. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis, Boca Raton.

Bashkova, S., Bagreev, A., and Bandosz, T. J. (2002a). Adsorption of methyl mercaptan on activated carbons. *Environmental Science & Technology*, 36(12) :2777–2782.

Bashkova, S., Bagreev, A., and Bandosz, T. J. (2002b). Effect of surface characteristics on adsorption of methyl mercaptan on activated carbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(17) :4346–4352.

Bashkova, S., Bagreev, A., and Bandosz, T. J. (2003). Adsorption/Oxidation of CH3SH on activated carbons containing nitrogen. *Langmuir*, 19(15) :6115–6121.

Bashkova, S., Bagreev, A., and Bandosz, T. J. (2005). Catalytic properties of activated carbon surface in the process of adsorption/oxidation of methyl mercaptan. *Catalysis Today*, 99(3-4) :323–328.

Bashkova, S., Baker, F. S., Wu, X., Armstrong, T. R., and Schwartz, V. (2007). Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide : On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen. *Carbon*, 45(6) :1354–1363.

Basu, S. (2007). *Recent Trends in Fuel Cell Science And Technology*. Springer-Verlag New York Inc., New Delhi.

Baudu, M., Cloirec, P. L., and Martin, G. (1991). Pollutant adsorption onto activated carbon membranes. *Water Science and Technology*, 23 :1659–1666.

Baudu, M., Cloirec, P. L., and Martin, G. (1992). La regeneration par échauffement intrinseque, de charbons actifs utilisés pour le traitement d'air. *Environmental Technology*, 13(5) :423.

Belkacemi, K. and Broadbent, A. D. (1999). Air flow through textiles at high differential pressures. *Textile Research Journal*, 69(1) :52–58.

Benson, B. (2003). Experience with capstone and ingersoll-rand microturbines using waste fuels. In *Workshop on Microturbine Applications*, Calgary, Canada.

Berton, G. and Sigli, D. (1999). Numerical simulation of filtration flow through and around textile fibers. *Textile Research Journal*, 69(5) :318–324.

Biard, P. (2009). *Contribution au développement d'un procédé de lavage chimique compact*. PhD thesis, Univesité de Rennes I, Rennes, France.

Biard, P., Bouzaza, A., and Wolbert, D. (2007). Photocatalytic degradation of two volatile fatty acids in monocomponent and multicomponent systems : Comparison between batch and annular photoreactors. *Applied Catalysis B : Environmental*, 74(3-4) :187–196.

Biogasmax (2010). Biogas european projects for biogas production and biogas fabrication for transport and sustainable developement. http ://www.biogasmax.eu/.

Biron, M. (2007a). *Techniques de l'Ingénieur*, chapter Silicones ou siloxanes - Structure et propriétés N2880. Tissot.

Biron, M. (2007b). *Techniques de l'Ingénieur*, chapter Silicones ou siloxanes - Applications N2882. Tissot.

Blake, F. (1922). The resistance of packing to fluid flow. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 14 :415–421.

BMU (2010). Bundesumweltministeriums. http ://www.bmu.de. Internetseite des Bundesumweltministeriums - BMU.

Boehm, H. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5) :759–769.

Borowski, S. and Szopa, J. S. (2007). Experiences with the dual digestion of municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*, 98(6) :1199–1207.

Bougrier, C., Albasi, C., Delgenès, J., and Carrère, H. (2006). Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability. *Chemical Engineering and Processing*, 45(8) :711–718.

Bougrier, C., Delgenès, J., and Carrère, H. (2007). Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 34(1) :20–27.

Boulinguiez, B. and Le Cloirec, P. (2009). Adsorption/Desorption of tetrahydrothiophene from natural gas onto granular and Fiber-Cloth activated carbon for fuel cell applications. *Energy & Fuels*, 23(2) :912–919.

Braguglia, C. M., Mininni, G., and Gianico, A. (2008). Is sonication effective to improve biogas production and solids reduction in excess sludge digestion ? *Water Science & Technology*, 57(4) :479–483.

Braschkat, J., Gärtner, S. O., and Reinhardt, G. A. (2003). Biogas versus other biofuels : a comparative environmental assessment. In *The Future of Biogas in Europe II*, pages 8–14, Esbjerg Denmark. University of Southern Denmark, Bioenergy Department.

Brasquet, C. and Le Cloirec, P. (1997). Adsorption onto activated carbon fibers : Application to water and air treatments. *Carbon*, 35(9) :1307–1313.

Brasquet, C. and Le Cloirec, P. (1999). Effects of activated carbon cloth surface on organic adsorption in aqueous solutions. use of statistical methods to describe mechanisms. *Langmuir*, 15(18) :5906–5912.

Brasquet, C. and Le Cloirec, P. (2000). Pressure drop through textile fabrics – experimental data modelling using classical models and neural networks. *Chemical Engineering Science*, 55(15) :2767–2778.

Brokaw, R. S. (1969). Predicting transport properties of dilute gases. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 8(2) :240–253.

Brosseau, J. and Heitz, M. (1994). Trace gas compound emissions from municipal landfill sanitary sites. *Atmospheric Environment*, 28(2) :285–293.

Brunauer, S., Emmet, P., and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 60(2) :309–319.

Busca, G. (2009). Bases and basic materials in industrial and environmental chemistry : A review of commercial processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(14) :6486–6511.

Caramaro, L. (2006). *Techniques de l'Ingénieur*, chapter Textiles à usage technique. Tissot, Paris, T.I. edition.

Carman (1937). Fluid flow through granular beds. *Chemical Engineering Research and Design*, 15 :150–166.

Carrott, P. J. M., Carrott, M. M. L. R., and Cansado, I. P. P. (2001). Reference data for the adsorption of dichloromethane on carbon materials. *Carbon*, 39(3) :465–472.

Cavenati, S., Grande, C. A., and Rodrigues, A. E. (2006). Separation of CH4/CO2/N2 mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. *Chemical Engineering Science*, 61(12) :3893–3906.

Celzard, A., Perrin, A., Albiniak, A., Broniek, E., and Marêché, J. (2007). The effect of wetting on pore texture and methane storage ability of NaOH activated anthracite. *Fuel*, 86(1-2) :287–293.

Chatterjee, G., Houde, A. A., and Stern, S. A. (1997). Poly(ether urethane) and poly(ether urethane urea) membranes with high H2S/CH4 selectivity. *Journal of Membrane Science*, 135(1) :99–106.

Cheng, Z., Zha, S., and Liu, M. (2007). Influence of cell voltage and current on sulfur poisoning behavior of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 172(2) :688–693.

Chiriac, R., Carre, J., Perrodin, Y., Fine, L., and Letoffe, J. (2007). Characterisation of VOCs emitted by open cells receiving municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2) :249–263.

Clark, P. B. and Nujjoo, I. (2000). Ultrasonic sludge pretreatment for enhanced sludge digestion. *Water and Environment Journal*, 14(1) :66–71.

Clausse, B., Garrot, B., Cornier, C., Paulin, C., Simonot-Grange, M., and Boutros, F. (1998). Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic faujasite : correlation between the thermodynamic and kinetic properties and the prediction of air cleaning. *Microporous and Mesoporous Materials*, 25(1-3) :169–177.

Colquhoun, D. (1969). A comparison of estimators for a two-parameter hyperbola . *Journal of the Royal Statistical Society : Series C (Applied Statistics)*, 18(2) :130–140.

Comiti, J. and Renaud, M. (1989). A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drop measurements : application to beds packed with parallelepipedal particles. *Chemical Engineering Science*, 44(7) :1539–1545.

Condon, J. (2006). *Surface area and porosity determinations by physisorption : measurements and theory*. Elsevier, Amsterdam ; ;Boston, 1st ed. edition.

Cosoli, P., Ferrone, M., Pricl, S., and Fermeglia, M. (2008). Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption : Part i. GCMC molecular simulations. *Chemical Engineering Journal*, 145(1) :86–92.

Coulson, J. M., Richardson, J. F., Backhurst, J. R., and Harker, J. H. (1999). *Coulson and Richardson's Chemical Engineering Vol.1*, volume 1 of *Chemical Engineering*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 6 edition.

Cui, H. and Turn, S. Q. (2009). Adsorption/desorption of dimethylsulfide on activated carbon modified with iron chloride. *Applied Catalysis B : Environmental*, 88(1-2) :25–31.

Cui, H., Turn, S. Q., and Reese, M. A. (2009). Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons. *Catalysis Today*, 139(4) :274–279.

Dalai, A. K., Majumdar, A., and Tollefson, E. L. (1999). Low temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide in sour produced wastewater using activated carbon catalysts. *Environmental Science & Technology*, 33(13) :2241–2246.

