



HAL
open science

Adsorption de polluants gazeux sur des filtres de charbon actif. Modélisation des échanges couples de matière et de chaleur

Emmanuel Fiani

► **To cite this version:**

Emmanuel Fiani. Adsorption de polluants gazeux sur des filtres de charbon actif. Modélisation des échanges couples de matière et de chaleur. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2000. Français. NNT: . tel-00820987

HAL Id: tel-00820987

<https://theses.hal.science/tel-00820987>

Submitted on 7 May 2013

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.

THESE

Présentée par

Emmanuel FIANI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**Adsorption de polluants gazeux sur des filtres de charbon actif.
Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur.**

Soutenue à Saint-Etienne le 27 janvier 2000

COMPOSITION du JURY

Monsieur	R. LALAUZE	Président
Monsieur Madame	D. BERNACHE-ASSOLANT F. ROUQUEROL	Rapporteurs
Messieurs	C. MALVICINO L. PERIER-CAMBY G. THOMAS	Examineurs

Thèse préparée au Centre « Sciences des Processus Industriels et Naturels »

THESE

Présentée par

Emmanuel FIANI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**Adsorption de polluants gazeux sur des filtres de charbon actif.
Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur.**

Soutenue à Saint-Etienne le 27 janvier 2000

COMPOSITION du JURY

Monsieur	R. LALAUZE	Président
Monsieur Madame	D. BERNACHE-ASSOLANT F. ROUQUEROL	Rapporteurs
Messieurs	C. MALVICINO L. PERIER-CAMBY G. THOMAS	Examineurs

Ce travail a été réalisé au Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels" (SPIN) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne, en collaboration avec le Centre de Recherche Fiat de Turin ainsi qu'avec la société Filtrauto.

Je remercie tout d'abord Messieurs Gérard THOMAS et Laurent PERIER-CAMBY qui ont assuré la direction de ma thèse de doctorat. Leurs conseils tant sur le plan expérimental que sur le plan théorique m'ont permis de mener à bien cette étude.

Que Monsieur Didier BERNACHE-ASSOLANT, professeur à l'Université de Limoges, et Madame Françoise ROUQUEROL, professeur à l'Université de Provence, qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire trouvent ici ma reconnaissance pour la lecture approfondie qu'ils ont faite de ces pages.

Mes remerciements sont également destinés à Monsieur René LALAUZE, directeur du Centre SPIN, qui m'a accueilli au sein du Centre et qui a accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie également Monsieur Carloandrea MALVICINO du Centre de Recherche Fiat pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches par notre collaboration d'une part et par sa participation à mon jury de thèse d'autre part. Je remercie aussi Monsieur Eric NERAUD de la société Filtrauto pour avoir accompagné certains travaux présentés dans ce rapport.

J'adresse en outre mes remerciements à tous les chercheurs, techniciens et stagiaires de l'Ecole des Mines de St Etienne qui ont apporté leur contribution au développement de mes travaux de recherche.

Enfin, mes remerciements vont à mes proches, amis et parents, qui n'ont peut-être pas conscience de l'importance de leur aide à la réalisation de ces travaux de recherche, fût-elle indirecte.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1	
CONTEXTE DE L'ETUDE	5
Introduction	5
1.1. Les charbons actifs	5
1.1.1. Description des charbons actifs	5
1.1.1.1. Description physique	5
1.1.1.1.1. Forme des pores	5
1.1.1.1.2. Dimension des pores	6
1.1.1.2. Description chimique : les fonctions chimiques de surface	7
1.1.2. Fabrication et mise en forme des charbons actifs	8
1.1.2.1. La matière première	8
1.1.2.2. L'activation de la matière première	10
1.1.2.2.1. L'activation par phase gazeuse	10
1.1.2.2.2. L'activation par phase liquide	12
1.1.2.2.3. Traitements complémentaires	15
1.1.2.3. La mise en forme	16
1.1.2.3.1. Importance de la mise en forme	16
1.1.2.3.2. La mise en forme dans le processus de fabrication du charbon actif	17
1.1.2.3.3. Cas particulier de la mise en forme par extrusion	17
1.1.3. Applications industrielles spécifiques	17
1.1.3.1. Applications en phase liquide	17
1.1.3.2. Traitement des gaz	18
1.1.3.3. Usage médical	19
1.1.3.4. Utilisation des charbons actifs en catalyse	20
1.2. Les applications concernées par l'étude	20
1.2.1. Application à l'élimination des vapeurs d'essence	20
1.2.1.1. Intérêt de l'élimination des hydrocarbures	20
1.2.1.1.1. Définition des composés organiques volatils	20
1.2.1.1.2. Contribution de l'évaporation d'essences aux émissions de C.O.V.	21
1.2.1.1.3. Différents types de toxicité due aux hydrocarbures	21
1.2.1.1.4. Symptômes	22
1.2.1.1.5. La politique de réduction des COV	22

1.2.1.2. Description du fonctionnement des canisters à charbon actif	23
1.2.2. Application des charbons actifs à l'élimination des odeurs des habitacles automobiles	25
1.2.2.1. Intérêt de l'élimination du sulfure d'hydrogène	25
1.2.2.1.1. Qu'est-ce qu'une odeur?	25
1.2.2.1.2. Odeurs des habitacles automobiles : problématique	26
1.2.2.1.3. Toxicité particulière du sulfure d'hydrogène	28
1.2.2.2. Systèmes de désodorisation des habitacles	28
1.2.2.2.1. Cahier des charges	28
1.2.2.2.2. Configuration du système	29
Bibliographie du chapitre 1	32

Chapitre 2

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ADSORPTION D'HYDROCARBURES GAZEUX SUR UN CHARBON ACTIF GRANULE. APPLICATION A LA FIXATION DE VAPEURS D'ESSENCE.

37

Introduction

37

2.1. Caractérisation physico-chimique du charbon actif B

37

2.1.1. Caractérisation physique de la texture poreuse

38

2.1.1.1. Conditions opératoires

38

2.1.1.2. Méthodes de mesure de la surface spécifique et de la distribution poreuse

38

2.1.1.3. Résultats

39

2.1.1.3.1. Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K

39

2.1.1.3.2. Surface spécifique

39

2.1.1.3.3. Répartition de la taille des pores

41

2.1.1.3.4. Mesure de la masse volumique et de la porosité

43

2.1.2. Caractérisation de la topographie de surface

43

2.1.2.1. Microscopie électronique à balayage

43

2.1.2.2. Mesure de la rugosité de surface

44

2.1.2.2.1. Principe de la mesure - Appareillage

44

2.1.2.2.2. Résultats - Discussion

45

2.1.3. Mesure de la chaleur spécifique du charbon actif B

46

2.1.3.1. Rappels sur la chaleur spécifique du graphite

46

2.1.3.2. Méthode utilisée - Principe

46

2.1.3.3. Appareillage - Procédure

47

2.1.3.4. Résultats - Discussion.

47

2.1.4. Caractérisation de la nature chimique de la surface

49

2.1.4.1. Spectrométrie infra-rouge

49

2.1.4.2. Mesures couplées DSC - IR

52

2.1.4.3. Mesures de thermodésorption

53

2.1.4.4. Fluorescence X	54
2.1.4.5. Analyse chimique organique élémentaire.	55
2.2. Conditions expérimentales – Particularités.	56
<hr/>	
2.2.1. Mesures à l'échelle du grain	56
2.2.1.1. Montage gravimétrique couplé à des mesures thermiques internes aux granulés	56
2.2.1.1.1. Objectifs	56
2.2.1.1.2. Description du montage expérimental	57
2.2.1.2. Le montage calorimétrique	62
2.2.1.2.1. Notions de base de calorimétrie	62
2.2.1.2.2. Adaptation du calorimètre	62
2.2.2. Mesures à l'échelle d'un filtre obtenu par empilement de granulés	68
<hr/>	
2.2.2.1. Mesures thermiques à l'échelle d'un filtre	68
2.2.2.1.1. Objectifs	68
2.2.2.1.2. Dispositif expérimental	69
2.2.2.2. Appareillage de chromatographie en phase gazeuse	70
2.2.2.2.1. Rappels des notions de chromatographie en phase gazeuse	70
2.2.2.2.2. Adaptation spécifique du chromatographe à notre étude	70
2.3. Adsorption d'hydrocarbures	77
<hr/>	
2.3.1. Adsorption à l'échelle du granulé	77
<hr/>	
2.3.1.1. Adsorption du n-butane	77
2.3.1.1.1. Aspect cinétique : vitesses d'adsorption	77
2.3.1.1.2. Comparaison des températures internes et des températures de surface des extrudés de charbon actif	79
2.3.1.1.3. Aspect thermodynamique : quantités de n-butane fixées à l'équilibre	80
2.3.1.2. Adsorption d'autres hydrocarbures	83
2.3.1.2.1. Paramètres étudiés	83
2.3.1.2.2. Comparaison des vitesses d'adsorption	83
2.3.1.2.3. Comparaison des quantités adsorbées à l'équilibre	84
2.3.1.2.4. Conclusion	85
2.3.1.3. Adsorption de mélanges binaires d'hydrocarbures	86
2.3.1.3.1. Choix des mélanges étudiés	86
2.3.1.3.2. Aspect thermodynamique : quantités adsorbées à l'équilibre	88
2.3.1.3.3. Aspect cinétique : vitesses d'adsorption	88
2.3.2. Adsorption à l'échelle du filtre	90
<hr/>	
2.3.2.1. Adsorption de n-butane	90
2.3.2.2. Adsorption de mélanges binaires d'hydrocarbures	94
2.4. Etudes complémentaires	97
<hr/>	
2.4.1. Influence de la composition du mélange gazeux	97
<hr/>	
2.4.1.1. Influence de la nature du gaz vecteur.	97
2.4.1.2. Influence de la présence de molécules "parasites"	99

2.4.1.2.1. Oxygène	99
2.4.1.2.2. Dioxyde de carbone	100
2.4.1.2.3. Vapeur d'eau.	100
2.4.2. Influence de la taille et forme des particules solides	102
2.4.2.1. Influence de la taille des granulés	102
2.4.2.2. Influence de la mise en forme : comparaison granulés / poudres	103
2.4.2.2.1. Préparation des échantillons de poudre	103
2.4.2.2.2. Résultats	104
Bibliographie du chapitre 2	106

Chapitre 3

ETUDE DE L'ADSORPTION DE POLLUANTS GAZEUX SUR DES TISSUS DE CHARBON ACTIF. APPLICATION A LA FIXATION D'ODEURS.

Introduction	107
3.1. Caractérisation physico-chimique des tissus de charbon actif	107
3.1.1. Caractérisation de la texture des charbons actifs	108
3.1.2. Caractérisation de la topographie de surface des charbons actifs	110
3.1.2.1. Photographies M.E.B.	110
3.1.2.2. Mesures par microscopie à force atomique (A.F.M.)	114
3.1.3. Caractérisation de la chimie de surface des charbons actifs "prototype"	116
3.2. Choix du tissu prototype le plus performant	118
3.2.1. Conditions expérimentales	118
3.2.2. Adsorption de n-butane.	121
3.2.2.1. Comportement des tissus FC 1201, RS 1301 et CS 1501 à 25°C et 60°C	121
3.2.2.1.1. Capacités d'adsorption	121
3.2.2.1.2. Vitesses d'adsorption	121
3.2.2.1.3. Désorption	122
3.2.2.2. Influence du traitement de CS 1501 par la potasse	123
3.2.2.3. Comparaison avec un tissu du commerce	123
3.2.2.4. Comparaison avec le charbon actif B	124
3.2.3. Adsorption du sulfure d'hydrogène	125
3.2.3.1. Comportement de FC 1201, RS 1301 et CS 1501	125
3.2.3.2. Comportement de CS 1501 traité par KOH	126
3.2.3.3. Comparaison avec le charbon actif AR	128

3.3. Etude du vieillissement du charbon actif sélectionné	129
3.3.1. Définition des conditions de régénération.	129
3.3.2. Etude du vieillissement de l'adsorbant par rapport au n-butane	130
3.3.3. Etude du vieillissement de l'adsorbant par rapport au sulfure d'hydrogène	131
3.3.3.1. Cycles expérimentaux d'adsorption / désorption de H ₂ S sur CS 1501-KOH	131
3.3.3.2. Caractérisation chimique de l'échantillon de CS 1501-KOH après 45 cycles	132
3.3.3.3. Interprétation	133
3.4. Adsorption de vapeur d'eau pour application déshumidification d'habitable.	133
3.4.1. Problématique	133
3.4.2. Résultats	135
3.5. Conclusion du chapitre	137
Bibliographie du chapitre 3	138

Chapitre 4

MODELISATION DES ECHANGES DE MATIERE ET DE CHALEUR LORS DE L'ADSORPTION D'HYDROCARBURES SUR UN CHARBON ACTIF GRANULE.

Introduction	139
4.1. Etude bibliographique	139
4.1.1. Le phénomène d'adsorption	139
4.1.2. Modèles thermodynamiques.	139
4.1.2.1. Introduction	139
4.1.2.2. Modèle de Langmuir	141
4.1.2.3. Equation de Freundlich	143
4.1.2.4. Equation de Dubinin-Radushkevitch	143
4.1.2.5. Equation B.E.T.	145
4.1.2.6. Equation de Toth	145
4.1.2.7. Equation d'Aranovitch	146
4.1.2.8. Théorie I.A.S.	147
4.1.2.9. Théorie V.S.M.	149
4.1.2.10. Prise en compte de l'hétérogénéité de la surface solide	150
4.1.2.11. Conclusion	151
4.1.3. Modèles cinétiques.	152
4.1.3.1. Transfert externe	153

4.1.3.2. Diffusion interne	154
4.1.3.3. Adsorption	156
4.1.3.4. Cas de cinétique mixte	157
4.1.3.5. Conclusion	161
4.2. Modélisation de l'adsorption d'un hydrocarbure seul.	161
4.2.1. Modélisation thermodynamique	161
4.2.1.1. Hypothèses	161
4.2.1.2. Application du modèle de Langmuir	162
4.2.1.2.1. Adsorption du n-butane	162
4.2.1.2.2. Adsorption des autres hydrocarbures étudiés	164
4.2.1.3. Conclusion	165
4.2.2. Modélisation cinétique de l'adsorption d'un hydrocarbure seul	165
4.2.2.1. Choix de l'étape limitante	165
4.2.2.1.1. Transfert forcé dans la phase fluide	165
4.2.2.1.2. Transfert externe	165
4.2.2.1.3. Diffusion interne	166
4.2.2.1.4. Adsorption	170
4.2.2.2. Le modèle cinétique de Langmuir pour les systèmes non isothermes	172
4.2.2.2.1. Expression de la vitesse d'adsorption du n-butane	173
4.2.2.2.2. Expression du bilan énergétique d'un granulé de charbon actif	173
4.2.2.2.3. Application du modèle	174
4.2.2.2.4. Résultats de modélisation	175
4.2.2.2.5. Extension de la modélisation	178
4.3. Modélisation dans le cas de mélanges binaires.	183
4.3.1. Modélisation thermodynamique	183
4.3.2. Interprétation cinétique	184
4.3.2.1. Interprétation des résultats d'adsorption au niveau du granulé	184
4.3.2.2. Interprétation des résultats d'adsorption au niveau du filtre	185
4.4. Conclusion du chapitre	188
Bibliographie du chapitre 4	189
Conclusion	191
Notations	195
Annexe 1.1.	
La mise en forme par extrusion	197
Annexe 1.2.	
La contribution des hydrocarbures dans les mécanismes de pollution atmosphérique	199

Annexe 1.3. Les symptômes liés à la pollution photochimique de l'atmosphère	203
Annexe 2.1. Méthodes de mesure de la surface spécifique et de la distribution poreuse	205
Annexe 2.2. Méthodes de mesure de la chaleur spécifique d'un charbon actif	207
Annexe 2.3. Notions de base de calorimétrie. Principe de l'étalonnage d'un calorimètre différentiel	209
Annexe 2.4. Rappel des notions de chromatographie en phase gazeuse	213
Annexe 2.5. Courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B obtenues par gravimétrie / mesure de température interne. T = -5°C.	223
Annexe 2.6. Courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B obtenues par gravimétrie / mesure de température interne. T = 10°C.	225
Annexe 2.7. Courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B obtenues par gravimétrie / mesure de température interne. T = 25°C.	227
Annexe 2.8. Courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B obtenues par gravimétrie / mesure de température interne. T = 40°C.	229
Annexe 2.9. Courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B obtenues par gravimétrie / mesure de température interne. T = 55°C.	231
Annexe 2.10. Courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B obtenues par gravimétrie / mesure de température interne. T = 70°C.	233
Annexe 2.11. Courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B obtenues par gravimétrie / mesure de température interne. T = 85°C.	235
Annexe 2.12. Profils de température à l'intérieur d'un filtre lors de l'adsorption de n-butane. P = 0,05 atm.	237

Annexe 2.13. Profils de température à l'intérieur d'un filtre lors de l'adsorption de n-butane. T = 25°C.	239
Annexe 2.14. Profils de température à l'intérieur d'un filtre lors de l'adsorption de n-butane. T = 40°C.	241
Annexe 2.15. Profils de température à l'intérieur d'un filtre lors de l'adsorption de n-butane. T = 55°C.	243
Annexe 3.1. Interprétation de l'évolution de la performance du tissu CS 1501-KOH avec la température.	245
Annexe 3.2. Interprétation de l'adsorption de sulfure d'hydrogène sur le tissu CS 1501-KOH.	247
Annexe 4.1. Programme Turbo-Pascal développé pour appliquer le modèle cinétique de Langmuir non isotherme.	249
Annexe 4.2. Comparaison des courbes cinétiques d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B mesurées expérimentalement et calculées par le modèle de Langmuir non isotherme. T = -5°C.	255
Annexe 4.3. Comparaison des courbes cinétiques d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B mesurées expérimentalement et calculées par le modèle de Langmuir non isotherme. T = 10°C.	257
Annexe 4.4. Comparaison des courbes cinétiques d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B mesurées expérimentalement et calculées par le modèle de Langmuir non isotherme. T = 25°C.	259
Annexe 4.5. Comparaison des courbes cinétiques d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B mesurées expérimentalement et calculées par le modèle de Langmuir non isotherme. T = 55°C.	261
Annexe 4.6. Comparaison des courbes cinétiques d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B mesurées expérimentalement et calculées par le modèle de Langmuir non isotherme. T = 70°C.	263

Annexe 4.7.

**Comparaison des courbes cinétiques d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B mesurées expérimentalement et calculées par le modèle de Langmuir non isotherme.
T = 85°C.**

265

Bibliographie des annexes

267

INTRODUCTION

Les charbons actifs sont des solides présentant une surface spécifique élevée grâce à un réseau très développé de pores très petits, les micropores. Cette caractéristique essentielle confère aux charbons actifs d'intéressantes propriétés de fixation d'espèces chimiques. Aussi, de nombreux procédés de filtration et de traitement de fluides utilisent depuis des siècles ces charbons actifs.

L'étude présentée dans ce manuscrit est consacrée d'une part à l'adsorption d'hydrocarbures gazeux sur un charbon actif granulé utilisé dans les filtres traitant les vapeurs d'essence, et d'autre part à l'adsorption de molécules gazeuses caractéristiques des odeurs sur des tissus de charbon actif utilisés dans des systèmes de désodorisation d'habitacles automobiles.

L'ensemble des travaux réalisés sera présenté en quatre chapitres, traitant des sujets suivants :

- la problématique industrielle
- les méthodes de caractérisation des charbons actifs utilisés et l'étude expérimentale d'adsorption des différents gaz sur ces charbons actifs
- la définition des critères de choix d'un charbon actif pour une application donnée
- la modélisation des phénomènes rencontrés

L'objet du **premier chapitre** consiste d'une part à chercher à caractériser des charbons actifs préparés par des procédés de fabrication donnés, et d'autre part à décrire le fonctionnement des filtres industriels, et les problèmes posés.

Dans un premier temps, diverses caractéristiques des charbons actifs seront analysées. Il s'agit par exemple de décrire comment est organisé le réseau poreux, et quelle est la forme des pores. Nous évaluerons ensuite les ordres de grandeur de la taille des pores internes aux charbons actifs (courbes de distribution de taille de pores). Enfin, nous tenterons d'identifier les fonctions chimiques principales présentes à la surface interne des charbons actifs.

Dans un deuxième temps, nous suivrons les différentes étapes d'un procédé de fabrication de charbons actifs. Les influences de différents facteurs sur les caractéristiques d'un charbon actif seront présentées :

- origine de la matière première (naturelle ou synthétique)
- mode d'activation :
 - activation en phase gazeuse, par des gaz oxydants tels que dioxyde de carbone, vapeur d'eau ou oxygène
 - activation en phase liquide, par des agents d'activation tels que le chlorure de zinc
- traitements complémentaires en début ou en fin du processus de fabrication
- mise en forme du charbon actif

Ainsi, selon le procédé de fabrication choisi, des charbons actifs aux propriétés poreuses et chimiques très diverses doivent être obtenus.

Dans un troisième temps, nous détaillerons un grand nombre d'applications industrielles concernées par l'emploi de charbon actif comme agent adsorbant. Nous nous emploierons notamment à établir les liens qui existent entre les caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs et l'utilisation qui peut en être faite.

La quatrième et dernière partie du premier chapitre sera consacrée aux deux applications particulières liées au secteur industriel automobile, faisant l'objet des études présentées dans ce manuscrit :

- *élimination de vapeurs d'essence* : une fois précisée la contribution des vapeurs d'essence à la pollution atmosphérique, nous décrirons le fonctionnement d'un filtre à charbon actif destiné à fixer les vapeurs d'essence se formant dans les réservoirs automobiles.
- *élimination des odeurs des habitacles automobiles* : une fois présentées la nature et l'origine des odeurs, ainsi que la toxicité particulière du sulfure d'hydrogène (molécule typique des odeurs soufrées), nous détaillerons le fonctionnement des systèmes de désodorisation des habitacles automobiles.

Enfin, nous identifierons dans chaque cas les problèmes posés par ces installations et les besoins en caractérisation et modélisation qui en découlent.

Le **deuxième chapitre** portera sur l'étude expérimentale d'un charbon actif granulé utilisé dans les filtres destinés à fixer les vapeurs d'essence.

La première partie du deuxième chapitre sera consacrée à l'analyse détaillée des caractéristiques physico-chimiques du charbon actif considéré. Elle précisera ce qu'il est nécessaire de connaître pour comprendre les échanges de matière et de chaleur entre phase gazeuse et phase solide :

- caractérisation physique de la *texture poreuse*
- *topographie* de surface externe
- propriétés thermodynamiques (détermination de la *capacité calorifique*)
- caractérisation *chimique* de la surface du charbon actif

Dans la seconde partie du deuxième chapitre, nous présenterons les quatre dispositifs expérimentaux (et la procédure associée) que nous concevrons spécifiquement pour étudier l'adsorption et la désorption d'hydrocarbures gazeux sur le charbon actif considéré :

- montage *gravimétrique* couplé à des mesures *thermiques* effectuées sur un granulé (mesure à l'échelle du granulé)
- montage *calorimétrique* (mesures à l'échelle du granulé)
- mesures *thermiques* (à l'échelle du filtre)
- *chromatographie en phase gazeuse* (mesures à l'échelle du filtre)

A partir de ces quatre dispositifs expérimentaux, nous suivrons l'adsorption de plusieurs hydrocarbures légers (C_1 à C_5) dans des conditions proches de celles de l'utilisation réelle des filtres. Le n-butane, constituant majoritaire des vapeurs d'essence, sera choisi comme

molécule test et fera l'objet de l'étude expérimentale la plus complète. Le cas de mélanges binaires d'hydrocarbures sera aussi envisagé. L'étude de l'adsorption des hydrocarbures, seuls ou en mélange, comportera le suivi des vitesses d'adsorption (*étude cinétique*) ainsi que l'évaluation des quantités fixées à l'équilibre (*étude thermodynamique*).

Le **troisième chapitre** sera consacré à l'étude de charbons actifs employés pour la deuxième application, la fixation d'odeurs présentes dans les habitacles automobiles.

Dans un premier temps, comme pour le chapitre précédent, nous chercherons à préciser la nature physico-chimique de cinq tissus de charbon actif (quatre tissus "prototypes" et un tissu du commerce) :

- caractérisation physique de la *texture poreuse*
- *topographie* de surface externe
- caractérisation *chimique* de la surface du charbon actif

Dans un deuxième temps, nous déterminerons quel est le tissu "prototype" le plus performant vis-à-vis de deux molécules caractéristiques de certaines odeurs (n-butane et sulfure d'hydrogène) dans des conditions de pression partielle représentatives des cas réels. Cette évaluation devrait permettre de choisir le support filtrant le meilleur du point de vue des capacités et des vitesses d'adsorption. Les résultats du tissu "prototype" le meilleur seront comparés à ceux obtenus sur un tissu du commerce.

Dans un troisième temps, nous étudierons les conditions de régénération thermique idéales pour le tissu le plus performant. Puis nous étudierons le vieillissement de ce tissu en présence de n-butane ou de sulfure d'hydrogène. Il s'agit en particulier de suivre l'évolution des performances du tissu après de nombreux cycles adsorption / désorption.

Enfin, l'utilisation du tissu le plus performant sera étendue à une application autre que la fixation d'odeurs : le comportement de ce tissu par rapport à la fixation de vapeur d'eau sera étudié dans le but de combiner les deux applications, fixation d'odeurs et déshumidification de l'habitacle.

Dans le **quatrième chapitre**, nous nous proposerons d'exploiter les résultats présentés au chapitre 2, en les interprétant par une modélisation physico-chimique.

Tout d'abord, nous décrirons un certain nombre de modèles, présentés dans la littérature, cherchant à interpréter l'adsorption des gaz sur des matériaux microporeux. Les modèles décrivant l'adsorption d'hydrocarbures sur des charbons actifs feront l'objet d'études détaillées.

A partir de cette étude bibliographique, nous retiendrons le modèle qui nous semble le plus approprié pour décrire l'adsorption d'un hydrocarbure sur le charbon actif granulé présenté au chapitre 2, et ce tant sur le plan cinétique que thermodynamique.

Sur le plan cinétique, nous proposerons à partir de ce modèle des développements originaux qui permettent de mieux interpréter nos résultats expérimentaux, en prenant en compte en particulier le caractère éventuellement non isotherme du phénomène.

La modélisation des quantités adsorbées à l'équilibre sera en outre étendue au cas de mélanges binaires d'hydrocarbures et nous discuterons qualitativement les résultats cinétiques obtenus à l'échelle d'un granulé. Enfin, nous cherchons aussi à interpréter qualitativement les résultats obtenus à l'échelle d'un filtre (dans des conditions non isothermes, non isobares).

Ce type d'étude devrait permettre de mieux dimensionner les filtres industriels en donnant les termes sources nécessaires aux calculs, et conduire à une meilleure maîtrise des paramètres de fonctionnement des différents filtres possibles pour une application donnée.

Chapitre 1

Contexte de l'étude.

Introduction

Les charbons actifs sont des solides qui possèdent un réseau poreux très développé. Pour cette raison, ceux-ci sont utilisés dans un grand nombre de procédés d'adsorption.

En premier lieu, nous allons décrire dans ce chapitre comment est organisé le système poreux des charbons actifs et nous allons préciser quelle est la nature chimique de la surface interne des charbons actifs. Puis nous détaillerons les différentes étapes du processus de fabrication des charbons actifs ainsi que les différentes applications industrielles qui emploient le charbon actif comme adsorbant.

En second lieu, nous aborderons deux applications particulières qui concernent les charbons actifs étudiés dans ce manuscrit : l'élimination de vapeurs d'essence et l'élimination des odeurs des habitacles automobiles.

1.1. Les charbons actifs

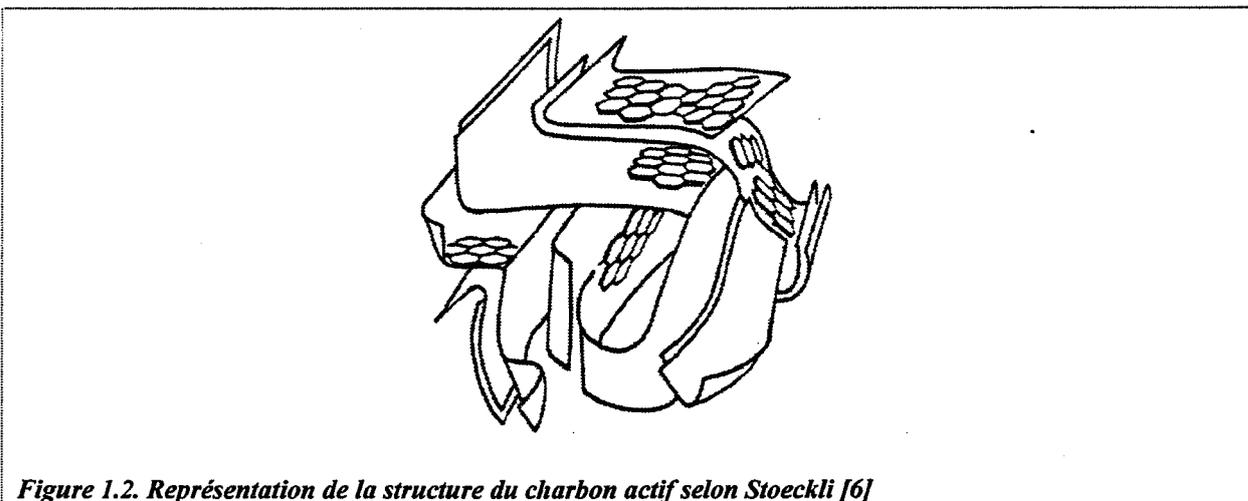
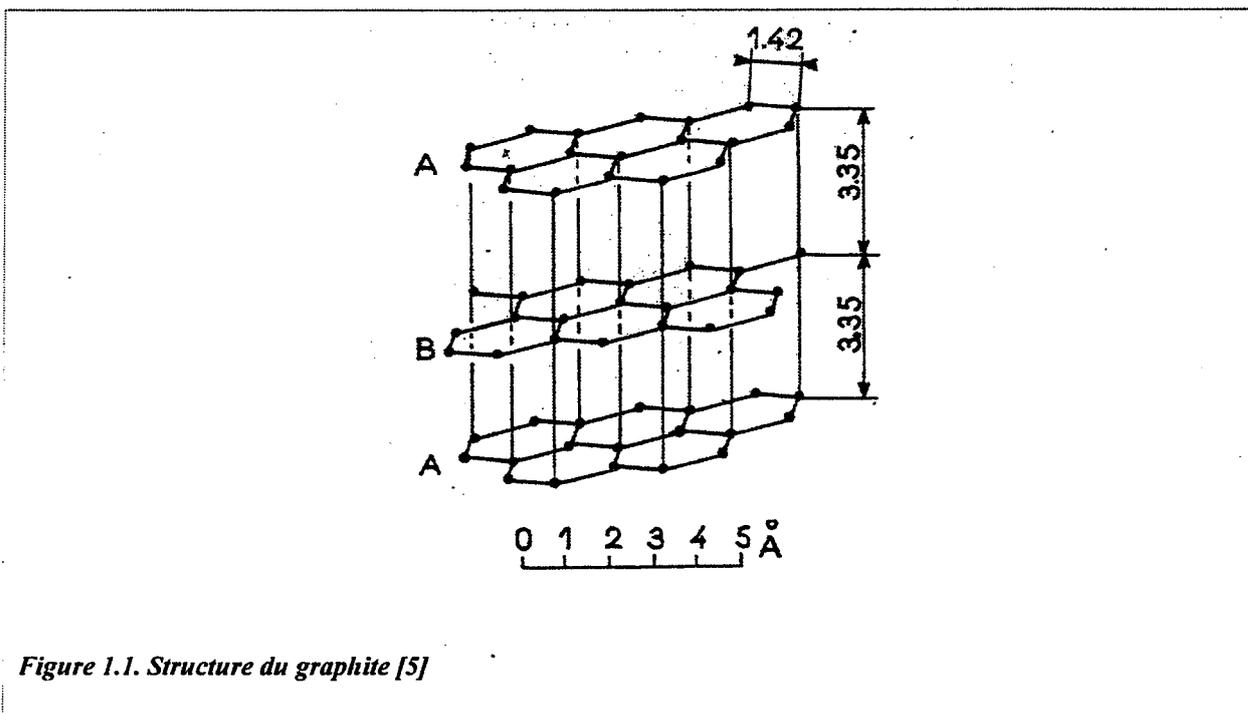
1.1.1. Description des charbons actifs

1.1.1.1. Description physique

1.1.1.1.1. *Forme des pores*

Les premières représentations géométriques des pores proposées en 1948 reposaient sur des formes cylindriques [1] ce qui présentait l'avantage de simplifier les calculs. Cependant cette représentation a été rapidement mise en défaut par différentes mesures expérimentales. En particulier, Wolff et al. [2] ont étudié l'adsorption de plusieurs molécules de formes très diverses (n-dodécane, méthylnaphtalène, 2,2,4-triméthylpentane et tetrachlorure de titane). Les molécules planes et linéaires pénétrant plus facilement dans la structure poreuse, ils ont conclu sur l'existence de pores en forme de fente. D'autre part, Arnell et al. [3] ont montré, par la technique de diffraction de rayons X, l'existence de microcristallites de nature graphitique. La présence de cette microstructure a été confirmée plus récemment par microscopie électronique par transmission [4]. Ainsi, très tôt, il est apparu que les pores sont des interstices de taille moléculaire séparant des plans graphitiques.

Rappelons que, dans le graphite, les atomes de carbone sont disposés en feuillets plans parallèles aux coins d'hexagones identiques, chaque hexagone ressemblant à un noyau aromatique (figure 1.1.). Les charbons actifs sont aussi constitués de tels plans graphitiques hérités de leur origine carbonée. Ces plans graphitiques sont toutefois désordonnés (figure 1.2.), résultat du processus d'activation. Arrangés de façon aléatoire, ces plans graphitiques peuvent être parallèles, s'enrouler sur eux-mêmes ou les uns autour des autres, ou encore se croiser. Cette structure désorganisée qui dépend grandement de l'histoire du matériau possède de larges interstices de taille moléculaire entre les plans de matière solide et confère ainsi au matériau une porosité nettement supérieure à celle du graphite (la masse volumique du graphite est de $2,25 \text{ g.cm}^{-3}$ alors que celle des charbons actifs avoisine souvent 1 g.cm^{-3}).



1.1.1.1.2. Dimension des pores

Généralement, les charbons actifs ne comportent pas de distribution poreuse régulière, mais présentent une (ou plusieurs) classe de taille de pores de dimensions privilégiées. Dubinin [7]

a par exemple évoqué le cas d'un charbon actif contenant 3 tailles de pores privilégiées centrées autour de 10 nm, 150 nm et 700 nm.

Le trait principal des charbons actifs réside en l'abondance de micropores (de largeur inférieure à 2,5 nm). Ce réseau très développé de micropores est responsable de la quasi-totalité de la surface spécifique de ce matériau qui peut atteindre $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. De telles surfaces spécifiques permettent un fort pouvoir adsorbant.

Les charbons actifs comportent aussi des pores de tailles plus grandes : mésopores (de largeur comprise entre 2,5 nm et 50 nm) et macropores (de largeur supérieure à 50 nm). Ces deux derniers types de pores développent une surface spécifique habituellement très faible (pouvant tout de même atteindre $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans le cas de certains mésopores) mais ne sont pas négligeables pour autant car ils constituent des voies d'accès aux microcristallites qui contiennent les micropores.

1.1.1.2. Description chimique : les fonctions chimiques de surface

Les qualités d'adsorption des charbons actifs sont déterminées par leurs caractéristiques physiques c'est-à-dire surface spécifique et distribution poreuse mais aussi par la composition chimique de leur surface. En effet, le processus de fabrication qui mène au charbon actif introduit à la surface des hétéroatomes, et en particulier des atomes d'oxygène et d'hydrogène en quantité importante. Les atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène se combinent pour former des groupements organiques à la surface de l'adsorbant. Ceux-ci ne peuvent être considérés strictement comme des composés organiques traditionnels. En effet ces groupements fonctionnels sont greffés sur une vaste structure carbonée présentant de nombreuses imperfections physiques, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1.1.1, et par conséquent un groupement peut s'associer avec une structure adjacente, présenter (une ou plusieurs) forme mésomère selon sa position sur la structure aromatique ou être dissimulé par encombrement stérique [8]. A cause de cette géométrie si complexe, il est encore actuellement très difficile de définir précisément la nature chimique de la surface interne des charbons actifs. Toutefois de très nombreuses études ont été réalisées depuis des dizaines d'années pour tenter de distinguer la nature des groupements chimiques de surface à l'aide de différentes techniques directes ou indirectes.

Par exemple, une première technique couramment employée consiste à observer la dégradation thermique des charbons actifs qui élimine l'oxygène chimisorbé à la surface par dégagement gazeux de monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et vapeur d'eau [9] : certains auteurs ont démontré la concordance entre la quantité d'oxygène présent dans un charbon actif et la quantité cumulée d'oxygène contenu dans le dégagement de CO, CO₂ et H₂O obtenu par chauffage au-delà de 1000°C [10]. Evidemment l'apparition de l'un ou l'autre de ces gaz en fonction de la température est une conséquence de la décomposition des fonctions chimiques de surface : les atomes d'oxygène composent différentes structures de surface qui sont associées à différentes énergies et qui par conséquent se décomposent à différentes températures. Ce type de mesure permet ainsi d'avoir une idée du nombre des différents types de sites oxygénés sans toutefois pouvoir les définir précisément.

Une seconde méthode d'analyse a été mise au point par Boehm dans les années 60. C'est une méthode d'analyse chimique qui caractérise les fonctions organiques présentes à la surface des

charbons actifs [11]. Cette méthode permet de quantifier spécifiquement les groupements carboxyl (R-COOH), lactone (R-OCO), phénol (R-OH) et carbonyle / quinone (R=O).

Outre ces deux techniques d'analyse, d'autres moyens ont été utilisés : polarographie, spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, ESCA, RMN [12] ou encore des méthodes fondées sur des réactions chimiques spécifiques autres que celles proposées par Boehm. A partir de ces observations, les groupements suivants sont supposés se trouver à la surface des charbons actifs : carboxyl, quinone, anhydride, phénol, lactone, cétone, aldéhyde, éther [13-16].

Les groupements oxygénés sont responsables du caractère acide de certains charbons actifs. Depuis longtemps, les charbons actifs ont été classés en fonction de leur caractère acido/basique: on distingue [17] les charbons de type L (pouvant adsorber des ions hydroxydes) et les charbons de type H (pouvant adsorber des acides). En ce qui concerne le caractère basique d'un charbon actif, celui-ci ne peut pas être relié à un certain type de groupement oxygéné comme on a essayé de le montrer pendant des années (notamment le caractère basique a souvent été associé à des hypothétiques groupements chromène) [18]. Radovic et al. [19] ont récemment montré que les sites d'adsorption basiques sont assimilables à des sites de type base de Lewis associés à la structure carbonée. En effet l'arrangement désordonné des plans graphitiques crée des déformations de la configuration électronique des atomes de carbone situés au bord des plans graphitiques ce qui se traduit notamment par l'apparition d'électrons délocalisés à la périphérie des plans graphitiques. Selon le degré d'activation, l'apparition de ces sites de type base de Lewis sera plus ou moins importante que l'apparition de groupements oxygénés, les deux caractères pouvant très bien coexister [20].

D'autres molécules peuvent être intégrées à la surface du charbon actif par des traitements complémentaires particuliers : soufre, halogènes, azote ou encore métaux peuvent être ajoutés et ce, pour améliorer les capacités de l'adsorbant en vue d'applications spécifiques.

En définitive, la singularité d'un charbon actif repose sur deux aspects. La texture poreuse ainsi que la nature des groupements chimiques de surface sont les deux caractéristiques à prendre en compte pour définir un charbon actif, ces deux caractéristiques conditionnant l'application spécifique de chaque charbon actif. Pour obtenir la distribution poreuse voulue, la réactivité de surface voulue ou encore la forme et la dimension du matériau voulues, la préparation des charbons actifs est très diversifiée et emploie de nombreuses options.

1.1.2. Fabrication et mise en forme des charbons actifs

1.1.2.1. La matière première

La fabrication des charbons actifs peut être réalisée à partir de n'importe quel matériau carboné. La matière première provient de trois origines principales :

- *végétale* : bois, coquilles de fruits (noix de coco, amandes, noisettes), noyaux ou pépins de fruits (abricots, cerises, pêches, olives, raisin), graines de tournesol, racine de betteraves sucrières.
- *fossile* : lignite, tourbe, houille.

- *synthétique* : polymères comme le polychlorure de vinylidène qui permet d'obtenir le charbon de Saran [21-22], fibres phénoliques [23], fibres de rayonne à base de viscose [24-25] ou polyacrylonitrile pour la fabrication de tissus de charbon actif

Dans les deux premiers cas, ce sont des substances qui par pyrolyse donnent un résidu de carbone non graphitable, c'est-à-dire qui ne donnent qu'un très faible pourcentage de graphite par chauffage entre 2000°C et 3000°C (par opposition aux carbones graphitables qui se transforment de manière progressive et homogène en graphite par chauffage au-delà de 1600°C, permettant ainsi une cristallisation de toute la masse) [26].

L'avantage des charbons actifs provient d'ailleurs du fait que nombre d'entre eux sont préparés à partir de produits très bon marché issus de rejets de procédés industriels. Z. Hu et E.F. Vansant [27] citent par exemple le cas de charbons actifs préparés à partir d'éluotrilithe qui est un résidu composite carbone/aluminosilicate de l'extraction du charbon. M.Z. Hussein et al [28] relatent la valorisation d'un produit secondaire de l'industrie de l'huile de palme qui représente plus d'une tonne par hectare de plantes cultivées. N. Tancredi et al. [29] évoquent la transformation de rebuts émanant de l'industrie du bois et de l'entretien des forêts : dans un premier temps, le bois récupéré est transformé par pyrolyse en carburant domestique qui peut être lui-même activé. Enfin, A. Bota et al. [30] proposent la valorisation de déchets provenant des exploitations agricoles, comme les noyaux de fruits. Seuls les tissus de charbon actif, généralement d'origine synthétique, présentent un coût plus élevé qui est d'ailleurs compensé par l'intérêt de cette forme pour certaines applications. Toutefois, des tentatives ont été faites pour produire des tissus à base de matières naturelles telles que le coton.

La nature physico-chimique des matériaux d'origine aura évidemment une influence sur le comportement du charbon actif qui en résulte. Si beaucoup d'auteurs préfèrent se pencher sur l'influence de l'activation, peu s'intéressent à l'influence du matériau précurseur. Par exemple, R. Arriagada et al. [31] ont comparé le comportement de charbons actifs obtenus à partir de deux précurseurs très différents : les noyaux de pêches et le bois d'eucalyptus. Les auteurs ont constaté que l'activation du bois d'eucalyptus entraîne peu de modifications dans la distribution et le volume poreux alors que, pour les noyaux de pêche, celle-ci provoque un fort développement de la microporosité. Cette différence provient du fait que le bois d'eucalyptus est plus réactif que les noyaux de pêches à cause de la présence plus importante d'atomes d'oxygène à sa surface : l'attaque de l'activation se fait donc principalement en surface sans accéder à l'intérieur des particules d'où une faible microporosité au final. Quant aux noyaux de pêches, moins réactifs, l'activation peut se faire en profondeur, permettant le développement d'une microporosité importante qui, de plus, sera homogène. Dans le cas particulier des tissus de charbons actifs, tous les précurseurs synthétiques permettent l'obtention d'adsorbants aux caractéristiques texturales très intéressantes. L'emploi de fibres lignocellulosiques naturelles présentes dans les noix de coco peut donner des charbons actifs de surface spécifique atteignant $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [32], ce qui reste inférieur à celle des charbons actifs granulés d'origine noix de coco ou à la plupart des tissus d'origine synthétique. En outre, les fibres naturelles présentent des filaments discontinus qui ont tendance à conférer au tissu des caractéristiques mécaniques de moins bonne qualité que celles des tissus d'origine synthétique.

Par conséquent une large palette de produits précurseurs existe, ce qui permet d'obtenir des charbons actifs aux caractéristiques très différentes. En règle générale, les deux caractéristiques principales du précurseur qui conditionnent à la fois le volume poreux et la résistance à l'effritement du produit final sont la densité et le taux de volatils générés par

l'activation. En effet une forte densité tend à conférer au charbon actif une plus grande force de résistance envers l'effritement des particules qui apparaît lors de son utilisation. D'autre part, un taux de volatils élevé tend à donner des volumes poreux importants.

1.1.2.2. L'activation de la matière première

Même si les procédés industriels d'activation sont des secrets bien gardés, il est possible de distinguer deux grandes types de procédés : l'activation par phase gazeuse (encore appelée improprement activation physique) et l'activation par une phase liquide (appelée activation chimique). Ces deux voies classiques peuvent être complétées par des traitements chimiques spécifiques avant ou après activation.

1.1.2.2.1. L'activation par phase gazeuse

L'activation au gaz est composée de deux étapes: une étape de carbonisation suivie de l'étape d'activation proprement dite.

1.1.2.2.1.1. L'étape de carbonisation

La matière première est préalablement soumise à une carbonisation par chauffage en absence d'air (le plus souvent sous flux continu d'azote) à des températures généralement inférieures à 800°C. Cette décomposition thermique du matériau élimine les espèces non carbonées et produit une structure poreuse rudimentaire. La carbonisation implique deux périodes distinctes qui conditionnent la qualité du produit final. Durant la première période, le matériau se ramollit, puis pendant la deuxième période il commence à se durcir et à se contracter. Trois paramètres peuvent présenter des effets sur le volume poreux du charbon actif produit : la vitesse de chauffage, la température finale et la durée d'exposition à cette température. Selon le matériau de départ, la première ou la seconde période sont favorisées : généralement, les paramètres expérimentaux sont fixés de sorte que l'étape de contraction qui risque de réduire le volume poreux soit évitée.

A. Marcilla et al. [33] ont notamment étudié l'influence de la vitesse de chauffage durant l'étape de carbonisation sur la réactivité du produit intermédiaire vis-à-vis de l'activation (i.e. sur la vitesse d'activation) et sur la texture du charbon actif final. Le charbon bitumineux de départ est carbonisé à 1123 K selon deux vitesses différentes (une vitesse lente à 5 K / min et une pyrolyse flash de plusieurs centaines de K par seconde) puis activé à 1123 K par CO₂. Dans ces conditions, une vitesse de carbonisation rapide permet d'obtenir un produit intermédiaire plus réactif pour l'étape d'activation qui suit, alors que ce paramètre influence très peu le développement de la porosité finale des charbons actifs.

1.1.2.2.1.2. L'étape d'activation proprement dite

La carbonisation est suivie de l'activation proprement dite qui consiste en l'action de gaz oxydants tels que le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau ou l'oxygène à des températures généralement comprises entre 800 et 1100°C. Cette étape est réalisée dans des fours à cuve ou dans des fours tournants.

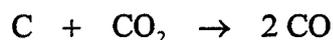
Le procédé d'activation consiste en une oxydation des parties les plus fragiles des plans graphitiques. En effet, la réactivité des atomes de carbone est différente selon leur arrangement spatial. Ceux situés au bord ou à la périphérie des plans graphitiques ou placés sur des dislocations ou des discontinuités possèdent une énergie potentielle élevée de par leur configuration électronique. Par conséquent de tels atomes de carbone sont les premiers à subir une attaque oxydante pour former des groupements oxygénés de surface. Dans un deuxième temps ces groupements sont éliminés de la surface du matériau sous forme d'oxydes gazeux tels que CO et CO₂ en formant de nouveaux carbones insaturés susceptibles à leur tour de réagir avec les agents d'activation.

Les points attaqués en priorité bloquent en général les pores préexistants dans le matériau précurseur ou du moins constituent des étranglements très étroits qui diminuent nettement les qualités adsorbantes recherchées en réduisant l'accès du gaz aux pores. Tout d'abord, l'activation détruit ces groupements et ouvre ainsi la microporosité. Ensuite, l'activation permet l'ouverture de nouveaux pores tout en agrandissant ceux qui existent déjà. En effet, par le mécanisme décrit précédemment, l'oxydation attaque des plans graphitiques entiers en commençant par la périphérie du plan et en s'arrêtant lorsque leur bordure attaquée est aussi résistante que les plans non attaqués : l'attaque d'un ou plusieurs plans voisins donne naissance à des pores en fentes [34]. Si l'activation se poursuit, la taille des pores formés s'accroît et il existe alors un temps d'activation optimum où la surface spécifique du charbon activé est maximale. Au-delà de ce temps en effet, si l'activation se poursuit, la fusion des pores entre eux peut avoir lieu par disparition des plans graphitiques qui les séparent : la surface spécifique diminue [35].

Deux autres paramètres influencent la texture poreuse finale : la concentration en agent oxydant et la température. Une augmentation de la valeur de l'un ou de l'autre de ces deux paramètres accélère la réaction d'oxydation. Cependant, une vitesse d'oxydation maximale ne doit pas être recherchée pour obtenir une microporosité maximale. En effet, si l'attaque oxydante est trop forte, seule la couche extérieure des grains est oxydée : les pores de la couche périphérique s'élargissent sensiblement alors que ceux de l'intérieur restent bloqués et inaccessibles. Inversement une oxydation ménagée donnera une texture plus fine car les agents d'oxydation pénètrent plus profondément dans des pores qu'ils élargissent moins.

En résumé, pour obtenir une texture microporeuse idéale et une surface spécifique maximale, il faut optimiser la température d'activation, la concentration en agents oxydants et la durée de traitement du matériau. L'activation permet d'augmenter de façon radicale la microporosité qui existait à l'état embryonnaire après carbonisation. De plus, l'activation influence très peu les caractéristiques macroporeuses qui évoluent généralement peu par rapport au matériau précurseur.

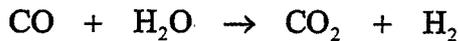
Les réactions impliquées lors de l'activation par le dioxyde de carbone ou par la vapeur d'eau sont respectivement



et

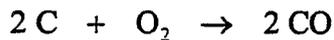


Dans ce dernier cas, le monoxyde de carbone formé peut se fixer sur la surface du solide et intervenir dans une réaction secondaire avec la vapeur d'eau:

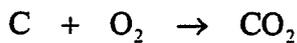


L'hydrogène gazeux formé peut alors se fixer à son tour sur la surface en ralentissant ainsi l'activation.

Dans le cas de l'activation par O_2 , les deux réactions suivantes ont lieu :



et



Ces deux réactions sont exothermiques et susceptibles de conduire à des échauffements locaux. Ce type d'activation nécessite en conséquence un contrôle précis des conditions opératoires afin d'éviter l'inflammation du matériau. En outre, puisque l'attaque par O_2 est très agressive, la surface externe des particules est attaquée préférentiellement, ce qui conduit à une activation non homogène en volume. Pour ces deux raisons, ce type d'activation est rarement utilisé industriellement.

Tancredi et al. [29] ont étudié trois types d'activation par voie gazeuse à 800°C sur un bois d'eucalyptus préalablement carbonisé sous azote à 800°C pendant 2 heures : par CO_2 et par un mélange CO_2/O_2 (5% d' O_2). Les surfaces spécifiques et les contributions microporeuses maximales sont obtenues avec le mélange CO_2/O_2 ($1440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Dans ce cas, la vitesse de réaction est plus importante que dans le cas où l'activation est réalisée sous une atmosphère de CO_2 seul, car la présence d' O_2 améliore la réactivité, sans toutefois détruire une partie de la microporosité. Ce qui est le cas de l'atmosphère de vapeur d'eau plus réactive que celle de CO_2 qui conduit à des micropores plus larges. Ces observations sont appuyées par celles de R. Arriagada et al. [36] qui mettent aussi en évidence les différences de comportement entre l'activation de bois d'eucalyptus par H_2O ou par CO_2 ; alors que la vapeur d'eau ouvre des micropores et des mésopores tout au long de la réaction, le dioxyde de carbone ne forme que des micropores qui se transforment en mésopores uniquement à un degré d'avancement élevé. Par conséquent, le potentiel réactif des atmosphères gazeuses est par ordre croissant celui de CO_2 , H_2O et O_2 . Les caractéristiques texturales du charbon actif obtenu par voie gazeuse dépendent donc des réactivités relatives de l'atmosphère oxydante et du matériau précurseur.

1.1.2.2.2. L'activation par phase liquide

Contrairement à l'activation par voie gazeuse, l'activation chimique ne se déroule qu'en une seule étape. L'activation par voie gazeuse nécessite en effet une carbonisation préalable qui élimine une grande partie de matière carbonée afin d'obtenir une structure poreuse rudimentaire. L'activation chimique quant à elle fait intervenir des réactifs soit oxydant soit déshydratant qui influencent la décomposition pyrolytique et empêchent la formation de goudrons et améliorent ainsi le rendement de l'opération.

Les deux agents les plus couramment utilisés sont des solutions de chlorure de zinc $ZnCl_2$ ou d'acide phosphorique H_3PO_4 . L'utilisation de $ZnCl_2$ tend à décroître en raison des problèmes environnementaux. De plus, des concentrations résiduelles de zinc subsistent dans le produit après activation et sont indésirables pour de nombreuses applications. Par exemple, certains auteurs [37] signalent la présence de plus de 6% d'oxyde de zinc dans des charbons activés au chlorure de zinc. A l'inverse, l'acide phosphorique peut être récupéré de façon plus efficace par filtration et lavage à l'eau du charbon actif. Par conséquent, H_3PO_4 est de plus en plus utilisé industriellement. D'autres agents activants sont aussi employés plus rarement : KOH , K_2CO_3 , $NaOH$, Na_2CO_3 , $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, $AlCl_3$ ou encore $MgCl_2$. Le lavage après activation est dans tous les cas obligatoire pour éliminer les sels qui risquent de bloquer l'accès aux pores. De plus, si le lavage n'est pas correctement mené, l'agent activant peut rester intégré dans le réseau poreux et poursuivre son action ce qui conduit à un élargissement incontrôlé des pores. Ce phénomène a été en particulier relaté dans le cas de chlorure de zinc employé à très forte concentration [38]. L'activation chimique concerne presque exclusivement des matériaux d'origine bois et est menée à des températures relativement basses (de l'ordre de $400^\circ C$ à $800^\circ C$), plus basses que celles nécessaires à l'activation par voie gazeuse. La calcination se fait, comme pour l'autre procédé d'activation, dans des fours tournants.

