



HAL
open science

**MISE AU POINT D'UN DISPOSITIF COUPLE
MANOMETRIQUE CALORIMETRIQUE POUR
L'ETUDE DE L'ADSORPTION DE FLUIDES
SUPERCRITIQUES DANS DES MILIEUX
MICROPOREUX ET MESOPOREUX**

Adil Mouahid

► **To cite this version:**

Adil Mouahid. MISE AU POINT D'UN DISPOSITIF COUPLE MANOMETRIQUE CALORIMETRIQUE POUR L'ETUDE DE L'ADSORPTION DE FLUIDES SUPERCRITIQUES DANS DES MILIEUX MICROPOREUX ET MESOPOREUX. Physique [physics]. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2010. Français. NNT : 10PAUU3020 . tel-00573997

HAL Id: tel-00573997

<https://theses.hal.science/tel-00573997>

Submitted on 6 Mar 2011

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.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE de PAU et des PAYS de l'ADOUR

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE
LEURS APPLICATIONS**

par

Adil MOUAHID

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : **PHYSIQUE**

**MISE AU POINT D'UN DISPOSITIF COUPLE MANOMETRIQUE-
CALORIMETRIQUE POUR L'ETUDE DE L'ADSORPTION DE FLUIDES
SUPERCRITIQUES DANS DES MILIEUX MICROPOREUX ET
MESOPOREUX**

Soutenu le 10 décembre 2010

Après avis des rapporteurs :

M. PINEIRO Manuel

Professeur – Université de Vigo

M. DALMAZZONE Didier

Ingénieur de recherche HDR – ENSTA Paris

Devant la Commission d'examen formée de :

M. CEZAC Pierre

Professeur – Université de Pau et des Pays de l'Adour – *Président du Jury*

M. PIJAUDIER-CABOT Gilles

Professeur – Université de Pau et des Pays de l'Adour

M. BESSIERES David

Maître de conférences HDR – Université de Pau et des Pays de l'Adour

Mme. BEURROIES Isabelle

Maître de conférences – Université de Provence Marseille

Résumé

Au cours de ce travail, un dispositif de mesure couplé manométrique-calorimétrique a été développé pour déterminer simultanément les isothermes et les enthalpies d'adsorption dans des intervalles élevés de pression et température. Ce dispositif couplé comprend un calorimètre Calvet C80 (de setaram) associé à un dispositif manométrique développé in-situ. Il permet d'étudier les phénomènes d'adsorption de gaz sur des solides poreux pour des températures comprises entre 303.15K à 423.15K et des pressions comprises entre 0 et 2.5MPa. Dans un premier temps, une description complète de l'appareillage et des protocoles expérimentaux sont exposés. Dans un second temps, la fiabilité et la reproductibilité de ce dispositif a été testée en réalisant des mesures sur un échantillon poreux benchmark (Filtrisorb F400) à 318.15K. Les mesures ont été complétées, à différentes températures, avec celles obtenues par méthode gravimétrique afin d'établir des informations à haute température et haute pression. Ces dispositifs ont permis d'étudier l'adsorption de fluide supercritique (azote N_2 , méthane CH_4 , dioxyde de carbone CO_2) dans des charbons actifs et des silices microporeuse ou mésoporeuse. L'adsorption du méthane dans une roche de type (TGR) a été également étudiée. Ces résultats expérimentaux sont utilisés pour l'étude des interactions fluide/substrat à prendre en compte dans la simulation moléculaire ou la théorie DFT.

Remerciements

Je souhaiterais remercier mes directeurs de thèse, MM. Gilles PIJAUDIER-CABOT et David BESSIERES, pour leurs disponibilités et leurs écoutes.

Je tiens également à remercier MM. Manuel PINEIRO et Didier DALMAZONNE d'avoir accepté de rapporter cette thèse.

Je souhaite remercier mes amis proches que j'ai eu le plaisir de côtoyer au cours de mes années de thèse : Abdou, Bertrand, Blanca, Damien, Éric K., Franck, Gaël, Guillaume V., Guillaume A., Lionel, Manu, Marlène L., Marlène H., Mathieu, Mélaine, Mikel, Natacha, Nicoca, Paloma, Rachid, Rafik, Sandra, Sandrine, Sonia, Sylvain C., Sylvain G., Sylvain P., Vincent D. ; avec une pensée particulière pour Michel MILHET , Djamel NASRI, Éric NORMANDIN et Didier GRAEBLING qui ont fortement contribué à ma réussite par leur bonne humeur et leur capacité d'écoute. J'adresse mes plus sincères remerciements à Alain BERTHELOT pour sa disponibilité de tous les instants, ainsi qu'à Laurent MARLIN et à son équipe pour leur travail irréprochable.

Je remercie également ma famille pour leur soutien et pour les agréables moments passés en leur compagnie : André, Yvonne, Régine, Lucas, Karine, Roxanne, Guy, Jean-thierry, Brigitte, Ugo, Léa.

Enfin, je souhaite remercier du fond du coeur mes parents et ma soeur pour m'avoir soutenu pendant toutes ces années et sans qui cet ouvrage n'aurait probablement jamais vu le jour.

Table des matières

Résumé	i
Remerciements	iii
Introduction	1
1 Généralités sur l'adsorption et état de l'art	5
1.1 Définition	7
1.2 Types d'adsorption	7
1.2.1 La physisorption	7
1.2.2 La chimisorption	8
1.3 Interactions d'adsorption	8
1.4 Adsorption de gaz	8
1.4.1 Expression des quantités adsorbées : approche de Gibbs	9
1.4.2 Isothermes d'adsorption	12
1.5 Enthalpie d'adsorption	13
1.5.1 Définition thermodynamique de l'enthalpie différentielle d'adsorption	13
1.5.2 Méthode isostérique	14
1.5.3 Méthode calorimétrique	15
1.6 Techniques de mesures des isothermes d'adsorption	16

1.6.1	Manométrie d'adsorption	16
1.6.2	Gravimétrie d'adsorption	17
1.7	Méthode de mesure	18
1.7.1	Méthode discontinue	18
1.7.2	Méthode continue	18
1.8	Caractéristiques des adsorbants poreux	19
1.8.1	Surface spécifique	19
1.8.2	Porosité	20
1.8.3	Distribution de la taille des pores (PSDF)	22
1.9	Types d'adsorbants poreux les plus communs	24
1.9.1	Charbon actif	24
1.9.2	Gel de silice	24
1.9.3	Zéolithes	25
1.10	État de l'art	25
2	Techniques expérimentales : description et principe de fonctionnement	35
2.1	Mise au point d'un dispositif calorimétrique-manométrique	37
2.1.1	Calorimètre C80	37
2.2	Description du système manométrique	43
2.3	Système de mesure couplé : manométrique-calorimétrique	49
2.3.1	Procédure expérimentale pour la détermination des quantités adsorbées	51
2.3.2	Détermination de l'incertitude sur les quantités adsorbées	54
2.3.3	Procédure expérimentale pour la détermination des enthalpies différentielles d'adsorption	55
2.3.4	Incertaince sur la détermination de la chaleur différentielle d'adsorption	59
2.4	Technique gravimétrique : balance à suspension magnétique	60

2.4.1	Description du dispositif expérimental	60
2.4.2	La balance à suspension magnétique	60
2.4.3	Mesure et contrôle des paramètres pression et température	62
2.4.4	Principe de mesure	62
2.4.5	Procédure de mesure	64
2.4.6	Détermination de la masse volumique ρ_{gaz}	65
2.4.7	Calibration à l'hélium	66
2.4.8	Précision des mesures	66
3	Résultats expérimentaux et discussion	69
3.1	Validation des techniques expérimentales à partir d'un système benchmark : étude de l'adsorption de CO_2 sur le charbon actif microporeux Filtrasorb F400	71
3.1.1	Système calorimétrique-manométrique : reproductibilité des mesures	71
3.1.2	Système manométrique-calorimétrique : étude comparative avec les données du benchmark	74
3.1.3	Validation du système gravimétrique	80
3.1.4	Validation des systèmes de mesure en température	81
3.2	Étude de l'adsorption du méthane CH_4 , du dioxyde de carbone CO_2 et de l'azote N_2 sur un charbon actif microporeux caractérisé	82
3.2.1	Présentation de l'étude	82
3.2.2	Caractérisation et préparation du charbon	82
3.2.3	Isothermes d'adsorption et chaleurs différentielles d'adsorption : azote N_2 , dioxyde de carbone CO_2 et méthane CH_4	83
3.2.4	Test des potentiels d'interaction fluide/substrat à partir de l'utilisa- tion des résultats expérimentaux	88
3.3	Étude de l'adsorption du méthane sur des silices mésoporeuses	90
3.3.1	Introduction	90

3.3.2	Caractéristiques des silices	91
3.3.3	Étude de la silice 1 : isothermes et enthalpies d'adsorption du méthane	92
3.3.4	Étude de la silice 2 : isotherme et enthalpies d'adsorption, comparaison avec la simulation	93
3.4	Mise en évidence de l'adsorption de méthane sur une roche (TGR) macroporeuse	96
3.4.1	Roche Tight Gas Reservoir (TGR) du champ Sulige	96
3.4.2	Mise en évidence de l'adsorption dans un champ (TGR)	97
Conclusion et perspectives		101
Annexes		117
A Résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption d'excès		117
A.1	Charbon actif EcoSorb (N_2)	118
A.2	Charbon actif EcoSorb (CH_4)	120
A.3	Charbon actif EcoSorb (CO_2)	122
A.4	Charbon actif Filtrasorb F400 (CO_2)	124
A.5	Silice (CH_4)	128
B Résultats expérimentaux des enthalpies d'adsorption		129
B.1	Charbon actif EcoSorb (N_2)	129
B.2	Charbon actif EcoSorb (CH_4)	130
B.3	Charbon actif EcoSorb (CO_2)	131
B.4	Charbon actif Filtrasorb F400 (CO_2)	132
B.5	Silice (CH_4)	133
C Évaluation des incertitudes de mesure		135

C.1	Incertitude sur la détermination des volumes	136
C.2	Incertitude sur la mesure de température	136
C.3	Incertitude sur la mesure de pression	136
C.4	Incertitude sur la masse	137
C.5	Incertitude sur l'équation d'état	137
C.6	Incertitude sur la mesure de quantité adsorbée	137
C.7	Incertitude sur la détermination de la chaleur différentielle d'adsorption	138
C.8	Incertitude sur le volume V_e	139
C.9	Incertitude sur le volume V_E	139
C.10	Incertitude sur la chaleur de compression Q_{comp}	139
C.11	Incertitude sur l'enthalpie différentielle d'adsorption Q_{ads}	140
C.12	Incertitude sur l'enthalpie d'adsorption	140
D	Équations d'état	141
D.1	Équation du Viriel de l'hélium	141
D.2	Équation de Redlich-Kwong	141
E	Équations Empirique	143
E.1	Ajustement des isothermes d'adsorption d'excès du charbon actif EcoSorb	145
E.1.1	Azote	145
E.1.2	Méthane	145
E.1.3	Dioxyde de carbone	145
F	Potentiels d'interactions	147
F.1	Interaction de type 9-3	147
F.2	Interaction de type 10-4	148
F.3	Interaction de type 10-4-3	148

F.4 Interaction externe totale 149

Liste des figures

1.1	Variation de la concentration du composé adsorbable en fonction de la distance par rapport à la surface de l'adsorbant	9
1.2	Surface d'excès de Gibbs	11
1.3	Isothermes d'adsorption	12
1.4	Isotherme d'adsorption à deux températures T_1 et T_2	15
1.5	Schema méthode manométrique	16
1.6	Schéma d'un grain poreux	21
1.7	Mécanismes d'adsorption dans les différents pores	22
1.8	Fonction de distribution de la taille des pores	22
1.9	Vue schématique du dispositif de Zimmerman et al. 2003	26
1.10	Schéma du dispositif de V. Garcia-Cuello et al. 2009	27
1.11	Vue schématique du dispositif de Siperstein et al. 1999	28
1.12	Vue schématique de la cellule de mesure de Siperstein et al. 1999	29
1.13	Vue schématique du dispositif de Dunne et al. 1996	30
1.14	Vue schématique du dispositif de Llewelyn et al. 2005	31
1.15	Vue schématique du dispositif de Karl Berlier et Marc Frère, 1997	32
1.16	Vue schématique du dispositif de Simonot et al. 1997	33
2.1	Vue de coupe du calorimètre Setaram C80	39

2.2	Schéma de montage des thermopiles	40
2.3	Système de mesure manométrique	44
2.4	Schéma de la cellule d'adsorption	47
2.5	Vue d'ensemble du système manométrique-calorimétrique	50
2.6	Programme d'acquisition : exemple de la description d'isotherme d'adsorption	51
2.7	Variation de la chaleur de compression en fonction de la pression ΔP	58
2.8	Schéma de la cellule d'adsorption dans le calorimètre	59
2.9	Vue d'ensemble du dispositif gravimétrique	60
2.10	La balance à suspension magnétique	61
2.11	Schématisation des forces en présence	62
2.12	Principe de la balance à suspension magnétique avec les trois positions de mesures (les parties en rose correspondent aux parties pesées).	64
3.1	Distribution de la taille des pores du charbon actif Filtrasorb F400	72
3.2	Test de reproductibilité - Isothermes d'adsorption de CO_2 sur du charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K (♦)Mesure 1 ; (□)Mesure 2	73
3.3	Test de reproductibilité - Enthalpies d'adsorption de CO_2 sur du charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K (♦)Mesure 1 ; (□)Mesure 2	73
3.4	Données expérimentales sur le système benchmark à 318K	76
3.5	Comparaison des isothermes d'adsorption d'excès sur le système benchmark (♦)Nos mesures ; (-) RWTH-1 ; (- -) TU Delft	77
3.6	Comparaison des isothermes d'adsorption d'excès sur le système benchmark (♦)Nos mesures ; (-) FP Mons	78
3.7	Comparaison des isothermes d'adsorption d'excès sur le système benchmark (♦)Données expérimentale Pini et al. ; (□)Nos mesures	79
3.8	Comparaison des isothermes d'adsorption d'excès sur le système benchmark (♦)Données expérimentale Pini et al. ; (□)Nos mesures expérimentales	80

3.9	Données expérimentales sur le système benchmark à 318K	81
3.10	Fonction de distribution de la taille des pores du charbon actif EcoSorb . .	83
3.11	Isothermes d'adsorption d'excès de l'azote N_2 sur le charbon actif EcoSorb (♦)Manométrie 323.15K; (□)Gravimétrie 323.15K; (▲) Manométrie 353.15 K; (×)Gravimétrie 353.15K; (◇)Manométrie 383.15K; (○)Gravimétrie 383.15 K	84
3.12	Isothermes d'adsorption d'excès du méthane CH_4 sur le charbon actif Eco- Sorb (♦)Gravimétrie 303.15K; (□)Manométrie 323.15K; (▲)Manométrie 353.15K; (○)Gravimétrie 353.15K; (×)Manométrie 383.15K	84
3.13	Isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone CO_2 sur le char- bon actif EcoSorb (♦)Gravimétrie 303.15K; (■)Gravimétrie 323.15K; (▲)Gravimétrie 353.15K; (◇)Manométrie 323.15K; (×)Manométrie 353.15K; (○)Gravimétrie 383.15K	85
3.14	Comparaison des isothermes d'adsorption d'excès sur le charbon actif Eco- Sorb à 353.15K (♦) N_2 ; (▲) CH_4 ; (×) CO_2	86
3.15	Enthalpies d'adsorption de l'azote N_2 sur le charbon actif EcoSorb (○)323.15K; (□)353.15K; (▲)383.15K	87
3.16	Enthalpies d'adsorption du méthane CH_4 sur le charbon actif EcoSorb (○)323.15K; (□)353.15K; (▲)383.15K	87
3.17	Enthalpies d'adsorption du dioxyde de carbone CO_2 sur le charbon actif Eco- Sorb (○)323.15K; (□)353.15K; (▲)383.15K	88
3.18	Traitement de la distribution des tailles de pores du charbon actif EcoSorb .	89
3.19	Isothermes d'adsorption d'excès du méthane CH_4 sur le charbon Eco- sorb, simulations et résultats expérimentaux, (♦)Simulation 353.15K; (■)Manométrie 353.15K; (△) Gravimétrie 353.15K	90
3.20	Structure de la silice 2	91
3.21	Fonction de distribution de la taille des pores de la Silice 2	91

3.22 Isothermes d'adsorption du méthane CH_4 sur la silice 1 (◆)303.15K; (■)323.15K; (▲)343.15K	92
3.23 Enthalpie d'adsorption du méthane CH_4 sur la silice 1 à 303.15K	93
3.24 Isotherme d'adsorption du méthane CH_4 sur la silice 2 à 323.15K	94
3.25 Enthalpie d'adsorption du méthane CH_4 sur la silice 2 à 323.15K	94
3.26 Isotherme d'adsorption d'excès du méthane CH_4 confiné dans la silice à 323K pour un pore de 2.5nm par gravimétrie(×) et par simulation dans l'en- semble GCMC(■)	95
3.27 Isotherme d'adsorption d'excès du méthane CH_4 confiné dans la silice à 323K pour un pore de 2.5nm par gravimétrie(×); simulation dans l'ensemble GCMC(■); ajustement du paramètre de simulation(Δ)	96
3.28 Isotherme d'adsorption d'excès du méthane CH_4 sur la roche TGR à 303.15K	97
3.29 Comparaison des isothermes d'adsorption d'excès du méthane CH_4 sur la roche TGR(×) et sur la silice 1 (◆) à 303.15K	99
F.1 Représentation de l'interaction de type 9-3 sur une paroi de pore	147
F.2 Représentation de l'interaction de type 10-4 sur une paroi de pore	148
F.3 Représentation de l'interaction de type 10-4-3 sur une paroi de pore	149
F.4 Représentation d'un pore de largeur L_z	150

Liste des tableaux

1.1	Études menées sur le couplage	34
2.1	Incertitudes sur les valeurs des volumes du système de mesure. V_c (volume de calibration); V_d (volume dosant); V_{ads} (volume d'adsorption)	45
3.1	Caractéristiques structurales du charbon actif F400	72
3.2	Paramètres de détermination des isothermes d'adsorption de CO_2 sur du charbon actif F400 déterminés à partir de l'équation (3.1)	75
A.1	Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès de l'azote sur le charbon actif Ecosorb par mesure manométrique	118
A.2	Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès de l'azote sur le charbon actif Ecosorb par mesure gravimétrique	119
A.3	Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du méthane sur le charbon actif EcoSorb par mesure manométrique	120
A.4	Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du méthane sur le charbon actif Ecosorb par mesure gravimétrique	121
A.5	Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Ecosorb par mesure manométrique	122
A.6	Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Ecosorb par mesure gravimétrique	123

A.7	Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K par mesure manométrique	124
A.8	Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K en fonction de la masse volumique de CO_2	124
A.9	Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K par mesure gravimétrique	125
A.10	Comparaisons des valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K aux données du laboratoire RWTH de Aachen	126
A.11	Comparaisons des valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K aux données du laboratoire TU de Delft	126
A.12	Comparaisons des valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K aux données du laboratoire FP de Mons	127
A.13	Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du méthane sur la silice 1	128
A.14	Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du méthane sur la silice 2	128
B.1	Valeurs expérimentales des enthalpies d'adsorption de l'azote sur du charbon actif EcoSorb	129
B.2	Valeurs expérimentales des enthalpies d'adsorption du méthane sur du charbon actif EcoSorb	130
B.3	Valeurs expérimentales des enthalpies d'adsorption du dioxyde de carbone sur du charbon actif EcoSorb	131

B.4	Valeurs expérimentales des enthalpies d'adsorption du dioxyde de carbone sur du charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K	132
B.5	Valeurs expérimentales des enthalpies d'adsorption du méthane sur la silice 1	133
B.6	Valeurs expérimentales des enthalpies d'adsorption du méthane sur la silice 2	133
E.1	Paramètres de l'équation de Toth pour les isothermes d'adsorption d'excès de l'azote sur le charbon actif EcoSorb	145
E.2	Paramètres de l'équation de Toth pour les isothermes d'adsorption d'excès du méthane sur le charbon actif EcoSorb	145
E.3	Paramètres de l'équation de Toth pour les isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif EcoSorb	145

Introduction

Contexte de l'étude

Ce travail a été mené au Laboratoire de Thermodynamique et Energétique des Fluides Complexes de l'Université de Pau et des Pays l'Adour. Le LTEFC est une Unité Mixte de Recherche (UMR 5150) dont l'activité est principalement dédiée au développement d'études en connexion avec le Génie Pétrolier : extraction de gaz dans des milieux peu perméables fissurés, extraction de bruts lourds, captage et stockage géologiques de gaz acides. Á ces fins, le laboratoire est structuré en quatre équipes de recherches : l'équipe "Colloïdes et interfaces" développe des travaux sur les émulsions eau-pétrole brut (formation et rupture des émulsions, modélisation des propriétés des interfaces) et sur les hydrates de gaz (confinement en milieu poreux, transport), l'équipe "Propriétés de transport" s'intéresse aux mesures de masse volumique et viscosité de mélanges complexes et à la modélisation moléculaire en particulier sur les mélanges de gaz acides. L'équipe "Comportements de phase" se consacre à la conception de dispositifs expérimentaux (tension interfaciale sous pression, thermodiffusion sous pression), à l'acquisition de données expérimentales, au développement de nouveaux procédés de récupération, au développement de modèles capables de prédire le comportement de phase des fluides. L'équipe "géomécanique - milieu poreux" développe des travaux en mécanique des géomatériaux, couplages en géo-mécanique, sur les effets interfaciaux dans les milieux poreux et les écoulements en milieu poreux, avec des applications aux "Tight Gas Reservoirs (TGR)" et au couplage endommagement et perméabilité dans les milieux quasi-fragiles. Notre étude a été réalisée au sein de ce dernier groupe sous la direction de M. David Bessières et M. Gilles Pijaudier-Cabot.

Problématiques industrielles

La demande mondiale d'énergie va croître de manière significative dans les prochaines décennies, en particulier dans les pays en développement. Cette croissance de la demande sera principalement due à la production d'électricité et aux besoins de transport. Dans ce contexte, les énergies fossiles (pétrole, gaz et charbon) vont continuer à jouer un rôle majeur tant que celles-ci seront disponibles et en attendant des énergies alternatives pouvant s'y substituer massivement. Cette croissance pose deux défis technologiques majeurs : d'une part, concilier la consommation de cette quantité accrue d'énergies fossiles avec la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre liées aux activités humaines, et d'autre part, renouveler et diversifier les ressources. Dans ce contexte, les sources d'hydrocarbures dites non conventionnelles (car difficiles et coûteuses à exploiter et dans le passé économiquement non rentables) font maintenant l'objet d'un intérêt grandissant au sein des compagnies pétrolières, en particulier de notre partenaire industriel TOTAL. Parmi ces réserves non conventionnelles, on peut citer : les gaz de réservoirs compacts ou réservoirs de gaz à très faible perméabilité (les T.G.R : Tight Gas Reservoirs), les gaz de charbon (CoalBedMethane) et les gaz de schiste (gas shales). Un des points communs entre ces gisements est de les exploiter d'une part de façon rentable et d'autre part de façon "propre" c'est-à-dire notamment en étant capable de ré-enfouir et stocker les gaz à effet de serre, le dioxyde de carbone en premier lieu, qu'ils sont susceptibles de produire. Les approches utilisées pour l'étude des propriétés thermophysiques (statique et de transports) dans les gisements conventionnels se révèlent inadaptées dans le cas de ces réserves souvent microporeuses. Les tailles de pores sont telles que les effets de surface (qui deviennent prépondérants par rapport aux effets volumiques) et de confinement affectent de manière inhabituelle la répartition des fluides et les propriétés thermophysiques. Notamment il est primordial de prendre en compte les effets d'adsorption et de mouillage.

Objectifs de la thèse

De part ses nombreuses applications potentielles, les principaux mécanismes du phénomène d'adsorption ont été compris et validé [1–4] au moins dans le cas de fluides simples et pour des conditions standards (pression atmosphérique). Mais la description cohérente à l'aide de modèle macroscopique ou de simulations moléculaires de l'adsorption de fluides supercritiques [5–10] sur des substrats microporeux ou mésoporeux [11–17] dans des conditions étendues de pression et de température suppose une parfaite description des interactions entre le fluide et le substrat. Dans ce but, l'apport de données de quantités adsorbées et aussi de chaleurs (ou enthalpies) d'adsorption sur des substrats bien caractérisés se révèle indispensable. Si la littérature présente des données de quantités adsorbées, en particulier sur des charbons actifs [18–53], les données calorimétriques directes de chaleurs différentielles [54–70], sont bien moindres. Aussi, l'objectif principal de ce travail est de développer un dispositif expérimental pour la mesure simultanée de quantités adsorbées et des chaleurs différentielles d'adsorption dans des intervalles étendus de pression [0- 2.5MPa] et de température [303.15-423.15K]. Dans ce but, un dispositif manométrique a été couplé à un calorimètre dans une configuration originale. En parallèle, les quantités adsorbées ont été également mesurées à partir d'une technique gravimétrique : une balance à suspension magnétique opérationnelle dans un large intervalle de pression. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés prioritairement à l'adsorption du méthane, constituant majoritaire des réserves non conventionnelles et aussi à l'adsorption du dioxyde de carbone, principal gaz à effet de serre qu'il convient de ré-enfouir dans les réservoirs. Dans le but d'études connexes aux problématiques des CoalBedMethane (CBM), les substrats sélectionnés sont des charbons actifs microporeux parfaitement caractérisés. Nous nous sommes également intéressés à la mise en évidence de l'adsorption de méthane dans des silices microporeuses ou mésoporeuses.

Plan de la thèse

Le premier chapitre de ce travail expose le cadre théorique de notre étude. Des rappels génériques sur le phénomène d'adsorption sont fournis. Ensuite, une revue bibliographique des dispositifs existants est fournie, avec un éclairage particulier sur les dispositifs couplé (manométrique-calorimétrique) opérationnels dans des larges intervalles de pression

et de température. Le second chapitre est consacré à une description détaillée de la mise au point et du principe de fonctionnement de notre dispositif manométrique-calorimétrique. Les opérations de calibration et les incertitudes liées aux mesures expérimentales sont largement détaillées. Le dispositif gravimétrique, ses éléments constitutifs et son principe de fonctionnement, sont également présentés. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le troisième chapitre. Un charbon actif microporeux, système benchmark, est étudié afin de valider nos dispositifs expérimentaux. Ensuite, l'adsorption de méthane et de dioxyde de carbone est étudiée sur un charbon microporeux et sur des silices mésoporeuses, parfaitement caractérisés. À titre illustratif, l'utilité de ces résultats pour ajuster des potentiels en simulations moléculaires est largement démontrée. Enfin, l'adsorption est étudiée sur une roche de type TGR.

CHAPITRE

1

Généralités sur

l'adsorption et état de l'art

En préambule nous nous proposons de rappeler des généralités sur le phénomène d'adsorption, le but étant ici de se familiariser avec les différentes grandeurs et caractéristiques physiques utilisées durant mon travail. Après la présentation de ces généralités sur l'adsorption, nous donnerons des informations sur les différentes techniques de mesures des quantités adsorbées et des chaleurs différentielles d'adsorption. Enfin, ce chapitre sera conclu avec un état de l'art exhaustif sur les dispositifs expérimentaux permettant de mesurer simultanément les isothermes et les enthalpies d'adsorption dans des intervalles étendus de pression et de température.

1.1 Définition

L'adsorption est un phénomène général qui se produit lorsque les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) sont en contact avec un solide poreux, les molécules viennent se fixer sur la surface poreuse du solide provoquant ainsi une augmentation de la concentration du fluide au voisinage de celle-ci. Le solide sur lequel l'adsorption se produit est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat. L'adsorption se traduit ainsi comme un processus de remplissage des pores dont le facteur de contrôle est le volume des pores. Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent de la nature chimique des constituants mis en jeu, ce qui amène à distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

1.2 Types d'adsorption

1.2.1 La physisorption

L'adsorption physique, ou physisorption, ne fait intervenir aucune réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle est exothermique et se produit sans modifications de la structure moléculaire, ce qui la rend alors réversible : les molécules adsorbées peuvent être désorbées. Les forces mises en jeu sont des forces de type Van der Waals et électrostatiques, qui sont des forces faibles pouvant être facilement rompues d'où la possibilité de désorbées

les molécules. L'énergie dégagée varie entre 5 et 40 kJ.mol^{-1} . En physisorption, l'adsorption peut aller de quelques molécules piégées sur la surface à une monocouche et jusqu'à plusieurs couches pouvant former une phase liquide.

1.2.2 La chimisorption

L'adsorption chimique, ou chimisorption, fait intervenir des réactions avec formation de liens chimiques entre la molécule adsorbable et la surface de l'adsorbant. Une énergie d'activation est toujours nécessaire en chimisorption, et à basse température le système n'a pas suffisamment d'énergie thermique pour atteindre l'équilibre thermodynamique. L'énergie de liaison mise en jeu est plus forte que dans celle de la physisorption et le processus est irréversible. L'énergie dégagée est du même ordre de grandeur que l'échange d'énergie obtenue lors d'une réaction chimique, elle varie entre 40 et 800 kJ.mol^{-1} , l'adsorption se fait nécessairement sous forme de monocouche. Notre étude ne traite que du cas de la physisorption.

1.3 Interactions d'adsorption

Lorsqu'une molécule approche une surface solide, un équilibre s'établit entre les forces intermoléculaires attractive et répulsive [71]. Si des molécules ont déjà été adsorbées, les interactions adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat entrent en jeu. Les forces responsables de la physisorption incluent toujours les interactions d'attraction dispersive et les répulsions courtes. Ces interactions ne dépendent pas de la nature polaire de l'adsorbant ou de l'adsorbat et sont donc des interactions non spécifiques.

1.4 Adsorption de gaz

Les équilibres thermodynamiques qui vont permettre de décrire les interactions solide-gaz dépendent de la température et de la pression, mais également du potentiel d'interaction entre la phase solide et la phase gazeuse. Ainsi la quantité de molécules gazeuses adsorbées

varie en fonction de la température, de la pression, de la nature du gaz et du solide. Cette quantité est généralement caractérisée par des isothermes d'adsorption.

1.4.1 Expression des quantités adsorbées : approche de Gibbs

Expression quantitative d'adsorption

Soit un système adsorbat-adsorbant, lorsque l'adsorption se produit nous ne disposons d'aucune information concernant la structure de la couche adsorbée. Nous devons alors supposer que la concentration C du composé adsorbable décroît progressivement lorsque la distance z par rapport à la surface de l'adsorbant augmente comme nous pouvons le voir sur la *Figure 1.1*.

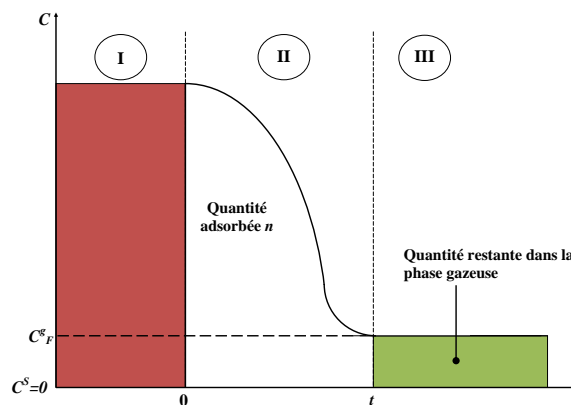


Figure 1.1 — Variation de la concentration du composé adsorbable en fonction de la distance par rapport à la surface de l'adsorbant

À une distance $z = t$, cette concentration atteint une valeur constante qui est la valeur de la concentration de la phase gazeuse C_g . Pour que ces suppositions soient valables, il est nécessaire de faire les hypothèses suivantes :

- aucune absorption du gaz par l'adsorbant,
- l'adsorption ne concerne qu'un seul gaz.
- ✓ La zone I (en rouge) n'est occupée que par l'adsorbant, elle représente la surface du solide.
- ✓ La zone II (en blanc) représente la couche adsorbée, il s'agit d'une région intermédiaire

confinée entre $z = 0$ et $z = t$. Dans cette zone, la concentration locale C est dépendante de z , et elle est plus grande que celle du gaz dans la zone III.

✓La zone III (en vert) représente le gaz non adsorbé. Il est à une distance suffisante du solide ($z > t$) pour avoir une concentration constante C_g .

Le calcul de la quantité adsorbée passe par celui du volume de la couche adsorbée V , qui est donné en fonction de la surface interfaciale A et de l'épaisseur de la couche adsorbée t par la relation :

$$V = At \quad (1.1)$$

La quantité adsorbée n est alors définie de la manière suivante :

$$n = \int_0^V C dV \quad (1.2)$$

$$n = A \int_0^t C dz \quad (1.3)$$

La quantité de matière totale d'adsorbable n' présente dans tout le système est composée de deux parties : la quantité adsorbée n et la quantité restante dans la phase gazeuse $C_g V_g$. Ce qui conduit aux relations (1.4) et (1.5).

$$n' = n + C_g V_g \quad (1.4)$$

$$n = n' - C_g V_g \quad (1.5)$$

Ainsi pour déterminer la quantité de matière adsorbée n , il est nécessaire de connaître exactement le volume de gaz V_g et la concentration de gaz C_g en fonction de z . Ceci revient à connaître la concentration et le volume occupé par la phase adsorbée. **Cette détermination est, du point de vue expérimental, extrêmement difficile à réaliser, ce qui rend la détermination de la quantité adsorbée totale très compliquée, voire inaccessible par la mesure.**

Formalisme de Gibbs

Cette difficulté peut être contournée en utilisant une approche alternative, proposé par **Gibbs** [1], qui consiste à introduire le concept de surface d'excès pour quantifier la quantité adsorbée.

Comme nous pouvons le voir en *Figure 1.2*, le système est assez analogue au précédent excepté que cette fois-ci il est divisé en deux zones :

- Une zone A (en rouge) occupé par l'adsorbant.
- Une zone B (en vert) représentant le gaz non adsorbé de volume constant V_{g0} .

Ces deux zones sont séparées par une limite imaginaire, dite surface de division de Gibbs (GDS), située à la surface de l'adsorbant. Dans ce nouveau système, et contrairement à précédemment, la concentration d'adsorbable reste constante dans le volume V_{g0} représenté en vert. La quantité adsorbée (en blanc), qualifiée ici de quantité d'excès, est alors définie comme la différence entre la quantité totale d'adsorbable présente dans tout le système (partie blanche + verte) moins la quantité présente dans le volume V_{g0} (partie verte) lorsque la concentration C_g est constante. On peut assimiler la quantité adsorbée totale à la quantité d'excès lorsque la concentration du gaz est très faible, aux très basses pressions.

Il est possible de localiser la surface de division de Gibbs en utilisant un gaz qui ne s'adsorbe pas (en général l'hélium), on accède alors à la quantité V_{g0} .