Dalai, A. K., Tollefson, E. L., Yang, A., and Sasaoka, E. (1997). Oxidation of methyl mercaptan over an activated carbon in a Fixed-Bed reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(11) :4726–4733.

Das, D., Gaur, V., and Verma, N. (2004). Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber. *Carbon*, 42(14) :2949–2962.

de Wild, P., Nyqvist, R., de Bruijn, F., and Stobbe, E. (2006). Removal of sulphur-containing odorants from fuel gases for fuel cell-based combined heat and power applications. *Journal of Power Sources*, 159 :995–1004.

Deed, C., Rosevear, A., Gronow, J., Braithwaite, P., and Smith, R. (2004a). Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines. Technical report, UK Environment Agency, Bristol, UK.

Deed, C., Rosevear, A., Gronow, J., Braithwaite, P., and Smith, R. (2004b). Guidance on monitoring trace components in landfill gas. Technical report, UK Environment Agency, Bristol, UK.

Desikan, P. and Amber, C. (1964). Catalytic hydrodesulphurization of thiophene v. the hydrothiophenes. selective poisoning and acidity of the catalyst surface. *Canadian Journal Chemistry*, 42 :843–850.

Deublein, D. (2008). *Biogas from waste and renewable resources : an introduction*. Wiley-VCH, Weinheim [Germany].

Dewil, R., Appels, L., and Baeyens, J. (2006). Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energy Conversion and Management*, 47(13-14) :1711–1722.

Dowd, J. E. and Riggs, D. S. (1965). A comparison of estimates of Michaelis-Menten kinetic constants from various linear transformations. *Journal of Biological Chemistry*, 240(2) :863–869.

Dufour, A., Celzard, A., Ouartassi, B., Broust, F., Fierro, V., and Zoulalian, A. (2009). Effect of micropores diffusion on kinetics of CH4 decomposition over a wood-derived carbon catalyst. *Applied Catalysis A : General*, 360(2) :120–125.

Dwivedi, P., Gaur, V., Sharma, A., and Verma, N. (2004). Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber. *Separation and Purification Technology*, 39(1-2) :23–37.

Eklund, B., Anderson, E., Walker, B., and Burrows, D. (1998). Characterization of landfill gas composition at the fresh kills municipal Solid-Waste landfill. *Environmental Science & Technology*, 32(15) :2233–2237.

El-Fadel, M., Findikakis, A. N., and Leckie, J. O. (1996). Temperature effects in modeling solid waste biodegradation. *Environmental Technology*, 17(9) :915.

Emamipour, H., Hashisho, Z., Cevallos, D., Rood, M. J., Thurston, D. L., Hay, K. J., Kim, B. J., and Sullivan, P. D. (2007). Steady-State and dynamic desorption of organic vapor from activated carbon with electrothermal swing adsorption. *Environmental Science & Technology*, 41(14) :5063–5069.

EPA (1995). Compilation of air pollutant emission factors. volume i : Stationary. point and area sources, fifth edition, AP-42. section 2 : Solid waste disposal. Technical report, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards.

Epps, H. (1996). Prediction of single-layer fabric air permeability by statistical modeling. *Journal of testing and evaluation*, 24(1) :26–31.

Ergun, S. (1952). Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Process*, 48 :89–94.

EurObserv'ER (2008). Biogas barometer. Technical report, Observ'ER, Paris.

EurObserv'ER (2009). The state of renewable energies in europe, 9th ed. Technical report, Observ'ER, Paris.

Evans, R., Marconi, U. M. B., and Tarazona, P. (1986). Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 82(10) :1763–1787.

Everaert, K. and Baeyens, J. (2004). Catalytic combustion of volatile organic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 109(1-3) :113–139.

Farag, H. (2007). Selective adsorption of refractory sulfur species on active carbons and carbon based CoMo catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(1) :1–8.

Farmer, C. T., Milne, P. J., Riemer, D. D., and Zika, R. G. (1994). Continuous hourly analysis of C2-C10 non-methane hydrocarbon compounds in urban air by GC-FID. *Environmental Science & Technology*, 28(2) :238–245.

Faur-Brasquet, C. and Le Cloirec, P. (2003). Modelling of the flow behavior of activated carbon cloths using a neural network approach. *Chemical Engineering and Processing*, 42(8-9) :645–652.

Favre, E., Bounaceur, R., and Roizard, D. (2009). Biogas, membranes and carbon dioxide capture. *Journal of Membrane Science*, 328(1-2) :11–14.

Fierro, V., niz, G. M., Basta, A. H., El-Saied, H., and Celzard, A. (2010). Rice straw as precursor of activated carbons : activation with ortho-phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3) :27–34. PMID : 20605677.

Fierro, V., Torné-Fernández, V., Montané, D., and Celzard, A. (2008). Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111(1-3) :276–284.

Finocchio, E., Baldi, M., Busca, G., Pistarino, C., Romezzano, G., Bregani, F., and Toledo, G. P. (2000). A study of the abatement of VOC over V2O5-WO3-TiO2 and alternative SCR catalysts. *Catalysis Today*, 59(3-4) :261–268.

Finocchio, E., Garuti, G., Baldi, M., and Busca, G. (2008). Decomposition of hexamethylcyclotrisiloxane over solid oxides. *Chemosphere*, 72(11) :1659–1663.

Finocchio, E., Montanari, T., Garuti, G., Pistarino, C., Federici, F., Cugino, M., and Busca, G. (2009). Purification of biogases from siloxanes by adsorption : On the regenerability of activated carbon sorbents. *Energy & Fuels*, 23(8) :4156–4159.

Foger, K. and Ahmed, K. (2005). Catalysis in high-temperature fuel cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 :2149–2154.

Foo, K. and Hameed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1) :2–10.

Fossey, J. (1993). *Les radicaux libres en chimie organique*. Masson, Paris.

Fournel, L., Mocho, P., Brown, R., and le Cloirec, P. (2010). Modeling breakthrough curves of volatile organic compounds on activated carbon fibers. *Adsorption*.

Fuller, E. N., Schettler, P. D., and Giddings, J. C. (1966). New method for prediction of binary Gas-phase diffusion coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry*, 58(5) :18–27.

Gales, L., Mendes, A., and Costa, C. (2003). Recovery of acetone, ethyl acetate and ethanol by thermal pressure swing adsorption. *Chemical Engineering Science*, 58(23-24) :5279–5289.

Gaur, A., Park, J., Maken, S., Song, H., and Park, J. (2010). Landfill gas (LFG) processing via adsorption and alkanolamine absorption. *Fuel Processing Technology*, 91(6) :635–640.

Gerardi, M. (2003). *The microbiology of anaerobic digesters*. Wiley-Interscience, Hoboken N.J.

Giess, P., Bush, A., and Dye, M. (1999). Trace gas measurements in landfill gas from closed landfill sites. *International Journal of Environmental Studies*, 57(1) :65.

Giraudet, S. (2006). *Exothermicité de l'adsorption de composés organiques volatils en lit fixe de charbon actif : modélisation et validation expérimentale*. PhD thesis, Univesité de Nantes.

Girods, P., Dufour, A., Fierro, V., Rogaume, Y., Rogaume, C., Zoulalian, A., and Celzard, A. (2009). Activated carbons prepared from wood particleboard wastes : Characterisation and phenol adsorption capacities. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1) :491–501.

Global Carbon Project (2007). Carbon reductions and offsets. Technical report, Global Carbon Project.

Gniotek, K. and Tokarski, P. (2000). New methods of assessing static and dynamic flow characteristics of textiles. *Textile Research Journal*, 70(1) :53–58.

Goodings, A. (1964). Air flow through textile fabrics. *Textile Research Journal*, 34(8) :713–724.

Gooijer, H., Warmoeskerken, M., and Groot Wassink, J. (2003a). Flow resistance of textile materials : Part i : Monofilament fabrics. *Textile Research Journal*, 73(5) :437–443.

Gooijer, H., Warmoeskerken, M., and Groot Wassink, J. (2003b). Flow resistance of textile materials : Part II : multifilament fabrics. *Textile Research Journal*, 73(6) :480–484.

Görisch, U. (2008). *La production de biogaz*. Ulmer, Paris.

Graiver, D., Farminer, K. W., and Narayan, R. (2003). A review of the fate and effects of silicones in the environment. *Journal of Polymers and the Environment*, 11(4) :129–136.

Gruber, F. (1999). Engine arrangement.

Gunay, A. (2007). Application of nonlinear regression analysis for ammonium exchange by natural (Bigadic) clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3) :708–713.

Gurudatt, K. and Tripathi, V. (1998). Studies on changes in morphology during carbonization and activation of pretreated viscose rayon fabrics. *Carbon*, 36(9) :1371–1377.