Les paramètres qui influencent le procédé d'activation par voie chimique sont le degré d'imprégnation (c'est-à-dire le rapport entre la quantité d'agent chimique et la quantité de matériau carboné), la température du mélange, le temps de réaction et la composition de l'atmosphère gazeuse. Bien qu'il mène aux mêmes types de texture microporeuse, le mécanisme mis en jeu dans le cas de l'activation par voie liquide est sensiblement différent de celui impliqué par la voie gazeuse. Les agents d'activation en phase liquide éliminent en effet principalement les molécules d'oxygène et d'hydrogène de la surface du précurseur par déshydratation. L'espace entre les plans carbonés augmente ainsi et les pores se forment dans la matrice carbonée. Aussi, certains agents chimiques oxydent la surface du matériau de la même façon que l'activation par voie gazeuse.

- Activation par $ZnCl_2$. T.H. Usmani et al. [39] ont comparé les capacités des charbons actifs préparés à l'aide de quatre agents chimiques : $ZnCl_2$, $NaCl$, KCl et $CaCl_2$. Bien que les rendements d'activation soient proches quel que soit l'agent chimique et bien que le taux de récupération du réactif par lavage à l'eau distillée soit le moins bon pour le $ZnCl_2$, ce dernier agent chimique est le seul à donner des résultats satisfaisants aux tests d'adsorption classiques au bleu de méthylène et à l'iode. Les médiocres résultats des charbons activés à partir de $NaCl$, KCl et $CaCl_2$ sont expliqués par une mobilité plus faible de ces composés et donc à une réactivité inférieure lors de l'activation. Puisque température d'ébullition et mobilité sont liées, la mobilité de ces molécules peuvent être appréciée au travers de leur température d'ébullition : pour $ZnCl_2$, elle vaut $732^\circ C$ tandis qu'elle est supérieure à $1400^\circ C$ pour les trois autres agents chimiques. Le facteur le plus influent est le taux d'imprégnation dont la valeur maximale (2 kg de $ZnCl_2$ pour 1 kg de matière carbonée) donne le meilleur adsorbant. La température d'activation la plus basse ($650^\circ C$) permet d'obtenir de meilleurs rendements et un charbon actif plus performant. En effet, d'une part la vaporisation du chlorure de zinc se fait à une température assez basse ; d'autre part des températures plus élevées (notamment au delà de $750^\circ C$) augmentent considérablement la réactivité de l'agent chimique de sorte que les parois entre micropores peuvent être détruites. Pour la même raison, un temps d'activation trop long nuit à la qualité du charbon final : un charbon activé pendant 1 heure est 10 à 20% plus efficace sur le plan des capacités qu'un charbon activé pendant 3 heures. D'autres auteurs [27]

avancent des conclusions différentes sur l'influence de la température d'activation et du temps d'activation optimum dans le cas du traitement de l'éluvritilite, un matériau carboné renfermant un fort taux d'alumino-silicates. Les conditions les plus sévères, c'est-à-dire 3 g de chlorure de zinc pour 5 g de matériau précurseur, une température de 950°C et un temps d'activation prolongé jusque 7 heures, permettent de synthétiser un adsorbant de surface spécifique maximale : 1465 m² par gramme de carbone.

- Activation par H₃PO₄. C.A. Philip et B.S. Girgis [40] ont étudié l'influence du taux d'imprégnation et de la température lors de l'activation de noyaux d'abricots par l'acide phosphorique. Lorsque le matériau carboné est activé par des solutions aqueuses de concentration croissante en H₃PO₄ (de 20% à 50% en volume), la surface spécifique du produit final augmente sensiblement pour atteindre un maximum de 1600 m².g⁻¹. L'effet de la température (entre 300 et 500°C) n'est notable que pour les faibles taux d'imprégnation. Le charbon obtenu présente alors un caractère microporeux très net : de l'ordre de 90% du volume poreux est attribué à des micropores de rayon moyen 1 nm. Si ces résultats sont comparés à ceux de Gergova et al. [41] obtenus sur l'activation de noyaux d'abricots par vapeur d'eau cette fois, on note que l'activation par H₃PO₄ permet d'obtenir des charbons de caractéristiques semblables à des températures d'activation inférieures. En revanche, C. Toles et al. [42] se sont uniquement intéressés à l'influence de la température (de 250°C à 650°C) sur l'activation de lignite par l'acide phosphorique. Une surface spécifique maximale de 1270 m².g⁻¹ est obtenue avec une température de 450°C.
- Activation par KOH. Enfin, troisième cas de figure, P. Aggarwal et D. Dollimore [43] proposent l'emploi d'hydroxyde de potassium pour activer des épis de maïs sous une température de 800°C pendant 30 minutes. Les auteurs ont ainsi pu préparer un charbon actif de surface spécifique 1500 m².g⁻¹. F. Kraehenbuehl et al. [44] ont comparé les caractéristiques de charbons actifs obtenus à partir de charbon traité par l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de sodium. Dans chaque cas, un taux d'imprégnation inférieur à 10% en masse provoque une diminution du volume microporeux ; au-delà de cette valeur, le volume microporeux augmente fortement. Pour un même taux d'imprégnation, l'hydroxyde de potassium donne un charbon actif de surface spécifique plus élevée que l'hydroxyde de sodium. Celle-ci peut atteindre 1600 m².g⁻¹ à l'aide d'un taux d'imprégnation de 70% d'hydroxyde de potassium.

Il existe aussi la possibilité de coupler activation par voie gazeuse et activation par voie liquide. Ainsi, M.Z. Hussein et al. [28] ont ajouté une étape préliminaire d'activation par le chlorure de zinc à un procédé d'activation de résidus végétaux par le dioxyde de carbone à 500°C (1 heure) associé à une carbonisation sous azote à 500°C (3 heures). Le couplage permet de faire passer la surface spécifique du matériau de 950 m².g⁻¹ pour l'activation gazeuse seule à 1500 m².g⁻¹ en réalisant le couplage avec l'activation chimique pour un taux d'imprégnation de chlorure de zinc de 15%. Cependant, pour des taux d'imprégnation supérieurs à 25%, le caractère microporeux disparaît progressivement. En effet, l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K de type I jusqu'à 25% se transforme en type II lorsqu'on augmente la quantité d'agent chimique. En définitive, le couplage proposé améliore nettement les capacités d'adsorption du charbon actif jusqu'à un certain taux d'imprégnation à partir duquel le matériau perd son caractère microporeux. A. Ahmadpour et al. [45] ont effectué le même type d'étude mais aboutissent à des conclusions légèrement différentes. Lors du traitement de charbon bitumineux, sont réalisées une étape d'activation soit par le chlorure de zinc soit par l'hydroxyde de potassium puis une étape d'activation par dioxyde de carbone. Dans ce cas, le volume microporeux augmente jusqu'au maximum de taux d'imprégnation étudié (200%).

Toutefois, parallèlement à l'augmentation du volume microporeux, la contribution mésoporeuse au volume poreux total croît fortement pour un taux d'imprégnation de chlorure de zinc supérieur à 100%. En comparant les résultats de ces deux couplages à ceux obtenus par une activation par voie gazeuse simple (dioxyde de carbone, 800°C), les auteurs concluent enfin à une meilleure souplesse du procédé par activation en voie liquide qui autorise la préparation de charbons actifs aux caractéristiques poreuses plus diversifiées.

Conclusion : les caractéristiques texturales et chimiques d'un charbon actif synthétisé par voie liquide résultent de l'optimisation des paramètres d'activation et les caractéristiques du matériau précurseur. Il n'existe cependant pas de loi générale permettant de prédire les performances d'un charbon actif : chaque combinaison entre matériau précurseur et conditions d'activation est un cas particulier. Comme les paramètres d'activation dans le cas du procédé par voie chimique sont plus nombreux que ceux du procédé par voie gazeuse, la variété de matériaux adsorbants qui peuvent ainsi être obtenus est nettement plus large. Enfin, la possibilité de couplage entre les deux modes d'activation permet de multiplier les caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs.

1.1.2.2.3. Traitements complémentaires

Selon l'utilisation souhaitée, les charbons actifs peuvent subir d'autres réactions en complément des activations classiques décrites précédemment. Celles-ci peuvent intervenir avant l'activation afin de préparer le matériau précurseur ou en fin d'opération afin d'apporter une modification de la surface qui confère au produit des qualités spécifiques à l'utilisation voulue. Certains traitements consistent à imprégner le charbon par des éléments comme l'iode ou l'argent, des cations comme du manganèse, du zinc, du lithium ou du calcium, des métaux alcalins [34], du chlore gazeux [46] ou enfin des molécules organiques comme des pyridines, des amines tertiaires ou de l'ammoniac [47].

Parra et al [48] proposent la préparation d'un charbon activé sous vapeur d'eau à 850°C après une phase de préoxydation. Le charbon anthracite de départ est préalablement oxydé sous air à 270°C. Ceci permet d'une part de créer une structure poreuse primaire qui peut être ensuite développée au cours du processus de carbonisation / activation classique et d'autre part d'ouvrir la porosité fermée en éliminant les atomes de carbone aliphatiques les plus réactifs et donc en augmentant l'accès aux plans graphitiques à l'agent activant. Les auteurs montrent en effet que la surface spécifique augmente sensiblement avec le degré de préoxydation.

Afin d'augmenter le caractère basique d'un charbon actif préparé par réaction entre du bois et l'acide phosphorique, J.A. Menendez et al. [49] réalisent deux types de post-traitement. Tout d'abord, un traitement par l'azote pour des températures comprises entre 500°C et 950°C qui est censé enlever les groupements oxygénés de la surface du charbon actif, ce qui équivaut à obtenir un matériau au caractère basique. Malheureusement ce premier traitement donne un charbon actif instable qui se réacidifie rapidement par réadsorption d'oxygène à température ambiante. En outre, l'action de l'azote se fait préférentiellement à la surface externe du matériau et donne ainsi un produit final hétérogène. En deuxième lieu, les auteurs proposent un traitement par hydrogène gazeux entre 650°C et 950°C qui en revanche donne un matériau basique nettement plus stable. Ces mêmes auteurs ont ensuite montré que des charbons stables peuvent être obtenus quelle que soit l'atmosphère pour des températures supérieures à 1000°C [50].

A l'opposé, dans le but de greffer une plus grande quantité de fonctions acides à la surface de l'adsorbant, H. Tamon et al. [51] ont étudié le comportement d'un charbon actif de surface spécifique $940 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après réaction avec des solutions d'acide nitrique. Cette oxydation assez violente a pour effet de diminuer la surface spécifique du matériau et donc d'affaiblir sa capacité d'adsorption, comme cela a été montré pour une dizaine de molécules carbonées (alcools et surtout alcanes et benzène) testées. Cependant la vapeur d'eau et l'ammoniaque se fixent incontestablement mieux car l'action de l'acide nitrique contribue aussi à augmenter le nombre de sites disponibles pour les molécules polaires. De la même manière, V. Gomez-Serrano et al. [52] ont analysé la texture de charbons actifs traités avec de l'acide sulfurique. Même pour des solutions relativement diluées d'acide sulfurique, le traitement diminue fortement le volume poreux ainsi que la surface spécifique du charbon.

Les charbons actifs peuvent aussi être associés à des polymères. E. Ruckenstein et Y. Sun [53] ont préparé des matériaux composites incluant du charbon actif comme adsorbant et du dialdéhyde glutarique comme matrice, ces matériaux étant utilisés pour adsorber des colorants.

Les traitements complémentaires permettent d'affiner principalement les caractéristiques chimiques en opérant des modifications des groupements de surface et ce, en vue d'applications spécifiques.

1.1.2.3. La mise en forme

Les charbons actifs se présentent sous trois formes principales : poudre, granulés ou tissus. Chaque forme a ses propres caractéristiques physiques qui vont conditionner le choix de l'adsorbant selon l'application considérée.

1.1.2.3.1. Importance de la mise en forme

Une des caractéristiques primordiales à prendre en compte pour le bon fonctionnement d'un système de filtration est la perte de charge engendrée par l'élément adsorbant utilisé. Cette caractéristique est directement liée à la porosité de l'empilement donc à la forme et à la taille des particules d'adsorbant. Pour un débit de fluide donné, la perte de charge va être plus forte avec des particules plus petites. Les granulés seront donc préférés aux poudres dans le cas d'applications nécessitant une faible perte de charge. En outre, les granulés possèdent des formes plus régulières ce qui permet des prévisions plus fiables sur la perte de charge du système. Les tissus présentent aussi une faible perte de charge [54].

La mise en forme peut aussi avoir une influence sur l'attrition du matériau dans le cas de granulés. En particulier lors de cycles de régénération à répétition, les granulés peuvent s'effriter à cause du mouvement des grains ainsi que de leur collision avec l'équipement. La résistance à l'attrition peut être reliée aux caractéristiques des granulés. Deitz [55] a défini un facteur d'attrition comme un rapport massique entre deux classes granulométriques (la valeur de référence étant bien sûr la classe granulométrique du produit non utilisé) qu'il a corrélé à plusieurs caractéristiques du matériau dont notamment la masse volumique des granulés.

Le choix de la mise en forme se fait donc généralement à partir d'un compromis entre les qualités adsorbantes du charbon actif, sa dureté et les pertes de charge qu'il entraîne.

1.1.2.3.2. La mise en forme dans le processus de fabrication des charbons actifs

La mise en forme peut intervenir avant ou après l'activation selon la forme désirée. La mise en forme après activation ne concerne que les poudres puisque, quel que soit son état de départ, une fois activé, le charbon peut être broyé puis tamisé selon la granulométrie désirée. Cette phase de broyage/tamissage peut aussi être réalisée avant activation. Soit l'activation suit directement cette phase pour obtenir des poudres. Soit après broyage et avant l'activation s'intercale une étape d'extrusion pour obtenir des granulés.

La taille des particules du matériau avant activation peut avoir une influence sur la texture finale [56]. Plus les grains sont volumineux, plus il y a de risques d'une activation hétérogène en volume où la surface externe serait plus sollicitée que l'intérieur de la particule. C'est pourquoi dans ce cas, pour obtenir une texture homogène, il est nécessaire d'opérer à température plus basse afin de laisser les agents d'activation réagir plus lentement et ainsi pénétrer plus profondément dans le grain.

Dans le cas des tissus de charbon actif, la mise en forme intervient au niveau du matériau précurseur. Celui-ci se présente sous forme de fibres (naturelles ou synthétiques) qui sont assemblées pour obtenir un tissu qui est ensuite activé et traité.

1.1.2.3.3. Cas particulier de la mise en forme par extrusion

Le chapitre 2 étant consacré à l'étude d'un charbon actif de forme granulée extrudée, nous expliquons de manière détaillée le procédé de mise en forme par extrusion dans l'annexe 1.1.

En résumé, le conditionnement de charbons actifs sous forme granulée par extrusion nécessite l'optimisation des paramètres liés aux caractéristiques physiques du matériau avant l'opération, des paramètres liés aux conditions du mélangeage avant l'opération et des paramètres liés aux conditions d'extrusion.

1.1.3. Applications industrielles spécifiques

Les propriétés adsorbantes des charbons actifs sont exploitées dans le cadre de procédés de séparation de molécules. En général, ceux-ci interviennent soit dans le but de purifier un produit en retenant des produits secondaires d'une réaction soit dans le but de traiter des fluides usagés en éliminant les composés polluants. Comme expliqué dans le paragraphe précédent, les charbons actifs peuvent être obtenus avec des propriétés très diverses, ainsi à chaque application pourra correspondre un charbon actif spécifique préparé dans des conditions particulières. Les applications détaillées plus bas concernent de nombreux domaines de l'industrie : chimie, pharmacie, pétrole, agro-alimentaire, nucléaire, etc...

1.1.3.1. Applications en phase liquide

Une des plus importantes applications des charbons actifs touche aux techniques de récupération de solvants pour des procédés utilisant des solvants en grande quantité qui sont des procédés rencontrés dans l'industrie des adhésifs, la fabrication de films et bandes magnétiques, l'industrie pétrochimique, l'imprimerie, la fabrication d'explosifs, de PVC, de styrène... Pour éliminer les solvants, les adsorbants doivent présenter non seulement de très

grandes capacités d'adsorption mais aussi posséder des micropores plutôt larges pour faciliter la désorption.

Ce type de micropores est aussi intéressant pour une autre application : la décoloration des solutions. En effet, les molécules concernées sont souvent assez volumineuses puisqu'il s'agit de molécules colloïdales ou de macromolécules. Les secteurs pour lesquels la décoloration est primordiale sont par exemple l'épuration des huiles et surtout le raffinage du sucre où l'utilisation de charbons actifs permet d'ôter les colorants présents dans les sirops mais aussi d'améliorer les vitesses de cristallisation du sucre et la séparation des sirops et des cristaux de sucre par centrifugation. Autre domaine où le charbon actif est nécessaire pour conforter les sens humains : l'élimination d'arômes indésirables comme c'est le cas dans l'industrie de la boisson : élimination des phénols présents dans la bière, élimination d'arômes apparaissant lors du stockage de l'eau-de-vie,...

En outre, le charbon actif permet de traiter les eaux usagées d'origine domestique ou industrielle en fixant les odeurs, les colorants, les molécules toxiques ou les autres impuretés indésirables contenues dans l'eau potable : récupération de molécules organiques [57], de composés phénoliques [58, 59], d'halométhane, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques ou encore de mercaptans. Dans le cas de l'élimination de composés phénoliques, les charbons actifs contenant un grand nombre de groupes hydroxyliques sur sa surface sont préférables [60]. Grâce aux charbons actifs, on peut en outre récupérer des métaux sous forme ionisée en solution : cuivre, vanadium [61], cadmium [62, 63], chrome [64], zinc [65]. Pour fixer ces métaux sous forme ionisée en solution aqueuse, les facteurs prépondérants sont la concentration en ions, le pH, la température et la nature chimique de la surface (en particulier sa nature acido/basique ou une éventuelle d'imprégnation). Aussi, le mercure peut être récupéré en milieu aqueux [66]. Un des facteurs principaux est le pH de la solution : plus la solution est acide, meilleure sera l'efficacité du charbon quelle que soit son origine. L'imprégnation du matériau par sulfuration améliore aussi les capacités sorptives du charbon [67].

Enfin, le secteur de l'hydrométallurgie fait appel à des procédés mettant en oeuvre du charbon actif : récupération d'or et d'argent [68] par le biais d'adsorption de complexes cyanurés. Il a été montré que l'adsorption d'ions dicyanoaurates sur un charbon actif dépend de la température, de la concentration initiale en complexe mais aussi de la nature du gaz en contact avec la solution, de la nature de substances étrangères en solution et des conditions hydrodynamiques telles que la vitesse d'agitation de la solution et le rapport solide/liquide [69].

1.1.3.2. Traitement des gaz

En règle générale, les charbons actifs sous forme granulée sont préférés dans le cas de fluides gazeux, contrairement aux applications en phase liquide qui utilisent davantage les formes pulvérulentes. En effet, la forme granulée pose moins de problèmes de perte de charge et permet d'éviter, à l'extrême, des problèmes de fluidisation.

De nombreuses techniques de purification de gaz emploient des filtres à charbon actif. Par exemple, certains procédés de fabrication d'hydrogène à partir du gaz naturel et de vapeur d'eau mettent en oeuvre une combinaison de colonnes d'adsorption de charbon actif et de zéolite 5A qui améliorent nettement la pureté de l'hydrogène (plus de 99,999%) [70]. Une

nouvelle sorte de charbons actifs a été développée récemment pour séparer l'azote et l'oxygène de l'air pour la production d'azote très pur [71]. Ces adsorbants sont de véritables tamis moléculaires puisqu'ils sont conçus de sorte qu'ils autorisent une fixation plus rapide des molécules d'oxygène plus petites (environ 0,346 nm de diamètre) et une fixation plus lente de molécules d'azote plus grande (environ 0,364 nm de diamètre). La séparation des deux gaz se fait donc de manière cinétique et de l'azote pur à 99,9% est obtenu ainsi que de l'oxygène enrichi à 30-45%. On peut aussi citer l'emploi de charbon actif pour purifier le dioxyde de carbone utilisé dans la production de boissons gazeuses.

Une seconde application des charbons actifs en phase gazeuse concerne le domaine militaire, notamment en tant qu'agents filtrants contenus dans les masques à gaz : le matériau doit fixer des molécules très toxiques et très diverses. Dans certains cas (chloropicrine et chlorure de cyanogène) une imprégnation spécifique est nécessaire. Une grande partie des substances toxiques concernées ont une faible volatilité et sont donc retenues facilement. Cependant, d'autres ont un point d'ébullition très bas et sont faiblement adsorbées à température ambiante. Là aussi un traitement spécifique (par des oxydes de cuivre, zinc ou argent) peut être nécessaire.

Certains fabricants de charbons actifs proposent des matériaux spécifiques pour des applications anti-corrosion. Pour les installations susceptibles d'être attaquées par la corrosion, les charbons actifs peuvent fixer les particules et molécules corrosives présentes dans l'atmosphère de travail. D'une manière générale d'ailleurs, les charbons actifs trouvent de nombreuses applications dans le domaine du traitement de l'air dans des espaces confinés et/ou habités : musées, habitacles de voiture, hôpitaux, écoles, cuisines, restaurants, procédés alimentaires, industries chimiques...

Une des utilisations principales des charbons actifs concerne la fixation de vapeurs organiques polluantes : récupération de vapeurs d'essence qui se forment dans les réservoirs des véhicules (voir explication détaillée au paragraphe 1.2.1.2), au niveau des terminaux pétroliers, des unités de stockage d'hydrocarbures et des stations de distribution [72], fixation de vapeurs de kérosène sur les aéroports ou encore épuration des fumées émanant des installations d'incinération des déchets. Toujours au sujet de molécules d'hydrocarbures mais cette fois avec un objectif logistique et non pas d'épuration, certains charbons actifs sont développés pour le stockage du gaz naturel à basse pression [73]. En effet, l'émergence des véhicules alimentés au gaz naturel nécessite d'améliorer les techniques de stockage et de compression de gaz naturel. La technologie ANG (adsorbed natural gas) est une des voies de développement majeures car elle vise à réduire considérablement les pressions de stockage de 20 MPa environ à 4 MPa environ. De cette manière, les coûts de fonctionnement des stations de compression sont moindres et les réservoirs de gaz plus légers.

Enfin, on rencontre couramment des filtres à charbon actif dans les enceintes des centrales nucléaires car ceux-ci y trouvent plusieurs fonctions : ils sont par exemple utilisés pour empêcher l'émission de vapeurs radioactives (iode, iodure de méthyle) vers l'atmosphère.

1.1.3.3. Usage médical

Dans le secteur médical, les charbons actifs sont tout d'abord employés en tant qu'anti-poisons [74] de diverses origines : champignons, nourriture, alcaloïdes, etc... Une autre application concerne le traitement de diverses affections bactériennes. Les charbons actifs permettent

notamment l'élimination d'agents toxiques contenus dans le sang ou encore dans le système digestif. L'élimination des toxines est d'autant plus facile et rapide que leur masse moléculaire est grande.

1.1.3.4. Utilisation de charbons actifs en catalyse

Les charbons actifs peuvent être employés soit comme catalyseurs proprement dit soit comme supports de catalyseur.

En tant que catalyseurs, des charbons actifs sont par exemple utilisés par des procédés d'élimination du dioxyde de soufre, polluant atmosphérique majeur : des fibres de charbon actif catalysent la transformation de SO_2 en SO_3 [75] qui réagit ultérieurement avec de l'eau pour former de l'acide sulfurique. D'autres charbons actifs sous forme granulée et imprégnés sont utilisés pour la synthèse d'acétate de vinyle à partir de l'acétylène. D'autres types de charbon actif sont aussi utilisés pour la fabrication de phosgène, d'acide monochloroacétique, d'hydrocarbures fluorés [76], etc...

Les charbons actifs constituent aussi parfois de très utiles supports de catalyseur. Cette technique peut concerner des réactions catalytiques classiques comme les procédés d'hydrogénation où les particules de charbon actif sont imprégnées de platine ou de palladium, catalyseurs traditionnels pour ce type de réaction. Les charbons actifs peuvent enfin servir de support de catalyseur biologique [77, 78]. Dans ce cas, les colonnes de charbon actif concentrent les bactéries qui oxydent les polluants organiques. Les deux phénomènes d'adsorption par le charbon et de dégradation biologique sont intimement liés ce qui d'ailleurs rend ardu la mise en place de modèles cinétiques prédictifs. Il est notamment difficile de prouver l'existence d'interactions entre l'adsorbant et les bactéries qui permettraient à ces dernières de réagir avec le substrat fixé à la surface du charbon actif.

1.2. Les applications concernées par l'étude

1.2.1. Application à l'élimination des vapeurs d'essence

1.2.1.1. Intérêt de l'élimination des hydrocarbures

1.2.1.1.1. Définition des composés organiques volatils (C.O.V.)

Les composés organiques volatils sont définis en rapport avec leur nature chimique dans un cadre légal au niveau européen. Les C.O.V. sont tous les composés contenant du carbone et de l'hydrogène, ce dernier pouvant être, partiellement ou totalement substitué par d'autres atomes (halogènes, oxygène, soufre, phosphore ou azote) à l'exception des oxydes de carbone, des carbonates et du méthane. Les C.O.V. sont en outre définis relativement à leur volatilité : il s'agit de composés qui se trouvent à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions d'utilisation des installations concernées.

Par conséquent, les hydrocarbures représentent une large part des C.O.V. émis dans l'atmosphère en particulier en ce qui concerne les émissions par évaporation d'essence.

1.2.1.1.2. Contribution de l'évaporation d'essences aux émissions de C.O.V. [84, 85]

L'émission de COV dans l'atmosphère provient de deux sources anthropiques principales, comme l'a montré notamment une étude du Centre Interprofessionnel Technique de la Pollution Atmosphérique (CITEPA). Un inventaire des émissions de COV réalisé par cet organisme en 1990 [79], en France, montre que 22% et 41% des rejets totaux sont dus respectivement aux activités industrielles mettant en jeu des solvants et aux transports routiers. Dans le cas particulier des transports routiers, cette proportion représente des rejets s'élevant à 1170 Gg par an.

Le même organisme a estimé pour l'année 1985 la part des émissions de COV due à l'évaporation d'essence. Pour l'ensemble du parc automobile (véhicules particuliers, véhicules utilitaires et cyclomoteurs), les rejets ont été estimés à 140000 tonnes par an. Selon le type de véhicule considéré, les pertes quotidiennes de COV pour un véhicule oscillent entre 0,8 g pour un cyclomoteur et 28 g pour un véhicule utilitaire. Les pertes par évaporation sur un véhicule se produisent dans le carburateur et surtout dans le réservoir et sont directement fonction de la température [80, 81]. En effet, lorsque la température de l'essence est supérieure à la température d'ébullition d'un de ses constituants, celui-ci s'évapore et remplit le volume gazeux jusqu'à la pression de vapeur saturante. Lorsque la température augmente, la quantité de ce constituant qui s'évapore augmente et le phénomène touche progressivement les fractions plus lourdes du carburant. Par conséquent, outre un risque de pollution, il y a un risque lié à l'apparition de dangereuses surpressions dans le circuit d'essence ainsi que d'un alourdissement du carburant qui peut nuire à une bonne efficacité du moteur. En définitive, quatre types de pertes par émission ont été identifiées :

- les pertes d'hydrocarbure par évaporation sur le circuit d'essence quand le véhicule est en marche (running losses)
- les pertes quand le véhicule est à l'arrêt et le moteur encore chaud (hot soak losses)
- les pertes quand le véhicule est à l'arrêt et le moteur froid, ces pertes étant directement liées à la température ambiante (diurnal losses).
- les pertes au remplissage du réservoir (refuelling losses) estimées à 33750 tonnes de COV par an.

Ces quatre catégories concernent les pertes directes sur véhicules. On peut également considérer les émissions de COV durant la production, le stockage et la distribution du carburant depuis la raffinerie jusqu'à la station-service, ces deux derniers aspects pouvant contribuer jusqu'à 5% de l'ensemble des émissions de COV [82, 83].

Rappelons enfin que les essences sont constituées d'hydrocarbures contenant de 4 à 10 atomes de carbone. Les fractions plus lourdes employées dans le cas du kérosène ou du gazole comportent des hydrocarbures contenant jusqu'à 19 atomes de carbone.

1.2.1.1.3 Différents types de toxicité dues aux hydrocarbures

1.2.1.1.3.1. Toxicité directe

Depuis assez longtemps, le caractère cancérigène des composés aromatiques a été prouvé [86]. En particulier, le benzène est à l'origine de leucémies. Par exemple, le taux de leucémies a pu atteindre plus de 1% des employés d'un procédé de fabrication du caoutchouc qui impliquait un niveau d'exposition de l'ordre de 50 à 200 ppm [87]. D'autre part, les

hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) tels que le benzo (a) pyrène et le benzo (a) anthracène provoquent des cancers de la peau, des poumons, du foie, de la vessie et de l'estomac sans que, à l'heure actuelle, il soit toutefois possible de définir les niveaux d'exposition à partir desquels il y a danger.

1.2.1.1.3.2. Toxicité indirecte

Les hydrocarbures interviennent dans le mécanisme de pollution atmosphérique photochimique (encore appelée smog). La présence simultanée d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote, sous l'effet du rayonnement solaire de courte longueur d'onde, conduit à des réactions chimiques responsables du smog. Le principal produit de ces réactions et donc principal agent polluant est l'ozone dont la formation s'accompagne d'autres molécules oxydantes (aldéhydes, eau oxygénée, composés organiques nitrés). Ce type de pollution apparaît dans un domaine atmosphérique compris entre le sol et une altitude de 7 à 10 km : la troposphère.

La contribution des hydrocarbures aux mécanismes chimiques provoquant la pollution atmosphérique est détaillée dans l'annexe 1.2.

1.2.1.1.4. Symptômes

Les effets de la pollution photochimique caractérisée par une production d'ozone et d'autres oxydants nocifs touchent aussi bien les êtres humains que la végétation ainsi que certains matériaux. A titre d'exemple, l'ozone de la troposphère présente des teneurs de fond qui croissent régulièrement en Europe occidentale (+1,5% par an entre 1973 et 1993) [88].

Les relations entre nature et concentration en polluants et leurs effets sont encore mal cernés à cause de la complexité du milieu atmosphérique. Par exemple il faut tenir compte des possibles effets de synergie : l'exposition à plusieurs composés présents simultanément peut multiplier les effets résultant d'une exposition à un seul polluant. Il faut aussi considérer les effets différés de la pollution qui sont encore mal établis: si les effets à court terme sont plutôt bien connus, le rôle de la pollution atmosphérique sur les effets à long terme n'est pas facile à estimer, faute de mesures sur une période de temps suffisamment grande [88].

L'impact de la pollution atmosphérique sur la santé humaine [88, 89, 90], sur la végétation [90, 91, 92], sur le climat et sur certains matériaux [93] est décrit en détail dans l'annexe 1.3.

1.2.1.1.5. La politique de réduction des COV

Depuis la première loi française sur l'air du 2 août 1961 qui régleme de façon générale les émissions de gaz et d'odeurs, c'est le Conseil des Ministres du 23 octobre 1985 qui décida d'accélérer l'action contre la pollution de l'air par les hydrocarbures en se fixant pour objectif une réduction de 30% pour l'an 2000. En raison de la dimension européenne du problème, la réduction des émissions d'hydrocarbures s'est organisée au niveau communautaire. En ce qui concerne les voitures particulières, la directive 91/441/CEE du 26 juin 1991 impose des limites uniques pour chaque polluant, quelle que soit la cylindrée des voitures. Entre autres, cette directive a introduit l'obligation de récupérer les vapeurs d'essence par l'intermédiaire de canisters à charbon actif. Cette directive a été renforcée par celle du 23 mars 1994 (94/12/CEE) qui impose une réduction de 20 à 50% des valeurs limites précédemment établies. Enfin, les dernières directives incluses dans le programme « Auto-Oil » de l'Union

Européenne ratifié le 20 juin 1997 fixent des valeurs limites très sévères à compter du 1^{er} janvier 2000 [94]. Pour les hydrocarbures, celles-ci sont abaissées à 0,20 g/km et une proposition indicative vise une valeur de 0,10 g/km pour l'année 2005. A titre comparatif, les normes de l'Etat de Californie (étendues au reste des Etats-Unis depuis 1996) sont de 0,0924 g/km d'hydrocarbures rejetés pour l'année 1999 et seront de 0,0825 g/km pour l'année 2003 [95].

En complément aux mesures répressives, il existe en France des mesures d'incitation financière qui concerne surtout les émissions de COV par les sources fixes donc, dans notre cas, concerne éventuellement les centres de stockage et de distribution d'essence. Ces mesures sont appliquées par le biais d'une taxe parafiscale sur la pollution atmosphérique instituée par le décret et l'arrêté du 7 juin 1985 puis reconduite à deux reprises pour des durées de 5 ans [96] avec une dernière modification par l'arrêté du 27 décembre 1997. Le produit de la taxe est destiné pour l'essentiel au développement de techniques industrielles et de technologies nouvelles ainsi qu'à l'aide aux équipements de prévention, de réduction ou de mesure de pollutions atmosphériques. Il existe un deuxième type d'incitation financière qui consiste en des réductions voire des exonérations de taxes professionnelles et foncières en faveur des installations les moins polluantes.

1.2.1.2. Description du fonctionnement des canisters à charbon actif. [85, 97]

Dans les années 1970, quelques modifications mécaniques simples sur les véhicules telles que la réduction des fuites aux joints ou l'utilisation de réservoirs d'essence sous pression munis de soupapes ont permis de diminuer fortement les pertes d'hydrocarbures par évaporation. Cependant ces techniques ne permettent plus de satisfaire les normes actuelles qui imposent des rejets de plus en plus faibles.

Ayant une forte affinité avec les hydrocarbures, le charbon actif est le matériau indiqué pour capter les vapeurs d'essence qui se forment dans le réservoir. Les filtres employés à cet effet et qui contiennent du charbon actif sont appelés canisters (terme anglo-saxon adopté usuellement). Ces filtres font partie de la chaîne d'épuration destinée à réduire la pollution atmosphérique, au même titre que les pots catalytiques. Comme nous l'avons évoqué au paragraphe 1.2.1.1.5., une directive de l'Union Européenne impose l'utilisation des canisters aux automobiles d'une cylindrée supérieure à 1,4 litres depuis janvier 1994.

Un schéma de fonctionnement d'un canister embarqué dans les véhicules automobiles est représenté figure 1.3. Lorsque les vapeurs d'hydrocarbures se forment dans le réservoir, par exemple si la température du réservoir augmente, il se crée une légère surpression qui permet de diriger ces vapeurs vers le canister. Une partie des vapeurs peut alors se recondenser lors du passage dans la tuyauterie. Ces vapeurs recondensées reviennent ainsi dans le réservoir. L'autre partie des vapeurs est retenue par le canister contenant le charbon actif. Le canister présente deux entrées et une sortie de gaz. Lorsque le filtre a atteint sa capacité maximale d'adsorption, le canister passe en mode désorption. A ce moment, les vapeurs d'essence ne pénètrent plus dans le canister. En revanche, un courant d'air traverse le canister à contre-courant, ce qui permet aux molécules fixées d'être désorbées et dirigées vers le moteur. Ce courant de purge qui est très concentré en hydrocarbures est ensuite canalisé vers le système d'injection d'air du moteur pour que les hydrocarbures retenus par le canister soient enfin brûlés par le moteur. Ce système permet donc d'une part d'éliminer les vapeurs d'essence formées dans le réservoir qui posent des problèmes de pollution atmosphérique et de sécurité

(surpressions) et d'autre part de concentrer ces vapeurs pour que le moteur puisse les consommer.

Outre de bonnes capacités et vitesses d'adsorption vis-à-vis des hydrocarbures, le charbon actif possède d'autres qualités qui permettent un bon fonctionnement des canisters : faible perte de charge, bonne élimination des vapeurs fixées lors de la phase de désorption, faible poids et faible coût. En effet, le charbon actif peut se présenter sous différentes formes (poudres, granulés, tissus,...), géométrie et taille. La forme granulée est utilisée dans le cas des canisters car elle permet une meilleure optimisation entre la perte de charge et les capacités d'adsorption. Aussi, la forme (généralement cylindrique) des granulés ainsi que leur taille (de l'ordre de quelques millimètres) peuvent être choisies afin d'optimiser les deux critères précédents, en considérant la valeur des débits de gaz utilisés en adsorption et désorption. De plus, de par sa forte porosité, le charbon actif fait intervenir un faible poids pour un volume de canister donné, tout en proposant une capacité d'adsorption suffisante (estimée à 30 à 40 g d'hydrocarbures au moins). Aussi, de même que pour l'adsorption, la désorption d'hydrocarbures sur un charbon actif est suffisamment rapide. Enfin, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1, étant donné l'origine naturelle des charbons actifs, leur production (et donc leur utilisation) entraîne des coûts plus bas que des systèmes potentiellement concurrents comme les zéolithes par exemple.

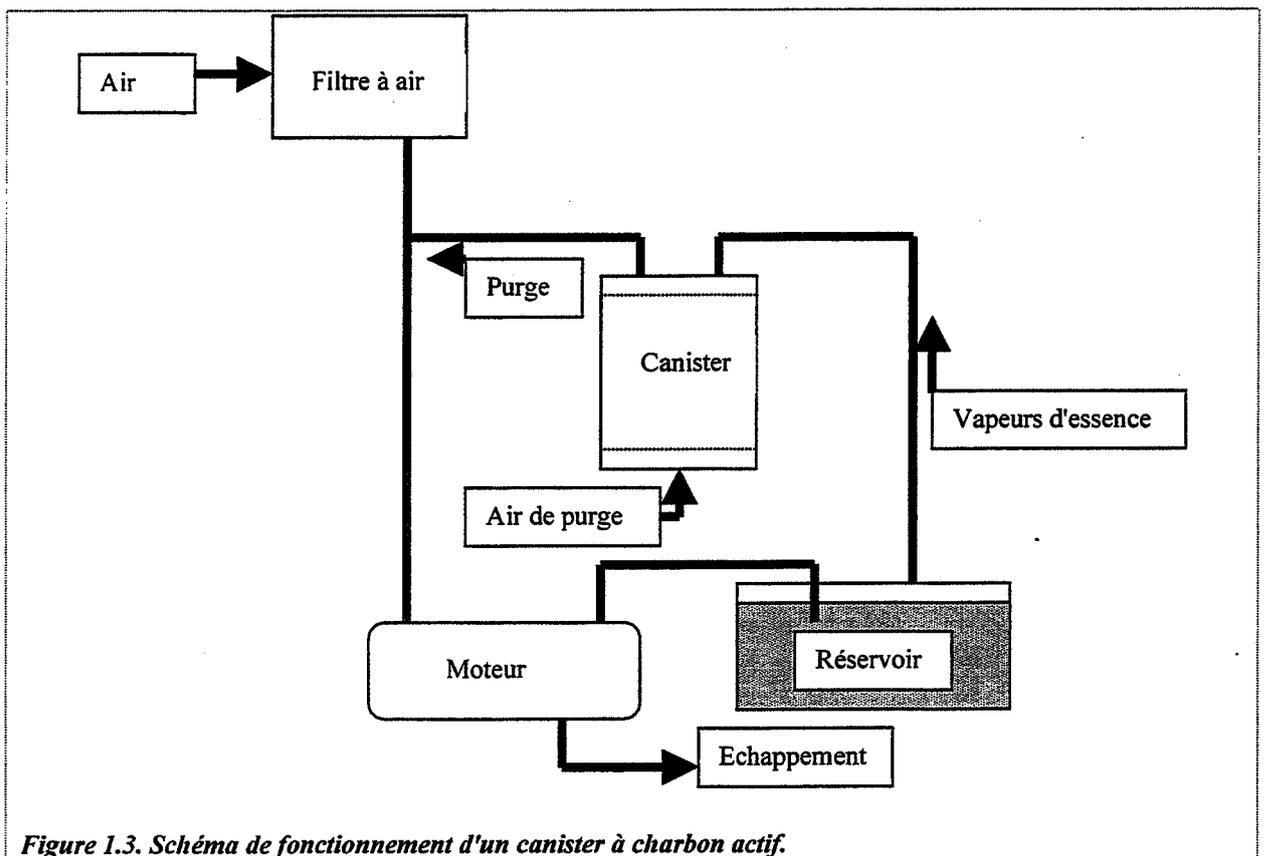


Figure 1.3. Schéma de fonctionnement d'un canister à charbon actif.

1.2.2. Applications des charbons actifs à l'élimination des odeurs des habitacles automobiles

1.2.2.1. Intérêt de l'élimination du sulfure d'hydrogène

Dans cette partie, nous allons tout d'abord définir ce qu'est une odeur selon trois critères afin de mieux cerner ensuite la problématique posée par le cas précis de l'élimination de molécules odorantes dans un habitacle automobile. Nous verrons quelles sont les sources d'émission de molécules odorantes dans l'habitacle que nous classerons en différentes catégories selon leur nature chimique. Enfin, nous évoquerons le cas particulier d'une molécule caractéristique des odeurs car son seuil de perception est bas et sa toxicité très importante : le sulfure d'hydrogène.

1.2.2.1.1. *Qu'est-ce qu'une odeur?*

A la question "Qu'est-ce qu'une odeur?", il est très difficile de donner une réponse absolue tant l'odorat fait appel à des jugements absolument subjectifs. En effet la caractérisation d'une odeur ne peut être dissociée de l'appareil olfactif qui la perçoit. Ainsi le caractère subjectif des odeurs qui peut par exemple varier d'un pays à l'autre ne peut autoriser des définitions universelles. Toutefois, trois critères permettent d'identifier une odeur : sa qualité, son caractère hédoniste et son intensité.

La notion de qualité d'une odeur consiste à comparer une odeur à des batteries de composés odorant bien connus (œuf pourri, fruit, etc...). Fondée sur des similitudes, cette caractéristique nécessite donc dans les cas complexes de combiner différentes qualités connues afin de reconstituer la sensation ressentie. Cet exercice est très difficile pour deux raisons. Tout d'abord parce que chaque individu réagit d'une façon qui lui est propre pour associer une ou plusieurs qualités à une odeur. Aussi, une telle description est nettement plus complexe que celle d'un objet visible puisque la qualité d'une odeur serait comparable à une forme dans un espace à n dimensions, n étant supérieur à 5 [98].

Le caractère hédoniste [99] est à nouveau subjectif puisqu'il fait appel à des critères tels que : agréable, désagréable, acceptable ou intolérable. De tels critères sont largement variables selon l'origine culturelle ou géographique des groupes de personnes considérées, du contexte de l'odeur ou encore des seuils de tolérance différents selon les personnes. Seules des études à une large échelle permettent de caractériser une odeur sur le critère hédoniste. Enfin, une caractérisation hédoniste peut être sujette à modification puisque la perception des odeurs évolue chez une même personne sous l'effet de l'habituation (neutralisation de l'odeur au niveau du cerveau) et de l'adaptation (modification du capteur olfactif lui-même).

La dernière caractéristique est l'intensité des odeurs [99] qui dépend de la concentration de la substance odorante mais aussi de la sensibilité olfactive à chacune des substances inhalées. Dans ce cas, il existe donc aussi une facette subjective. En suivant des règles très précises, l'intensité d'une odeur peut être mesurée de manière reproductible. La loi de Stevens établit une relation entre intensité olfactive I et concentration en odeur C selon l'équation (E1.1).

$$\text{Log } I = n \text{ Log } (C - C_0) + \text{constante} \quad (\text{E1.1})$$

En fait, aux faibles concentrations, un palier d'inodorité précède la courbe représentant (E1.1). A partir d'une concentration C_0 , l'odeur devient perceptible: C_0 est appelée seuil de perception. Puis l'intensité augmente avec la concentration selon (E1.1). La pente d'accroissement n est caractéristique de la sensibilité de l'odorat à la concentration du composé odorant : si n est faible, l'odeur est dite persistante alors que si n est fort l'odeur est dite fugitive. Enfin, à partir d'une deuxième valeur de concentration la variation de I avec C présente un deuxième palier où l'intensité de l'odeur ne varie plus avec C (palier de saturation). Les molécules les plus dangereuses sont celles pour lesquelles le seuil de toxicité est inférieur à C_0 car elle ne peuvent être détectées à temps par l'odorat humain (exemple : monoxyde de carbone).

Dans le cas de mélanges de composés odorants, aucune règle prédictive n'existe à l'heure actuelle. Une seule règle est vérifiée : l'odeur d'un mélange est généralement moins intense que celle du constituant le moins odorant.

1.2.2.1.2. Odeurs des habitacles automobiles : problématique

L'élimination des odeurs des habitacles automobiles ne provient que d'une prise de conscience récente des constructeurs. En effet, les premiers modèles de filtres ne sont apparus en Europe qu'au début des années 90 [100]. Les éléments filtrants ont deux fonctions distinctes : l'élimination de particules (pollen, spores, poussières, fumées...) et élimination d'odeurs qui sont souvent aussi toxiques.

Les molécules odorantes proviennent de deux origines [101]:

- *les émissions internes à l'habitacle* : fumée de cigarette, odeurs corporelles humaines ou animales, développement de champignons ou de bactéries grâce à l'eau condensée dans le système d'air conditionné,...
- *les émissions provenant de l'extérieur du véhicule* : échappement des véhicules, sources industrielles (raffineries, industries du bois, de l'agro-alimentaire, de la peinture,...), sources agricoles, stations d'épuration...

Il est à noter que, dans ce dernier cas, les concentrations en polluants odorants provenant de l'extérieur du véhicule sont nettement plus importantes à l'intérieur de l'habitacle qu'à l'extérieur. Ce phénomène est appelé l'effet tunnel : les émissions externes, en particulier les gaz d'échappement des autres véhicules qui circulent aux alentours, sont aspirés par le système d'aération de l'habitacle comme si on était dans un tunnel. Il a été montré que les concentrations de certains polluants à l'intérieur de l'habitacle peuvent être jusqu'à 10 fois supérieures aux concentrations de ces mêmes polluants à l'extérieur.

Ainsi, les nuisances olfactives à l'intérieur d'un habitacle automobile sont causées par la pollution des lieux parcourus par le véhicule ainsi que par des sources à l'intérieur même de l'habitacle.

Les molécules odorantes émises par les sources citées plus haut ont été analysées par de nombreux auteurs. Le tableau 1.1. répertorie les molécules principales concernées par source d'émission et par fonction chimique. L'ensemble des molécules odorantes peut être subdivisé en six grandes catégories: composés soufrés, composés azotés, aldéhydes et cétones, acides organiques et alcools, hydrocarbures et oxydes de carbone.

	Composés soufrés	Composés azotés	Aldéhydes et cétones	Acides organiques et alcools	Hydrocarbures et autres
Fumée de cigarette [102]	Sulfure d'hydrogène.		Acroléine.		
Transpiration				Acide butyrique	
Echappement de véhicule [102]	Sulfure d'hydrogène.	Ammoniac. Oxydes d'azote.	Aldéhydes.		Alcanes, alcènes, aromatiques. Monoxyde de carbone.
Pétrochimie [103]	Dioxyde de soufre. Mercaptans.	Ammoniac			Hydrocarbures
Stations d'épuration [103, 104]	Sulfure d'hydrogène, mercaptans. Disulfures.	Ammoniac, amines. Indole.	Aldéhydes. Acétone.	Acide acétique, butyrique et valérique.	
Industrie du bois [103]	Sulfure d'hydrogène, mercaptans. Disulfures. Dioxyde de soufre				
Peinture				Glycols. Alcools aliphatiques.	

Tableau 1.1. Origine et nature chimique des molécules odorantes.

Ces molécules présentent bien souvent en plus de leur caractère odorant, une certaine toxicité comme c'est le cas pour les composés polyaromatiques (cf paragraphe 1.2.1) ou encore pour le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote, etc...

Certains constructeurs automobiles cherchent de surcroît à éliminer une certaine partie de la vapeur d'eau qui se forme dans les habitacles afin d'éviter le développement de moisissures ou de champignons d'une part ainsi que d'assurer un taux d'humidité plus confortable d'autre part.

Par conséquent, les filtres anti-odeurs des habitacles automobiles, en plus de devoir retenir les particules solides, ont pour tâche de fixer de très nombreuses molécules gazeuses de natures très diverses. Cependant, comme nous l'avons vu, ces molécules peuvent être cataloguées en 6 grandes familles ce qui permet de n'étudier que quelques molécules caractéristiques des odeurs [105], selon des procédures parfois normalisées : par exemple le sulfure d'hydrogène représentatif des composés soufrés [106], l'ammoniac ou le dioxyde d'azote représentatifs des composés azotés [101, 107], le n-butane, le n-hexane ou le toluène représentatifs des hydrocarbures [101, 108], acétaldéhyde représentatif des aldéhydes [101], etc...

1.2.2.1.3. Toxicité particulière du sulfure d'hydrogène [109]

Comme nous l'avons vu plus haut le sulfure d'hydrogène est souvent employé comme molécule test représentative des odeurs soufrées. En effet, celle-ci fait partie des molécules qui peuvent présenter, à partir de certaines concentrations, une certaine toxicité en plus de la gêne olfactive. C'est un gaz d'odeur fétide caractéristique, rappelant celle de l'oeuf pourri.

Même si le seuil de perception est relativement bas (0,02 à 0,1 ppm), le sulfure d'hydrogène devient très vite toxique lorsque sa concentration augmente puisque le seuil de toxicité n'est que 100 à 1000 fois plus important que le seuil de perception. En outre, la sensation olfactive n'augmente pas avec la concentration du gaz dans l'air. Il peut même arriver que l'odeur décelable à de très faibles concentrations s'atténue ou éventuellement disparaisse à plus forte concentration : l'odorat peut être anesthésié au-delà de 100 ppm par effet d'adaptation. A titre comparatif le seuil de perception du benzène, du dioxyde de soufre et de l'ammoniac sont respectivement de 5 ppm, 0,5 ppm et 5 ppm. [110]

Lors d'expositions aiguës, des irritations des muqueuses oculaires et respiratoires peuvent survenir à partir de 100 ppm, ce qui se traduit par des conjonctivites, des rhinites, des dyspnées voire des oedèmes pulmonaires retardés. Dès 500 ppm, les risques sont les suivants : rapide perte de connaissance suivie d'un coma parfois convulsif, accompagné de troubles respiratoires, d'un oedème pulmonaire, de troubles du rythme cardiaque et de modifications tensionnelles. Si l'exposition se prolonge dans le temps, la mort survient rapidement. Enfin, au delà d'une concentration de 1000 ppm, le décès survient très rapidement, en quelques minutes.

Lors d'expositions chroniques, divers organes sont touchés : le système nerveux (fatigue, céphalée, insomnie, perte de libido, troubles de la mémoire), l'oeil (irritations, photophobie, oedème cornéen se traduisant par un halo autour des objets ; ces signes régressent 24 à 72 heures après l'arrêt de l'exposition), le système digestif (nausée, anorexie, douleurs abdominales, diarrhée). Enfin, l'exposition répétée au sulfure d'hydrogène peut être à l'origine de bronchites irritatives et d'une irritation cutanée.

1.2.2.2. Systèmes de désodorisation des habitacles

1.2.2.2.1. Cahier des charges

Le rôle essentiel des filtres à odeurs n'est pas d'éliminer totalement toutes les molécules odorantes de l'habitacle mais de réduire fortement leurs concentrations afin de les ramener sous leur seuil de perception ou sous leur seuil de toxicité selon les cas. Il existe en fait deux grandes catégories de molécules odorantes. D'une part celles qui sont très désagréables à l'odorat humain (seuil de perception faible) mais peu toxiques aux niveaux de concentration dans l'environnement: par exemple, les odeurs provenant de déchets ou de sources agricoles. D'autre part celles qui présentent ou non une forte odeur et qui sont en revanche toxiques à des niveaux de concentration plus élevés : un tel cas concerne typiquement les odeurs provenant de la circulation automobile ou de zones industrielles et qui se concentrent dans l'habitacle par effet tunnel. En somme, le premier critère que doit vérifier un filtre est sa bonne affinité avec des molécules très diverses, présentes à des niveaux de concentration eux aussi très divers.

En dehors de ce critère essentiel d'efficacité, d'autres aspects d'ordre plutôt technique doivent être pris en compte pour le bon fonctionnement d'un filtre :

- Perte de charge mise en jeu par le filtre qui dépend de sa forme, de sa surface frontale et des débits mis en œuvre pour la circulation d'air (généralement entre $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et $700 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Les pertes de charge souhaitées doivent être comprises entre 0,2 et 0,9 kPa selon les cas [111].
- Durée de vie du filtre (environ 20000 km).
- Résistance aux écarts de température (généralement entre -40°C et 85°C).
- Résistance aux vibrations mécaniques du véhicule et stabilité mécanique sous des conditions dynamiques.
- Pas d'émission d'odeurs ou de molécules toxiques
- Faible encombrement pour être intégré dans des espaces restreints.
- Résistance au développement de microorganismes ou de bactéries.