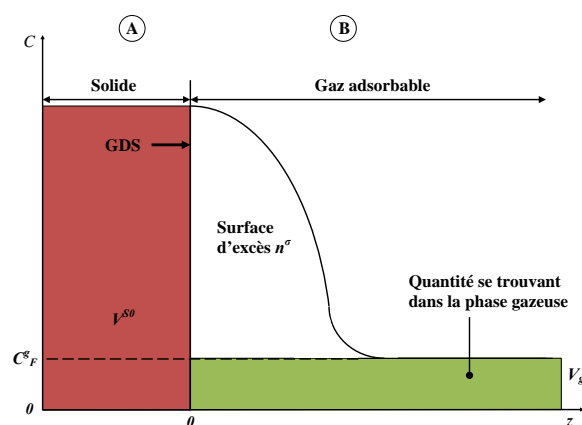


Figure 1.2 — Surface d'excès de Gibbs

L'ensemble des déterminations expérimentales dans le cadre de mon travail ont été

réalisées en se plaçant dans le formalisme de Gibbs. Les quantités adsorbées mesurées correspondent à des quantités adsorbées d'excès.

1.4.2 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une donnée qui permet de caractériser un adsorbant donné, elle permet entre autre de connaître ces caractéristiques structurales dont la porosité et la surface spécifique. Pour une température fixée, elle donne accès aux quantités de molécules adsorbées Γ en fonction de la pression d'équilibre P de l'adsorbable ($\Gamma = f(P)$). La quantité adsorbée est exprimée en mole par gramme de solide adsorbant, elle est déterminée expérimentalement en utilisant les méthodes gravimétrique ou manométrique. Son évolution en fonction de la pression diffère selon la nature l'adsorbant, ainsi les isothermes d'adsorption peuvent être classées en six types (*Figure 1.3*) selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [72].

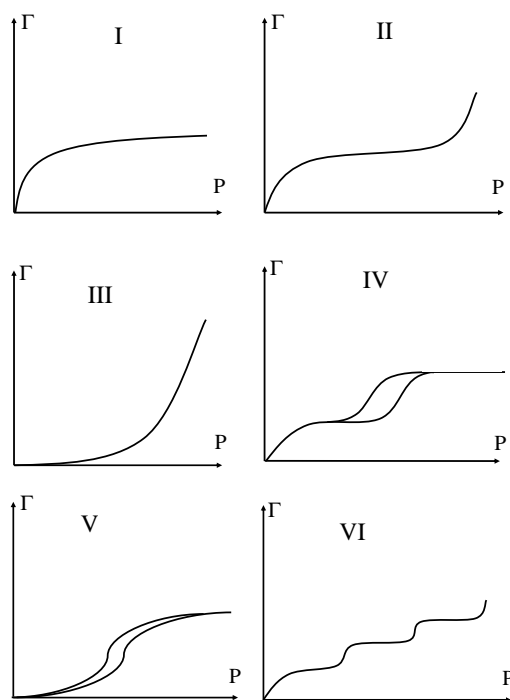


Figure 1.3 — Isothermes d'adsorption

✓Les isothermes de type I sont obtenues avec des adsorbants microporeux, la quantité adsorbée augmente assez rapidement aux basses pressions puis atteint un plateau. Le faible écart de pression relative nécessaire à l'obtention du plateau indique une faible diversité en ce qui concerne la taille des pores.

✓Les isothermes de type II indiquent une variation progressive de l'épaisseur de la couche adsorbée, on peut alors observer une transition continue de l'adsorption monocouche à l'adsorption multicouche. Elles sont obtenues avec des adsorbants non poreux ou macroporeux.

✓Les isothermes de type III indiquent de fortes interactions adsorbant-adsorbat.

✓Les isothermes de type IV présentent une hystérésis caractéristique d'un remplissage et d'un vide des mésopores par condensation capillaire, la forme exacte de l'hystérésis varie d'un système à l'autre.

✓Les isothermes de type V sont rare et indiquent de fortes interactions adsorbat-adsorbant, elles présentent également une hystérésis.

✓Les isothermes de type VI sont des isothermes à palliés. Également rares, elles sont caractéristiques d'une adsorption sur une surface uniforme. Les paliers observés dépendent du système adsorbat-adsorbant et de la température.

1.5 Enthalpie d'adsorption

La physisorption est un processus exothermique, le dégagement de chaleur produit permet de remonter aux enthalpies d'adsorption qui sont reliées à l'état de surface des adsorbants. Ces enthalpies peuvent être déterminées par différentes méthodes.

1.5.1 Définition thermodynamique de l'enthalpie différentielle d'adsorption

L'énergie différentielle d'adsorption $\Delta_{ads}u_{T,\Gamma}$ correspond à la variation de l'énergie interne de l'ensemble du système d'adsorption, produit par l'adsorption d'une quantité d'excès

infinitésimale dn lorsque la température (T), le volume (V) et la surface (A) restent constants tout en supposant que l'adsorbant reste inerte et qu'il ne subit pas de variation de son énergie interne. Ainsi :

$$\Delta_{ads}u_{T,\Gamma} = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V,A} \quad (1.6)$$

L'énergie différentielle d'adsorption peut être obtenue directement en mesurant l'évolution de la chaleur causée par l'adsorption par mesure calorimétrique. L'enthalpie différentielle d'adsorption $\Delta_{ads}H$ est ainsi définie de la manière suivante :

$$\Delta_{ads}H = \Delta_{ads}u_{T,\Gamma} - RT \quad (1.7)$$

1.5.2 Méthode isostérique

La méthode isostérique consiste à calculer les enthalpies d'adsorption à partir de la connaissance des isothermes d'adsorption à différentes températures [4, 73–81]. Il est nécessaire pour cela de supposer que les mesures d'isothermes d'adsorption correspondent bien à un état d'équilibre d'adsorption et que le système est réversible du point de vue thermodynamique. Si ces hypothèses sont satisfaites, la détermination des enthalpies d'adsorption est alors basée sur la relation suivante :

$$\Delta H = R \frac{\partial \ln(P)}{\partial (1/T)} \quad (1.8)$$

avec :

- ΔH Enthalpie d'adsorption.
- R Constante des gaz parfaits.
- T Température.
- P Pression d'équilibre correspondant à une quantité adsorbée sur la courbe d'isotherme d'adsorption.

Le tracé de deux isothermes d'adsorption à deux températures T_1 et T_2 ($T_1 > T_2$), schématisé en *Figure 1.4*, permet de déterminer les valeurs des pressions d'équilibres correspondant à une même quantité adsorbée n_i en mol. Le calcul des enthalpies d'adsorption

se fait alors grâce à l'équation (1.9).

$$\Delta H = -\frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \quad (1.9)$$

le calcul des enthalpies d'adsorption par cette méthode repose sur l'hypothèse que le système est parfaitement réversible, ce qui est le cas en physisorption mais pas en chimisorption. Son usage en chimisorption n'est pas donc pas préconisé, il en est de même lorsque l'on travaille à très faible pression car l'équilibre n'est pas déterminé très précisément contrairement aux hautes pressions. Son utilisation requiert donc de travailler à des pressions assez élevées et de tracer au minimum deux isothermes d'adsorption avec un écart minimal de température de 10K entre chaque isotherme.

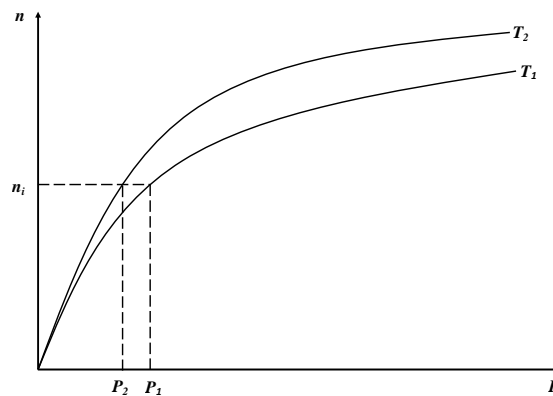


Figure 1.4 — Isotherme d'adsorption à deux températures T_1 et T_2

1.5.3 Méthode calorimétrique

Cette méthode de mesure directe nécessite l'utilisation d'un calorimètre connecté à un système de mesure des quantités adsorbées [2]. Avec cette méthode, il n'est plus nécessaire d'établir des hypothèses concernant l'équilibre d'adsorption car celui-ci est repéré par le signal calorimétrique contrairement à la méthode isostérique. Des données précises peuvent être obtenues, également à très basses pressions. Cette méthode est ainsi recommandée pour l'étude de l'énergie de remplissage des micropores. La chaleur Q mesurée par le calorimètre lors de l'adsorption et la quantité dn adsorbée lors de l'introduction de l'adsorbat dans la

cellule de mesure permettent de déterminer l'enthalpie d'adsorption ΔH par la relation :

$$\Delta H = \frac{dQ}{dn} \quad (1.10)$$

Un des intérêts majeur du développement du dispositif expérimental de notre étude est d'avoir un accès direct aux enthalpies d'adsorption.

1.6 Techniques de mesures des isothermes d'adsorption

1.6.1 Manométrie d'adsorption

La manométrie (*Figure 1.5*) est une technique basée sur des mesures de pression à température constante [2, 45], elle permet d'estimer indirectement la quantité de fluide adsorbée à la surface d'un échantillon poreux. Elle consiste à envoyer l'adsorbat, stocké dans un volume dosant, vers une cellule initialement sous vide contenant l'adsorbant poreux à étudier. Le volume de ces deux cellules, respectivement V_1 et V_2 , étant connue précisément, le calcul de la quantité de matière d'adsorbable (n_1) dans le volume dosant et de la quantité de matière d'adsorbable restant (n_2) dans le volume (V_1+V_2) après équilibre grâce à une équation d'état appropriée permet de calculer la quantité adsorbée Γ par masse d'échantillon m à partir de la relation (1.11).

$$\Gamma = \frac{(n_1 - n_2)}{m} \quad (1.11)$$

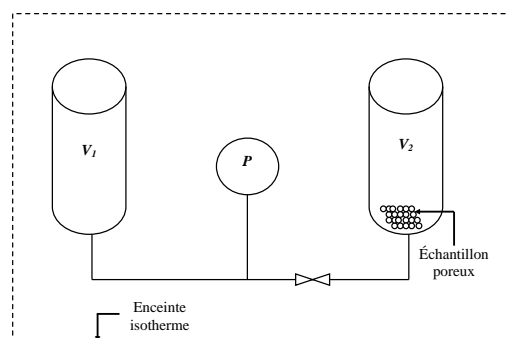


Figure 1.5 — Schema méthode manométrique

1.6.2 Gravimétrie d'adsorption

La gravimétrie d'adsorption est une méthode qui permet d'évaluer de manière directe la masse d'adsorbat adsorbée par l'adsorbant en réalisant des pesées successives. Cette technique est basée sur la mesure de variations de masse de l'échantillon poreux lorsque celui-ci est mis en contact avec le gaz adsorbable. Les premiers systèmes basés sur ce principe ont été développés par **McBain et Bakr** en 1926 [82] et étaient équipés de ressorts à silice à l'extrémité desquels on plaçait un crucible contenant l'adsorbant poreux. Le poids de celui-ci est directement mesuré par l'allongement du ressort relié en sa partie haute à un bâti fixe. La silice a été choisie pour constituer le ressort à cause de sa faible dilatation et de son inertie chimique.

De nos jours, les pesées sont réalisées soit sur des principes à base d'oscillateurs soit à partir de mesure de déplacement à l'aide d'électroaimant. Parmi les principes à base d'oscillateurs, nous pouvons citer la micro balance à cristal de quartz [83–87]. Elle consiste à placer l'adsorbant, le plus souvent sous forme liquide, sur un cristal de quartz. On utilise pour cette technique deux cristaux de quartz de même nature : un sur lequel on dépose l'échantillon à analyser et un autre qui servira de référence. Les deux cristaux sont alors placés dans une enceinte régulée en température dans laquelle est injecté l'adsorbable. Les fréquences de résonance des deux quartz sont alors mesurées, la variation de masse de l'échantillon est fonction du déplacement de la fréquence de résonance du cristal sur lequel est déposé l'échantillon.

Les balances à suspension magnétique [24, 49, 88] utilisent le principe de mesure de déplacement grâce à un système d'électroaimant. Elles sont constituées d'une balance à fléau supportant un système type électroaimant muni d'un détecteur de position électromagnétique et, de l'autre côté de cette balance, d'un système flottant composé d'un aimant associé à système dans lequel on peut placer l'échantillon poreux. Un asservissement pilote le courant de l'électroaimant suspendu au fléau et maintient une position constante entre la partie flottante et le fléau, la force nécessaire à cette équilibre est proportionnelle à la masse mesurée.

Dans le cadre de ce travail, nous avons développé un système manométrique couplé à un calorimètre et nous avons utilisé une balance à suspension magnétique.

1.7 Méthode de mesure

Quelque soit la technique utilisée, deux méthodes de mesures basique peuvent être utilisées pour la détermination des quantités adsorbées : la méthode continue ou la méthode discontinue.

1.7.1 Méthode discontinue

La méthode discontinue, également appelée méthode "point par point", est la méthode la plus utilisée car elle correspond à une méthode conventionnelle employée depuis de nombreuses années. Elle consiste à introduire des doses d'adsorbable successives, les mesures ne sont réalisées que lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. La courbe d'isotherme d'adsorption est ainsi construite point par point, l'avantage de cette technique est, qu'en plus d'être facile à utiliser, chaque point de mesure correspond à un équilibre thermodynamique.

1.7.2 Méthode continue

La méthode de mesure continue est une méthode plus récente mais très peu utilisée, elle consiste à placer l'adsorbant poreux à analyser sous un flux constant d'adsorbable. Contrairement à la méthode précédente, le système thermodynamique évolue de manière continue au cours du temps. On ne parle alors plus d'équilibre d'adsorption mais de quasi-équilibre du système d'adsorption, pour satisfaire à cette condition l'adsorbable doit être introduit suffisamment lentement afin que l'équilibre thermodynamique d'adsorption puisse être assuré. Les différentes expériences menées montrent que le flux de gaz adsorbable permettant de déterminer un équilibre se situe entre $50 - 500 \mu\text{mol.h}^{-1}$. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de déterminer un nombre quasi illimité de points expérimentaux.

1.8 Caractéristiques des adsorbants poreux

1.8.1 Surface spécifique

La surface spécifique est la surface réelle d'un adsorbant, elle tient compte de la surface des pores, on l'exprime en $m^2.g^{-1}$, et représente la caractéristique principale d'un adsorbant poreux. Les méthodes de détermination de la surface spécifique sont nombreuses et chacune peut conduire à des résultats différents, la plus connue est celle basée sur l'adsorption de l'azote sur l'échantillon poreux à 77K. La méthode de Brunauer, Emmett et Teller dite méthode BET [89], consiste ainsi à calculer la surface spécifique d'un matériau à partir de la quantité d'azote adsorbée en monocouche à la température de 77K. La première étape consiste à tracer l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77K et d'en déterminer la valeur de la capacité monocouche n_m . La seconde étape consiste à calculer la surface spécifique $a(BET)$ à partir de n_m et de la surface moyenne σ occupée par chaque molécule dans la monocouche adsorbée.

L'équation de BET se présente sous la forme suivante :

$$\frac{P/P^o}{n(1 - P/P^o)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (P/P^o) \quad (1.12)$$

le tracer de $\frac{P/P^o}{n(1 - P/P^o)}$ en fonction de $\frac{P}{P^o}$ donne une droite de pente

$$s = \frac{(C - 1)}{n_m C} \quad (1.13)$$

et d'ordonnée à l'origine

$$i = \frac{1}{n_m C} \quad (1.14)$$

Avec P/P^o pression relative et C constante BET.

En résolvant le système d'équations (1.13) et (1.14) nous obtenons :

$$n_m = \frac{1}{s + i} \quad (1.15)$$

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad (1.16)$$

d'après l'équation (1.12) la pression relative correspondante à la capacité monocouche est donnée par la relation :

$$\left(\frac{P}{P_0}\right)_{n_m} = \frac{1}{\sqrt{C} + 1} \quad (1.17)$$

La surface spécifique est alors obtenue à partir de la relation (1.18) :

$$a(BET) = n_m L \sigma \quad (1.18)$$

où L est le nombre d'Avogadro. La surface moyenne σ est donnée par la relation :

$$\sigma = f \left(\frac{M}{\rho L}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (1.19)$$

avec :

- f facteur de compacité.
- ρ Masse volumique de l'azote à 77K.
- M Masse molaire de l'azote.

1.8.2 Porosité

Un pore est une cavité plus profonde que large qui existe dans un grain de matière.

D'après la classification IUPAC, la taille des pores est classée selon trois groupes :

- Micropore : pore de largeur interne inférieure à $2nm$.
- Mésopore : Pore de largeur interne comprise entre 2 et $50nm$.
- Macropore : Pore de largeur supérieure à $50nm$.
- Les nanopores qui regroupent les micropores et les mésopores.

La porosité se réfère donc à l'espace qu'occupe les pores dans un adsorbant poreux. On distingue plusieurs types de porosité schématisé en *Figure 1.6* :

- Porosité fermée qui est la porosité des pores non accessibles par un adsorbat (pores fermés).
- Porosité libre qui est la porosité des pores accessibles par un adsorbat (pores borgnes et ouvert).

- Porosité piégée : c'est une porosité libre ne permettant pas la récupération des fluides piégés.
- Porosité utile : c'est la porosité qui permet la récupération de la phase piégée (terme principalement utilisé par les pétroliers).
- Porosité résiduelle qui est la porosité due aux pores ne communiquant pas entre eux ou avec le milieu extérieur.
- Porosité totale : c'est la somme de la porosité utile et de la porosité résiduelle.

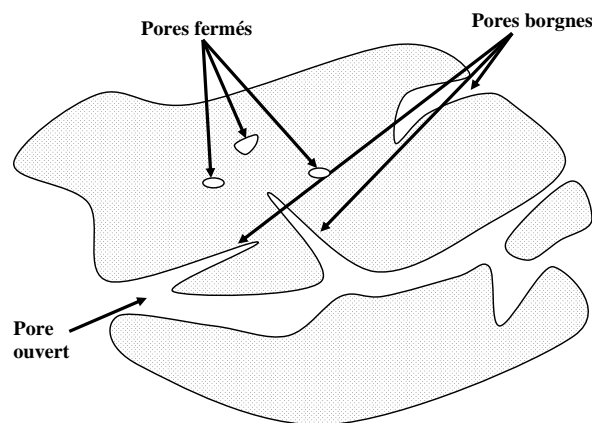


Figure 1.6 — Schéma d'un grain poreux

Dans les micropores, les forces d'adsorption sont généralement élevées. L'adsorption y est monocouche à cause du volume formé par la taille des pores. Le paramètre essentiel caractérisant les micropores est donc leur volume par unité de masse de solide.

Dans le cas des mésopores dont les parois sont éloignées, le potentiel d'adsorption est relativement plus faible que dans les micropores. La taille des pores permet donc la formation d'une couche multimoléculaire. Les mésopores peuvent provoquer la condensation de l'adsorbable à des pressions inférieure à sa pression de saturation. Le pore se remplit alors de liquide, c'est la condensation capillaire. La Figure 1.7 illustre les mécanismes d'adsorption dans les différentes tailles de pores.

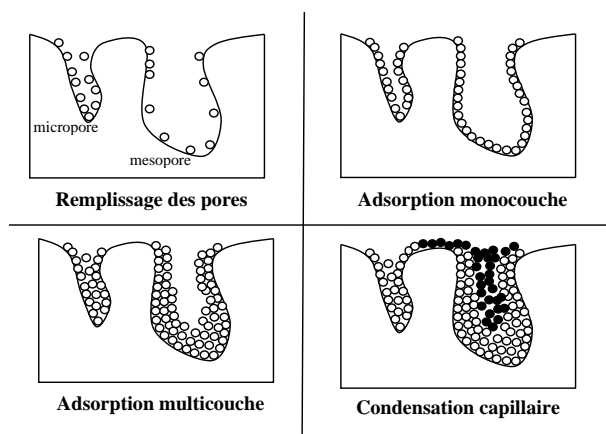


Figure 1.7 — Mécanismes d'adsorption dans les différents pores

1.8.3 Distribution de la taille des pores (PSDF)

La complexité de la structure poreuse d'un adsorbant est décrite par la fonction de distribution de la taille des pores (*Figure 1.8*). Elle définit la géométrie de la structure poreuse, c'est-à-dire la répartition des pores en fonction de leurs largeurs. La distribution de la taille des pores est en général utilisée comme une caractéristique quantitative de la structure d'un adsorbant poreux, il s'agit certainement de sa caractéristique la plus importante car elle est fonction du transport et de l'équilibre des molécules adsorbées.

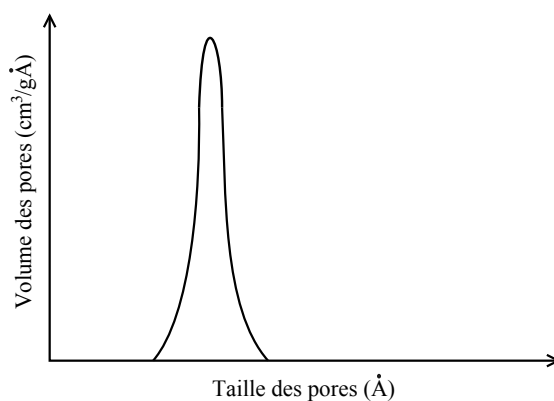


Figure 1.8 — Fonction de distribution de la taille des pores

La distribution de taille des pores peut être mesurée soit par porosimétrie d'adsorption

gazeuse à l'azote, l'argon [90] ou le dioxyde de carbone [43], soit par porosimétrie d'intrusion au mercure. La porosimétrie d'adsorption gazeuse permet de mesurer des pores dont le diamètre est compris entre 17 et 4000 Å, et la porosimétrie au mercure permet de détecter des diamètres de pores compris entre 0.006 et 900 µm. Une autre propriété fondamentale est la structure chimique de la surface des pores (présence des sites d'adsorption). Ces deux informations établissent les propriétés d'un adsorbant vis à vis de la nature de l'adsorbable (gaz ou liquide).

1.9 Types d'adsorbants poreux les plus communs

1.9.1 Charbon actif

Le charbon actif est obtenu par la décomposition à haute température (850°C) de matériaux naturels tels que le bois, le charbon, les fruits, etc. suivi par l'activation à la vapeur ou au CO_2 à haute température ($700-1100^{\circ}\text{C}$). Le charbon actif contient un empilement de cristallites graphiques avec une fonction de distribution de la taille des pores étendue. Le désordre dans la structure géométrique du charbon actif dépend des conditions de préparation, il en est de même pour les caractéristiques de la surface chimique qui sont déterminées par la manière dont les atomes d'oxygène, d'hydrogène, d'azote, etc. sont liés avec la structure de carbone. Le charbon actif est un adsorbant non spécifique ou très peu spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres. La surface spécifique du charbon actif est bien développée, elle est en générale supérieure à $1000\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ce qui contribue à une capacité d'adsorption très élevée. Cette surface spécifique dépend du matériau de base, de la méthode d'activation et de la densité.

1.9.2 Gel de silice

Le gel de silice est un polymère d'acide silicique préparé à partir de silicate de sodium. L'intérieur de chaque grain de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène. En surface il reste des groupes Si-OH qui sont responsables de la très forte polarité du gel de silice. La présence de groupes hydroxyles confère une polarité à la surface qui fait que des molécules telles que l'eau, l'alcool, les phénols et les amines sont adsorbés préférentiellement par rapport aux molécules non polaires. Les grains de gel de silice sont poreux et la taille des pores dépend fortement de la méthode de préparation utilisée. La structure du gel de silice possède une surface spécifique d'environ $500-600\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Le gel de silice est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie, il peut également être utilisé comme desséchant, comme réactif ou comme support pour des réactifs.

1.9.3 Zéolithes

Les zéolithes sont des matériaux inorganiques cristallins microporeux capable d'adsorber des molécules de petite taille et de taille moyenne. Leur structure ionique est complexe et est basée sur une suite indéfinie tridimensionnelle de structures quadri-connecté de AlO_4 et de SiO_4 tétraédrique liées entre elles par un échange d'ion oxygène. Les zéolithes peuvent être naturelles ou synthétiques. Les zéolithes naturelles se forment sur des terrains où les roches et les cendres volcaniques ont réagis avec les eaux souterraines alcalines et aussi dans les couches de dépôts organiques des bassins superficielles. Elles sont très rarement pures, contaminés à divers degrés par d'autres minéraux métalliques. Les zéolithes naturelles sont exclues de beaucoup d'applications industrielles contrairement aux zéolithes synthétiques qui présentent l'avantage d'être très pures et de structure uniforme.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé des charbons actifs microporeux et des silices mésoporeuses sous forme de poudre et de bille.

1.10 État de l'art

La calorimétrie est le moyen le plus précis pour déterminer les enthalpies d'adsorption, car elle permet de s'affranchir des hypothèses nécessaires à l'utilisation de la méthode isostérique. En conséquence, la détermination simultanée des enthalpies et des isothermes d'adsorption se fait par le couplage des techniques calorimétrique à des techniques de dosage (manométrique ou gravimétrique). De nombreux dispositifs couplés ont été développés afin de déterminer simultanément les isothermes et les enthalpies d'adsorption pour un système adsorbat-adsorbant. A titre illustratif, passons en revue différents dispositifs couplés présentés dans la littérature et opérationnel dans de large domaine de pression et température.

Dans le but de mesurer simultanément les isothermes et les enthalpies d'adsorption, **W. Zimmermann et al.** [62] ont développé un dispositif de mesure schématisé en *Figure 1.9*, qui a la particularité d'utiliser un gaz neutre, l'hélium à 1.2MPa, comme sonde de mesure en lieu et place des thermopiles. La cellule de mesure calorimétrique est ainsi située dans une autre cellule contenant un gaz inerte dont la température et la pression varient lors du passage

d'un flux de chaleur dû à l'adsorption. De manière plus précise, le signal de la pression du gaz inerte se trouvant autour des cellules d'adsorption et de référence, relevé par le transmetteur de pression P3, est directement corrélé aux variations de température lors de l'adsorption. Le signal de la pression en P3 est alors associé à une puissance électrique grâce à une calibration réalisée en utilisant une sonde à effet Joule.

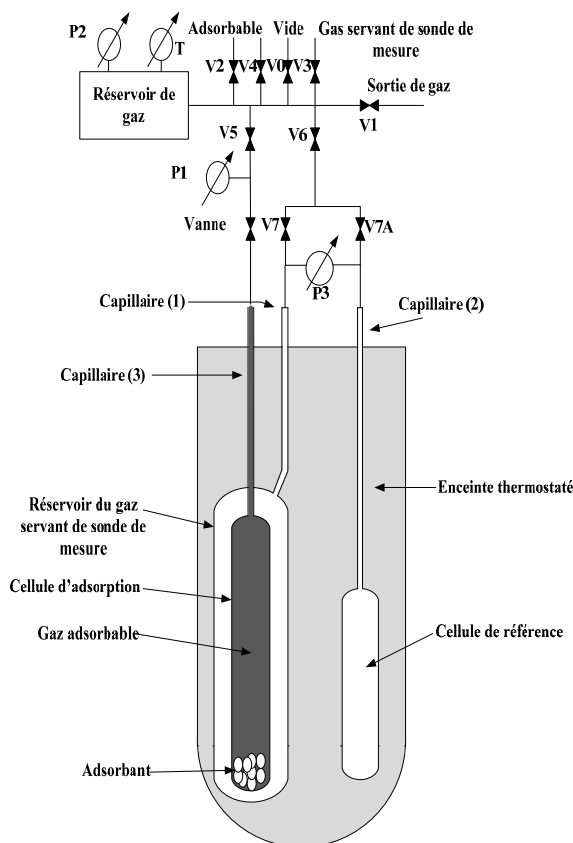


Figure 1.9 — Vue schématique du dispositif de Zimmerman et al. 2003

La partie supérieure du calorimètre est directement relié à un dispositif de mesure manométrique composé d'un transmetteur de pression, de plusieurs électrovannes et d'un réservoir de gaz adsorbable. Notons que seul le calorimètre possède une enceinte thermostatée. Les dimensions du capillaire reliant la cellule d'adsorption au réservoir de gaz (capillaire (3)) sont telles que l'adsorbable est introduit suffisamment lentement pour permettre de supposer que l'adsorption se fait dans des conditions isothermes. Cet appareil permet d'obtenir des mesures entre 77 et 298K et 0.1 à 1MPa.

Dans un autre registre, V.Garcia-Cuello et al. [63, 64] ont mis au point un micro-

calorimètre basé sur le principe de Calvet connecté à un dispositif de mesure manométrique (*Figure 1.10*). Les effets thermiques sont mesurés grâce à dix thermopiles (cinq pour chaque cellule) connectées en série afin d'accroître la sensibilité du micro-calorimètre, le voltage généré par ces thermopiles étant proportionnel au flux de chaleur produit dans la cellule. Le système de mesure manométrique est, comme précédemment, situé en dehors du calorimètre et donc de la zone thermostaté, **rendant ainsi impossible les investigations à haute température.**

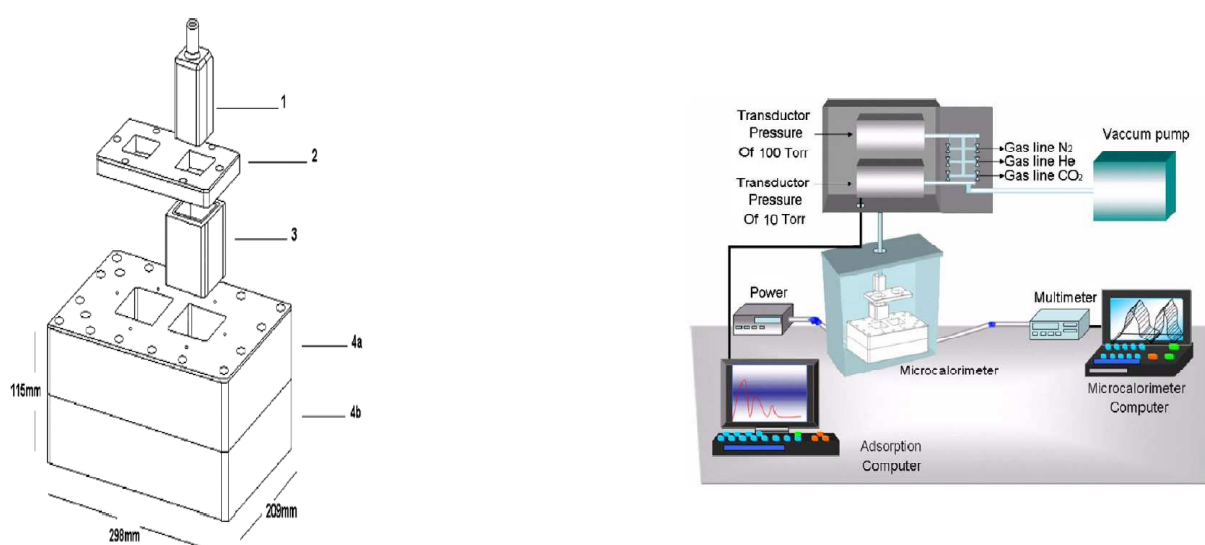


Figure 1.10 — Schéma du dispositif de V. Garcia-Cuello et al. 2009

La partie 1 du calorimètre correspond aux cellules calorimétrique de mesure et de référence, fabriquées en acier inoxydable, dont le volume interne est de 5mL. Ces cellules sont fixées au bloc calorimétrique grâce à la partie 2, également construit en acier inoxydable. Les thermopiles sont représentées par la partie 3 du schéma, la régulation en température des cellules calorimétrique se fait grâce à un liquide thermostaté situé dans les blocs 4a et 4b. Ces blocs sont également construits en acier inoxydable, ce qui permet une conduction rapide de la chaleur vers les cellules calorimétriques. Les phénomènes de conduction et de convection avec l'air ambiant, qui peuvent entraîner une mauvaise stabilisation de la température, sont éliminés grâce à un revêtement en nylon situé autour des blocs 4a et 4b. Le calorimètre est étalonné à l'aide d'une sonde à effet Joule. Les températures et les pressions d'investigations se situent entre 273K-298K et 0-0.13MPa respectivement.

Dans le cadre de l'étude de mélange binaire, les travaux de **Siperstein et al.** [65] ont abouti à la construction d'un appareillage schématisé en *Figure 1.11*. Pour les mesures d'adsorption se situant entre 293.15K et 297.15K jusqu'à 0.05MPa, l'adsorbat est envoyé dans une boucle de dosage de 10cm^3 puis vers la cellule calorimétrique. Deux transmetteurs de pression sont utilisés pour les mesures : le premier (7) permet de mesurer la pression de l'adsorbat avant adsorption dans la boucle de dosage, le second (13) a pour rôle de mesurer la pression après adsorption dans la cellule de mesure.

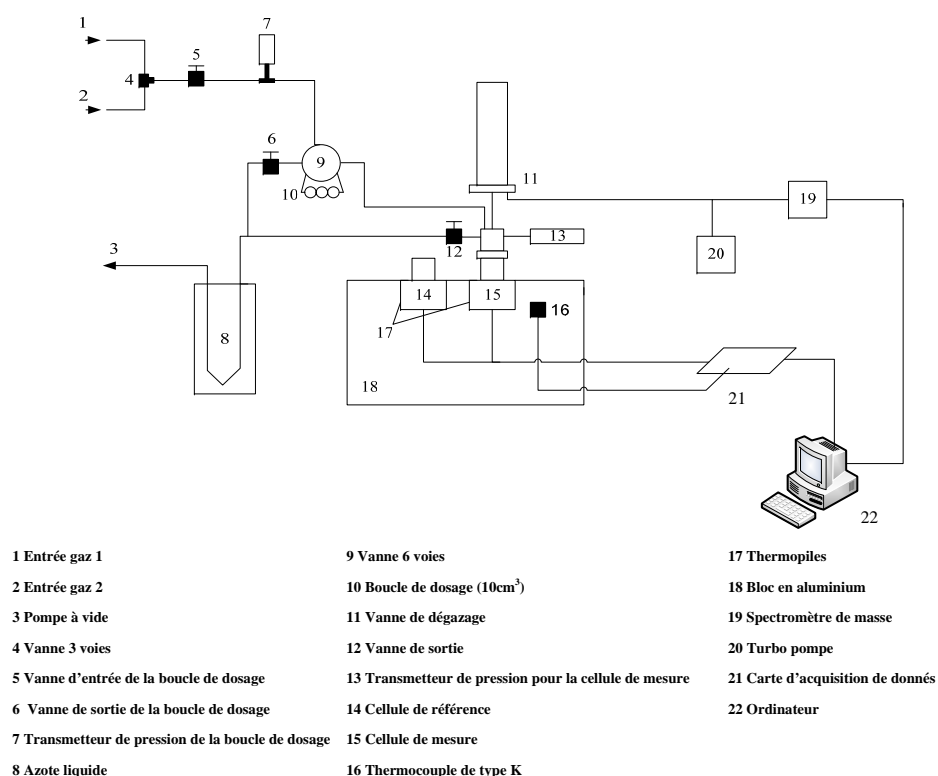


Figure 1.11 — Vue schématique du dispositif de **Siperstein et al.** 1999

L'adsorbant est inséré dans la cellule grâce à des orifices situés sur le bloc d'aluminium, celui-ci est dégazé in-situ. La cellule d'adsorption (*Figure 1.12*) a été construite en verre Pyrex et est entourée par des fluxmètres, les thermopiles sont en polyimide et constitués de cent thermocouples. Un équipement similaire est monté sur la cellule de référence afin d'avoir un flux thermique stable et donc des mesures de qualité. Un composé en silicone, conducteur thermique, est placé sur les cellules calorimétriques pour assurer un bon contact thermique avec les sondes de mesure. Le calorimètre est également calibré à l'aide d'une

sonde à effet Joule.