Hagen, M., Polman, E., Myken, A., Jensen, J. K., Jönsson, O., and Dahl, A. (2001). Adding gas from biomass to the gas grid. Technical Report Adding gas from biomass to the gas grid, Danish Gas Technology Centre.

Hagmann, M., Heimbrand, E., and Hentschel, P. (2002). Determination of siloxanes in biogas from landfills and sewage treatment plants. *SÖFW-Journal*, 128(8) :3–7.

Hagmann, M., Hesse, E., Hentschel, P., and Bauer, T. (2001). Purification of biogas - removal of volatile silicones. In *Proceedings Sardinia 2001*, Cagliari, Italy.

Harasimowicz, M., Orluk, P., Zakrzewska-Trznadel, G., and Chmielewski, A. (2007). Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment. *Journal of Hazardous Materials*, 144(3) :698–702.

Herdin, G., Gruber, F., Küffmeier, R., and Brandt, A. (2000). Solutions for siloxane problems in gas engines utilizing landfill and sewage gas. In *Spring Technical Conference*, volume 3, San Antonio, Texas. ASME - ICE.

Ho, Y. S. (2004). Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42(10) :2115–2116.

Ho, Y. S. (2006a). Isotherms for the sorption of lead onto peat : comparison of linear and non-linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(1) :81–86.

Ho, Y. S. (2006b). Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern : A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, 40(1) :119–125.

Ho, Y. S., Porter, J., and McKay, G. (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat : Copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air & Soil Pollution*, 141 :1–33.

Holm-Nielsen, J. B. and Seadi, T. A. (2003). The present and future of biogas in europe. In *The Future of Biogas in Europe II*, pages 104–110, Esbjerg Denmark. University of Southern Denmark, Bioenergy Department.

Houng, K. and Lee, D. (1998). Comparisons of linear and nonlinear langmuir and freundlich curve-fit in the study of cu, cd, and pb adsorption on taiwan soils. *Soil Science*, 163(2) :115–121.

Huppmann, R., Lohoff, H. W., and Schröder, H. F. (1996). Cyclic siloxanes in the biological waste water treatment process – determination, quantification and possibilities of elimination. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 354(1) :66–71.

Hwang, K. S., Choi, D. K., Gong, S. Y., and Cho, S. Y. (1997). Adsorption and thermal regeneration of methylene chloride vapor on an activated carbon bed. *Chemical Engineering Science*, 52(7) :1111–1123.

Idel'c̃ik, I. (1986). *Memento des pertes de charge : coefficients de pertes de charge singulières et de pertes de charge par frottement*. Eyrolles, Paris.

Israelson, G. (2004). Results of testing various natural gas desulfurization adsorbents. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 13 :282–286.

IUPAC (1972). Manual of symbols and terminology, colloids and surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 31 :578.

Jaffrin, A., Bentounes, N., Joan, A. M., and Makhlouf, S. (2003). Landfill biogas for heating greenhouses and providing carbon dioxide supplement for plant growth. *Biosystems Engineering*, 86(1) :113–123.

Jaganathan, S., Maze, B., Vahedi Tafreshi, H., and Pourdeyhimi, B. (2008). Simulating liquid flow through virtual glass fiber mats. *Textile Research Journal*, 78(10) :903–910.

Jensen, J. K. and Jensen, A. B. (2000). Biogas and natural gas fuel mixture for the future. In *The Future of Biogas in Europe II*, Séville.

Jönsson, O., Polman, E., Jensen, J. K., Eklund, R., Schyl, H., and Ivarsson, S. (2003). Sustainable gas enters the european gas distribution system. In *The Future of Biogas in Europe II*, Danish Gas Technology Center. Danish Gas Technology Center.

Kadirvelu, K., Faur-Brasquet, C., and Le Cloirec, P. (2000). Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by adsorption onto activated carbon cloths. *Langmuir*, 16(22) :8404–8409.

Kang, S., Bae, J., Kim, H., Jun, K., Jeong, S., Chary, K. V. R., Yoon, Y., and Kim, M. (2007). Effective removal of odorants in gaseous fuel for the hydrogen station using hydrodesulfurization and adsorption. *Energy & Fuels*, 21(6) :3537–3540.

Kapdi, S., Vijay, V., Rajesh, S., and Prasad, R. (2005). Biogas scrubbing, compression and storage : perspective and prospectus in indian context. *Renewable Energy*, 30(8) :1195–1202.

Katoh, H., Kuniyoshi, I., Hirai, M., and Shoda, M. (1995). Studies of the oxidation mechanism of sulphur-containing gases on wet activated carbon fibre. *Applied Catalysis B : Environmental*, 6(3) :255–262.

Khan, M. A., wook Kim, S., Rao, R. A. K., Abou-Shanab, R., Bhatnagar, A., Song, H., and Jeon, B. (2010). Adsorption studies of dichloromethane on some commercially available GACs : effect of kinetics, thermodynamics and competitive ions. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3) :963–972.

Kim, D. J. and Yie, J. E. (2005). Role of copper chloride on the surface of activated carbon in adsorption of methyl mercaptan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283(2) :311–315.

Kim, K., Kang, C., You, Y., Chung, M., Woo, M., Jeong, W., Park, N., and Ahn, H. (2006). Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons. *Catalysis Today*, 111(3-4) :223–228.

Kim, K., Shon, Z., Kim, M., Sunwoo, Y., Jeon, E., and Hong, J. (2008). Major aromatic VOC in the ambient air in the proximity of an urban landfill facility. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3) :754–764.

Kinniburgh, D. G. (1986). General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol*, 20(9) :895–904.

Knaebel, K. S. and Reinhold, H. E. (2003). Landfill gas : From rubbish to resource. *Adsorption*, 9(1) :87–94.

Ko, C., Song, H., Park, J., Han, S., and Kim, J. (2007). Selective removal of sulfur compounds in city-gas by adsorbents. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24(6) :1124–1127.

Kopp, J., Muller, J., Dichtl, N., and Schwedes, J. (1997). Anaerobic digestion and dewatering characteristics of mechanically disintegrated excess sludge. *Water Science & Technology*, 36(11) :129–136.

Kurita, Y. and Kondo, M. (1954). Dipole moments of cyclic siloxanes and thiosiloxanes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 27(3) :160–163.

la Cour Jansen, J., Gruvberger, C., Hanner, N., Aspegren, H., and Svärd, A. (2004). Digestion of sludge and organic waste in the sustainability concept for malmö, sweden. *Water Science & Technology*, 49(10) :163–169.

Lanari, D. and Franci, C. (1998). Biogas production from solid wastes removed from fish farm effluents. *Aquatic Living Resources*, 11(4) :289–295.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9) :1361–1403.

Launder, B. E. and Spalding, D. B. (1974). The numerical computation of turbulent flows. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 3(2) :269–289.

Le Cloirec, P. (1998). *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement*. Tech.& Doc./Lavoisier, Paris.

Le Cloirec, P., Brasquet, C., and Subrenat, A. (1997). Adsorption onto fibrous activated carbon : Applications to water treatment. *Energy & Fuels*, 11(2) :331–336.

Le Leuch, L., Subrenat, A., and Le Cloirec, P. (2003). Hydrogen sulfide adsorption and oxidation onto activated carbon cloths : Applications to odorous gaseous emission treatments. *Langmuir*, 19(26) :10869–10877.

Le Leuch, L., Subrenat, A., and Le Cloirec, P. (2005). Hydrogen sulfide and ammonia removal on activated carbon fiber Cloth-Supported metal oxides. *Environmental Technology*, 26 :1243–1254.

Lee, D., Ko, E., Lee, H. C., Kim, S., and Park, E. D. (2008). Adsorptive removal of tetrahydrothiophene (THT) and tert-butylmercaptan (TBM) using Na-Y and AgNa-Y zeolites for fuel cell applications. *Applied Catalysis A : General*, 334(1-2) :129–136.

Lettinga, G., Rebac, S., and Zeeman, G. (2001). Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends in Biotechnology*, 19(9) :363–370.

Li, R., Chen, S., Li, X., Lar, J. S., He, Y., and Zhu, B. (2009). Anaerobic codigestion of kitchen waste with cattle manure for biogas production. *Energy & Fuels*, 23(4) :2225–2228.

Lide, D. R. (2004). *Handbook Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, FL, 85 edition.

Light, T. S., Licht, S., Bevilacqua, A. C., and Morash, K. R. (2005). The fundamental conductivity and resistivity of water. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(1) :E16–E19.

Liu, S., Teo, W., Tan, X., and Li, K. (2005). Preparation of PDMSvi-Al2O3 composite hollow fibre membranes for VOC recovery from waste gas streams. *Separation and Purification Technology*, 46(1-2) :110–117.

Lombardi, L., Carnevale, E., and Corti, A. (2006). Greenhouse effect reduction and energy recovery from waste landfill. *Energy*, 31(15) :3208–3219.