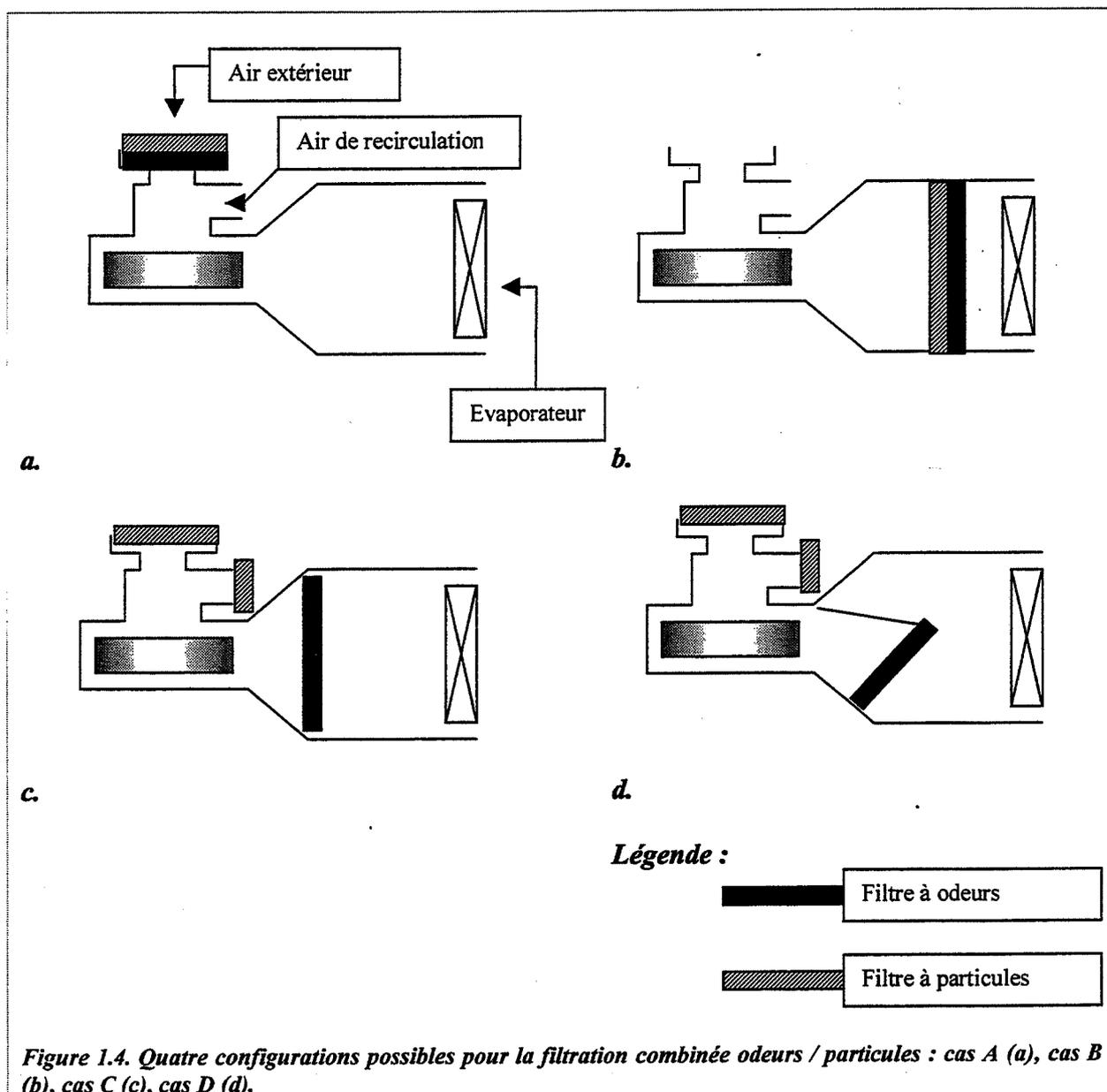
1.2.2.2. Configuration du système

Pour éliminer les molécules odorantes citées plus haut, le charbon actif est un matériau de choix. Il est largement employé dans la conception des filtres à odeurs [112, 113]. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.1, les charbons actifs peuvent retenir de nombreuses molécules gazeuses. Les molécules organiques telles que les hydrocarbures ont une affinité importante pour le charbon actif. Aussi, différents traitements chimiques de la surface des charbons actifs permettent de créer une meilleure affinité de l'adsorbant avec des molécules minérales telles que le dioxyde de soufre, l'ammoniac ou le sulfure d'hydrogène. En deuxième lieu, le charbon actif présente l'avantage de retenir ces polluants même à des concentrations relativement basses, de l'ordre du ppm [114]. Enfin, troisième critère qui favorise l'emploi de charbon actif, ce matériau peut être employé sous différentes formes qui peuvent être adaptées en fonction des contraintes de perte de charge ou d'encombrement dans le véhicule.

Il existe deux endroits à l'intérieur de la voiture où les filtres peuvent être placés : sous le capot ou dans l'unité de climatisation, entre le ventilateur et l'évaporateur [115, 116]. Dans le premier cas, le système ne permet de filtrer que les odeurs provenant de l'extérieur et amenées à l'intérieur de l'habitacle par le mécanisme d'aération. Placer le filtre sous le capot présente un autre inconvénient : puisqu'une plus grande surface de contact est nécessaire pour réduire la perte de charge alors que l'emplacement disponible sous le capot est restreint, la forme du filtre peut être assez complexe. Un troisième inconvénient vient s'ajouter : un filtre placé sous le capot est sujet aux vibrations dues au moteur ce qui nécessite un mécanisme qui empêche tout déplacement du filtre. Les filtres incorporés à l'unité de climatisation permettent de traiter à la fois l'air provenant de l'extérieur et l'air de l'habitacle en recirculation. De plus cet emplacement permet d'employer des filtres de forme simple (rectangulaires) et ne nécessite pas de mécanisme de retenue particulier. Les surfaces des filtres à odeurs sont typiquement de l'ordre de $0,03$ à $0,07 \text{ m}^2$ et leur volume de l'ordre de $0,08$ à $0,20 \text{ m}^3$.

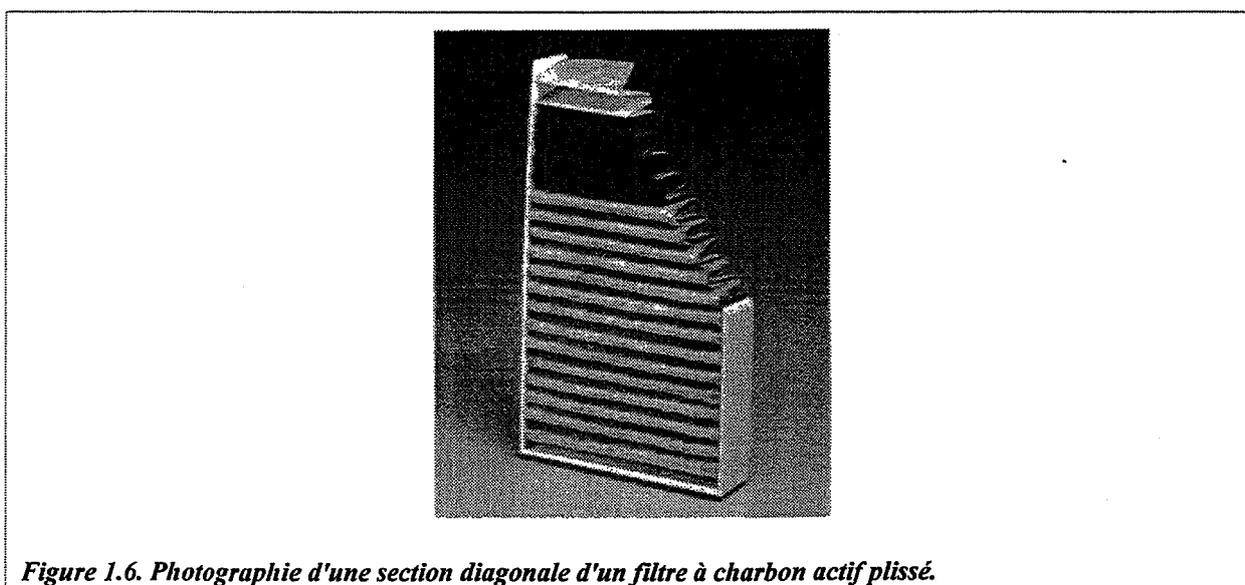
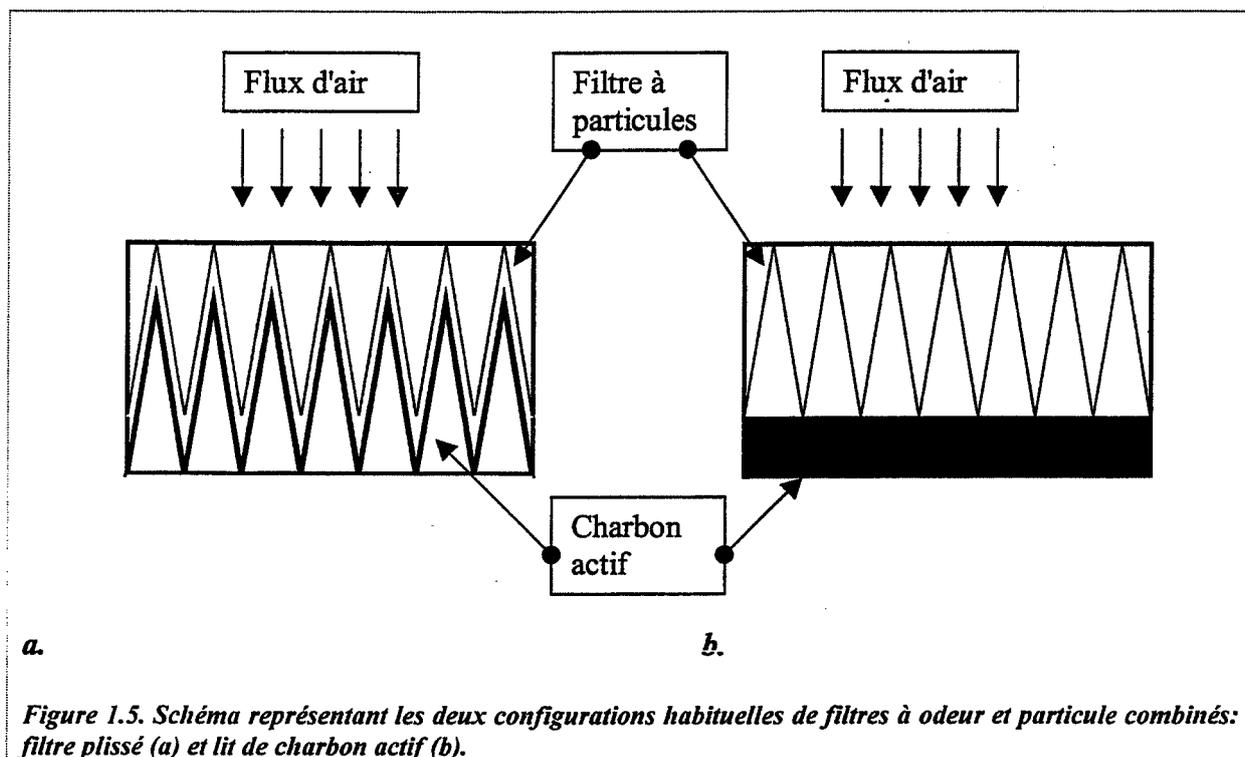
Différentes configurations sont envisageables dans le cas où le filtre est intégré à l'unité de climatisation comme le montre la figure 1.4. Les filtres à odeurs sont souvent combinés avec le filtre à particules en une seule unité. A l'inverse, certains constructeurs proposent de séparer les deux filtres. L'assemblage filtre à odeurs / filtre à particules fait intervenir des coûts de fabrication plus faibles. D'un autre côté, il est plus aisé de concevoir deux filtres séparés car ceux-ci peuvent être optimisés de façon indépendante. En ce qui concerne les exemples

donnés figure 1.4., le cas A et B combinent les filtres à odeurs et à particules et présentent des coûts plus faibles. Toutefois le cas A ne permet pas de filtrer l'air en recirculation et le cas B impose des pertes de charge trop fortes. Le cas C, où les deux filtres sont dissociés permettent d'optimiser les performances de chacun mais imposent un coût et un poids plus élevés. Enfin, le cas D où le filtre à odeurs fonctionne en by-pass permet une optimisation encore meilleure de la filtration. En contrepartie, la complexité de ce système introduit un coût assez élevé auquel s'ajoute une perte de charge plus forte. En résumé, selon le modèle du véhicule et le degré de confort souhaité, un des 4 cas précédents sera choisi (ou d'autres configurations peuvent encore être imaginées).



Le charbon actif utilisé dans les filtres se présente généralement sous deux formes: sous forme de lit de granulés ou sous forme de tissu plié (voir figures 1.5. et 1.6.). La première mise en forme entraîne des plus fortes pertes de charge et est donc nettement moins utilisée. Toutefois, les formes plissées ont aussi une limitation dans la quantité de charbon actif qui peut être chargée dans le filtre. En outre les filtres qui contiennent un lit de charbon actif peuvent être régénérés plus facilement et de façon indépendante du filtre à particules. Malgré ces légers

inconvenients, la forme plissée mettant en jeu de plus faibles pertes de charges est la plus utilisée. La disposition des plis (longueur, espacement, largeur,...) est déterminée, en fonction de la masse de charbon actif à mettre en œuvre dans le filtre, afin d'optimiser perte de charge, vitesse d'adsorption et capacité d'adsorption. Enfin le filtre est choisi selon son aptitude à ne pas relarguer les molécules odorantes fixées. Si leur adsorption doit être réalisée rapidement, leur désorption éventuelle vers l'habitacle du véhicule doit être très lente (à l'inverse des canisters présentés au paragraphe 1.2.1.2.) de sorte que leur concentration ne dépasse pas les seuils de perception ou de toxicité.



Bibliographie

du chapitre 1

- [1] P.H. Emmett, *Chem. Rev.*, 43, 69 (1948).
- [2] W.F. Wolff, *J. Phys. Chem.*, 62, 829 (1958).
- [3] J.C. Arnell, W.M. Barss, *Can. J. Research*, 26A, 236 (1948).
- [4] J.N. Rouzaud, F. Bensaid, A. Oberlin, *Entropie*, 113, 33 (1983).
- [5] J. Méring, J. Maire, *Les Carbones*, tome I, p. 129, Masson et Cie, Paris (1965).
- [6] H.F. Stoeckli, *Carbon*, 28, 1 (1990).
- [7] M.M. Dubinin, *Quarterly Rev.*, 9, 101 (1955).
- [8] E. Papirer, E. Guyon, *Carbon*, 16, 127 (1978).
- [9] B.R. Puri, R.C. Bansal, *Carbon*, 1, 451 (1964).
- [10] R.C. Bansal, T.L. Dhama, S. Parkash, *Carbon*, 15, 157 (1977).
- [11] H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 3, 669 (1964).
- [12] R.K. Harris, T.V. Thompson, P.R. Norman, C. Pottage, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 2615 (1996).
- [13] Y.A. Zarifyanz, V.F. Kiselev, N.N. Lezhnev, D.V. Nikitina, *Carbon*, 5, 127 (1967).
- [14] J.S. Mattson, H.B. Mark Jr, *J. Colloid Interface Sci.*, 31, 131 (1969).
- [15] M.L. Studebaker, R.W. Rinehart, *Rubber Chem. Technol.*, 45, 106 (1972).
- [16] G. de la Puente, J.J. Pis, J.A. Menendez, P. Grange, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 43, 125 (1997).
- [17] B. Steenberg, "Adsorption and Exchange of Ions on Activated Charcoals", Almquist & Wiksells, Uppsala, Suède, 1944.
- [18] C. Morterra, M.J.D. Low, A.G. Severdia, *Carbon*, 22, 5 (1984).
- [19] C.A. Leon, J.M. Solar, V. Calemme, L.R. Radovic, *Carbon*, 30, 797 (1992).
- [20] S.S. Barton, M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. McDonald, *Carbon*, 35, 1361 (1997).
- [21] E.A. Boucher, R.N. Cooper, D.H. Everett, *Carbon*, 8, 597 (1970).
- [22] J.R. Dacey, G.J.C. Frohnsdorff, J.W. Wiley, H. Cordes, *Carbon*, 2, 41 (1964).
- [23] M.A. Daley, C.L. Mangun, J.A. DeBarr, S. Riha, A.A. Lizzio, G.L. Donnals, *J. Economy, Carbon*, 35, 411 (1997).
- [24] K. Kumar, R. Kothari, J.N. Bohra, *Carbon*, 35, 703 (1997)
- [25] M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderovic, A. Dekanski, *Carbon*, 35, 1047 (1997).
- [26] "Les Carbones, tome 1", A. Pacault, Masson et Cie (Paris), 1965.
- [27] Z. Hu, E.F. Vansant, *J. of Coll. and Int. Sc.*, 176, 422 (1995).
- [28] M.Z. Hussein, R.S.H. Tarmizi, Z. Zainal, R. Ibrahim, M. Badri, *Carbon*, 34, 1447 (1996).
- [29] N. Tancredi, T. Cardero, J. Rodriguez-Mirasol, J.J. Rodriguez, *Fuel*, 75, 1701 (1996).
- [30] A. Bota, K. Laszlo, H. Schlimpfer, L.G. Nagy, *ACH Models in Chemistry*, 134, 169 (1997).
- [31] R. Arriagada, R. Garcia, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, *Microporous Materials*, 8, 123 (1997).

- [32] S.J. Hitchcock, B. McEnaney, S.J. Watling, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 33A, 157 (1983).
- [33] A. Marcilla, M. Asensio, I. Martin-Guillon, *Carbon*, 34, 449 (1996).
- [34] W.F. Wolff, P. Hill, G.D. McLeod, *J. Phys. Chem.*, 64, 646 (1960).
- [35] M. Bastick, H. Guérin, *J. Chim. Phys.*, 58, 97 (1961).
- [36] R. Arriagada, R. Garcia, P. Reyes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 60, 427 (1994).
- [37] R.B. Anderson, P.H. Emmett, *J. Phys. Coll. Chem.*, 51, 1308 (1947).
- [38] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, *Carbon*, 30, 111 (1992).
- [39] T.H. Usmani, T.W. Ahmed, S.Z. Ahmed, A.H.K. Yousoufzai, *Carbon*, 34, 77 (1996).
- [40] C.A. Philip, B.S. Girgis, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 67, 248 (1996).
- [41] K. Gergova, N. Petrov, V. Minkova, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 56, 77 (1993).
- [42] C. Toles, S. Rimmer, J.C. Hower, *Carbon*, 34, 1419 (1996).
- [43] P. Aggarwal, D. Dollimore, *J. of Thermal Analysis*, 50, 325 (1997).
- [44] F. Kraehenbuehl, H.F. Stoeckli, P. Ehrburger, A. Addoun, J.B. Donnet, *Carbon*, 24, 447 (1986).
- [45] A. Ahmadpour, D.D. Do, *Carbon*, 34, 471 (1996).
- [46] C.R. Hall, R.J. Holmes, *Carbon*, 31, 881 (1993).
- [47] P. Vinke, M. van der Eijk, M. Verbree, A.F. Voskamp, H. van Bekkum, *Carbon*, 32, 675 (1994).
- [48] J.B. Parra, J.J. Pis, J.C. De Sousa, J.A. Pajares, R.C. Bansal, *Carbon*, 34, 783 (1996).
- [49] J.A. Menendez, J. Philipps, B. Xia, L.R. Radovic, *Langmuir*, 12, 4404 (1996).
- [50] J.A. Menendez, B. Xia, J. Philipps, L.R. Radovic, *Langmuir*, 13, 3414 (1997).
- [51] H. Tamon, M. Okazaki, *Carbon*, 34, 741 (1996).
- [52] V. Gomez-Serrano, M. Acedo-Ramos, A.J. Lopez-Peinado, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 68, 82 (1997).
- [53] E. Ruckenstein, Y. Sun, *J. of Applied Polymer Science*, 61, 1949 (1996).
- [54] S. Kisamori, I. Mochida, *Langmuir*, 10, 1241 (1994).
- [55] V.R. Deitz, *Carbon*, 35, 1190 (1997).
- [56] C.J. Kirubakaran, K. Krishnaiah, S.K. Seshadri, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2411 (1991).
- [57] M.C. Annesini, F. Gironi, L. Lamberti, *Annali di Chimica*, 85, 613 (1995).
- [58] H. Marsh, H.G. Campbell, *Carbon*, 9, 489 (1971).
- [59] T.R. Dargaville, F.N. Guerzoni, M.G. Looney, D.H. Solomon, *J. of Colloid and Interface Science*, 182, 17 (1996).
- [60] J.T. Paprowicz, *Environmental Technology*, 11, 71 (1990).
- [61] R.G. Kunz, J.F. Giannelli, H.D. Stensel, *J. Water Poll. Control Fed.*, 48, 762 (1976).
- [62] R. Dobrolowski, M. Jaronilc, M. Kosmulski, *Carbon*, 24, 15 (1986).
- [63] A. Marcias-Garcia, C. Valenzuela-Calahorro, A. Espinosa-Mansilla, V. Gomez-Serrano, *Anales de Quimica*, 91, 547 (1995).
- [64] S.K. Ouki, R.D. Neufeld, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 70, 3 (1997).
- [65] P. Marzal, A. Seco, C. Gabaldon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 66, 279 (1996).
- [66] L. Thiem, D. Badorek, J.T. O'Connor, *J. AM. Water Works Ass.*, 68, 447 (1976).
- [67] R.K. Sinha, P.L. Walker, *Carbon*, 10, 754 (1972).
- [68] M. Zarrouki, G. Thomas, 87, 1715 (1990).
- [69] M. Zarrouki, thèse, Ecole des Mines de St Etienne, 1990.
- [70] S. Sircar, T.C. Golden, M.B. Rao, *Carbon*, 34, 1 (1996).
- [71] T.C. Golden, P.J. Battavio, Y.C. Chen, T.S. Farris, J.N. Armor, *Gas. Sep. Purif.*, 7, 274 (1993).
- [72] J.L. Lalanne, B. Zingg, *Informations Chimie*, 372, 46 (1995).

- [73] M. Sejnoha, R. Chahine, W. Yaici, F. Aubé, T.K. Bose, International Gas Research Conference (Carmes 1995), vol. IV, p. 512.
- [74] C.R. Hall, C.S.W. Sing, Chemistry in Britain, 24, 670 (1988).
- [75] S. Kisamori, S. Kuroda, S. Kawano, I. Mochida, Energy and Fuels, 8, 1337 (1994).
- [76] B.R. Puri, R.C. Bansal, Indian J. Chem., 5, 381 (1967).
- [77] R.G. Peel, A. Benedek, Journal WPCF, 55, 1168 (1983).
- [78] W.J. Weber, Environ. Sci. Tech., 12, 917 (1978).
- [79] CITEPA, CORINAIR France, rapport final, juin 1994.
- [80] H.L. Muller, R.E. Kay, T.O. Wagner, Soc. Automotive Engineers, 75, 720 (1967).
- [81] W.F. Deeter, R.G. Jewell, Proc. Am. Petrol Inst., 46, 427 (1966).
- [82] J.L.Lalanne, B. Zingg, Informations Chimie, n°372, octobre 1995.
- [83] CITEPA, Etudes Documentaires, rapport n°118, septembre 1995.
- [84] R. Bouscaren, N. Allemand, Pollution Atmosphérique, 123, 273 (1989).
- [85] R. Muths, Pollution Atmosphérique, 121, 57 (1989).
- [86] E.L. Kennaway, N.M. Kennaway, Brit. J. Cancer, 1, 260 (1947).
- [87] ADEME, La Technique Moderne, 87, 25 (1995).
- [88] M. Chiron, P. Quénel, D. Zmirou, Pollution Atmosphérique, 153, 41 (1997).
- [89] I. de Kermikri, La Recherche, 279, 886 (1995).
- [90] G. Megie, Pollution Atmosphérique, 117, 5 (1988).
- [91] J.T. Middleton, A.S. Craft, R. F. Brewer, O. C. Taylor, Calif. Agric., 10, 9 (1956).
- [92] Académie des Sciences, rapport n°30, TEC & DOC, Lavoisier, octobre 1993.
- [93] R.W. Boubel, D.L. Fox, D.B. Turner, A.C. Stern, « Fundamentals of Air Pollution », Academic Press, San Diego, 1994.
- [94] CITEPA, Etudes Documentaires, rapport n°125, septembre 1997.
- [95] P. Arquès, « La Pollution de l'Air » (Edisud, Aix-en-Provence, 1998).
- [96] ADEME, La Taxe Parafiscale sur la pollution atmosphérique, septembre 1996.
- [97] Site web PICA: <http://www.pica.fr>
- [98] G. Sicard, M. Chastrette, N. Godinot, Intellectica, 24, 85 (1997).
Neuroscience et systèmes sensoriels: <http://olfac.univ-lyon1.fr/>
- [99] E.M. Kanfoundi, M.V. Duhamel, C. André, D. Savin, Analisis, 24, 8 (1996).
- [100] K. Kato, H. Kamo, K. Okamoto, S. Kadowaki, Society of Automotive Engineers, SAE Paper n°96042 (1996).
- [101] W. O. Siegl, A.C. Akin, M. Zinbo, P.B. Coleman, R.S. Marano, S.E. Lee, Advances in Filtration and Separation Technology, 11, 222 (1997).
- [102] M. Zinbo, R.S. Marano, W.O. Siegl, S.E. Lee, Advances in Filtration and Separation Technology, 10, 184 (1996).
- [103] C. Clicqot de Mentque, L'Environnement Magazine, 1559, 41 (1997).
- [104] G. Martin, M. Lemasle, S. Taha, Pollution Atmosphérique, 136, 128 (1992).
- [105] K. Gadkaree, D.L. Hickman, T.V. Johnson, Society of Automotive Engineers, SAE Paper n°960943 (1996).
- [106] N. Ostojic, W.O. Siegl, S.E. Lee, R.S. Marano, M. Zinbo, C. Obioha, Society of Automotive Engineers, SAE Paper n° 980873 (1998).
- [107] P. Lohse, Advances in Filtration and Separation Technology, 9, 164 (1996).
- [108] J. Skvoretz, S.F. Ortaldo, J.A. Ritter, J.H. Wong, Advances in Filtration and Separation Technology, 11, 244 (1997).
- [109] R.O. Beauchamp, CRC Critical Reviews in Toxicology, 13, 25 (1984).
- [110] D.T. Doughty, J.W. Cobes, Society of Automotive Engineers, SAE Paper n°950435 (1995).
- [111] T. Jaroszczyk, J. Wake, S.L. Fallon, M.J. Connor, Society of Automotive Engineers, SAE Paper n°962241 (1996).

- [112] U. Mohr, Society of Automotive Engineers, SAE Paper n°970672 (1997).
- [113] S.L. Lee, W.O. Siegl, R.S. Marano, M. Zinbo, Fluid Particle Separation Journal, 9, 185 (1996).
- [114] A.J. Dallas, C. Bellefeuille, D. Arends, T. Grafe, Advances in Filtration and Separation Technology, 11, 285 (1997).
- [115] T.J. Ptak, M. Walker, Advances in Filtration and Separation Technology, 11, 180 (1997).
- [116] S.E. Lee, W.O. Siegl, R.S. Marano, M. Zinbo, Advances in Filtration and Separation Technology, 10, 174 (1996).

Chapitre 2

Etude expérimentale de l'adsorption d'hydrocarbures gazeux sur un charbon actif granulé. Application à la fixation de vapeurs d'essence.

Introduction

Le charbon actif noté B fourni par un industriel se présente sous la forme de granulés extrudés. Il est employé comme agent filtrant des canisters destinés à fixer les vapeurs d'essence se formant dans les réservoirs des véhicules automobiles.

L'objet de ce chapitre consiste, dans un premier temps, à analyser de la façon la plus complète la nature physicochimique du charbon actif B. Dans un deuxième temps, nous décrirons quatre dispositifs expérimentaux originaux (et la procédure associée) que nous avons conçus spécifiquement pour caractériser l'adsorption d'hydrocarbures gazeux sur le charbon actif B. Enfin, dans un troisième temps, nous expliciterons les résultats expérimentaux d'adsorption d'hydrocarbures sur le charbon actif B, obtenus à l'aide de ces dispositifs.

2.1. Caractérisation physicochimique du charbon actif B

Nous ne possédons aucune indication sur l'origine du charbon actif granulé extrudé B qui nous a été fourni par un équipementier automobile. Il est donc nécessaire de déterminer la nature physico-chimique du charbon actif B, d'autant qu'il n'existe pas un seul type de charbon actif comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, mais au contraire de nombreux charbons actifs différents, aux caractéristiques très variées.

La caractérisation du charbon actif B comporte quatre parties :

- caractérisation physique de la texture poreuse
- caractérisation de la topographie de surface externe
- caractérisation de propriétés thermodynamiques (détermination de la capacité calorifique)
- caractérisation chimique de la surface de l'adsorbant

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les sites chimiques de la surface sont très divers et la texture poreuse est complexe. C'est pourquoi, pour chaque type de caractérisation, nous avons employé plusieurs méthodes, chaque méthode ne permettant pas une analyse complète mais seulement une information utilisable par recoupement avec les autres techniques. Certaines d'entre elles sont des méthodes couramment utilisées pour ce type d'étude (par exemple la

thermodésorption ou la spectrographie infra-rouge), d'autres sont moins usuelles (comme par exemple la détermination de la capacité calorifique ou de la rugosité).

2.1.1. Caractérisation physique de la texture poreuse

2.1.1.1. Conditions opératoires

Trois types de mesures expérimentales ont été conduites afin d'avoir accès aux différentes caractéristiques de la texture poreuse : surface spécifique S , distribution de la taille des pores, masse volumique apparente du solide ρ_s et porosité ε .

a. Les mesures de la surface spécifique et de la répartition poreuse ont été effectuées principalement à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K, à l'aide d'un instrument de mesure volumétrique Micromeritics de modèle ASAP 2000. Les échantillons de charbon actif (masse 0,100 g) sont dégazés sous vide dynamique primaire à la température de 80°C pendant 6 heures. Précisons que les quantités d'azote fixées à la surface de l'échantillon sont ramenées à la masse de solide mesurée après dégazage (V_{ads}). Les différentes méthodes qui exploitent cette isotherme pour évaluer la surface spécifique et la distribution poreuse sont explicitées au paragraphe 2.1.1.2.

b. Pour compléter ces mesures, la porosimétrie par intrusion de mercure a été employée afin d'avoir accès à la distribution poreuse du domaine macroporeux et mésoporeux. L'appareil de mesure utilisé est le porosimètre à mercure modèle 2000 de Carlo Erba. L'intrusion du mercure est réalisée sur un échantillon de 250 mg préalablement dégazé sous vide pendant 1 heure à la température ambiante.

c. Enfin, la pycnométrie hélium a été utilisée pour calculer la masse volumique apparente du solide ρ_s et la porosité ε du charbon actif B. Pour cela, un échantillon de granulés de masse et de volume externe connus sont analysés par un pycnomètre à hélium Micromeritics de modèle AccuPyc 1330. L'échantillon est préalablement dégazé pendant 30 minutes sous une pression de l'ordre de 10^{-2} mbar. Les mesures de ρ_s sont réalisées successivement dix fois sur des échantillons de charbon de 2 grammes environ après dégazage. À noter que le volume solide mesuré inclut en fait le volume poreux correspondant à une porosité fermée, si elle existe. Si nous supposons qu'il n'y a pas de porosité fermée, cette mesure prend en compte le volume réel de solide.

2.1.1.2. Méthodes de mesure de la surface spécifique et de la distribution poreuse

La surface spécifique que l'on mesure par des techniques volumiques peut varier en fonction de la nature de l'adsorbat et ceci est d'autant plus vérifié que la microporosité du solide étudié est élevée. Les mesures classiques utilisant l'azote donnent des valeurs au moins comparatives entre divers adsorbants microporeux.

L'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K est exploité selon diverses méthodes afin d'évaluer le mieux possible la surface spécifique S de l'échantillon ainsi que sa répartition poreuse.

Sur le plan de la surface spécifique, une mesure B.E.T. classique est effectuée malgré ses limites bien connues dans le cas de son utilisation pour les solides microporeux. En effet, la taille des micropores pouvant être de l'ordre de grandeur de la taille des molécules d'azote adsorbées, la théorie B.E.T. supposant une monocouche adsorbée est mise en défaut. Cependant il existe deux autres méthodes beaucoup plus fiables dans le cas de solides microporeux : la méthode t et la méthode α_S . Dans l'annexe 2.1., nous rappelons rapidement le principe de ces deux méthodes ainsi que celui des méthodes BJH et Brunauer qui permettent respectivement de déterminer les distributions mésoporeuse et microporeuse, toujours à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K.

2.1.1.3. Résultats

2.1.1.3.1. Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K

L'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K est typique d'un solide microporeux, comme le montre la figure 2.1. En effet, selon la classification B.D.D.T., la forme de l'isotherme est de type I : le volume d'azote adsorbé aux faibles pressions est très important puisqu'à $P/P^S = 0,1$, près de 70% de la capacité d'adsorption du charbon actif est atteinte. De plus, cette isotherme présente une très légère hystérèse qui, selon la classification de de Boer, est caractéristique de pores en fente.

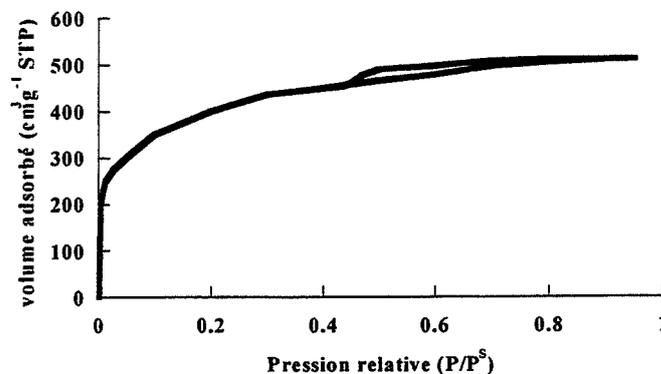


Figure 2.1. Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K sur le charbon actif B.

2.1.1.3.2. Surface spécifique

- *Méthode B.E.T.*

Le calcul de la surface spécifique S par la méthode B.E.T. donne une valeur conventionnelle de $S = 1665 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette valeur n'est qu'indicative car la constante C est proche de 0.

- *Méthode t*

Le diagramme t du charbon actif B se trouve figure 2.2. La surface spécifique calculée par la méthode t est $S = 1550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, valeur légèrement inférieure à celle calculée par la méthode B.E.T. conventionnelle. D'autre part, à partir de $t = 0,4 \text{ nm}$, t et V_{ads} ne sont plus

proportionnels et le volume adsorbé est inférieur à celui qui serait adsorbé sur un solide non poreux. La surface accessible au gaz diminue sans qu'il y ait condensation capillaire, ce qui est le cas de solides microporeux. Le diagramme t représenté figure 2.2 est caractéristique d'un solide très microporeux.

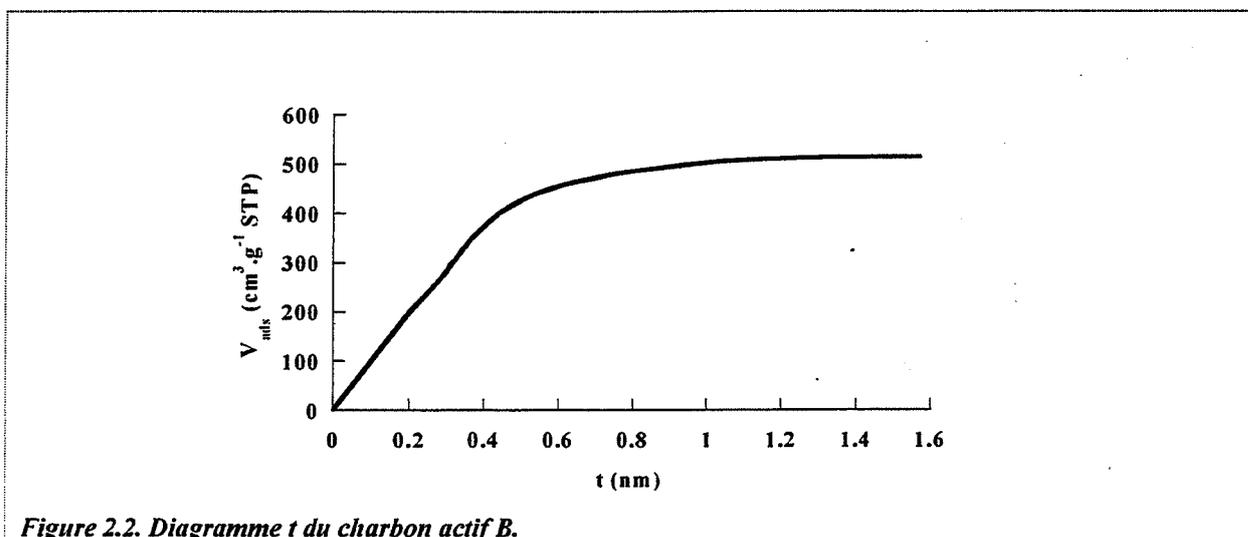


Figure 2.2. Diagramme t du charbon actif B.

- Méthode α_S

Le solide non poreux qui est choisi comme produit de référence pour la méthode α_S est un charbon actif macroporeux qui présente un isotherme de type III et qui développe une surface spécifique très faible pour un charbon actif ($107 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). L'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K sur ce charbon actif de référence et sa transformée $\alpha_S = f(P/P^S)$ sont respectivement représentées figures 2.3.a. et 2.3.b.

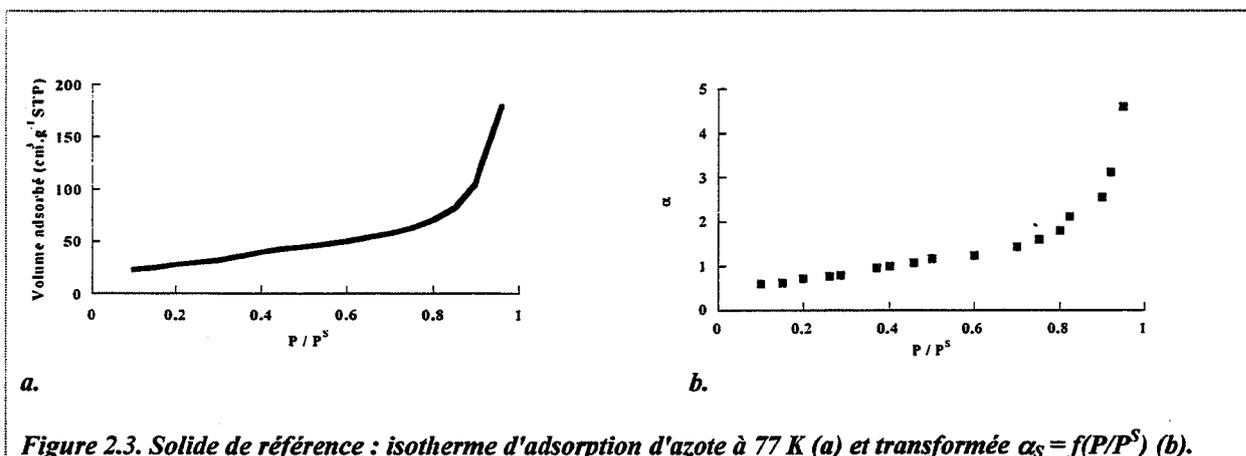


Figure 2.3. Solide de référence : isotherme d'adsorption d'azote à 77 K (a) et transformée $\alpha_S = f(P/P^S)$ (b).

A partir de la transformée $\alpha_S = f(P/P^S)$ de la référence et de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K sur le charbon actif B (figure 2.1.), il est possible d'obtenir le diagramme α_S du charbon actif B (figure 2.4.).

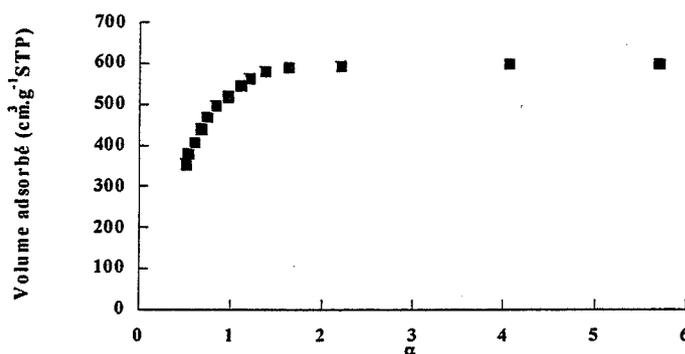


Figure 2.4. Diagramme α_S du charbon actif B.

Dans le cas d'un solide non poreux, le diagramme α_S aurait été une droite. La déviation observée sur la figure 2.4. est caractéristique d'un solide microporeux. En effet, à l'instar du diagramme t , la pente de la courbe en tout point décroît pour des valeurs de α_S croissantes. La surface accessible au gaz diminue donc au cours de l'adsorption, ce qui est caractéristique de micropores.

La pente V_{ads} / α_S de la première droite du diagramme α_S permet de calculer la surface spécifique totale de l'échantillon de charbon actif B : $S = 1850 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette valeur, calculée par la méthode qui présente le moins d'inconvénients dans le cas d'un solide microporeux, est sensiblement supérieure aux deux autres trouvées précédemment.

2.1.1.3.3. Répartition de la taille des pores

- *Méthode BJH*

L'application de la méthode BJH met en évidence la présence d'une distribution de mésopores centrée autour d'un rayon de 1,8 nm (figure 2.5.). Toutefois, cette taille de pores est proche de la limite inférieure de la méthode BJH et donc l'importance de ces mésopores est à considérer avec précaution, d'autant plus que les volumes poreux correspondants sont faibles.

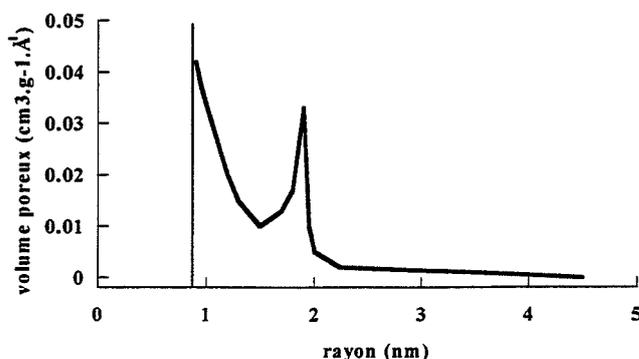


Figure 2.5. Distribution de tailles de pores selon la méthode BJH.

- *Méthode de Brunauer*

La méthode de Brunauer montre que le charbon actif granulé B présente une distribution microporeuse centrée autour d'un rayon de 0,9 nm. Toutefois, une telle valeur est proche de la limite inférieure de la mesure par l'appareillage. Il est donc probable qu'il existe davantage de pores de rayon inférieur à 0,9 nm que ne le laisse penser la courbe de répartition de la figure 2.6. Aussi, en comparant les courbes 2.5. et 2.6., il apparaît que le pic mésoporeux mis en évidence par la méthode BJH est en fait noyé dans la traînée du pic microporeux observé par la méthode de Brunauer.

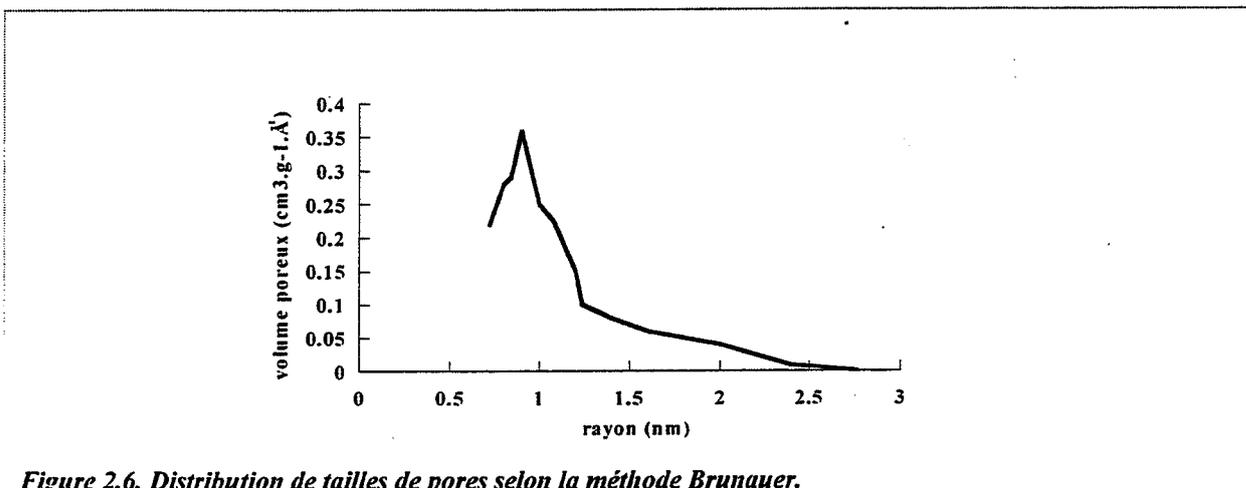


Figure 2.6. Distribution de tailles de pores selon la méthode Brunauer.

- *Porosimétrie par intrusion de mercure*

Afin d'étudier la répartition poreuse dans le cas des macropores (non identifiable par les méthodes qui exploitent l'isotherme d'adsorption d'azote), nous avons utilisés la porosimétrie mercure. Le porosimètre à mercure utilisé donne une distribution poreuse en volume. Comme le montre la figure 2.7., la porosimétrie mercure révèle une distribution poreuse bimodale : en plus des micropores observés à la limite de détection inférieure de la méthode, il existe de larges macropores de rayon centré autour d'une valeur de 3,5 µm.

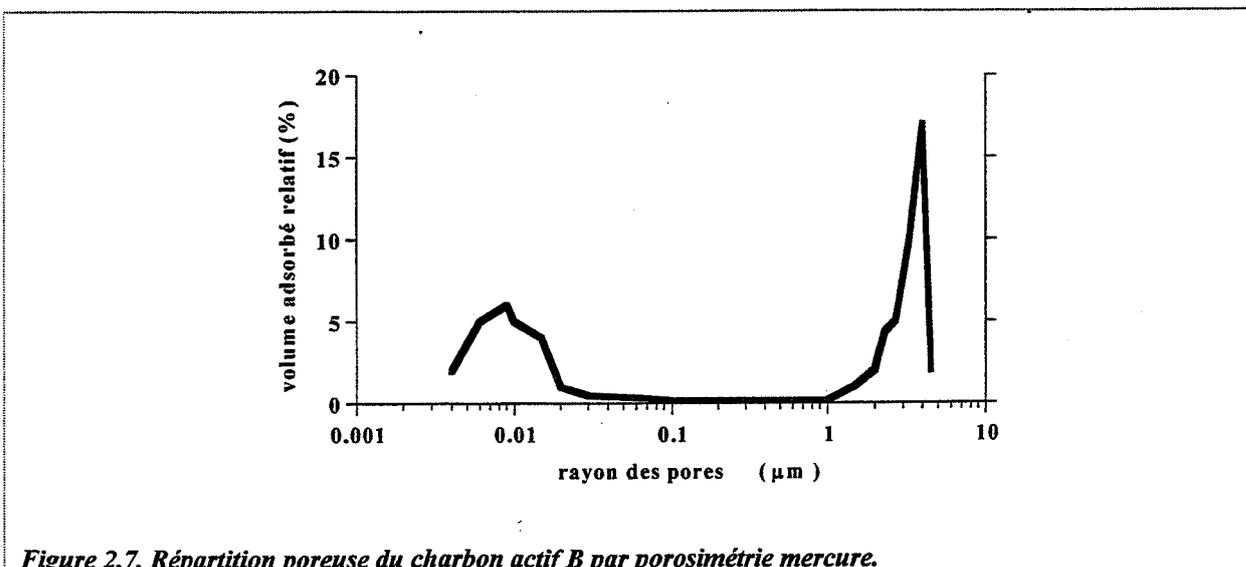


Figure 2.7. Répartition poreuse du charbon actif B par porosimétrie mercure.

2.1.1.3.4. Mesure de la masse volumique ρ_s et de la porosité ε

Les mesures obtenues par pycnométrie hélium donnent une valeur moyenne de masse volumique solide $\rho_s = 1,60 \text{ g.cm}^{-3}$ en considérant la masse de l'échantillon dégazé comme référence. La masse volumique apparente ρ_A des granulés de charbon actif a été calculée à partir des mesures directes de la masse de l'échantillon et du volume externe des granulés à l'aide d'un pied à coulisse: $\rho_A = 0,561 \text{ g.cm}^{-3}$. Ces deux masses volumiques permettent de calculer la porosité ε ainsi que le volume poreux massique V_p du charbon B selon les équations (E2.1) et (E2.2).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_A}{\rho_s} \quad (\text{E2.1})$$

$$V_p = \rho_a^{-1} - \rho_s^{-1} \quad (\text{E2.2})$$

Ainsi, d'après (E2.1) et (E2.2) : $\varepsilon = 0,65$ et $V_p = 1,16 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$.

A titre comparatif, la masse volumique solide théorique du graphite est égale à $2,27 \text{ g.cm}^{-3}$ [1]. Les graphites naturels ou artificiels cités dans la littérature possèdent des masses volumiques solides généralement comprises entre $2,00$ et $2,25 \text{ g.cm}^{-3}$ [2, 3]. Les écarts importants entre ces dernières valeurs et celle de ρ_s montrent clairement l'effet de la porosité dans le cas du charbon actif B.

2.1.2. Caractérisation de la topographie de surface

2.1.2.1. Microscopie électronique à balayage

La surface externe d'un granulé de charbon actif B a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de modèle Jeol JSM 840. L'échantillon ne nécessite pas de métallisation préalable à l'or car le charbon actif est suffisamment conducteur pour évacuer les charges. Les figures 2.8.a. et 2.8.b. représentent l'aspect de la surface externe d'un granulé pour deux grossissements différents (respectivement $\times 400$ et $\times 4000$).

Nous pouvons distinguer une surface très accidentée. La surface externe est constituée de cristallites solides de formes très diverses et laisse apparaître des cavités et des fentes dont la taille est de l'ordre de la dizaine de micromètres. Les observations obtenues par microscopie électronique sont donc parfaitement concordantes avec les mesures de porosimétrie mercure qui indiquaient la présence de macropores de demi-largeur de l'ordre de quelques μm (cf figure 2.7.). La figure 2.8.b. montre toutefois que les cristallites solides ne sont pas de forme totalement aléatoire puisque ceux-ci présentent généralement une face plane et une sorte d'arrangements de différents plans en escalier.

Cette forme particulière des blocs solides provient de l'origine graphitique du charbon actif. Cependant l'activation et la mise en forme du produit ont créé l'agencement géométriquement hétérogène observé sur la figure 2.8. Comme nous l'avons évoqué au chapitre 1, le charbon actif peut être considéré comme étant constitué de plans graphitiques parallèles mais désordonnés. La figure 2.8. montre, qu'à une plus grande échelle, cette structure lamellaire

désordonnée est aussi observée au niveau des cristallites. La mise en forme par extrusion est certainement également responsable des cavités macroporeuses de grande taille.

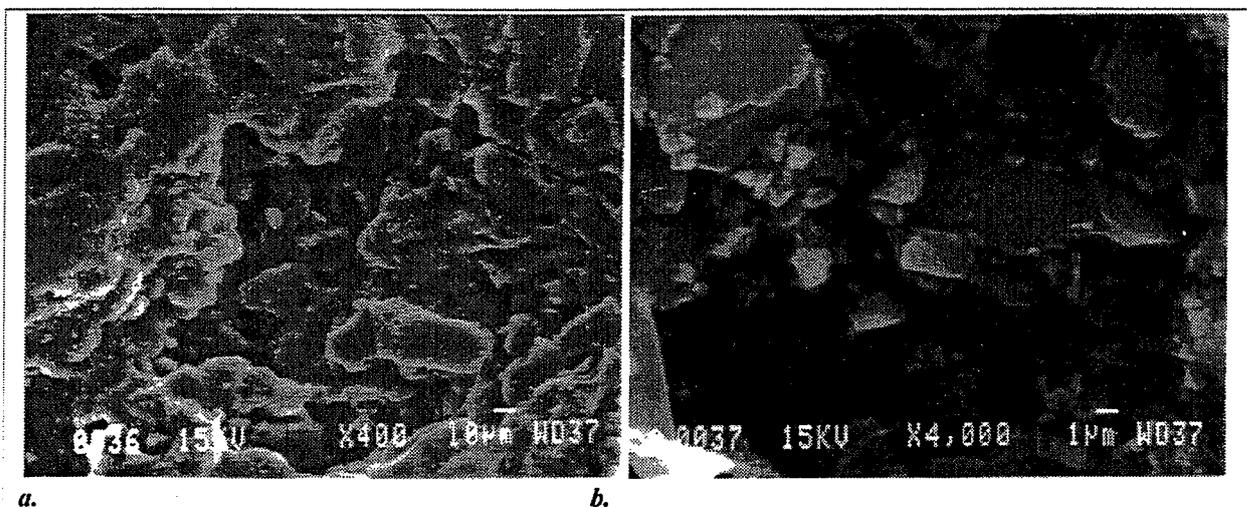


Figure 2.8. Observation par microscopie électronique à balayage de la surface externe d'un granulé extrudé de charbon actif B.

2.1.2.2. Mesure de la rugosité de surface

Les photographies obtenues par microscopie électronique à balayage montrent une surface externe très tourmentée. La surface externe développée réellement par un granulé est un paramètre qui intervient lors du phénomène d'adsorption. En effet, c'est cette zone seulement qui se trouve en contact avec une atmosphère gazeuse rapidement renouvelée. C'est pourquoi nous avons déterminé le rapport entre la surface externe si un granulé de charbon B est considéré comme lisse ($S_e(l)$) et la surface externe réellement développée par le granulé si sa rugosité est prise en compte ($S_e(r)$).

2.1.2.2.1. Principe de la mesure - Appareillage

Pour mesurer la rugosité du charbon actif de forme cylindrique, nous avons utilisé un appareil de mesure d'état de surface de type TALYSURF 10 (par Rank Precision Industries) qui est habituellement employé pour étudier des pièces métalliques. Etant donné la dureté du charbon actif B, une telle mesure est réalisable sur un extrudé. La méthode consiste à déplacer lentement une pointe mobile sur la surface du charbon le long d'une génératrice du cylindre. Un palpeur portant la pointe produit alors un signal électrique correspondant au profil de la longueur balayée. Une représentation en deux dimensions est ainsi fournie et permet de comparer la distance parcourue par la pointe à la hauteur de l'échantillon.

L'appareil est constitué de deux parties distinctes : le bloc d'avance (avec le capteur) et le bloc amplificateur-enregistreur (voir figure 2.9.). Le bloc d'avance, par l'intermédiaire de l'assemblage à charnière, permet de régler la position du capteur. Le capteur utilise une méthode de transduction optique pour sonder le mouvement vertical du palpeur. Le système optique comprend les trois éléments suivants :

- un guide lumineux et un porte-lampe fixés à l'assemblage à charnière.
- un ensemble distributeur de faisceau + cellules photo-électriques.

- une tige qui porte le palpeur. Elle est asservie au mouvement vertical du palpeur qui suit le relief de l'échantillon.

En position d'équilibre, le rayon lumineux est aligné avec le distributeur de faisceau qui répartit la lumière de manière égale sur les deux éléments photo-électriques : les signaux des cellules photo-électriques s'annulent. Lorsque le palpeur parcourt la surface de l'échantillon, la tige est en mouvement vertical et ainsi la distribution lumineuse est inégale entre les deux cellules photo-électriques. Cette différence de signal est directement proportionnelle à la position verticale du palpeur. Le signal est enfin amplifié par le bloc amplificateur-enregistreur et le tracé topographique du chemin parcouru par le capteur est alors obtenu sur papier.