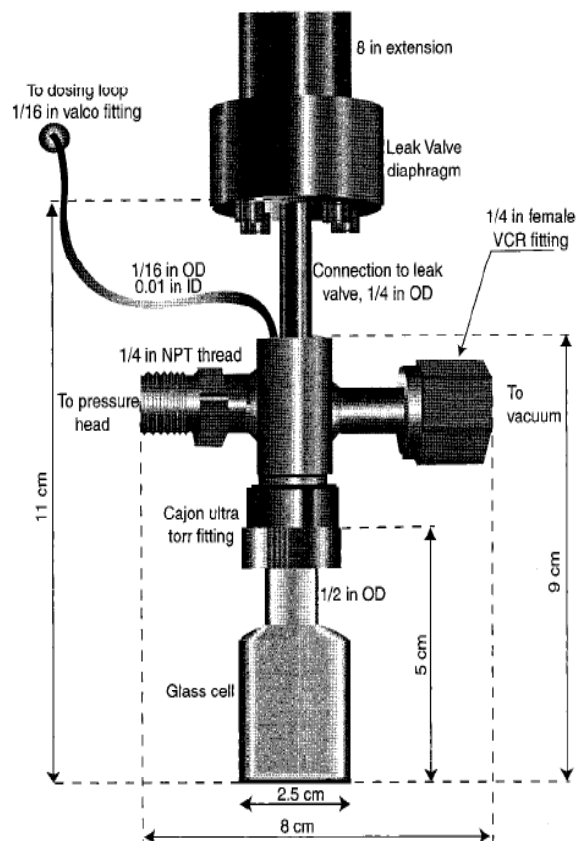


Figure 1.12 — Vue schématique de la cellule de mesure de Siperstein et al. 1999

Un appareil similaire à celui de **Siperstein et al.** a été mis au point par **Dune et al.** [66] pour mener des travaux à des pressions et des températures plus élevées. Ce système de mesure (*Figure 1.13*) est quasi-identique au précédent, excepté qu'il possède une enceinte isotherme (2), permettant de travailler à des températures plus élevées. Ce dispositif est utilisé pour l'étude de la chimisorption. Le calorimètre est construit sur le principe de Calvet, le volume de la cellule calorimétrique est de 20 cm^3 . La cellule calorimétrique de mesure (14), en verre Pyrex, est entourée par des thermopiles très sensible (15) qui génèrent une tension proportionnelle au dégagement de chaleur due à l'adsorption. Le bloc calorimétrique, en aluminium, possède une masse et une capacité thermique importante et constitue une source avec laquelle le système échange de la chaleur avec une très faible augmentation de température (inférieur à 0.1K). Cinq thermopiles sont situées autour la cellule d'adsorption (22) et la cellule de référence (21), la température au sein du calorimètre est mesurée par

un thermocouple de type K (20) connecté au bloc calorimétrique. La cellule de mesure est reliée à une boucle de dosage (8) faisant partie du système manométrique situé à l'extérieur de l'enceinte thermostatée. Les déterminations ont été réalisées entre 300K et 330K de 0 à 0.13MPa.

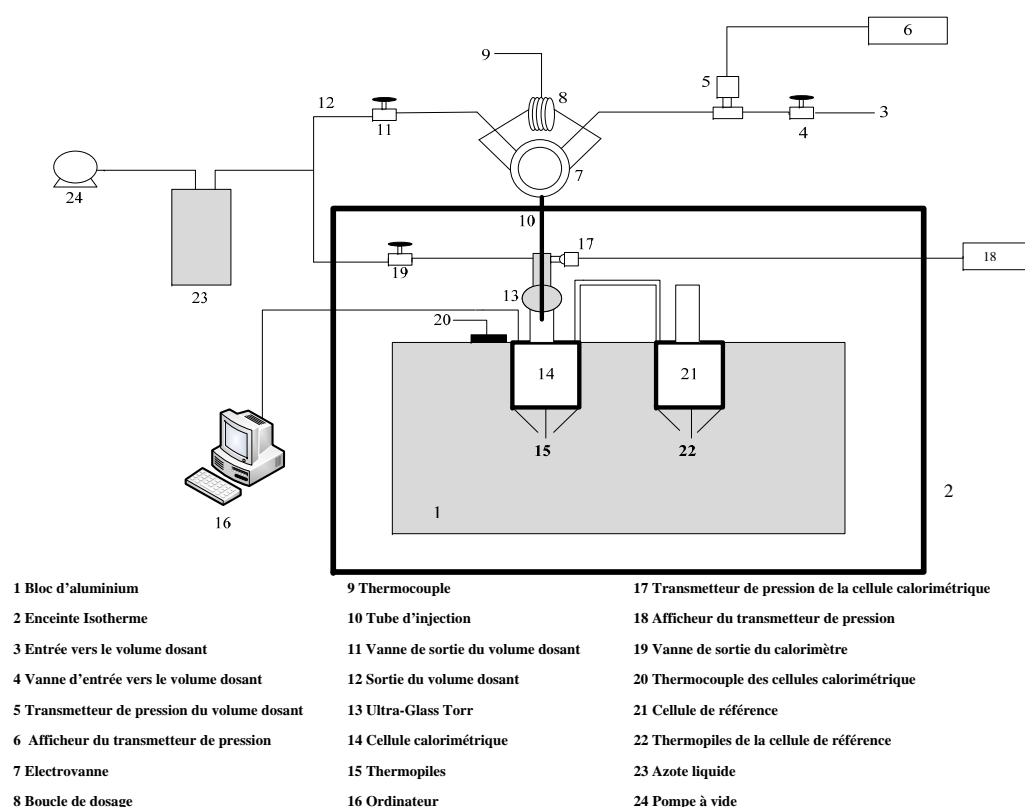


Figure 1.13 — Vue schématique du dispositif de Dunne et al. 1996

En faisant une synthèse, nous pouvons nous apercevoir que le principal avantage de ces appareillages réside dans le fait que les systèmes calorimétriques et de dosage sont construits de sorte à être parfaitement adaptable l'un à l'autre, on s'affranchit ainsi des difficultés de couplage liées aux dimensions des calorimètres commerciaux. En revanche, un facteur bloquant est à signaler. **Les appareils présentés offrent rarement la possibilité de travailler simultanément à haute température et haute pression. Lorsque celle-ci se présente, elle est basée sur des suppositions et des corrections dus aux gradients de température.**

Philip Llewellyn et al. [67] ont couplé un micro-calorimètre à un dispositif de mesure manométrique (Figure 1.14). Cette manière de procéder est classique, car elle est assez

simple à mettre en oeuvre et fonctionne particulièrement bien à température ambiante.

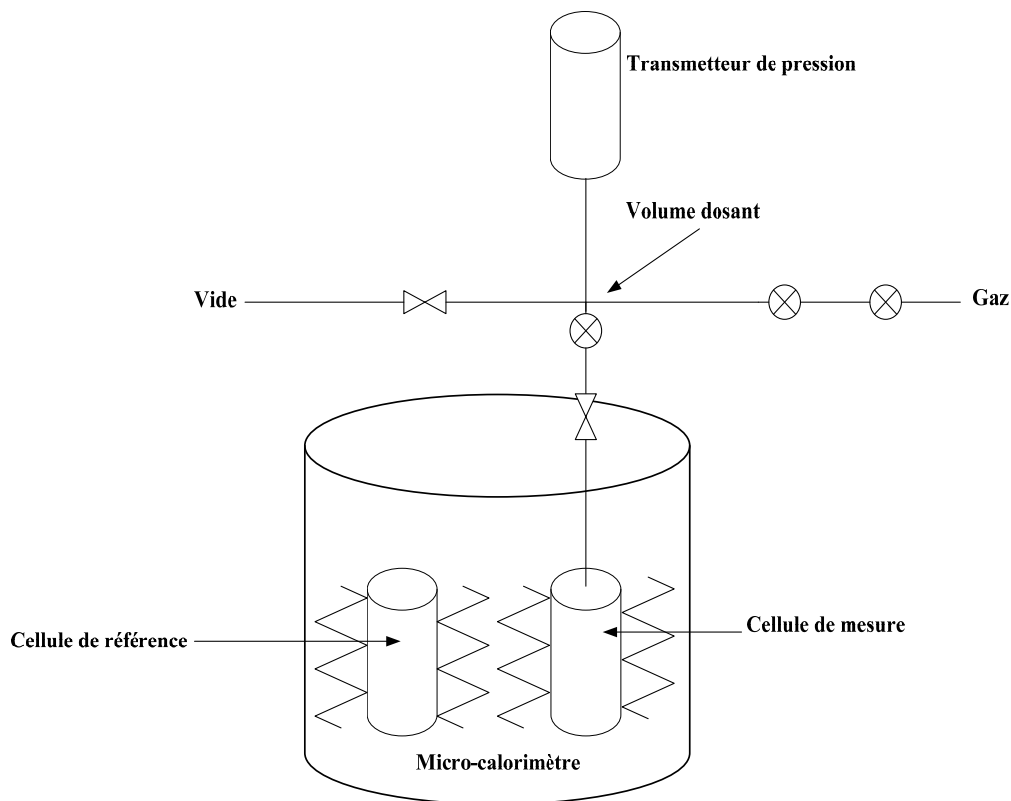


Figure 1.14 — Vue schématique du dispositif de Llewelyn et al. 2005

Le système de mesure manométrique est situé en dehors du dispositif calorimétrique, l'ensemble n'est donc pas isotherme. Il est alors possible de travailler à des pressions assez élevées (5MPa) mais à des températures proche de l'ambiante (303.15K). Des études peuvent être menées à des températures plus élevées, cependant au vu du caractère non isotherme du couplage celles-ci reposent sur des hypothèses et des corrections qui peuvent aboutir à des résultats erronés. Notons que les travaux de **Ghoufi et al.** [68] ont été menés en utilisant le même dispositif, aux alentours de la même température (303.15K) mais à des pressions inférieures (0-1MPa). Dans un registre totalement différent, **Karl Berlier et al.** [46] ont couplé une microbalance à fléau à un calorimètre de type TG DSC 111 fournit par Setaram (Figure 1.15) dans le cadre d'une étude d'adsorption menée sur des charbon actifs. La microbalance est constituée d'un fléau articulé sur lequel sont suspendus deux tiges, à leurs extrémités se trouve deux cellules : une de mesure et l'autre de référence qui sont introduites dans le calorimètre. La variation de courant nécessaire à l'ajustement du champs magnétique permettant

de garder le fléau dans une position fixe permet de calculer la masse adsorbée entre 227 et 337K pour des pressions comprises entre 0 et 1.1MPa.

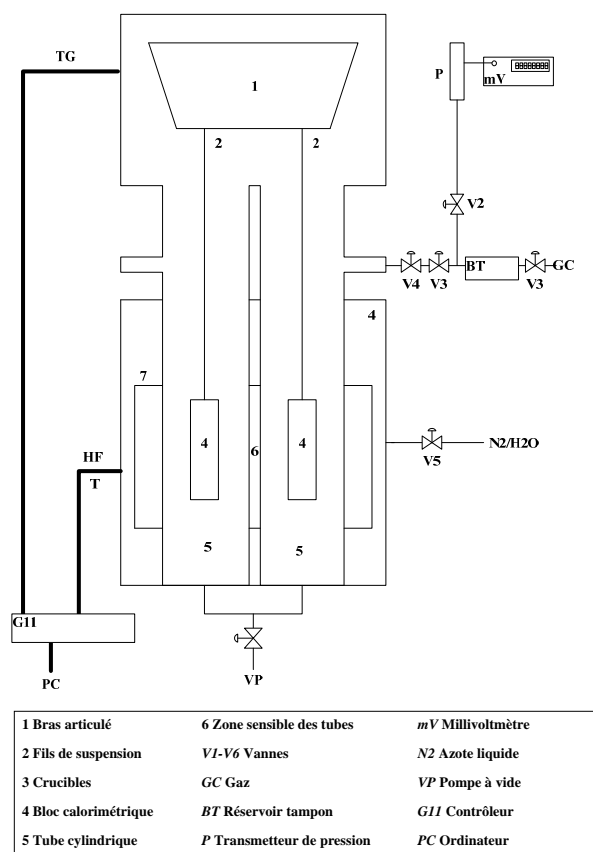


Figure 1.15 — Vue schématique du dispositif de **Karl Berlier et Marc Frère, 1997**

Des travaux menés par **Simonot et al.** [69] sur l'étude des isothermes et enthalpies d'adsorption à basses pressions (10^{-2} MPa) des Faujasites à température ambiante ont conduit à au couplage d'un calorimètre C80 à un dispositif de mesure manométrique. Des capillaires de volume V2, incluant le volume des deux cellules calorimétriques, permettent de connecter le système de mesure calorimétrique au système de mesure manométrique (Figure 1.16). Le système de mesure volumétrique possède un volume V1 de 767cm^3 , celui-ci est connecté à un réservoir dans lequel l'adsorbable est stocké sous forme liquide. Les vapeurs de l'adsorbable sont stockées dans le volume V1 puis envoyées dans la cellule calorimétrique contenant l'adsorbant, un traitement spécial est mené sur le liquide afin de n'envoyer que des vapeurs gazeuses "pures". Les différentes parties du système de mesure étant amovibles, l'adsorbant est dégazé dans un four externe à des températures supérieures à 573K. La température est

maintenue constante à 298.15K en plaçant l'appareil dans une salle climatisée.

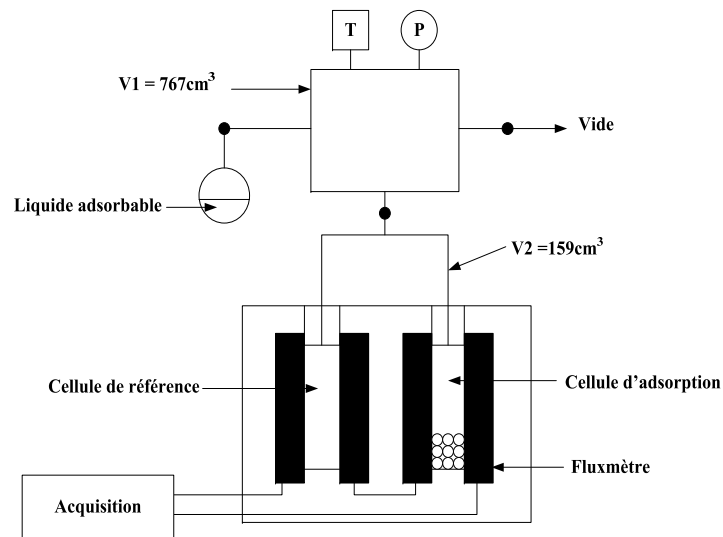


Figure 1.16 — Vue schématique du dispositif de Simonot et al. 1997

L'étude d'adsorption dans des zéolithes ont conduit **Ferreira et al.** [70] à connecter un système de mesure manométrique à un micro-calorimètre C80 de chez Setaram. Les pressions d'investigations sont comprises entre 0 et 1MPa, elles sont mesurées grâce à deux transmetteurs de pressions possédant des sensibilités différentes. Le fonctionnement du système de dosage est automatisé et thermostaté, il est possible de réaliser des mesures jusqu'à 423.15K. L'acquisition des données calorimétrique et manométrique se fait séparément.

Cette manière de procéder se démarque des autres car elle tient compte des effets thermique en régulant le système de dosage ce qui permet de travailler à haute température, cependant, comme précédemment, les pressions étudiées sont relativement basses.

Cette revue montre que les températures d'investigations se situent toujours au voisinage de la température ambiante, cette limite étant de nouveau dû à l'emplacement du système de dosage en dehors du calorimètre.

Récapitulatif

Afin de donner un aperçu global des différentes techniques, nous avons reporté dans le *tableau 1.1* les travaux exposés dans les paragraphes ci-dessus en récapitulant les domaines

de températures et de pressions étudiés.

Auteurs	T (K)	P (MPa)
W. Zimmermann et al.	77 - 298	0.1 - 1
V.Garcia-Cuello et al.	273 - 298	0.13
Flor Siperstein et al.	293.15 - 297.15	0.05
J.A Dunne	300 - 330	0.13
A. Ghoufi et al.	303	1
Philip L. Llewellyn et al.	303.15	5
Karl Berlier et al.	277 - 337	1.1
M.-H Simonot et al.	298.15	10^{-2}
Alexandre F.P. Ferreira et al.	303-423	1

Tableau 1.1 — Études menées sur le couplage

Nous pouvons ainsi constaté que le domaine de température reste très proche des conditions ambiantes, ceci étant principalement du au fait que pour la majorité des appareils présentés, le dispositif de dosage n'est pas régulé en température. La plupart de ces appareils fonctionnent à basses pressions ou proche de la pression ambiante, certains permettent de travailler à des pressions plus élevées. Cependant, aucun ne permet de travailler simultanément à haute pression et haute température ([0 - 2.5MPa], [303.15K - 423.15K]).

Enfin, ajoutons qu'il s'agissait d'une revue de seul dispositifs couplés, car de nombreux dispositifs volumétrique [47] ou gravimétrique [49] donnent accès aux seules quantités adsorbées dans des intervalles étendus de pression et à un degré moindre de température.

CHAPITRE

2

Techniques

expérimentales :

description et principe de

fonctionnement

Ce chapitre est consacré à la description détaillée des deux techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail pour l'étude du phénomène d'adsorption. Un dispositif original a été développé en couplant un système manométrique à un calorimètre. Cette configuration donne accès aux quantités adsorbées et aux chaleurs différentielles d'adsorption comme expliqué dans le chapitre précédent. L'originalité réside dans les intervalles étendus en pression et température opérationnels à partir de ce dispositif et également dans sa configuration entièrement isotherme. Une description détaillée du développement expérimental, du principe de mesure des quantités adsorbées et des chaleurs d'adsorption ainsi que des incertitudes associées à ces mesures, est fournie. Un dispositif gravimétrique, une balance à suspension magnétique de marque Rubotherm, a été également utilisée pour la mesure des quantités adsorbées. Le principe de mesure de la balance est exposé.

2.1 Mise au point d'un dispositif calorimétrique-manométrique

2.1.1 Calorimètre C80

a. Description

L'accès à la détermination des enthalpies ou chaleurs d'adsorption exige l'utilisation de mesures calorimétriques. Le capteur calorimétrique utilisé dans cette étude est un calorimètre SETARAM C80, de la famille des calorimètres de type CALVET, précédemment utilisé au laboratoire pour des mesures de capacités calorifiques de liquides **D. Bessières et al.** [91]. Le dispositif calorimétrique est composé, du calorimètre C80, piloté à partir d'un micro-ordinateur via un contrôleur CS 32 assurant les commandes et l'acquisition de données.

Le calorimètre (*Figure 2.1*) se présente sous la forme d'un cylindre vertical surmontant un socle rectangulaire. Il contient dans un cylindre métallique deux puits, symétriques par rapport au centre du cylindre, accueillant chacun une cellule de mesure et de référence respectivement, (1) et (2). Chacun des puits est entouré de plusieurs thermocouples constituant les fluxmètres (3). Un bloc calorimétrique métallique (4) constitue le thermostat, une gaine

(8) entourant le bloc calorimétrique permet la circulation de l'air ventilé pour le refroidissement du calorimètre. La température est mesurée par une sonde à résistance de platine (5) située entre les deux cellules, la régulation s'effectue grâce à une température de consigne contrôlée à l'aide d'une autre résistance de platine (6) placée en périphérie du bloc. Le chauffage est assurée par un élément chauffant périphérique (7).

Un calorifuge (10), entre la gaine et la paroi métallique externe, permet l'isolation thermique du calorimètre. Au bas de la paroi de ce calorifuge se trouve des orifices (11) permettant à l'air de circuler. Sur la partie supérieure du bloc calorimétrique se trouve une chambre interne (12) qui est fermée par couvercle (9). Ce volume libre est occupé par deux canons (13) qui constituent une prolongation thermostatée de la zone utile occupée par les cellules. Au-dessus du couvercle se trouve un bouchon calorifuge amovible (14) qui isole le calorimètre une fois les cellules mises en place. Deux fourreaux métalliques (15) permettent la liaison avec les puits et ainsi la mise en place des deux cellules.

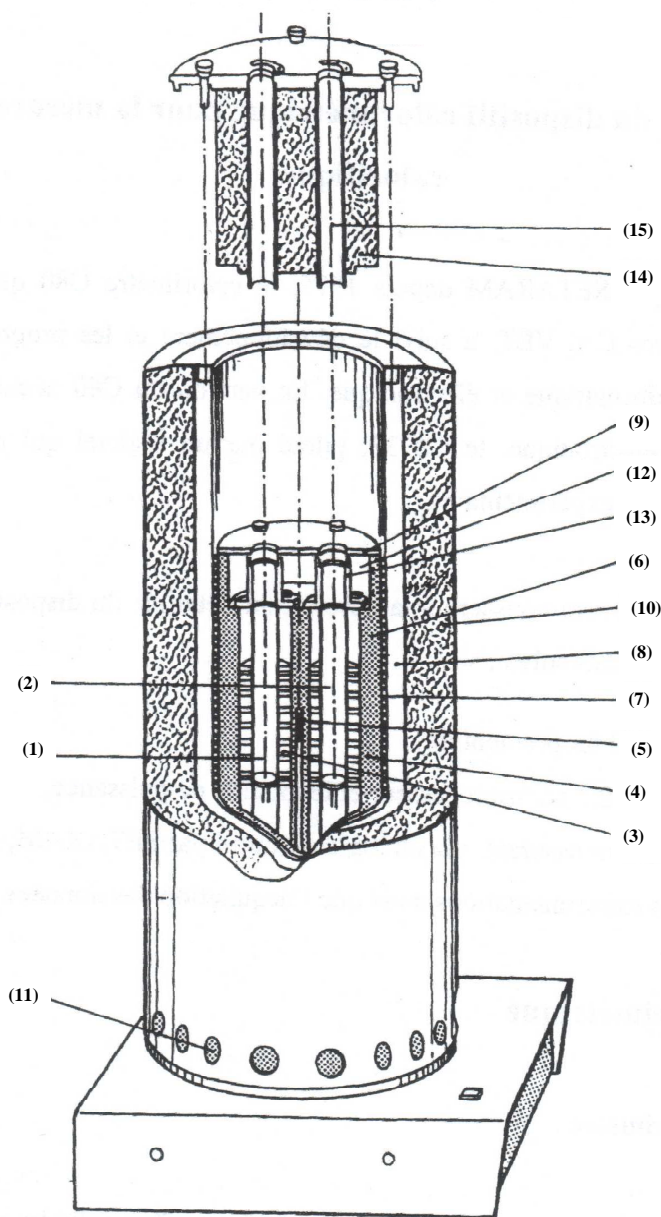


Figure 2.1 — Vue de coupe du calorimètre Setaram C80

Systèmes de pilotage et de régulation

Le pilotage du calorimètre est assuré par un contrôleur CS 32, un boîtier de puissance, un ordinateur, et une régulation PID (proportionnelle intégrale et dérivé). Le contrôleur est composé d'une carte CPU, d'une carte d'acquisition National instrument de type MIO-PXI et d'une carte d'amplification. La carte CPU gère la programmation et la régulation du

calorimètre à travers le module de puissance selon l'action de l'opérateur, l'amplification des signaux analogiques, l'acquisition des différents signaux (Température et signal calorimétrique), le transfert des signaux vers un ordinateur au moyen d'une interface RS 232.

Le boîtier de puissance est une interface qui reçoit les consignes faible intensité en provenance du CS 32 et les amplifie afin de fournir la puissance de chauffe du calorimètre ou la commande du ventilateur.

Le mécanisme de régulation, est du type Proportionnelle Intégrale et Dérivé (PID) dont les paramètres ont été réglés de sorte à obtenir une consigne en température la plus stable possible. Un réglage adapté de l'action proportionnelle permet à la vitesse de chauffe de garder une valeur proche de celle imposée par l'expérimentateur, le réglage de l'action intégrale fait en sorte que le temps de stabilisation en mode isotherme ne soit pas important.

b. Principe de fonctionnement

Suivant le principe de Calvet, les cellules calorimétriques sont placées dans la cavité d'un bloc calorimétrique dont la température est imposée par un régulateur. Les deux cellules calorimétriques sont entourées de fluxmètres permettant de mesurer le flux thermique échangé entre la cellule et le bloc calorimétrique mais également de relier thermiquement la cellule au bloc car il est conducteur de chaleur. Les fluxmètres sont constitués de neuf galettes de dix huit thermocouples, dont la disposition est donnée en *Figure 2.2*, soit 162 thermocouples également conducteur de chaleur.

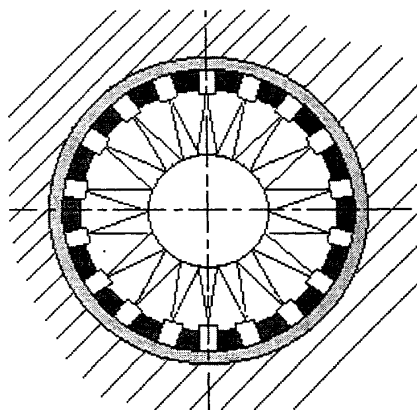


Figure 2.2 — Schéma de montage des thermopiles

Chaque thermocouple est formé de deux jonctions soudées de deux fils métalliques en cuivre constantan (54% de cuivre, 45% de nickel, 1% de manganèse et silicium). Ces soudures sont placées respectivement sur le bloc et sur le puits recevant la cellule. Lorsqu'il existe une différence de température $\delta\theta_i$ entre les deux soudures, elle provoque l'apparition d'une force électromotrice. Les thermocouples sont isolés électriquement du reste de l'environnement : du côté du bloc calorimétrique les soudures sont noyées dans du verre et du côté du puits recevant la cellule, une mince feuille de Kapton sert d'isolant électrique.

Principe de mesure

Lorsqu'une cellule est source d'une puissance thermique ou d'un flux de chaleur q constant et continue, il s'établit un régime stationnaire au cours duquel ce flux sera transmis au bloc par conductance des thermocouples.

Chacun des thermocouples transmet une puissance élémentaire q_i . Il existe ainsi entre l'extrémité "interne" et l'extrémité "externe" un écart élémentaire de température $\delta\theta_i$ tel que :

$$q_i = \gamma_i \delta\theta_i \quad (2.1)$$

où γ_i est la conductance thermique

Cet écart de température induit une force électromotrice élémentaire :

$$e_i = \epsilon_i \delta\theta_i \quad (2.2)$$

où ϵ_i est le pouvoir thermoélectrique du thermocouple

ou encore :

$$e_i = \frac{\epsilon_i}{\gamma_i} q_i \quad (2.3)$$

Les thermocouples, montés en série, fournissent alors une force électromotrice totale :

$$E = \sum \frac{\epsilon_i}{\gamma_i} q_i \quad (2.4)$$

ϵ_i et γ_i étant les mêmes pour tous les thermocouples (les thermocouples étant identiques), nous obtenons la relation :

$$E = \sum \frac{\epsilon}{\gamma} q_i \quad (2.5)$$

soit :

$$q = kE \quad (2.6)$$

où k est la sensibilité du calorimètre exprimée en $mW.\mu V^{-1}$

avec :

$$\frac{1}{k} = 32.194 - 4.603 \times 10^{-3}T - 1.3165 \times 10^{-4}T^2 + 2.735 \times 10^{-8}T^3 + 5.466 \times 10^{-10}T^4 \quad (2.7)$$

où T est la température en degrés celsius.

Grâce à cette configuration développée par Calvet, la quasi-totalité des échanges thermiques entre les cellules (mesure et référence) et le bloc calorimétrique est prise en compte et le signal électrique est directement proportionnel au signal thermique.

Intérêt du montage différentiel

Les fuites thermiques vers le milieu extérieur ainsi que le flux résultant d'une variation de température, dû à une instabilité de régulation, constituent des signaux parasites. Un montage différentiel permet une compensation, dans le meilleur des cas, ou une minimisation de ces signaux parasites. En effet, lorsque l'appareil est bien symétrique, les deux fluxmètres sont parcourus par le même flux pour la régulation ainsi que pour les perturbations provenant des fuites thermiques. Les deux fluxmètres sont ainsi montés en opposition afin que la force électromotrice résultante représente uniquement les échanges de chaleurs dus à l'évolution de l'échantillon contenu dans la cellule de mesure.

Fonction du bloc calorimétrique dans un calorimètre de type Calvet

Le bloc calorimétrique métallique d'une masse importante et d'une capacité thermique très élevée par rapport à l'effet thermique étudié, constitue une source avec laquelle le système échange de la chaleur tout en restant à la même température. Le phénomène thermique qui se produit au sein de la cellule de mesure est aussitôt dissipé en quasi totalité à l'intérieur du bloc sans perturber la thermorégulation. De par cette conception, le calorimètre C80 est bien profilé pour l'étude expérimentale de phénomènes sous des conditions isothermes.

Température dans le C80

La température mesurée est celle du bloc calorimétrique qui régule en température les cellules expérimentales. Cette valeur est un paramètre imposé par l'expérimentateur.

2.2 Description du système manométrique

En vue de la détermination simultanée des enthalpies d'adsorption et des quantités adsorbées, un système de mesure manométrique, dont le principe a été détaillé au Chapitre 1, a été conçu, développé et couplé calorimètre C80. Un des objectifs majeurs de mon travail de thèse qui constitue l'originalité de notre instrument était de concevoir un dispositif couplé calorimétrique-manométrique dont l'intégralité puisse être placée sous des conditions isothermes dans un domaine de température très étendue. Ainsi, le choix des composants du système de mesure manométrique s'est fait en tenant compte des dimensions internes de la partie supérieure du calorimètre ainsi que des domaines de température et de pression envisagés dans le cadre de nos travaux. Ce dispositif manométrique a été dimensionné afin de pouvoir être inséré dans la partie supérieure du calorimètre en substitution au bouchon calorifuge du calorimètre. Les différents éléments, détaillés ci-dessous, sont plongés dans un bloc en aluminium, régulé par un système de régulation auxiliaire (de type PID) piloté par un PC auxiliaire. La consigne de ce système de régulation étant ajustée sur le régulateur du calorimètre, l'ensemble du système manométrique-calorimétrique peut opérer sous des conditions totalement isothermes.

Le système manométrique, schématisé en *Figure 2.3*, est constitué de quatre vannes (1, 2, 3 et 4), d'un capteur de pression (P) et de trois parties ou "volumes" bien identifiables :

- le volume de calibration (en rouge sur la *Figure 2.3*),
- le volume dosant (en bleu sur la *Figure 2.3*),
- le volume d'adsorption (en vert sur la *Figure 2.3*)

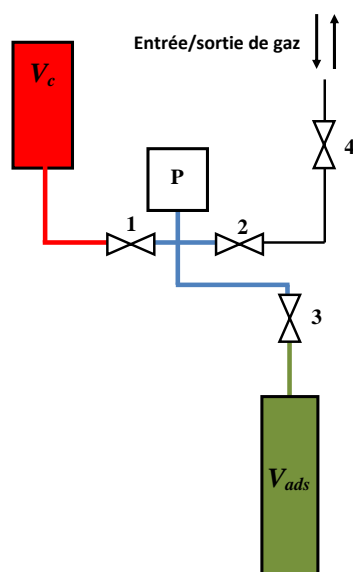


Figure 2.3 — Système de mesure manométrique

Cellule ou "volume" de calibration

Le volume de calibration est une cellule en acier inoxydable (commercialisé par Swagelok) qui permet de déterminer la valeur du volume dosant (en bleu) et du volume de la cellule d'adsorption (en vert). Cette cellule, qui n'est pas utilisée lors de la mesure, est tout de même indispensable au système car la connaissance exacte des volumes est un pré-requis indispensable à la précision des mesures d'adsorption par la méthode manométrique. Grâce à cette cellule, il sera toujours possible de procéder à une vérification des différents volumes lorsque des modifications tel qu'un remplacement de capillaire ou même de cellule devront être entreprises.

La valeur du volume de calibration, comprenant la cellule et le capillaire la reliant à la

vanne 1 a été vérifiée par quatre pesées successives, à température ambiante, en la remplissant avec de l'azote à différentes pressions. La mesure de la température ambiante, grâce à une sonde Pt100 étalonnée, et de la pression d'azote dans la cellule à l'aide d'un capteur de pression (Wika CPT 6400, de précision 0.025% de la pleine échelle) étalonné à température ambiante, donnent accès au volume molaire d'azote et donc à la masse volumique ρ pour ces conditions (P,T) via l'utilisation d'une équation d'état spécifique dédiée à l'azote. Les pesés m ayant été réalisées sur une balance Acculab ALC 210.4 de précision 10^{-4} g, le volume de la cellule de calibration a été calculé à partir de la relation :

$$V_c = \frac{m}{\rho} \quad (2.8)$$

La moyenne des résultats obtenus pour les différentes pressions permet d'estimer le volume de la cellule V_c et du capillaire auquel elle est reliée. Sa valeur accompagnée de son incertitude liée au protocole de mesure est reportée dans le *Tableau 2.1*.

	V_c	V_d	V_{ads}
Volume (cm^3)	9.81	6.30	10.24
Incertitude (%)	0.42	0.61	1.18

Tableau 2.1 — Incertitudes sur les valeurs des volumes du système de mesure. V_c (volume de calibration) ; V_d (volume dosant) ; V_{ads} (volume d'adsorption)

Volume dosant

Le volume des capillaires contenus entre les vannes 1,2 et 3 (en bleu sur la *Figure 2.3*) et comprenant le transmetteur de pression P, est appelé volume dosant (V_d) car il correspond au volume dans lequel une dose de gaz adsorbable est stockée, à pression et température fixées avant d'être envoyée vers la cellule de mesure. La valeur de ce volume a été déterminé à 323.15K à partir de détentes d'azote (ou d'hélium) stockés dans V_c , à différentes pressions, vers le volume dosant. Les pressions avant et après détente respectivement P_{init} et P_{final} étant enregistrées, la température T étant connue et fixée, le calcul du volume dosant V_d se fait à partir de l'équation d'état gaz parfait (acceptable dans le domaine de pression investigué).

La procédure suivie se décompose ainsi :

1. l'ensemble du système de mesure est initialement sous vide et réglé à 323.15 K.
2. Une quantité d'azote n_1 à une pression P_{init} est introduite dans le volume V_c . Nous pouvons alors écrire :

$$P_{init}V_c = n_1RT \quad (2.9)$$

3. La quantité d'azote n_1 est envoyée dans le volume V_d initialement sous vide. Le relevé de la valeur de la pression P_{final} après stabilisation dans le volume $(V_c + V_d)$ permet d'écrire :

$$P_{final}(V_c + V_d) = n_1RT \quad (2.10)$$

4. Sous des conditions isothermes et connaissant la valeur du volume V_c , il est alors possible de déterminer le volume V_d par la relation (2.11) :

$$V_d = \frac{V_c(P_{init} - P_{final})}{P_{final}} \quad (2.11)$$

La valeur du volume dosant, V_d , estimée à 6.30 cm^3 ainsi que son incertitude sont reportées dans le *Tableau 2.1*.

Cellule ou "volume" d'adsorption

L'adsorbant est inséré dans la cellule de mesure ou "d'adsorption" en acier inoxydable, dimensionnée pour répondre à deux contraintes :

- elle est logée dans le puits calorimétrique,
- elle doit résister à des pressions de 4 MPa et à des températures de 423.15 K.