López-Fonseca, R., de Rivas, B., Gutiérrez-Ortiz, J. I., Aranzabal, A., and González-Velasco, J. R. (2003). Enhanced activity of zeolites by chemical dealumination for chlorinated VOC abatement. *Applied Catalysis B : Environmental*, 41(1-2) :31–42.

Lord, E. (1955). Air flow through plugs of textile fibers. *The Journal of the Textile Institute*, 46 :191–213.

Lordgooei, M., Rood, M. J., and Rostam-Abadi, M. (2001). Modeling effective diffusivity of volatile organic compounds in activated carbon fiber. *Environmental Science & Technology*, 35(3) :613–619.

Lukehurst, C. T. (2003). Biogas from AD as a key technology for nutrient management in great britain and nothern ireland. In *The Future of Biogas in Europe II*, pages 59–66, Esbjerg Denmark. University of Southern Denmark, Bioenergy Department.

Luo, L., Ramirez, D., Rood, M. J., Grevillot, G., Hay, K. J., and Thurston, D. L. (2006). Adsorption and electrothermal desorption of organic vapors using activated carbon adsorbents with novel morphologies. *Carbon*, 44(13) :2715–2723.

Macdonald, I. F., El-Sayed, M. S., Mow, K., and Dullien, F. A. L. (1979). Flow through porous media-the ergun equation revisited. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 18(3) :199–208.

Mangun, C. L., Daley, M. A., Braatz, R. D., and Economy, J. (1998). Effect of pore size on adsorption of hydrocarbons in phenolic-based activated carbon fibers. *Carbon*, 36(1-2) :123–129.

Matatov-Meytal, U. and Sheintuch, M. (2005). Activated carbon cloth-supported Pd-Cu catalyst : Application for continuous water denitrification. *Catalysis Today*, 102-103 :121–127.

Matsui, T. and Imamura, S. (2010). Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge. *Bioresource Technology*, 101(1, Supplement 1) :S29–S32.

Matsuzaki, Y. and Yasuda, I. (2000). The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode : Part i. dependence on temperature, time, and impurity concentration. *Solid State Ionics*, 132(3-4) :261–269.

McBean, E. A. (2008). Siloxanes in biogases from landfills and wastewater digesters. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 35(4) :431–436.

McKay, G. and Al-Duri, B. (1988). Prediction of bisolute adsorption isotherms using single-component data for dye adsorption onto carbon. *Chemical Engineering Science*, 43(5) :1133–1142.

McKay, G. and Bino, M. J. (1988). Adsorption of pollutants from wastewater onto activated carbon based on external mass transfer and pore diffusion. *Water Research*, 22(3) :279–286.

Moletta, R. (2008). *La méthanisation*. Tec & Doc Lavoisier, Paris.

Monneyron, P., Faur-Brasquet, C., Sakoda, A., Suzuki, M., and Le Cloirec, P. (2002). Competitive adsorption of organic micropollutants in the aqueous phase onto activated carbon cloth : Comparison of the IAS model and neural networks in modeling data. *Langmuir*, 18(13) :5163–5169.

Montillet, A. and Le Coq, L. (2001). Characteristics of fixed beds packed with anisotropic particles–Use of image analysis. *Powder Technology*, 121(2-3) :138–148.

Moon, S. and Shim, J. (2006). A novel process for CO2/CH4 gas separation on activated carbon fibers–electric swing adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(2) :523–528.

Morawski, A., Kalucki, K., Nakashima, M., and Inagaki, M. (1994). Modified carbonization of polyacrylonitrile by incorporation of FeCl2 and Fe(NO3)3–pore structure. *Carbon*, 32(8) :1457–1461.

Mudliar, S., Giri, B., Padoley, K., Satpute, D., Dixit, R., Bhatt, P., Pandey, R., Juwarkar, A., and Vaidya, A. (2010). Bioreactors for treatment of VOCs and odours - a review. *Journal of Environmental Management*, 91(5) :1039–1054.

Nabovati, A., Llewellin, E. W., and Sousa, A. C. (2010). Through-thickness permeability prediction of three-dimensional multifilament woven fabrics. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 41(4) :453–463.

Nagata, Y. (2003). Measurement of odor threshold by triangle odor bag method. Technical report, Japan Environmental Sanitation Center, Japan.

Nah, I., Kang, Y., Hwang, K., and Song, W. (2000). Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Water Research*, 34(8) :2362–2368.

Nakayama, A., Suzuki, K., Enoki, T., ichi Koga, K., Endo, M., and Shindo, N. (1996). Electronic and magnetic properties of activated carbon fibers. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 69(2) :333–339.

Narros, A., Del Peso, M., Mele, G., Vinot, M., Fernandez, E., and Rodrigez, M. (2009). Determination of siloxanes in landfill gas by adsorption on tenax tubes and TD-GC-MS. In *Proceedings Sardinia 2009*, Cagliari, Italy.

Neckàr, B. and Ibrahim, S. (2003). Theoretical approach for determining pore characteristics between fibers. *Textile Research Journal*, 73(7) :611–619.

Neimark, A. V., Lin, Y., Ravikovitch, P. I., and Thommes, M. (2009). Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon*, 47(7) :1617–1628.

Neves, L., Oliveira, R., and Alves, M. (2006). Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge. *Waste Management*, 26(2) :176–181.

Nielsen, L. H. (2003). Important socio-economic elements of centralised co-digestion in denmark. In *The Future of Biogas in Europe II*, pages 99–103, Esbjerg Denmark. University of Southern Denmark, Bioenergy Department.

Nishimura, S. and Yoda, M. (1997). Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber. *Water Science and Technology*, 36(6-7) :349–356.

Norheim, A., Warnhus, I., Brostrom, M., Hustad, J., and Vik, A. (2007). Experimental studies on the influence of H2S on solid oxide fuel cell performance at 800 °C. *Energy & Fuels*, 21(2) :1098–1101.

Novochinskii, I., Song, C., Ma, X., Liu, X., Shore, L., Lampert, J., and Farrauto, R. (2004). Low-Temperature H2S removal from Steam-Containing gas mixtures with ZnO for fuel cell application. 1. ZnO particles and extrudates. *Energy & Fuels*, 18(2) :576–583.

Noyola, A., Morgan-Sagastume, J., and López-Hernández, J. (2006). Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater : Odor control and Energy/Resource recovery. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 5(1) :93–114.

Obuskovic, G., Poddar, T. K., and Sirkar, K. K. (1998). Flow swing membrane Absorption–Permeation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(1) :212–220.

Ozahi, E., Gundogdu, M. Y., and Carpinlioglu, M. (2008). A modification on ergun's correlation for use in cylindrical packed beds with non-spherical particles. *Advanced Powder Technology*, 19 :369–381.

Packer, J. (1974). *The chemistry of the thiol group*. Wiley, London, patai edition.

Perry, R. H. and Green, D. (2008). *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. McGraw-Hill Professional, 8th revised edition edition.

Persoff, P. and Thomas, J. F. (1988). Estimating Michaelis-Menten or langmuir isotherm constants by weighted nonlinear least squares. *Soil Science Society of America Journal*, 52(3) :886–889.

Pierce, J. (2005). Siloxane quantification, removal and impact on landfill gas utilization facilities. In *8th Annual Lmop Conference And Project Expo*, Baltimore, Maryland. SCS Energy.

Piroonlerkgul, P., Laosiripojana, N., Adesina, A., and Assabumrungrat, S. (2009). Performance of biogas-fed solid oxide fuel cell systems integrated with membrane module for CO2 removal. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 48(2) :672–682.

Pomfret, M., Demircan, O., Sukeshini, A., and Walker, R. (2006). Fuel oxidation efficiencies and exhaust composition in solid oxide fuel cells. *Environmental Science & Technology*, 40 :5574–5579.

Popat, S. and Deshusses, M. (2008). Biological removal of siloxanes from landfill and digester gases : Opportunities and challenges. *Environmental Science & Technology*, 42(22) :8510–8515.

Porter, J. F., McKay, G., and Choy, K. H. (1999). The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory. *Chemical Engineering Science*, 54(24) :5863–5885.

Potivichayanon, S., Pokethitiyook, P., and Kruatrachue, M. (2006). Hydrogen sulfide removal by a novel fixed-film bioscrubber system. *Process Biochemistry*, 41(3) :708–715.

Prabucki, M., Doczyck, W., and Asmus, D. (2001). Removal of organic silicon compounds from landfill and sewer gas. In *Proceedings Sardinia 2001*, Cagliari, Italy.

Radeke, K., Backhaus, K., and Swiatkowski, A. (1991). Electrical conductivity of activated carbons. *Carbon*, 29(1) :122–123.