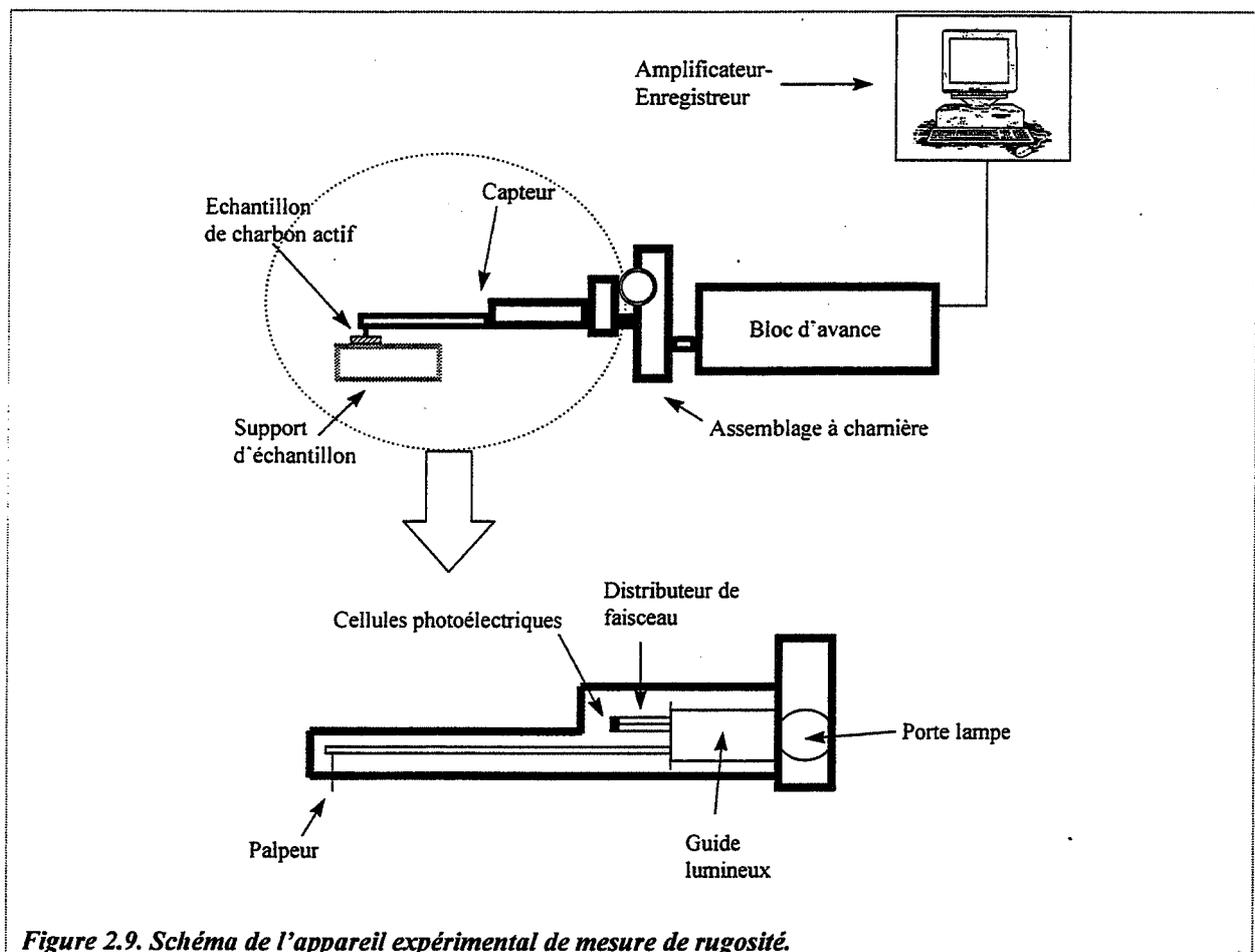


Figure 2.9. Schéma de l'appareil expérimental de mesure de rugosité.

2.1.2.2. Résultats - Discussion

Deux mesures ont été effectuées, chacune sur un granulé de charbon actif différent. Signalons que les granulés présentent une hauteur ($h = 5 \text{ mm}$) suffisamment longue pour permettre une mesure représentative. En calculant le rapport r égal à la longueur parcourue par le palpeur divisée par la hauteur de l'échantillon, les résultats sont :

Echantillon A : $r = 3,56$.

Echantillon B : $r = 3,68$.

La mesure est donc reproductible de manière satisfaisante. La valeur moyenne $r = 3,6$ peut être retenue. En portant cette valeur au carré, nous obtenons le rapport entre la surface externe de l'échantillon de charbon actif en tenant compte de la rugosité et la surface externe du même échantillon considéré comme lisse :

$$S_e(r) / S_e(l) = 13,0$$

Cette mesure de l'état de surface permet de quantifier la nature rugueuse de la surface d'un granulé extrudé et ainsi de démontrer que la surface externe réelle est largement supérieure à celle calculée en considérant un granulé comme un cylindre parfaitement lisse. Il est enfin à noter que ce rapport est un rapport minimisé puisque la mesure topographique est limitée par la taille de la pointe du palpeur.

2.1.3. Mesure de la capacité calorifique du charbon B

2.1.3.1. Rappels sur la capacité calorifique du graphite [4, 5]

L'évolution de la capacité calorifique avec la température entre 50K et 1000K est reportée figure 2.10. Ces valeurs sont plutôt faibles par rapport à la grande majorité des solides. Les particularités des variations de C_p avec la température sont liées à la structure lamellaire du graphite où les interactions entre atomes d'un même plan sont très fortes alors que celles entre atomes de plans différents sont très faibles.

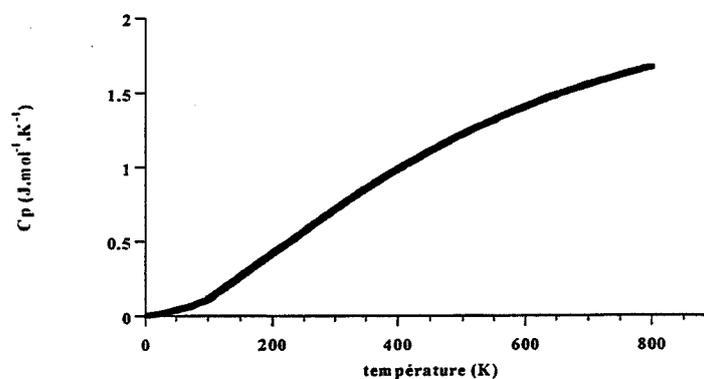


Figure 2.10. Variation de la capacité calorifique à pression constante du graphite entre 0 et 1000 K.

2.1.3.2. Méthode utilisée - Principe

La méthode de mesure de la capacité calorifique C_p est détaillée dans l'annexe 2.2. Son principe consiste à mesurer par D.S.C. les variations dH / dt lorsqu'on soumet un échantillon de charbon actif à une rampe de température dT / dt [6]. Par définition de la capacité calorifique, il est alors possible de mesurer C_p en fonction de la température selon l'équation (E2.3).

$$C_p = \frac{(dH/dt)_p}{(dT/dt)_p} \quad (E2.3)$$

2.1.3.3. Appareillage - Procédure

Le calorimètre différentiel employé est un modèle SETARAM DSC 111 en position verticale. Cet appareil permet une détermination directe du C_p , sans étalonnage préalable (habituellement avec du saphir). Les cellules utilisées sont des nacelles en platine. Les mesures « blanc » et « échantillon » sont réalisées sous balayage d'argon (inerte à l'égard de l'adsorption).

La procédure commune pour les deux mesures « blanc » et « échantillon » est la suivante : un premier palier suffisamment long (10 minutes) est imposé pour assurer une stabilité en température à 20°C avant le début de la montée en température. La gamme de température parcourue va de 20°C à 200°C, ce qui couvre le domaine qui nous intéresse lors des mesures gravimétriques d'adsorption sur le charbon actif. Nous utilisons une vitesse de montée en température suffisamment faible pour avoir un bon équilibre thermique au sein de l'échantillon mais suffisamment élevée pour permettre des effets thermiques forts (et donc plus aisément mesurables). Après plusieurs essais, il est apparu que le meilleur compromis est une vitesse de 3°C.min⁻¹. En fin d'expérience la température est ensuite maintenue pendant 5 minutes afin de caractériser la ligne de base finale.

L'échantillon utilisé est une poudre obtenue par broyage (10 secondes en broyeur à billes de type Dangoumau) de la forme granulée d'origine. Cette poudre a une granulométrie de [100µm-200µm]. Nous avons préféré opérer de cette manière car des essais faits sur les granulés n'ont pas permis une mesure de capacité calorifique correcte. La forme pulvérulente permet en effet de meilleurs contacts thermiques et semble donc plus appropriée. La masse de l'échantillon (34,4 mg) est celle permettant un remplissage maximum de la nacelle, ceci afin d'accroître les effets thermiques mesurés.

Remarque : il est très important de noter que l'équation (E2.3) n'est valable que dans le cas où, sur le domaine de température étudié, aucune thermogénèse ne se produit, c'est-à-dire qu'aucune transformation susceptible de créer ou de consommer de la chaleur n'apparaît. Dans ce cas, il convient en effet d'ajouter un terme d'échange de chaleur relatif à toute transformation. Or, nous savons qu'à 25°C certaines espèces sont adsorbées à la surface du charbon actif puisque nous avons observé en thermodésorption plusieurs pics de désorption jusqu'à 800°C. Il faut donc s'assurer que, lors des mesures calorimétriques, le solide ne désorbe aucune espèce jusqu'à la température maximale d'étude (200°C). C'est pourquoi, avant la mesure « échantillon », le charbon actif est préalablement dégazé à l'aide d'un balayage d'argon entre 20°C et 300°C avec une vitesse de montée en température de 20°C.min⁻¹ puis pendant 15 minutes à 300°C. L'échantillon est enfin refroidi sous argon et maintenu à 20°C dans ce gaz jusqu'à son analyse ultérieure comme décrit ci-dessus.

2.1.3.4. Résultats - Discussion

Le thermogramme obtenu lors du dégazage de l'échantillon présente un pic très net (figure 2.11.). Ceci montre bien que, sans cette précaution, le signal calorimétrique mesuré et

interprété comme celui du charbon actif pur aurait été erroné car il correspondait en fait à la variation de capacité calorifique du charbon et des espèces adsorbées (en quantité variable avec la température et le temps). Les variations des puissances thermiques des mesures « blanc » et « échantillon » avec la température sont représentées sur la figure 2.12. La différence entre les deux courbes permet d'accéder aux variations du C_p de notre charbon actif avec la température ; ces évolutions sont reportées figure 2.13.

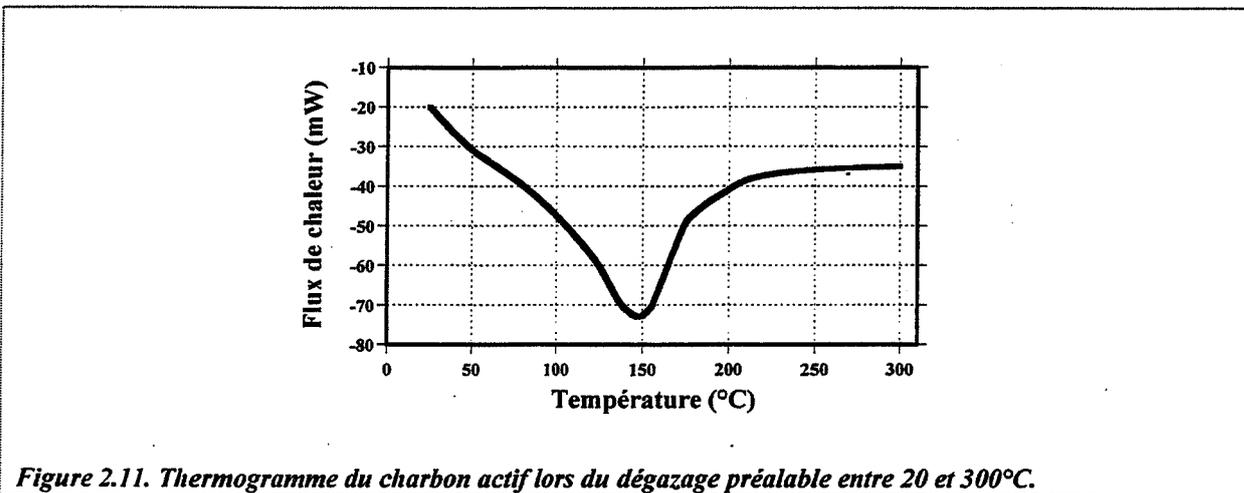


Figure 2.11. Thermogramme du charbon actif lors du dégazage préalable entre 20 et 300°C.

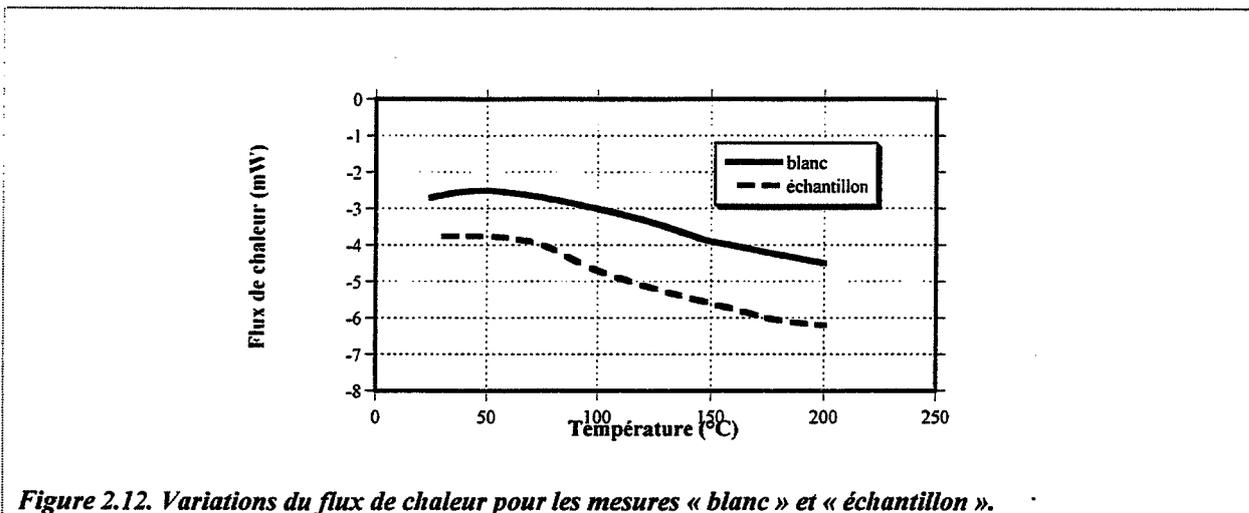


Figure 2.12. Variations du flux de chaleur pour les mesures « blanc » et « échantillon ».

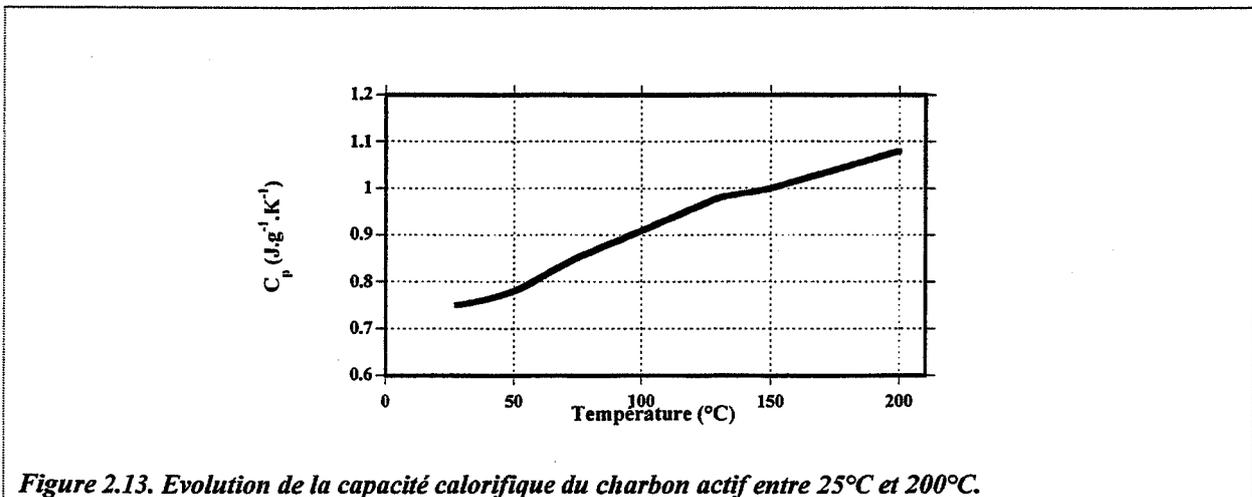


Figure 2.13. Evolution de la capacité calorifique du charbon actif entre 25°C et 200°C.

Les valeurs de C_p (T) obtenues sur notre charbon actif peuvent être comparées à celle du graphite [5] et à celle de certains types de bois, par exemple le hêtre [7]. Sur un domaine de température allant de 300K à 450K, la capacité calorifique du graphite est assez proche quoique légèrement inférieure à celle du charbon actif, elle-même inférieure à celle du bois de hêtre. La nature du matériau carboné a donc un effet direct sur la valeur de la capacité calorifique : celle-ci évolue selon le degré d'hétérogénéité du matériau. Ainsi, la capacité calorifique augmente avec le degré d'hétérogénéité de la structure carbonée.

2.1.4. Caractérisation de la nature chimique de la surface

Nous avons vu au chapitre 1 que la nature chimique de la surface d'un charbon actif est complexe car très hétérogène. Pour mieux cerner la nature des groupements chimiques de surface, nous avons utilisé différentes méthodes classiques déjà évoquées au chapitre 1 (spectrométrie infra-rouge, thermodésorption) ainsi que d'autres techniques appliquées moins fréquemment à l'étude des charbons actifs (couplage DSC-IR, spectrométrie IR en cellule chauffante, fluorescence X).

2.1.4.1. Spectrométrie infrarouge

La technique infra-rouge pourrait poser a priori des problèmes en ce qui concerne l'analyse de produits carbonés puisque ceux-ci sont connus pour absorber très fortement les radiations, en particulier dans l'infra-rouge. Toutefois les derniers développements de cette technique (notamment l'infra-rouge à transformée de Fourier) permettent d'obtenir en règle générale des spectrogrammes intéressants, à condition que le produit carboné soit suffisamment bien réduit en poudre par broyage et dispersé convenablement dans KBr. Selon leur mise en forme, la plupart des charbons actifs peuvent être ainsi broyés et analysés.

Finalement, la technique de spectrométrie IR est une des moins problématiques en ce qui concerne les charbons actifs, au vu de leur grande complexité chimique. Même si cette technique ne permet pas d'identifier de manière distincte l'ensemble des groupements chimiques, elle permet de distinguer quelques groupements d'atomes caractéristiques.

Le spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier utilisé est un modèle FTS 185 (Bio-Rad) avec acquisition informatique sous environnement Windows. L'échantillon est obtenu par dispersion dans KBr d'un granulé broyé. Il est ensuite analysé par réflexion diffuse.

Le spectrogramme du charbon actif B (figure 2.14.) fait apparaître des pics d'absorption à 3058 cm^{-1} , 1703 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} , une large enveloppe entre 1500 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} (incluant notamment des pics à 1250 cm^{-1} et 1100 cm^{-1}) ainsi qu'une série de trois pics à 879 cm^{-1} , 800 cm^{-1} et 750 cm^{-1} . Un léger épaulement à 3400 cm^{-1} peut être également détecté.

De nombreux auteurs [8, 9, 10, 11] ont aussi observé des pics autour de 1700 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} ainsi que le pic à 1250 cm^{-1} contenu dans l'enveloppe entre 1000 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} . Ces pics sont habituellement attribués respectivement à la liaison C=O, aux liaisons C=C des noyaux aromatiques et aux liaisons C-O. Plus précisément, le pic à 1703 cm^{-1} peut être attribué aux fonctions cétones ou, en l'associant à l'épaulement à 3400 cm^{-1} , aux fonctions aldéhyde ou acide carboxylique. Le pic à 1250 cm^{-1} peut être attribué à la fonction éther ou à la fonction phénol, en l'associant à l'épaulement à 3400 cm^{-1} ainsi qu'aux pics caractéristiques

des noyaux aromatiques. Le pic à 3058 cm^{-1} ainsi que les pics dans la zone $750\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des liaisons C-H des noyaux aromatiques.

D'autre part, un dispositif de chauffage est relié à la cellule contenant l'échantillon de charbon actif B. Cette cellule chauffante permet de suivre l'évolution du spectrogramme IR de l'échantillon en fonction de la température entre 20°C et 670°C et ainsi de déceler la dégradation des fonctions chimiques présentes à la surface du solide. L'échantillon destiné à l'analyse est préparé en broyant des granulés de charbon actif B et en dispersant cette poudre dans du KBr. L'analyse est menée sous balayage d'argon en imposant une montée de température de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et en relevant un spectre tous les 50°C . L'évolution du spectrogramme IR du charbon actif B avec la température est représentée figure 2.15.

Le spectrogramme IR du charbon actif demeure inchangé jusqu'à une température de 500°C . Au-delà de cette température, les pics à 3058 cm^{-1} et 1703 cm^{-1} commencent à disparaître. Parallèlement à cette disparition, le pic caractéristique du dioxyde de carbone apparaît à 2400 cm^{-1} . Il y a donc bien dégradation de certains groupements oxygénés à partir de 500°C . Malheureusement, avec la température croissante, la qualité du spectre diminue nettement à cause de l'effet des phonons. Les spectres les moins précis correspondent justement aux températures les plus intéressantes, c'est-à-dire aux températures supérieures à 500°C .

Afin de vérifier les résultats obtenus avec la cellule chauffante, nous avons aussi analysé des échantillons de charbons B chauffés à différentes températures. Trois échantillons supplémentaires ont ainsi été obtenus par chauffage dans un four avec une montée en température de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et un palier final de 10 min :

- *échantillon IR1* : un échantillon chauffé jusque 670°C (ce qui correspond à la température finale imposée par la cellule chauffante),
- *échantillon IR2* : un échantillon chauffé jusque 950°C
- *échantillon IR3* : l'échantillon IR2 placé, après traitement, à l'air ambiant pendant 16 h.

Les trois spectrogrammes IR obtenus sont comparés au spectrogramme IR de la figure 2.14. sur la figure 2.16. Ces essais confirment ce que laisse apparaître la figure 2.15., c'est-à-dire qu'un chauffage du charbon actif jusque à une température de 670°C (échantillon IR1) provoque la disparition progressive des groupements chimiques correspondant aux pics à 3058 cm^{-1} , 1703 cm^{-1} et 1583 cm^{-1} . Le spectrogramme de l'échantillon IR2 est proche du spectrogramme d'un corps noir (absorbance sur tout le spectre). Un chauffage plus poussé (jusque 950°C) provoque la disparition totale des groupements chimiques décelables par spectrométrie IR. Enfin, les spectrogrammes des échantillons IR2 et IR3 sont identiques : les transformations subies ne sont pas réversibles.

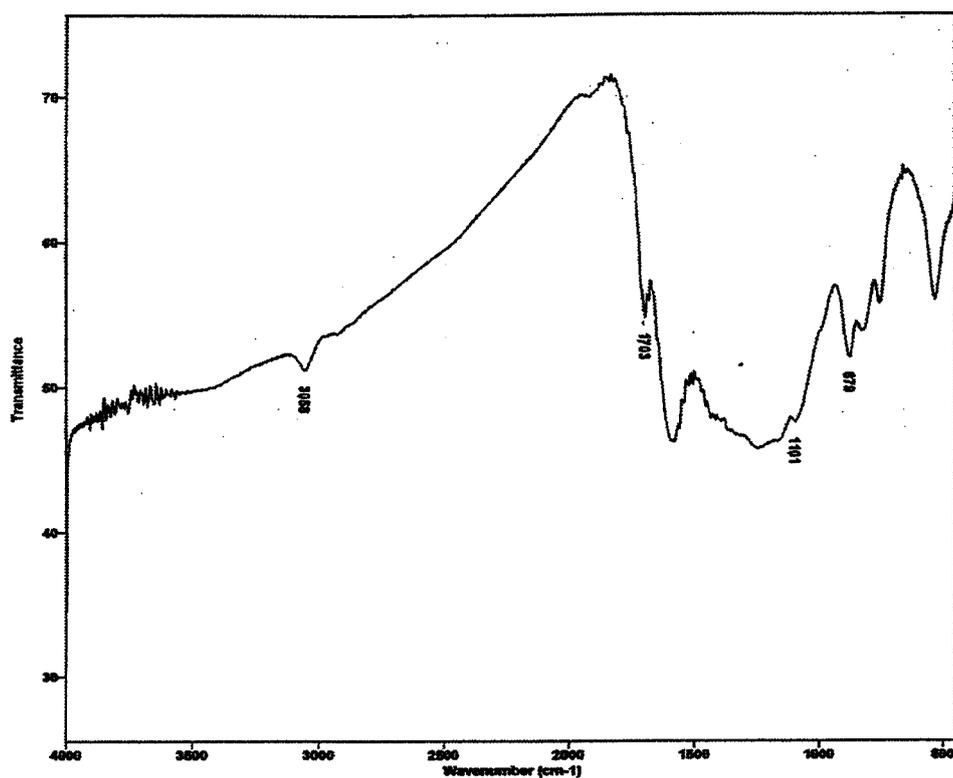


Figure 2.14. Spectrogramme IR du charbon actif B.

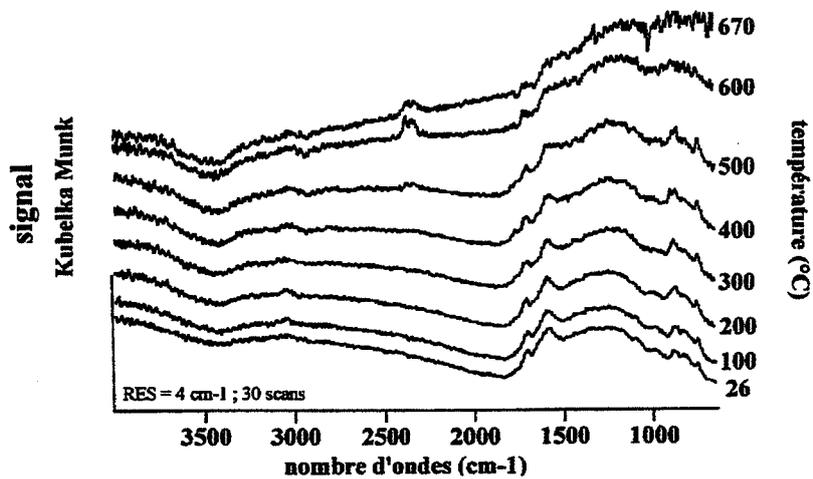


Figure 2.15. Evolution du spectrogramme IR du charbon actif en fonction de la température.

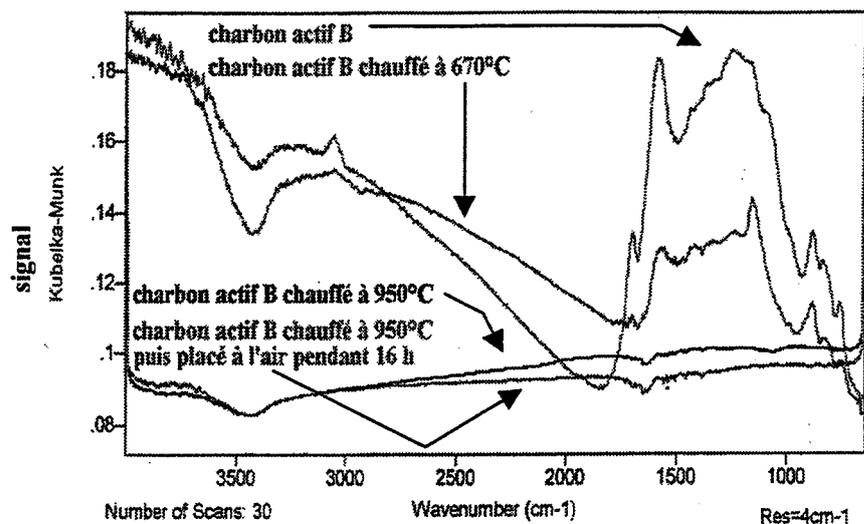


Figure 2.16. Comparaison des spectrogrammes IR du charbon actif B chauffé à différentes températures.

2.1.4.2. Mesures couplées DSC - IR

L'appareillage de D.S.C. décrit au paragraphe 2.1.3., couplé à une microbalance, permet d'observer l'évolution de la masse d'un échantillon ainsi que celle du flux de chaleur échangé en fonction de la température imposée à l'échantillon étudié. Ce dispositif est de surcroît couplé à un spectromètre infra-rouge de modèle FTS 40 (Bio-Rad) qui permet d'établir le spectre d'absorption IR des gaz qui se forment lors de la dégradation du solide sous l'effet de la température.

L'échantillon étudié est constitué de trois granulés de masse 22,2 mg placés sous un flux d'argon. L'échantillon est soumis à une rampe de température de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre des températures de 20°C et 800°C . Les évolutions de la masse et du flux de chaleur échangé en fonction de la température sont représentées figure 2.17. L'évolution du spectrogramme IR des gaz qui proviennent de la dégradation du solide est représentée figure 2.18.

Les deux figures 2.17. et 2.18. montrent qu'au cours du chauffage, un dégagement de vapeur d'eau se produit vers 100°C . A partir de 120°C , l'échantillon perd faiblement de la masse et le spectrogramme IR signale un dégagement de dioxyde de carbone à partir de 150°C jusque 800°C . En outre, à partir de 550°C , un dégagement de monoxyde de carbone accompagne le dégagement de dioxyde de carbone ce qui se traduit par une forte perte de masse et un fort effet thermique (figure 2.17.).

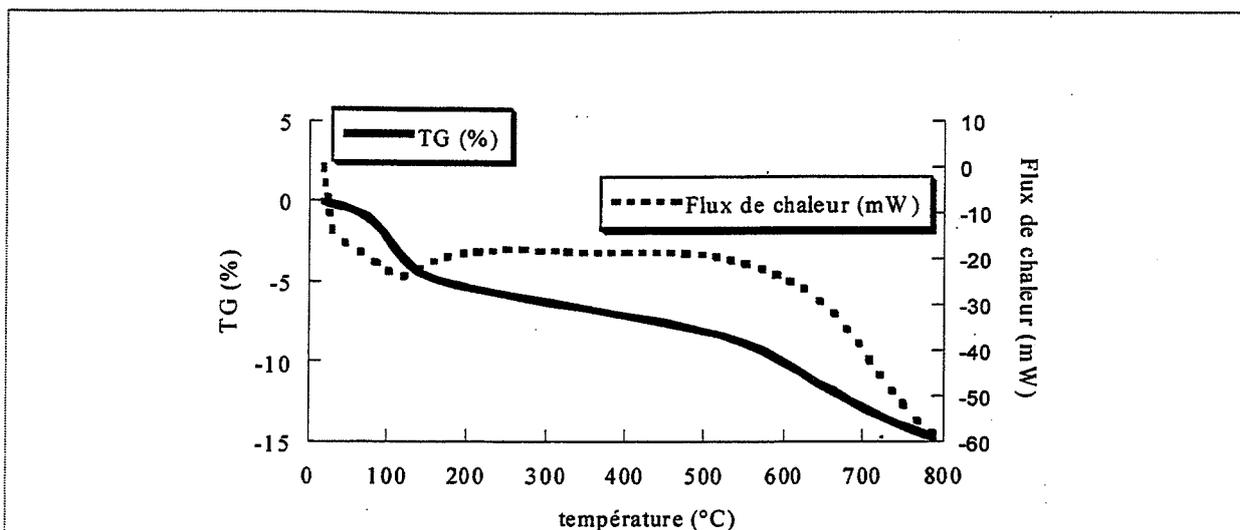


Figure 2.17. Couplage de l'analyse thermogravimétrique (TG) et de la calorimétrie différentielle pour le charbon actif B sous balayage d'argon.

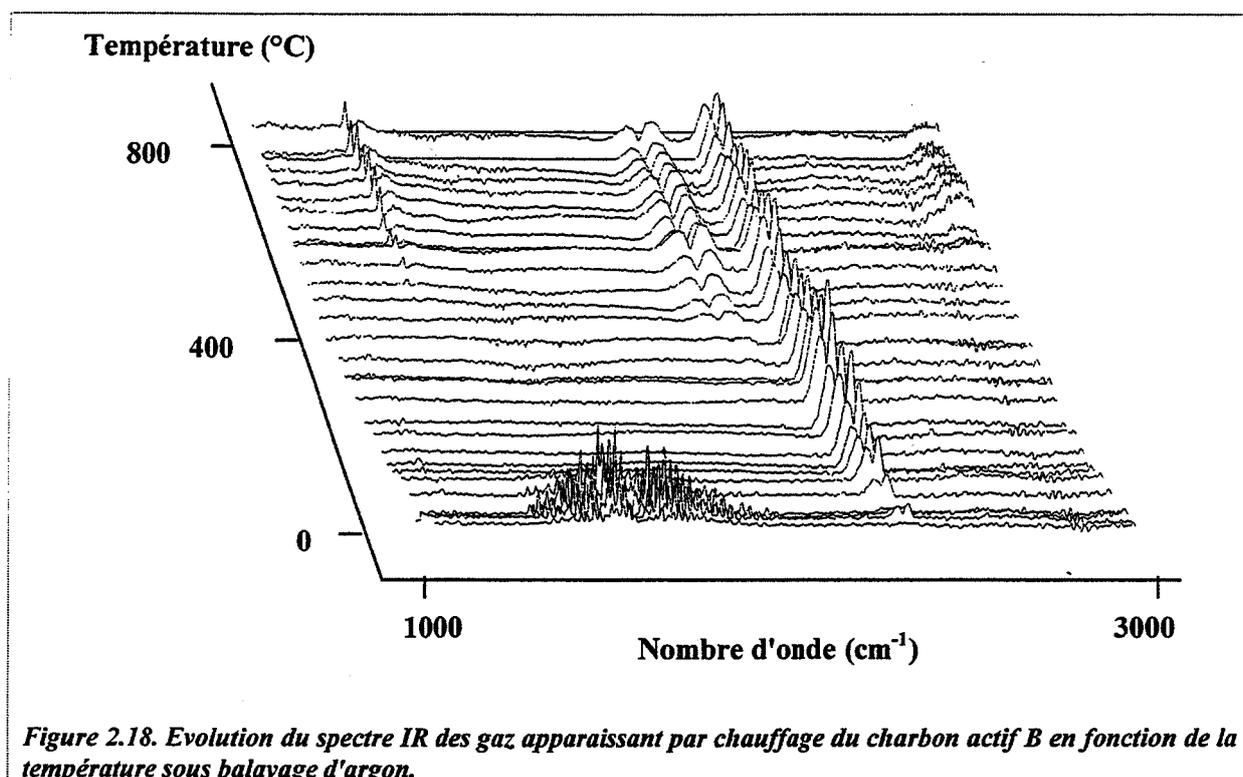


Figure 2.18. Evolution du spectre IR des gaz apparaissant par chauffage du charbon actif B en fonction de la température sous balayage d'argon.

2.1.4.3. Mesures de thermodésorption

Les mesures de thermodésorption consistent à imposer une rampe de température à un échantillon sous vide et d'observer les espèces gazeuses qui proviennent de la décomposition thermique du matériau par spectrométrie de masse. L'appareillage comprend : un spectromètre de masse quadripolaire Balzers QDP 112A, un four Setaram 1000 programmable en vitesse de montée en température et en temps de palier, deux unités de pompage pour la mise sous vide secondaire ainsi qu'un système d'acquisition informatique.

L'échantillon de masse 6 mg est tout d'abord dégazé sous vide à l'aide du bloc de pompage. Il est ensuite chauffé avec une montée en température de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 800°C . Il est ainsi possible de suivre, en fonction de la température, les molécules dégazées par l'intermédiaire du rapport m/e correspondant aux différents fragments. L'étude a été conduite pour des rapports m/e allant de 1 à 200. Seuls les fragments relatifs à H_2 , H_2O , CO et CO_2 sont détectés de façon significative (voir tableau 2.1.). La figure 2.19. représente l'évolution des fragments principaux du tableau 2.1. en fonction de la température. Signalons que, sur la figure 2.19., l'unité de concentration est arbitraire et différente selon le gaz.

La figure 2.19. montre que le charbon actif B perd de la vapeur d'eau à partir de 100°C puis à nouveau au-delà de 600°C . L'élimination du fragment CO_2 se manifeste par un premier pic vers 200°C qui s'étale jusqu'à 550°C , presque immédiatement suivi par un second pic à partir de 600°C , qui accompagne le second pic du fragment H_2O . Un pic correspondant au fragment CO sans qu'il soit possible de l'attribuer à la molécule CO ou à la molécule CO_2 . Enfin, un pic correspondant à H_2 est signalé à partir de 700°C .

molécule	m/e	fragment
H_2O	18	H_2O
CO_2	44	CO_2
	28	CO
	16	O
CO	28	CO
	16	O
H_2	2	H_2

Tableau 2.1. Rapports m/e des différents fragments principaux des gaz analysés.

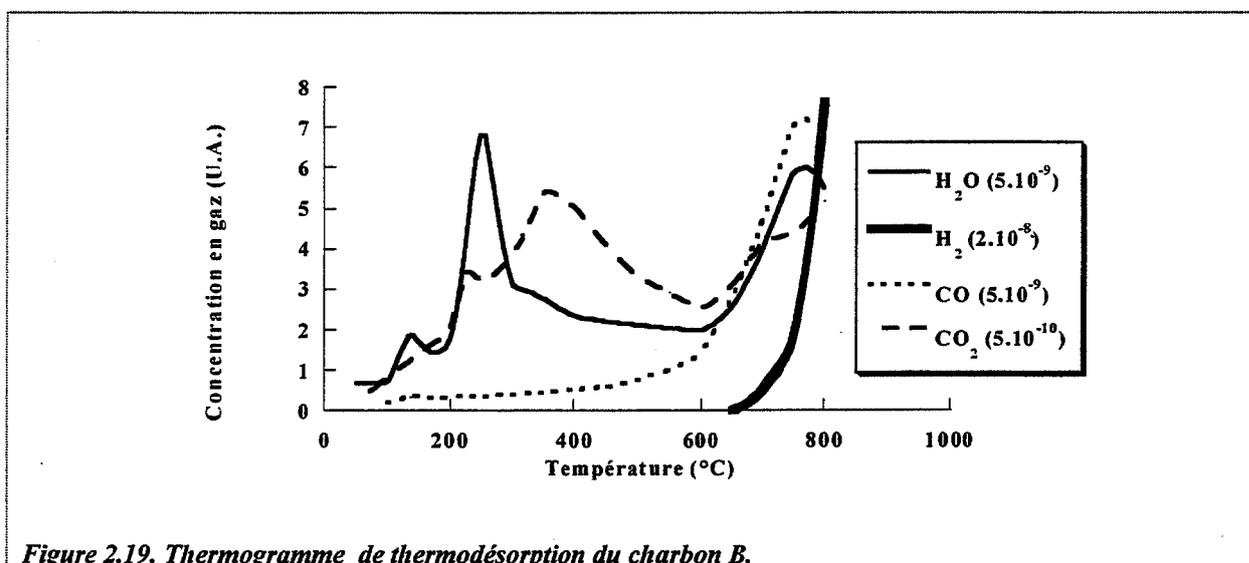


Figure 2.19. Thermogramme de thermodésorption du charbon B.

2.1.4.4. Fluorescence X

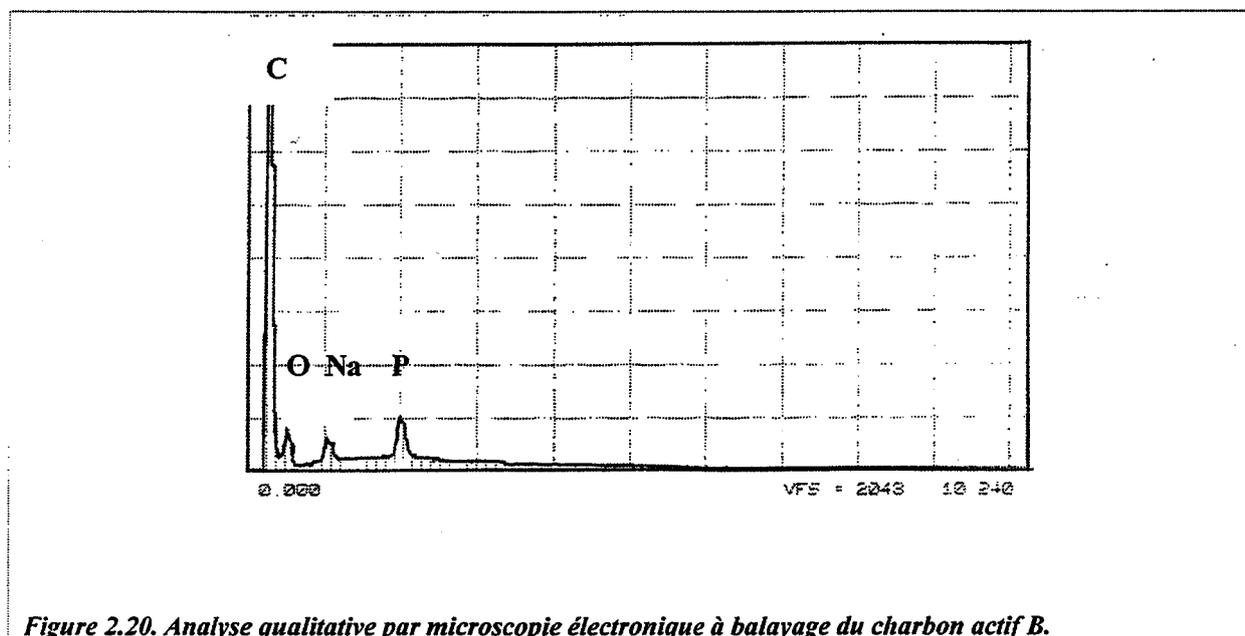
Les mesures de fluorescence X sont réalisées en utilisant un appareil Philips de type PW 1404 à anode de rhodium, sous vide (pression de 3 Pa). Celui-ci fournit le spectre de fluorescence X de l'échantillon en fonction de l'angle 2θ . L'échantillon de charbon actif B analysé est obtenu à partir de plusieurs granulés broyés. Les différents éléments repérés par fluorescence

X sont reportés sur le tableau 2.2, avec la valeur 2θ relative à la bande K_{α} et à l'intensité du pic. La fluorescence X permet de mettre en évidence la présence des éléments sodium, silicium, potassium, calcium, phosphore et aluminium.

Élément	Na	Si	K	Ca	P	Al
2θ (degrés)	27,8	109	114	136	141	145
Intensité (kcps)	0,65	0,49	1,00	1,25	20,0	0,48

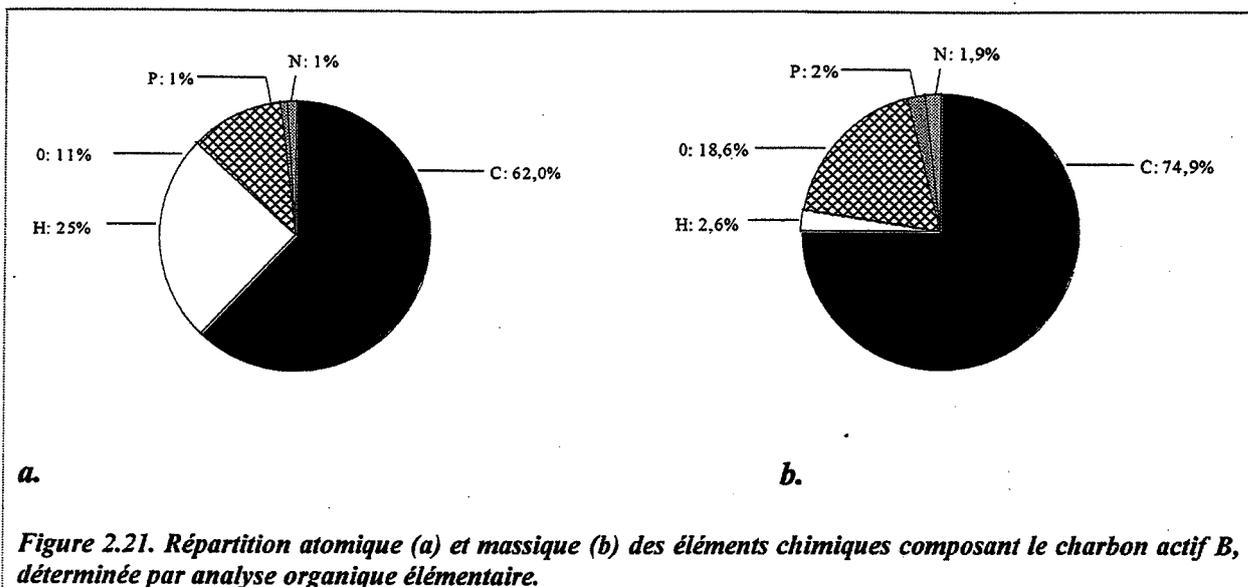
Tableau 2.2. Analyse qualitative par fluorescence X du charbon actif B.

Une analyse micrographique a été effectuée sur un échantillon de charbon actif B par microscopie électronique à balayage présenté au paragraphe 2.1.2.1. L'analyse qualitative par spectrométrie X associée au M.E.B. donne un spectre tel que le montre la figure 2.20. où les pics observés correspondent aux éléments carbone, oxygène mais aussi sodium et phosphore.



2.1.4.5. Analyse chimique organique élémentaire

A partir des résultats qualitatifs obtenus par spectrométrie X, nous avons fait appel au centre C.N.R.S. de Solaize afin d'obtenir une caractérisation quantitative des éléments chimiques présents dans le charbon actif granulé B. Les résultats sont résumés sur la figure 2.21. A côté du carbone évidemment majoritaire, le charbon contient des atomes d'hydrogène de manière assez importante puisque cet atome représente 2,6% massique soit 25% atomique de l'échantillon. Le charbon actif B contient aussi de l'oxygène en quantité appréciable mais en quantité atomique deux fois moins importante que l'hydrogène. Phosphore et azote sont présents à hauteur de 1% atomique tandis que quelques traces d'aluminium et de silicium peuvent être décelées.



2.1.4.6. Conclusion

Le charbon actif B contient, outre l'élément carbone, les éléments hydrogène et oxygène en quantité importante qui sont constitutifs des groupements chimiques décelables par spectrométrie IR. Par recoupements entre les analyses DSC-IR et thermodésorption, nous remarquons qu'il existe deux grandes catégories de groupements organiques qui se décomposent sur deux plages de températures distinctes. Enfin, quelques traces d'autres éléments sont décelés (phosphore et azote principalement).

2.2. Conditions expérimentales - Particularités

2.2.1. Mesures à l'échelle du grain

2.2.1.1. Montage gravimétrique couplé à des mesures thermiques internes aux granulés

2.2.1.1.1. Objectifs

L'étude de l'adsorption d'un gaz sur un charbon actif est conduite classiquement en mesurant la prise de masse du solide en présence d'un gaz par gravimétrie. On suit ainsi le phénomène "coté solide".

Les conditions opératoires imposées tentent de se rapprocher le plus possible des conditions d'utilisation réelles d'un canister, c'est-à-dire:

- placer l'échantillon solide à la pression atmosphérique.
- étudier les paramètres expérimentaux que sont la température du système T et la pression partielle d'hydrocarbure P dans des gammes respectivement comprises entre -5°C et 85°C , et 0,01 atm et 0,90 atm.

- opérer en système ouvert, en dynamique, à l'aide d'un flux continu de gaz qui entre en contact avec le solide.

Cette troisième condition permet de surcroît d'éviter tout phénomène de limitation de la vitesse d'adsorption par le transport des molécules d'hydrocarbures de la phase gazeuse vers le granulé, à condition que le débit de gaz qui entre dans la balance soit suffisamment élevé.

Au cours d'une même expérimentation, mesures gravimétriques et mesures thermiques au niveau du granulé sont effectuées. En effet, l'adsorption est connue pour son exothermicité et, compte tenu des conditions expérimentales considérées, de forts effets thermiques sont attendus. Ce dispositif permet donc la mesure simultanée de la prise de masse d'un granulé de charbon actif ainsi que de les variations de température interne à ce granulé en cours d'adsorption.

L'adsorption de différents hydrocarbures ainsi que de leurs mélanges binaires est étudiée grâce à ce dispositif original.

2.2.1.1.2. Description du montage expérimental

2.2.1.1.2.1. Adaptation d'une thermobalance classique

Afin de mesurer les évolutions de masse d'un échantillon de charbon actif en fonction des paramètres pression partielle d'hydrocarbure et température du système, nous avons utilisé une thermobalance de modèle MTB 10-8 (Setaram). Cette thermobalance a été largement adaptée pour les conditions décrites au paragraphe 2.2.1.1., comme le montre la figure 2.22.

Cette balance possède deux enceintes, la première contenant l'échantillon de charbon actif, la seconde contenant un contrepoids. La première enceinte est thermorégulée de façon à imposer la température d'étude souhaitée. La thermorégulation est réalisée au moyen d'un bain thermostaté de type RC6 CS (Lauda) pour lequel le fluide caloporteur est de l'eau dans la quasi-totalité des cas et un mélange 1:1 en volume eau:éthylèneglycol pour la température d'étude -5°C.

Avant chaque expérience, les échantillons de charbon actif ainsi que l'intérieur de la balance sont dégazés à l'aide de deux pompes : une pompe à palette de modèle PT 150 / 4 (Leybovac) permettant d'atteindre un vide primaire (10^{-3} mbar) et une pompe turbomoléculaire de type 969-93963 (Varian) permettant d'atteindre un vide secondaire (10^{-6} mbar). Afin d'éviter tout refoulement de gaz des pompes à vides vers la balance après le dégazage, une vanne de type VAT isole le bloc de pompage du reste du montage.

Puisque nous souhaitons opérer avec un flux dynamique de gaz, la pression partielle d'hydrocarbure à étudier est fixée en diluant celui-ci dans un gaz vecteur inerte (en l'occurrence l'azote) à pression totale atmosphérique. Nous avons vérifié expérimentalement que l'azote ne présente effectivement aucune interaction avec la surface des charbons étudiés dans la gamme de températures étudiée. L'azote et l'hydrocarbure étudié sont mélangés à partir de bouteilles commerciales fournies par l'Air Liquide et les quantités relatives de gaz sont imposées par un banc de débitmètres massiques de modèle 5850 TR (Brooks). Les mélanges injectés dans la balance sont préchauffés afin de s'affranchir de tout problème de perturbation thermique par convection. Pour que les mélanges pénètrent dans l'enceinte thermorégulée à la même température que celle-ci, ils sont préchauffés par circulation dans un

serpentin de cuivre de longueur 24 m et diamètre interne 1 mm immergé dans un bain thermorégulé. Nous avons vérifié que, même pour les débits les plus élevés utilisés, cette longueur était suffisante pour assurer des températures du gaz et de l'enceinte identiques à 0,1°C près.

Un fois chauffé, le mélange gazeux étudié est injecté à proximité de l'échantillon. Dans les conditions expérimentales que nous souhaitons imposer, la vitesse de prise de masse des échantillons peut être très élevée, d'où la nécessité d'injecter les mélanges gazeux le plus près possible de la nacelle qui contient les échantillons solides. L'entrée des gaz ne se fait donc pas au fond de l'enceinte, ce qui pourrait provoquer un effet de dilution, mais est portée à 2 cm de la nacelle par l'intermédiaire d'un tuyau en inox de diamètre interne 2 mm. Le volume mort compris entre l'entrée des gaz et le fond de l'enceinte est comblé par des billes de verre inertes vis à vis de l'adsorption. Les échantillons de charbon actif sont contenus dans une nacelle grillagée de forme carrée (1 cm de coté) préférable à une nacelle classique à fond poreux. De cette manière, compte tenu de la rapidité potentielle de l'adsorption, les contacts solide-gaz sont facilités et de plus la nature métallique de la nacelle améliore les échanges thermiques. Dans le même but, afin d'éviter tout problème de dilution autour de l'échantillon solide et plus généralement toute diffusion externe au voisinage des grains, il convient enfin d'optimiser le débit des mélanges gazeux qui sont injectés dans l'enceinte thermostatée. Ce choix se fait sur la base d'un compromis. Il faut un débit suffisamment élevé pour que la quantité d'hydrocarbure apportée soit suffisamment importante pour ne pas créer une limitation de la vitesse d'adsorption par le transport des molécules en phase gazeuse au voisinage des granulés. L'étude de l'influence de ce paramètre est exposée en détail au paragraphe 2.2.1.1.2.3. Toutefois, un débit trop important risque d'être préjudiciable car cela peut causer des perturbations physiques nuisibles à la stabilité de la balance.

D'autre part, de forts effets thermiques sont attendus du fait des vitesses d'adsorption qui sont élevées. Ainsi, la température a été mesurée par l'intermédiaire d'un microthermocouple dans la partie interne centrale d'un granulé de charbon B lors de l'adsorption de polluant. Un granulé de charbon B est percé d'un trou cylindrique (de diamètre 0,3 mm) le long de l'axe du cylindre que forme le granulé. La soudure d'un thermocouple de type chromel / alumel (de diamètre 0,25 mm) est introduite au centre du grain et isolée de l'extérieur du grain. En outre, la température à la surface d'un granulé a aussi été mesurée de la même manière, en appliquant un thermocouple de type chromel / alumel sur la surface d'un granulé. Enfin, dans le but d'avoir une température de référence, la température de l'enceinte thermostatée est mesurée par un thermomètre classique.

Ce dispositif permet donc de mesurer en continu à la fois masse et température interne ou externe des granulés de charbon actif lors de l'adsorption d'hydrocarbures. Ces deux informations sont enregistrées grâce à un programme d'acquisition que nous avons réalisé en Turbo-Pascal.

En ce qui concerne la mesure de la masse de l'échantillon solide, les erreurs de pesée systématiques dues aux efforts exercés sur la nacelle par le balayage de gaz sont prises en compte. Afin de déterminer les corrections à apporter aux mesures de prise de masse "brutes", un étalonnage est effectué préalablement. Pour le débit de mélange gazeux utilisé, l'effort exercé sur un échantillon de solide inerte constitué de billes de verre est enregistré. Ce bruit de fond est par la suite déduit du signal de masse mesuré sur l'échantillon solide au cours des essais.