Cette cellule de forme cylindrique, représentée sur la *Figure 2.4* est obturée à son extrémité supérieure par un bouchon relié à un capillaire à base fritté de $5\mu\text{m}$ de diamètre servant de filtre à particules, évitant ainsi que des particules d'adsorbant ne se répartissent dans l'ensemble du système de mesure. Le volume de cette cellule a été déterminé par une procédure similaire à celle utilisée précédemment, à partir de détentes successives d'hélium et d'azote.

1. l'ensemble du système de mesure est initialement sous vide et réglé à 323.15 K.

2. Une quantité d'azote n' est introduite dans le volume V_d à une pression P'_{init} , nous avons alors :

$$P'_{init}V_d = n'RT \quad (2.12)$$

3. La quantité d'azote n' est envoyée dans la cellule d'adsorption (V_{ads}) sans adsorbant et initialement sous vide. La valeur de la pression P'_{final} est relevée après stabilisation, nous pouvons alors écrire :

$$P'_{final}(V_{ads} + V_d) = n'RT \quad (2.13)$$

4. Sous des conditions isothermes et connaissant la valeur du volume V_d il est alors possible de déterminer le volume V_{ads} par la relation (2.14) :

$$V_{ads} = \frac{V_d(P'_{init} - P'_{final})}{P'_{final}} \quad (2.14)$$

La valeur du volume de la cellule V_{ads} et du capillaire auquel elle est raccordée, ainsi que son incertitude, sont reportées dans le *Tableau 2.1*.

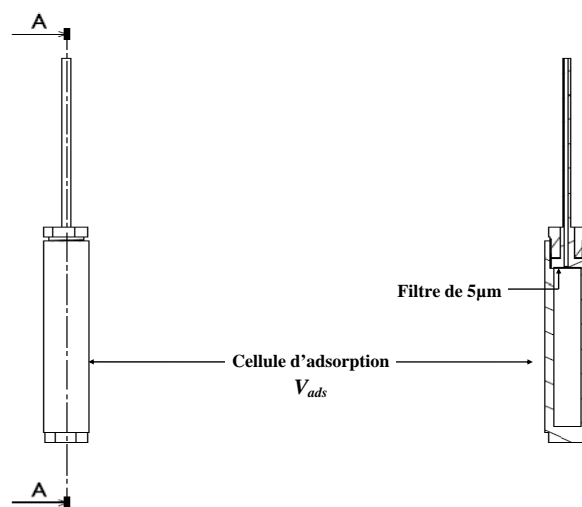


Figure 2.4 — Schéma de la cellule d'adsorption

Vérification des volumes

Une erreur dans la détermination des valeurs des volumes pouvant conduire à une estimation erronée des quantités adsorbées, il a été décidé d'effectuer une vérification des valeurs déterminées ci-dessus. Pour cela, des détentes ont été effectuées en sens inverse, en remplissant sous équilibre thermodynamique le volume de mesure. Ces détentes ont été également effectuées avec de l'azote et de l'hélium. Outre la reproductibilité des volumes, il s'agit aussi de vérifier la reproductibilité de l'ouverture et de la fermeture des vannes dans les deux sens, *i.e.* l'absence de volumes morts. Le protocole suivi est identique au précédent :

1. l'ensemble du système de mesure est initialement sous vide et réglé à 323.15 K.
2. Une quantité d'azote est stockée à une pression P_i dans volume V_{ads} .
3. Après équilibre thermodynamique, cette quantité d'azote est envoyée dans le volume V_d initialement sous vide. Soit P_f la valeur de la pression après équilibre, la valeur du volume V_d est déterminée de la même manière que précédemment à partir de l'équation gaz parfait :

$$V_d = \frac{V_{ads}(P_i - P_f)}{P_f} \quad (2.15)$$

Nous procédons de la même façon pour déterminer le volume V_c . Nous envoyons la quantité d'azote (ou d'hélium) présente dans le volume $(V_d + V_{ads})$ à la pression P_f dans le volume V_c initialement sous vide. Grâce à la mesure de la pression P'_f après équilibre dans tout le système, nous calculons le volume V_c à partir de la relation(2.16) :

$$V_c = \frac{(V_d + V_{ads})(P_f - P'_f)}{P'_f} \quad (2.16)$$

Les opérations ont été répétées quatre fois. L'écart entre les valeurs obtenues a toujours été largement inférieur à 1%, confirmant ainsi la fiabilité des déterminations faites précédemment.

Vannes

Les vannes 1, 2, 3 et 4 sont des vannes Swagelok quart de tour SS-41GS2-1466 et SS-41GS2-A-146, de diamètre $\frac{1}{8}$ de pouce dont les poignées ont été déportées sur le dessus du bouchon manométrique dans le but de faciliter leurs manipulations sans perturber la régulation en température du système. Comme il a été mentionné précédemment, on s'est attaché à vérifier que l'utilisation de ces vannes permettait de s'affranchir, ou au moins de réduire au maximum, la présence de "volumes morts".

2.3 Système de mesure couplé : manométrique-calorimétrique

Le système de mesure couplé, représenté sur la *Figure 2.5*, comprend le système de dosage manométrique logé dans la partie supérieure du calorimètre couplé au capteur calorimétrique situé dans la partie inférieure. L'ensemble est donc dans des conditions isothermes. Notons que si la cellule de mesure V_{ads} dans laquelle l'adsorbant est placé, est insérée dans l'un des deux puits calorimétrique, une cellule de référence identique à celle de mesure, mais laissée vide, est toujours placée dans le puits de référence afin d'assurer la symétrie du système.

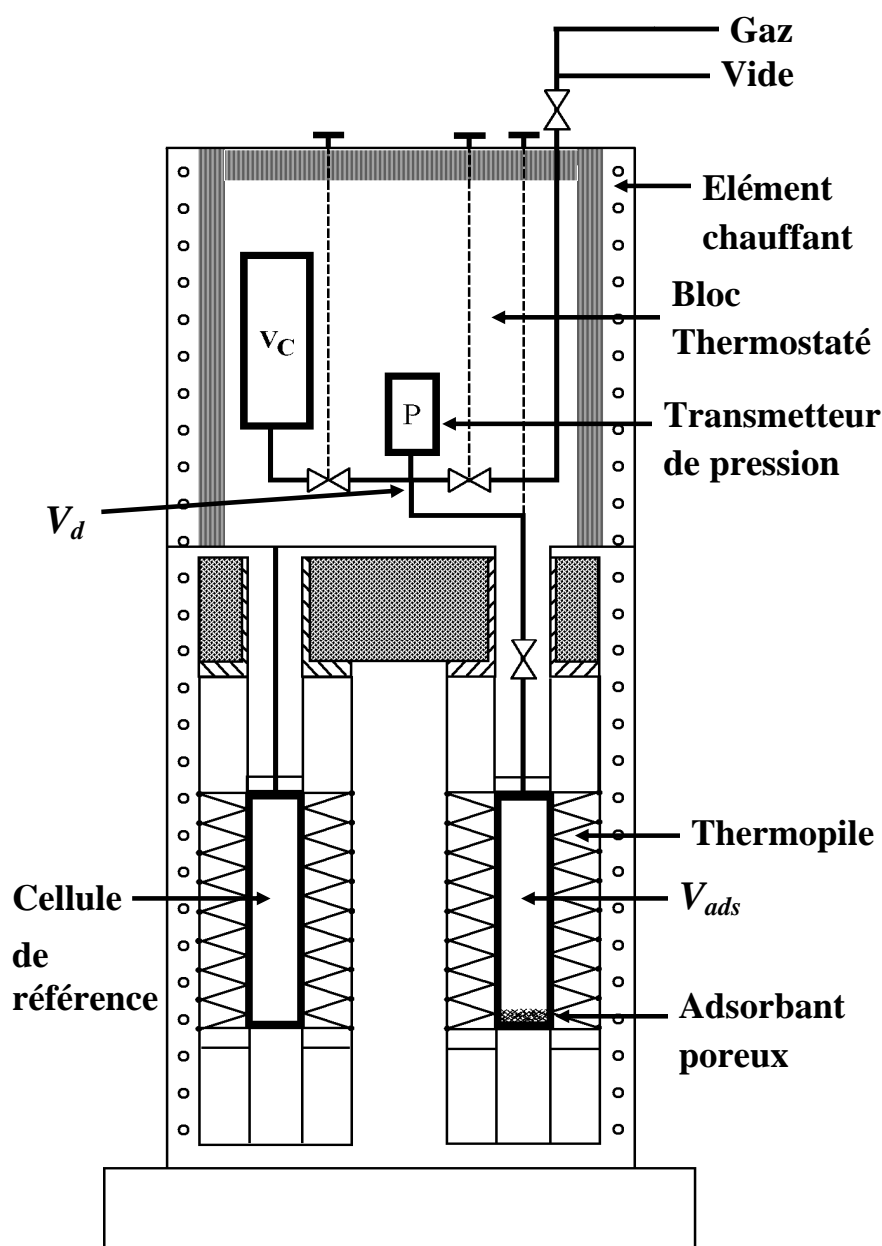


Figure 2.5 — Vue d'ensemble du système manométrique-calorimétrique

Le transmetteur de pression a été couplé au contrôleur du calorimètre permettant ainsi une acquisition simultanée de l'ensemble des variables thermodynamiques (P,V,T) ainsi que de la réponse calorimétrique associée. Le pilotage du calorimètre mais aussi l'acquisition de l'ensemble se fait à partir d'un logiciel écrit en LabVIEW. Ce logiciel, représenté sur la Figure 2.6, permet également de suivre les cinétiques d'adsorption et/ou de désorption.



Figure 2.6 — Programme d'acquisition : exemple de la description d'isotherme d'adsorption

2.3.1 Procédure expérimentale pour la détermination des quantités adsorbées

Détermination expérimentale des isothermes d'adsorption

La procédure expérimentale de détermination des quantités adsorbées est basée sur un bilan matière qui repose sur des mesures précises de la pression, du volume et de la température. Ce bilan matière s'effectue suite à une détente du gaz depuis le volume dosant vers le volume d'adsorption. Cette procédure ayant été déjà fait l'objet de nombreuses descriptions détaillées [2], on ne présentera ici que les grandes lignes en s'attachant à préciser les spécificités inhérentes à notre dispositif.

Les différentes étapes du processus sont les suivantes :

1. Une masse donnée d'adsorbant est placée dans la cellule d'adsorption.
2. Adsorbant dégazé sous vide à haute température durant 24h. Vide dans l'ensemble du système
3. Une quantité d'hélium est introduite dans le volume dosant. Conditions d'équilibre (P, T) enregistrées.

4. Détente d'hélium dans le " volume d'adsorption " : les nouvelles conditions d'équilibre (P, T) et la réponse du signal calorimétrique sont enregistrées. Détermination du volume accessible dans la cellule d'adsorption en présence du poreux à l'aide d'une équation d'état (Gaz parfait ou spécifique à l'hélium). Cette opération peut être répétée à plusieurs reprises.
5. Système placé sous vide.
6. Une quantité d'adsorbat est introduite dans le volume dosant. Conditions d'équilibre (P, T) enregistrées.
7. Détente de l'adsorbat dans le " volume d'adsorption " : les nouvelles conditions d'équilibre (P, T) et la réponse du signal calorimétrique sont enregistrées. A partir de la connaissance de (P, T) et du volume accessible et via l'utilisation d'une équation d'état (Redlich-Kwong ou spécifique au gaz) pour le calcul des volumes molaires, les quantités adsorbées sont déterminées.
8. Les opérations 6 et 7 sont répétées en envoyant des doses successives de gaz dans la cellule d'adsorption. Description de l'isotherme d'adsorption.

Remarques :

- La masse d'adsorbant est choisie en fonction des caractéristiques (en particulier l'aire spécifique) du matériau poreux. Sa valeur doit être un compromis. En effet, une borne inférieure est exigée afin d'obtenir une surface minimale du matériau, compte tenu de la sensibilité de notre instrument. Aussi, la masse du matériau a été déterminée de manière à obtenir une surface de 50 m^2 .
- La préparation du matériau dépend également de la nature de ce dernier. Dans le cas des charbons actifs, il convient de " réactiver " la surface des charbons en chauffant sous vide à des températures élevées (573 K). Une procédure comprenant des cycles de chauffage est également préconisée (**Rouquerol et al.** [2]).
- Étape 4 : le volume accessible en présence du poreux a été déterminé à l'hélium pour la capacité de ce dernier à ne pas s'adsorber. Il a été vérifié par l'expérience que la valeur de ce volume était indépendant de la pression, y compris dans le cas du remplissage des charbons microporeux. En revanche, la valeur de ce volume accessible dépend de la température.

- La détermination des quantités adsorbées se fait à l'équilibre thermodynamique. Après la cinétique d'adsorption, cet équilibre est atteint lorsque la pression est stabilisée. Le retour du signal calorimétrique à l'équilibre, au niveau de la ligne de base est aussi une signature du retour à l'équilibre. **Les cinétiques d'adsorption visualisées à l'aide de notre logiciel, dépendent des poreux étudiés.**

Mise en équation du calcul des quantités adsorbées :

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la quantité adsorbée peut être facilement calculée à partir d'un bilan matière sur la phase gazeuse avant et après (en équilibre avec la phase adsorbée) adsorption. Au premier pas de la mesure, la quantité adsorbée s'exprime :

$$n_{ads}^1(T, P_1) = \frac{V_d}{v_0(T, P_0)} - \frac{V_d + V_{ads}}{v_1(T, P_1)} \quad (2.17)$$

expression dans laquelle T est la température de l'isotherme d'adsorption, P_0 la valeur de la pression dans V_d avant l'adsorption, P_1 la pression d'équilibre dans V_d et V_{ads} après l'adsorption, v_0 le volume molaire de la phase gazeuse à $T - P_0$ et v_1 le volume molaire de la phase gazeuse à $T - P_1$.

L'isotherme d'adsorption étant décrite "pas à pas" suivant un processus accumulatif, connu sous le nom de méthode discontinue, on peut étendre l'expression de la quantité d'excès adsorbée à chaque pas (i) de l'isotherme :

$$n_{ads}^i(T, P_i) = V_d \left(\sum_{k=1}^i \frac{1}{v_{2k-2}} - \sum_{k=1}^i \frac{1}{v_{2k-1}} \right) - \frac{V_{ads}}{v_{i+1}} \quad (2.18)$$

La grandeur intensive $\Gamma_{exces} = \left(\frac{n_{ads}}{m_s} \right)_{T,P}$ (en $mol.g^{-1}$) est alors déduite et reportée en fonction de la pression. Cette représentation est connue sous le nom d'isotherme d'adsorption. On rappellera ici que, se plaçant dans le formalisme de Gibbs, toutes les quantités mesurées dans cette étude correspondent à des grandeurs d'excès d'adsorption. En effet, on utilise dans les calculs un volume accessible mesurée avec de l'hélium qui ne tient pas compte du volume de la phase adsorbée.

De plus, tous les volumes molaires v_i intervenants dans l'équation (2.18) ont été déterminés par une équation d'état spécifique du gaz considéré [94–98] ou à partir de l'équation de Redlich-Kwong [48]. **Des informations complémentaires sur les équations d'état spécifiques de l'hélium [96] et de Redlich-Kwong sont fournies en annexe D.**

2.3.2 Détermination de l'incertitude sur les quantités adsorbées

Comme l'équation (2.18) ci-dessus le met en relief, l'application de la procédure expérimentale exige une connaissance précise des valeurs des volumes V_d et V_{ads} . Un calcul de propagation d'erreur montre que des incertitudes sur les valeurs de V_d et V_{ads} (inférieures à 1%) entraînent une erreur dans le calcul des quantités adsorbées. La relation suivante quantifie l'incertitude sur les quantités adsorbées due à des erreurs systématiques sur les valeurs des volumes dosant et de mesure ainsi que sur les volumes molaires :

$$\frac{\Delta n^i(T, P_i)}{n^i(T, P_i)} = \frac{(\sum_{k=1}^i \rho_{2k-2} - \sum_{k=1}^i \rho_{2k-1})\Delta V_{ads} + \rho_{i+1}\Delta V_{ads} + V_{ads}\Delta\rho_{i+1} + V_{ads}(\sum_{k=1}^{2i} \Delta\rho_k)}{V_{ads}(\sum_{k=1}^i \rho_{2k-2} - \sum_{k=1}^i \rho_{2k-1}) - \rho_{i+1}V_{ads}} \quad (2.19)$$

expression dans laquelle $\rho = 1/v$.

Influence de la pression et de la température :

L'incertitude sur les valeurs de la pression (0.01% sur la pleine échelle) et de la température (stabilité de l'ordre de 0.01 K) sont négligeables dans l'estimation de l'incertitude globale sur les quantités adsorbées.

Influence de l'équation d'état utilisée :

Il a été montré également que le choix de l'équation d'état pour le calcul des volumes molaires n'entraîne pas en jeu dans l'incertitude globale. Ceci s'explique par le fait que dans l'intervalle d'étude expérimental, les gaz étudiés ont des comportements proche de celui d'un gaz parfait. Le CO_2 étant le seul gaz pour lequel l'usage d'une équation d'état spécifique (dédiée aux gaz) s'est révélé indispensable dans le cadre de nos études.

Incertitude globale sur les quantités adsorbées :

Ainsi, compte tenu des différentes sources d'incertitudes l'incertitude globale sur les quantités adsorbées, a été estimée de l'ordre de 3%.

Des calculs plus détaillés sont présentés en annexe C.

2.3.3 Procédure expérimentale pour la détermination des enthalpies différentielles d'adsorption

Lorsque l'adsorbat entre en contact avec l'adsorbant dans la cellule d'adsorption, le calorimètre enregistre la chaleur due à l'adsorption et à la compression de l'adsorbat. Cette double information est contenue dans le pic calorimétrique qui est enregistré, il est alors possible de déterminer la chaleur totale dégagée en intégrant le pic obtenu. Il est nécessaire de pouvoir dissocier les deux contributions, de sorte à ne garder que celle correspondante à l'adsorption. L'introduction de chaque dose de gaz (étapes 6-7 de la procédure expérimentale) est accompagnée par un effet exothermique jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. À ce stade, il convient de rappeler que l'isotherme d'adsorption doit être décrite de manière réversible, c'est-à-dire que chaque dose de gaz introduite doit être suffisamment petite pour que ces conditions de réversibilité soient respectées mais suffisamment importante pour que l'amplitude de la réponse calorimétrique soit exploitable. La cellule calorimétrique (comportant l'adsorbant et l'adsorbat), étant un système thermodynamique ouvert, la réponse calorimétrique E (en Volt) enregistré par les thermopiles correspond à une chaleur totale Q qui contient une double information :

- la chaleur (exothermique) dégagée par le phénomène d'adsorption Q_{ads}
- la chaleur due à la compression du gaz Q_{comp}

soit,

$$Q = Q_{ads} + Q_{comp} \quad (2.20)$$

Dans le formalisme thermodynamique, cette relation s'écrit :

$$\Delta H_{T,A} = (\Delta H_{ads})_{T,A} + \left(\frac{dQ}{dn}\right)_{T,A} \quad (2.21)$$

où $\Delta H_{T,A}$ correspond à l'enthalpie différentielle totale considérée à température constante, pour une surface d'adsorbant donnée A ; $(\Delta H_{T,A})_{ads}$ correspond à la chaleur différentielle (ou enthalpie différentielle) due à l'adsorption et $(\frac{dQ}{dn})_{T,A}$ correspond à une chaleur dégagée par la compression du gaz suite à l'introduction dans la cellule d'une dose de gaz dn .

Ainsi, l'estimation de la chaleur différentielle d'adsorption Q_{ads} exige la détermination de la chaleur de compression, la chaleur totale Q étant directement estimée à partir de l'intégration du signal calorimétrique E :

$$Q = k \int E(t)dt \quad (2.22)$$

relation dans laquelle k (en $W.V^{-1}$) est la constante d'étalonnage du calorimètre préalablement déterminée [91–93]. Cette détermination se fait grâce à un programme écrit sur le logiciel LabVIEW.

La détermination de la contribution de la chaleur de compression Q_{comp} passe par l'utilisation de la relation de Maxwell suivante :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\alpha_P V \quad (2.23)$$

où α_P représente le coefficient d'expansion isobare défini par $1/V (\partial V/\partial T)_P$. Dans un calorimètre, fonctionnant comme un système ouvert, tel que celui utilisé dans le cadre de cette étude, avec un volume calorimétriquement actif $V_E \approx V_e - V_s$ (*i.e.* le volume réellement pris en compte par les thermopiles représenté sur la (Figure 2.8), V_s étant le volume de l'adsorbant) la quantité de chaleur libérée suite à une variation de pression dp sous des conditions isothermes se formule de la manière suivante :

$$\delta Q_{comp} = -\alpha_P V_E T dP \quad (2.24)$$

Cette relation (2.24) s'appliquant à la fois à la cellule de mesure en présence de l'adsorbant, et au gaz contenu dans cette cellule. Aussi, le signal dû à la compression est la résultante de deux effets opposés, un provenant du gaz et l'autre des parois de la cellule :

$$\delta Q_{comp} = \alpha_{ss} V_E T dP - \alpha_P V_E T dP \quad (2.25)$$

où α_{ss} est le coefficient d'expansion isobarique de l'acier inoxydable (matériau de la cellule). La valeur de α_{ss} , considérée constant sur notre intervalle d'étude, vaut $5.1 \times 10^{-5} K^{-1}$. Sachant qu'un petit incrément de pression ΔP est appliqué dans cette procédure, la chaleur libérée par le gaz comprimé peut être exprimée sous la forme suivante :

$$Q_{comp} = -V_E (\alpha_P - \alpha_{ss}) T \Delta P \quad (2.26)$$

La procédure expérimentale de dosage permet d'envoyer de petites doses de gaz, la chaleur différentielle résultante $\Delta H_{T,A}$ peut être déterminée. Cette chaleur différentielle est définie par le rapport de $Q_{ads}/\Delta n_{ads}$ lorsque la limite de Δn_{ads} tend vers zéro :

$$\Delta H_{T,A} = \left(\frac{\partial Q_{ads}}{\partial n_{ads}} \right)_{T,A} \approx \left(\frac{Q_{ads}}{\Delta n_{ads}} \right)_{T,A} \quad (2.27)$$

où T et A représentent la température et la surface de poreux. Finalement, la chaleur différentielle d'adsorption ΔH ($J.mol^{-1}$) peut être estimée à partir des équations (2.21) à (2.27) :

$$\frac{Q_{ads}}{\Delta n_{ads}} = \frac{k \int E(t) dt + V_E (\alpha_P - \alpha_{ss}) T \Delta P}{\Delta n} \quad (2.28)$$

expression dans laquelle Δn_{ads} est la quantité de gaz adsorbé à chaque point de mesure (à l'équilibre P,T) de l'isotherme d'adsorption. Dans cette équation (2.28), on remarque que l'estimation de ΔH exige la connaissance préalable du volume actif V_E . Afin d'avoir accès à la valeur de ce volume, des détentes d'hélium ont été effectuées dans la cellule de mesure contenant l'adsorbant. Comme pour la détermination du volume accessible, l'hélium a été choisi pour sa faculté à ne pas s'adsorber. Ainsi, lors d'une détente à l'hélium, la réponse calorimétrique correspond uniquement à la chaleur libérée par la compression du gaz dans la cellule de mesure. A partir de la connaissance des coefficients d'expansion de l'hélium α_{PHe} et du calcul de l'intégrale du signal calorimétrique, il est possible de déterminer V_E :

$$V_E = \frac{k \int_{comp} E(t) dt}{-(\alpha_{PHe} - \alpha_{ss}) T \Delta P} \quad (2.29)$$

La représentation de la chaleur de compression en fonction de la pression P (à température constante) doit être linéaire (*Figure 2.7*), car tous les paramètres intervenants dans l'équation (2.29) peuvent être considérés comme indépendants de la pression dans l'intervalle d'étude [0 - 2 MPa]. La valeur du volume actif (aux alentours de 5.8 cm^3) est inférieure à la valeur du volume (géométrique) accessible de la cellule en présence de poreux. Ce résultat est bien en accord avec sa signification physique. Ce volume V_E , correspond en fait à une constante de calibration de notre appareillage.

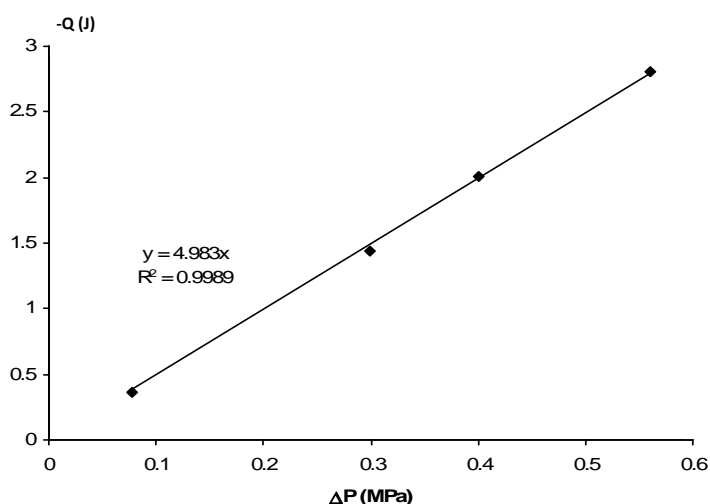


Figure 2.7 — Variation de la chaleur de compression en fonction de la pression ΔP

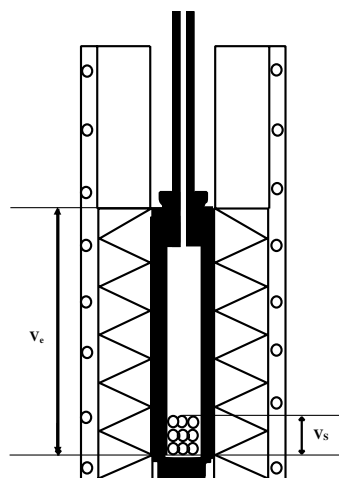


Figure 2.8 — Schéma de la cellule d'adsorption dans le calorimètre

2.3.4 Incertitude sur la détermination de la chaleur différentielle d'adsorption

L'incertitude sur la détermination de la chaleur différentielle (ou enthalpie d'adsorption) résulte de l'additivité de deux sources d'erreur provenant des deux contributions : à savoir la chaleur totale Q et le terme dû à la compression Q_{comp} . Concernant ce dernier terme Q_{comp} , son incertitude provient principalement de l'évaluation du volume interne actif V_E (les incertitudes sur P , T et α_P étant négligeables). Aussi, la procédure utilisée pour déterminer V_E entraîne une incertitude de l'ordre de 3% sur la contribution Q_{comp} . L'erreur associée à la chaleur totale Q a été estimée à partir de la reproductibilité des mesures, soit toujours inférieure à 1%. En combinant ces deux sources d'erreurs potentielles sur Q_{ads} avec l'incertitude sur la quantité adsorbée n_{ads} , l'incertitude globale sur la chaleur (ou enthalpie) différentielle d'adsorption ΔH a été estimée à environ 4%.

Des calculs d'incertitudes plus complets sont détaillés en annexe C.

2.4 Technique gravimétrique : balance à suspension magnétique

2.4.1 Description du dispositif expérimental

Afin de valider le dispositif couplé manométrique-calorimétrique, qui a fait l'objet d'une conception et d'un développement, nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus via un dispositif gravimétrique commercial présent au laboratoire : une balance à suspension magnétique de marque Rubotherm dont le principe de fonctionnement est décrit ci-dessous en détail. Elle est composée de plusieurs parties dont les rôles peuvent être dissociés. La première partie représente la balance à suspension magnétique. La deuxième regroupe l'ensemble des instruments de pilotage, de manipulation et de visualisation des signaux. La troisième partie rassemble les éléments nécessaires à la régulation thermique ainsi qu'au contrôle et à la mise sous pression des fluides à étudier.

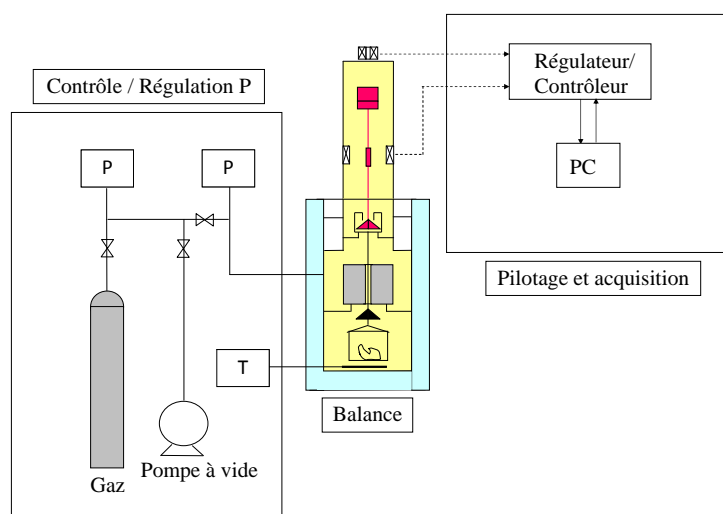


Figure 2.9 — Vue d'ensemble du dispositif gravimétrique

2.4.2 La balance à suspension magnétique

La balance à suspension magnétique constitue l'élément principal du dispositif expérimental. Il s'agit d'un appareil de marque Rubotherm pouvant fonctionner jusqu'à 15

MPa et 423.15 K. Cette balance d'une précision de $10 \mu\text{g}$ est pilotée grâce au logiciel Mess-Pro permettant l'acquisition des données (Figure 2.10).

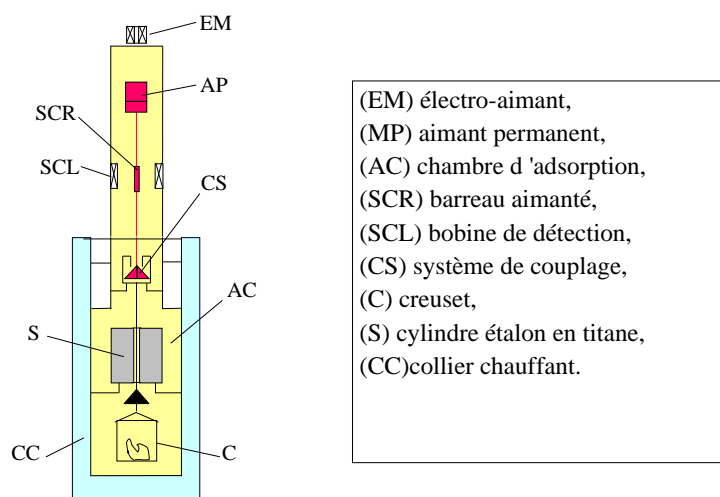


Figure 2.10 — La balance à suspension magnétique

La balance à suspension magnétique permet le suivi automatique des variations de masse d'un échantillon placé dans un creuset (C) en contact avec le gaz à adsorber. Au lieu d'être directement suspendu à la balance, le creuset est couplé à un aimant permanent (PM) par un système de couplage (CS). Un électroaimant (EM) placé à l'extérieur de la cellule de mesure maintient l'échantillon en "suspension libre" grâce à une unité de contrôle électronique. Un bain thermostaté (de marque Huber) alimente en silicone un collier chauffant qui entoure la cellule de mesure pour réaliser les expériences à la température souhaitée. La position de l'aimant permanent est maintenue constante par un système de régulation, comprenant un barreau aimanté (SCR), une bobine de détection (SCL) qui a pour fonction d'une part de détecter la position de l'aimant permanent et d'autre part de contrôler sa position en modifiant le courant qui circule dans l'électro-aimant. Le creuset, le système de couplage et les aimants permanents sont situés dans la chambre d'adsorption (AC), dans laquelle l'adsorbat est soumis aux conditions expérimentales de température et de pression.

2.4.3 Mesure et contrôle des paramètres pression et température

Un circuit pression composé de capillaires, de vannes, de bouteilles de gaz et de capteurs de pression, détaillés en *Figure 2.9* assure la transmission du gaz d'étude vers la chambre d'adsorption et le contrôle de la pression sur les différentes parties du système. La pression est mesurée à l'aide d'un capteur de pression de marque Wika (0-10 MPa, de précision 0.02 % de la pleine échelle). La température au sein de la cellule d'adsorption est mesurée par une sonde de type Pt100 étalonnée entre 273.15K et 423.15K. L'incertitude sur la mesure de la température est estimée à 0.1K. La cellule de mesure, comme précisé précédemment, est maintenue à la température d'étude à l'aide d'un collier chauffant. La stabilité de ce système est de l'ordre de 0.3K.

2.4.4 Principe de mesure

Le principe de mesure est basé sur l'équilibre mécanique de l'ensemble des forces agissant sur le système placé au sein de la chambre d'adsorption. Le système est une combinaison des éléments suivants : (tige, aimant permanent), creuset, adsorbant, gaz adsorbé, corps étalon. La figure ci-dessous schématise l'action de ces différentes forces :

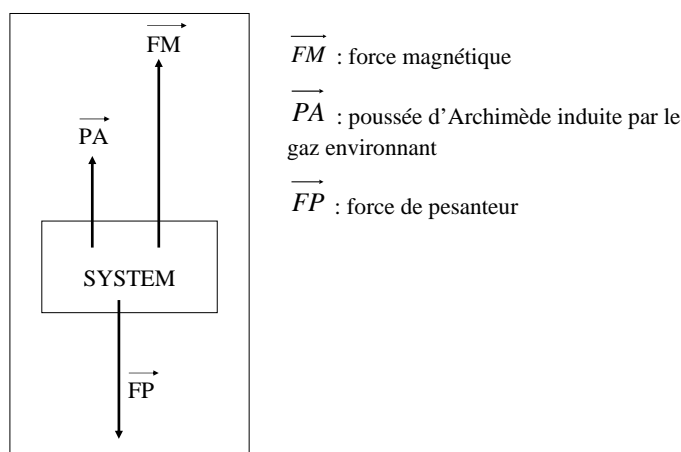


Figure 2.11 — Schématisation des forces en présence

En projection suivant la verticale, la condition d'équilibre mécanique conduit à la relation

suivante :

$$\frac{FM}{g} + \rho_{gaz} V_{sys} - m_{sys} = 0 \quad (2.30)$$

où $\frac{FM}{g}$, ρ_{gaz} , V_{sys} et m_{sys} représentent respectivement le signal délivré par le système de mesure (homogène à une masse), la masse volumique du gaz qui surnage, le volume et la masse du système considéré. Cette balance permet trois mesures distinctes qui sont précisées sur la figure ci-dessous. En appliquant la relation (2.30) pour chacune des positions considérées et en désignant par ZP, MP1 et MP2 la masse directement lue sur l'unité d'acquisition, on obtient les équations (2.31), (2.32) et (2.33).