Åke Nordberg and Edström, M. (2003). Treatment of animal waste in co-digestion biogas plants in sweden. In *The Future of Biogas in Europe II*, pages 24–29, Esbjerg Denmark. University of Southern Denmark, Bioenergy Department.

Ramìrez, M., Gòmez, J. M., Aroca, G., and Cantero, D. (2009). Removal of hydrogen sulfide by immobilized thiobacillus thioparus in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Bioresource Technology*, 100(21) :4989–4995.

Ramos, M., Bonelli, P., Cukierman, A., Carrott, M. R., and Carrott, P. (2010). Adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon cloths derived from a novel regenerated cellulosic precursor. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3) :175–182.

Ramos, M. E., Gonzalez, J. D., Bonelli, P. R., and Cukierman, A. L. (2007). Effect of process conditions on physicochemical and electrical characteristics of Denim-Based activated carbon cloths. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(4) :1167–1173.

Rasi, S., Veijanen, A., and Rintala, J. (2007). Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, 32(8) :1375–1380.

Rautenbach, R. and Welsch, K. (1994). Treatment of landfill gas by gas permeation – pilot plant results and comparison to alternatives. *Journal of Membrane Science*, 87(1-2) :107–118.

Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V., and Llewellyn, F. R. P. (2007). Density functional theory model of adsorption on amorphous and microporous solids. In *Characterization of Porous Solids VII - Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII), Aix-en-Provence, France, 26-28 May 2005*, volume Volume 160, pages 9–16. Elsevier.

Reynolds, O. (1900). *Papers on mechanical and physical subjects*. The University Press, Cambridge.

RheinEnergie AG (2009). Renewable energy - basis for sustainable generation.

Ricaurte Ortega, D. (2009). *Etude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux : application au traitement des biogaz*. PhD thesis, Univesité de Nantes.

Ricaurte Ortega, D. and Subrenat, A. (2009). Siloxane treatment by adsorption into porous materials. *Environmental Technology*, 30(10) :1073–1083.

Richardson, J. F., Harker, J. H., and Backhurst, J. R. (2002). *Coulson and Richardson's Chemical Engineering Vol. 2*, volume 2 of *Chemical Engineering*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 5 edition.

Ringpfeil, M., Gerhardt, M., Zittwitz, M., Blokesch, A., Pelenc, V., Speter, W., and Wolf, M. (2005). Recovering energy from organic residues during sewage purification. *Industrial Biotechnology*, 1(2) :119–121.

Rizk, M. C., Bergamasco, R., and Tavares, C. R. G. (2007). Anaerobic co-digestion of fruit and vegetable waste and sewage sludge. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5(A29).

Roh, H., Jun, K., Kim, J., Kim, J., Park, D., Kim, J., and Yang, S. (2004). Adsorptive desulfurization of natural gas for fuel cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10(4) :511–515.

Rouquerol, J., Avnir, D., and Fairbridge, C. (1994). IUPAC recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, 66(8) :1739–1758.

Roustan, M. (2004). *Techniques de l'Ingénieur*, chapter Absorption en traitement d'air. Tissot, Paris, T.I. edition.

Royston, J. P. (1982). An extension of shapiro and wilk's w test for normality to large samples. *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)*, 31(2) :115–124. ArticleType : primary_article / Full publication date : 1982 / Copyright © 1982 Royal Statistical Society.

Rulkens, W. (2008). Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy : Overview and assessment of the various options. *Energy & Fuels*, 22(1) :9–15.

Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley-Interscience, New York, USA.

Ryu, Z., Rong, H., Zheng, J., Wang, M., and Zhang, B. (2002). Microstructure and chemical analysis of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods. *Carbon*, 40(7) :1144–1147.

Santiso, E. E., George, A. M., Turner, C. H., Kostov, M. K., Gubbins, K. E., Buongiorno-Nardelli, M., and Sliwinska-Bartkowiak, M. (2005). Adsorption and catalysis : The effect of confinement on chemical reactions. *Applied Surface Science*, 252(3) :766–777.

Satokawa, S., Kobayashi, Y., and Fujiki, H. (2005). Adsorptive removal of dimethylsulfide and t-butylmercaptan from pipeline natural gas fuel on ag zeolites under ambient conditions. *Applied Catalysis B : Environmental*, 56(1-2) :51–56.

Schieder, D., Schneider, R., and Bischof, F. (2000). Thermal hydrolysis (TDH) as a pretreatment method for the digestion of organic waste. *Water Science & Technology*, 41(3) :181–187.

Schmersahl, R., Mumme, J., and Scholz, V. (2007). Farm-Based biogas production, processing, and use in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(26) :8946–8950.

Schweigkofler, M. and Niessner, R. (1999). Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis. *Environmental Science & Technology*, 33(20) :3680–3685.

Schweigkofler, M. and Niessner, R. (2001). Removal of siloxanes in biogases. *Journal of Hazardous Materials*, 83(3) :183–196.

Shanbhag, P. V., Guha, A. K., and Sirkar, K. K. (1996). Membrane-Based integrated Absorption–Oxidation reactor for destroying VOCs in air. *Environmental Science & Technology*, 30(12) :3435–3440.

Sheskin, D. (2000). *Handbook of parametric and nonparametric statistical procedures*. Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, 2nd ed. edition.

Shin, H., Park, J., Park, K., and Song, H. (2002). Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption. *Environmental Pollution*, 119(2) :227–236.

Smet, E. and Langenhove, H. V. (1998). Abatement of volatile organic sulfur compounds in odorous emissionsfrom the bio-industry. *Biodegradation*, 9(3) :273–284.

Smet, E., Langenhove, H. V., and Bo, I. D. (1999). The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste. *Atmospheric Environment*, 33(8) :1295–1303.

Sosnowski, P., Wieczorek, A., and Ledakowicz, S. (2003). Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Advances in Environmental Research*, 7(3) :609–616.

Sphan, H. and Schlünder, E. (1975). The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests—I : Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests. *Chemical Engineering Science*, 30(5-6) :529–537.

Spiegel, R. J. and Preston, J. L. (2000). Test results for fuel cell operation on anaerobic digester gas. *Journal of Power Sources*, 86(1-2) :283–288.

Staley, B., Xu, F., Cowie, S., Barlaz, M., and Hater, G. (2006). Release of trace organic compounds during the decomposition of municipal solid waste components. *Environmental Science & Technology*, 40(19) :5984–5991.

Steinhart, J. S. and Hart, S. R. (1968). Calibration curves for thermistors. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 15(4) :497–503.

Stern, S. A., Krishnakumar, B., Charati, S. G., Amato, W. S., Friedman, A. A., and Fuess, D. J. (1998). Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant. *Journal of Membrane Science*, 151(1) :63–74.

Stoddart, J., Zhu, M., Staines, J., Rothery, E., and Lewicki, R. (1999). Experience with halogenated hydrocarbons removal from landfill gas. In *Proceedings Sardinia 1999*, Cagliari, Italy.

Subrenat, A., Baléo, J., and Cloirec, P. L. (2000). Analysis of pressure drops in pleated activated carbon cloth filters. *Journal of Environmental Engineering*, 126(6) :562–568.

Subrenat, A., Baléo, J. N., Le Cloirec, P., and Blanc, P. E. (2001). Electrical behaviour of activated carbon cloth heated by the joule effect : desorption application. *Carbon*, 39(5) :707–716.

Subrenat, A. and Le Cloirec, P. (2003). Thermal behavior of activated carbon cloths heated by joule effect. *Journal of Environmental Engineering*, 129(12) :1077–1084.

Subrenat, A. and Le Cloirec, P. (2004). Adsorption onto activated carbon cloths and electrothermal regeneration : Its potential industrial applications. *Journal of Environmental Engineering*, 130(3) :249–257.

Suez, G., IFP, and ADEME (2009). Etude biogaz - etat des lieux et potentiel du biométhane carburant. Technical report, Groupe de Travail Energie-Environnement de l'Association FranÃğaise du Gaz Naturel pour Véhicules.

Sullivan, P. D. and Rood, M. J. (2001). Adsorption and electrothermal desorption of hazardous organic vapors. *Journal of Environmental Engineering*, 127(3) :217.

Sullivan, P. D., Rood, M. J., Dombrowski, K. D., and Hay, K. J. (2004a). Capture of organic vapors using adsorption and electrothermal regeneration. *Journal of Environmental Engineering*, 130(3) :258–267.

Sullivan, P. D., Rood, M. J., Grevillot, G., Wander, J. D., and Hay, K. J. (2004b). Activated carbon fiber cloth electrothermal swing adsorption system. *Environmental Science & Technology*, 38(18) :4865–4877.

Suzuki, M. (1990). *Adsorption Engineering*. Elsevier Science Pub Co.