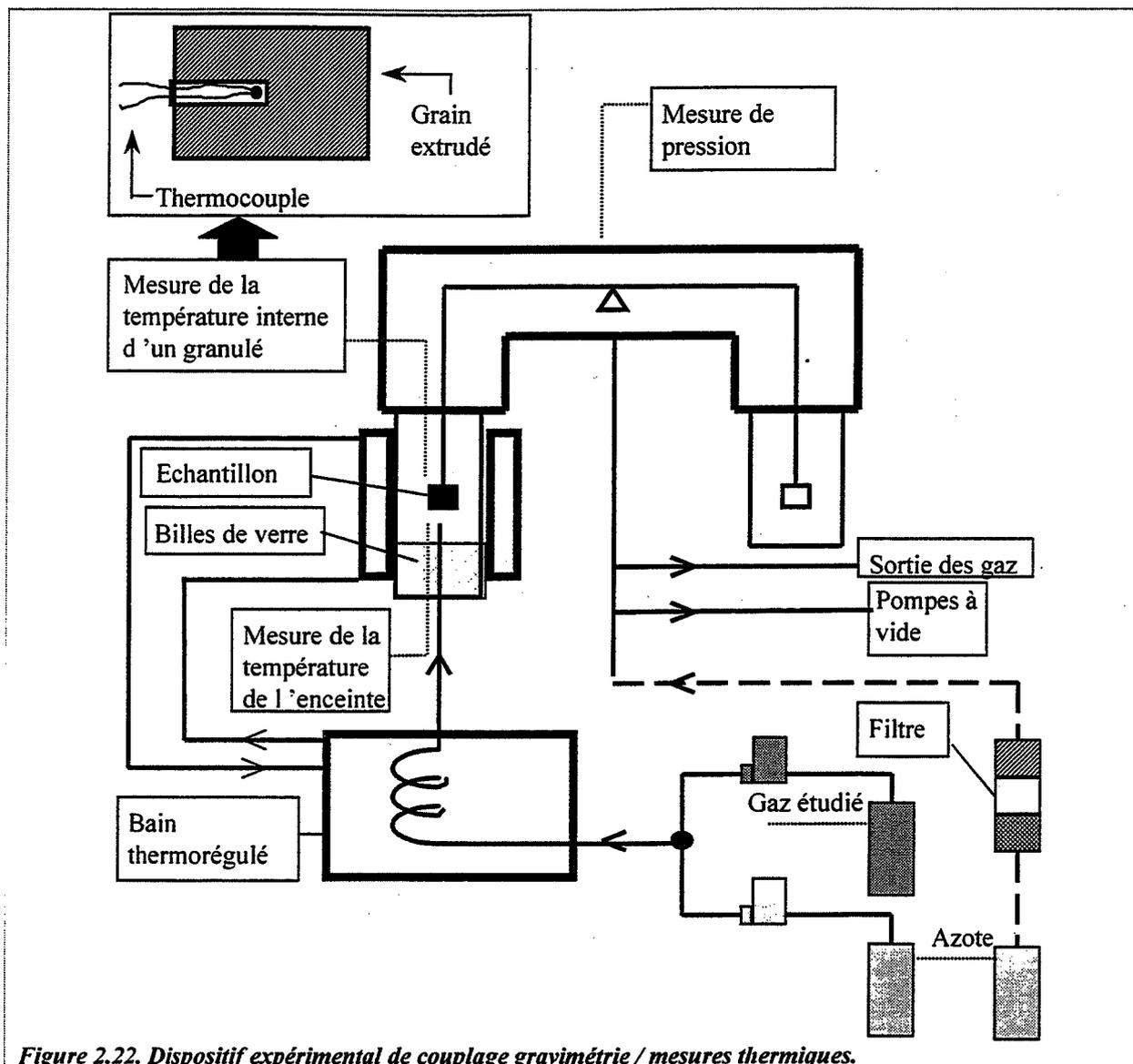


Figure 2.22. Dispositif expérimental de couplage gravimétrie / mesures thermiques.

2.2.1.1.2.2. Mode Opérateur

Dans un premier temps l'échantillon de charbon actif ainsi que l'intérieur de la balance sont dégazés à l'aide des pompes à vides. Cette première étape est conduite jusqu'à ce que la masse de l'échantillon se stabilise, c'est-à-dire en général au bout de deux heures. L'échantillon de charbon actif est alors libre de toute molécule gazeuse à sa surface.

Dès que l'étape de dégazage est achevée, l'intérieur de la balance est pressurisé sous 1 atmosphère d'azote de très grande pureté (> 99,995 %), gaz inerte du point de vue de l'adsorption sur le charbon actif. Par mesure de sécurité, un filtre est placé sur le circuit d'azote. Celui-ci est constitué de trois étages: gel de silice, chaux sodée et charbon actif. L'azote utilisé pour passer du vide à la pression atmosphérique est injecté loin de la nacelle contenant l'adsorbant de manière à éviter tout choc de pression aux alentours de l'échantillon qui pourrait nuire à la stabilité de la balance. La température de l'enceinte est ensuite fixée à sa valeur de consigne.

A partir de ce moment, tout est prêt pour débiter l'étude d'adsorption proprement dite. Après préchauffage, le mélange gazeux étudié est injecté sous la nacelle et la prise de masse et les variations de température des extrudés de charbon actif sont mesurées en continu pendant l'adsorption de l'hydrocarbure.

L'adsorption est considérée comme terminée quand la masse de l'échantillon atteint une valeur stable. Le mélange hydrocarbure / azote est alors remplacé par de l'azote pur afin d'étudier la désorption des molécules d'hydrocarbures fixées à la surface du charbon actif.

2.2.1.1.2.3 Choix du débit de mélange azote / hydrocarbure

Un paramètre expérimental très influent sur les mesures est le débit de mélange qui entre dans la balance (noté q_e). En effet, si celui-ci est trop faible, il peut engendrer une limitation de la vitesse d'adsorption par l'apport insuffisant de molécules gazeuses. Il convient donc de quantifier la valeur de débit à partir de laquelle il n'y a pas d'effet de dilution.

L'influence du débit de mélange est étudiée à partir de l'adsorption du n-butane pour trois couples pressions partielles de n-butane (P) / température (T). Les valeurs de pression partielle et de température sont aux extrêmes des gammes que l'on souhaite étudier:

- (1) P = 0,80 atm et T = 10°C
- (2) P = 0,80 atm et T = 70°C
- (3) P = 0,01 atm et T = 10°C

Dans les deux premiers cas, l'étude est réalisée pour des débits compris entre 3 L.h⁻¹ à 15 L.h⁻¹. Dans le dernier cas, seuls des débits de mélange supérieurs à 9 L.h⁻¹ sont considérés car les débitmètres massiques ne peuvent délivrer des débits de n-butane inférieurs à 0,09 L.h⁻¹ de façon précise.

L'influence du débit de mélange sur l'allure des courbes cinétiques d'adsorption du n-butane est représentée sur les figures 2.23., 2.24. et 2.25. Pour les deux séries de mesures où P = 0,8 atm (conditions (1) et (2)), le même type de comportement est observé. Un effet de dilution est très net pour un débit de 3 L.h⁻¹. Au-delà de cette valeur, toutes les courbes cinétiques d'adsorption sont superposées. En ce qui concerne la condition (3), toutes les courbes d'adsorption sont superposées quel que soit le débit. Par conséquent les vitesses d'adsorption ne sont pas limitées par le débit de mélange à partir de 9 L.h⁻¹ voire 6 L.h⁻¹.

Conclusion : nous avons donc choisi d'effectuer toutes les mesures d'adsorption par gravimétrie en utilisant un débit de mélange de 12 L.h⁻¹.

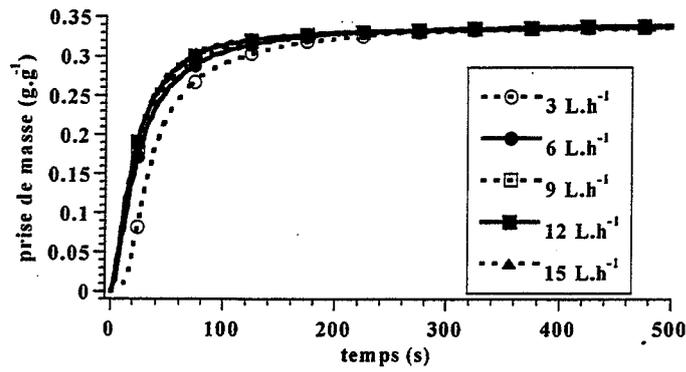


Figure 2.23. Influence du débit de mélange sur la vitesse d'adsorption. $P = 0,80 \text{ atm}$ et $T = 10^\circ\text{C}$.

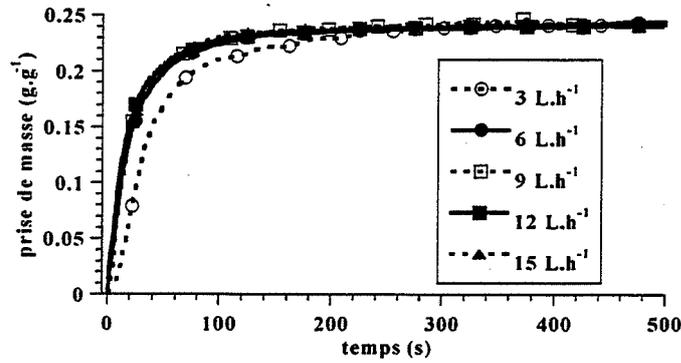


Figure 2.24. Influence du débit de mélange sur la vitesse d'adsorption. $P = 0,80 \text{ atm}$ et $T = 70^\circ\text{C}$.

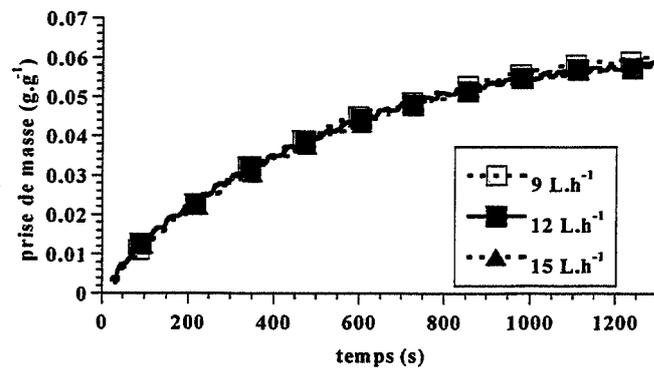


Figure 2.25. Influence du débit de mélange sur la vitesse d'adsorption. $P = 0,01 \text{ atm}$ et $T = 10^\circ\text{C}$.

2.2.1.2. Le montage calorimétrique

2.2.1.2.1. Notions de base de calorimétrie

La calorimétrie permet de mesurer les quantités de chaleur échangées lors de tout phénomène engendrant un effet thermique et en particulier lors de l'adsorption ou de la désorption d'un adsorbat sur le charbon actif, phénomènes respectivement exothermique et endothermique. Cette méthode constitue un très bon complément aux mesures gravimétriques: elle permet d'accéder d'une part à l'évolution de la quantité de chaleur échangées au cours du temps (étude cinétique) et d'autre part de déterminer sa valeur intégrale en fonction des conditions de température et de pression partielle de l'adsorbat (étude thermodynamique).

Le principe de la mesure calorimétrique est décrit dans l'annexe 2.3. [12]. Cette annexe explique notamment la théorie et l'intérêt de la calorimétrie différentielle. Dans cette annexe se trouve en outre la démonstration de l'équation de Tian Calvet exprimant la relation entre la puissance thermique dégagée Π et le signal calorimétrique Δ (E2.4).

$$\Pi = \frac{K}{g} \left(\Delta + \tau \frac{d\Delta}{dt} \right) \quad (E2.4)$$

2.2.1.2.2. Adaptation du calorimètre

2.2.1.2.2.1. Description du montage expérimental

Les principales modifications au montage calorimétrique classique concernent la partie amont du calorimètre. Nous souhaitons effectuer des mesures calorimétriques d'adsorption sous flux continu de gaz donc il est primordial de s'assurer d'une symétrie parfaite de l'écoulement gazeux entre les deux cellules, condition primordiale pour l'application de l'équation de Tian-Calvet (E2.4).

Le montage expérimental se compose principalement d'un calorimètre différentiel (modèle Thermanalyse) auquel sont connectés différents appareils comme indiqué sur la figure 2.26. Le calorimètre contient une cellule laboratoire et une cellule de référence. La mesure de la température interne s'effectue au moyen d'une sonde de platine placée au coeur du calorimètre. La programmation en température est obtenue à l'aide d'un générateur de rampe qui fait évoluer la consigne du régulateur. Le calorimètre est relié à un microordinateur qui enregistre en continu le signal amplifié en fonction de temps. Dans cette étude, un calibre d'amplification de 1000 a été sélectionné.

Les mélanges gazeux à étudier sont préparés de la même façon que pour le montage gravimétrique décrit en 2.2.1.1: les débits des gaz sont ajustés au moyen des deux débitmètres massiques (modèle Brooks 5850 E). A la sortie des deux débitmètres, les deux gaz sont collectés dans une unique canalisation inox de longueur 40 m qui plonge dans un bain thermorégulé. A ce stade, les deux gaz sont parfaitement mélangés et thermostatés. Ensuite le mélange gazeux est distribué dans deux tubes inox qui sont de longueur et de forme identiques, afin d'assurer la symétrie de l'écoulement, condition obligatoire du principe calorimétrique à cellule de référence. Une double enveloppe en verre empêche toute perturbation thermique provenant de l'extérieur pendant le passage du gaz entre le bain

thermorégulé et le calorimètre. Celle-ci est chauffée par un courant d'eau provenant d'un deuxième bain thermorégulé.

Ainsi, les gaz qui entrent dans les deux cellules ont suivi strictement le même parcours et présentent donc les mêmes caractéristiques d'écoulement (pression, débit) et la même température que celle du calorimètre, assurant ainsi une parfaite symétrie entre les deux cellules.

Après ce parcours les deux canalisations plongent alors dans le calorimètre pour arriver directement à l'intérieur des cellules. Chaque tube inox est coaxial avec la cellule et s'approche d'environ 1 cm du fond de celle-ci où se trouve un grain de charbon actif. Le gaz entrant dans la cellule peut enfin sortir vers l'extérieur par l'espace ménagé entre la paroi de la cellule et le tube inox (figure 2.27.).

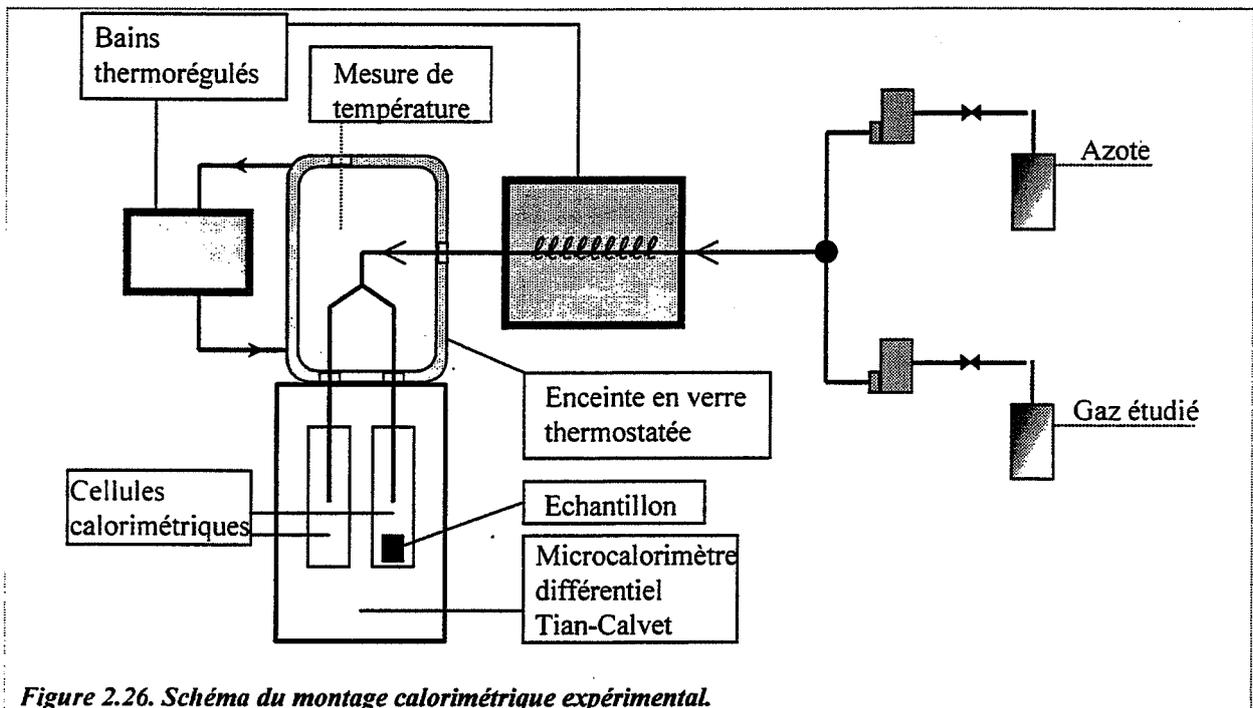


Figure 2.26. Schéma du montage calorimétrique expérimental.

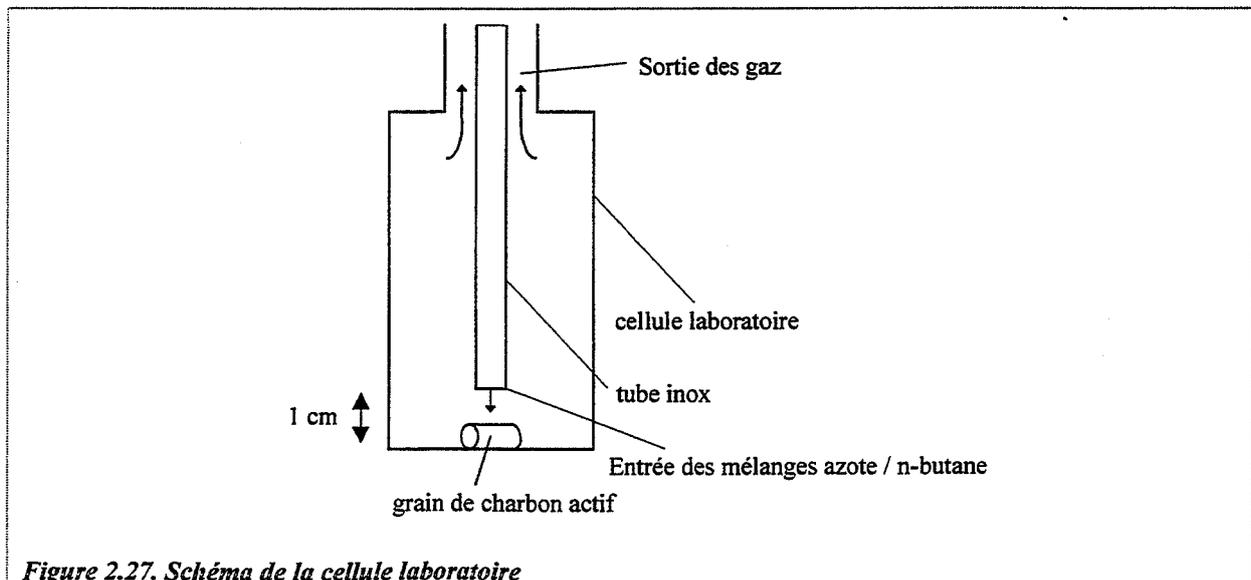


Figure 2.27. Schéma de la cellule laboratoire

2.2.1.2.2.2. Mode opératoire

Le mode opératoire est assez similaire à celui des mesures gravimétriques. Avant chaque expérience, le grain de charbon actif étudié est dégazé. La configuration du système de mesure calorimétrique n'autorise pas toutefois l'emploi de pompes à vides comme c'est le cas pour le montage gravimétrique. C'est pourquoi le dégazage est ici conduit en injectant un courant d'azote pur de débit 5 L.h^{-1} dans les deux cellules. Lorsque le charbon actif est parfaitement dégazé, l'équilibre thermique est atteint et une ligne de base stable est obtenue. Le mélange gazeux dont on veut étudier l'adsorption est ensuite injecté ce qui provoque un signal calorimétrique exothermique. La fin de l'adsorption est naturellement indiquée par un retour du signal à la ligne de base. Puis on injecte à nouveau de l'azote pur à débit constant de 5 L.h^{-1} afin de désorber les molécules fixées à la surface de l'échantillon. Un signal calorimétrique endothermique est alors obtenu qui revient à la ligne de base au bout d'un certain temps. Le grain est alors à nouveau parfaitement dégazé et prêt pour une nouvelle mesure d'adsorption.

2.2.1.2.2.3. Etalonnage du calorimètre

➤ Principe

Le principe de l'étalonnage d'un calorimètre différentiel est détaillé dans l'annexe 2.3.

➤ Etalonnage du calorimètre utilisé

Tous les étalonnages ont été réalisés en appliquant un courant continu $I = 10 \text{ mA}$ aux bornes de la résistance d'étalonnage $R = 120 \Omega$, ce qui fournit une puissance thermique Π de 12 mW . Dans l'exemple d'étalonnage qui suit, nous allons considérer un étalonnage réalisé à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. En connaissant le signal enregistré en régime permanent $\Delta_p = 533,3 \text{ mV}$, il en résulte : $K/g = 0,02251 \text{ mW.mV}^{-1}$. Puisque le signal Δ présente très souvent de grandes fluctuations, il faut prendre en plusieurs points t le signal Δ et sa dérivée par rapport au temps afin de trouver la constante τ en effectuant une moyenne. Il existe une alternative pour déterminer τ de manière plus rapide. En traçant le signal Δ en fonction de $d\Delta / dt$ (voir figure 2.28.), la forme linéaire de l'équation (E2.4) peut être obtenue:

$$\Delta = \frac{\Pi}{K/g} - \tau \frac{d\Delta}{dt} \quad (\text{E2.5})$$

où la pente de la courbe représente le constante τ : $\tau = 190 \text{ s}$, comme le montre la figure 2.28.

Le tableau 2.3. regroupe les résultats des étalonnages à des températures différentes et en présence d'air dans les cellules pour une puissance thermique de $\Pi = 12 \text{ mW}$. Le tableau 2.3. montre une faible dépendance des constantes calorimétriques K/g et τ avec la température. Les légères variations des constantes avec la température obligent tout de même à faire un étalonnage à chaque température. Afin de vérifier que la nature des molécules gazeuses présentes dans les cellules n'influence pas l'étalonnage, par le biais de leur différentes chaleurs spécifiques, nous avons réalisé quelques étalonnages non plus sous 1 atm d'air mais sous 1 atm d'hélium et sous 1 atm de n-butane. Ces gaz ont été choisis car ce sont respectivement un deuxième gaz vecteur potentiel, et un hydrocarbure à étudier. Les constantes d'étalonnage

calculées dans ces deux cas se trouvent tableau 2.4. Bien que les deux gaz soient de nature très différente, les constantes d'étalonnage diffèrent peu de celle du tableau 2.3.

A l'aide de ces constantes, il est possible de transformer le signal brut Δ en signal corrigé Π à l'aide de l'équation (E2.4). La figure 2.29. montre qu'à l'aide de ces constantes, la transformation permet effectivement de retrouver un créneau d'amplitude 12 mW.

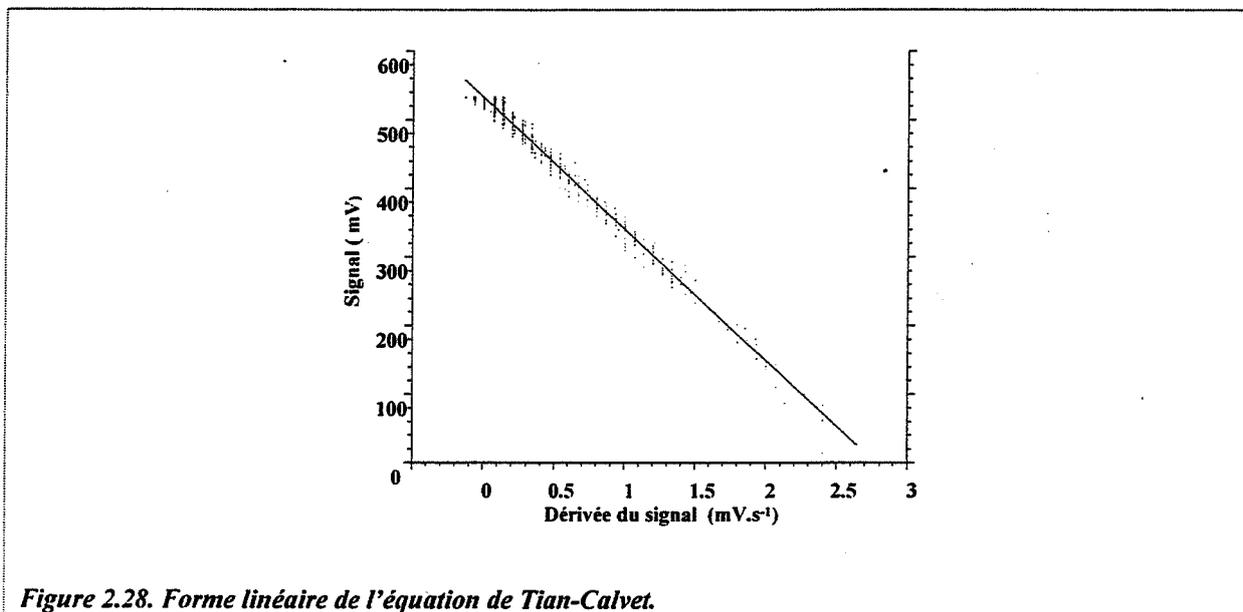


Figure 2.28. Forme linéaire de l'équation de Tian-Calvet.

T (°C)	Signal en régime permanent Δ_p (mV)	K/g (mW/mV)	τ (s)
25	0,541	0,0218	198
40	0,533	0,02251	190
40	0,573	0,02094	190
40	0,568	0,0213	190
40	0,566	0,0212	190
70	0,625	0,0192	175

Tableau 2.3. Les constantes d'étalonnage du calorimètre.

gaz	Signal en régime permanent Δ_p (mV)	K/g (mW/mV)	τ (s)
hélium	0,502	0,02390	193
n-butane	0,501	0,02395	191
air	0,541	0,0218	198

Tableau 2.4. Variation des constantes d'étalonnage selon le gaz occupant les cellules calorimétriques. $T = 25^\circ\text{C}$

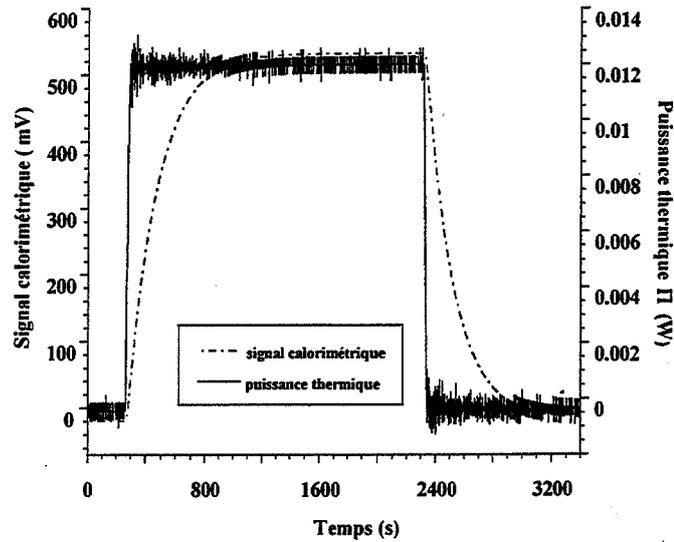


Figure 2.29. Comparaison du signal calorimétrique et de la puissance thermique déduite du signal par étalonnage.

2.2.1.2.2.4. Exploitation des courbes calorimétriques brutes: correction d'intégrales

Les chaleurs intégrales d'adsorption Q_a et de désorption Q_d sont calculées par intégration des courbes $\Pi = f(t)$. Un problème se pose fréquemment: la ligne de base servant de référence à l'intégration peut dériver pendant un cycle. Les variations de température de la pièce pendant la manipulation qui, même très faibles, peuvent induire une dérive du signal à cause de la grande sensibilité du calorimètre. Si cette variation de la ligne de base est très forte, il est nécessaire d'en tenir compte lors de l'intégration des courbes $\Pi(t)$.

Les corrections apportées au calcul de l'aire sous la courbe $\Pi(t)$ sont résumées sur la figure 2.30. Sur la figure 2.30., $\Pi = I_a$ et $\Pi = I_{a/d}$ correspondent respectivement aux valeurs de puissance thermique pour la ligne de base avant et après adsorption. De même pour les temps $t = t_a$ et $t = t_{a/d}$.

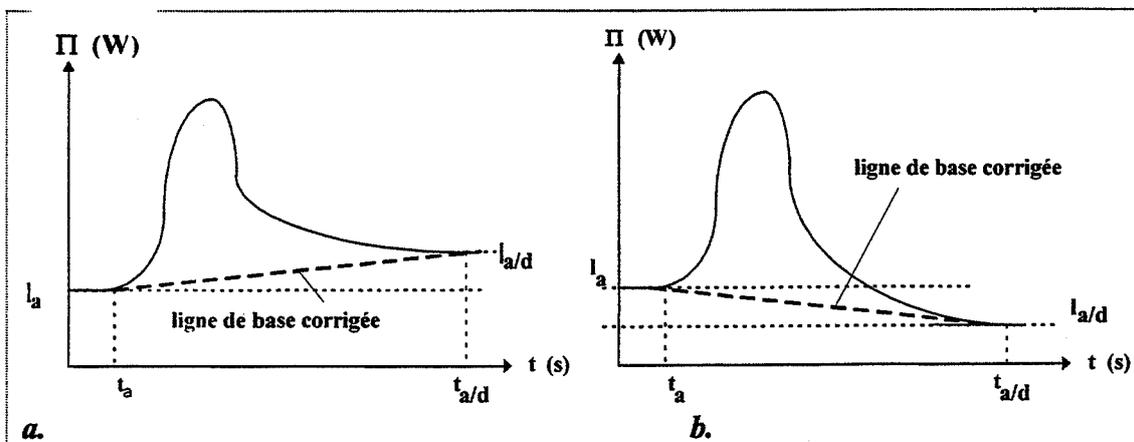
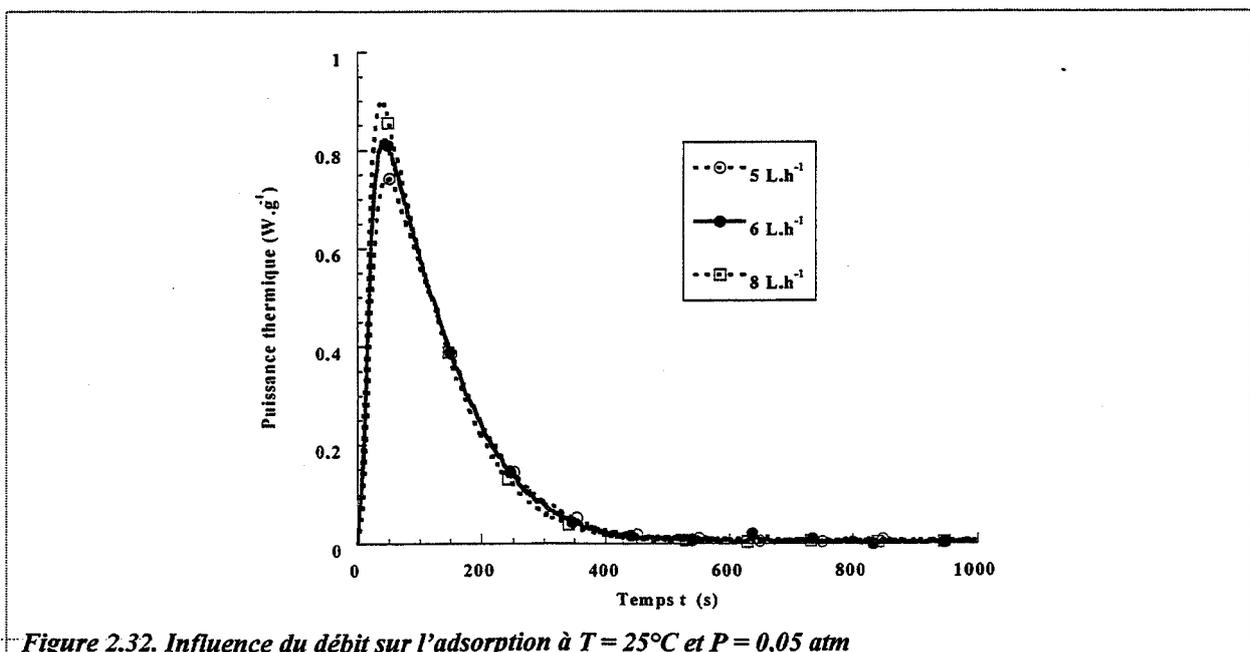
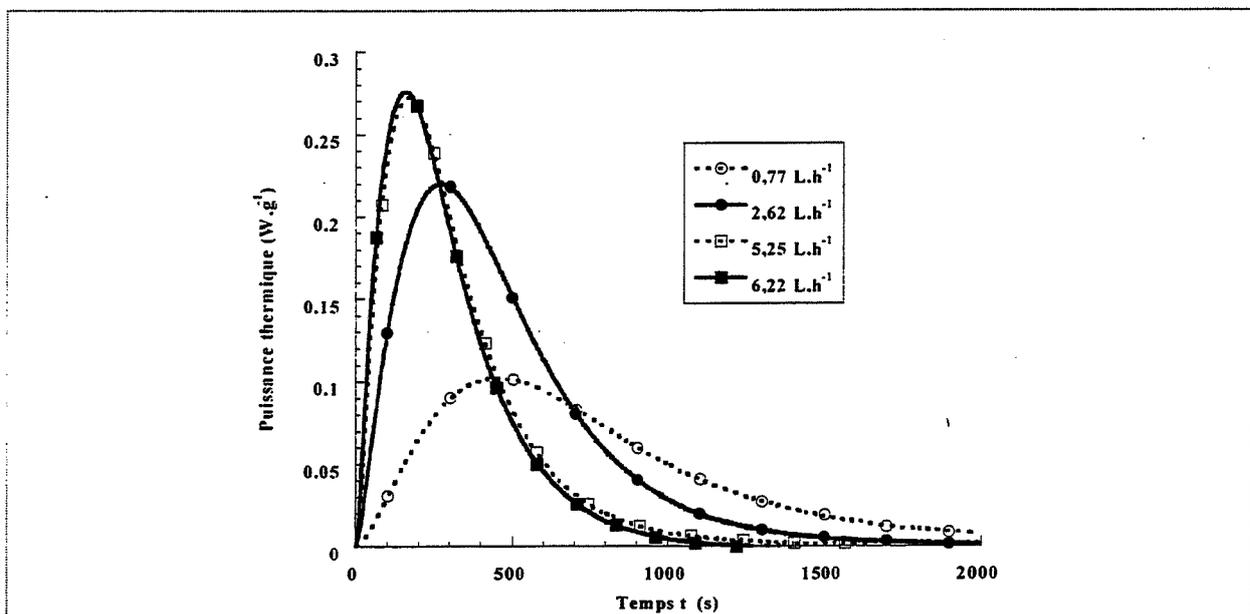
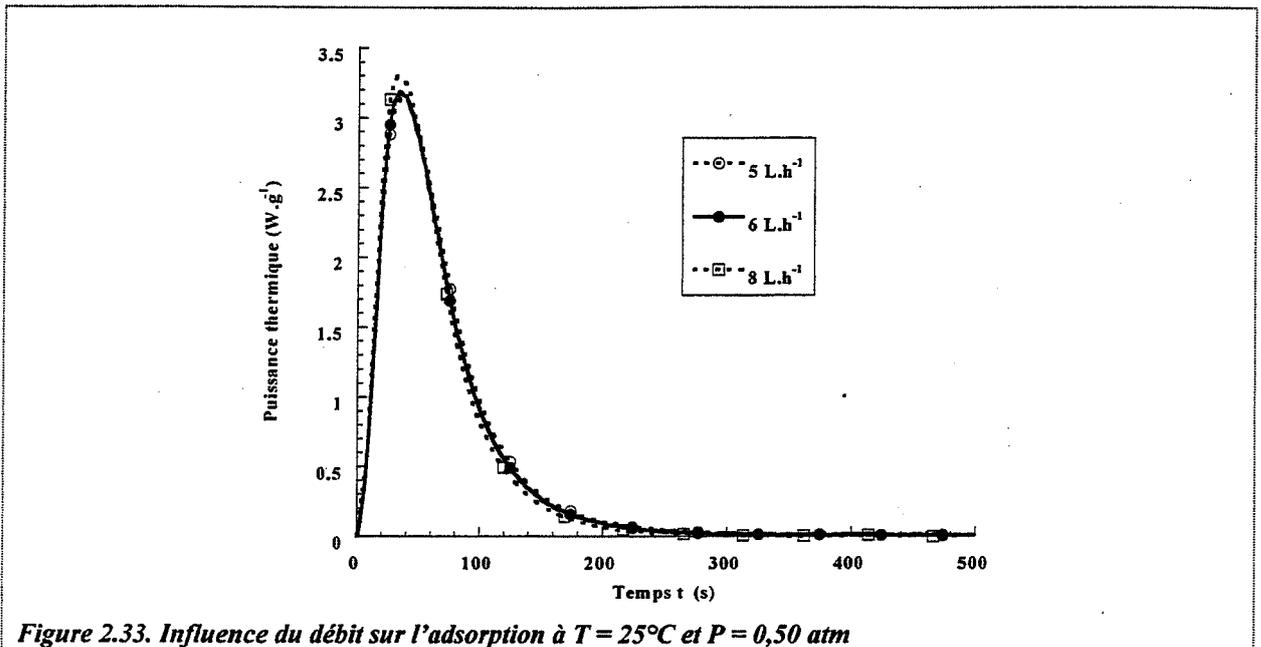


Figure 2.30. Evolution de la ligne de base dans le cas où $I_a < I_{a/d}$ (a) et dans le cas où $I_a > I_{a/d}$ (b).

2.2.1.2.2.5 Détermination du débit de mélange hydrocarbure / azote

De même que pour les conditions opératoires du montage gravimétrique décrit au paragraphe précédent, il convient de définir un débit de mélange gazeux total (q_e) de sorte que la cinétique d'adsorption ne soit pas limitée par l'apport en hydrocarbures. Nous avons donc réalisé le même type d'étude que précédemment afin de déterminer à nouveau un débit minimum de mélange gazeux. Pour cela, l'influence du débit total de mélange sur la vitesse de l'adsorption est étudiée à pression partielle de n-butane P et température T constantes. Cette étude a été effectuée pour trois couples ($P ; T$) différents : d'une part, à $T = 40^\circ\text{C}$ et à pression partielle de n-butane $P = 0,05$ atm avec des débits compris entre $0,77 \text{ L.h}^{-1}$ et $6,22 \text{ L.h}^{-1}$ et d'autre part, à $T = 25^\circ\text{C}$ et des pressions partielles de n-butane $P = 0,05$ atm et $P = 0,50$ atm avec des débits compris entre 5 L.h^{-1} et 8 L.h^{-1} . Les résultats de ces trois séries d'expériences sont reportés respectivement sur les figures 2.31., 2.32. et 2.33.





A 40°C les deux courbes obtenues pour les débits de mélange de $5,25$ et $6,22 \text{ L.h}^{-1}$ sont bien superposées tandis que les allures des deux autres courbes ($0,77$ et $2,62 \text{ L.h}^{-1}$) sont sensiblement différentes. Il en résulte qu'à partir d'une valeur de 5 L.h^{-1} , le débit total n'influence presque plus la vitesse d'adsorption. La conclusion est identique pour $T = 25^{\circ}\text{C}$, mais la superposition des courbes n'est pas aussi nette qu'à 40°C . Enfin remarquons que, dans la cellule laboratoire se trouve un seul grain de charbon actif dont la position exacte est inconnue. Il en résulte que le débit optimal peut être différent si l'on change la position du grain. La valeur du débit déterminé est donc valable uniquement pour la configuration présente.

2.2.2. Mesures à l'échelle d'un filtre obtenu par empilement de granulés

2.2.2.1. Mesures thermiques à l'échelle d'un filtre

2.2.2.1.1. Objectifs

Adsorption et désorption mettant en jeu des échanges énergétiques, la mesure de température d'un granulé au cours du temps est aussi représentative du déroulement du phénomène que la mesure de sa prise de masse, comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2.1.1. Si le phénomène est mesurable à l'échelle d'un extrudé, celui-ci sera certainement amplifié si on se place à l'échelle d'un filtre obtenu par empilement de ces mêmes granulés tels que se présentent les canisters utilisés couramment dans les véhicules automobiles. Mesurer les températures à l'intérieur d'un filtre permet donc tout d'abord de quantifier l'amplitude du phénomène et ainsi de comparer les variations de température aux deux échelles (filtre et granulé). De plus, si ces mesures thermiques sont effectuées en plusieurs points du filtre, elles permettront de suivre la progression du front d'adsorption au cours du temps.

Les conditions d'études sont quasiment identiques à celles des deux dispositifs précédents. L'adsorption sur le charbon actif est réalisée à partir d'un flux gazeux dynamique sous

pression atmosphérique. En revanche, le passage à l'échelle d'un filtre ajoute un paramètre d'étude. L'étude de l'évolution spatiale et temporelle du front d'adsorption ainsi que son intensité est menée en fonction de trois paramètres : température du filtre, pression partielle de l'hydrocarbure et débit des mélanges gazeux étudiés. L'adsorption d'un seul hydrocarbure a été étudiée par l'intermédiaire de ce dispositif : le n-butane.

2.2.2.1.2. Dispositif expérimental

Le filtre est constitué d'un empilement de 48 g d'extrudé de charbon B contenus dans un cylindre vertical en pyrex de 21 cm de haut et de 3 cm de diamètre. Une deuxième enveloppe permet une circulation d'eau thermorégulée afin de fixer la température du filtre. La thermorégulation est réalisée par un appareil de marque Lauda.

Les mélanges gazeux sont toujours réalisés en dynamique à partir de bouteilles commerciales par l'intermédiaire de débitmètres massiques de modèle 5850E (Brooks). Les mélanges préparés sous pression atmosphérique sont introduits, après préchauffage à l'intérieur du thermorégulateur Lauda, dans le fond du filtre.

Comme pour le dispositif décrit au paragraphe 2.2.1.1, les mesures de température sont réalisées grâce à des thermocouples de type chromel / alumel. Comme le montre la figure 2.34., trois couples de thermocouples sont disposés en trois endroits à l'intérieur du filtre : le premier couple (T1 et T2) à l'entrée des gaz, le second (T3 et T4) au centre du filtre et le dernier (T5 et T6) en sortie du filtre. A chaque position, la température est mesurée à l'intérieur d'un granulé d'une part (de la même façon qu'en 2.2.1.1) et au voisinage des granulés d'autre part. La tension développée par les thermocouples est directement traduite en °C par l'intermédiaire d'un module de type mini-POD 207 (7 canaux) qui assure l'acquisition des données. Par conséquent, il est possible de détecter la progression du front de température donc du front d'adsorption le long du filtre tout en quantifiant les écarts de température à l'intérieur et à l'extérieur d'un granulé, à chaque niveau.

Le mode opératoire est identique à celui décrit pour le dispositif calorimétrique : le filtre est préalablement dégazé à l'aide d'un courant d'azote pur, puis on procède à l'adsorption proprement dite en injectant le mélange gazeux à une température donnée, une pression partielle d'hydrocarbure donnée et un débit de mélange gazeux donné. L'arrivée du front d'adsorption en un point provoque une élévation de température qui est mesurée par les thermocouples. Enfin, lorsque chaque thermocouple indique à nouveau une température égale à celle de l'enceinte, l'adsorption est considérée comme étant terminée et de l'azote pur est à nouveau introduit dans le filtre afin de désorber l'hydrocarbure fixé.

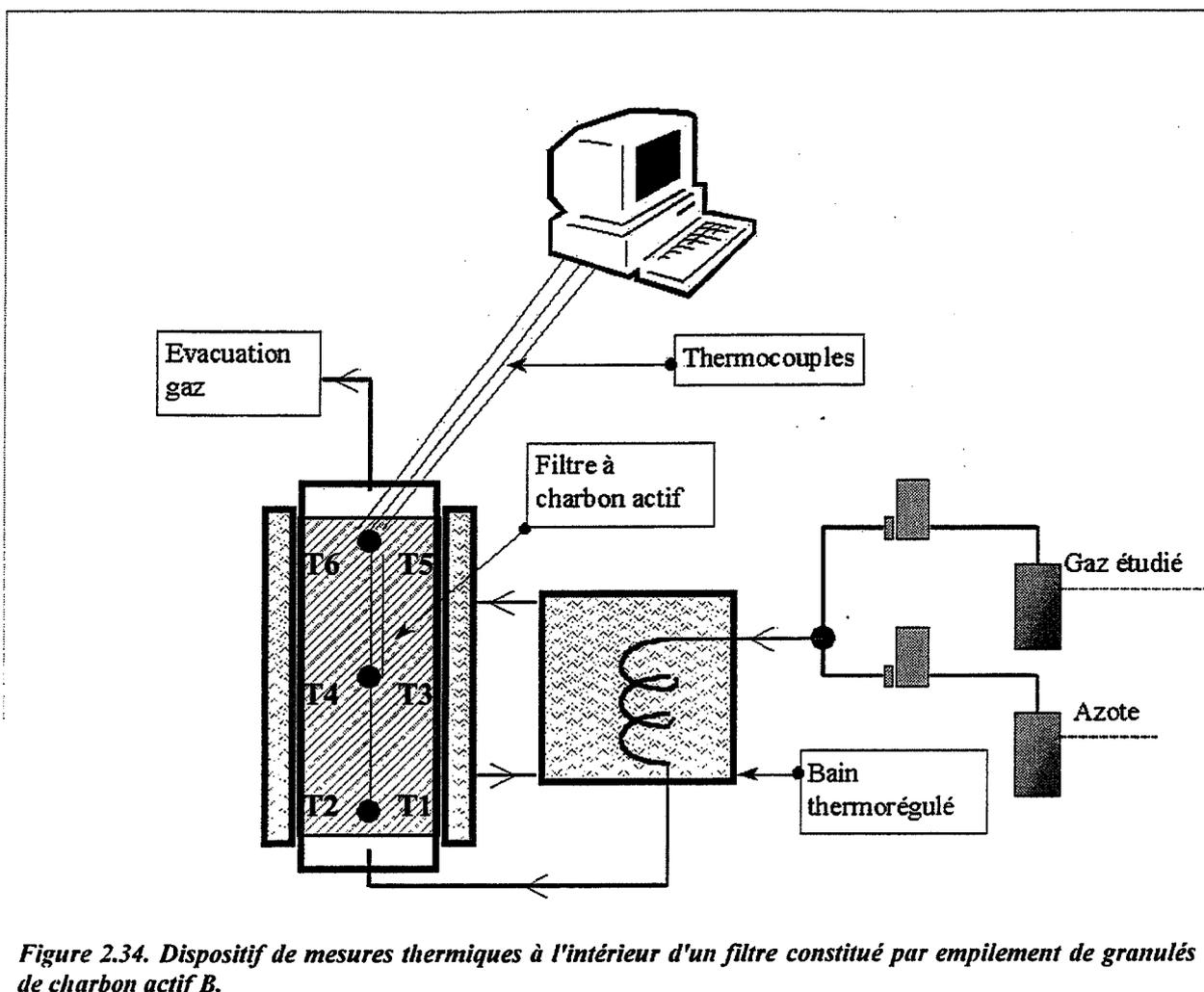


Figure 2.34. Dispositif de mesures thermiques à l'intérieur d'un filtre constitué par empilement de granulés de charbon actif B.

2.2.2.2. Appareillage de chromatographie en phase gazeuse

2.2.2.2.1. Rappel des notions de chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.)

L'annexe 2.4. rappelle les notions de base de la C.P.G. [13]. Dans cette annexe, nous évoquons le principe de la mesure, nous décrivons les différents éléments d'un appareillage C.P.G. classique et nous rappelons certains éléments de théorie. En outre, nous expliquons en quoi consiste l'optimisation des nombreux paramètres expérimentaux et nous décrivons les différentes méthodes d'analyse quantitative d'un mélange par C.P.G.

2.2.2.2.2. Adaptation spécifique du chromatographe à notre étude

2.2.2.2.2.1. Objectifs - Systèmes étudiés

L'utilisation de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse concerne deux types de mesures.

Tout d'abord, il s'agit d'effectuer des mesures parallèles aux mesures thermiques réalisées dans un filtre comme nous l'avons décrit au paragraphe 2.2.2.1. Les conditions expérimentales de température, de pressions partielles en n-butane et de débit total de mélanges azote / n-

butane sont donc strictement identiques. En couplant les résultats de mesures thermiques et d'analyse chromatographique, il est possible de superposer les résultats liés aux transferts de chaleur et aux résultats liés aux transferts de matière qui sont interdépendants. Ici, remarquons que la colonne ne nous ne sert pas puisqu'il n'y a pas de séparation à réaliser, seule l'information délivrée par le détecteur nous intéresse: quantité de n-butane en sortie de filtre en fonction du temps.

Dans un deuxième temps, l'emploi de l'analyse par CPG permet d'apporter des résultats complémentaires au sujet de l'étude de l'adsorption de mélanges d'hydrocarbures. Les mesures gravimétriques sur ce type d'étude ne fournissent en effet qu'une information incomplète puisque seule la masse totale d'hydrocarbures fixés est mesurée, sans qu'il soit possible de déterminer les contributions des différents constituants d'un mélange à cette masse globale. Grâce à l'analyse par CPG, il est possible de distinguer les contributions de chaque constituant du mélange. Toutefois l'emploi de la CPG à l'échelle du granulé extrudé est impossible. En particulier le couplage direct entre la gravimétrie et la CPG est irréalisable techniquement. En effet, d'une part, vu la configuration de l'enceinte de la balance qui contient l'échantillon solide (voir figure 2.22.), tout système de prélèvement de gaz pour une analyse chromatographique risque de créer au niveau de l'échantillon des perturbations sur la mesure de prise de masse. D'autre part, même s'il était possible de prélever un échantillon gazeux au voisinage des granulés de la nacelle, de tels échantillons gazeux n'auraient aucune signification. En effet, puisque les conditions d'études gravimétriques imposent l'emploi d'un flux dynamique de gaz qui traversent la nacelle, tout échantillon gazeux prélevé au voisinage de la nacelle présente à chaque instant la même composition que le mélange injecté dans la balance. Il est donc impossible de coupler directement CPG et gravimétrie. Par conséquent, pour cette deuxième étude, les mesures sont aussi conduites sur un filtre obtenu par empilement des granulés.

Les mesures CPG sur un filtre sont réalisées en collectant des échantillons gazeux en sortie du filtre. Or, l'adsorption d'hydrocarbures sur le charbon granulé étudié est susceptible de se dérouler très rapidement. Le dispositif expérimental mis au point permet de ne pas être tributaire de la rapidité du phénomène. Ce dispositif effectue une collecte de tous les échantillons avant la première analyse d'échantillon de sorte que le pas de temps d'échantillonnage employé peut être plus court que le temps d'analyse par la colonne CPG. Le système d'échantillonnage est détaillé au paragraphe 2.2.2.2.2.2.

En outre, remarquons que pour chacun de ces deux types de mesures, des mélanges simples seront employés. Dans chaque cas, un filtre réalisé par empilement des granulés est étudié. Dans le cas de la première série de mesure, le filtre a exactement la même géométrie que celui proposé au paragraphe 2.2.2.1. : hauteur 21 cm et diamètre 3 cm. Pour la deuxième série de mesures, un filtre moins volumineux est étudié afin de réduire la durée du phénomène et donc de l'échantillonnage. Un filtre de hauteur 4 cm est employé dans ce cas.

2.2.2.2.2.2. Choix et description des éléments du dispositif de CPG

Le chromatographe que nous avons monté et utilisé est un modèle CP 9001 (Chrompack). Ce modèle présente notamment l'avantage de traiter les résultats d'analyse par un logiciel puissant qui a en particulier la capacité de piloter l'ensemble des vannes nécessaire à l'échantillonnage dynamique que nous souhaitons mettre en oeuvre.

➤ *Colonne et gaz vecteur*

La colonne recommandée par le constructeur pour la séparation d'hydrocarbures est un modèle CP-Poraplot Q. Colonne capillaire de type P.L.O.T., celle-ci est constituée d'un film de phase stationnaire à base de polymère styrène-divinylbenzène. Elle présente ainsi une polarité moyenne qui permet de traiter spécifiquement les volatiles non polaires (en particulier les hydrocarbures jusqu'à 6 atomes de carbone) tout en restant efficaces dans l'éventualité de la présence d'alcools ou cétones.

Cette colonne présente un diamètre interne de 0,32 mm, un diamètre externe de 0,45 mm, une épaisseur de film de 10 µm et une longueur de 12,5 m. Puisque nous souhaitons étudier des mélanges plutôt simples, une longueur assez courte est suffisante.

Enfin les températures limites d'utilisation de cette colonne sont -100°C et 250°C.

Le gaz vecteur utilisé pour éluer les mélanges d'hydrocarbures est l'hélium.

Pour obtenir une bonne séparation des hydrocarbures qui nous intéressent pour les deux études à mener, une température de colonne de 200°C et un débit d'hélium de 160 mL.min⁻¹ ont été fixés.

➤ *Injection*

Etant donné qu'une colonne capillaire est employée et que certains des échantillons à analyser présentent de fortes teneurs en hydrocarbures, l'injecteur dispose du système diviseur (splitter) évoqué dans l'annexe 2.4. qui permet de ne pas surcharger la colonne. Comme pour toute analyse de gaz automatisée, une boucle d'injection est employée. Une vanne d'injection rotatives à 6 voies du type de celle décrite en annexe permet d'injecter l'échantillon gazeux à travers une boucle d'injection de volume 500 µl. Le système d'injection dispose de son propre bloc chauffant, dont nous fixons la température à 250°C.

➤ *Détection*

Un détecteur à ionisation de flamme (FID) de modèle 901A est placé en sortie de colonne. Comme nous l'expliquons dans l'annexe 2.4, ce type de détecteur est très sensible aux molécules organiques donc aux hydrocarbures. Ce détecteur emploie trois gaz. Tout d'abord de l'air et de l'hydrogène qui permettent la combustion des molécules organiques. L'air possède une pureté supérieure à 99,995% et est pressurisé à l'entrée du détecteur à 200 kPa. L'hydrogène n'est pas stocké dans une bouteille pour des raisons de sécurité mais préparé en continu par un générateur d'hydrogène de modèle 9100 (Packard). Dans un compartiment de 4 litres, de l'eau pure désionisée fournit, par catalyse, de l'hydrogène de pureté supérieure à 99,995% avec une pression à l'entrée du détecteur réglée à 150 kPa. Enfin, l'azote, de pureté supérieure à 99,995% et pressurisé à l'entrée du détecteur à 150 kPa, est utilisé pour améliorer le signal de détection.