- En position ZP : seule la tige est suspendue et pesée (m_t et V_t désignent la masse et le volume de la tige).

$$ZP = m_t - \rho_{gaz} V_t \quad (2.31)$$

- En position MP1 : un premier système de couplage rend solidaire la tige et le creuset (m_c et V_c désignent la masse et le volume du creuset).

$$MP1 = (m_t + m_c) - \rho_{gaz}(V_t + V_c) \quad (2.32)$$

- En position MP2 : un deuxième système de couplage rend solidaire le système précédent et le corps étalon (m_{et} et V_{et} désignent la masse et le volume du corps étalon).

$$MP2 = (m_t + m_c + m_{et}) - \rho_{gaz}(V_t + V_c + V_{et}) \quad (2.33)$$

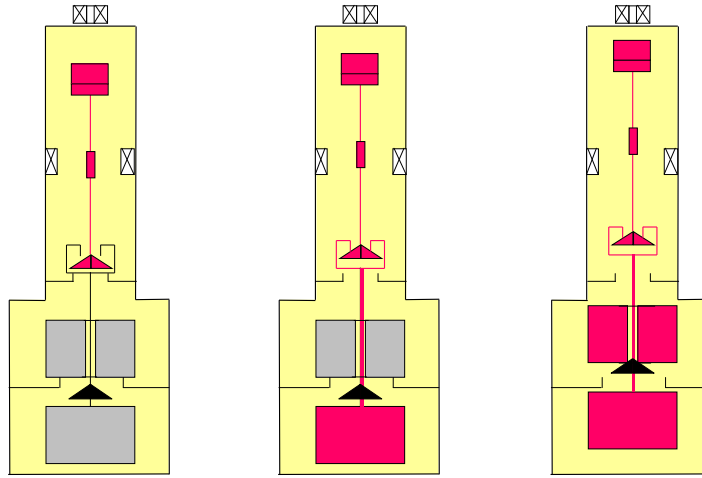


Figure 2.12 — Principe de la balance à suspension magnétique avec les trois positions de mesures (les parties en rose correspondent aux parties pesées).

Les quantités de matière adsorbées sont déterminées en déposant un substrat (ou adsorbant) dans le creuset. En intégrant dans la relation (2.32), les masses et les volumes de l'adsorbant et du gaz adsorbé ($m_{adsorbant}$, $m_{adsorbe}$, $V_{adsorbant}$, $V_{adsorbe}$), la masse de gaz adsorbée à la surface du substrat (m_{ads}) s'exprime comme suit :

$$m_{ads} = (MP1 - ZP) + \rho_{gaz}(V_c + V_{adsorbant} + V_{adsorbe} - (m_c + m_{adsorbant})) \quad (2.34)$$

Comme pour la méthode manométrique, il est impossible expérimentalement de déterminer le volume de la phase adsorbée. Par conséquent, la seule mesure accessible est, dans le formalisme de Gibbs, une grandeur d'excès notée m_{exces} définie par :

$$m_{exces} = m_{ads} - \rho_{gaz}V_{adsorbe} = (MP1 - ZP) + \rho_{gaz}(V_c + V_{adsorbant} - (m_c + m_{adsorbant})) \quad (2.35)$$

2.4.5 Procédure de mesure

La mesure de la quantité adsorbée d'excès exige la connaissance de quatre termes. Le premier ($MP1 - ZP$) est obtenu par simple différence des valeurs des signaux lues dans les

positions *MP1* et *ZP*. La détermination de la masse volumique du gaz qui surnage ainsi que les deux termes caractéristiques du creuset et de l'adsorbant ($m_c + m_{adsorbant}$ et $V_c + V_{adsorbant}$) se déduisent des procédures suivantes.

2.4.6 Détermination de la masse volumique ρ_{gaz}

La masse volumique du gaz qui surnage peut être dans certains cas déterminée à l'aide d'une équation d'état spécifique du gaz considéré. Les incertitudes relatives sur les données issues de ces équations sont inférieures à 0.05 % jusqu'à 10 MPa et 423.15K. La balance gravimétrique offre la possibilité de mesurer directement cette propriété et peut donc s'étendre à tout type de gaz ainsi que leurs mélanges. Dans ce dernier cas, les équations d'état deviennent inappropriées puisque les prédictions sont entachées d'une incertitude importante impliquant des erreurs numériques sur les quantités adsorbées pouvant même induire des erreurs d'interprétation sur les isothermes d'adsorption.

Par la technique gravimétrique, la masse volumique est déduite des mesures en position *MP1* et *MP2* :

$$\rho_{gaz}(P, T) = \frac{m_{et} - (MP2 - MP1)}{V_{et}} \quad (2.36)$$

Les caractéristiques du corps étalon sont les suivantes :

- $m_{et} = 20.03414g$
- $V_{et} = 4.44373cm^3$

Différents tests menés dans cette étude ont montré que pour les gaz étudiés (CO_2 , CH_4 et N_2), les deux méthodes sont équivalentes, la déviation moyenne n'excédant pas 0.1 %, validant ainsi la technique gravimétrique pour la mesure de masse volumique.

Remarque : Par la méthode gravimétrique, en combinant les équations (2.31) à (2.33) sous vide mais également sous atmosphère d'hélium, la masse volumique réelle du substrat étudié (masse correspondant au volume du squelette y compris le volume des pores fermés) peut être déterminée.

2.4.7 Calibration à l'hélium

L'hélium, considéré comme un gaz qui ne s'adsorbe pas ou très peu sur un substrat solide, a été utilisé comme gaz de calibration. Le milieu poreux étant disposé dans le creuset, la calibration consiste à relever les valeurs des signaux sur les positions ZP et $MP1$ en fonction de la pression pour la température d'étude fixée :

$$(MP1 - ZP) = (m_c + m_{adsorbant}) - \rho_{He}(V_c + V_{adsorbant}) \quad (2.37)$$

La relation de linéarité entre $(MP1-ZP)$ et la masse volumique de l'hélium permet de déduire les deux derniers termes $(m_c+m_{adsorbant})$ et $(V_c+V_{adsorbant})$.

2.4.8 Précision des mesures

L'incertitude sur la détermination de la masse adsorbée d'excès a été calculé en prenant en compte l'accumulation des erreurs et résulte en conséquence de l'addition des incertitudes qui affectent chaque terme de la relation (2.35).

$$\Delta m_{exces} = \Delta(MP1) + \Delta(ZP) + (V_c + V_{adsorbant})\Delta\rho + \rho\Delta(V_c + V_{adsorbant}) + U(m_c + m_{adsorbant}) \quad (2.38)$$

L'incertitude sur le terme ZP est directement liée à la précision de la balance soit $10\mu g$ alors que l'incertitude sur la quantité $MP1$ résulte de la stabilité du système lors d'une mesure de quantité adsorbée. Cette dernière est déduite d'un critère de stabilité estimé à $80\mu g$. L'erreur commise sur l'estimation des caractéristiques du système constitué par le creuset et l'adsorbant $(\Delta(m_c + m_{adsorbant})$ et $\Delta(V_c + V_{adsorbant}))$ provient de la précision relative à la procédure de calibration à l'hélium. Un calcul d'incertitude conduit aux résultats suivants : $\Delta(V_c + V_{adsorbant}) = 0.01\text{ cm}^3$ et $\Delta(m_c + m_{adsorbant}) = 20\mu g$. L'incertitude relative sur la masse volumique du gaz, déterminée soit à l'aide de la relation (2.36), soit estimée à partir de l'équation d'état spécifique du gaz, est inférieure à 0.05%. Les incertitudes sur la mesure de la température et de la pression sont négligeables. En définitive, l'incertitude relative globale

sur la détermination de la masse adsorbée d'excès est inférieure à 0.5% sur toute la gamme d'étude.

Ce dispositif est très précis et il offre l'avantage de pouvoir opérer jusqu'à des pressions de 10 MPa, supérieures aux pressions accessibles avec un système manométrique.

L'utilisation combinée des deux dispositifs, manométrique-calorimétrique et gravimétrique, permettra de couvrir l'étude et d'avoir accès aux isothermes et enthalpies d'adsorption.

CHAPITRE

3

**Résultats expérimentaux et
discussion**

Avant d'initier des mesures sur des systèmes non étudiés, nous avons commencé par vérifier la fiabilité et la validité de notre dispositif expérimental couplé ainsi que nos protocoles de mesures sur un système "benchmark" ayant fait l'objet d'une étude inter-laboratoires.

Nous avons par la suite étudié un charbon actif microporeux et deux silices mésoporeuses que nous avons caractérisés. Ces systèmes n'avaient pas fait l'objet de travaux antérieurs dans la littérature. Enfin, nous terminerons par l'étude d'une roche TGR, fournie par le groupe pétrolier total, issue du gisement SULIGE localisé en chine. L'objectif dans cette application industrielle était de mettre en évidence le phénomène d'adsorption dans ce type de réservoirs.

3.1 Validation des techniques expérimentales à partir d'un système benchmark : étude de l'adsorption de CO_2 sur le charbon actif microporeux Filtrasorb F400

L'adsorption du dioxyde de carbone (CO_2) à 318K et à haute pression (0-16MPa) sur un charbon actif microporeux Filtrasorb F400 (disponible dans le commerce) bien caractérisé a été étudié, notamment dans le cadre d'un projet européen inter-laboratoires [10, 51–53]. Ce système "benchmark" était le candidat idéal pour valider notre dispositif expérimental couplé.

3.1.1 Système calorimétrique-manométrique : reproductibilité des mesures

Dans un premier temps, nous avons testé dans des conditions expérimentales identiques à celles du système benchmark, la reproductibilité des mesures d'adsorption à partir du dispositif manométrique-calorimétrique. Une masse de 1g de charbon actif Filtrasorb F400 a été purifié à 473.15K durant 24 h. Ce charbon actif Filtrasorb a été préalablement caractérisé [50]. Ses caractéristiques sont reportées dans le *Tableau 3.1* et la distribution des tailles de pores est représentée sur la *Figure 3.1*. Le dioxyde de carbone CO_2 fourni par la

société Linde Gas est annoncé avec une pureté de l'ordre de 99.995%.

	Surface spécifique BET ($m^2.g^{-1}$)	Volume des micropores DR ($cm^3.g^{-1}$)	Volume des micropores NLDFT ($cm^3.g^{-1}$)
F400	1063	0.51	0.64

Tableau 3.1 — Caractéristiques structurales du charbon actif F400

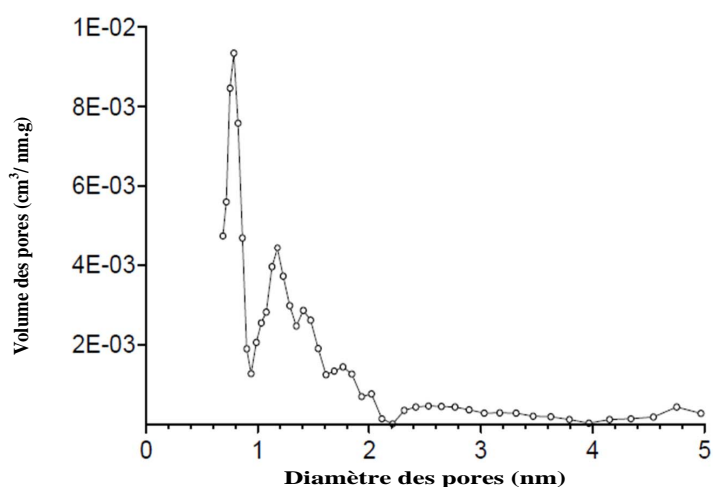


Figure 3.1 — Distribution de la taille des pores du charbon actif Filtrasorb F400

L'utilisation du dispositif couplé manométrique-calorimétrique permet d'accéder simultanément aux isothermes et enthalpies d'adsorption. Deux séries de mesures d'adsorption (isothermes d'adsorption et enthalpies d'adsorption) du CO_2 ont été effectuées sur le charbon Filtrasorb F400 à 318.15 K pour des pressions comprises entre 0 et 2MPa environ. Entre ces deux séries de mesures, le charbon actif a été re-purifié sous vide à 473.15K durant 24 h.

Les résultats obtenus sont reportés sur la *Figure 3.2* pour les isothermes d'adsorption et en *Figure 3.3* pour les enthalpies d'adsorption.

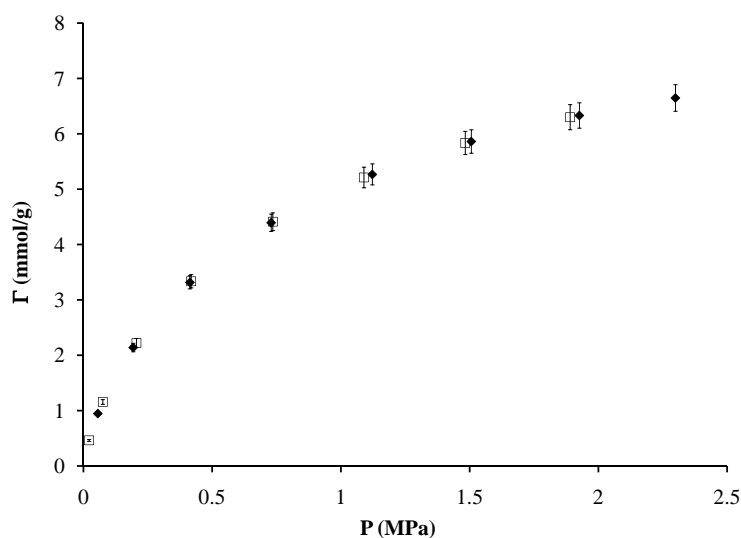


Figure 3.2 — Test de reproductibilité - Isothermes d'adsorption de CO_2 sur du charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K (◆)Mesure 1 ; (□)Mesure 2

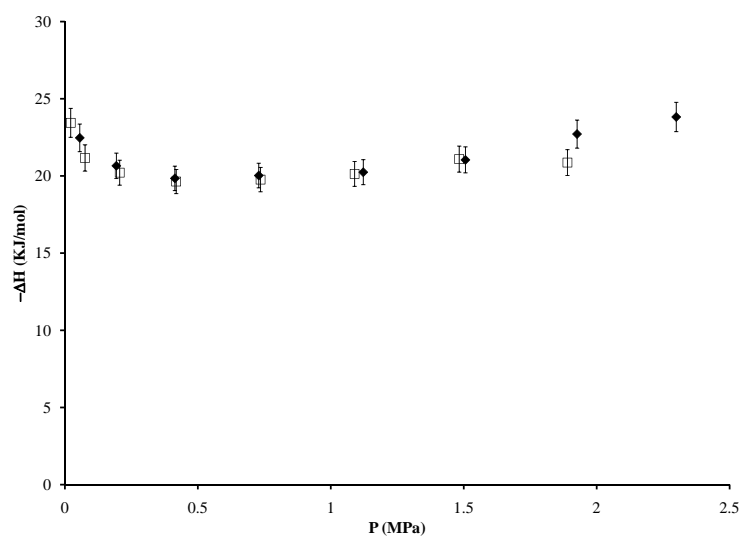


Figure 3.3 — Test de reproductibilité - Enthalpies d'adsorption de CO_2 sur du charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K (◆)Mesure 1 ; (□)Mesure 2

L'analyse des résultats révèle d'une part que la déviation moyenne des quantités adsorbées est de 0.5%, et celle des enthalpies d'adsorption de 2%, des grandeurs inférieures aux incertitudes annoncées pour ces deux déterminations. Il convient d'indiquer ici que lors des différentes études expérimentales effectuées dans le cadre de ce travail, deux séries de mesure

ont été systématiquement réalisées afin de confirmer cette reproductibilité. On ajoutera que s'il était possible de comparer les quantités adsorbées, très peu d'études et donc très peu de données directes sont disponibles pour les chaleurs différentielles d'adsorption à haute pression. Aucun système n'a fait l'objet d'une étude systématique. Les chaleurs obtenues pour le charbon Filtrasorb sont donc des informations originales. Leur représentation en fonction de la pression (ou taux de recouvrement du matériau poreux), doit être vu comme le résultat des interactions adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat. On observe aux basses pressions une diminution dû au passage de la zone de Henry, puis une valeur constante des enthalpies est synonyme d'une interaction avec un poreux homogène d'un point de vue énergétique. En extrapolant ces courbes, les enthalpies diminueraient de manière brutale lorsque la saturation du poreux est atteinte.

3.1.2 Système manométrique-calorimétrique : étude comparative avec les données du benchmark

Ces données de quantités adsorbées d'excès ont été comparées à celles publiées dans deux références de la littérature ; la première faisant suite au travail de synthèse à l'issue du projet Européen inter-laboratoires [53] et la seconde est une étude expérimentale sur le même système, réalisée dans les mêmes conditions expérimentales. Cette étude a été réalisée par **Pini et al.** [52].

L'étude inter-laboratoires menée par quatre équipes Européenne (TU Delft, RWTH Aachen University, FP Mons et INERIS) a retenu notre attention car elle représente une richesse en termes de données d'isothermes d'adsorption. Un des objectifs de cette étude étant d'ailleurs de servir de référence à la validation de nouvelles techniques et/ou procédures expérimentales. Les résultats sont présentés sous la forme d'une équation phénoménologique dont les paramètres ont été ajustés entre 0 et 16MPa en fonction des résultats obtenus par chaque laboratoire.

La corrélation des résultats expérimentaux est explicitée à partir de l'équation suivante :

$$\Gamma(T, P) = \Gamma_L \left(\frac{P}{K_{L,v} + P} \right) \left(1 - \frac{\rho_{free}(T, P)}{\rho_{sorbed}} \right) \quad (3.1)$$

équation dans laquelle :

- Γ représente la quantité adsorbée.
- P , Pression.
- $K_{L,v}$, Facteur de contrôle de la quantité absolue et d'excès d'adsorption.
- ρ_{sorbed} , Masse volumique de la phase adsorbée.
- Γ_L , capacité d'adsorption limite.

Sept déterminations ont été réalisées lors de cette étude, les différents paramètres de l'équation (3.1) étant reportés dans le *Tableau 3.2* .

	$\Gamma_L (mmol.g^{-1})$	$K_{L,v} (MPa)$	$\rho_{sorbed} (Kg.m^{-3})$
FP Mons 1	11.19	1.235	963
FP Mons 2	11.03	1.225	964
RWTH-1	11.1	1.036	976
RWTH-2	11.2	1.099	993
TU Delft-1	11	1.126	992
TU Delft-2	10.99	1.283	995
INERIS	10	0.9	981
Moyenne	11.09	1.167	981

Tableau 3.2 — Paramètres de détermination des isothermes d'adsorption de CO₂ sur du charbon actif F400 déterminés à partir de l'équation (3.1)

À titre indicatif, sur la *Figure 3.4* sont reportées l'ensemble des données expérimentales de ce système Benchmark.

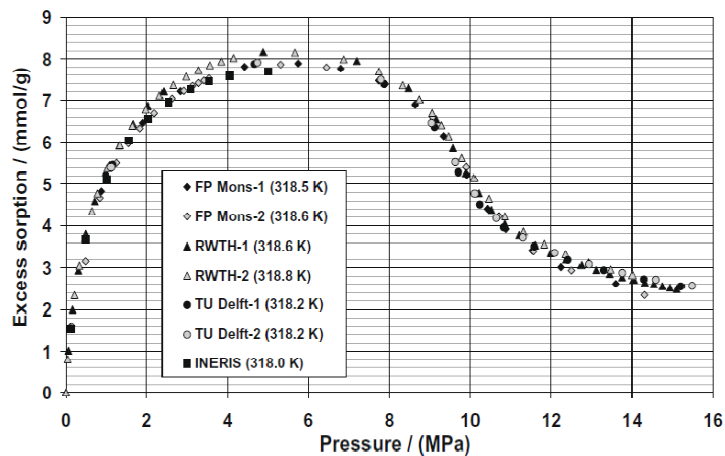


Figure 3.4 — Données expérimentales sur le système benchmark à 318K

Dans un souci de clarté et sachant qu'il existe des écarts entre les valeurs déterminées par les différentes équipes de ce projet, nous présentons les corrélations représentant l'isotherme d'adsorption la plus élevée (RWTH-1) et l'isotherme d'adsorption la plus basse (TU Delft) calculées à partir de l'équation (3.1) dans notre domaine expérimental. Nous avons également représenté nos données expérimentales. La *Figure 3.5* montre des écarts significatifs entre les résultats présentés par les différentes équipes.

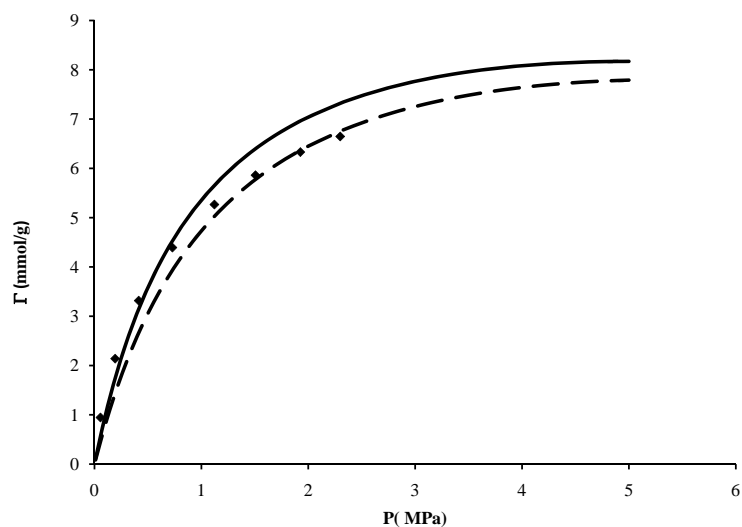


Figure 3.5 — Comparaison des isothermes d'adsorption d'excès sur le système benchmark

(♦)Nos mesures ; (-) RWTH-1 ;(- -) TU Delft

Pour ce qui est de l'étude inter-laboratoires, l'écart moyen entre les valeurs est supérieur à 15% à des pressions inférieures à 1.5MPa puis cet écart se réduit à haute pression (5.2%) ; des écarts provenant sans doute des incertitudes relatives aux différentes techniques et procédures qui soulignent la difficulté de ces mesures d'adsorption sous haute pression. Une autre source d'incertitude pourrait être le protocole de préparation du matériau mais dans le cas de ces études tous les protocoles de dégazage de l'échantillon ont été volontairement effectués à 473.15 K. Faisons un bref récapitulatif des protocoles suivis par les différents laboratoires : le laboratoire RWTH de Aachen à dégazé une masse de charbon actif F400 comprise entre 5 et 7 g à 473 K sous vide (10^2 Pa) durant 24h, le laboratoire FP de Mons à dégazé sous vide (10^{-2} Pa) une masse d'adsorbant comprise entre 1.5 et 2 g durant 24 h à 473K en utilisant une rampe de température de $1K.min^{-1}$, le laboratoire TU de Delft à dégazé sous vide ($P < 100Pa$) une masse d'adsorbant de 35g environ dans un four électrique durant 24h à 473.15K. Afin d'éviter à la cellule contenant l'adsorbant d'être au contact de l'air lors de sa réintroduction dans le système de mesure, celle-ci a été remplie d'hélium avant d'être reconnecter à l'appareillage. Enfin le laboratoire INERIS a chauffé l'adsorbant à 473K durant 24h dans un four, puis celui-ci a été placé dans la cellule d'adsorption qui a été soumise à un vide de $10^{-1}Pa$ durant 24h.

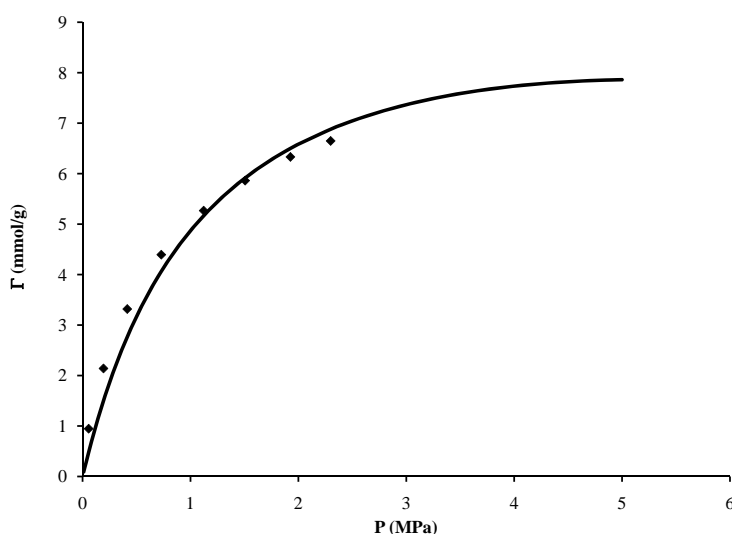


Figure 3.6 — Comparaison des isothermes d’adsorption d’excès sur le système benchmark

(◆)Nos mesures ; (-) FP Mons

Nous avons suivi un protocole de dégazage exactement identique à celui utilisé par le laboratoire FP de Mons. De plus, la masse d’échantillon introduite est également très semblable à la nôtre. Ainsi, parmi toutes les corrélations proposées dans le cadre du projet Européen, il nous a paru judicieux de comparer nos résultats en premier lieu avec ceux obtenus par la laboratoire de Mons. Nos résultats expérimentaux reportés dans le *Tableau A.7* en annexe, obtenus avec le dispositif manométrique-calorimétrique sont représentés sur la *Figure 3.6* avec les résultats des laboratoires de Mons. Nous avons également représentés, à titre indicatif, les corrélations de TU-Delft et RWTH-Aachen. Les données et les écarts sont également présentés en annexe A.4.

À basse pression ($P < 0.5\text{MPa}$) l’écart moyen entre les deux jeu de valeurs est de nouveau supérieur à 15%. Mais, on observe une amélioration sensible ce qui concerne la comparaison des résultats à haute pression avec des écarts moyens de l’ordre de 5%, tout à faits satisfaisants compte tenu des incertitudes respectives sur les données. Ces écarts peuvent s’expliquer d’abord par le fait qu’il s’agit d’une corrélation, avec des paramètres ajustés dans l’équation (3.1), qui fournit des valeurs avec une incertitude près (de l’ordre de 5%). Les écarts importants enregistrés à basse pressions s’expliquent aussi par des dispositifs opérationnel à très haute pression et donc peu précis aux basses pressions.

Afin d'approfondir cette étude comparative, nous avons ensuite comparé nos résultats à ceux de l'étude publiée par **Pini et al.** dont l'objectif est d'étudier l'influence du gradient de température lors des mesures d'adsorption. Pini et ses collaborateurs ont réalisé des mesures de quantités adsorbées de CO_2 sur le charbon actif F400 grâce à une balance gravimétrique (très similaire à celle utilisée dans notre laboratoire). Le charbon actif a été nettoyé à l'eau déminéralisé puis séché sous un courant d'azote à 523.15K durant 48h. Dans cette étude, les valeurs expérimentales des quantités adsorbées d'adsorption sont représentées en fonction de la masse volumique du dioxyde de carbone. Afin de rendre possible une comparaison avec nos résultats, nous avons déterminé grâce aux données de la littérature [99] les masses volumique du CO_2 aux différentes pressions d'équilibre obtenus lors de la mesure de nos quantités adsorbées. Un aperçu global est ainsi présenté en *Figure 3.7*.

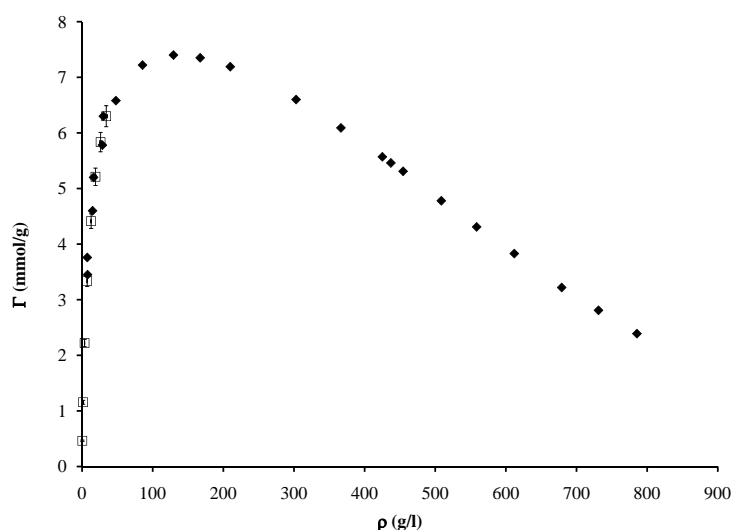


Figure 3.7 — Comparaison des isothermes d'adsorption d'excès sur le système benchmark

(◆)Données expérimentale **Pini et al.** ; (□)Nos mesures

En nous focalisant sur un intervalle plus restreint en *Figure 3.8*, nous pouvons remarquer que la comparaison donne entière satisfaction. En effet, outre les allures très semblables, d'un point de vue quantitatif, il est possible de voir graphiquement que les écarts sont compris dans l'incertitude de mesure de notre appareillage. L'écart maximal entre les deux jeux de mesures est inférieur à 3% confirmant ainsi de manière univoque la fiabilité de notre système couplé manométrique-calorimétrique ainsi que du protocole de mesure employé.

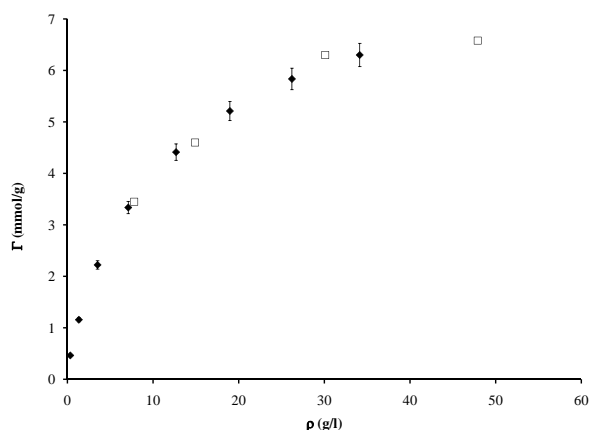


Figure 3.8 — Comparaison des isothermes d'adsorption d'excès sur le système benchmark
(♦)Données expérimentale Pini et al. ; (□)Nos mesures expérimentales

3.1.3 Validation du système gravimétrique

S'il était prioritaire de valider la fiabilité du dispositif manométrique-calorimétrique original que nous avons développé dans ce travail, il convenait également de tester la fiabilité de la balance à suspension magnétique qui nous servira à étendre l'intervalle d'étude expérimental. L'adsorption du CO_2 à 318 K a donc été étudié sur le charbon actif Filtarsorb F400, toujours dégazé dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus à partir de la balance à suspension magnétique sont représentés sur la *Figure 3.9* avec l'ensemble des données de la littérature. Cette comparaison confirme la fiabilité des résultats obtenus avec la balance à suspension magnétique. Des valeurs qui sont aux incertitudes près (écart moyen entre les deux jeu de donnée de l'ordre de 2%) similaires à ceux obtenus par le dispositif couplé manométrique- calorimétrique dans l'intervalle de pression commun.

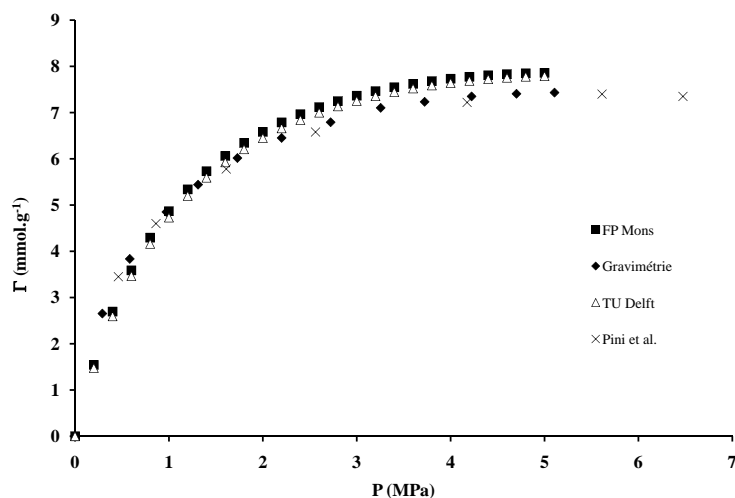


Figure 3.9 — Données expérimentales sur le système benchmark à 318K

3.1.4 Validation des systèmes de mesure en température

Les deux systèmes, gravimétrique et manométrique, ayant été validés à 318 K, nous avons ensuite mené avec ces deux dispositifs des études croisées sur un large domaine de températures. Les résultats illustrant cette méthodologie sont présentés dans le paragraphe suivant.

3.2 Étude de l'adsorption du méthane CH_4 , du dioxyde de carbone CO_2 et de l'azote N_2 sur un charbon actif microporeux caractérisé

3.2.1 Présentation de l'étude

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet à long terme qui vise à développer, à partir d'expériences, des modèles macroscopiques adaptées pour l'estimation de l'adsorption de vapeurs ou de fluides supercritiques sur des substrats microporeux ou mésoporeux dans des conditions de pression et de température similaires à celles rencontrées dans les réservoirs. La problématique des veines de charbon (coalbed methane) étant une des applications potentielles aux retombées des plus importantes. Comme il a été mentionné en introduction de ce mémoire, le développement de ces modèles passe par une description cohérente des interactions entre le fluide et le substrat. Un des objectifs de ce travail était donc de fournir des données de quantités adsorbées et de chaleurs d'adsorption, sur des charbons actifs parfaitement caractérisés, dans des intervalles étendus de pression et de température afin de tester les paramètres utilisés dans les potentiels intermoléculaires d'interaction fluide-substrat. La structure interne du charbon étant relativement complexe, on fournira une caractérisation effective en pré-supposant des hypothèses simplificatrices sur la géométrie des pores. Ce type de caractérisation, à partir de l'adsorption d'azote à 77 K, étant une information utilisable dans les simulations moléculaires ou dans les modèles macroscopiques de type DFT.

3.2.2 Caractérisation et préparation du charbon

Le charbon actif microporeux EcoSorb, utilisé comme adsorbant dans cette étude, a été fourni par la société JACOBI. Le dioxyde de carbone CO_2 et le méthane CH_4 ont été fournis par la société Linde Gas, avec une pureté annoncée de 99.995%. Les caractéristiques de ce charbon ont été déterminées à partir d'une isotherme d'azote à 77 K, mise en oeuvre avec un analyseur Micromeritics ASAP 2020. La distribution des tailles de pores a été évaluée en appliquant le modèle HK (Horvath et Kawazoe) [100] à l'isotherme d'azote, en partant

des très basses pressions relatives (à partir de $5 \cdot 10^{-7}$ jusqu'à $0.99 p/p_0$ en termes de pression relative à la pression atmosphérique). Comme indiqué sur la *Figure 3.10*, le pic prédominant dans cette distribution se situe aux alentours de 4.6 \AA . La surface spécifique (méthode BET) est de $1290 \pm 30 m^2 \cdot g^{-1}$ et le volume microporeux de $0.6 cm^3 g^{-1}$. Avant toute expérience, le charbon a été purifié sous vide à 473.15 K durant 24 heures.