Svensson, M., Petersson, A., and Held, J. (2009). Renewable methane : An important aspect when establishing a more diversified sourcing and distribution of energy gas in sweden. In *4th World Gas Conference*, Buenos Aires, Argentina.

Tamai, H., Nagoya, H., and Shiono, T. (2006). Adsorption of methyl mercaptan on surface modified activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300(2) :814–817.

ter Maat, H., Hogendoorn, J., and Versteeg, G. (2005). The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent : Part i. the absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions. *Separation and Purification Technology*, 43(3) :183–197.

The R Foundation for Statistical Computing (2010).

Théoblad, O. (2004). Référentiel technico-économique des unités de méthanisation de produits organiques agricoles et non agricoles Ãă petite échelle en europe 2004. Technical report, ADEME.

Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M., and Neis, U. (2001). Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. *Water Research*, 35(8) :2003–2009.

Tien, C. (1995). *Adsorption Calculations and Modeling*. Butterworth-Heinemann.

Tokarska, M. (2004). Neural model of the permeability features of woven fabrics. *Textile Research Journal*, 74(12) :1045–1048.

Tomasi, C., Baratieri, M., Bosio, B., Arato, E., and Baggio, P. (2006). Process analysis of a molten carbonate fuel cell power plant fed with a biomass syngas. *Journal of Power Sources*, 157(2) :765–774.

Tóth, J. (2002). *Adsorption : theory, modeling, and analysis*. Marcel Dekker, New York.

Truong, L. and Abatzoglou, N. (2005). A H2S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. *Biomass and Bioenergy*, 29(2) :142–151.

Urban, W., Lohmann, H., and Gòmez, J. S. (2009). Catalytically upgraded landfill gas as a cost-effective alternative for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 193(1) :359 – 366. Scientific Advances in Fuel Cell Systems.

Valente Nabais, J., Canário, T., Carrott, P., and Carrott, M. (2007). Production of activated carbon cloth with controlled structure and porosity from a new precursor. *Journal of Porous Materials*, 14(2) :181–190.

Venables, W. (2002). *Modern applied statistics with S*. Springer, New York, 4th ed. edition.

Versteeg, H. (1996). *An introduction to computational fluid dynamics the finite volume methode*. Longman, Essex, reprinted edition.

Wakao, N., Kaguei, S., and Funazkri, T. (1979). Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds : Correlation of nusselt numbers. *Chemical Engineering Science*, 34(3) :325–336.

Wakita, H., Tachibana, Y., and Hosaka, M. (2001). Removal of dimethyl sulfide and t-butylmercaptan from city gas by adsorption on zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 46(2-3) :237–247.

Wang, Q., Mazé, B., Tafreshi, H. V., and Pourdeyhimi, B. (2006). A note on permeability simulation of multifilament woven fabrics. *Chemical Engineering Science*, 61(24) :8085–8088.

Wang, Q., Maze, B., Tafreshi, H. V., and Pourdeyhimi, B. (2007). On the pressure drop modeling of monofilament-woven fabrics. *Chemical Engineering Science*, 62(17) :4817–4821.

Weiland, P. (2006). Biomass digestion in agriculture : A successful pathway for the energy production and waste treatment in germany. *Engineering in Life Sciences*, 6(3) :302–309.

Wellinger, A. (2003). Socio-economic aspects of agricultural biogas production. In *The Future of Biogas in Europe II*, pages 92–98, Esbjerg Denmark. University of Southern Denmark, Bioenergy Department.

Wheless, E. and Pierce, J. (2004). Siloxanes in landfill and digester gas update. Technical report, SCS Energy, California.

Wilke, C. R. and Lee, C. Y. (1955). Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors. *Industrial & Engineering Chemistry*, 47(6) :1253–1257.

Wolf, H. E. and Schlünder, E. U. (1999). Adsorption equilibrium of solvent mixtures on silica gel and silica gel coated ceramics. *Chemical Engineering and Processing*, 38(3) :211–218.

Wu, M., Zha, Q., Qiu, J., Guo, Y., Shang, H., and Yuan, A. (2004). Preparation and characterization of porous carbons from PAN-based preoxidized cloth by KOH activation. *Carbon*, 42(1) :205–210.

Yang, R. T. (2003). *Adsorbents : Fundamentals and Applications*. Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey.

Yao, M., Zhang, Q., Hand, D. W., and Taylor, R. (2009). Modeling of adsorption and regeneration of volatile organic compounds on activated carbon fiber cloth. *Journal of Environmental Engineering*, 135(12) :1371–1379.

Yasyerli, S., Ar, I., Dogu, G., and Dogu, T. (2002). Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber. *Chemical Engineering and Processing*, 41(9) :785–792.

You, S. Y., Park, Y. H., and Park, C. R. (2000). Preparation and properties of activated carbon fabric from acrylic fabric waste. *Carbon*, 38(10) :1453–1460.

Zhao, X. S., Ma, Q., and Lu, G. Q. M. (1998). VOC removal : Comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon. *Energy & Fuels*, 12(6) :1051–1054.

Zou, S. C., Lee, S. C., Chan, C. Y., Ho, K. F., Wang, X. M., Chan, L. Y., and Zhang, Z. X. (2003). Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in guangzhou, south china. *Chemosphere*, 51(9) :1015–1022.

Annexe

Analyse élémentaire par microscopie électronique à balayage couplé à un spectromètre de dispersion d'énergie

Ces analyses correspondent pour tout ou partie des résultats présent dans la table 2.2. Elles ont été réalisées sont des matériaux n'ayant pas adsorbé de COV.

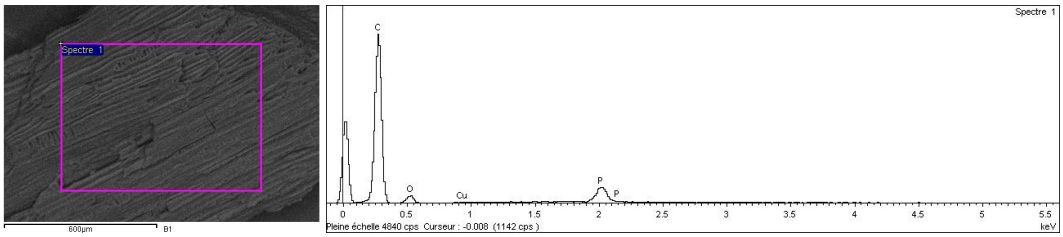


FIGURE 4.77 – Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone étendue à la surface du matériau `B1` et le spectre correspondant

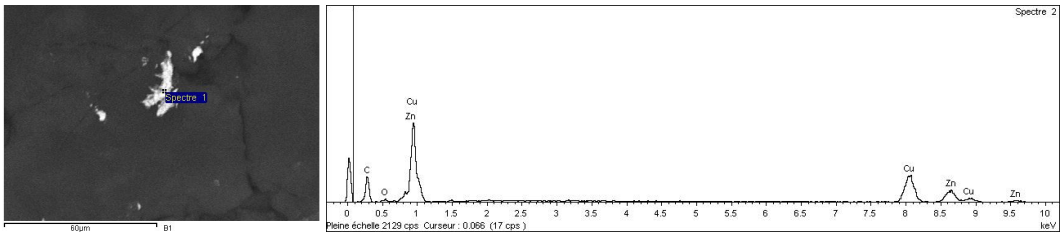


FIGURE 4.78 – Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone localisée à la surface du matériau `B1` et le spectre correspondant

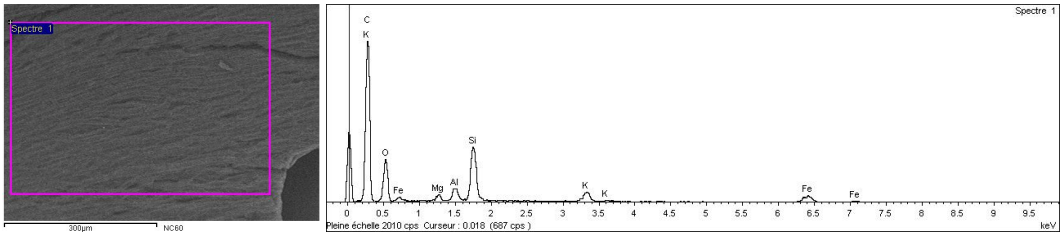


FIGURE 4.79 – Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone étendue à la surface du matériau `NC60` et le spectre correspondant