Dans le but d'obtenir les meilleurs sensibilité et domaine de linéarité, les débits d'hydrogène, d'air et d'azote sont respectivement 30 mL.min⁻¹, 300 mL.min⁻¹ et 30 mL.min⁻¹. Lorsque le détecteur FID est parcouru par les trois gaz précédents, la flamme du détecteur peut-être allumée ce qui provoque un courant de base compris entre 5 et 50 pA. Le passage d'une molécule organique provoque une combustion qui entraîne une augmentation de ce courant. La température du détecteur peut-être fixée entre un maximum de 400°C et un minimum de

120°C, valeur en deçà de laquelle il est déconseillé d'allumer la flamme du détecteur car des problèmes de condensation dans la chambre de détection peuvent apparaître. Pour obtenir une bonne détection, nous avons fixé la température du FID à 250°C.

➤ Echantillonnage

Le système d'échantillonnage mis en place en amont du chromatographe CP 9001 permet d'effectuer la collecte de tous les échantillons gazeux à la sortie du filtre avant de débiter toute analyse. Ainsi il est possible de fixer des intervalles de temps d'échantillonnage inférieurs à la durée de l'analyse d'un échantillon.

Dans ce but, deux vannes sont placées entre la vanne d'injection et la sortie du filtre. Tout d'abord, une vanne rotative électrique 2 positions à 6 voies (notée V2) de modèle E6C6WE (Supelco) dont le fonctionnement est exactement le même que celui de la vanne d'injection décrite précédemment. Toutefois, au lieu de disposer d'une boucle d'injection, on dispose de 16 boucles d'échantillonnage réparties sur une vanne rotative de distribution multivoies (notée V16) de modèle E6CST16P (Supelco).

Par rapport à la configuration de la vanne d'injection décrite en annexe 2.4., les entrées/sorties de la vanne V2 sont légèrement différentes comme le montre la figure 2.35. A noter que l'entrée de gaz vecteur sur V2 appartient à un circuit indépendant de l'entrée du même gaz vecteur sur la vanne d'injection.

La vanne V2 permet ainsi le basculement entre deux circuits gazeux : la position "Echantillonnage" permet de charger les boucles d'échantillonnage de la vanne V16 tandis que la position "Analyse" permet de pousser les échantillons hors des boucles vers la vanne d'injection qui les dirige vers la colonne du chromatographe. L'ensemble système d'échantillonnage / CPG est représenté sur la figure 2.36.

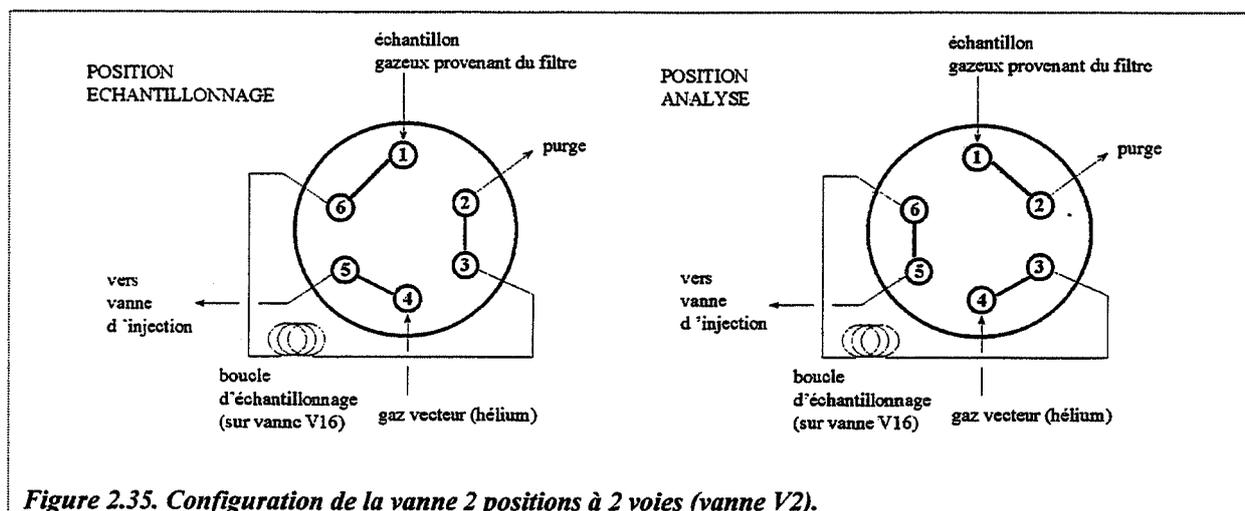


Figure 2.35. Configuration de la vanne 2 positions à 2 voies (vanne V2).

Lorsque la vanne V2 est en position "Analyse", les volumes des boucles d'échantillonnage, les longueurs des tuyauteries, le débit de gaz vecteur qui transite par V2 ainsi que la rotation de la vanne d'injection doivent être synchronisés afin que l'échantillon soit effectivement envoyé dans la colonne chromatographique. Les résultats de cette étude d'optimisation sont les suivants : avec des boucles d'échantillonnage de volume 500 µl (tuyaux inox de longueur 64 cm et de diamètre interne 1 mm), une distance entre V2 et la vanne d'injection la plus petite

possible (35 cm), il faut imposer un débit de gaz vecteur de $0,5 \text{ L.h}^{-1}$ et programmer la connexion entre la boucle d'injection et la colonne jusqu'à 6 s après la rotation de la vanne V16. Le débit de gaz vecteur (hélium) est fixé par un débitmètre massique de modèle 5850E (Brooks).

L'optimisation de tous ces paramètres permet effectivement l'analyse d'un échantillon collecté dans les boucles de la vanne V16.

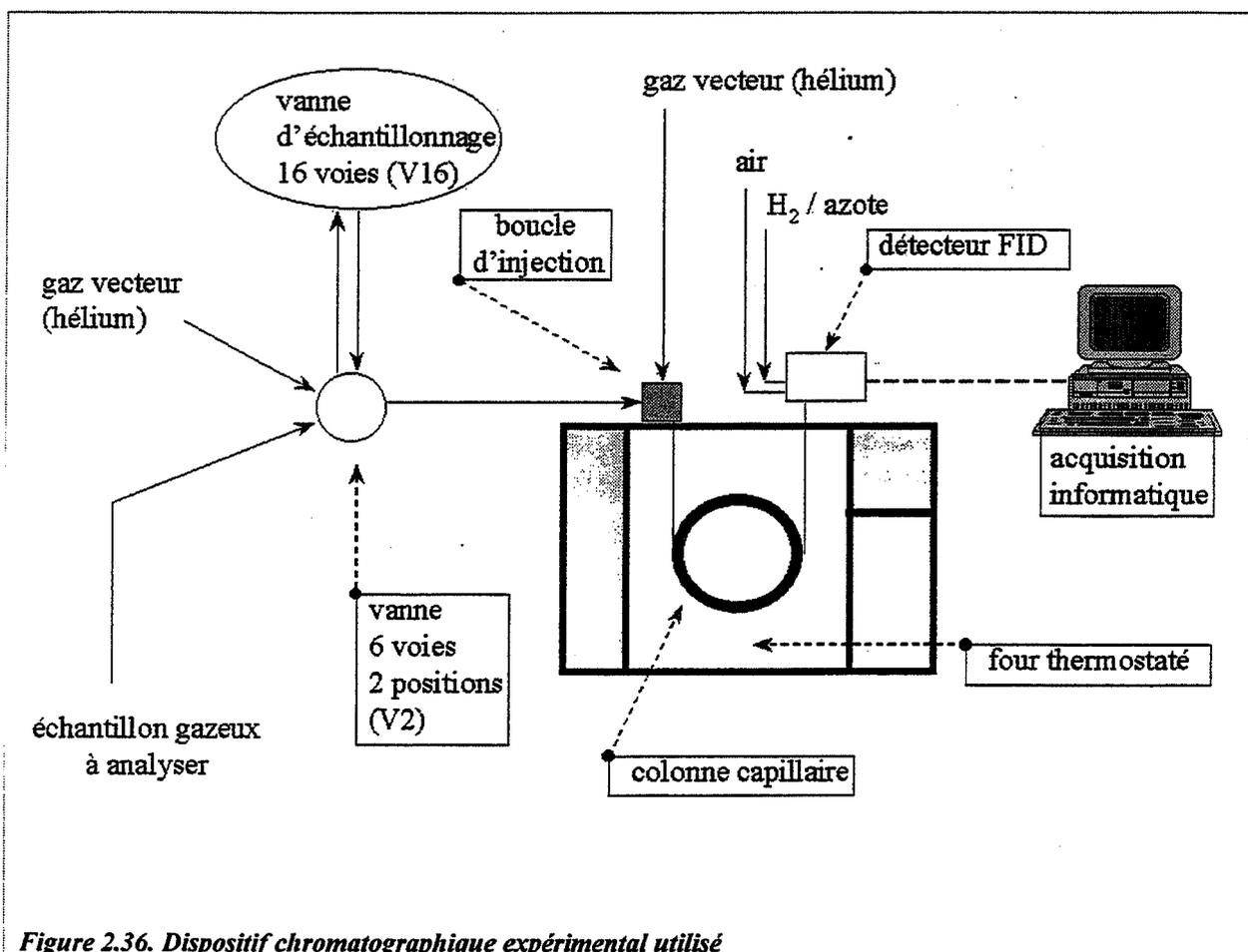


Figure 2.36. Dispositif chromatographique expérimental utilisé

➤ Gestion informatique

Pour gérer la collecte des échantillons ainsi que leur analyse sur le chromatographe CP 9001, deux logiciels sont utilisés. En premier lieu, le logiciel Valve Control qui contrôle spécifiquement les deux vannes V2 et V16 externes au chromatographe. En deuxième lieu, le logiciel Maestro qui accompagne le chromatographe CP 9001 et qui coordonne l'acquisition et le traitement des chromatogrammes.

Le logiciel Maestro permet de créer des méthodes associées à chaque acquisition de chromatogramme. Les différents rôles d'une méthode consistent à :

- Définir la configuration d'acquisition en optimisant les paramètres tels que la fréquence d'échantillonnage des points par pic du chromatogramme ou le temps d'analyse.
- Définir les paramètres d'intégration des pics tels que notamment le seuil d'intégration et la largeur d'intégration qui sont optimisés afin de ne pas sous-estimer ou surestimer la surface des pics ou encore ignorer des pics à détecter.

- Définir la méthode d'étalonnage choisie pour calculer automatiquement les quantités en constituants du mélange gazeux à partir des surfaces des pics.
- Contrôler les paramètres du chromatographe : températures de l'injecteur, du détecteur, de la colonne, rampes de températures éventuelles et pilotage de la vanne d'injection.
- Diriger les vannes externes V2 et V16 en envoyant des instructions au logiciel Valve Control.

Les méthodes sont sauvegardées dans des fichiers de type xxx.met.

Le logiciel peut aussi automatiser l'acquisition de données en créant une séquence de lots qui permet de traiter un certain nombre d'échantillons associés à une méthode. Les séquences de lots sont sauvegardées dans des fichiers de type xxx.seq.

Dans le cadre de notre étude, nous avons défini deux types de séquences de lots, l'une destinée au chargement des boucles d'échantillonnage de la vanne V16 (séquence charg.seq) lorsque la vanne V2 est en position "Echantillonnage", l'autre destinée à l'analyse du contenu des boucles d'échantillonnage (séquence ana.seq) lorsque V2 est en position "Analyse".

La séquence charg.seq fait appel à la méthode charg.met définie comme suit :

- Logiciel Valve Control : vanne V2 en position "Echantillonnage", vanne V16 tourne de la position 1 à 16 à chaque pas de temps d'échantillonnage.
- Pas de temps d'échantillonnage fixé selon la vitesse de l'adsorption étudiée.
- Boucle d'injection : inactive.
- Température de l'injecteur, du FID et de la colonne fixées.

La séquence ana.seq est suivie par la séquence ana.seq définie comme suit:

- Logiciel Valve Control: vanne V2 en position "analyse", vanne V16 tourne de la position 16 à la position 1 à la fin de chaque analyse.
- Boucle d'injection programmée selon la procédure décrite précédemment.
- Temps d'analyse fixé selon la nature des constituants élués dans la colonne.
- Température de l'injecteur, du FID et de la colonne fixées.

➤ *Méthode d'étalonnage retenue*

Etant donné que l'analyse des échantillons gazeux est conduite par l'intermédiaire de vannes dont le pilotage est automatisé par logiciel informatique, nous avons tenté dans un premier temps d'employer l'étalonnage externe. Rappelons que ce type d'étalonnage donne simplement un rapport de proportionnalité entre la quantité d'un constituant et l'aire du pic correspondant avec toutefois la condition obligatoire d'injecter des volumes parfaitement reproductibles. Cette condition semblait a priori remplie dans la mesure où le dispositif d'analyse est entièrement automatisé. Malheureusement, l'utilisation de l'étalonnage externe engendre des écarts de plus de 100% entre différentes mesures sur un même échantillon gazeux.

En isolant différentes parties du dispositif expérimental, il apparaît que ce problème de reproductibilité du volume d'injection ne provient pas de la vanne d'injection (dont l'emploi seul assurerait une reproductibilité parfaite) mais de la partie en amont de la vanne d'injection. En effet, malgré l'automatisation, les temps de transfert d'information entre les logiciels, les vannes et le chromatographe peuvent provoquer des écarts de quelques millisecondes entre les

différentes injections qui peuvent se traduire par des écarts de quelques microlitres entre chaque injection d'où une mauvaise reproductibilité en étalonnage externe.

Ce problème de reproductibilité peut être contourné en utilisant l'étalonnage interne dont le principal avantage est d'éviter les erreurs systématiques sur les volumes d'injection. De surcroît, toutes les conditions sont réunies pour utiliser cette méthode :

- des mélanges simples à analyser donc des chromatogrammes suffisamment dégagés pour introduire un constituant supplémentaire (l'étalon interne) avec une bonne résolution.
- pour l'analyse de mélanges d'hydrocarbures, un autre hydrocarbure peut être considéré comme étalon. Ainsi étalon et constituants du mélange à analyser sont de nature proche.
- Puisque nous connaissons la composition du mélange à analyser, il est de plus possible d'employer un étalon dont la quantité (constante) est du même ordre de grandeur que celle des constituants du mélange.

L'étalonnage interne fournit une très bonne reproductibilité des mesures avec généralement un écart-type très faible sur 16 mesures. En prenant l'exemple de l'étalonnage interne du n-butane entre 0 et 10 L.h⁻¹ en utilisant le propane avec un débit de 4 L.h⁻¹ comme étalon interne, la courbe d'étalonnage donnant le rapport R des aires des pics correspondants au n-butane et à l'étalon est reportée figure 2.37. Une droite est effectivement obtenue avec un coefficient de régression supérieur à 99,999 %.

L'utilisation d'un gaz supplémentaire oblige à ajouter une ligne de gaz sur la partie filtre du dispositif expérimental. Evidemment, puisque l'étalon est un hydrocarbure, il est injecté en sortie du filtre et avant la vanne V2, de sorte qu'il ne soit pas en contact avec le charbon actif et qu'il soit collecté avec l'échantillon dans les boucles de la vanne V16.

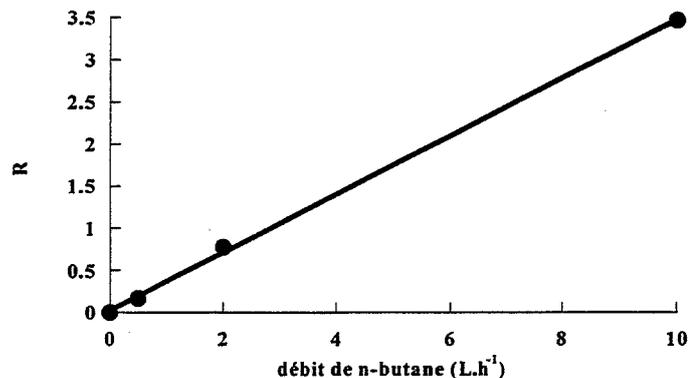


Figure 2.37. Exemple d'un étalonnage interne du n-butane en 3 points (étalon : propane 4 L.h⁻¹)

2.3. Adsorption d'hydrocarbures

2.3.1. Adsorption à l'échelle du granulé

2.3.1.1. Adsorption du n-butane

Le n-butane est un des constituants majeurs des vapeurs d'essence. Cette molécule gazeuse est représentative des molécules que doit adsorber le charbon actif B. Le n-butane est par conséquent la molécule d'hydrocarbure dont l'adsorption sur le charbon actif B sera étudiée de la façon la plus complète.

2.3.1.1.1. Aspect cinétique : vitesses d'adsorption

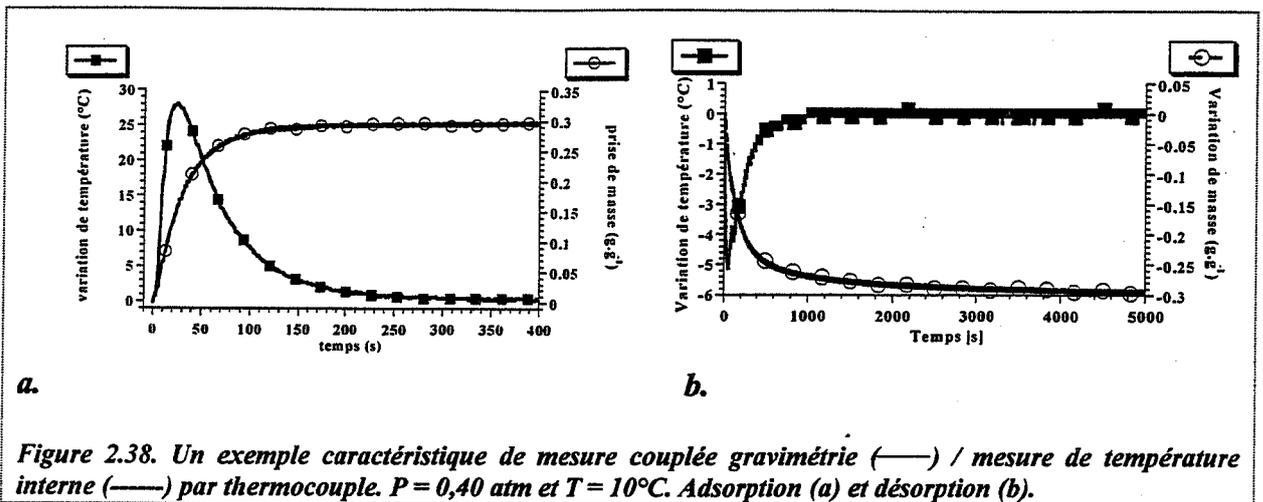
L'ensemble des 41 courbes cinétiques obtenues par gravimétrie se trouve en annexe 2.5. à 2.11. Nous avons extrait pour la rédaction de ce paragraphe certaines courbes typiques permettant diverses observations.

La figure 2.38.a. présente un exemple caractéristique de la mesure couplée prise de masse / évolution de la température interne d'un granulé extrudé obtenue par mesures simultanées (gravimétrie / mesure de température interne par thermocouple) lors de l'adsorption de n-butane sur le charbon actif B dans des conditions particulières fixées de pression partielle (P) et de température (T).

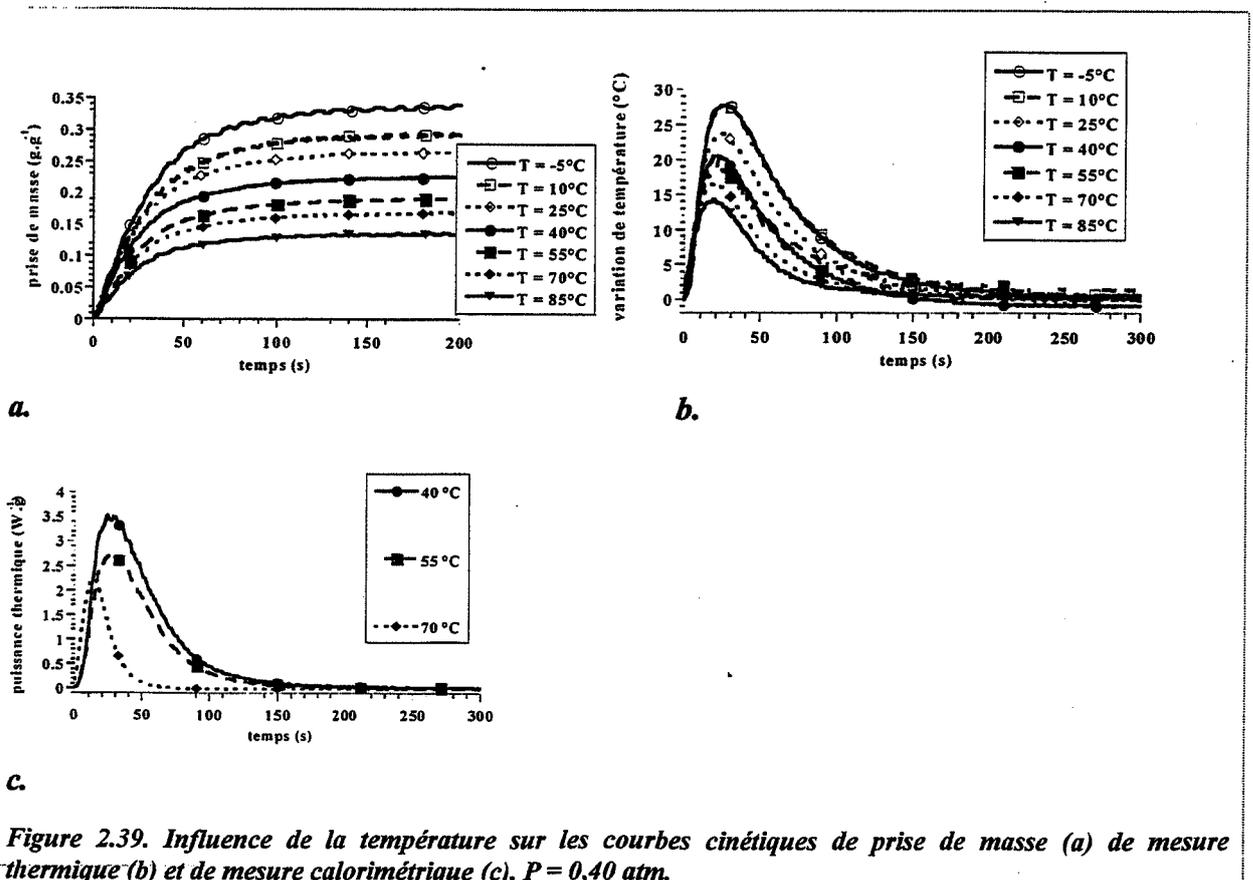
Généralement, l'équilibre d'adsorption est atteint très rapidement : sur l'ensemble de la gamme de pression partielle et de température étudiée, les temps habituellement nécessaires pour atteindre l'équilibre sont compris entre 100 s et 300 s. Seules les pressions partielles de n-butane de 0,01 atm peuvent entraîner un ordre de grandeur supérieur. Par exemple, à $P = 0,01$ atm et $T = 10^{\circ}\text{C}$, 1200 s sont nécessaires pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint.

De fortes variations de température sont détectées à l'intérieur du granulé alors que la température de l'enceinte thermostatée relevée à 1 cm de l'échantillon demeure inchangée. Les écarts de températures peuvent atteindre un maximum de 40°C dans le cas où $P = 0,90$ atm et $T = 10^{\circ}\text{C}$. Ainsi, la température de l'échantillon peut atteindre durant l'adsorption une température de 50°C alors que son environnement direct est à 10°C . En conséquence, dans nos conditions d'étude, il est impossible de considérer l'adsorption du n-butane sur le charbon actif B comme isotherme. Cette observation expérimentale est très importante dans la mesure où de très nombreux auteurs considèrent l'adsorption d'hydrocarbures sur charbon actif comme isotherme [14, 15], y compris dans le cas de conditions de pression partielle et de température proches des nôtres [16].

Comparée à l'adsorption, la désorption est plutôt lente puisque, si l'adsorption nécessite quelques dizaines de secondes pour atteindre l'équilibre, il faut près de 2000 s pour atteindre l'équilibre en désorption (figure 2.38.b.). De plus, la température mesurée à l'intérieur de l'extrudé lors de la désorption présente des variations nettement plus faibles qu'en cours d'adsorption. En effet, pour l'exemple proposé, le pic présente une amplitude maximale de $-5,2^{\circ}\text{C}$.



Les effets de la température de consigne du réacteur T sur la prise de masse spécifique, sur les évolutions de température interne des granulés, et enfin sur l'évolution de la puissance thermique spécifique (watt par gramme de charbon actif) échangée au cours du temps sont présentés respectivement par les courbes 2.39.a. à 2.39.c. Plus la température est forte, plus la vitesse d'adsorption à chaque instant est élevée comme le montrent les pentes à l'origine des courbes de la figure 2.39.a. Parallèlement à cela, l'équilibre est atteint plus rapidement lorsque la température diminue, comme le montre également la figure 2.39.a.. Ces deux dernières observations sont confirmées par les positions relatives des courbes de variations de température interne ou de mesure calorimétrique (figures 2.39.b. et 2.39.c.). Sur ces courbes, le maximum du pic augmente lorsque la température diminue et le retour à la base du pic est plus rapide lorsque la température augmente, signe que le phénomène atteint rapidement l'équilibre.



L'influence de la pression partielle de n-butane sur la vitesse de prise de masse, les évolutions de température interne des granulés et l'évolution de la puissance thermique échangée au cours du temps sont représentées respectivement par les courbes 2.40.a. à 2.40.c. Lorsque la pression partielle imposée à l'échantillon augmente, la vitesse de prise de masse augmente et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption diminue (figure 2.40.a.). Comme pour les résultats concernant l'effet de la température (figure 2.39.), ceci est confirmé par l'évolution des courbes de variations thermiques (figure 2.40.b.) et de puissance thermique (figure 2.40.c.) : lorsque la pression partielle augmente le maximum des pics augmente et le retour à la ligne de base est plus rapide.

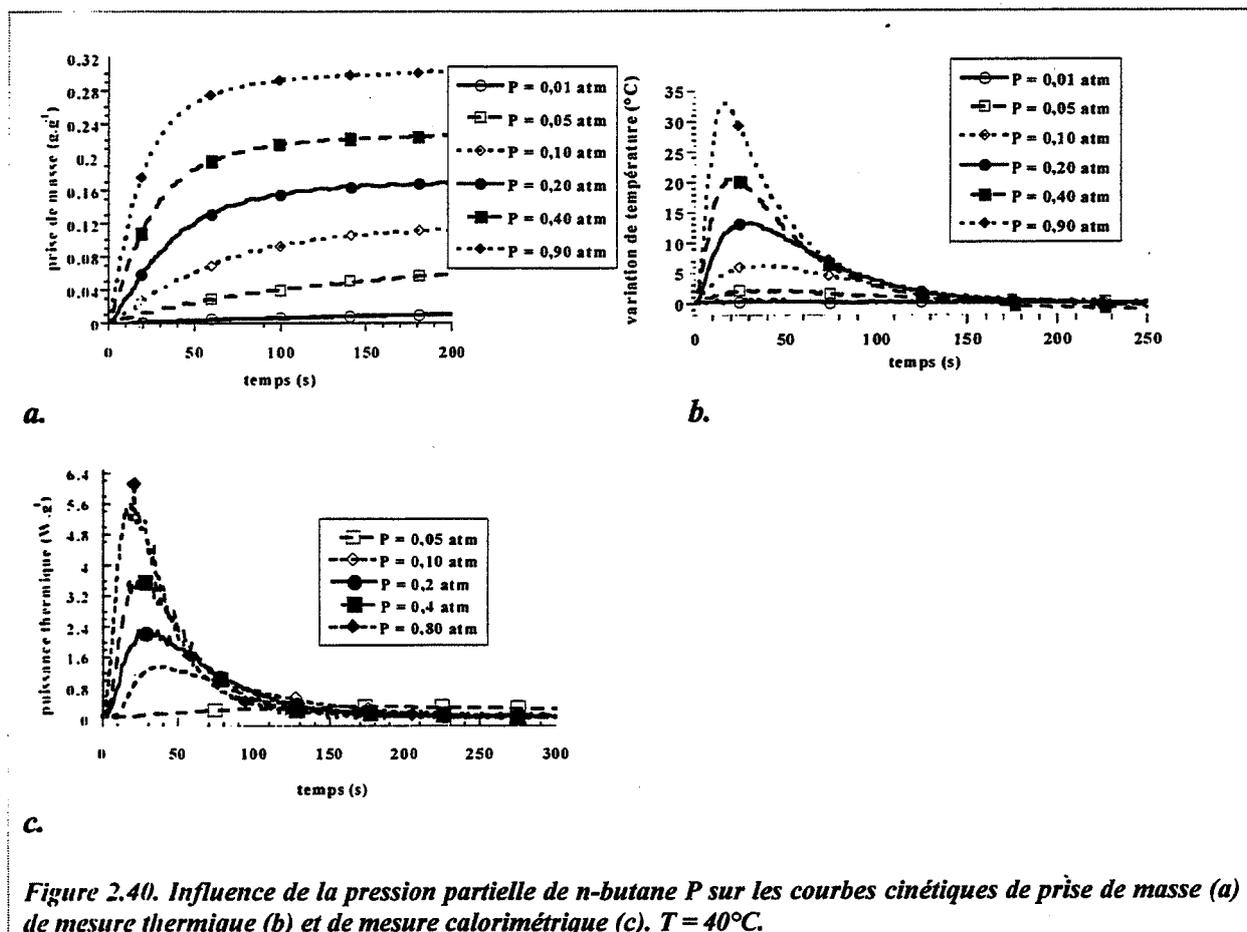


Figure 2.40. Influence de la pression partielle de n-butane P sur les courbes cinétiques de prise de masse (a) de mesure thermique (b) et de mesure calorimétrique (c). $T = 40^\circ\text{C}$.

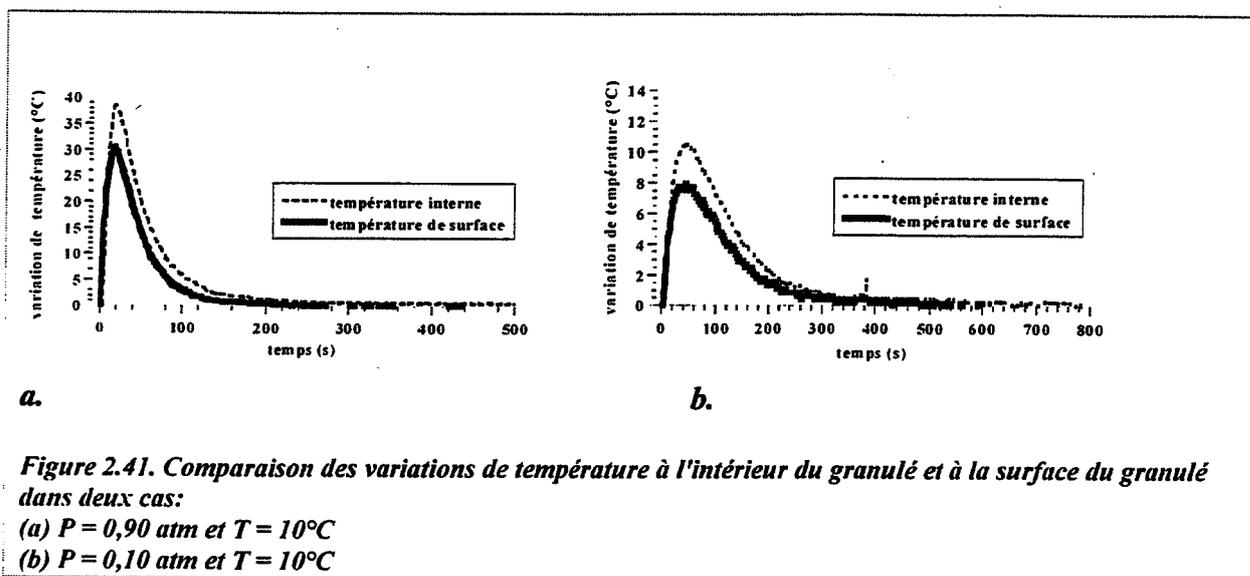
2.3.1.1.2. Comparaison des températures internes et des température de surface des extrudés de charbon actif

Lors de l'adsorption de n-butane, les variations de température mesurées à l'intérieur d'un granulé sont comparées à celles mesurées à la surface. Des mesures en plusieurs points de la surface d'un granulé ont été effectuées car le mélange gazeux n'approche pas de la même façon toutes les parties extérieures d'un granulé. En effet, le flux gazeux provoque une dissymétrie hydrodynamique par rapport à l'axe du granulé. Nous avons toutefois observé une température identique quel que soit le point de surface considéré et ce, pour plusieurs valeurs de pressions partielles de n-butane et de température.

En ce qui concerne les écarts entre les variations de température interne et surfacique, deux exemples correspondant à deux couples pression partielle / température sont donnés figure

2.41. Les écarts de température entre l'intérieur et la surface sont assez proches au cours du temps. Les écarts les plus nets sont observés au niveau du maximum du pic et correspondent au maximum à une valeur de 30% pendant ces quelques secondes. Cette légère différence observée au moment où la variation de température est la plus importante provient du fait que la surface est en contact renouvelé avec le flux gazeux ce qui tend à la refroidir plus rapidement que l'intérieur de l'extrudé. Mais il est aussi possible que notre mesure de température sur la surface externe soit perfectible et que le refroidissement constaté soit un artefact dû aux fuites de chaleur par les branches du thermocouple.

Quoiqu'il en soit, l'écart constaté est faible et nous pouvons donc considérer les variations de température du granulé en cours d'adsorption de n-butane comme uniformes dans l'extrudé de charbon actif B et égales à la valeur mesurée à l'intérieur.



2.3.1.1.3. Aspect thermodynamique : quantités de n-butane fixées à l'équilibre

Les isothermes d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B sont représentées sur la figure 2.42. Nous retrouvons des résultats classiques d'adsorption, c'est-à-dire que sur chaque isotherme la masse fixée à l'équilibre m_e augmente lorsque P augmente et à pression constante, la masse fixée à l'équilibre augmente lorsque la température diminue. A partir des isothermes d'adsorption, il est possible de déterminer les chaleurs isostériques Q_{iso} pour chaque valeur de m_e par l'intermédiaire de l'équation de Clausius-Clapeyron (E2.6).

$$Q_{iso} = RT^2 \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{m_e} \quad (\text{E2.6})$$

Pour des valeurs fixées de m_e , l'évolution de $\ln P$ en fonction de $1/T$ est linéaire et la pente de ces droites permet de calculer la valeur de Q_{iso} correspondant à une masse adsorbée m_e . L'évolution de Q_{iso} en fonction de m_e est donnée par la figure 2.43. Sur quasiment toute la gamme de m_e , la valeur de Q_{iso} reste constante autour d'une valeur de $22,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui signifie que tous les sites d'adsorption sont caractérisés par une seule énergie d'interaction. Insistons sur le fait que cette valeur est proche de la variation d'enthalpie standard de vaporisation du n-butane ($\Delta_{vap}H^0 = 22,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 25°C). Seules deux déviations à l'horizontale apparaissent.

Tout d'abord, pour $m_e < 0,05 \text{ g.g}^{-1}$, la chaleur isostérique augmente quand m_e diminue. Ceci peut être dû au fait que les premiers groupements surfaciques impliqués dans l'adsorption du n-butane mettent en jeu des énergies sensiblement supérieures à la quasi totalité des sites.

D'autre part, la chaleur isostérique Q_{iso} semble diminuer pour les fortes valeurs de m_e . Ceci est probablement dû, en réalité, à des erreurs liées aux incertitudes de calcul des pentes à la courbe $\ln P = f(1/T)$ pour les fortes valeurs de m_e . En effet, pour une valeur m_e donnée, les points de $\ln P = f(1/T)$ sont obtenus à partir de l'intersection entre les sept isothermes expérimentales et l'horizontale $y = m_e$. Ainsi, lorsque m_e est supérieure à $0,25 \text{ g.g}^{-1}$ environ, il est clair que l'estimation de ces intersections est moins précise puisque la partie concernée de l'isotherme est très proche du plateau.

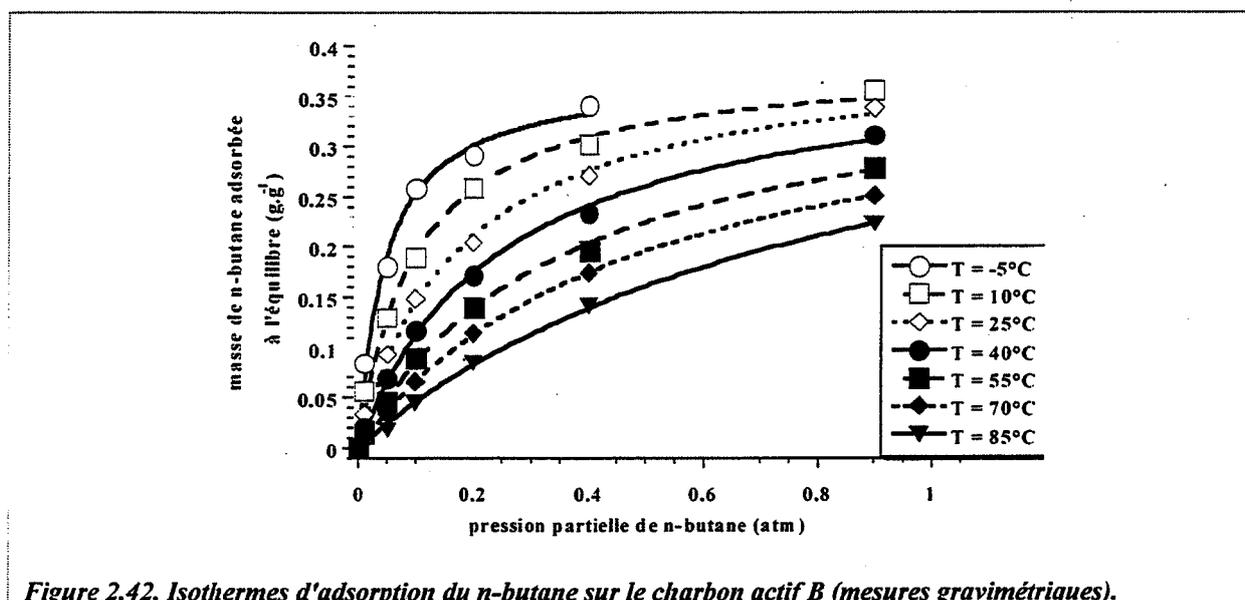


Figure 2.42. Isothermes d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B (mesures gravimétriques).

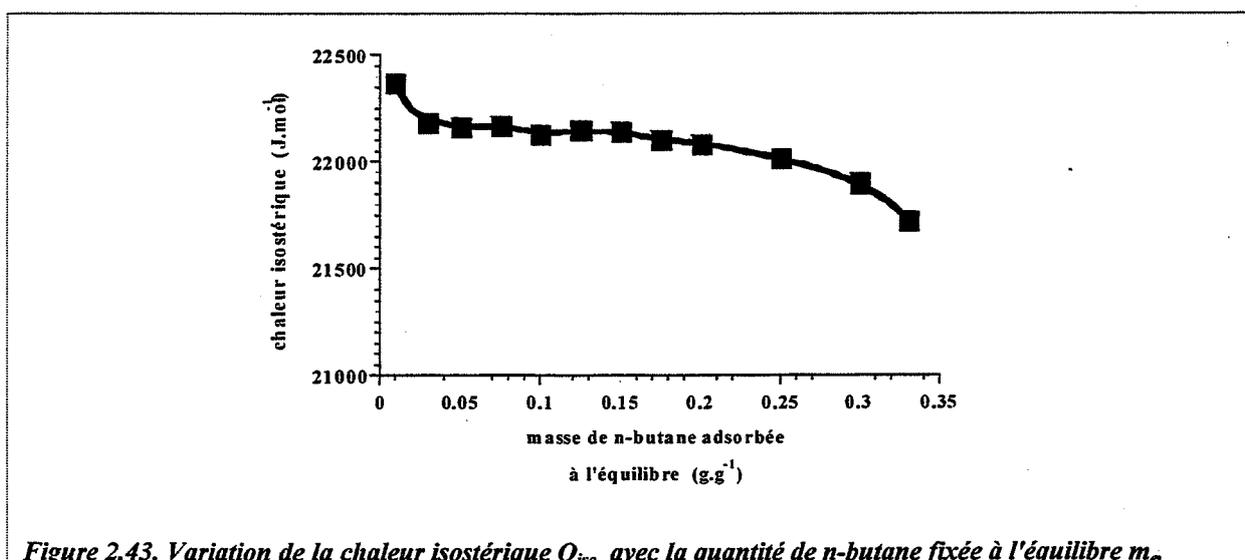


Figure 2.43. Variation de la chaleur isostérique Q_{iso} avec la quantité de n-butane fixée à l'équilibre m_e .

La figure 2.44.a. représente les isothermes d'adsorption obtenus par calorimétrie sous la forme de la chaleur intégrale spécifique (par gramme de charbon actif) d'adsorption échangée en fonction de la pression partielle de n-butane. Les évolutions sont similaires à celles observées

sur la figure 2.42., c'est-à-dire augmentation de la quantité de chaleur échangée lorsque P augmente à T constant et lorsque T diminue à P constant.

En combinant les isothermes d'adsorption obtenues par gravimétrie et par calorimétrie, il est possible d'obtenir les thermogrammes qui expriment pour chaque température l'évolution de la chaleur intégrale d'adsorption en fonction de la masse de n-butane adsorbée à l'équilibre (figure 2.44.b.). La pente en un point de ces courbes représente au signe près la valeur de la variation d'enthalpie d'adsorption. Nous notons $\Delta_a H_{cal}$ les pentes mesurées sur les courbes de la figure 2.44.b. Celles-ci peuvent donc être comparées à la chaleur isostérique d'adsorption évaluée précédemment. Toutes les courbes ont la même allure. Sur la première partie des thermogrammes, pour les faibles valeurs de m_e , les quatre courbes sont bien superposées et la pente en chaque point diminue quand m_e augmente. Sur la seconde partie, à partir de $m_e = 0,03 \text{ g.g}^{-1}$, les courbes deviennent pratiquement linéaires avec une pente plus faible que sur la première partie. De plus, les pentes des quatre courbes sur le second intervalle varient peu d'une température à l'autre. Les pentes ainsi mesurées sont regroupées dans le tableau 2.5. Les valeurs absolues d'enthalpie moyennes $\Delta_a H_{cal}$ sont nettement supérieures à celle des chaleurs isostériques Q_{iso} .

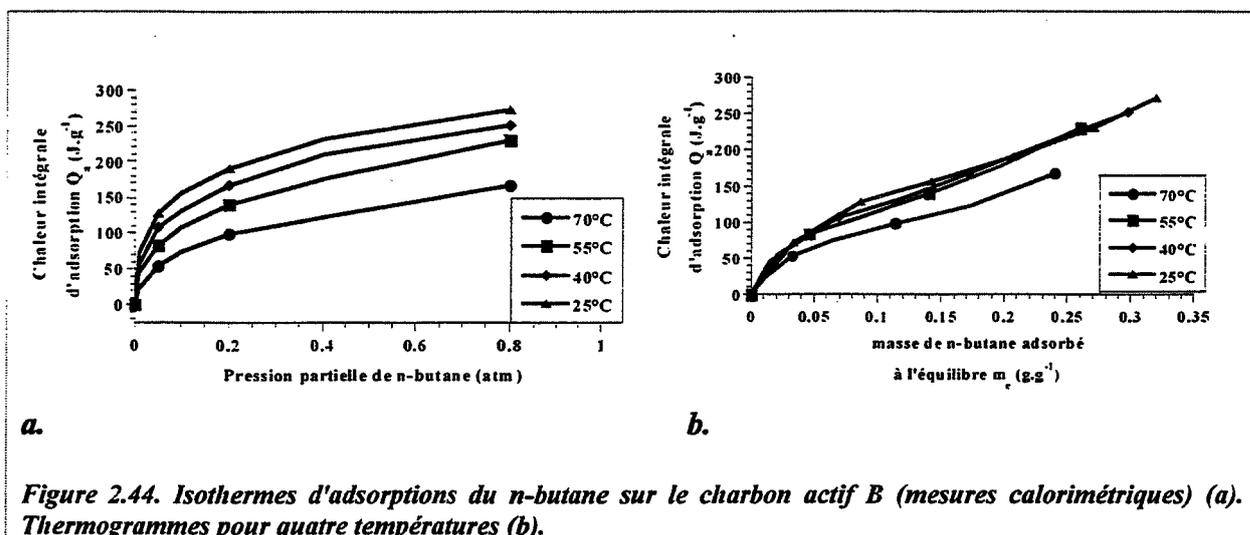


Figure 2.44. Isothermes d'adsorptions du n-butane sur le charbon actif B (mesures calorimétriques) (a). Thermogrammes pour quatre températures (b).

Température (°C)	25	40	55	70
$-\Delta_a H_{cal}$ (kJ.mol ⁻¹)	37,0	38,5	39,2	33,6

Tableau 2.5. Valeurs de $\Delta_a H_{cal}$ en fonction de la température.

Une seconde méthode calorimétrique a été utilisée pour mesurer les chaleurs échangées lors de l'adsorption de n-butane sur le charbon actif B. Il s'agit d'une méthode par incrémentation. Ce mode d'étude de l'adsorption consiste à augmenter la pression partielle du n-butane par de petits incréments ΔP , en maintenant un débit de mélange gazeux n-butane / azote constant. L'étude est menée sur un granulé de charbon actif préalablement dégazé par un courant d'azote pur. Sur chaque intervalle, la masse adsorbée croît donc pas à pas (Δm), ce qui cause un dégagement de chaleur ΔQ sur chaque intervalle.

L'évolution des chaleurs différentielles mesurées en fonction de la masse adsorbée à l'équilibre correspondante m_e pour deux températures (25°C et 40°C) est présentée figure 2.45. Comme sur la figure 2.44.b., deux intervalles peuvent être distingués.

Sur l'intervalle où $m_e > 0,05 \text{ g.g}^{-1}$ sont mesurées des chaleurs différentielles comprises entre 30 et 50 kJ.mol^{-1} . Bien que très fluctuantes, ces valeurs sont proches des pentes mesurées sur les courbes de la figure 2.44.b (voir tableau 2.5.).

Sur l'intervalle où $m_e < 0,05 \text{ g.g}^{-1}$, la chaleur différentielle augmente fortement lorsque m_e diminue. Cette dernière observation est comparable aux observations faites concernant les variations énergétiques pour les faibles valeurs de m_e à partir des thermogrammes (figure 2.44.b) ou des chaleurs isostériques (figure 2.43.).

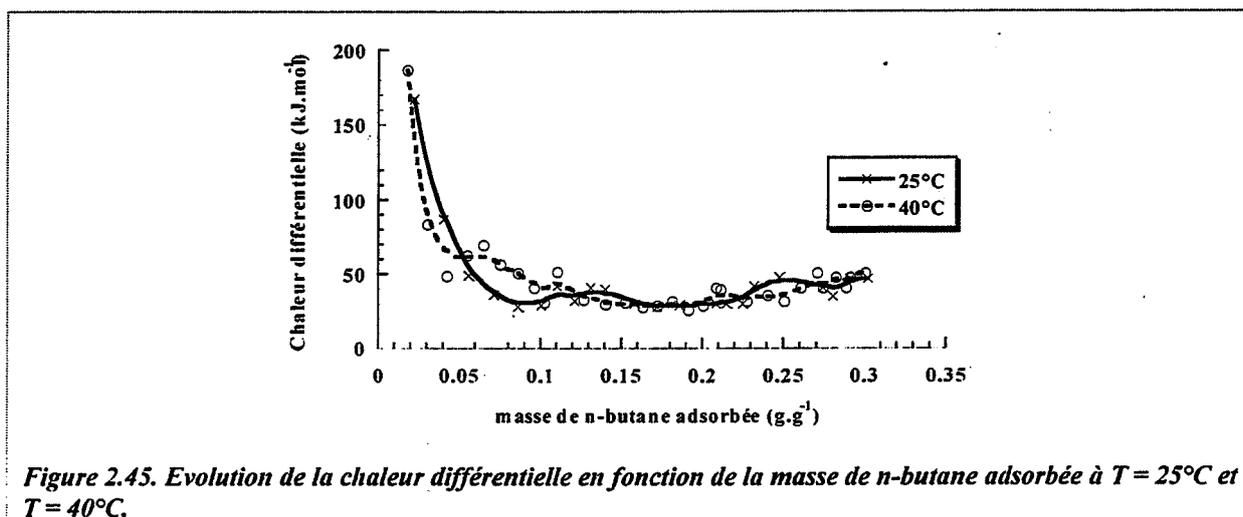


Figure 2.45. Evolution de la chaleur différentielle en fonction de la masse de n-butane adsorbée à $T = 25^\circ\text{C}$ et $T = 40^\circ\text{C}$.

2.3.1.2. Adsorption d'autres hydrocarbures

2.3.1.2.1. Paramètres étudiés

L'adsorption d'autres hydrocarbures légers a été étudiée de la même manière que pour le n-butane. Nous avons étudiés cinq alcanes supplémentaires (méthane, éthane, propane, isobutane et néopentane) ainsi qu'un alcène (butène-2 trans) afin d'évaluer l'influence de trois paramètres :

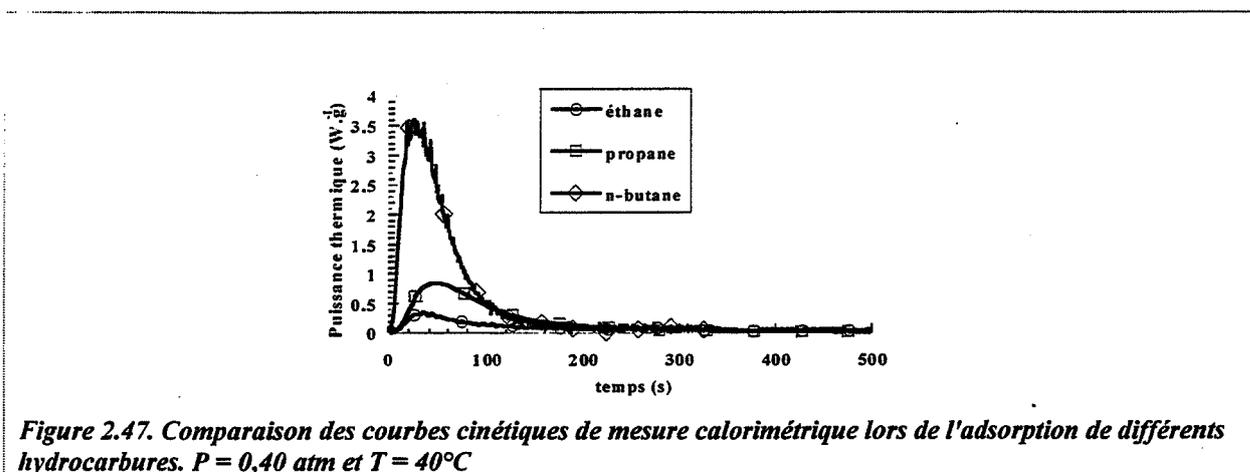
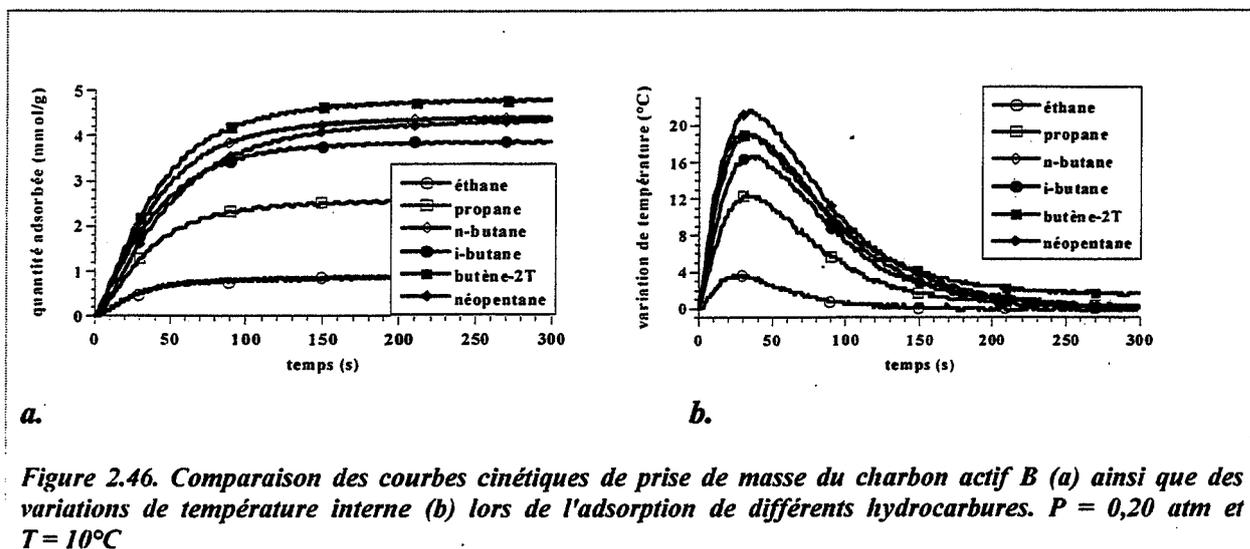
- la longueur de la chaîne carbonée
- la présence de ramifications
- la présence d'une double liaison.

L'adsorption de toutes ces molécules a été testée par gravimétrie en traçant un nombre plus restreint d'isothermes que dans le cas du n-butane. Selon les hydrocarbures, les isothermes 10°C , 40°C et / ou 70°C ont été étudiées. La méthode calorimétrique a été employée pour mesurer l'adsorption d'éthane et de propane à 40°C et 70°C .