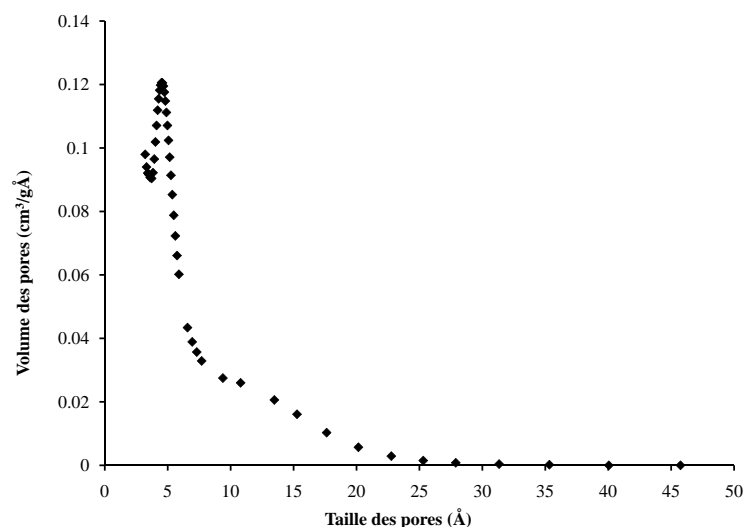


Figure 3.10 — Fonction de distribution de la taille des pores du charbon actif EcoSorb

3.2.3 Isothermes d'adsorption et chaleurs différentielles d'adsorption : azote N_2 , dioxyde de carbone CO_2 et méthane CH_4

Les mesures d'isothermes d'excès et de chaleurs d'adsorption ont été menées, à l'aide du dispositif couplé, à trois températures (323.15 K , 353.15 K , 383.15 K) pour des pressions s'échelonnant de 0.1 à 2 MPa . Cette étude a été complétée par une détermination des quantités adsorbées aux mêmes températures et à 303.15 K mais jusqu'à des pressions de 10 MPa à l'aide de la balance à suspension magnétique. Cette étude croisée a permis de vérifier la fiabilité de nos mesures. Nous avons étudié l'adsorption du méthane et du dioxyde de carbone : deux fluides, considérés dans des conditions super-critiques, qui sont directement impliqués dans les applications industrielles du génie pétrolier. Nous avons également étudié l'adsorption de l'azote une molécule relativement simple et adaptée au développement de modèles théoriques. Les données de quantités adsorbées (d'excès) du CH_4 , du CO_2 et de N_2 sont res-

pectivement reportées dans les *Tableaux* A.1, A.3 et A.5 placés en annexe A de ce document par souci de lisibilité et représentées sur les figures 3.11, 3.12 et 3.13 ci-dessous.

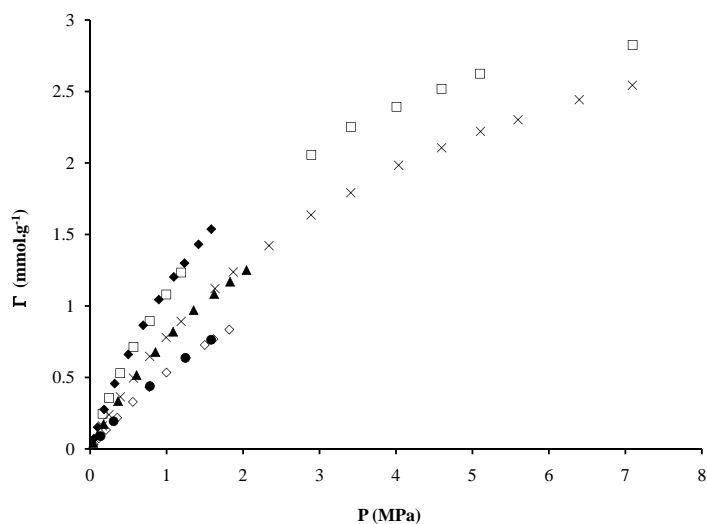


Figure 3.11 — Isothermes d'adsorption d'excès de l'azote N_2 sur le charbon actif Eco-Sorb (♦)Manométrie 323.15K; (□)Gravimétrie 323.15K; (▲) Manométrie 353.15 K; (×)Gravimétrie 353.15K; (◇)Manométrie 383.15K; (○)Gravimétrie 383.15 K

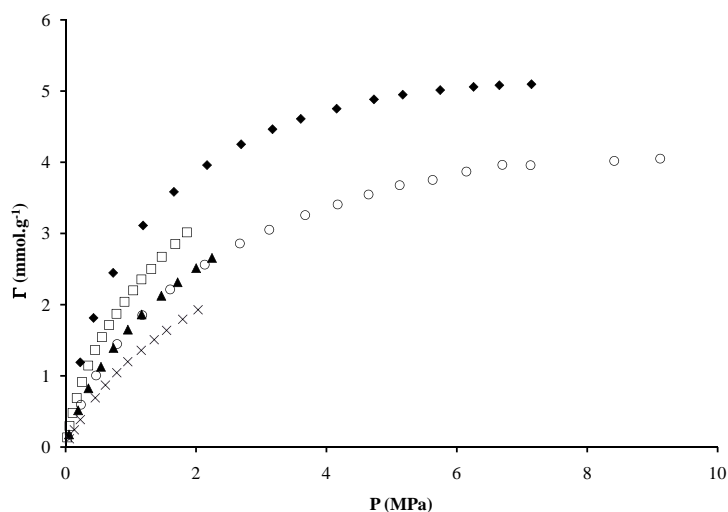


Figure 3.12 — Isothermes d'adsorption d'excès du méthane CH_4 sur le charbon actif EcoSorb (♦)Gravimétrie 303.15K; (□)Manométrie 323.15K; (▲)Manométrie 353.15K; (○)Gravimétrie 353.15K; (×)Manométrie 383.15K

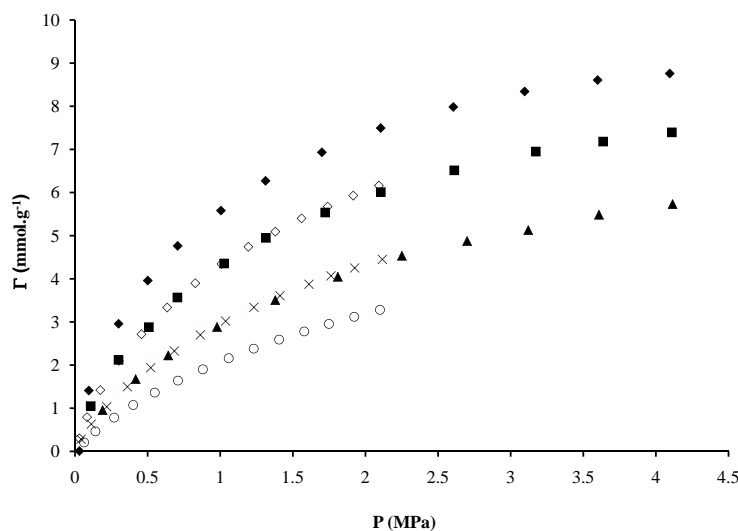


Figure 3.13 — Isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone CO_2 sur le charbon actif EcoSorb (◆)Gravimétrie 303.15K ; (■)Gravimétrie 323.15K ; (▲)Gravimétrie 353.15K ; (◇)Manométrie 323.15K ; (×)Manométrie 353.15K ; (○)Gravimétrie 383.15K

Dans le cas des trois fluides, un comportement similaire, d'isotherme de type I suivant la classification IUPAC, est observé. Un comportement classique et attendu pour le remplissage de microporeux. Les quantités adsorbées diminuent avec la température. Une étude comparative entre les différents fluides, représentée sur la *Figure 3.14*, montre que le CO_2 s'adsorbe deux plus fois que le méthane et quatre fois plus que l'azote. Mais la saturation du charbon, qui a une surface très élevée, n'a pas été atteinte, même aux hautes pressions (8 MPa) pour aucun des fluides. Les isothermes ont été ajustées à l'aide du modèle phénoménologique de Toth. Les informations sur ce modèle ainsi que les valeurs des paramètres obtenus pour les différents gaz ont été reportés en annexe E. Un des intérêts de ce modèle est qu'il donne accès aux capacités d'adsorption limite Γ_L du charbon actif.

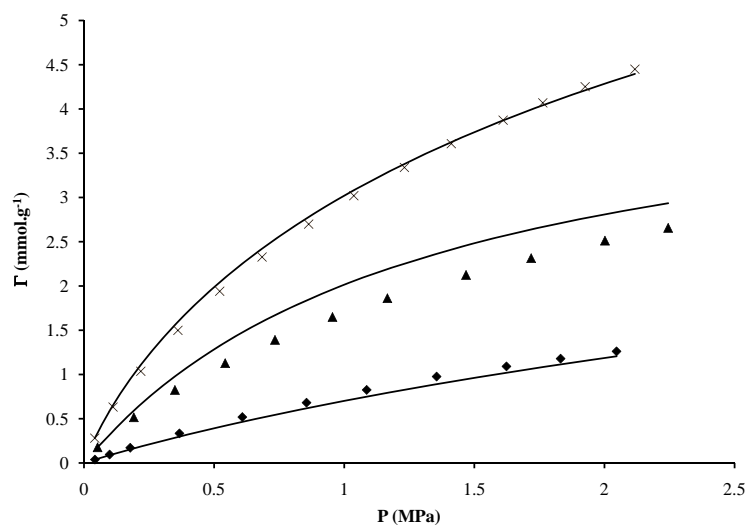


Figure 3.14 — Comparaison des isothermes d'adsorption d'excès sur le charbon actif Eco-Sorb à 353.15K (◆) N_2 ; (▲) CH_4 ; (x) CO_2

Les chaleurs différentielles d'adsorption, représentées sur les figures 3.15, 3.16 et 3.17, sont constantes et indépendantes de la pression (soit du taux de recouvrement). Ce comportement est en accord avec ce qui peut être attendu pour le remplissage d'un substrat microporeux. Le plateau observé semble attester d'un substrat homogène d'un point de vue énergétique que dans le cas du charbon Filtrasorb. En effet, cette valeur constante doit être vue comme la compensation entre les interactions adsorbat-adsorbat et adsorbant-adsorbat.

Les données des chaleurs sont reportées en annexe de ce mémoire dans les tableaux B.1, B.2 et B.3. Les chaleurs d'adsorption sont toujours plus élevées pour le CO_2 (19.5 kJ.mol^{-1}) que pour le méthane (17.5 kJ.mol^{-1}) et l'azote (15 kJ.mol^{-1}). Il est intéressant de remarquer que ces valeurs de chaleurs différentielles sont bien indépendantes de la température, au moins sur le large domaine investigué dans cette étude. Il s'agit là de résultats originaux qui, au même titre que les quantités adsorbées, pourront être utilisés comme information discriminatoire afin de tester les formes analytiques et les paramètres des potentiels intermoléculaires d'interaction entre un fluide et un substrat utilisés en simulations ou dans les modélisations de type DFT. En effet, le comportement macroscopique de ces chaleurs d'adsorption doit être vu comme une réponse macroscopique des interactions qui surviennent au niveau de l'interface gaz/solide à échelle microscopique.

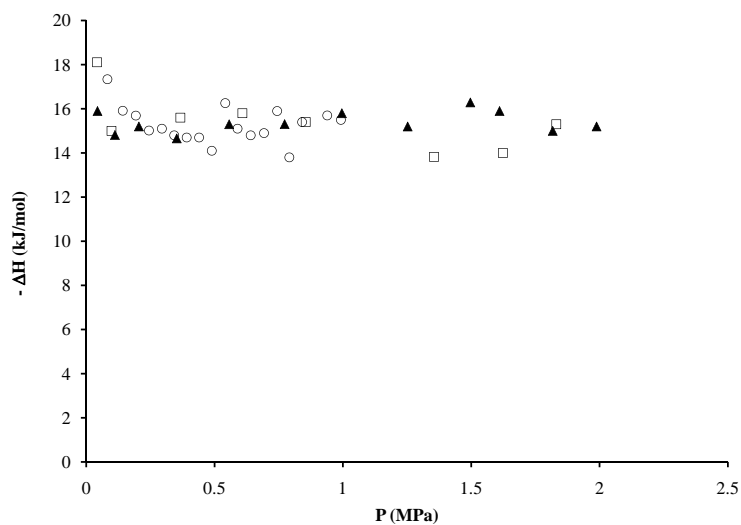


Figure 3.15 — Enthalpies d'adsorption de l'azote N_2 sur le charbon actif EcoSorb
(○)323.15K ; (□)353.15K ; (▲)383.15K

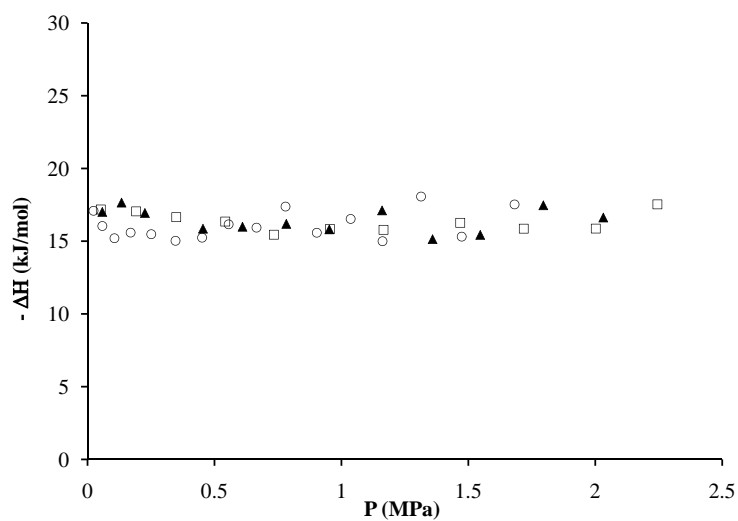


Figure 3.16 — Enthalpies d'adsorption du méthane CH_4 sur le charbon actif EcoSorb
(○)323.15K ; (□)353.15K ; (▲)383.15K

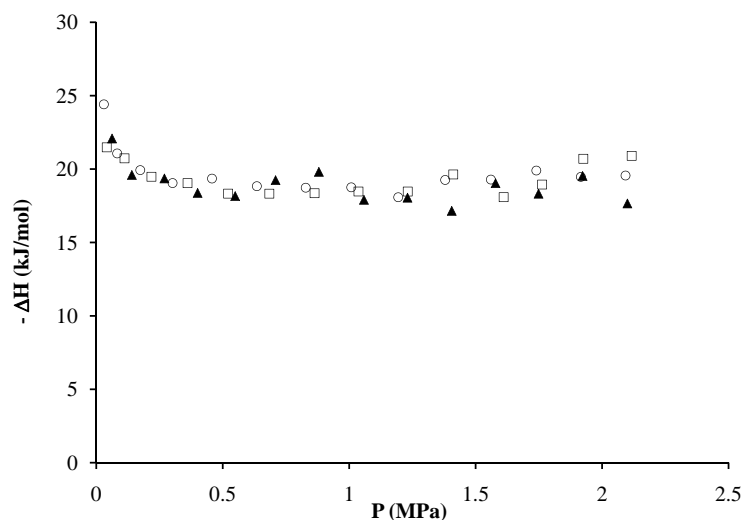


Figure 3.17 — Enthalpies d'adsorption du dioxyde de carbone CO_2 sur le charbon actif
EcoSorb (○)323.15K ; (□)353.15K ; (▲)383.15K

3.2.4 Test des potentiels d'interaction fluide/substrat à partir de l'utilisation des résultats expérimentaux

À titre illustratif, nous allons présenter un exemple de comparaison des résultats expérimentaux avec des simulations moléculaires dans le seul cas du méthane. Ce travail, mené en parallèle, a fait l'objet de la thèse de doctorat d'Auriane Knorst [101] qui a développé les codes de simulations. Ces simulations ont été effectuées dans l'ensemble Grand Canonique (GCMC). Plusieurs potentiels d'interaction entre le fluide et le substrat, reportés en annexe F, ont été testés. Dans le cas du charbon, le potentiel d'interaction 10-4-3 semblait le plus approprié ayant été initialement proposé pour le graphite [101]. Ce potentiel a été utilisé dans les simulations avec les paramètres originaux de la littérature. Les interactions méthane-méthane sont décrites à l'aide du potentiel Lennard-Jones 12-6 [101].

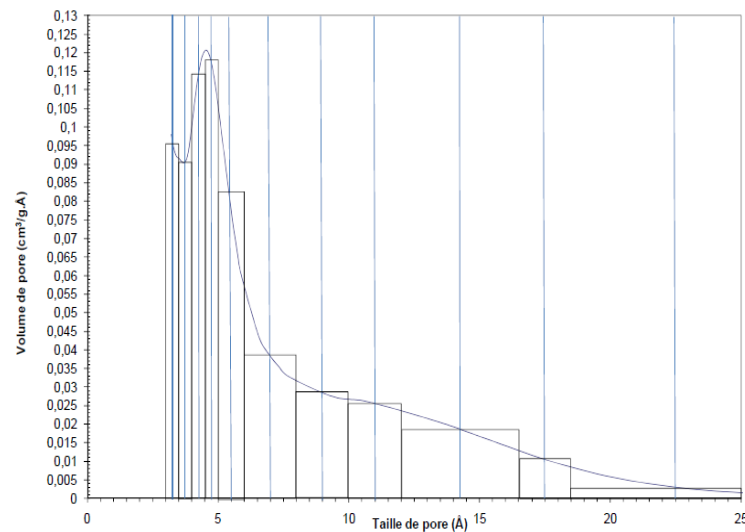


Figure 3.18 — Traitement de la distribution des tailles de pores du charbon actif EcoSorb

Sans entrer dans un grand niveau de détails, disons qu’il faut calculer la quantité adsorbée d’excès pour chaque largeur de pore. Il convient donc de discrétiser la distribution de pores, comme représentée sur la Figure 3.18, et ainsi la quantité d’excès adsorbée dans le charbon, à (T, P) fixées, peut s’écrire :

$$\Gamma_{exces} = \sum_i \frac{\Gamma_{exces}(W_i)}{W_i} \cdot PSD \cdot \Delta(W_i) \quad (3.2)$$

où W est la taille effective de pore, PSD le volume du pore de largeur W et $\Delta(W)$ la largeur du rectangle centré sur W . Une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux issus de la simulation est représentée sur la Figure 3.19. L’accord est satisfaisant, compte tenu aussi de l’incertitude provenant de la distribution complexe des tailles de pores.

Cette étude comparative atteste de la transférabilité des paramètres d’interactions ajustés aux basses pressions dans la zone de Henry. Il faut dire que l’interaction méthane/graphite a été très étudiée dans la littérature.

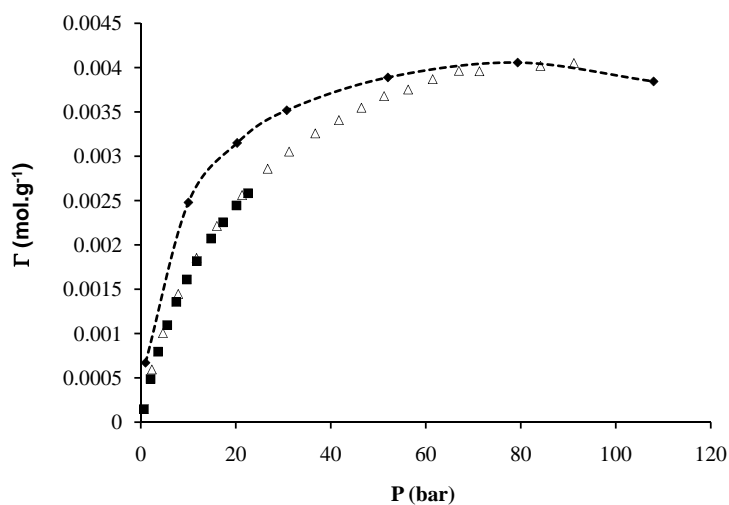


Figure 3.19 — Isothermes d'adsorption d'excès du méthane CH_4 sur le charbon Ecosorb, simulations et résultats expérimentaux, (◆)Simulation 353.15K ; (■)Manométrie 353.15K ; (△) Gravimétrie 353.15K

3.3 Étude de l'adsorption du méthane sur des silices mésoporeuses

3.3.1 Introduction

Si le choix du premier système dévolu à l'étude de l'adsorption du méthane et du CO_2 sur un charbon actif se voulait en connexion avec la problématique des CoalBed Methane, notre choix s'est ensuite porté sur des silices mésoporeuses où l'objectif était de mettre en évidence l'adsorption du méthane. Ce choix se voulait un premier pas en connexion avec la problématique de certaines réserves non conventionnelles (Gaz Shales), souvent mésoporeuses, où il est important de mettre en évidence et de quantifier l'adsorption qui a lieu dans des proportions bien moindres que dans le cas des charbons.

3.3.2 Caractéristiques des silices

La première silice, silice 1, a été fournie et caractérisée par Mme Isabelle Beurroies du Laboratoire de Chimie de Provence. L'aire spécifique vaut $212 \pm 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et la distribution est également monodisperse, centrée autour de 4.5 nm .

La seconde silice utilisée pour cette étude, nommée silice 2 par souci de clarté, a été synthétisée par Joachim Allouche, IPREM de Pau. Il a adapté un protocole basé sur les techniques de **Kim et Yoon et. Al** [102, 103]. La structure de la silice est formée de cylindres hexagonaux comme indiqué sur la figure suivante :



Figure 3.20 — Structure de la silice 2

La caractérisation de la silice 2 a été menée à partir d'une isotherme d'azote à 77 K menée à l'aide d'un analyseur Micromeritics ASAP 2020. La surface spécifique (aire BET) vaut $412 \pm 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et la distribution de tailles de pores est quasiment monodisperse et centrée sur un pore de 2.5 nm de large. Cette distribution est représentée sur la Figure 3.21. Avant toute expérience, les silices ont été dégazées sous un vide poussé à 323 K .

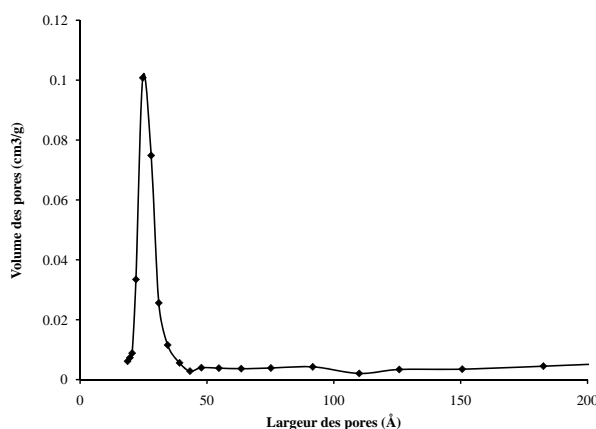


Figure 3.21 — Fonction de distribution de la taille des pores de la Silice 2

3.3.3 Étude de la silice 1 : isothermes et enthalpies d'adsorption du méthane

Les isothermes d'adsorption et les chaleurs différentielles ont été mesurées à l'aide du dispositif couplé suivant trois isothermes (303.15K, 323.15K et 343.15K) pour des pressions s'échelonnant de 0 à 2 MPa pour le méthane. Ces isothermes sont représentées sur la *Figure 3.22*. Les isothermes d'adsorption montrent des quantités adsorbées faibles, même si l'effet de la température est clairement explicite. Les enthalpies d'adsorption montrent un plateau puis une légère augmentation avec des valeurs constantes de l'ordre 12 kJ.mol^{-1} , ce qui atteste du remplissage d'une surface homogène. La dispersion des données, plus importante que dans le cas des charbons, provient des faibles valeurs des quantités adsorbées.

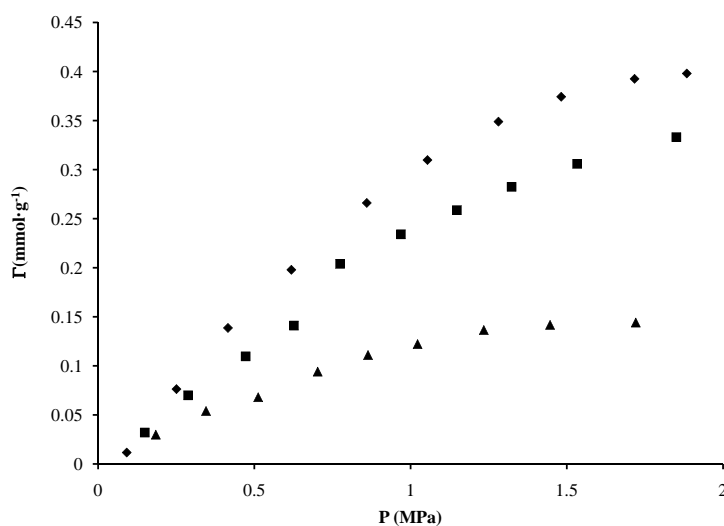


Figure 3.22 — Isothermes d'adsorption du méthane CH_4 sur la silice 1 (◆)303.15K ; (■)323.15K ; (▲)343.15K

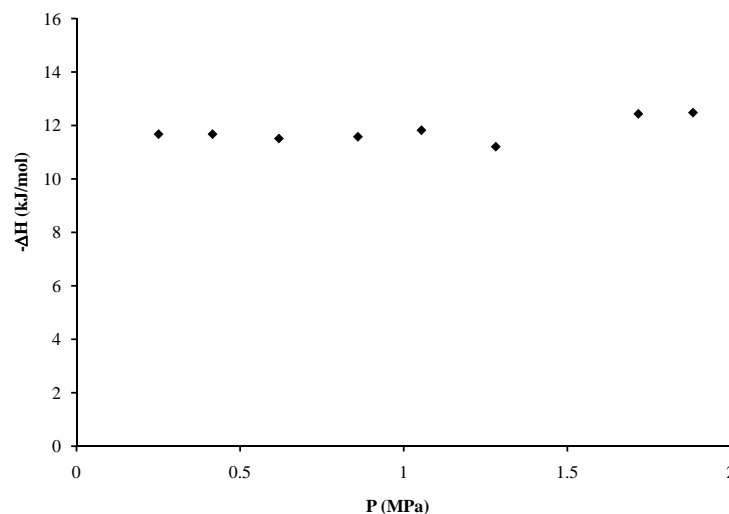


Figure 3.23 — Enthalpie d'adsorption du méthane CH_4 sur la silice 1 à 303.15K

3.3.4 Étude de la silice 2 : isotherme et enthalpies d'adsorption, comparaison avec la simulation

a. Isotherme et enthalpies d'adsorption

Une isotherme d'adsorption a été mesurée à 323.15K pour des pressions, s'échelonnant de 0.1 à 2MPa à l'aide du dispositif couplé. Cette étude a été complétée par une détermination des quantités adsorbées jusqu'à 10MPa à la température de 323.15K à l'aide du dispositif gravimétrique (balance à suspension magnétique) afin de quantifier au mieux l'effet pression sur ces quantités. Connaissant la structure et sachant que la distribution était monodisperse, il s'agissait aussi de fournir des données de référence pour tester les potentiels d'interaction en simulation moléculaire. L'isotherme est représentée sur la *Figure 3.24* et les chaleurs différentielles d'adsorption sont représentées sur la *Figure 3.25*. Pour des conditions identiques, la quantité adsorbée est plus importante que pour l'autre silice de par l'effet de confinement plus important. Les chaleurs différentielles d'adsorption sont constantes, de l'ordre de $12kJ.mol^{-1}$, du même ordre de grandeur que pour la silice 1.

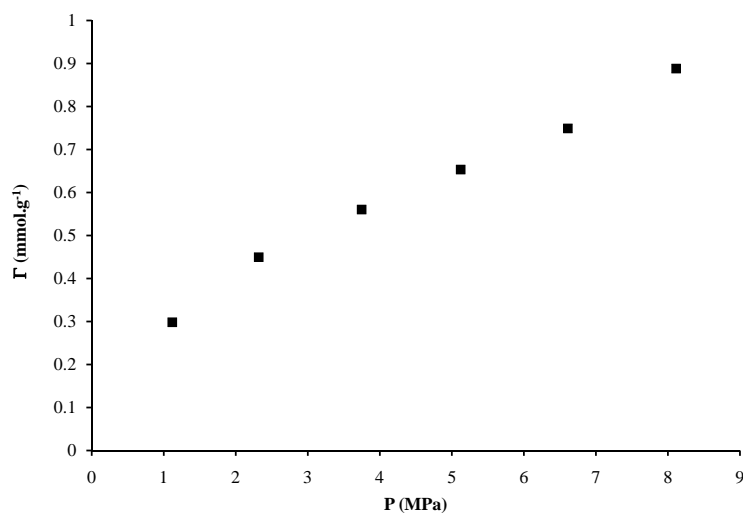


Figure 3.24 — Isotherme d'adsorption du méthane CH_4 sur la silice 2 à 323.15K

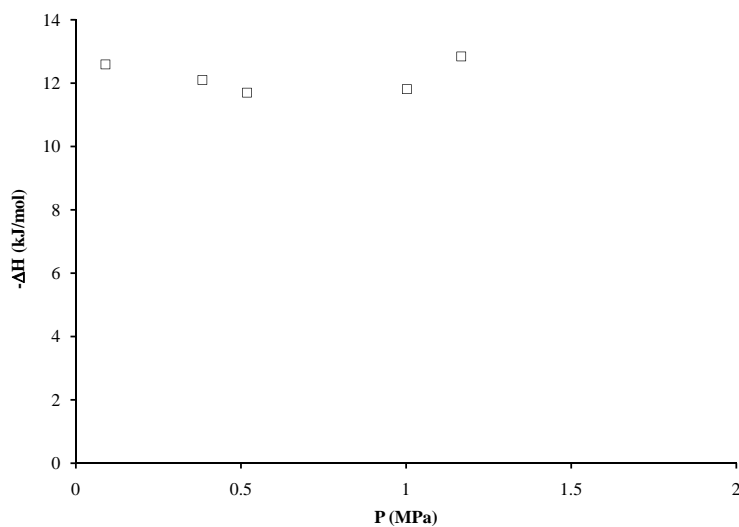


Figure 3.25 — Enthalpie d'adsorption du méthane CH_4 sur la silice 2 à 323.15K

b. Utilisation des résultats expérimentaux pour tester des potentiels d'interaction fluide/substrat en simulation moléculaire

Comme dans le cas des charbons, un des objectifs majeurs de cette étude expérimentale était de fournir des données utiles à la sélection de potentiels intermoléculaires d'interaction substrat/fluide. Des simulations moléculaires de type Monte-Carlo ont été menées dans

l'ensemble Grand Canonique. La silice a été décrite par une géométrie de pore plan/plan. Le potentiel 10-4-3 a été testé avec des paramètres originaux proposés par **Galliéro** [104]. Sur le graphique suivant, nous présentons nos résultats expérimentaux et ceux issus de la simulation.

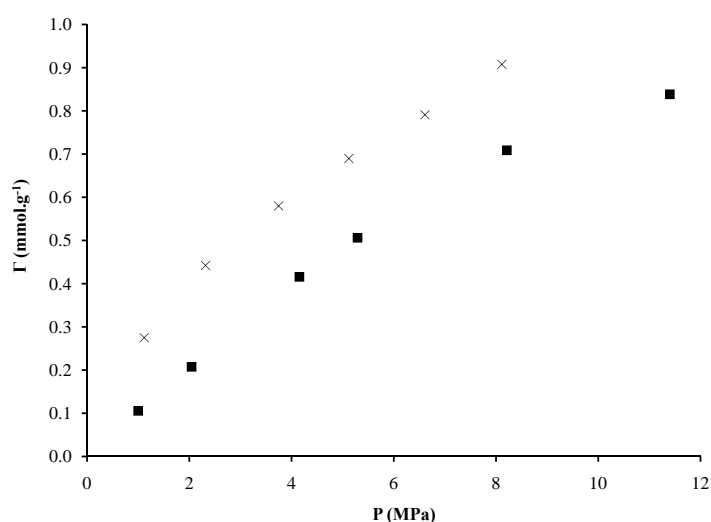


Figure 3.26 — Isotherme d'adsorption d'excès du méthane CH_4 confiné dans la silice à 323K pour un pore de 2.5nm par gravimétrie(×) et par simulation dans l'ensemble GCMC(■)

L'isotherme issue de la simulation semble sous-estimer les données expérimentales. La simplification de la géométrie de pore, que nous avons réalisée, peut expliquer ces différences mais un autre élément peut en être la cause : la valeur originale du paramètre ϵ_s qui fixe l'attraction du mur. Ce paramètre ϵ_s a été réajusté pour décrire correctement les résultats expérimentaux à une pression donnée et ensuite utilisé pour les autres pressions. Les résultats obtenus sont présentés sur la *Figure 3.27* suivante, montrant une amélioration sensible de l'accord entre les données issues de la simulation et de l'expérience.

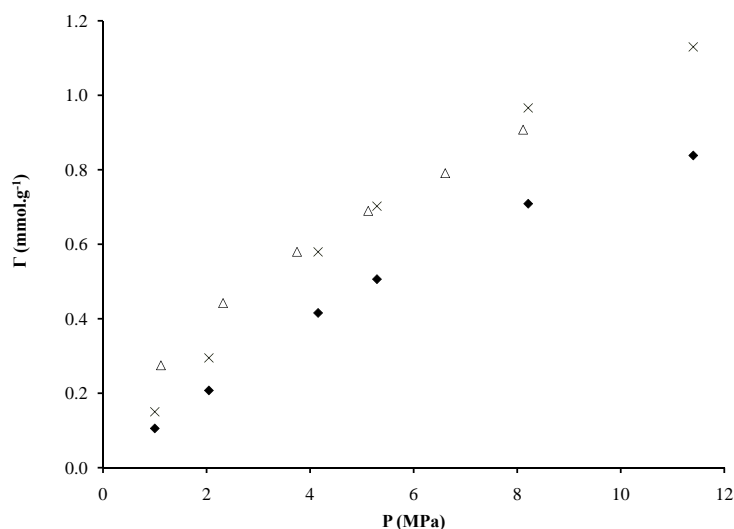


Figure 3.27 — Isotherme d'adsorption d'excès du méthane CH_4 confiné dans la silice à 323K pour un pore de 2.5nm par gravimétrie(×); simulation dans l'ensemble GCMC(■); ajustement du paramètre de simulation(Δ)

Ce type d'expérience sera étendue à d'autre système pour apporter des informations originales utile dans les simulations ou la théorie (DFT).

3.4 Mise en évidence de l'adsorption de méthane sur une roche (TGR) macroporeuse

3.4.1 Roche Tight Gas Reservoir (TGR) du champ Sulige

Le substrat est une roche argileuse macroporeuse, issue d'un champ en production, le champ Sulige, situé en Chine. Les Tight Gas Reservoir sont connus comme des réserves non conventionnelles, le gaz étant piégé dans des roches de très faible perméabilité (de l'ordre de 0.01 mDarcy). Au contraire des réserves de type CoalBed Methane ou Gaz Shales, le phénomène d'adsorption n'est pas attendu dans ce type de réserve de type (TGR). Dans un cadre contractuel, la société (TOTAL) nous a demandé de mettre en évidence (ou non) la présence d'adsorption dans le champ Sulige actuellement en exploitation. Le gaz naturel, contenu dans les réserves (TGR) étant un gaz sec constitué très majoritairement de méthane

(à plus de 95 %), nous avons étudié l'adsorption du méthane sur le substrat TGR. Une caractérisation, à l'aide d'une isotherme d'azote à 77K et à partir d'un porosimètre mercure, menée par Isabelle Beurroies du Laboratoire de Chimie de Provence, ont confirmé que la roche TGR (argileuse) était macroporeuse, avec une aire spécifique de l'ordre de $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et une distribution de taille de pores s'échelonnant aux alentours de 50 nm .

3.4.2 Mise en évidence de l'adsorption dans un champ (TGR)

Une isotherme d'adsorption a été réalisée à 303.15K avec le dispositif couplé manométrique-calorimétrique. Les quantités adsorbées, représentées sur la *Figure 3.28*, sont très faibles, inférieures dans tous les cas, à l'ordre de l'incertitude expérimentale. La réponse calorimétrique a été également mis en évidence par l'absence de sites d'adsorption. Les valeurs des quantités adsorbées ont été confirmées par la technique gravimétrique. À des pressions supérieures à 2MPa, l'adsorption diminue et tend vers zéro. Ce phénomène s'explique sans doute par un comportement intrinsèque aux argiles où la structure, en canaux, se comprime sous l'effet de la pression.