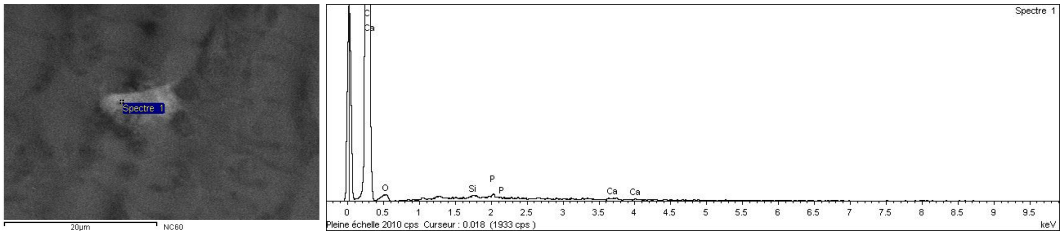


FIGURE 4.80 – Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone localisée à la surface du matériau `NC60` et le spectre correspondant

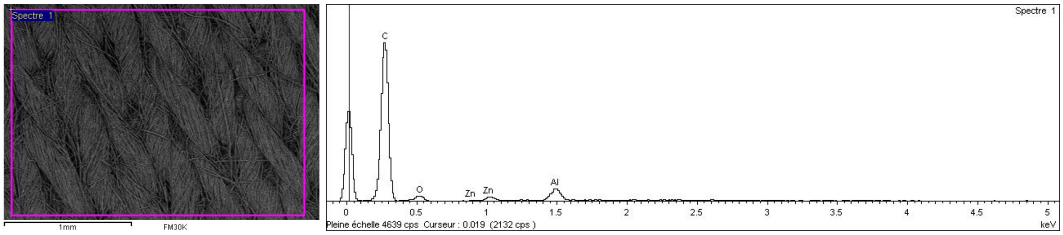


FIGURE 4.81 – Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone étendue à la surface du matériau `FM30K` et le spectre correspondant

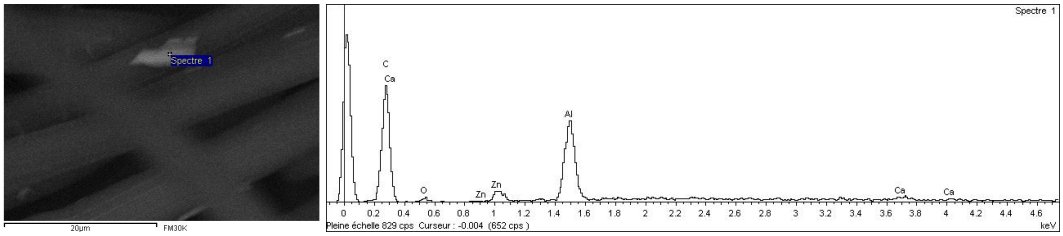


FIGURE 4.82 – Image MEB avec analyse élémentaire sur une zone localisée à la surface du matériau `FM30K` et le spectre correspondant

Unité pilote de mesure des pertes de charge

Figure 4.83 – Photographies de l'équipement utilisé dans l'unité pilote de mesure de perte de charge dans les textiles : gestion du flux, capteur de pression différentielle, points de mesure et vue d'ensemble.

Unité pilote d'adsorption en dynamique

Figure 4.84 – Photographies de l'équipement utilisé dans l'unité pilote d'adsorption en dynamique : réservoir de COV sous forme liquide, jeu de contrôleur massique gaz et module d'adsorption–désorption pour les textiles

Analyse de la phase gaz par GC/MS lors de la désorption d'échantillon chargé en COV.

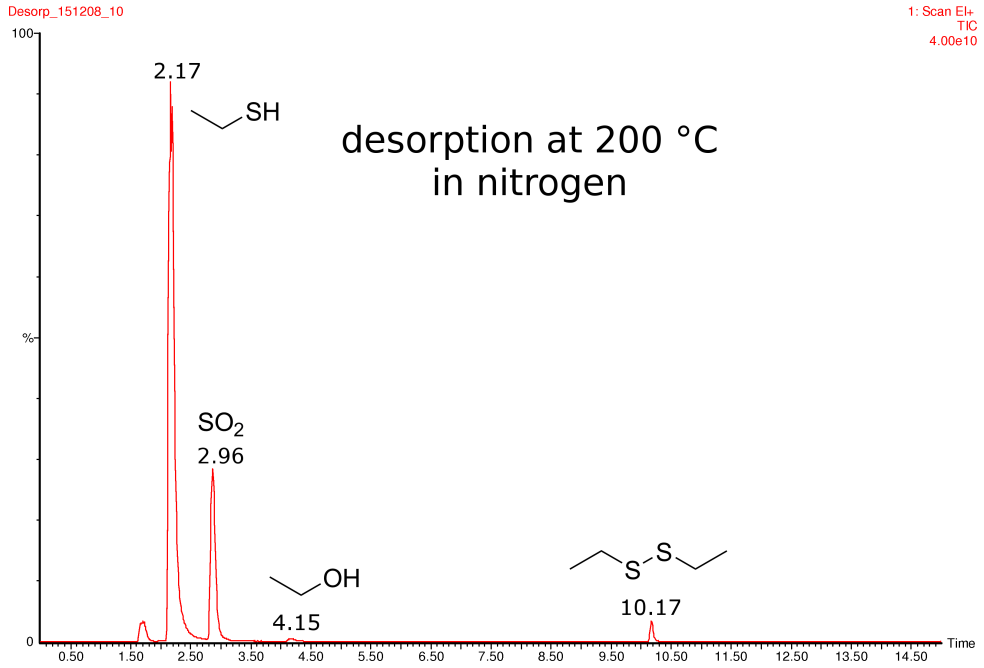


FIGURE 4.85 – Chromatogramme d'un échantillon de la phase gaz d'un adsorbant chargé en éthanethiol et désorbé à 200 °C sous azote.

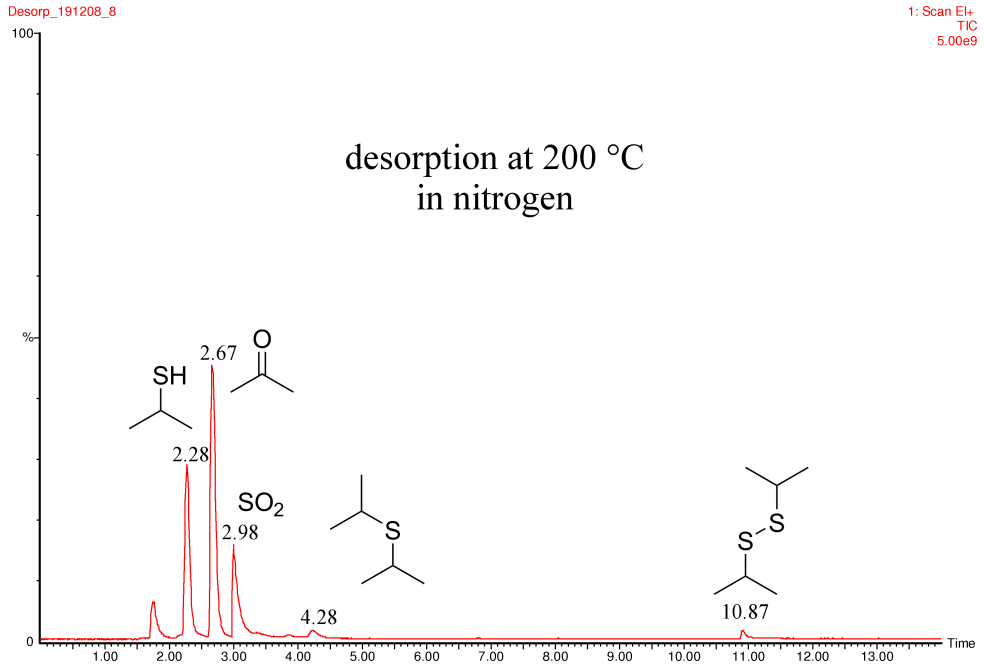


FIGURE 4.86 – Chromatogramme d'un échantillon de la phase gaz d'un adsorbant chargé en isopropanethiol et désorbé à 200 °C sous azote.