2.3.1.2.2. Comparaison des vitesses d'adsorption

L'exemple de la figure 2.46. permet de comparer les vitesses d'adsorption des différents hydrocarbures sur le charbon actif B dans des conditions identiques de T et P. Tout d'abord, nous constatons sur la figure 2.46.a. que les vitesses d'adsorption augmentent lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente. Ensuite, nous remarquons que la vitesse

d'adsorption de l'iso-butane est toujours inférieure à celle du n-butane, montrant ainsi que la ramification de la chaîne tend à diminuer l'intensité des interactions solide / gaz du charbon actif par rapport à une chaîne linéaire. Enfin, la présence d'une double liaison tend au contraire à accroître l'intensité des interactions solide / gaz puisque la vitesse d'adsorption du butène-2 trans est supérieure aux vitesses mesurées dans le cas de deux butanes. De manière similaire aux expériences décrites au paragraphe 2.3.1.1., ces observations ont pour conséquence directe le positionnement des courbes des figures 2.46.b. et 2.47.



2.3.1.2.3. Comparaison des quantités adsorbées à l'équilibre

S'agissant de la quantité d'hydrocarbure adsorbé à l'équilibre, l'influence des trois paramètres est la suivante (figure 2.48.) : le nombre de moles fixées à l'équilibre augmente si la chaîne carbonée augmente, ou si elle possède moins de ramifications, ou encore si elle contient une double liaison. Concernant les chaleurs intégrales spécifiques échangées en cours d'adsorption : la figure 2.49. montre que celles-ci augmentent avec la longueur de la chaîne. En outre, lorsque la longueur de la chaîne carbonée diminue, le thermogramme d'adsorption de la molécule correspondante sur le charbon actif B devient une droite qui passe par l'origine.

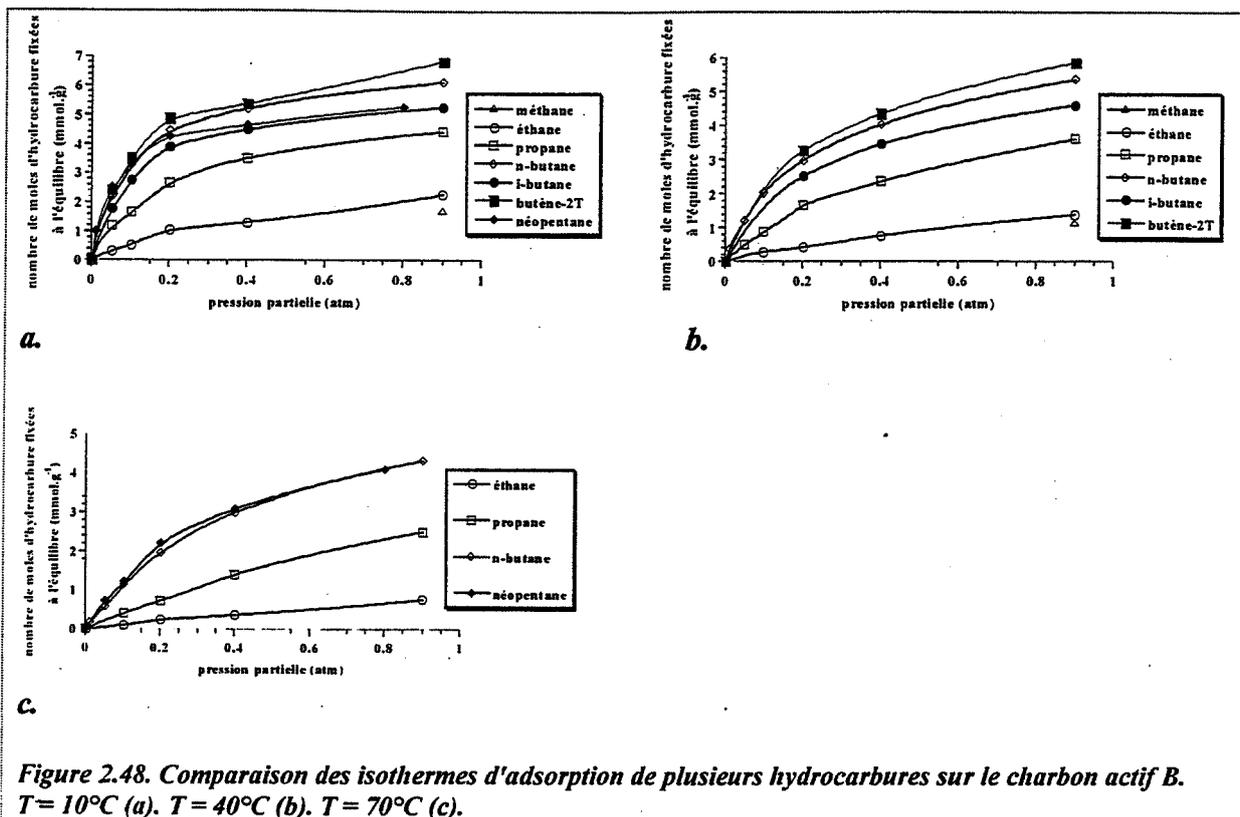


Figure 2.48. Comparaison des isothermes d'adsorption de plusieurs hydrocarbures sur le charbon actif B. $T = 10^{\circ}\text{C}$ (a). $T = 40^{\circ}\text{C}$ (b). $T = 70^{\circ}\text{C}$ (c).

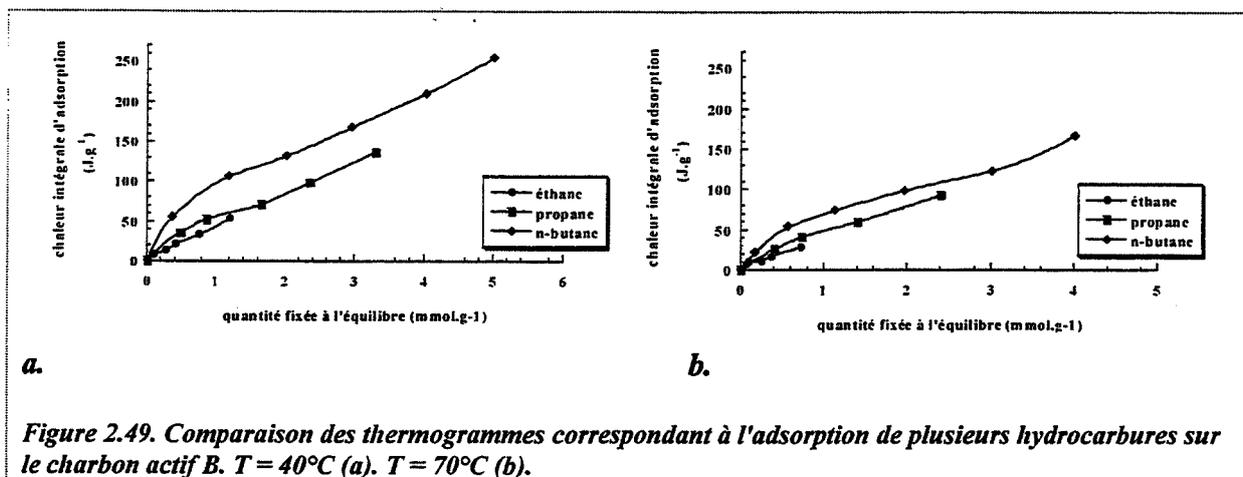


Figure 2.49. Comparaison des thermogrammes correspondant à l'adsorption de plusieurs hydrocarbures sur le charbon actif B. $T = 40^{\circ}\text{C}$ (a). $T = 70^{\circ}\text{C}$ (b).

2.3.1.2.4. Conclusion

En comparant les figures 2.46.a. et 2.48., nous remarquons que les hydrocarbures étudiés sont classés dans le même ordre que l'on considère les vitesses d'adsorption, les quantités fixées à l'équilibre ou les courbes de tension de vapeur (figure 2.50.) : méthane puis éthane puis propane puis iso-butane puis le groupe n-butane, butène-2 trans et enfin néopentane.

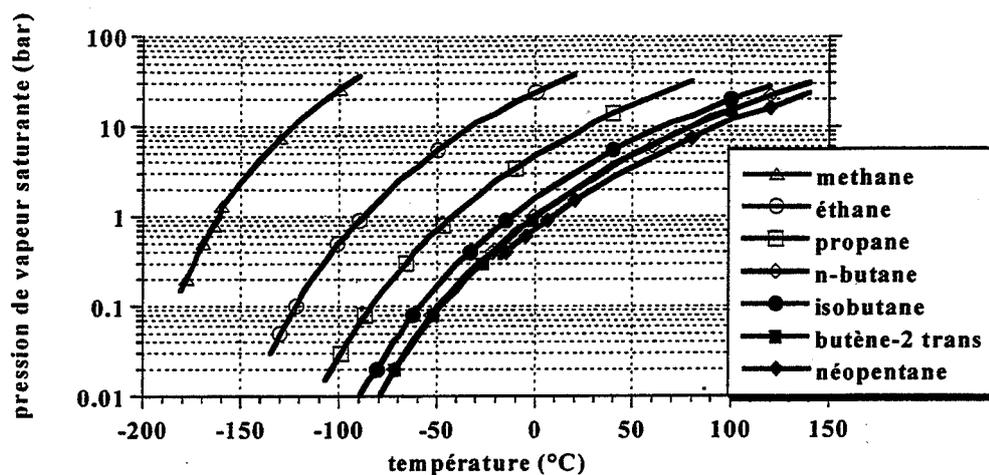


Figure 2.50. Courbes de tension de vapeurs des sept hydrocarbures étudiés.

2.3.1.3. Adsorption de mélanges binaires d'hydrocarbures

2.3.1.3.1. Choix des mélanges étudiés

Nous avons choisi d'étudier, dans ce paragraphe, l'adsorption de mélanges d'hydrocarbures sur le charbon actif B non pas en nous intéressant à la nature des hydrocarbures particuliers mais en considérant la position relative des courbes cinétiques d'adsorption des deux constituants du mélange pris seuls.

A partir des courbes d'adsorption des hydrocarbures seuls que nous avons obtenues lors des études décrites aux paragraphes 2.3.1.1. et 2.3.1.2., nous avons pu distinguer trois situations que nous explicitons plus bas. Pour étudier chacune des trois situations, nous avons effectué des mesures d'adsorption pour neuf mélanges binaires différents à base de n-butane avec un autre hydrocarbure choisi parmi propane, éthane, méthane, néopentane et iso-butane. L'association de certains mélanges et de la température est référencée par des lettres allant de a à i comme indiqué par le tableau 2.6.

réf.	hydrocarbure 1 (pression partielle 1 - atm)	hydrocarbure 2 (pression partielle 2 - atm)	température (°C)
a	n-butane (0,10)	propane (0,10)	40
b	n-butane (0,10)	propane (0,10)	10
c	propane (0,90)	n-butane (0,10)	10
d	propane (0,90)	n-butane (0,05)	10
e	éthane (0,90)	n-butane (0,05)	10
f	n-butane (0,10)	méthane (0,90)	10
g	propane (0,90)	n-butane (0,10)	40
h	néopentane (0,10)	n-butane (0,10)	10
i	n-butane (0,10)	i-butane (0,10)	10

Tableau 2.6. Mélanges d'hydrocarbures étudiés.

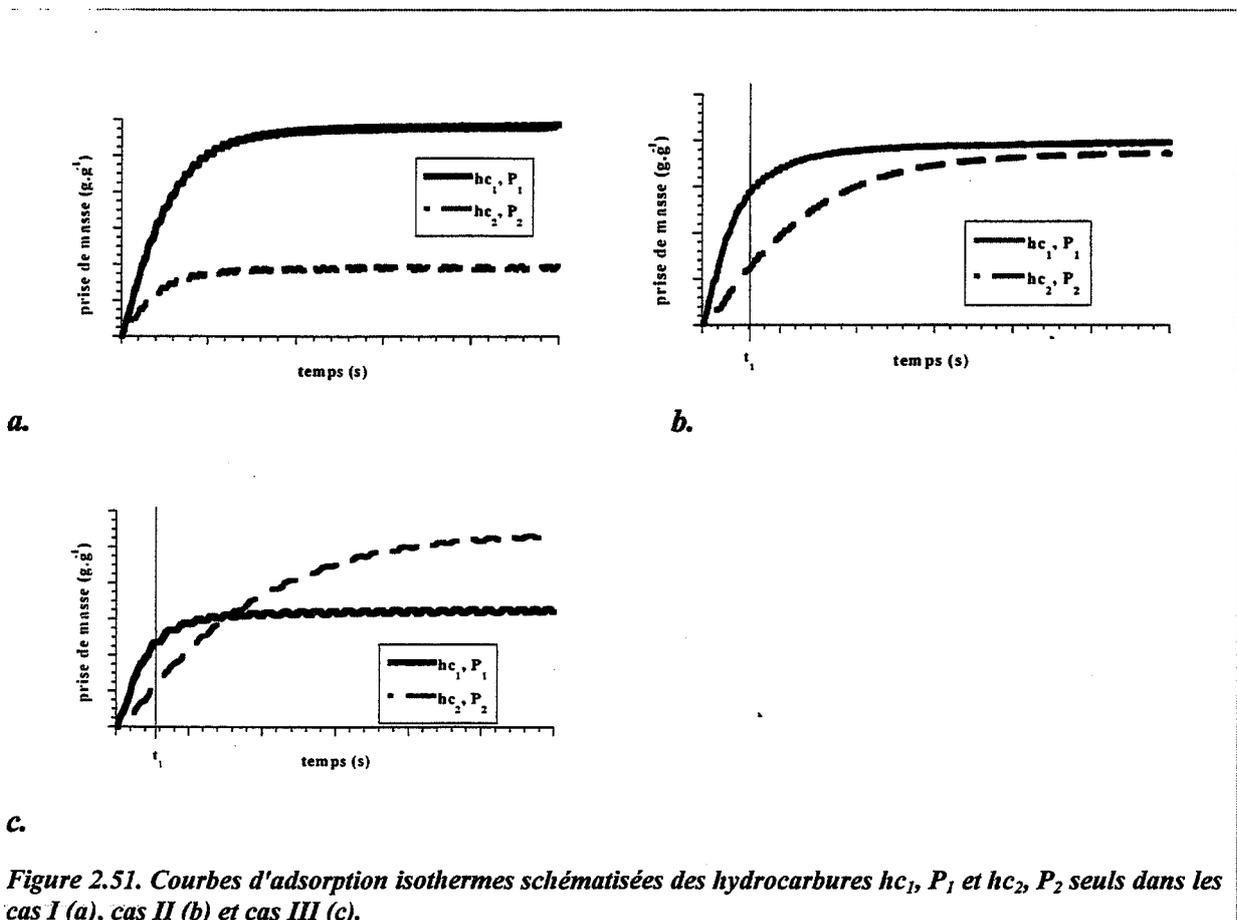
Chaque mélange du tableau 2.6. appartient au cas I, au cas II ou au cas III que nous allons maintenant décrire : les indications hc_1 et hc_2 se rapportent respectivement aux hydrocarbures 1 et 2, P_1 et P_2 à leur pressions partielles respectives, v_a se rapporte à la vitesse d'adsorption de l'hydrocarbure indiqué et m_e à la masse d'hydrocarbure considéré adsorbé à l'équilibre, toutes ces valeurs étant considérées dans le cas d'adsorption des hydrocarbures pris seuls.

- Cas I : on considère $m_e(hc_1, P_1) > m_e(hc_2, P_2)$ et quel que soit t , $v_a(hc_1, P_1) \geq v_a(hc_2, P_2)$. Voir figure 2.51.a.
- Cas II : on considère $m_e(hc_1, P_1) > m_e(hc_2, P_2)$ et jusqu'au temps t_1 , on a $v_a(hc_1, P_1) > v_a(hc_2, P_2)$. A partir du temps t_1 , on a $v_a(hc_1, P_1) < v_a(hc_2, P_2)$. Voir figure 2.51.b.
- Cas III : on a $m_e(hc_1, P_1) < m_e(hc_2, P_2)$ et jusqu'au temps t_1 , on a $v_a(hc_1, P_1) \geq v_a(hc_2, P_2)$. A partir du temps t_1 , on a $v_a(hc_1, P_1) < v_a(hc_2, P_2)$. Voir figure 2.51.c.

D'autres cas seraient possibles (isothermes à marches par exemple), mais nous n'en avons pas trouvé d'exemples expérimentaux avec les gaz étudiés.

Les mélanges a et b correspondent au cas I. Les mélanges c, d, f et g correspondent au cas II. Le mélange e correspondent au cas III. Enfin, les mélanges h et i sont des cas particuliers du cas I où $v_a(hc_1, P_1)$ et $v_a(hc_2, P_2)$ sont égales pendant les premiers instants de l'adsorption.

Les courbes cinétiques d'adsorption comparées des deux hydrocarbures hc_1 et hc_2 aux pressions P_1 et P_2 étudiés seuls et celle de leur mélange sont rassemblées sur la figure 2.52. pour tous les mélanges a à i.



2.3.1.3.2. Aspect thermodynamique : quantités adsorbées à l'équilibre

Considérons tout d'abord l'adsorption d'un mélange binaire d'hydrocarbures sur le charbon actif B, d'un point de vue thermodynamique. Les courbes réunies sur la figure 2.52. montrent clairement que la masse adsorbée à l'équilibre dans le cas du mélange binaire ne correspond pas à une combinaison simple des masses adsorbées à l'équilibre de ses deux constituants pris seuls $m_e(hc_i, P_i)$. Par exemple, le mélange g donne une masse adsorbée à l'équilibre qui ne correspond ni à l'addition de $m_e(\text{n-butane } 0,10 \text{ atm})$ et $m_e(\text{propane } 0,90 \text{ atm})$, ni à la valeur de m_e la plus élevée des hydrocarbures pris seuls. Donc dans le cas d'un mélange d'hydrocarbures, la quantité fixée à l'équilibre ne provient pas d'un effet simplement additionnel ou simplement prépondérant d'un hydrocarbure du mélange mais d'une combinaison pondérale des $m_e(hc_i, P_i)$ plus complexe.

2.3.1.3.3. Aspect cinétique : vitesses d'adsorption

Pour les mélanges du cas I (a, b), la courbe de prise de masse avec le temps suit celle de (hc_1, P_1) , ainsi la vitesse d'adsorption pour le mélange est égale à celle pour l'hydrocarbure qui, pris seul, présente la vitesse d'adsorption la plus grande. Dans le cas particulier des mélanges h et i où les $v_a(hc_i, P_i)$ sont identiques dans les premiers instants de l'adsorption, l'observation précédente concernant les mélanges typiques du cas I ne peut être faite. Le comportement du mélange ne s'apparente en effet à aucun de ceux des hydrocarbures pris seuls : il s'agit bien d'un cas particulier du cas I.

Dans le cas des mélanges de type II (c, d, f, g), l'adsorption du mélange ne semble pas suivre le comportement d'un de ses constituants en particulier comme c'est le cas pour le mélange de type I. En effet, le mélange c suit parfaitement dans un premier temps (les 40 premières secondes) le comportement de (hc_1, P_1) seul c'est-à-dire le propane 0,90 atm. Le moment où les deux comportements diffèrent correspond à l'instant t_1 où $v_a(hc_1, P_1) = v_a(hc_2, P_2)$. L'adsorption du mélange c atteint l'équilibre vers 200 s, ce qui est aussi le temps mis pour atteindre l'équilibre de (hc_2, P_2) seul et ce qui est largement supérieur au temps que (hc_1, P_1) seul met pour atteindre l'équilibre (vers 80 s). Ce type de comportement est aussi vérifié par les mélanges d et g pour lesquels $t_1 = 80 \text{ s}$ et $t_1 = 40 \text{ s}$ respectivement. Le dernier mélange de type II (mélange f) a été étudié car les comportements de (hc_1, P_1) et (hc_2, P_2) seuls sont très différents. En effet, le n-butane à 0,10 atm et 10°C s'adsorbe très rapidement alors que le méthane à 0,90 atm et 10°C s'adsorbe très lentement. Les vitesses d'adsorption sont donc très différentes, comme le temps mis pour atteindre l'équilibre (de l'ordre d'une centaine de secondes pour le premier contre plus de 1000 s pour le second). Grâce à ces comportements très contrastés, nous retrouvons de manière flagrante les observations précédentes puisque dans ce cas, le temps t_1 correspond au temps mis pour que (hc_1, P_1) atteigne l'équilibre. En effet le comportement du mélange suit celui de (hc_1, P_1) seul jusqu'à ce que celui-ci atteigne l'équilibre ($t_1 = 200 \text{ s}$). Au-delà de ce temps, le mélange suit le comportement de (hc_2, P_2) seul dont l'adsorption est très lente. D'ailleurs la prise de masse due à l'adsorption du mélange f entre t_1 et 1500 s correspond à la même prise de masse due à l'adsorption de (hc_2, P_2) seul dans le même intervalle de temps ($0,01 \text{ g.g}^{-1}$).

Dans le cas du mélange e, de type III, le comportement cinétique du mélange est semblable à celui de (hc_1, P_1) seul jusqu'à $t_1 = 20 \text{ s}$. Au-delà de t_1 , le mélange s'adsorbe de manière similaire à (hc_2, P_2) . D'ailleurs, les temps mis pour atteindre l'équilibre dans le cas du mélange et de (hc_2, P_2) pris seul sont identiques.

En conclusion, pour chaque cas de figure proposé ici, nous remarquons que le comportement cinétique d'un mélange d'hydrocarbures à un instant donné suit toujours celui de son constituant dont la vitesse d'adsorption est la plus élevée lorsqu'on considère l'adsorption de ce dernier pris seul à ce même instant.

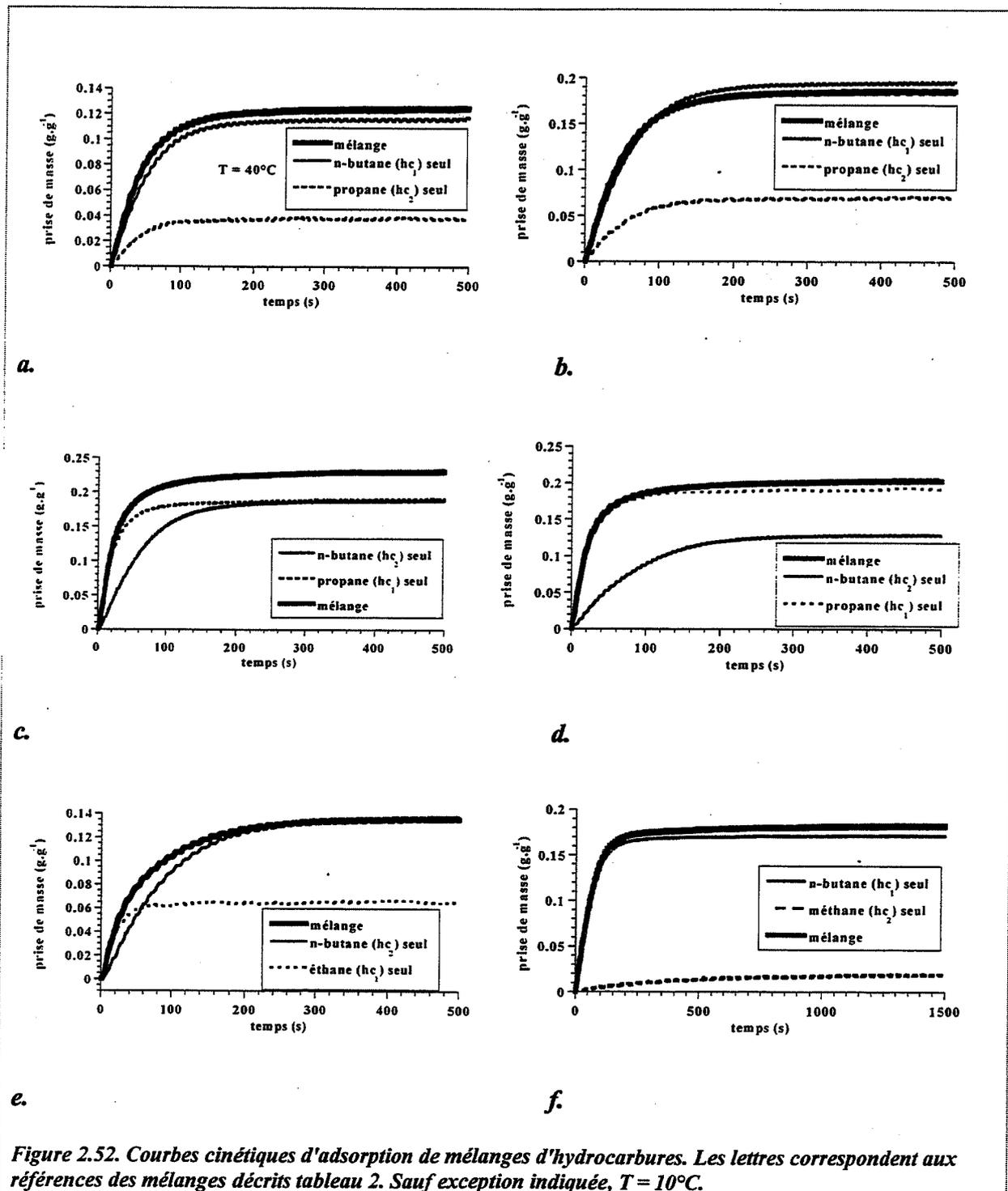


Figure 2.52. Courbes cinétiques d'adsorption de mélanges d'hydrocarbures. Les lettres correspondent aux références des mélanges décrits tableau 2. Sauf exception indiquée, $T = 10^{\circ}\text{C}$.

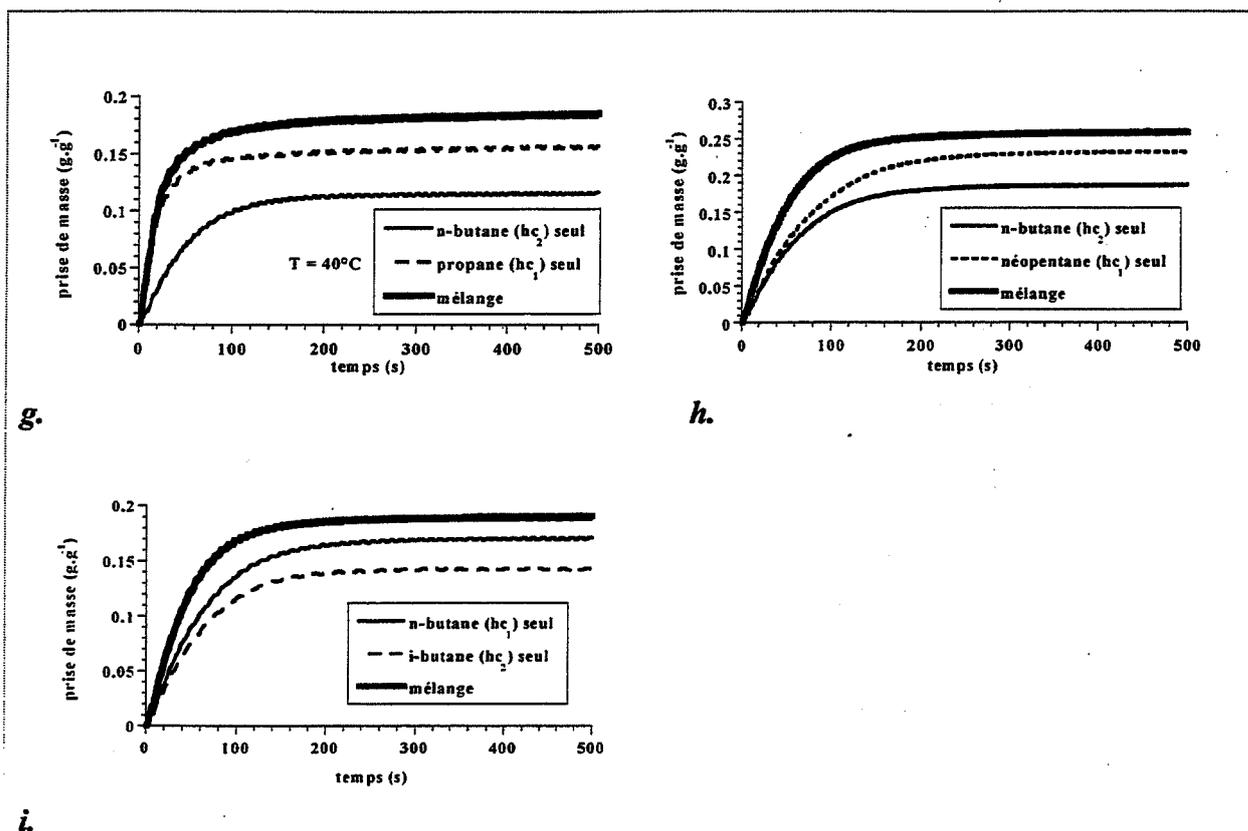


Figure 2.52. Courbes cinétiques d'adsorption de mélanges d'hydrocarbures. Les lettres correspondent aux références des mélanges décrits tableau 2. Sauf exception indiquée, $T = 10^{\circ}\text{C}$.

2.3.2. Adsorption à l'échelle du filtre

2.3.2.1. Adsorption de n-butane

➤ Mesures thermiques

Les variations de températures à l'intérieur d'un filtre selon la procédure présentée au paragraphe 2.2 ont été mesurées pour trois valeurs de débits de mélange gazeux q_e ($3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ et $9 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$), trois valeurs de pression partielle de n-butane P ($0,05 \text{ atm}$, $0,40 \text{ atm}$ et $0,90 \text{ atm}$) et trois valeurs de températures T (25°C , 40°C et 55°C). L'ensemble des 27 courbes ainsi obtenues est regroupé dans les annexes 2.12. à 2.15.

L'influence de la pression partielle de n-butane peut-être appréciée grâce à la figure 2.53. Avant toute chose, signalons que, quelles que soient les conditions expérimentales, les pics correspondant aux thermocouples T1 et T2 sont superposés, de même pour T3 et T4 ainsi que T5 et T6. Ceci signifie que la variation de température est la même à l'intérieur d'un grain et entre les grains pour une altitude donnée dans le filtre. En ce qui concerne l'influence de la pression partielle d'hydrocarbure, le maximum de chaque pic est plus important lorsque P est plus fort. Dans le cas où P est plus faible, les pics sont plus larges et plus séparés ce qui révèle l'étalement du front d'adsorption pour les faibles pressions partielles.

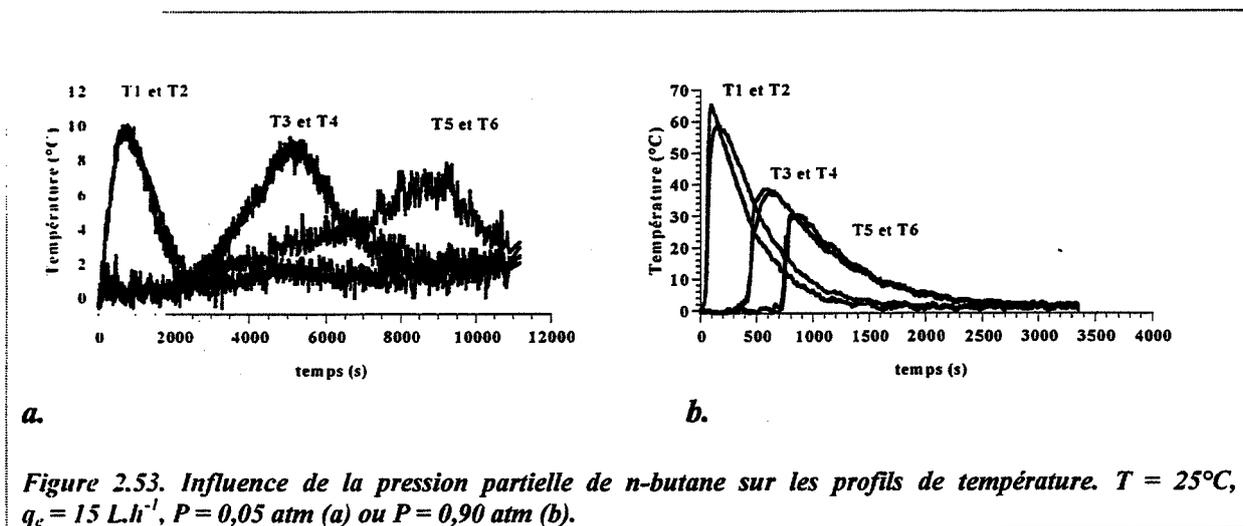
L'influence du débit de mélange gazeux q_e peut être évaluée par la figure 2.54. Fort logiquement, les résultats sont similaires aux précédents, à savoir qu'un faible débit entraîne

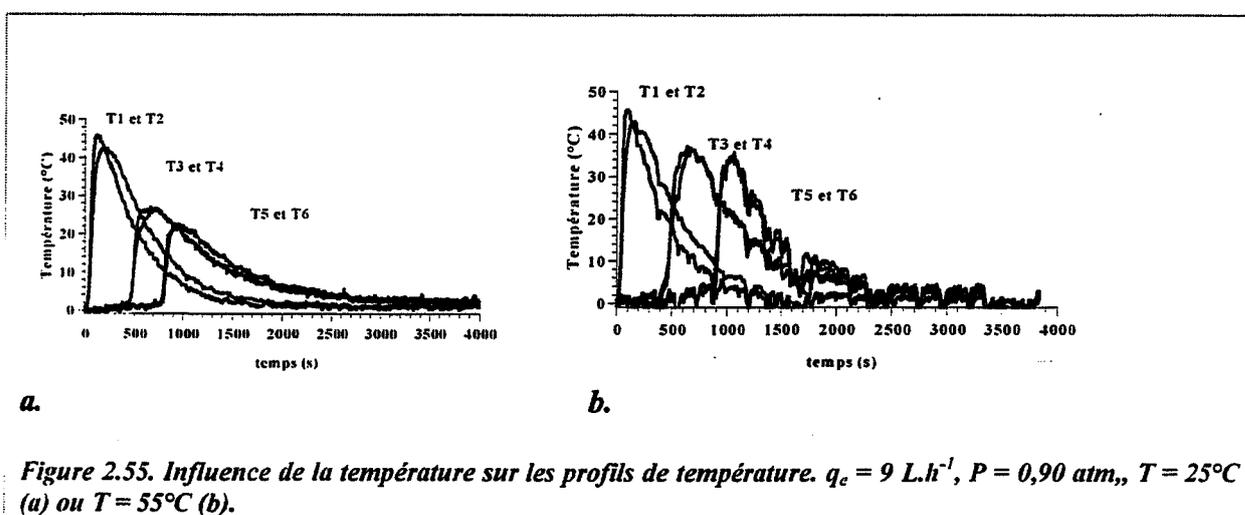
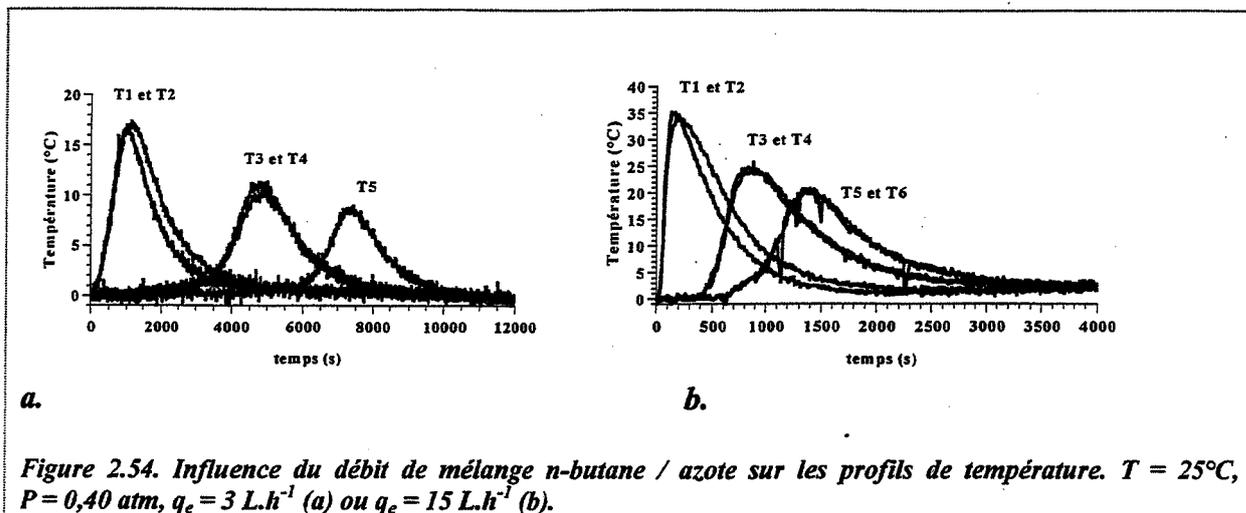
une diminution du maximum des pics, une plus grande largeur des pics ainsi qu'une meilleure séparation des pics. Comme précédemment, ceci peut être interprété par un front d'adsorption plus étalé si le débit de mélange gazeux est plus faible.

En comparant les pics de températures des figures 2.54. et 2.39.b., il est possible de comparer les effets thermiques à l'échelle du grain et à l'échelle d'un filtre (pour le cas $P = 0,40$ atm et $T = 25^\circ\text{C}$). A l'échelle du grain, le pic de variation de température atteint un maximum de 24°C alors qu'à l'échelle du filtre, il varie de 17°C à 35°C pour les thermocouples T1 et T2. Ceci montre que l'influence du refroidissement selon le débit de mélange est suffisamment forte pour soit amplifier soit atténuer, à l'échelle du filtre, les températures observées à l'échelle du granulé. L'influence du refroidissement par les parois externes semble donc moins important.

Enfin, les mesures obtenues dans les mêmes conditions de débit et de pression partielle mais avec une température qui évolue entre 25°C et 55°C sont représentées figure 2.55. Cette figure est tout à fait caractéristique du fait que la température ne joue pas sur les mesures thermiques à l'intérieur d'un filtre. En effet, hauteur des pics et temps d'apparition des pics sont tout à fait semblables. Il est notable qu'aucune évolution globale ne se dégage comme on peut le constater si on compare les autres courbes en annexe (annexes 2.12 à 2.15). Enfin, notons qu'une température du filtre plus élevée entraîne plus de bruit durant les mesures.

D'ailleurs, signalons qu'aucune mesure n'est possible dans le cas où q_e et P sont faibles et T est élevé à la fois parce que les variations de température dues à l'adsorption sont faibles et parce que le signal est brouillé à cause de la température trop élevée du filtre (voir annexe 2.12.). En l'occurrence, aucun signal n'est détecté dans six cas : à 55°C et $0,05$ atm quel que soit le débit de mélange, à 40°C et $0,05$ atm pour les débits 3 L.h^{-1} et 9 L.h^{-1} , à 25°C et $0,05$ atm pour le débit 3 L.h^{-1} .





Consécutivement à la caractérisation de l'adsorption du n-butane par mesures thermiques, nous avons effectué le même type de mesures en désorption en considérant différentes valeurs de débit d'azote (de 3 à 15 L.h⁻¹). La figure 2.56. montre un exemple typique des résultats obtenus. Contrairement aux mesures en adsorption, la désorption est caractérisée par l'apparition de pics de température dès l'instant initial et ce, pour tous les thermocouples. Autrement dit, dès l'instant initial le n-butane fixé est désorbé en tout point du filtre. Ce départ simultané se produit toutefois à des degrés divers selon le thermocouple considéré puisque le maximum des pics est le plus fort pour T1 et T2 à l'entrée du filtre et décroît progressivement pour être minimum pour T5 et T6 en sortie de filtre. En désorption, le front de concentration dans le filtre est donc très étalé depuis l'entrée jusqu'à la sortie du filtre.

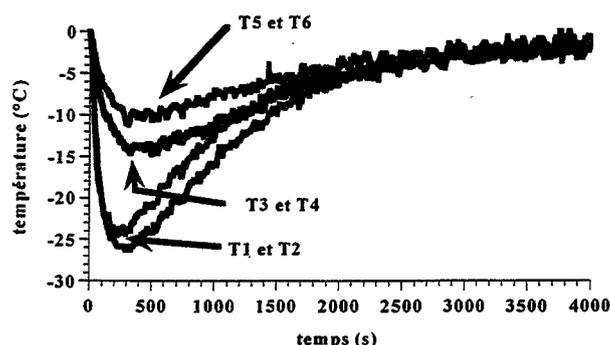


Figure 2.56. Désorption à partir de l'état d'équilibre $P = 0,90 \text{ atm}$ et $T = 25^\circ\text{C}$ en employant un débit d'azote de 15 L.h^{-1} .

➤ Mesures chromatographiques

Contrairement aux mesures thermiques, plus aisées à mettre en œuvre, les mesures chromatographiques en sortie de filtre n'ont été réalisées que pour certaines valeurs de débit de mélange / pression partielle de n-butane / température. Les figures 2.57. à 2.59. représentent le rapport pression partielle en sortie de filtre P_S sur pression partielle d'entrée P en fonction du temps. Ces courbes de perçage permettent d'analyser l'influence des trois paramètres cités plus haut.

La figure 2.57. montre que lorsque la pression partielle de n-butane augmente, le temps de perçage diminue puisque du n-butane est détecté en sortie de filtre au bout de 19 min si $P = 0,90 \text{ atm}$ contre 71 min si $P = 0,40 \text{ atm}$ (à $T = 25^\circ\text{C}$ et $q_e = 9 \text{ L.h}^{-1}$). Sur la figure 2.58., nous observons la même tendance si le débit de mélange gazeux augmente. Ces résultats sont donc tout à fait compatibles avec ceux obtenus par mesures thermiques. Toutefois les mesures par CPG ne permettent pas une évaluation facile de l'étalement du front d'adsorption, contrairement aux mesures thermiques.

De la même façon que lors des mesures thermiques, aucun effet de la température n'est remarqué par mesures CPG comme le montre la figure 2.59.

D'autre part, si $q_e = 15 \text{ L.h}^{-1}$, $P = 0,90 \text{ atm}$ et $T = 25^\circ\text{C}$, remarquons que le temps d'apparition du n-butane déterminé par CPG est de 16 min (figure 2.58.b.) et que le temps d'apparition du dernier pic de température déterminé par mesures thermiques est de 12 min (figure 2.53.b). Si les mêmes paramètres sont comparés sur les figures 2.55.a. et 2.57.b. où $q_e = 9 \text{ L.h}^{-1}$, $P = 0,90 \text{ atm}$ et $T = 25^\circ\text{C}$, nous obtenons aussi des valeurs proches : le temps de perçage mesuré par CPG est de 19 min et le temps d'apparition du dernier pic par mesure thermique est de 14 min. Compte tenu du fait que les deux techniques expérimentales sont totalement indépendantes et que les filtres étudiés ne sont pas parfaitement identiques, cette observation montre que ces deux techniques donnent des résultats cinétiques cohérents. Le couplage de ces deux techniques permet donc d'obtenir la double information sur l'échange thermique et de matière lors de l'adsorption d'un hydrocarbure sur un filtre à charbon actif granulé.

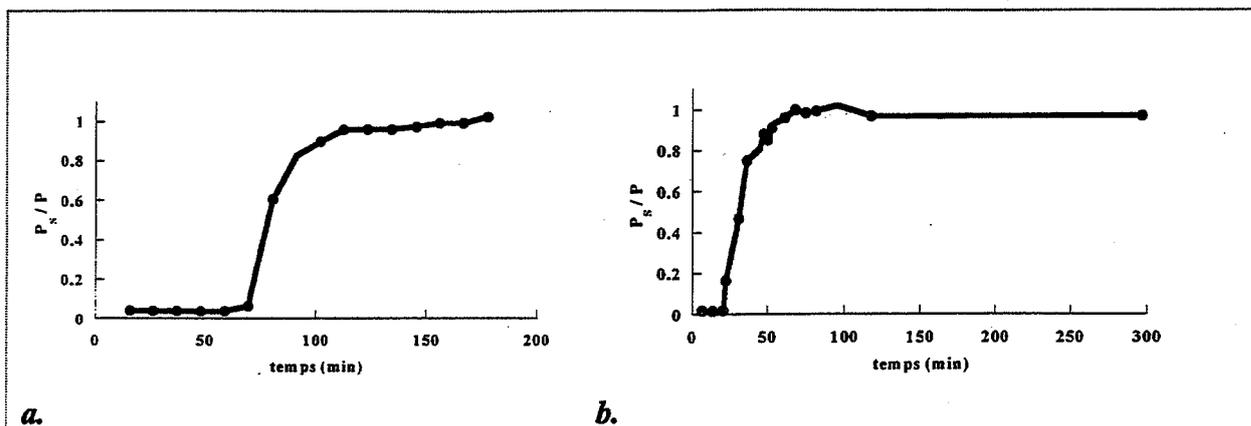


Figure 2.57. Influence de la pression partielle de n-butane P sur l'allure des courbes de perçage. $T = 25^\circ\text{C}$, $q_e = 9 \text{ l.h}^{-1}$, $P = 0,40 \text{ atm}$ (a) ou $P = 0,90 \text{ atm}$ (b).

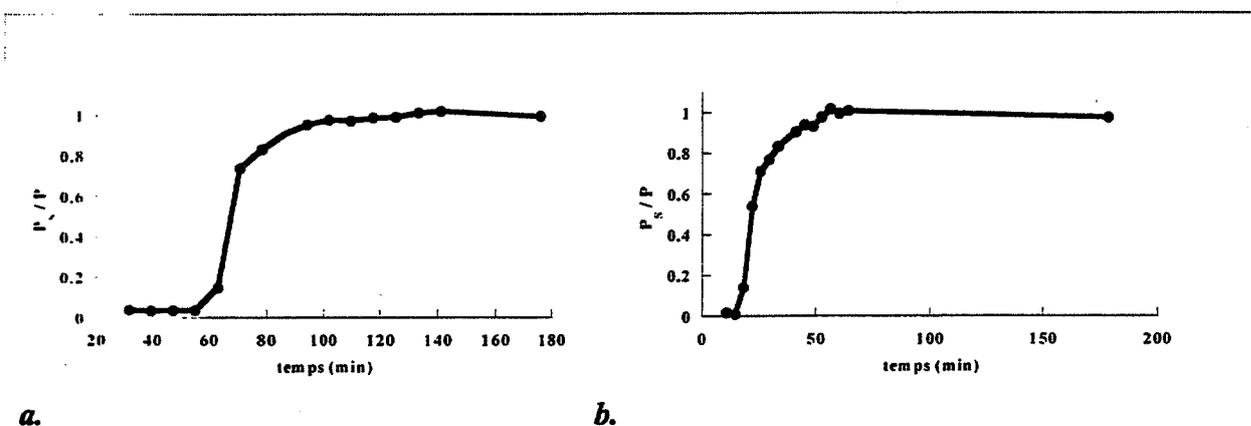


Figure 2.58. Influence du débit de mélange q_e sur l'allure des courbes de perçage. $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 0,90 \text{ atm}$, $q_e = 3 \text{ l.h}^{-1}$ (a) ou $q_e = 15 \text{ l.h}^{-1}$ (b).

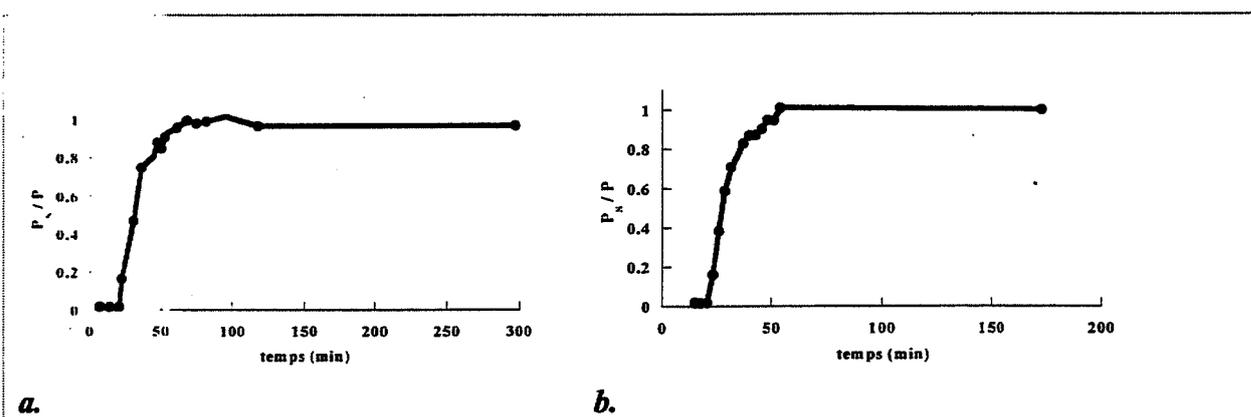


Figure 2.59. Influence de la température T sur l'allure des courbes de perçage. $q_e = 9 \text{ l.h}^{-1}$, $P = 0,90 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (a) ou $T = 55^\circ\text{C}$ (b).

2.3.2.2. Adsorption de mélanges binaires d'hydrocarbures

Parmi les mélanges étudiés au paragraphe 2.3.1.3., seuls les mélanges b, d, e et h (voir tableau 2.6.) ont été retenus pour l'étude par mesure CPG en sortie de filtre selon le mode opératoire décrit paragraphe 2.2.2.2. Ces mélanges représentent chaque cas de figure que nous avons décrit au paragraphe 2.3.1.3. Rappelons en effet que les mélanges b, d, e et h correspondent

respectivement aux cas I, II, III et un cas particulier du cas I. La figure 2.60. rapporte l'évolution du rapport pression partielle d'hydrocarbure en sortie de filtre (P_S) sur la pression partielle de cet hydrocarbure dans le mélange entrant dans le filtre (P) au cours du temps, dans les cas où les hydrocarbures sont seuls ou dans le cas où ils sont en mélange binaire.

Dans le cas du mélange b (figures 2.60.b_S et 2.60.b_M), les comportements des deux hydrocarbures seuls ou en mélange sont très différents. Le propane apparaît en sortie de filtre vers 8 minutes, qu'il soit seul ou en mélange. Si le temps de perçage du propane n'est pas modifié, l'allure de la courbe de perçage du propane après 10 minutes est différente s'il est seul ou en mélange. La courbe de perçage du propane seul présente un plateau à $P_S / P = 1$ à partir de 22 min alors que celle du propane en mélange présente un pic à $t = 20$ min pour $P_S / P = 1,4$. Comme $P_S / P > 1$, la pression partielle de propane en sortie de filtre à cet instant est plus forte que celle injectée dans le filtre. Puis, à partir de $t = 30$ min, la courbe de perçage du propane en mélange atteint le plateau $P_S / P = 1$. Le n-butane seul présente une courbe de perçage classique qui apparaît à $t = 29$ min pour atteindre le plateau $P_S / P = 1$ à $t = 60$ min environ. Le n-butane en mélange donne une courbe de perçage toute différente : le n-butane apparaît en sortie de filtre beaucoup plus tôt que s'il était seul ($t = 9$ min contre $t = 29$ min). Puis la courbe de perçage présente un premier plateau, ou du moins une pente très faible entre 10 et 20 minutes. L'apparition de ce plateau correspond au maximum du pic de la courbe de perçage de propane en mélange. A partir de $t = 20$ min, la pente de la courbe de perçage du n-butane en mélange croît fortement et elle atteint le plateau $P_S / P = 1$ vers 60 min. Le temps $t = 20$ min correspond donc à la fois au moment où la courbe de perçage du propane en mélange diminue après le maximum du pic et au moment où la pente de celle du n-butane en mélange croît brusquement.

Dans le cas du mélange d (figures 2.60.d_S et 2.60.d_M), l'évolution du comportement des deux hydrocarbures est sensiblement différente du cas précédent. La courbe de perçage du propane 0,90 atm reste identique que l'hydrocarbure soit seul ou en mélange : le propane apparaît très rapidement en sortie de filtre (10 min) et $P_S / P = 1$ quand $t = 30$ min. En revanche, la courbe de perçage du n-butane 0,05 atm est très différente entre 2.60.d_S et 2.60.d_M. Lorsque le n-butane est seul, celui-ci apparaît en sortie de filtre vers 90 min et la pression partielle de n-butane en sortie de filtre reste stable à partir de 190 min. Les temps mis en jeu dans le cas où le n-butane est en mélange sont beaucoup plus faibles. En effet, le n-butane apparaît en sortie de filtre en même temps que le propane, soit après 10 min (contre 90 min lorsqu'il est seul).

Dans le cas du mélange e (figures 2.60.e_S et 2.60.e_M), les courbes de perçage des hydrocarbures seuls ou en mélanges sont quasiment identiques. L'éthane apparaît en sortie de filtre quasiment instantanément et la courbe de perçage atteint le plateau $P_S / P = 1$ dès $t = 12$ min que l'éthane soit seul ou en mélange. Le n-butane se comporte presque de la même manière qu'il soit seul ou en mélange : il y a léger décalage de 10 minutes entre les deux courbes de perçage (apparition en sortie de filtre à $t = 30$ min en mélange contre 40 minutes quand il est seul).

Enfin, dans le cas du mélange h (figures 2.60.h_S et 2.60.h_M), les allures des courbes de perçage du n-butane et du néopentane ne sont pas modifiées qu'ils soient seuls ou en mélange, seul un décalage dans le temps est à noter. Les deux hydrocarbures apparaissent en sortie de filtre presque simultanément à $t = 25$ min lorsqu'ils sont seuls et à $t = 12$ min lorsqu'ils sont en mélange. Pour les deux hydrocarbures, le plateau $P_S / P = 1$ est atteint à $t = 60$ min lorsqu'ils sont seuls et $t = 40$ min lorsqu'ils sont en mélange. Par conséquent, les deux hydrocarbures sortent plus rapidement lorsqu'ils sont en mélange que lorsqu'ils sont seuls.