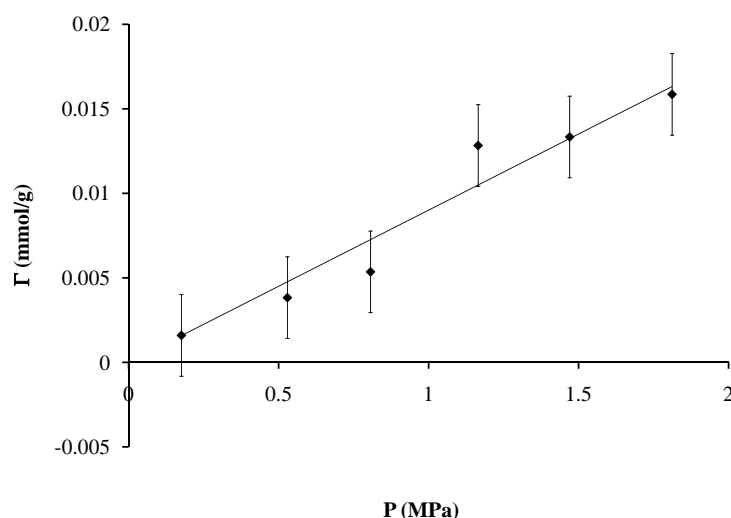


Figure 3.28 — Isotherme d'adsorption d'excès du méthane CH_4 sur la roche TGR à 303.15K

Afin de donner un ordre d'idée de l'adsorption dans le (TGR), nous avons représenté sur le même graphe (*Figure 3.29*) l'adsorption du méthane dans le (TGR) et dans la silice 1

mésoporeuse.

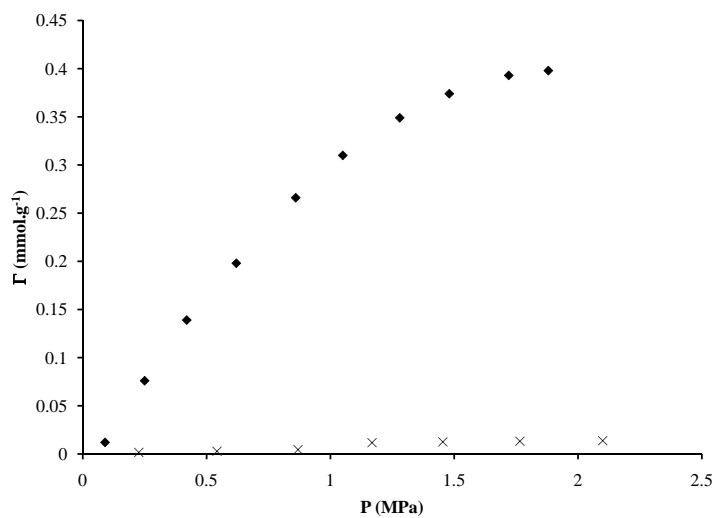


Figure 3.29 — Comparaison des isothermes d'adsorption d'excès du méthane CH_4 sur la roche TGR(x) et sur la silice 1 (♦) à 303.15K

Conclusion et perspectives

Les principales conclusions des recherches présentées dans ce mémoire sont détaillées ci-dessous. La principale valeur ajoutée concerne la mise au point d'un dispositif couplé manométrique-calorimétrique, entièrement isotherme et opérationnel dans des intervalles étendus de pression [0-2MPa] et de température [303.15 - 423.15K]. Les conditions isothermes étant assurées dans l'ensemble du dispositif, aucune hypothèse n'est nécessaire pour le calcul des quantités adsorbées, y compris à des températures éloignées de la température ambiante.

La procédure de calibration pour l'estimation des chaleurs différentielles d'adsorption est également novatrice, avec en particulier, la rationalisation des effets liés à la quantité de chaleur dégagée par la compression du gaz. L'utilisation du dispositif calorimétrique-manométrique a permis la détermination simultanée des isothermes et des chaleurs différentielles d'adsorption dans une gamme de pression pouvant atteindre 2MPa. La balance à suspension magnétique nous a permis de travailler dans des gammes de pression plus élevées pouvant ainsi atteindre 10MPa. L'utilisation combinée du dispositif calorimétrique-manométrique et d'une balance à suspension magnétique a permis d'obtenir des données d'adsorption et de chaleurs différentielles d'adsorption sur deux charbons microporeux et des silices mésoporeuses parfaitement caractérisés dans des intervalles étendus de pression [0.1-10MPa] et de température [303.15-423.15K] car la détermination des chaleurs différentielles d'adsorption semble être indépendante de la pression.

L'utilité de ces données pour une description cohérente des interactions entre un fluide et un substrat à intégrer dans des simulations ou des modèles macroscopiques, est exposée à titre illustratif.

Sans généraliser à l'ensemble des champs de ce type de réserves, il est important de noter que l'adsorption de méthane est très faible dans le champ SULIGE de type TGR.

Même si nous avons étudié que des substrats relativement simple d'un point de vue énergétique dans le cadre de ce travail, ce dispositif couplé ouvre des applications potentielles, notamment grâce à la détermination des chaleurs d'adsorption qui permettront de caractériser de substrats hétérogènes.

Une autre perspective d'intérêt dans le cadre de nos applications du génie pétrolier est le couplage du dispositif manométrique-calorimétrique avec une technique analytique comme la chromatographie en phase gazeuse. Un tel appareillage ouvrirait la potentialité d'étudier l'adsorption sélective dans des mélanges.

Bibliographie

- [1] Gibbs J.W. Collected works. *Longmans Green and Co., New York*, 1877.
- [2] Françoise Rouquerol, Jean Rouquerol and Kenneth Sing. Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications. *ACADEMIC PRESS*, 1999.
- [3] A. Dabrowski. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, (2001), 135-224.
- [4] P.C. Gravelle. Methods for the determination of heats of adsorption. *Journal of Thermal Analysis*, 14 : 53-77, 1978.
- [5] Katsuyuki Murata, Katsumi Kaneko. Nano-range interfacial layer upon high-pressure adsorption of supercritical gases. *Chemical Physics Letters* 321, (2000), 342-348.
- [6] Katsuyuki Murata and Katsumi Kaneko. The General Equation of Supercritical Gas Adsorption Isotherm. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 8498-8503.
- [7] E. A. Ustinov, D. D. Do, A. Herbst, R. Staudt, and P. Harting. Modeling of Gas Adsorption Equilibrium over a Wide Range of Pressure : A Thermodynamic Approach Based on Equation of State. *Journal of Colloid and Interface Science* 250, 49-62, (2002).
- [8] C. Nguyen and D. D. Do. Adsorption of Supercritical Gases in Porous Media : Determination of Micropore Size Distribution. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 6900-6908.
- [9] Takahiro Ohkubo, Jin Miyawaki, and Katsumi Kaneko. Adsorption Properties of Templated Mesoporous Carbon (CMK-1) for Nitrogen and Supercritical Methanes Experiment and GCMC Simulation. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 6523-6528.
- [10] Van Hermet P, Bruining H, Rudolph ES, Wolf KH, Mass JG. Improved manometric setup for the accurate determination of supercritical carbon dioxide sorption. *Rev.Sci.Instrum*, 2009.

- [11] Li Zhou. and Shupeai Bai. Adsorption of Nitrogen on Silica Gel Over a Large Range of Temperatures. *Adsorption* 8 : 79-87, 2002.
- [12] S.V. Boichenko, O.V. Shets, and S.V. Ivanov. Adsorption of hydrocarbon sorbates. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, Vol. 42, No. 2, 2006.
- [13] Jeong-Ho Yun, Tina Duren, Frerich J. Keil, and Nigel A. Seaton. Adsorption of Methane, Ethane, and Their Binary Mixtures on MCM-41 : Experimental Evaluation of Methods for the Prediction of Adsorption Equilibrium. *Langmuir* 2002, 18, 2693-2701.
- [14] Ross Anderson, Maria Llamedo, Bahman Tohidi, and Rod W. Burgass. Experimental Measurement of Methane and Carbon Dioxide Clathrate Hydrate Equilibria in Mesoporous Silica. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 3507-3514.
- [15] Li Zhou, Xiuwu Liu, Jingwen Li, Yan Sun, Yaping Zhou. Sorption/desorption equilibrium of methane in silica gel with pre-adsorption of water. *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 273, (2006), 117-120.
- [16] C. Knofel , J. Descarpentries, A. Benzaouia, V. Zelenak, S. Mornet, P.L. Llewellyn , V. Hornebecq. Functionalised micro-mesoporous silica for the adsorption of carbon dioxide. *Microporous and Mesoporous Materials* 99, (2007), 79-85.
- [17] Vasant R. Choudhary and S. Mayadevi. Adsorption of methane, ethane, ethylene, and carbon dioxide on silicalite-I. *Zeolites* 17 : 501-507, 1996.
- [18] Karl Berlier, Marc Frère. Adsorption of CO₂ on microporous Materials. 1. On Activated Carbon and Silica Gel. *J. Chem. Eng. Data*, 42 : 533-537, 1997.
- [19] Shaheen A. Al-Muhtaseb, Fahmi A. Abu Al-Rub, and Mohamed Al Zarooni. Adsorption equilibria of nitrogen, methane, and ethane on BDH-Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Data*, 52 : 60-65, 2007.
- [20] P. Malbrunot, D. Vidal, and J. Vermesse. Adsorption measurements of argon, neon, krypton, nitrogen, and methane on activated carbon up to 650 MPa. *Langmuir*, 8 : 577-580, 1992.
- [21] M. Heuchel, G. M. Davies, E. Buss, and N. A. Seaton. Adsorption of carbon dioxide and methane and their mixtures on an activated carbon : simulation and experiment. *Langmuir*, 15, 8695-8705, 1999.

- [22] V. Goetz, O. Pupier, A. Guillot. Carbon dioxide-methane mixture adsorption on activated carbon. *Adsorption*, 12 : 55-63, 2006.
- [23] Ronny Pini, Stefan Ottiger, Luigi Burlini, Giuseppe Storti, Marco Mazzotti. Sorption of carbon dioxide, methane and nitrogen in dry coals at high pressure and moderate temperature. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4 : 90-101, 2010.
- [24] F. Dreisbach, R. Staudt and J.U. Keller. High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon. *Adsorption*, 5 : 215-227, 1999.
- [25] Simone Cavenati, Carlos A. grande, and Alirio E. Rodrigues. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13x at high pressure. *J.Chem.Eng.Data*, 49 :1095–1101, 2004.
- [26] Frans Bernard Aarden. Adsorption onto Heterogeneous Porous Materials : Equilibria and Kinetics. *Université Technique d'Eindhoven* Juin 2001.
- [27] Jeng Hsin Chen, David Shan Hill Wong, and Chung Sung Tan. Adsorption and Desorption of Carbon Dioxide onto and from Activated Carbon at High Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 2808-2815.
- [28] Krista S. Walton, Celio L. Cavalcante JR. And M. Douglas Levan. Adsorption Equilibrium of Alkanes on a High Surface Area Activated Carbon Prepared from Brazilian Coconut Shells. *Adsorption* 11 :107-111, 2005.
- [29] Herman Hindarso, Suryadi Ismadji, Filicia Wicaksana, Mudjijati, and Nani Indraswati. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Data* 2001, 46, 788-791.
- [30] Federico Jiménez-Cruz, J. A. Hernandez, Georgina C. Laredo, Maria Teresa Mares-Gallardo, and Jose Luis Garcya-Gutierrez. Adsorption of n-Heptane and 2-Methylheptane in the Gas Phase on Polyvinylidene Chloride-Based Microporous Activated Carbon. *Energy and Fuels* 2007, 21, 2929-2934.
- [31] Eisuke Yoda, Junko N. Kondo, and Kazunari Domen. Detailed Process of Adsorption of Alkanes and Alkenes on Zeolites. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 1464-1472.
- [32] Methane Adsorption on 5A MolecuCar Sieve in the Pressure Range 4 to 690 kPa. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1983, 22, 172-174.

- [33] D.D. Do, H.D. Do. Adsorption of supercritical fluids in non-porous and porous carbons : analysis of adsorbed phase volume and density. *Carbon* 41 (2003) 1777-1791.
- [34] Preferential Adsorption of Methane over Hydrogen on Certain Coals. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 18, No. 3, 1979 299.
- [35] David F. Quinn. Supercritical adsorption of "permanent" gases under corresponding states on various carbons. *Carbon* 40, (2002), 2767-2773.
- [36] Grigory L. Aranovich and Marc D. Donohue. Adsorption Isotherms For Microporous Adsorbents. *Carbon* Vol. 33, No. 10, pp. 1369-1375,1995.
- [37] Li Zhou, Shupeai Bai, and Wei Su. Comparative Study of the Excess versus Absolute Adsorption of CO_2 on Superactivated Carbon for the Near-Critical Region. *Langmuir* 2003, 19, 2683-2690.
- [38] T. M. Roshchina, S. V. Glazkova, N. A. Zubareva, and A. D. Khrycheva. A Gas-Chromatographic Study of the Adsorption of Vapors of Oxygen-Containing Compounds on Fluorinated Carbon. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2007, Vol. 81, No.2, pp 277-283.
- [39] James E. Fitzgerald, Robert L. Robinson, Jr., and Khaled A. M. Gasem. Modeling High-Pressure Adsorption of Gas Mixtures on Activated Carbon and Coal Using a Simplified Local-Density Model. *Langmuir* 2006, 22, 9610-9618.
- [40] Y. Belmabkhout, G. De Weireld, and M. Frère. High-Pressure Adsorption Isotherms of N_2 , CH_4 , O_2 , and Ar on Different Carbonaceous Adsorbents. *J. Chem. Eng. Data* 2004, 49, 1379-1391.
- [41] Dapeng Cao, Wenchuan Wang ,Zhigang Shen, Jianfeng Chen. Determination of pore size distribution and adsorption of methane and CCl_4 on activated carbon by molecular simulation. *Carbon* 40, (2002), 2359-2365.
- [42] A. J. Fletcher, M. J. Benham, and K. M. Thomas. Multicomponent Vapor Sorption on Active Carbon by Combined Microgravimetry and Dynamic Sampling Mass Spectrometry. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 7474-7482.
- [43] Marc Frère, Guy De Weireld and Roger Jadot. Characterization of Porous Carbonaceous Sorbents Using High Pressure CO_2 Adsorption Data. *Journal of Porous Materials* 5, 275-287 (1998).

- [44] Mohammed Abdelbassat SLASLI. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. *UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL*, Décembre 2002.
- [45] Berlier K, Bougard J, Olivier MG. Relevé automatique d'isotherme d'adsorption sur solides microporeux dans de large gamme de pression et de température. *Meas. Sci. Technol*, 6 : 107-113.
- [46] Karl Berlier and Marc Frère. Adsorption of CO₂ on activated carbon : simultaneous determination of integral heat and isotherm of adsorption. *J. Chem. Eng. Data*, 41 : 1144-1148, 1997.
- [47] Shuji Himeno, Toshiya Komatsu, and Shoichi Fujita. High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons. *J. Chem. Eng. Data*, 50 : 369-376, 2005.
- [48] Youssef Belmabkhout. Experimental and theoretical study of single gas adsorption on heterogeneous carbonaceous adsorbents in wide temperature and pressure conditions. Predictive modeling of gas mixture adsorption equilibria. *Faculté polytechnique de Mons*, Novembre 2005.
- [49] F. Dreisbach and H.W. Lösch, P. Harting. Highest Pressure Adsorption Equilibria Data : Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbant/Adsorbate-Volume. *Adsorption*, 8 : 95-109, 2002.
- [50] Delphine Charrière. Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons. Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon. *Institut National Polytechnique de Toulouse*, Octobre 2009.
- [51] Mahmud Sudibandriyo, Zhejun Pan, James E. Fitzgerald, Robert L. Robinson Jr., and Khaled A.M. Gasem. Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide, and their binary mixtures on dry activated carbon at 318.2K and pressures up to 13.6 MPa. *Langmuir*, 19 : 5323-5331, 2003.
- [52] Ronny Pini, Stefan Ottiger, Arvind Rajendran, Giuseppe Storti, Marco Mazzotti. Reliable measurement of near-critical adsorption by gravimetric method. *Adsorption*, 12 : 393-403.

- [53] Y. Gensterblum, P. van Hemert, P. Billefont, A. Busch, D. Charrière, D. Lia, B.M. Krooss, G. de Weireld, D. Prinz, K.-H.A.A. Wolf. European inter-laboratory comparison of high pressure CO₂ sorption isotherms. I : Activated carbon. *Carbon*, 47 : 2958-2969, 2009.
- [54] Vesna Rakic, Vera Dondur, Spasenka Gajinov, Aline Auroux. Calorimetric study of room temperature adsorption of N₂O and CO on Cu(II)-exchanged ZSM5 zeolites. *Thermochimica Acta*, 420 : 51-57, 2004.
- [55] R. Denoyel, I. Beurroies and D. Vincent. Microcalorimetric methods for studying vapour adsorption and wetting of powders. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70 : 438-492, 2002.
- [56] Vesa-Pekka Lehto and Ensio Laine. Simultaneous determination of the heat and the quantity of vapor sorption using a novel microcalorimetric method. *Pharmaceutical Research*, 17, 2000.
- [57] B.E. Spiewak, J.A Dumesic. Microcalorimetric measurements of differential heats of adsorption on reactive catalyst surfaces. *Thermochimica Acta*, 290 : 43-53, 1996.
- [58] A. Dallos, V. E. Mártha and Sz. Bíró. Simultaneous determination of heats, equilibrium and kinetics of adsorption 1- Ethoxy-2-propanol vapors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69 : 353-358, 2002.
- [59] I. Wadso and L. Wadso. A second generation twin double microcalorimeter measurements of sorption isotherms, heats of sorption and sorption kinetics. *Journal of Thermal Analysis*, 49 : 1045-1052, 1997.
- [60] Dongmin Shen, Maximilian Engelhard, Flor Siperstein, Alan L. Myers and Martin Bulow. Comparison of sorption heats from isosteric and calorimetric experiments for nitrogen, oxygen and carbon dioxide on zeolites of types LTA and FAU. *Adsorption science and technology*, 2000.
- [61] Eva Diaz, Salvador Ordonez, Aline Auroux. Comparative study on the gas-phase adsorption of hexane over zeolites by calorimetry and inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1095 : 131-137, 2005.
- [62] W. Zimmerman, J.U. Keller. A new calorimeter for simultaneous measurement of isotherms and heats of adsorption. *Thermochimica Acta*, 405, 31-41, 2003.

- [63] V. Garcia-Cuello, J.C Moreno- Pirajan, L. Giraldo-Gutiérrez, K. Sapag, G. Zgrablich. A new calorimeter of adsorption for the determination of differential enthalpies. *Microporous and mesoporous materials*, 120 : 239-245, 2009.
- [64] V. Garcia-Cuello, J.C Moreno-Pirajan, L. Giraldo-Gutiérrez, K. Sapag, and G. Zgrablich. Determination of differential enthalpy and isotherm by adsorption calorimetry. *Hindawi Publishing Corporation Research Letters in Physical Chemistry Volume 2008*, article ID 127328, 4 pages.
- [65] Flor Siperstein, Raymond J. Gorte, and Alan L. Myers. A new calorimeter for simultaneous measurements of loading and heats of adsorption from gaseous mixtures. *Langmuir*, 15 : 1570-1576, 1999.
- [66] J.A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R.J Gorte, and A.L. Myers. Calorimetric heats of adsorption Isotherms 1. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on silicalite. *Langmuir*, 12 : 5888-5895, 1996.
- [67] Philip L. Llewellyn, Guillaume Maurin. Gas adsorption microcalorimetry and modeling to characterize zeolites and related materials. *C. R. Chimie*, 8 : 283-302, 2005.
- [68] A. Ghoufi, L. Gaberova, J. Rouquerol, D. Vincent, P.L. Llewellyn, G. Maurin. Adsorption of CO₂, CH₄ and their binary mixture in Faujasite NaY : A combination of molecular simulations with gravimetry-manometry and microcalorimetry measurements. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119 : 117-128, 2009.
- [69] M.-H. Simonot-Grange, O. Bertrand, E. Pilverdier, J.-P Bellat and C. Paulin. Differential calorimetric enthalpies of adsorption of p-Xylene and m-Xylene on Y faujasites at 25°C. *Journal of Thermal Analysis*, 48 : 741-754, 1997.
- [70] Alexandre F.P Ferreira, Marjo C. Mittelmeijer-Hazeleger, Alfred Blik. Adsorption and differential heats of adsorption of normal and iso-butane on zeolite MFI. *Microporous and Mesoporous Materials*, 91 : 47-52, 2006.
- [71] Israelachvili, J.N. Intermolecular and surface forces. *London : Academic Press*
- [72] M.D. Donohue, G.L. Aranovich. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77, (1998), 137-152.
- [73] J.K. Floess, H.H. Kim, G. Edens, S.A. Oleksy and J. Kwak. Surface area and heat of adsorption measurements of a microporous carbon. *Carbon*, 30 : 1025-1032, 1992.

- [74] R. H. Van Dongen and J. C. P. Broekhoff. The isosteric heat of adsorption on homogeneous and patchwise heterogeneous surface. *SURFACE SCIENCE*, 18, 1969.
- [75] Bidyut B. Saha, Shigeru Koyama, Ibrahim I. El-Sharkawy, Khairul Habib, Kandadai Srinivasan, and Pradip Dutta. Evaluation of adsorption parameters and heats of adsorption through desorption measurements. *J. Chem. Eng. Data*, 52 : 2419-2424, 2007.
- [76] Daniel P. Rothstein, Bao-Gang WU, T. Victor Lee, And Richard Madey. Adsorption Isotherms and Isosteric Heats of Adsorption for Ethane, Propane, and n-Butane on Polystyrene. *Journal of Colloid and Interface Science*, 106 : 399-409, 1985.
- [77] Kean Wang, Shizhang Qiao, Xijun Hu. Study of isosteric heat of adsorption and activation energy for surface diffusion of gases on activated carbon using equilibrium and kinetics information. *Separation and Purification Technology*, 34 : 165-176, 2004.
- [78] Dezhi Sun, Jian Chen, Weimin Lu, Xiaoming Zheng. Heats of adsorption of some organic compounds on β -cyclodextrin determined by gas solid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 864 : 293-298, 1999.
- [79] H. Grajeka, J. Paciura-Zadrozna, Z. Witkiewicz. Chromatographic determination of the differential isosteric adsorption enthalpies and differential entropies on ordered silica materials. *Journal of Chromatography A*, 1194 : 118-127.
- [80] Henryk Grajek. Comparison of the differential isosteric adsorption enthalpies and entropies calculated from chromatographic data. *Journal of Chromatography A*, 986 : 89-99, 2003.
- [81] Yufeng He and Nigel A. Seaton. Heats of Adsorption and Adsorption Heterogeneity for Methane, Ethane, and Carbon Dioxide in MCM-41. *Langmuir* 2006, 22, 1150-1155.
- [82] J. W. MC Bain and A. M. Bakr. A new sorption balance. *J. Phys. Chem*, 48 : 690-695, 1926.
- [83] Dongbo Liu, Bingjun He, Songyan Han, Shenqi Wang, Qingping Liu, Anzai Junichi, Tetsuo Osa, Qiang Chen. An adsorption behavior of low-density lipoprotein onto cholesterol-modified dextran studied by a quartz crystal microbalance. *Materials Science and Engineering C* 27 (2007) 665-669.

- [84] S.M. Lundgren, K. Persson, B. Kronberga and P.M. Claesson. Adsorption of fatty acids from alkane solution studied with quartz crystal microbalance. *Tribology Letters* Vol. 22, No. 1, April 2006.
- [85] Seong Chu Lima, Ki Kang Kima, Seong Hun Jeongb, Kay Hyeok Ana, Soon-Bo Leeb, Young Hee Lee. Dual quartz crystal microbalance for hydrogen storage in carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3442-3447.
- [86] Youyu Zhang, Yingsing Fungb, Hui Sunb, Derong Zhub, Shouzhuo Yao. Study of protein adsorption on polymer coatings surface by combining quartz crystal microbalance with electrochemical impedance methods. *Sensors and Actuators B* 108 (2005) 933-942.
- [87] Allan L. Smith, J. Nathan Ashcraft, Paula T. Hammond. Sorption isotherms, sorption enthalpies, diffusion coefficients and permeabilities of water in a multilayer PEO/PAA polymer film using the quartz crystal microbalance/heat conduction calorimeter. *Thermo-chimica Acta* 450 (2006) 118-125.
- [88] F. Dreisbach and H. W. Lösch. Magnetic suspension balance for simultaneous measurement of a sample and the density of the measuring fluid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 62 : 515-521, 2000.
- [89] Stephen Brunauer, P; H. Emmett and Edward Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Contribution from the bureau of chemistry and soils and George Washington University*
- [90] Robert J. Dombrowski, Daniel R. Hyduke, and Christian M. Lastoskie. Pore Size Analysis of Activated Carbons from Argon and Nitrogen Porosimetry Using Density Functional Theory. *Langmuir* 2000, 16, 5041-5050.
- [91] David Bessières. Mesure des capacités calorifiques de composés hydrocarbonés sous pression. Calculs de propriétés thermophysiques dérivées. *Université de Pau et des Pays de l'Adour*, Janvier 1999.
- [92] D. Bessières, Th. Lafitte, J.-L. Daridon, S.L. Randzio. *Thermochim. Acta.*, 428 (2005) 25-30.
- [93] S.L. Randzio, J.-P. E. Grolier, J.R. Quint. *Rev. Sci. Instrum.*, 65 (4) (1994) 960-965.

- [94] Setzmann, U. ; Wagner, W. A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20(6) : 1061-1151, 1991.
- [95] McCarty, R.D. ; Arp, V.D. A New Wide Range Equation of State for Helium. *Adv. Cryo. Eng.*, 35 : 1465-1475, 1990.
- [96] J.J Hurlly, J.W Schmidt, S.J Boyes and M.R Moldover. Virial Equation of State of Helium, Xenon, and Helium-Xenon Mixtures From Speed of Sound and Burnett PvT Measurement. *International Journal of Thermophysics*, 18, 1997.
- [97] Span, R. ; Wagner, W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25(6) : 1509-1596, 1996.
- [98] Span, R. ; Lemmon, E.W. ; Jacobsen, R.T. ; Wagner, W. ; Yokozeki, A. A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2000, 29, 6, 1361-1433.
- [99] McCarty, R.D. Correlations for the Thermophysical Properties of Carbon Monoxide. *National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO* 1989, 0.
- [100] G. Horvath, K. Kawazoe. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 16 (6) (1983) 470-475.
- [101] Auriane Knorst-Fouran. Contribution à l'étude de propriétés interfaciales d'alcane confinés par simulation moléculaire de type Monte Carlo. *Université de Pau et des Pays de l'Adour*, Septembre 2010.
- [102] Kim J.H, S.B. Yoon, J.-Y Kim, Y.B Chae, and J.-S Yu. Synthesis of monodisperse silica spheres with solid core and mesoporous shell : Morphological control of mesopores. *Colloids and surfaces A* 313-314 : 77-81 (2008).
- [103] S.B. Yoon, J.-Y Kim, Kim J.H, Y.J. Park, K.R. Yoon, S.-K. Park, and J.-S Yu. Synthesis of monodisperse spherical silica particles with solid core and mesoporous shell : mesopore channels perpendicular to the surface. *Journal of Materials Chemistry* 17 : 1758-1761 (2007).

-
- [104] Guillaume Galliéro. Thermodiffusion dans les fluides de Lennard-Jones par dynamique moléculaire. *Université de Pau et des Pays de l'Adour*, Juin 2003.
- [105] Steele, W.A. The interaction of gases with solid surfaces. *Oxford : Pergamon Press*
- [106] Chihara K, M. Suzuki, and Kawazoe. Adsorption rate on molecular sieving carbon by chromatography. *AIChE Journal*, 24(2) : 237-246.

Annexes

ANNEXE

A**Résultats expérimentaux
des isothermes
d'adsorption d'excès****A.1 Charbon actif EcoSorb (N_2)**

EcoSorb (Système de mesure couplé)					
N_2					
T = 323.15 K		T = 353.15 K		T = 383.15 K	
P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)
0.08	0.128	0.04	0.038	0.04	0.033
0.14	0.209	0.10	0.095	0.11	0.078
0.19	0.277	0.18	0.171	0.21	0.140
0.24	0.339	0.37	0.334	0.35	0.228
0.29	0.390	0.61	0.518	0.56	0.343
0.34	0.447	0.86	0.681	0.77	0.453
0.39	0.500	1.09	0.825	1.00	0.558
0.44	0.554	1.36	0.976	1.25	0.665
0.49	0.604	1.62	1.091	1.50	0.759
0.54	0.657	1.83	1.179	1.61	0.799
0.59	0.704	2.05	1.261	1.82	0.865
0.64	0.751			1.99	0.918
0.69	0.797				
0.74	0.842				
0.79	0.882				
0.84	0.925				
0.88	0.993				
0.94	1.023				
0.99	1.062				
1.04	1.096				
1.09	1.128				
1.15	1.171				
1.68	1.466				

Tableau A.1 — Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès de l'azote sur le charbon actif Ecosorb par mesure manométrique

EcoSorb (Balance gravimétrique)							
N_2							
T = 303.15K		T = 323.15K		T = 353.15K		T = 383.15K	
P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)
0.16	0.344	0.16	0.246	0.16	0.161	0.14	0.089
0.30	0.582	0.25	0.356	0.25	0.239	0.31	0.193
0.58	0.947	0.39	0.530	0.40	0.364	0.78	0.439
0.92	1.302	0.57	0.713	0.57	0.495	1.25	0.637
1.20	1.532	0.78	0.894	0.78	0.647	1.58	0.764
1.63	1.817	1.00	1.080	0.99	0.779		
1.87	1.952	1.19	1.234	1.19	0.891		
2.34	2.209	2.89	2.056	1.63	1.122		
2.82	2.379	3.41	2.252	1.87	1.237		
3.34	2.552	4.01	2.393	2.34	1.422		
3.95	2.722	4.60	2.519	2.89	1.636		
4.61	2.837	5.10	2.624	3.41	1.792		
5.12	2.946	7.10	2.826	4.03	1.984		
5.76	3.024			4.60	2.106		
6.46	3.077			5.11	2.220		
7.02	3.109			5.60	2.302		
				6.40	2.443		
				7.09	2.543		

Tableau A.2 — Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès de l'azote sur le charbon actif Ecosorb par mesure gravimétrique

A.2 Charbon actif EcoSorb (CH_4)

EcoSorb (système de mesure couplé)					
CH_4					
T = 323.15 K		T = 353.15 K		T = 383.15 K	
P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)
0.02	0.136	0.05	0.177	0.06	0.116
0.06	0.296	0.19	0.516	0.13	0.242
0.11	0.481	0.35	0.825	0.23	0.386
0.17	0.689	0.54	1.127	0.45	0.691
0.25	0.914	0.73	1.391	0.61	0.870
0.35	1.145	0.95	1.649	0.78	1.045
0.45	1.364	1.17	1.862	0.95	1.199
0.56	1.544	1.47	2.125	1.16	1.357
0.67	1.715	1.72	2.314	1.36	1.508
0.78	1.872	2.00	2.512	1.55	1.638
0.90	2.041	2.24	2.657	1.80	1.794
1.04	2.201			2.03	1.929
1.16	2.355				
1.31	2.502				
1.47	2.673				
1.68	2.853				
1.86	3.016				

Tableau A.3 — Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du méthane sur le charbon actif EcoSorb par mesure manométrique

EcoSorb (Balance gravimétrique)			
CH_4			
T = 303.15K		T = 353.15K	
P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)
0.22	1.189	0.23	0.595
0.43	1.814	0.47	1.006
0.73	2.446	0.79	1.447
1.19	3.112	1.18	1.853
1.66	3.584	1.60	2.214
2.17	3.960	2.13	2.562
2.69	4.252	2.67	2.859
3.17	4.464	3.12	3.053
3.61	4.609	3.67	3.258
4.16	4.752	4.17	3.407
4.73	4.883	4.65	3.547
5.17	4.949	5.12	3.678
5.75	5.014	5.63	3.752
6.26	5.059	6.15	3.869
6.65	5.082	6.70	3.964
7.15	5.096	7.13	3.959
		8.41	4.019
		9.12	4.051

Tableau A.4 — Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du méthane sur le charbon actif Ecosorb par mesure gravimétrique

A.3 Charbon actif EcoSorb (CO_2)

EcoSorb (Système de mesure couplé)					
CO_2					
T = 323.15 K		T = 353.15 K		T = 383.15 K	
P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)
0.03	0.302	0.04	0.280	0.06	0.207
0.08	0.794	0.11	0.632	0.14	0.464
0.17	1.421	0.22	1.036	0.27	0.783
0.30	2.100	0.36	1.498	0.40	1.075
0.46	2.716	0.52	1.940	0.55	1.364
0.63	3.335	0.68	2.328	0.71	1.641
0.83	3.899	0.86	2.699	0.88	1.901
1.01	4.347	1.04	3.021	1.06	2.159
1.19	4.743	1.23	3.339	1.23	2.381
1.38	5.094	1.41	3.608	1.41	2.591
1.56	5.402	1.61	3.874	1.58	2.780
1.74	5.674	1.76	4.070	1.75	2.955
1.92	5.929	1.93	4.253	1.92	3.120
2.09	6.161	2.12	4.450	2.10	3.282

Tableau A.5 — Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Ecosorb par mesure manométrique

EcoSorb (Balance gravimétrique)					
CO_2					
T = 303.15K		T = 323.15K		T = 353.15K	
P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)
0.03	0.009	0.11	1.051	0.19	0.956
0.10	1.411	0.30	2.120	0.42	1.674
0.30	2.958	0.51	2.879	0.64	2.224
0.50	3.960	0.71	3.567	0.98	2.884
0.71	4.764	1.03	4.355	1.38	3.505
1.01	5.582	1.32	4.949	1.81	4.047
1.31	6.272	1.72	5.537	2.25	4.535
1.70	6.933	2.11	6.012	2.70	4.876
2.11	7.495	2.61	6.515	3.12	5.128
2.61	7.984	3.17	6.950	3.61	5.486
3.10	8.342	3.64	7.182	4.12	5.731
3.60	8.607	4.11	7.395		
4.10	8.758				

Tableau A.6 — Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Ecosorb par mesure gravimétrique

A.4 Charbon actif Filtrasorb F400 (CO_2)

Filtrasorb F400 (système de mesure couplé)			
CO_2			
Mesure 1		Mesure 2	
P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)
0.06	0.946	0.02	0.463
0.19	2.139	0.08	1.157
0.41	3.317	0.21	2.222
0.73	4.393	0.42	3.337
1.12	5.267	0.74	4.413
1.51	5.861	1.09	5.212
1.93	6.331	1.48	5.835
2.30	6.648	1.89	6.300

Tableau A.7 — Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K par mesure manométrique

F400	
CO_2	
T = 318.15K	
ρ (g.l ⁻¹)	Γ (mmol.g ⁻¹)
0.33	0.463
1.33	1.157
3.52	2.222
7.10	3.337
12.68	4.413
18.97	5.212
26.21	5.835
34.13	6.300

Tableau A.8 — Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K en fonction de la masse volumique de CO_2

Filtrisorb F400 (Balance gravimétrique)	
CO ₂	
T=318.15K	
P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)
0	0
0.29	2.654
0.58	3.836
0.97	4.851
1.31	5.441
1.73	6.018
2.20	6.452
2.72	6.792
3.26	7.103
3.72	7.233
4.22	7.350
4.70	7.407
5.11	7.433