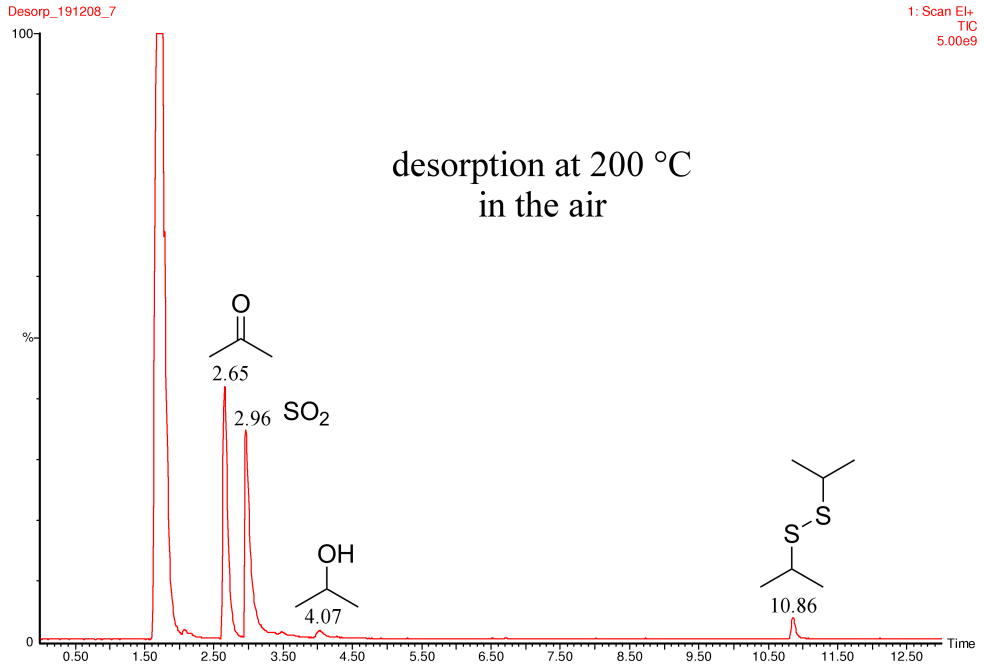


FIGURE 4.87 – Chromatogramme d'un échantillon de la phase gaz d'un adsorbant chargé en isopropanethiol et désorbé à 200 °C sous air reconstitué.

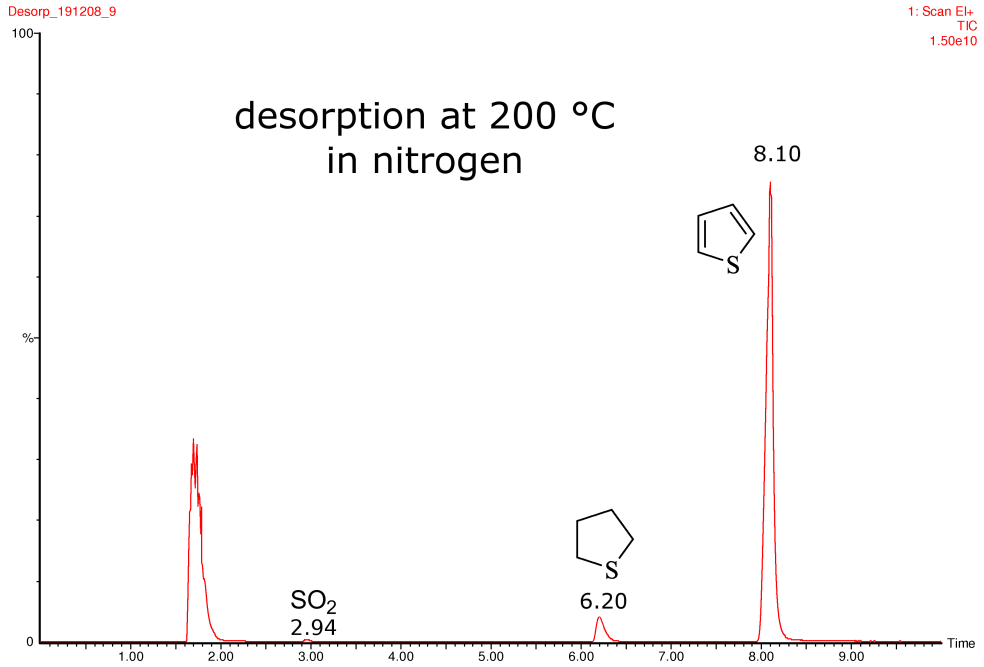


FIGURE 4.88 – Chromatogramme d'un échantillon de la phase gaz d'un adsorbant chargé en THT et désorbé à 200 °C sous azote.

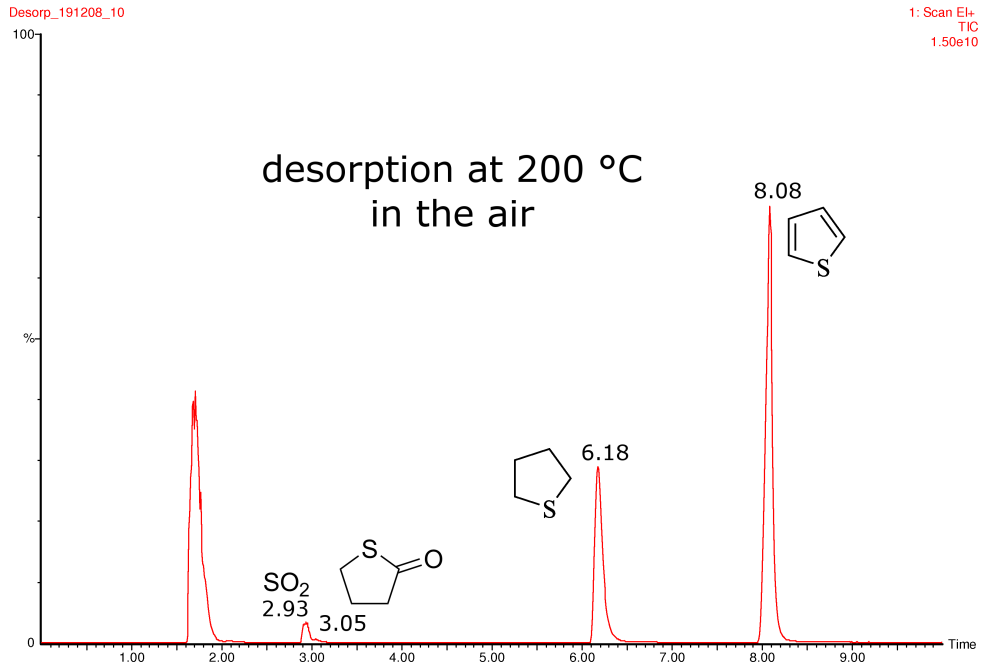


FIGURE 4.89 – Chromatogramme d'un échantillon de la phase gaz d'un adsorbant chargé en THT et désorbé à 200 °C sous air reconstitué.

Résumé

mots clefs : BIOGAZ, ADSORPTION, TEXTILE DE CARBONE ACTIVÉ, COMPOSÉ ORGANIQUE VOLATIL, SIMULATION NUMÉRIQUE

Un procédé d'adsorption–électrodésorption sur textile de carbone activé est proposé afin de répondre à la problématique des composés organiques volatils à l'état de traces dans les gaz à fort potentiel énergétique : *biogaz* et *gaz de ville*. Une approche expérimentale en deux parties a été conduite afin de premièrement, sélectionner le matériau adéquat dans les conditions opératoires considérées et modéliser les phénomènes *physico-chimiques* relatifs à l'adsorption et la désorption thermique ; deuxièmement, mettre en œuvre ce matériau dans une unité pilote de purification en continu, à l'échelle du laboratoire.

Un échantillon représentatif de COV est retenu : toluène, isopropanol, dichlorométhane, éthanethiol, octaméthylecyclotétrasiloxane et tétrahydrothiophène. L'adsorption et la désorption de ces composés sur différents textiles de carbone activé sont caractérisées, modélisées et quantifiées afin de pouvoir dimensionner l'unité pilote de traitement en continu.

L'utilisation d'outils de simulation numérique des écoulements et de l'adsorption en continu amènent une réflexion globale sur les limites liées à la définition et à l'approche habituelle des modèles physiques dans ce type de procédé.

Les résultats expérimentaux obtenus avec l'unité pilote de purification en continu offrent un premier jeu de données pour appréhender la faisabilité de ce procédé et dresser la liste des obstacles à surmonter avant tout industrialisation.

Abstract

keywords: BIOGAS, ADSORPTION, ACTIVATED CARBON FABRIC, VOLATILE ORGANIC COMPOUND, NUMERICAL SIMULATION

An adsorption-electrodesorption process on activated carbon fabric is deemed to address the issue of volatile organic compounds at trace concentrations in methane-rich gases: *biogas* and *natural gas*. The experimental procedure is divided into two connected sections so as to, firstly, assess the potential of several materials and define the most relevant in the working conditions by means of modelling chemical and physical phenomena adsorption-bound and desorption-bound; secondly implement this fabric in a specific lab-scale pilot-unit, designed to perform continuous treatment.

Adsorption and desorption in steady conditions of the studied organic volatile compounds: toluene, isopropanol, methylene chloride, ethanethiol, octamethylecyclotetrasiloxane et tetrahydrothiophene, on several activated carbon fabrics are characterised, modelled et quantified in order to design the lab-scale pilot-unit.

Numerical simulations are applied to fluid dynamics through fabric filters and continuous adsorption models. This approaches a global understanding upon limits conveyed by the customary definition of physical models in similar process cases.

Experimental results performed with the lab-scale pilot-unit brings a first data set to openly discuss the relevancy of the suggested process in order to remove noxious compound from biogases and natural gas.