Tableau A.9 — Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K par mesure gravimétrique

Filtrisorb F400			
CO_2			
T = 318.15K			
	Nos mesures	RWTH-1	Écart
P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	Γ (mmol.g ⁻¹)	(%)
0.19	2.139	1.720	24.4
0.41	3.317	3.147	5.4
0.73	4.393	4.588	4.2
1.12	5.267	5.766	8.7
1.51	5.861	6.583	11.0
1.93	6.331	7.223	12.3
2.30	6.648	7.579	12.3

Tableau A.10 — Comparaisons des valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Filtrisorb F400 à 318.15K aux données du laboratoire RWTH de Aachen

Filtrisorb F400			
CO_2			
T = 318.15K			
	Nos mesures	TU Delft 2	Écart
P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	Γ (mmol.g ⁻¹)	(%)
0.19	2.139	1.651	29.6
0.41	3.317	3.043	9.0
0.73	4.393	3.985	10.2
1.12	5.267	5.122	2.8
1.51	5.861	5.942	1.4
1.93	6.331	6.601	4.1
2.30	6.648	7.055	5.8

Tableau A.11 — Comparaisons des valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Filtrisorb F400 à 318.15K aux données du laboratoire TU de Delft

Filtrisorb F400			
CO ₂			
T = 318.15K			
	Nos mesures	FP Mons	Écart
P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	Γ (mmol.g ⁻¹)	(%)
0.19	2.139	1.481	44.4
0.41	3.317	2.766	19.9
0.73	4.393	4.119	6.7
1.12	5.267	5.268	0.0
1.51	5.861	6.090	3.8
1.93	6.331	6.747	6.2
2.30	6.648	7.197	7.6

Tableau A.12 — Comparaisons des valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K aux données du laboratoire FP de Mons

A.5 Silice (CH_4)

Silice					
CH_4					
T=303.15 K		T=323.15 K		T=343.15 K	
P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)	P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)
0.09	0.012	0.15	0.032	0.18	0.03
0.25	0.076	0.29	0.07	0.35	0.054
0.42	0.139	0.47	0.11	0.51	0.068
0.62	0.198	0.63	0.141	0.7	0.094
0.86	0.266	0.77	0.204	0.86	0.111
1.05	0.31	0.97	0.234	1.02	0.122
1.28	0.349	1.15	0.259	1.23	0.137
1.48	0.374	1.32	0.282	1.45	0.142
1.72	0.393	1.53	0.306	1.72	0.144
1.88	0.398	1.85	0.333		

Tableau A.13 — Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du méthane sur la silice 1

Silice	
CH_4	
T=323.15K	
P (MPa)	Γ (mmol.g ⁻¹)
1.12	0.298
2.32	0.450
3.75	0.560
5.12	0.653
6.61	0.749
8.11	0.888

Tableau A.14 — Valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès du méthane sur la silice 2

Résultats expérimentaux des enthalpies d'adsorption

B.1 Charbon actif EcoSorb (N_2)

Charbon actif EcoSorb					
Azote N_2					
T = 323.15 K		T = 353.15 K		T = 383.15 K	
P (MPa)	$-\Delta H$ (kJ.mol ⁻¹)	P (MPa)	$-\Delta H$ (kJ.mol ⁻¹)	P (MPa)	$-\Delta H$ (kJ.mol ⁻¹)
0.08	17.3	0.04	18.1	0.04	15.9
0.14	15.9	0.10	15.0	0.11	14.8
0.19	15.7	0.37	15.6	0.21	15.2
0.24	15.0	0.61	15.8	0.35	14.7
0.29	15.1	0.86	15.4	0.56	15.3
0.34	14.8	1.36	13.8	0.77	15.3
0.39	14.7	1.62	14.0	1.00	15.8
0.44	14.7	1.83	15.3	1.25	15.2
0.49	14.1			1.50	16.3
0.54	16.3			1.61	15.9
0.59	15.1			1.82	15.0
0.64	14.8			1.99	15.2
0.69	14.9				
0.74	15.9				
0.79	13.8				
0.84	15.4				
0.94	15.7				
0.99	15.5				

Tableau B.1 — Valeurs expérimentales des enthalpies d'adsorption de l'azote sur du charbon actif EcoSorb

B.2 Charbon actif EcoSorb (CH_4)

EcoSorb					
CH_4					
T = 323.15 K		T = 353.15 K		T = 383.15 K	
P (MPa)	$-\Delta H$ (kJ.mol ⁻¹)	P (MPa)	$-\Delta H$ (kJ.mol ⁻¹)	P (MPa)	$-\Delta H$ (kJ.mol ⁻¹)
0.02	17.1	0.05	17.2	0.06	17.0
0.06	16.0	0.19	17.1	0.13	17.7
0.11	15.2	0.35	16.7	0.23	16.9
0.17	15.6	0.54	16.4	0.45	15.9
0.25	15.5	0.73	15.4	0.61	16.0
0.35	15.0	0.95	15.8	0.78	16.2
0.45	15.2	1.17	15.8	0.95	15.8
0.56	16.2	1.47	16.3	1.16	17.1
0.67	15.9	1.72	15.9	1.36	15.1
0.78	17.4	2.00	15.9	1.55	15.4
0.90	15.6	2.24	17.5	1.80	17.5
1.04	16.5			2.03	16.6
1.16	15.0				
1.31	18.1				
1.47	15.3				
1.68	17.5				

Tableau B.2 — Valeurs expérimentales des enthalpies d'adsorption du méthane sur du charbon actif EcoSorb

B.3 Charbon actif EcoSorb (CO_2)

EcoSorb					
CO_2					
T = 323.15 K		T = 353.15 K		T = 383.15 K	
P (MPa)	$-\Delta H$ (kJ.mol ⁻¹)	P (MPa)	$-\Delta H$ (kJ.mol ⁻¹)	P (MPa)	$-\Delta H$ (kJ.mol ⁻¹)
0.03	24.4	0.04	21.5	0.06	22.1
0.08	21.1	0.11	20.7	0.14	19.6
0.17	19.9	0.22	19.5	0.27	19.4
0.30	19.0	0.36	19.0	0.40	18.4
0.46	19.4	0.52	18.3	0.55	18.2
0.63	18.8	0.68	18.3	0.71	19.2
0.83	18.7	0.86	18.4	0.88	19.8
1.01	18.8	1.04	18.5	1.06	17.9
1.19	18.1	1.23	18.5	1.23	18.1
1.38	19.3	1.41	19.6	1.41	17.2
1.56	19.3	1.61	18.1	1.58	19.0
1.74	19.9	1.76	18.9	1.75	18.3
1.92	19.5	1.93	20.7	1.92	19.5
2.09	19.6	2.12	20.9	2.10	17.7

Tableau B.3 — Valeurs expérimentales des enthalpies d'adsorption du dioxyde de carbone sur du charbon actif EcoSorb

B.4 Charbon actif Filtrasorb F400 (CO_2)

Filtrasorb F400			
CO_2			
Mesure 1		Mesure 2	
P (MPa)	$-\Delta H$ (kJ.mol ⁻¹)	P (MPa)	$-\Delta H$ (kJ.mol ⁻¹)
0.06	22.5	0.02	23.4
0.19	20.7	0.08	21.2
0.41	19.8	0.21	20.2
0.73	20.0	0.42	19.6
1.12	20.2	0.74	19.8
1.51	21.0	1.09	20.1
1.93	22.7	1.48	21.1
2.30	23.8	1.89	20.9

Tableau B.4 — Valeurs expérimentales des enthalpies d'adsorption du dioxyde de carbone sur du charbon actif Filtrasorb F400 à 318.15K

B.5 Silice (CH_4)

Silice			
CH_4			
T=303.15 K		T=323.15 K	
P (MPa)	$-\Delta H(kJ\Delta mol^{-1})$	P (MPa)	$-\Delta H(kJ\Delta mol^{-1})$
0.25	11.67	0.15	15.11
0.42	11.68	0.29	13.71
0.62	11.51	0.47	17.54
0.86	9.58	0.63	18.51
1.05	11.82	0.77	7.3
1.28	16.21	0.97	13.15
1.72	14.43	1.15	9.36
1.88	14.48	1.32	18.95
		1.53	18.01

Tableau B.5 — Valeurs expérimentales des enthalpies d'adsorption du méthane sur la silice

1

Silice	
CH_4	
T = 323.15 K	
P (MPa)	$-\Delta H (kJ.mol^{-1})$
0.09	12.6
0.38	12.1
0.52	11.7
1.00	11.8
1.17	12.8

Tableau B.6 — Valeurs expérimentales des enthalpies d'adsorption du méthane sur la silice

2

Évaluation des incertitudes de mesure

Afin d'estimer les différentes incertitudes de mesure, la procédure suivante a été suivie :

1. Lister les paramètres d'influence.
2. Estimer chaque incertitude-type.
3. Appliquer la loi de propagation des incertitudes.
4. Expression du résultat final

Liste des paramètres d'influence

Nous avons pris en compte le maximum de phénomènes physiques intervenant.

Estimation de chaque incertitude type

Le but est d'estimer les incertitudes-type U de chaque paramètre d'influence. Ces "U" seront ensuite composées pour obtenir l'incertitude finale. Pour estimer les incertitudes-type, deux méthodes existent :

- les méthodes de type A,
- les méthodes de type B

Méthodes de type A

Ces méthodes reposent sur l'application statistiques à une série de détermination répétées. Elles sont principalement utilisées pour quantifier l'incertitude type due à l'erreur de fidélité de l'instrument de mesure. Pour réaliser cela, on répète les mesures puis on calcul l'écart type expérimental sur les valeurs obtenues.

Méthodes de type B

Les méthodes de type B sont utilisées dans tous les autres cas et se fondent sur l'expérience des opérateurs et sur la connaissance à priori des phénomènes physiques. Dans le cas général, nous avons le résultats d'une mesure Y qui est fonction des variables X_1, X_2, \dots, X_n : $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$.

Chaque variable X_1, X_2, \dots, X_n est affectée d'une incertitude-type U exprimée sous la forme d'un écart-type $U_{X_1}, U_{X_2}, \dots, U_{X_n}$. La loi de propagation des incertitudes nous permet de calculer l'incertitude combinée de Y , $U_c(Y)$ par la relation :

$$U_c^2(Y) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial X_i} \right]^2 U^2(X_i) + C \quad (\text{C.1})$$

avec :

$$C = 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial X_i} \frac{\partial f}{\partial X_j} \right] Cov(X_i, X_j) \quad (C.2)$$

Les termes $Cov(X_i, X_j)$ sont les covariances et sont donc nuls si les X_i sont indépendants.

$$Cov(X, Y) = \frac{1}{n} \sum_1^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y}) \quad (C.3)$$

C.1 Incertitude sur la détermination des volumes

L'incertitude sur la valeur des volumes est calculée à partir des incertitudes de type A qui sont des incertitudes dues aux expérimentations.

Nous avons calculé l'écart-type expérimental puis nous avons déterminé l'incertitude de mesure à partir des relations :

$$U_v = \frac{S(X)}{\sqrt{N}} \quad (C.4)$$

$$S(X) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2} \quad (C.5)$$

avec :

- U_v incertitude de mesure sur le volume.
- $S(x)$ Écart type expérimental.
- N Nombre de mesure.
- X_i Mesure "i".
- \bar{X} Moyenne des mesures.

C.2 Incertitude sur la mesure de température

Les sondes de mesures pour le calorimètre C80 et le bouchon manométrique sont des thermopiles et des résistances Pt 100 respectivement. La précision de ces sondes de mesures sont d'environ 0.1 K.

C.3 Incertitude sur la mesure de pression

L'incertitude de mesure sur la pression nous est donnée par le constructeur, celui-ci possède une résolution 0.01% de la pleine échelle de mesure et une précision de 0.5% sur la lecture.

C.4 Incertitude sur la masse

L'incertitude sur la masse de l'échantillon a été calculée à partir de la précision de la balance. À titre d'exemple, nous avons pesé une masse d'adsorbant poreux $m = 1.0946\text{g}$ sur une balance de précision $r = 10^{-4}\text{g}$, l'incertitude liée à la mesure est calculée à partir de la relation suivante :

$$U_m = \frac{m}{r} \quad (\text{C.6})$$

avec :

- U_m incertitude de mesure sur la masse.
- m Masse d'adsorbant mesuré.
- r Précision de la mesure.

L'incertitude sur la mesure de la masse d'échantillon est donc été estimée à 0.01%.

C.5 Incertitude sur l'équation d'état

L'incertitude liée à l'équation d'état de Redlich-Kwong a été déterminée en calculant les volumes molaires du méthane, du dioxyde de carbone et de l'hélium à des températures comprises entre 318.15K et 383.15K et des pressions comprises entre 0 et 2MPa. Une comparaison des volumes molaires de ces gaz obtenus à partir de l'équation de Redlich-Kwong aux équations présentes dans la littérature [94, 95, 97, 98], dont la précision des résultats est de 0.03%, nous a permis de calculer l'écart maximal entre les deux résultats. Cet écart est associé à l'incertitude de notre équation d'état dans ces domaines de températures et de pressions, il a été évalué à 0.4%. La précision sur la détermination des volumes molaires à partir de l'équation de Redlich-Kwong est donc de 0.4%.

C.6 Incertitude sur la mesure de quantité adsorbée

Connaissant les principales incertitudes de mesures, il est à présent possible de déterminer celle sur la mesure de la quantité adsorbée en appliquant la loi de propagation des incertitudes à partir des relations :

$$n_1 = \frac{V_d}{v_1} \quad (\text{C.7})$$

$$n_2 = \frac{(V_d + V_{ads})}{v_2} \quad (\text{C.8})$$

$$\Gamma = \frac{n_1 - n_2}{m} \quad (\text{C.9})$$

Dans un premier temps, nous allons calculé l'incertitude sur la quantité de matière d'adsorbable avant adsorption à partir de la relation (C.7) :

$$U_{n_1}^2 = \left(\frac{\partial n_1}{\partial V_d}\right)^2 U_{V_d}^2 + \left(\frac{\partial n_1}{\partial v}\right)^2 U_v^2 + C \quad (\text{C.10})$$

$$U_{n_1}^2 = \left(\frac{1}{v}\right)^2 U_{V_d}^2 + \left(\frac{-V_d}{v^2}\right)^2 U_v^2 + C \quad (\text{C.11})$$

$$U_{n_1} = \sqrt{\left(\frac{1}{v}\right)^2 U_{V_d}^2 + \left(\frac{-V_d}{v^2}\right)^2 U_v^2 + C} \quad (\text{C.12})$$

L'incertitude liée à la quantité de matière n_1 avant adsorption est estimée à 0.4%.

Dans un second temps, nous avons estimé l'incertitude sur la détermination de la quantité de matière après adsorption n_2 à partir de la relation (C.8).

$$U_{n_2}^2 = \left(\frac{\partial n_2}{\partial V_d}\right)^2 U_{V_d}^2 + \left(\frac{\partial n_2}{\partial V_{ads}}\right)^2 U_{V_{ads}}^2 + \left(\frac{\partial n_2}{\partial v}\right)^2 U_v^2 + C \quad (\text{C.13})$$

$$U_{n_2}^2 = \left(\frac{1}{v}\right)^2 U_{V_d}^2 + \left(\frac{1}{v}\right)^2 U_{V_{ads}}^2 + \left(\frac{-V_d}{v^2} - \frac{V_{ads}}{v^2}\right)^2 U_v^2 + C \quad (\text{C.14})$$

$$U_{n_2} = \sqrt{\left(\frac{1}{v}\right)^2 U_{V_d}^2 + \left(\frac{1}{v}\right)^2 U_{V_{ads}}^2 + \left(\frac{-V_d}{v^2} - \frac{V_{ads}}{v^2}\right)^2 U_v^2 + C} \quad (\text{C.15})$$

L'incertitude liée à la quantité de matière n_2 après adsorption est estimée à 0.4%.

Nous pouvons à présent calculer l'incertitude liée à la quantité de matière adsorbée Γ à partir de la relation (C.9) :

$$U_{\Gamma}^2 = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_1}\right)^2 U_{n_1}^2 + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_2}\right)^2 U_{n_2}^2 + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial m}\right)^2 U_m^2 + C \quad (\text{C.16})$$

$$U_{\Gamma}^2 = \frac{1}{m^2} U_{n_1}^2 + \frac{1}{m^2} U_{n_2}^2 + \left(\frac{-n_1 + n_2}{m^2}\right)^2 U_m^2 + C \quad (\text{C.17})$$

$$U_{\Gamma} = \sqrt{\frac{1}{m^2} U_{n_1}^2 + \frac{1}{m^2} U_{n_2}^2 + \left(\frac{-n_1 + n_2}{m^2}\right)^2 U_m^2 + C} \quad (\text{C.18})$$

L'incertitude liée à la quantité adsorbée Γ est alors estimée à 3%.

C.7 Incertitude sur la détermination de la chaleur différentielle d'adsorption

Nous avons déterminé l'incertitude sur l'enthalpie d'adsorption en utilisant la méthode de propagation des incertitudes utilisée précédemment.

C.8 Incertitude sur le volume V_e

L'incertitude U_{V_e} sur la valeur V_e est donnée par la relation :

$$U_{V_e}^2 = \left(\frac{\partial V_e}{\partial Q}\right)^2 U_Q^2 + \left(\frac{\partial V_e}{\partial \alpha_{He}}\right)^2 U_{\alpha_{He}}^2 + \left(\frac{\partial V_e}{\partial \alpha_{ss}}\right)^2 U_{\alpha_{ss}}^2 + \left(\frac{\partial V_e}{\partial T}\right)^2 U_T^2 + \left(\frac{\partial V_e}{\partial \Delta P}\right)^2 U_{\Delta P}^2 + C \quad (C.19)$$

$$U_{V_e} = \sqrt{\left(\frac{\partial V_e}{\partial Q}\right)^2 U_Q^2 + \left(\frac{\partial V_e}{\partial \alpha_{He}}\right)^2 U_{\alpha_{He}}^2 + \left(\frac{\partial V_e}{\partial \alpha_{ss}}\right)^2 U_{\alpha_{ss}}^2 + \left(\frac{\partial V_e}{\partial T}\right)^2 U_T^2 + \left(\frac{\partial V_e}{\partial \Delta P}\right)^2 U_{\Delta P}^2 + C} \quad (C.20)$$

La valeur du coefficient d'expansion de l'acier inoxydable α_{ss} étant théorique, nous n'associerons aucune incertitude à cette valeur. La chaleur Q est déterminée grâce à la méthode de Simpson pré-programmé dans le logiciel LabVIEW, nous supposons donc que l'incertitude sur la valeur de Q est assez petite pour être négligeable.

L'incertitude sur la valeur de V_e a ainsi été estimée à 1%.

C.9 Incertitude sur le volume V_E

L'équation $V_E = V_e - V_s$ permet de calculer l'incertitude $U_{V_{comp}}$ sur le volume V_E :

$$U_{V_E}^2 = \left(\frac{\partial V_E}{\partial V_e}\right)^2 U_{V_e}^2 + \left(\frac{\partial V_E}{\partial V_s}\right)^2 U_{V_s}^2 + C \quad (C.21)$$

$$U_{V_E} = \sqrt{U_{V_e}^2 + U_{V_s}^2 + C} \quad (C.22)$$

Le volume V_s est déterminé à partir des détentes d'hélium, l'incertitude sur V_s est de l'ordre de 0.1%.

La valeur de l'incertitude sur le volume de compression est alors de 3%.

C.10 Incertitude sur la chaleur de compression Q_{comp}

Grâce à l'équation (2.26), nous pouvons calculer l'incertitude sur la chaleur de compression :

$$U_{Q_{comp}}^2 = \left(\frac{\partial Q_{comp}}{\partial \alpha_p}\right)^2 U_{\alpha_p}^2 + \left(\frac{\partial Q_{comp}}{\partial \alpha_{ss}}\right)^2 U_{\alpha_{ss}}^2 + \left(\frac{\partial Q_{comp}}{\partial V_E}\right)^2 U_{V_E}^2 + \left(\frac{\partial Q_{comp}}{\partial T}\right)^2 U_T^2 + \left(\frac{\partial Q_{comp}}{\partial \Delta P}\right)^2 U_{\Delta P}^2 + C \quad (C.23)$$

$$U_{Q_{comp}} = \sqrt{\left(\frac{\partial Q_{comp}}{\partial \alpha_P}\right)^2 U_{\alpha_P}^2 + \left(\frac{\partial Q_{comp}}{\partial \alpha_{ss}}\right)^2 U_{\alpha_{ss}}^2 + \left(\frac{\partial Q_{comp}}{\partial V_E}\right)^2 U_{V_E}^2 + \left(\frac{\partial Q_{comp}}{\partial T}\right)^2 U_T^2 + \left(\frac{\partial Q_{comp}}{\partial \Delta P}\right)^2 U_{\Delta P}^2 + C} \quad (C.24)$$

L'incertitude liée à cette grandeur a été estimée à 1%.

C.11 Incertitude sur l'enthalpie différentielle d'adsorption

Q_{ads}

À partir de l'équation $Q_{ads} = Q - Q_{comp}$ nous pouvons écrire :

$$U_{Q_{ads}}^2 = U_{Q_{total}}^2 + U_{Q_{comp}}^2 + C \quad (C.25)$$

$$U_{Q_{ads}} = \sqrt{U_{Q_{total}}^2 + U_{Q_{comp}}^2 + C} \quad (C.26)$$

Comme précédemment, nous considérons que l'incertitude sur la valeur de la chaleur total est négligeable car elle est calculée à partir du logiciel LabVIEW. L'incertitude sur la chaleur d'adsorption est estimée à environ 1%.

C.12 Incertitude sur l'enthalpie d'adsorption

Il est à présent possible de calculer l'incertitude sur l'enthalpie d'adsorption grâce à l'équation (3.29) :

$$U_{\Delta H}^2 = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial Q_{ads}}\right)^2 U_{Q_{ads}}^2 + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n}\right)^2 U_{dn}^2 + C \quad (C.27)$$

$$U_{\Delta H}^2 = \left(\frac{1}{dn}\right)^2 U_{Q_{ads}}^2 + \left(\frac{-Q_{ads}}{dn^2}\right)^2 U_{dn}^2 + C \quad (C.28)$$

$$U_{\Delta H} = \sqrt{\left(\frac{1}{dn}\right)^2 U_{Q_{ads}}^2 + \left(\frac{-Q_{ads}}{dn^2}\right)^2 U_{dn}^2 + C} \quad (C.29)$$

L'incertitude sur l'enthalpie d'adsorption a ainsi été estimée à 4%.

D.1 Équation du Viriel de l'hélium

$$P = RT\rho(1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2) \quad (\text{D.1})$$

Avec :

- $B(T) = 11.885370 + 6.6508722 \times 10^{-3}T - 3.205894 \times 10^{-5}T^2 + 3.1354694 \times 10^{-8}T^3$
- $C(T) = 44.2846 + 2.379099 \times 10^4T^{-1} - 1.6689669 \times 10^6T^{-1}$

D.2 Équation de Redlich-Kwong

$$\frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT^{1.5}(v+b)} \quad (\text{D.2})$$

avec :

- P pression en Pa .
- T Température en K .
- v Volume molaire en $m^3.mol^{-1}$.
- R Constante des gaz parfait en $J.K.mol^{-1}$.
- a Paramètre exprimant la relation dû aux interactions intermoléculaires exprimé en fonction de la pression critique P_c et la température critique T_c :

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (\text{D.3})$$

- b est le paramètre correspondant au co-volume, son expression en fonction de la pression critique P_c et la température critique T_c est :

$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \quad (\text{D.4})$$

- Ω_a et Ω_b sont des constantes qui sont exprimées en fonction du facteur acentrique ω

$$\Omega_a = 0.42137e^{0.27868\omega} \quad (\text{D.5})$$

$$\Omega_b = 0.08550e^{0.29161\omega} \quad (\text{D.6})$$

Les allures des isothermes d'adsorption d'excès, comme nous l'avons vu au premier chapitre, fournissent des informations sur les mécanismes du processus d'adsorption et de la nature physique des adsorbants. Différentes hypothèses débouchant sur des théories ont données lieu à l'établissement d'équations empiriques. Ces équations dont les paramètres sont ajustable en fonction du type d'adsorbant et d'adsorbat permettent de décrire l'allure des isothermes de physisorption. Nous allons d'écrire dans la partie suivante uniquement les équations empiriques les plus utilisées pour ajuster les données expérimentales d'isothermes d'adsorption d'excès pour les solides microporeux.

La première équation à été proposée par Freundlich (1926) sous la forme :

$$\Gamma = kP^{\frac{1}{m}} \quad (\text{E.1})$$

avec :

- Γ Quantité adsorbée
- P Pression
- k Paramètre de l'équation de Freundlich
- m Paramètre de l'équation de Freundlich ($m > 1$)

L'équation de Freundlich est limitée par le fait qu'elle ne donne pas de résultats satisfaisant à basse température et haute pression. Cette limitation est en partie dû au fait que l'équation de Freundlich ne donne pas de valeur limite de la quantité adsorbée Γ à haute pression ($P \rightarrow \infty$).

Il est possible d'améliorer la description des résultats à haute pression en combinant l'équation de Freundlich à celle de Langmuir :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_L} = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \quad (\text{E.2})$$

Il a ainsi été établi l'équation de Freundlich-Langmuir (1948) sous la forme :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_L} = \frac{(kP)^{\frac{1}{m}}}{(1 + (kP)^{\frac{1}{m}})} \quad (\text{E.3})$$

avec :

- Γ Quantité adsorbée
- Γ_L Paramètre correspondant à la capacité limite d'adsorption

- P Pression
- α Paramètre de l'équation de Langmuir
- k Paramètre de l'équation de Freundlich-Langmuir
- m Paramètre de l'équation de Freundlich-Langmuir

Cette équation ne se réduit pas à la loi d'Henry à très basses pressions ($P \rightarrow 0$).

Une autre variante est l'équation de Toth (1962) de la forme :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_L} = \frac{P}{(b + P^m)^{\frac{1}{m}}} \quad (\text{E.4})$$

avec :

- Γ Quantité adsorbée
- Γ_L Paramètre correspondant à la capacité limite d'adsorption
- P Pression
- b Paramètre de l'équation de Toth
- m Paramètre de l'équation de Toth

L'avantage de cette équation est qu'elle permet d'obtenir des résultats corrects à hautes et basses pressions.

E.1 Ajustement des isothermes d'adsorption d'excès du charbon actif EcoSorb

E.1.1 Azote

EcoSorb			
N_2			
T (K)	Γ_L (mmol.g ⁻¹)	b	m
323.15	4.42	2.248	0.824
353.15	2.62	17.773	2.739
383.15	1.13	2.600	2.188

Tableau E.1 — Paramètres de l'équation de Toth pour les isothermes d'adsorption d'excès de l'azote sur le charbon actif EcoSorb

E.1.2 Méthane

EcoSorb			
CH_4			
T (K)	Γ_L (mmol.g ⁻¹)	b	m
323.15	15.70	1.328	0.426
353.15	5.65	1.323	0.719
383.15	3.64	1.775	0.992

Tableau E.2 — Paramètres de l'équation de Toth pour les isothermes d'adsorption d'excès du méthane sur le charbon actif EcoSorb

E.1.3 Dioxyde de carbone

EcoSorb			
CO_2			
T (K)	Γ_L (mmol.g ⁻¹)	b	m
323.15	17.26	1.164	0.522
353.15	12.05	1.249	0.586
383.15	5.69	1.713	1.053

Tableau E.3 — Paramètres de l'équation de Toth pour les isothermes d'adsorption d'excès du dioxyde de carbone sur le charbon actif EcoSorb

F Potentiels d'interactions

F.1 Interaction de type 9-3

L'énergie d'interaction entre une molécule d'un fluide, considérée comme une sphère de Lennard-Jones et une surface plane d'un solide est la somme de toutes les interactions de cette molécule avec toutes les molécules du solide, également considérées comme des sphère de Lennard-Jones.

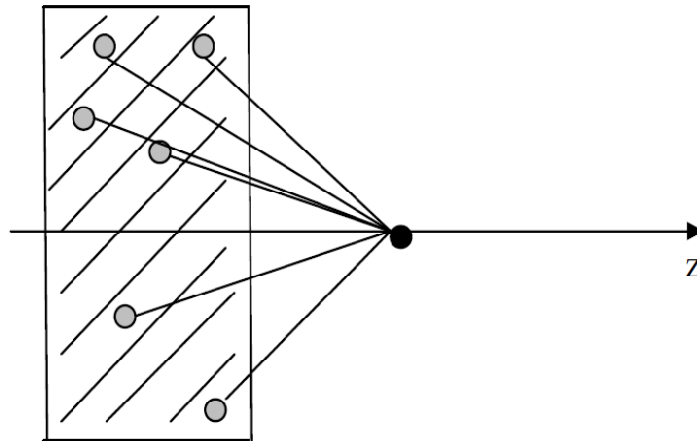


Figure F.1 — Représentation de l'interaction de type 9-3 sur une paroi de pore

L'interaction 9-3 est obtenue en intégrant sur le volume de la paroi gauche du pore en contact avec le fluide (*Figure F.1*). Ainsi :

$$V_{mur-fluide}^{9-3}(z) = 4\pi\epsilon_{sf}\rho_s\sigma_{sf}^3\left[\frac{1}{45}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^9 - \frac{1}{6}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^3\right] \quad (F.1)$$

où ρ_s est la densité volumique du solide, ϵ_{sf} est le paramètre croisé entre le fluide et le mur solide tel que $\epsilon_{sf} = \sqrt{\epsilon_s\epsilon_{ff}}$, σ_{sf} est le paramètre croisé entre le fluide et le mur solide tel que $\sigma_{sf} = \frac{\sigma_{ss} + \sigma_{ff}}{2}$ (règle de mélange de Lorentz-Berthelot [101])

F.2 Interaction de type 10-4

Dans ce cas, les atomes du mur sont maintenant supposés distribués sur la surface de celui-ci comme représenté sur la figure suivante :

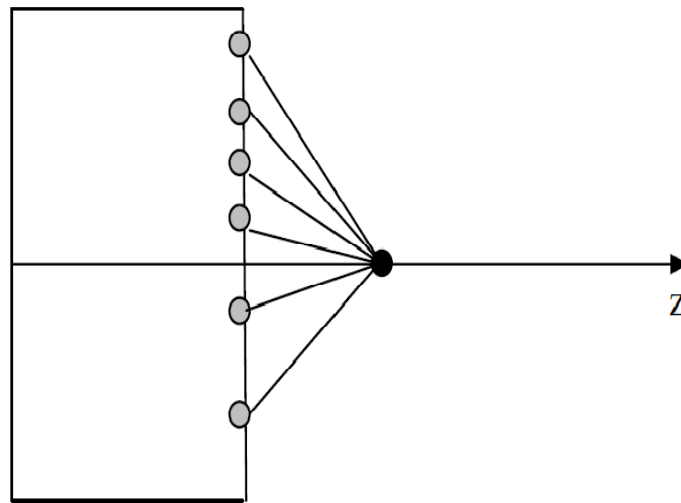


Figure F.2 — Représentation de l'interaction de type 10-4 sur une paroi de pore

L'interaction 10-4 est obtenue en intégrant l'énergie d'interaction de Lennard-Jones sur la surface et non plus sur le volume. Ainsi :

$$V_{mur-fluide}^{10-4}(z) = 2\pi\epsilon_{sf}\rho_s\sigma_{sf}^2\left[\frac{4}{10}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^4\right] \quad (\text{F.2})$$

F.3 Interaction de type 10-4-3

Dans ce cas, le solide est considéré comme constitué de plusieurs couches séparées d'une distance Δ comme représenté sur la figure suivante :

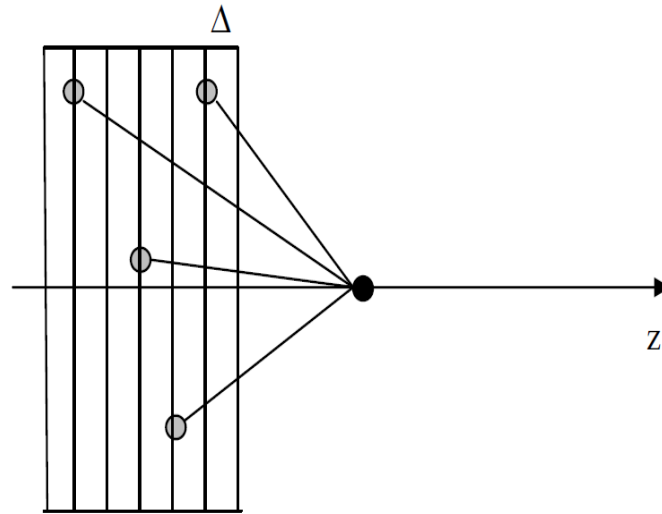


Figure F.3 — Représentation de l'interaction de type 10-4-3 sur une paroi de pore

L'interaction 10-4-3 est obtenue en intégrant l'énergie d'interaction de Lennard-Jones, comme pour l'interaction 10-4, sur chaque surface (**Steele** [105]). On somme alors toutes les interactions entre les particules du fluide et celles du mur et ce, surface par surface. Cette sommation se fait sur toutes les surfaces constituant le volume. On obtient alors :

$$V_{mur-fluide}^{10-4-3}(z) = 2\pi\epsilon_{sf}\rho_s\sigma_{sf}^2\Delta\left[\frac{4}{10}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(z+0.61\Delta)^3}\right] \quad (F.3)$$

F.4 Interaction externe totale

La Figure F.4 représente le schématisation d'un pore plan (**Chirara** [106]), deux surfaces solides séparées par une distance fixe, la largeur du pore L_z et les autres parois ouvertes sur lesquelles on applique les conditions de limite périodiques.

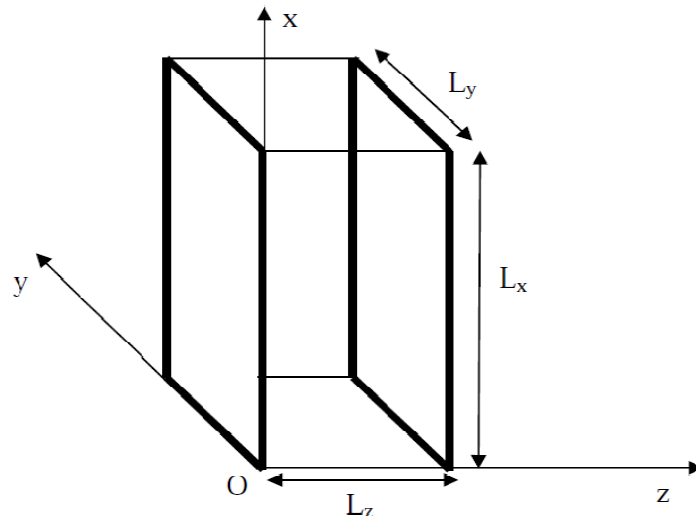


Figure F.4 — Représentation d'un pore de largeur L_z

Dans un pore de largeur L_z l'interaction externe totale que subit une molécule du fluide à la position z est la somme des interactions des deux parois sur cette molécule, soit :

$$U^{ext}(z) = V_{mur-fluide}(z) + V_{mur-fluide}(L_z - z) \quad (\text{F.4})$$