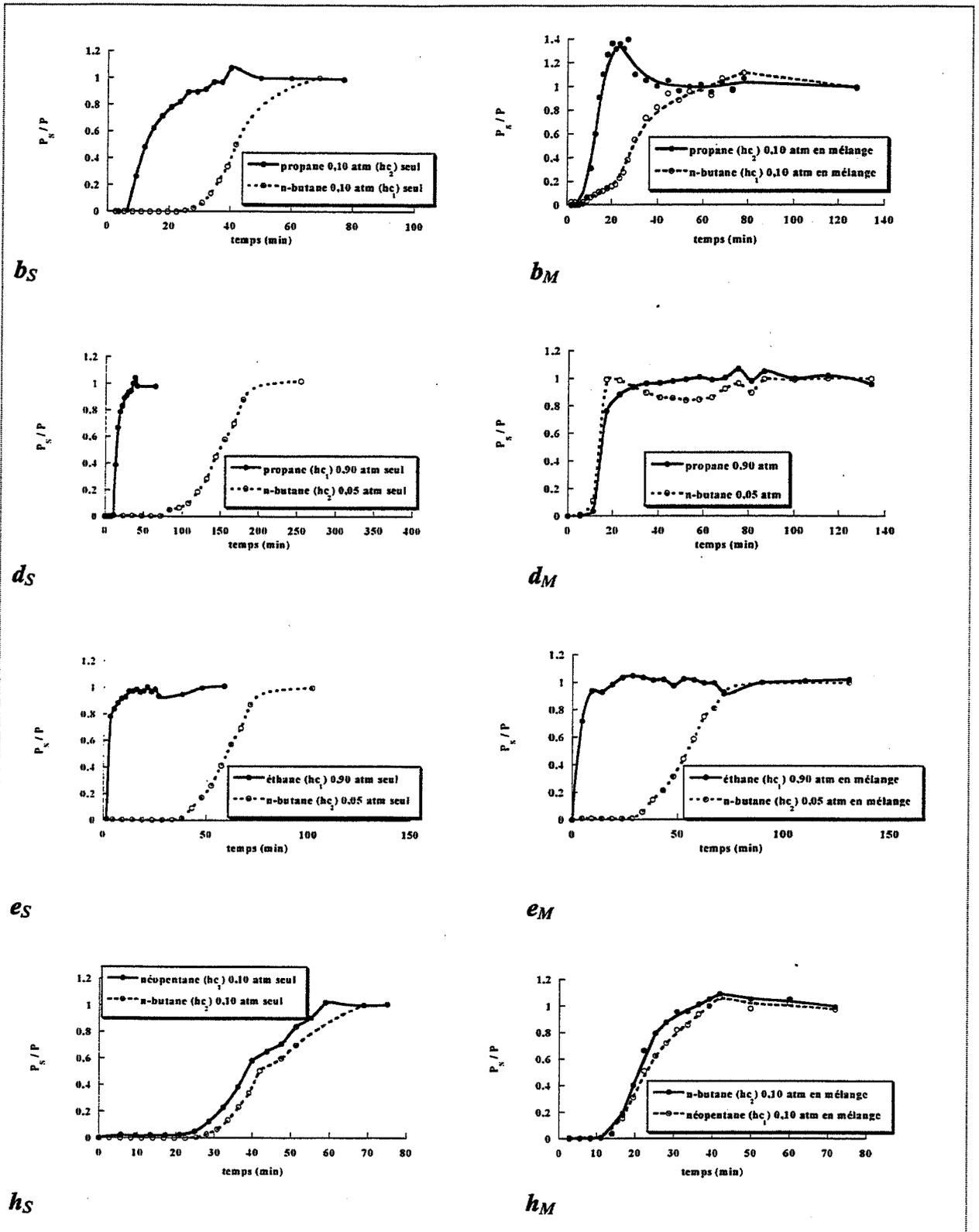


Figure 2.60. Comparaison des courbes de perçage en sortie de filtre des hydrocarbures lorsque ceux-ci sont seuls (courbes indicées S) ou en mélange binaire (courbes indicées M). Mélanges b (b), d (d), e (e) et h (h).

2.4. Etudes complémentaires

2.4.1. Influence de la composition du mélange gazeux

2.4.1.1. Influence de la nature du gaz vecteur

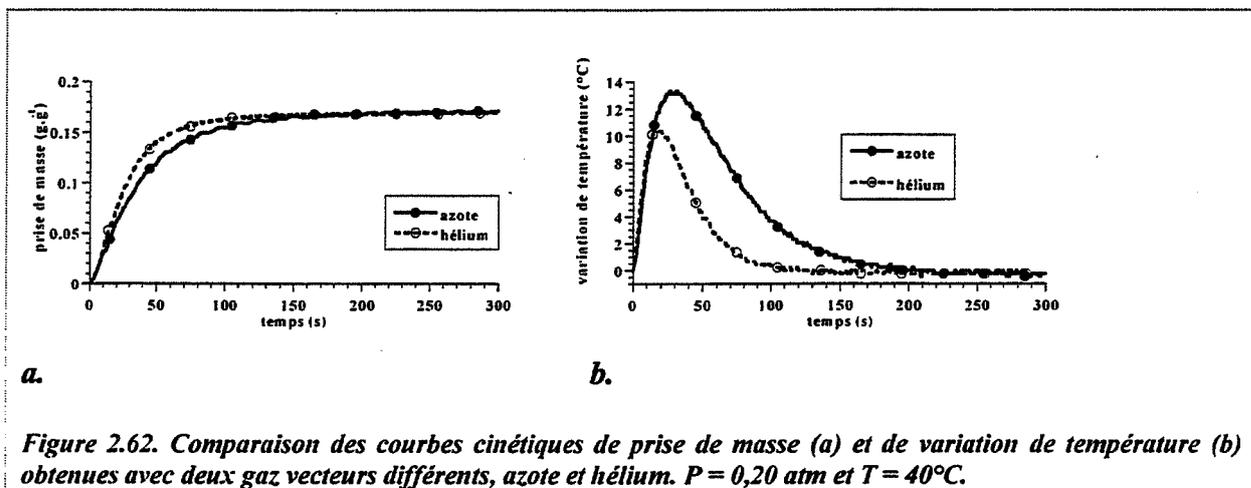
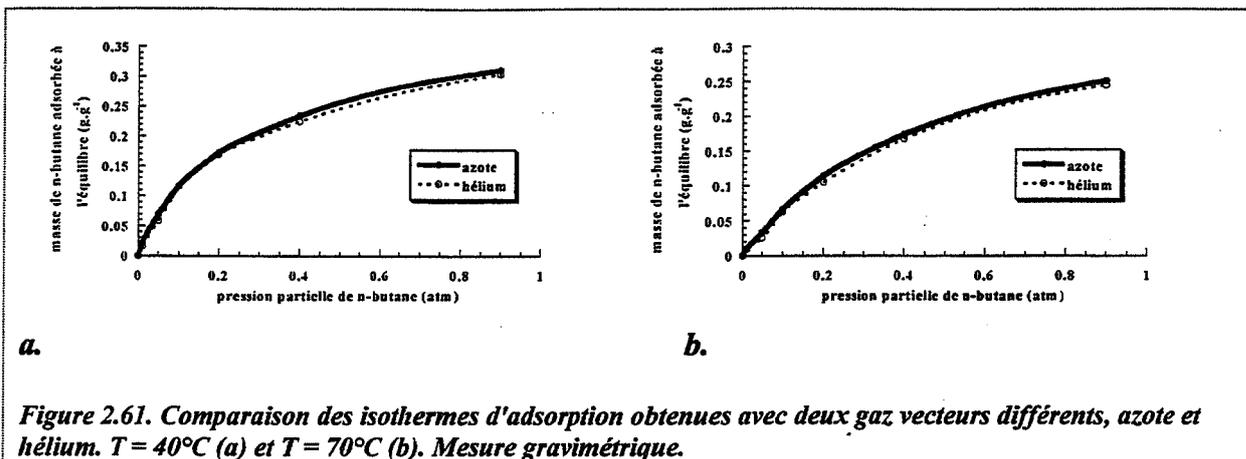
Jusqu'à présent, seul l'azote que nous savons inerte par rapport à l'adsorption a été employé pour diluer les hydrocarbures étudiés. Afin de tester l'influence du gaz vecteur sur les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de l'adsorption du n-butane sur le charbon actif B, nous avons par ailleurs effectué des mesures gravimétriques et calorimétriques en utilisant l'hélium comme gaz vecteur.

L'hélium est, comme l'azote, un gaz inerte par rapport à l'adsorption. Nous l'avons vérifié. En revanche, les propriétés (capacité calorifique, viscosité, conductibilité thermique) de ces deux gaz sont très distinctes puisque par exemple les chaleurs spécifiques de l'azote et de l'hélium sont respectivement $1,03 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $5,33 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [17]. Etant donné que le système étudié n'est pas isotherme et que donc la vitesse de fixation des hydrocarbures sur le charbon actif B est influencée par la façon dont la chaleur échangée est évacuée, il est intéressant d'observer l'évolution des résultats d'adsorption selon la nature et en particulier selon la capacité calorifique du gaz vecteur utilisé. Les mesures suivantes ont été menées en diluant le n-butane soit dans l'azote (comme précédemment) soit dans l'hélium, à une pression totale de 1 atm.

➤ *Mesures gravimétriques*

Deux isothermes d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B ont été obtenues grâce à l'appareillage couplant mesures gravimétriques et mesures par thermocouple à l'intérieur d'un granulé comme décrit au paragraphe 2.2.1.1. La figure 2.61. permet de comparer les isothermes 40°C et 70°C obtenues avec les deux gaz vecteurs. Les isothermes sont très bien superposées. La nature du gaz vecteur n'a donc absolument aucune influence sur la masse de n-butane adsorbée à l'équilibre sur le charbon actif B.

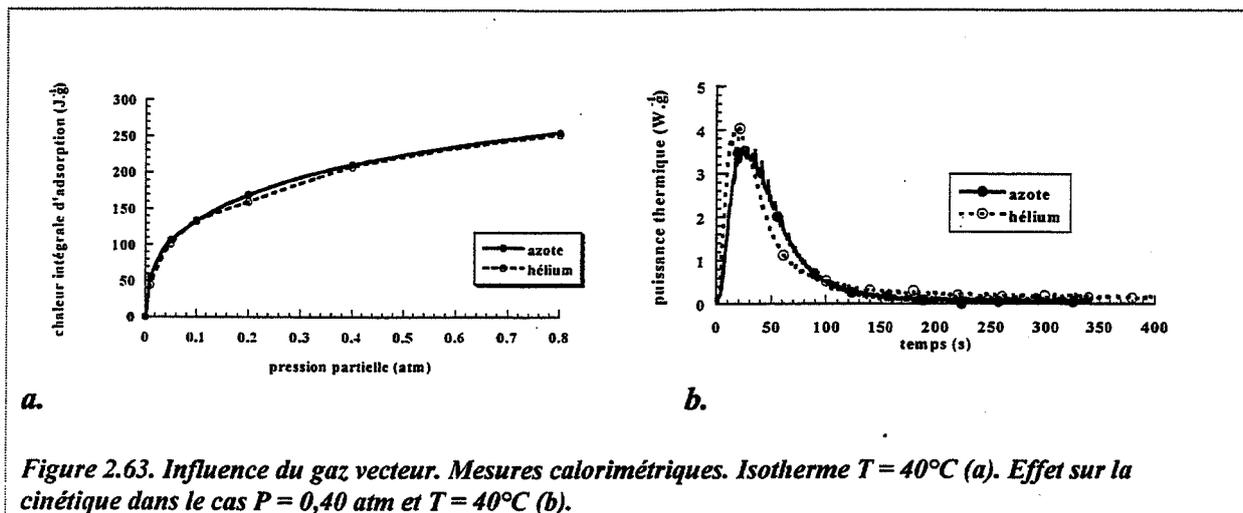
La figure 2.62. permet de comparer le comportement du système solide-gaz sur le plan cinétique lorsque les deux gaz vecteurs sont utilisés. D'une part, la vitesse d'adsorption est plus importante si l'hélium est le gaz vecteur. D'autre part, le pic de variation de température à l'intérieur d'un granulé extrudé présente un maximum plus faible et un retour à 0 plus rapide si l'hélium est utilisé. Ainsi, l'utilisation d'un gaz vecteur de capacité calorifique et de conductibilité thermique plus fortes permet d'évacuer la chaleur créée par le phénomène d'adsorption plus rapidement ce qui explique l'évolution du pic de température interne. Toutefois, l'influence du gaz vecteur sur l'évolution de la prise de masse n'est pas interprétable simplement puisque, d'après les résultats exposés au paragraphe 2.3.1.1., une diminution de la température interne aboutit à deux conséquences antagonistes sur la vitesse d'adsorption qui seraient : diminution de la constante de vitesse d'adsorption (loi d'Arrhénius) mais aussi augmentation de la masse adsorbée à l'équilibre qui serait considéré à la température réelle T atteinte à l'instant t (effet thermodynamique lié à la température). Pour la situation expérimentale exposée dans ce paragraphe, on constate donc que la contribution de l'effet thermodynamique l'emporte sur la contribution de l'effet cinétique.



➤ *Mesures calorimétriques*

Parallèlement aux mesures gravimétriques / thermiques, l'isotherme d'adsorption du n-butane dilué dans l'hélium correspondant à $T = 40^{\circ}\text{C}$ a été étudiée par calorimétrie. Cette isotherme est comparée à celle obtenue avec le n-butane dilué dans l'azote sur la figure 2.63.a. Les mesures calorimétriques confirment les résultats thermodynamiques obtenus par gravimétrie, c'est-à-dire qu'aucun effet du gaz vecteur n'existe quant à la masse de n-butane adsorbée à l'équilibre.

Du point de vue cinétique (figure 2.63.b.), la calorimétrie montre clairement que la puissance thermique échangée est légèrement plus forte en début d'adsorption dans le cas de l'hélium ce qui confirme les hypothèses avancées à partir des mesures gravimétriques précédentes (meilleure évacuation de la chaleur produite par adsorption quand l'hélium est gaz vecteur).



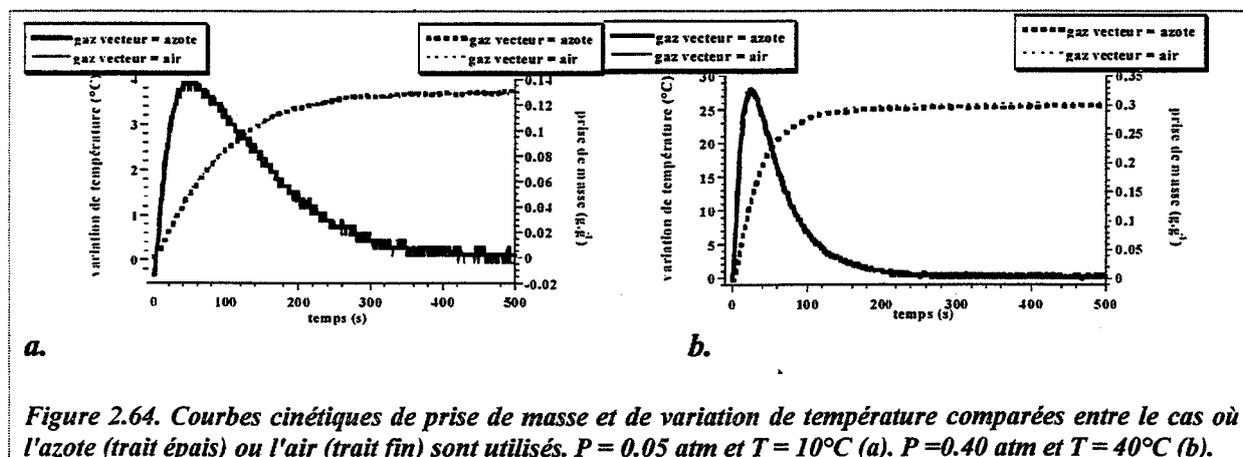
2.4.1.2. Influence de la présence de molécules "parasites"

2.4.1.2.1. Oxygène

Toutes nos mesures ont été effectuées en employant l'azote comme gaz vecteur pour diluer les hydrocarbures considérés. Cependant, les conditions réelles d'utilisation correspondent évidemment à l'utilisation de l'air comme gaz vecteur pour fixer les vapeurs d'essence sur les canisters. Il s'agit donc de vérifier si la présence d'oxygène perturbe les résultats ou non.

Des essais comparatifs entre les gaz vecteur azote ou air synthétique ont été réalisés pour deux couples pression partielle de n-butane / température. La figure 2.64. montre clairement que les courbes de prise de masse et de variation de température interne sont parfaitement superposées dans les deux cas. Nous avons vérifié par ailleurs que l'injection d'oxygène pur sur l'échantillon de charbon actif ne provoque aucune variation du signal gravimétrique en thermobalance.

Par conséquent, les résultats obtenus avec le gaz vecteur azote sont parfaitement transposables dans le cas où l'air serait gaz vecteur.



2.4.1.2.2. Dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est présent en quantité non négligeable dans l'air ambiant (600 ppm) et en particulier dans le cas de l'application des canisters à charbon actif embarqués dans les véhicules. Nous avons donc souhaité observer si le charbon actif B est sensible à cette molécule.

La figure 2.65. montre les essais d'adsorption comparatifs pour deux couples pression partielle / température. Les pressions partielles de dioxyde de carbone sont certes plus élevées que celles rencontrées normalement mais ces mesures montrent que le charbon actif B présente une affinité certaine envers cette molécule. En effet, sur la base de ces deux exemples, la quantité de dioxyde de carbone adsorbée à l'équilibre se situe autour de 10% de celle de n-butane adsorbée dans les mêmes conditions opératoires.

Par conséquent, si la pression partielle de n-butane à fixer par un canister de charbon actif B est de l'ordre de grandeur de celle du dioxyde de carbone de l'air ambiant, la présence de dioxyde de carbone peut diminuer notablement les performances du canister.

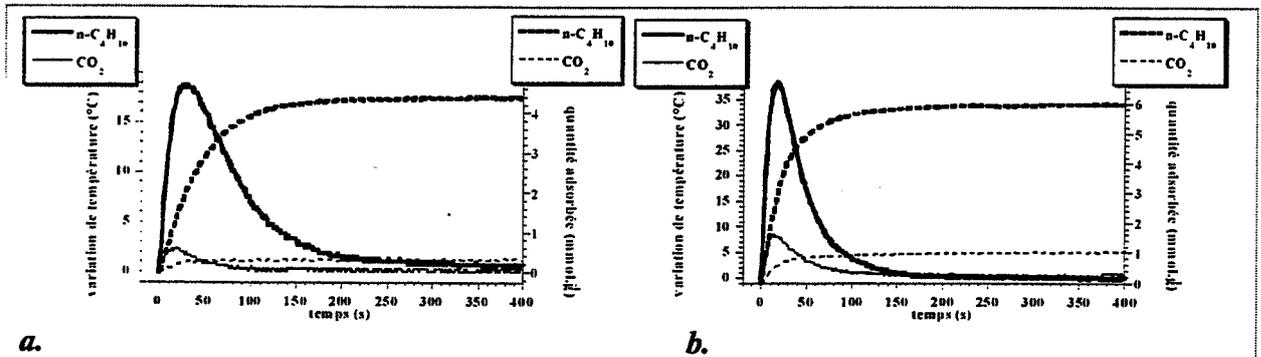


Figure 2.65. Courbes de prise de masse et de variation de température comparées entre l'adsorption du n-butane (trait épais) et du dioxyde de carbone (trait fin). $P = 0,20 \text{ atm}$ et $T = 10^\circ\text{C}$ (a). $P = 0,90 \text{ atm}$ et $T = 10^\circ\text{C}$ (b).

2.4.1.2.3. Vapeur d'eau

L'étude de l'adsorption de la vapeur d'eau nécessite d'apporter de légères modifications au dispositif expérimental présenté plus haut. En effet, nous avons utilisé un système qui permet de vaporiser en dynamique de l'eau dans un balayage de gaz et ce, en garantissant des débits contrôlés et stables. Il s'agit du système C.E.M. (controlled evaporator mixer) développé par Bronkhorst Hi-Tec. Le gaz vecteur et l'eau sont dirigés par l'intermédiaire de débitmètres massiques vers l'entrée de la chambre de mélange dont la température est contrôlée afin d'assurer une vaporisation totale. A ce stade, l'eau est vaporisée et le mélange ainsi obtenu sort de la chambre C.E.M. pour être dirigé vers l'entrée de la balance. Ainsi, connaissant le débit de gaz vecteur (azote), la température d'étude et la courbe de pression de vapeur saturante de l'eau, il est aisé de calculer le débit d'eau nécessaire pour atteindre le taux d'humidité que l'on souhaite étudier.

Tout comme le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau est une molécule présente dans l'air ambiant et est susceptible de perturber l'efficacité du charbon actif constitutif des canisters. Nous avons réalisé deux types de mesures.

Tout d'abord nous avons mesuré par gravimétrie le signal de prise de masse en fonction du temps pour trois valeurs d'humidité relative supérieures au minimum autorisé par le dispositif expérimental (63%, 79% et 95%) et pour une température de 25°C. Les courbes cinétiques sont reportées figure 2.66. et l'isotherme qui en découle est représentée figure 2.67. D'après la figure 56, il est remarquable que le charbon actif B adsorbe de grandes quantités de vapeur d'eau. Les quantités adsorbées dans la gamme d'humidité relative considérée sont comprises entre 0,206 et 0,498 g.g⁻¹, c'est-à-dire entre 11,4 et 27,7 mmol.g⁻¹. Rappelons à titre comparatif que la quantité de n-butane maximale fixée sur ce même charbon à 25°C est de 0,338 g.g⁻¹ soit 5,83 mmol.g⁻¹. Le charbon actif B présente ainsi une très importante affinité par rapport à la vapeur d'eau. Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.1, l'importante quantité de groupements oxygénés donc polaires observés à la surface de l'adsorbant est certainement responsable de cette grande affinité du charbon actif B envers la vapeur d'eau. Toutefois par rapport à l'adsorption de n-butane, l'adsorption de vapeur d'eau est nettement plus lente aussi bien au niveau des vitesses d'adsorption que du temps mis pour atteindre l'équilibre (de l'ordre de 5000 s dans le cas de la vapeur d'eau contre quelques dizaines de secondes dans le cas du n-butane).

Ensuite, nous avons mesuré les courbes cinétiques d'adsorption de mélanges n-butane / vapeur d'eau. Nous avons considéré une température de 25°C et une pression partielle de n-butane de 0,20 atm. Les mélanges sont effectués à partir de deux valeurs d'humidité relative: 63% et 95%. Les courbes cinétiques sont comparées sur la figure 2.68. Malheureusement, la mesure gravimétrique ne donne qu'une information globale, sans qu'il soit possible de connaître quelles sont les proportions de n-butane et de vapeur d'eau fixées à l'équilibre sur le charbon actif.

Ainsi, le charbon actif B est capable de fixer la vapeur d'eau de façon nettement plus importante que le dioxyde de carbone et surtout que le n-butane. Cependant, l'adsorption de mélanges n-butane / vapeur d'eau étudiés par gravimétrie ne permettent pas d'estimer dans quelle proportions la présence de vapeur d'eau peut gêner l'adsorption de n-butane.

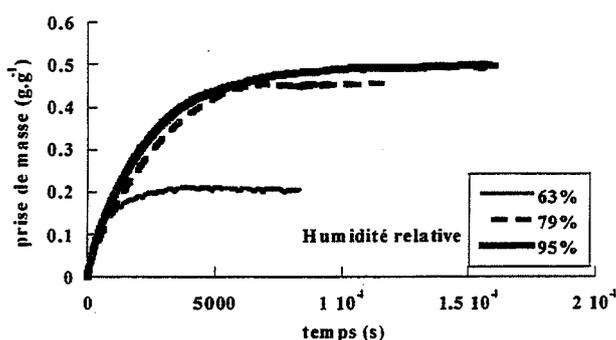


Figure 2.66. Courbes cinétiques d'adsorption de la vapeur d'eau sur le charbon actif B pour trois différentes humidités relatives. $T = 25^{\circ}\text{C}$.

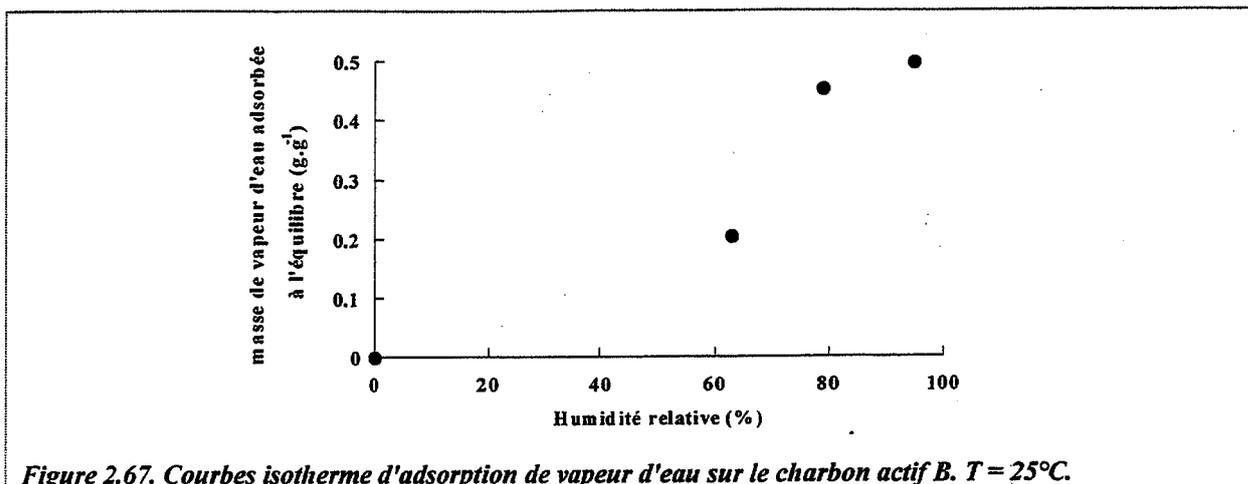


Figure 2.67. Courbes isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur le charbon actif B. $T = 25^{\circ}\text{C}$.

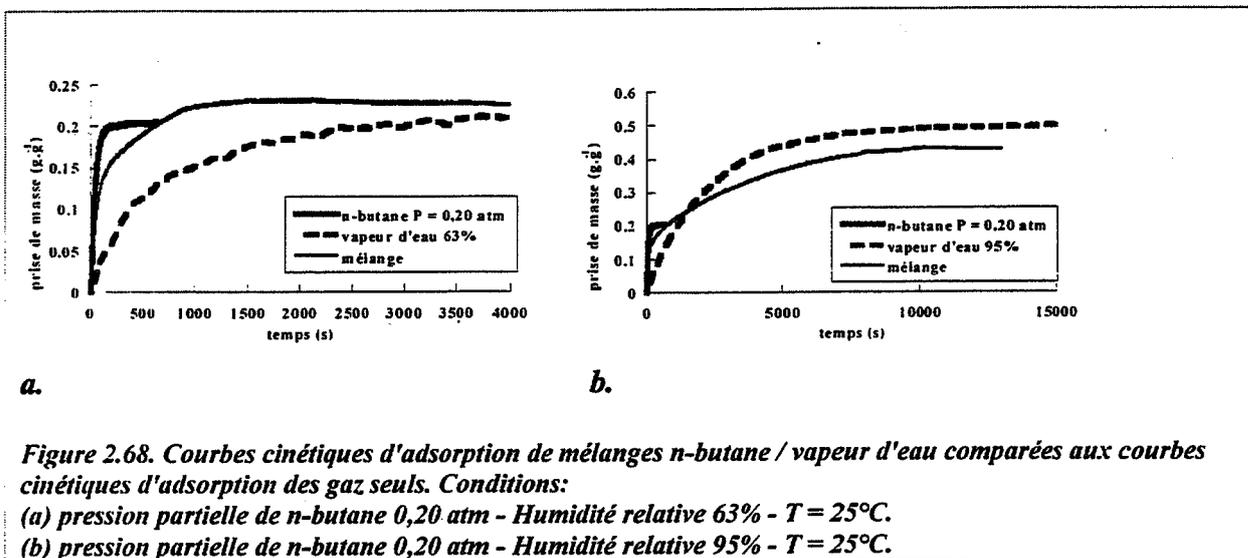


Figure 2.68. Courbes cinétiques d'adsorption de mélanges n-butane / vapeur d'eau comparées aux courbes cinétiques d'adsorption des gaz seuls. Conditions:

(a) pression partielle de n-butane 0,20 atm - Humidité relative 63% - $T = 25^{\circ}\text{C}$.

(b) pression partielle de n-butane 0,20 atm - Humidité relative 95% - $T = 25^{\circ}\text{C}$.

2.4.2. Influence de la taille et de la forme des particules solides

2.4.2.1. Influence de la taille des granulés

Pour observer l'influence de la taille des extrudés de charbon actif B, nous avons simplement comparé les courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur les granulés coupés en quatre (donc des granulés de diamètre 2 mm et de hauteur 1,25 mm) et sur les granulés d'origine. Quatre couples pression partielle / température ont été étudiés et les résultats obtenus se trouvent figure 2.69. Tout d'abord, les quantités fixées à l'équilibre ne sont pas influencées par la taille des granulés. D'un point de vue cinétique, nous constatons peu d'évolution des courbes d'adsorption. En particulier, à forte pression partielle de n-butane, les courbes cinétiques sont très bien superposées. Nous pouvons toutefois noter un petit décalage des courbes cinétiques à plus faible pression partielle. En effet, il semble que l'adsorption soit très légèrement plus rapide lorsque la taille des granulés est plus petite. Cet écart est très faible si nous le comparons aux écarts relevés par certains auteurs. Par exemple, X. Hu et al. [18] ont remarqué que globalement lorsque la taille des granulés est divisée par deux, le temps mis pour atteindre l'équilibre est multiplié par deux. Ce qui est loin d'être le cas pour le charbon B.

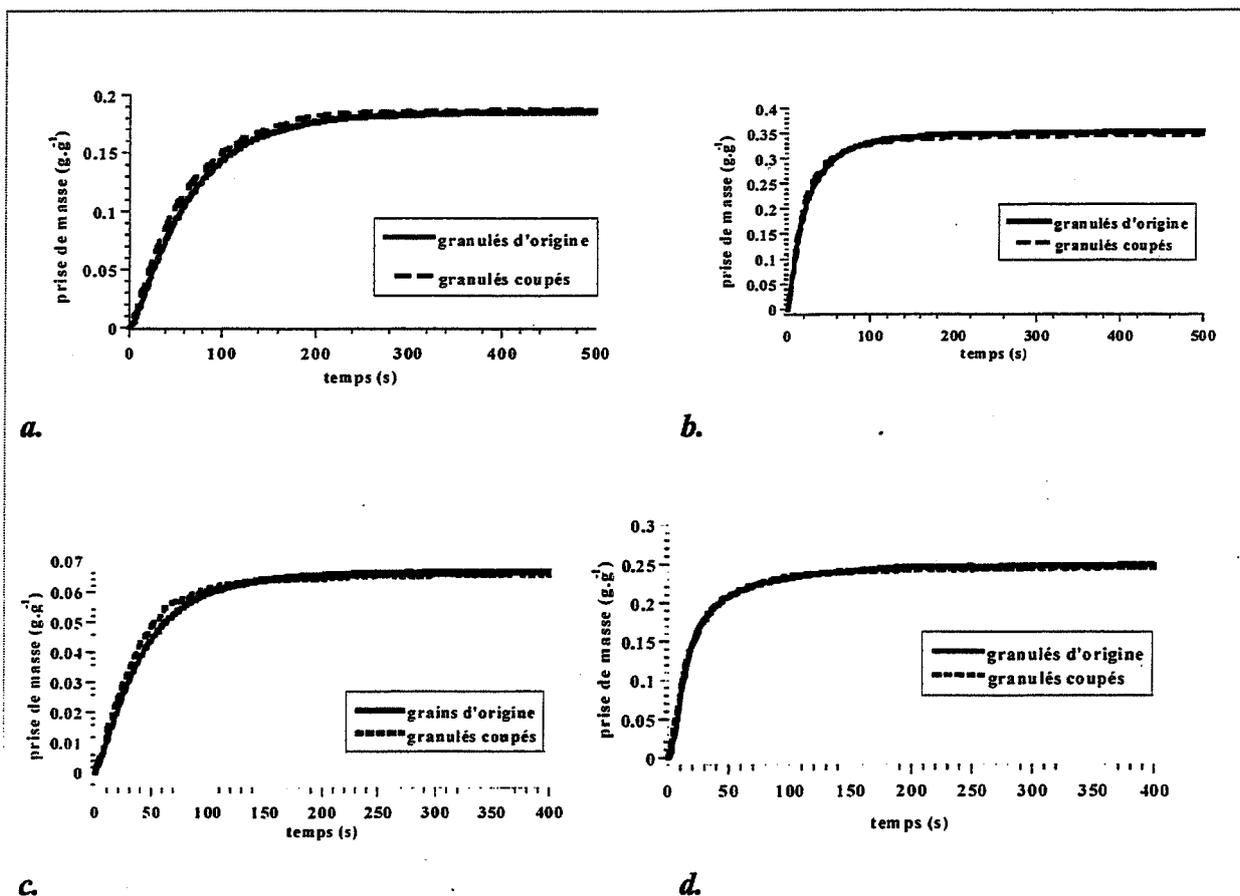


Figure 2.69. Comparaison des courbes cinétiques d'adsorption de *n*-butane sur les granulés de charbon B et ces mêmes granulés coupés en quatre pour quatre couples pression partielle de *n*-butane / température : 0,10 atm et 10°C (a), 0,90 atm et 10°C (b), 0,10 atm et 70°C (c) et 0,90 atm et 70°C (d).

2.4.2.2. Influence de la mise en forme: comparaison granulés / poudre

2.4.2.2.1. Préparation des échantillons de poudre

Pour étudier l'influence de la mise en forme du charbon actif B sur l'adsorption du *n*-butane, nous avons comparé les courbes cinétiques d'adsorption du *n*-butane sur des poudres préparées par broyage du charbon actif B et celles des granulés extrudés du charbon actif B d'origine.

Nous avons choisi de broyer le charbon actif B en utilisant le broyeur et un temps de broyage qui donnent une répartition granulométrique de la poudre la plus étalée. Il est ainsi plus aisé d'en extraire plusieurs tranches granulométriques. C'est pourquoi nous avons utilisé un broyeur à billes de type Dangoumeau (cinq fois moins efficace que le broyeur de type Aurec dont nous disposons par ailleurs) en fixant un temps de broyage plutôt court (10 secondes). Une analyse granulométrique effectuée dans l'éthanol par un granulomètre laser Coulter de modèle LS 130 montre qu'il est ainsi possible d'obtenir une poudre de charbon actif B de répartition volumique constante entre 10 et 500 μm . Signalons pour information que si l'opération est effectuée avec le même broyeur mais pour un temps de broyage de 30 secondes, l'analyse granulométrique montre qu'il ne subsiste plus aucune particule de

diamètre supérieur à 300 μm : les extrudés de charbon actif B sont donc très aisément transformables en poudre malgré leur forte dureté.

Les poudres obtenues dans ces conditions de broyage sont tamisées pour donner les tranches granulométriques souhaitées. En visualisant la poudre au microscope optique, nous remarquons que celle-ci est constituée de particules polygonales qui se rapprochent plus de la sphère que de l'aiguille. Par conséquent, le tamisage semble être fiable pour obtenir les tranches granulométriques souhaitées. Nous avons retenu trois tranches granulométriques de poudre : [40 μm ; 100 μm], [100 μm ; 200 μm] et [200 μm ; 400 μm]. D'après les observations effectuées par microscopie électronique à balayage, ces coupes granulométriques correspondent à l'ordre de grandeur des agrégats de microcristallites contenus dans l'extrudé (voir figure 2.8.)

2.4.2.2.2. Résultats

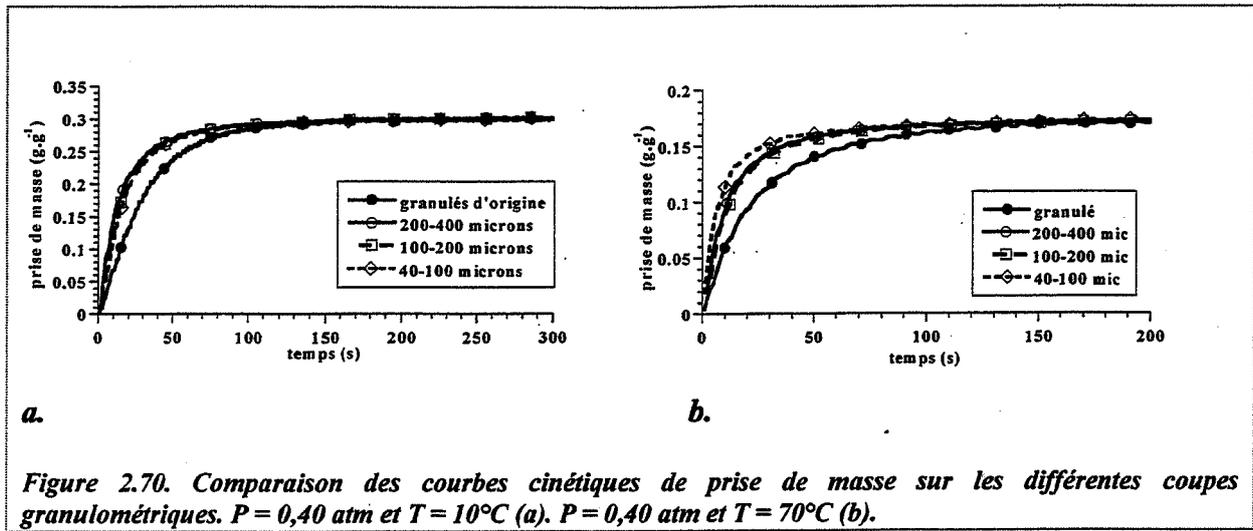
Les poudres obtenues par broyage ont été caractérisées sur le plan de leur texture selon les méthodes décrites au paragraphe 2.1. Les méthodes BET et t donne respectivement des surfaces spécifiques de 1400 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et de 1630 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ce qui est proche des valeurs trouvées par les mêmes méthodes pour les extrudés de charbon actif B d'origine. En outre la répartition poreuse des poudres est tout à fait identique à celle des extrudés d'origine.

En ce qui concerne la mesure gravimétrique, rien n'est modifié dans la procédure expérimentale excepté le fait que la nacelle qui contient l'échantillon est adaptée afin de pouvoir contenir des particules jusqu'à 40 μm .

Nous avons réalisé les mesures d'adsorption du n-butane pour deux températures ($T = 10^\circ\text{C}$ et $T = 70^\circ\text{C}$) à une pression partielle d'hydrocarbure ($P = 0,40 \text{ atm}$). Les courbes cinétiques correspondant aux trois types de poudre et aux granulés d'origine sont comparées sur la figure 2.70. Nous constatons trois choses :

- la quantité de n-butane adsorbé à l'équilibre est identique quel que soit le type d'échantillon, extrudé ou en poudre.
- la vitesse d'adsorption est plus grande dans le cas des poudres que dans le cas des granulés extrudés.
- il n'y a aucune différence notable entre les courbes cinétiques d'adsorption obtenues pour différentes tranches granulométriques.

Ainsi, de manière similaire aux résultats du paragraphe 2.4.2.1, la mise en forme du charbon actif B n'a aucune influence sur l'équilibre thermodynamique de l'adsorption du n-butane. En revanche l'effet cinétique de la mise en forme est beaucoup plus net dans le cas du passage de l'extrudé à une poudre plutôt que dans le cas d'une réduction de la taille des granulés (cf paragraphe 2.4.2.1).



Bibliographie

du chapitre 2

- [1] G.N. Lewis, R. Merle, Thermodynamics, McGraw Hill, New York, 1923.
- [2] R.P. Rossman, W.R. Smith, Ind. and Eng. Chem., 35, 972 (1943).
- [3] F.M. Lang, P. Magnier, S. May, Carbon, 1, 33 (1963).
- [4] A. Herpin in « Les Carbones », tome I, p. 629, Masson, 1965.
- [5] D. Garvin, V.B. Parker, H.J. White, CODATA Thermodynamic Tables, Hemisphere Press, New York, 1987.
- [6] S.C. Miraw, D.F. Naas, J. Chem. Thermodynamics, 11 (1979), 567.
- [7] F. Avat, PhD Thesis, Saint Etienne, 1993.
- [8] R.A. Friedel, G.L. Carlson, Fuel, 51, 194 (1972)
- [9] E. Papirer, E. Guyon, N. Perol, Carbon, 16, 133 (1978)
- [10] J. Zawaldzki, Carbon, 16, 491 (1978)
- [11] M. Starsinic, R.L. Taylor, P.L. Walker, Carbon, 21, 69 (1983)
- [12] E. Calvet, H. Prat, "Microcalorimétrie. Applications physico-chimiques et biologiques", Masson et Cie, Paris, 1956.
- [13] J. Tranchant, Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse (3^e édition), Ed. Masson, Paris, 1982.
- [14] M.L. Zhou, Thèse, Rennes, 1992.
- [15] T.F. Lin, J.C. Little, W.W. Nazaroff, J. of Env. Eng., 122, 169 (1996).
- [16] P.L.J. Mayfield, D.D Do, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1262 (1991).
- [17] T.J. Bruno, P.D.N. Svoronos, Handbook of basic tables for chemical analysis, CRC Press, Boca Raton, 1989, p.4.
- [18] X. Hu, B. King, D.D Do, Gas Sep. and Purif., 8, 175 (1994).

Chapitre 3

Etude de l'adsorption de polluants gazeux sur des tissus de charbon actif. Application à la fixation d'odeurs.

Introduction

Dans le secteur automobile, les excellentes qualités d'adsorption des charbons actifs ne sont pas uniquement mises à profit pour la fixation de vapeurs d'essence, application qui a été l'objet du chapitre 2. Elles sont aussi utilisées pour retenir les gaz à l'origine des odeurs qui se forment dans l'habitacle des véhicules. Cette dernière application concerne l'étude présentée dans ce troisième chapitre. Nous avons vu au chapitre 1 que ce que l'on appelle odeur regroupe en réalité un grand nombre de molécules de natures chimiques variées. Les charbons actifs considérés dans cette étude sont testés par rapport à deux molécules caractéristiques de certaines odeurs : le n-butane représentatif des molécules organiques et le sulfure d'hydrogène, molécule minérale représentative des molécules soufrées. Comme pour l'étude présentée au chapitre 3, les conditions opératoires sont proches des conditions d'utilisation des filtres anti-odeurs : les essais sont réalisés à pression totale atmosphérique et dans des conditions dynamiques. Sur le plan des pressions partielles des molécules odorantes, nous nous référons aux spécifications d'un équipementier automobile (Magnetti Marelli) qui souhaite un fonctionnement correct des filtres pour des pressions partielles de 80 ppm en n-butane et 30 ppm en sulfure d'hydrogène.

Nous étudions prioritairement les performances de trois charbons actifs "prototype" préparés par activation en phase gazeuse : les tissus RS 1301 et CS 1501 et le feutre FC 1201. De plus, un échantillon de tissu CS 1501 traité par la potasse (noté CS 1501-KOH par la suite) est aussi étudié afin de tester l'influence de ce traitement complémentaire particulier. Enfin, les performances de ces quatre types de charbons "prototypes" sont comparées avec celles d'un charbon actif utilisé actuellement dans les systèmes de filtration d'air des habitacles automobiles (charbon actif noté AR).

Dans un premier temps, les quatre charbons actifs "prototype" sont testés pour évaluer leurs performances sorptives vis-à-vis des deux molécules polluantes caractéristiques retenues dans des conditions les plus proches possibles des conditions d'utilisation réelle des filtres. Cette évaluation permettra de choisir le support filtrant régénérable embarqué à bord des véhicules le meilleur du point de vue des capacités d'adsorption ainsi que des vitesses d'adsorption.

Dans un deuxième temps, il s'agit d'étudier les conditions de régénération idéales du meilleur des charbons actifs "prototypes", puis d'étudier le vieillissement de l'adsorbant après de nombreux cycles de régénération. Il s'agit de détecter éventuellement une diminution des performances du filtre avec la durée d'utilisation.

Enfin, l'utilisation du tissu le plus performant est étendue à une application, autre que la fixation d'odeurs. Nous nous intéressons aussi aux performances de ce tissu par rapport à l'adsorption de vapeur d'eau, en vue de combiner deux applications : fixation d'odeurs et déshumidification de l'habitable.

3.1. Caractérisation physico-chimique des tissus de charbon actif

Les cinq charbons actifs étudiés dans ce chapitre sont assez différents dans leur mise en forme. Seuls les tissus RS 1301, CS 1501 et sa forme traitée à la potasse (CS 1501-KOH) possèdent une mise en forme proche : ils se présentent sous la forme de filaments de charbon actif entrecroisés de façon régulière de sorte à former un tissu. Le charbon actif FC 1201 est aussi constitué de filaments de charbon actif mais désordonnés de sorte à constituer un feutre. Le filtre employant le charbon actif AR est constitué de granulés de charbon actif, de forme aléatoire et de taille de l'ordre du millimètre, emprisonnés entre deux feuilles de tissu. Cet élément filtrant est plié de la même manière que le filtre présenté sur la figure 1.6. Le filtre AR a pour largeur 16 cm, pour longueur 29 cm et pour épaisseur (due aux plis) 2,70 cm. La distance entre deux crêtes au niveau des plis est de 0,80 cm.

3.1.1. Caractérisation de la texture des charbons actifs

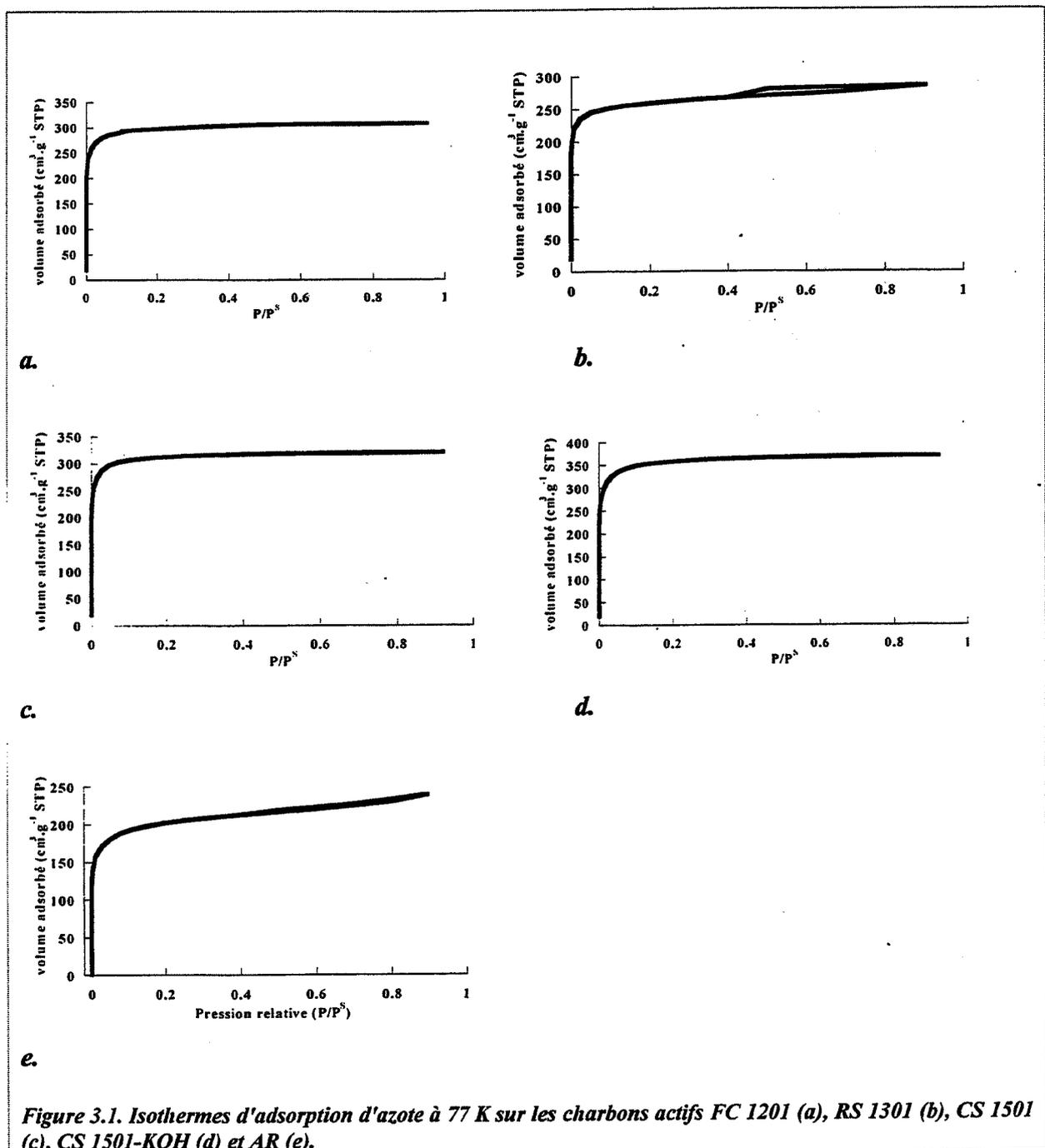
L'isotherme d'adsorption d'azote à 77K a été tracée pour ces cinq charbons actifs selon la méthode décrite au chapitre 2. Par exploitation de cette isotherme, la surface spécifique a été mesurée selon la méthode conventionnelle BET et selon la méthode t , les distributions microporeuse et mésoporeuse étant obtenues respectivement par les méthodes de Brunauer et BJH (voir la description de ces méthodes au chapitre 2).

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K des cinq charbons actifs étudiés dans ce chapitre sont regroupées sur la figure 3.1. Tous ces adsorbants présentent une isotherme de type I et sont par conséquent très microporeux, d'après la classification B.D.D.T.

Les deux méthodes de calcul des surfaces spécifiques indiquent que les charbons actifs RS 1301 et FC 1201 présentent des surfaces spécifiques très proches alors que celle du tissu CS 1501 leur est nettement supérieure (voir tableau 3.1.). La surface spécifique de CS 1501-KOH est légèrement supérieure à celle de CS 1501 : le traitement à la potasse ne modifie quasiment pas la surface spécifique de l'adsorbant. Enfin, les granulés de charbon actif utilisés dans le commerce AR développent une surface spécifique très nettement inférieure à celles des quatre adsorbants "prototype".

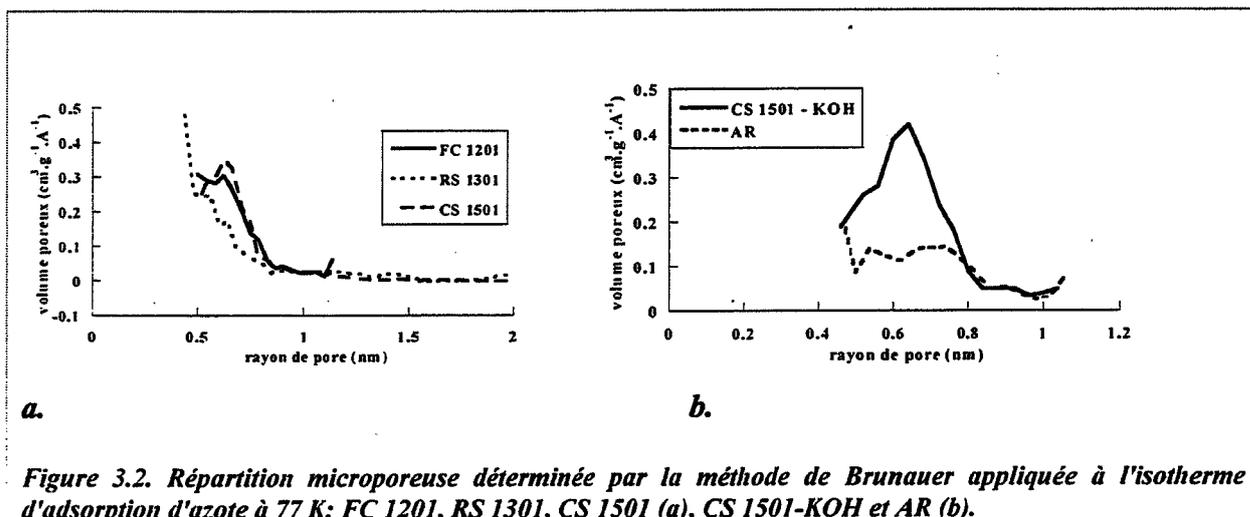
Pour les cinq types de charbons actifs, la méthode BJH ne permet pas de distinguer l'existence de pores dans le domaine mésoporeux. De même, pour les cinq charbons actifs, la méthode de Brunauer indique l'existence d'une majorité de pores pour des rayons inférieurs à 0,8 nm ce qui est une valeur proche de la limite minimale de détection expérimentale (cf figure 3.2.). Ainsi, dans tous les cas, il existe une forte présence microporeuse ce qui signifie notamment que le traitement à la potasse de CS 1501 ne modifie pas les largeurs des pores. Toutefois, il convient de préciser que les volumes microporeux mis en jeu par le charbon actif AR semblent les plus faibles (voir figure 3.2.).

Le tableau 3.1. indique enfin le grammage des différents charbons actifs. Le grammage correspond à la masse de charbon actif par unité de surface externe d'une feuille de tissu ou de feutre.



Désignation du charbon actif	FC 1201	CS 1501	RS 1301	CS 1501-KOH	AR
Grammage / g.m ⁻²	160	170	190	205	220
S _{BET} / m ² .g ⁻¹	1100	1260	1130	1300	761
S _t / m ² .g ⁻¹	1450	1660	1410	1680	884

Tableau 3.1. Surface spécifique et grammage des charbons actifs étudiés.



3.1.2. Caractérisation de la topographie de surface des charbons actifs

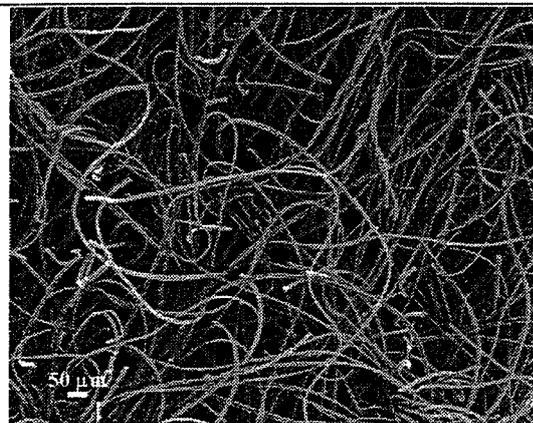
3.1.2.1. Photographies M.E.B.

Les photographies obtenues par microscopie électronique à balayage pour les charbons actifs FC 1201, RS 1301, CS 1501 et CS 1501-KOH se trouvent respectivement figures 3.3., 3.4., 3.5. et 3.6.

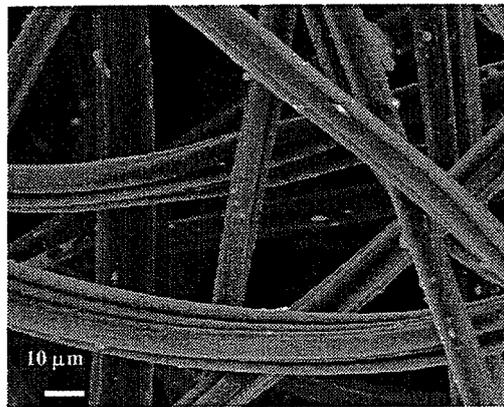
Tout d'abord en comparant les figures 3.5. et 3.6., il est clair que les tissus CS 1501 et CS 1501-KOH sont strictement identiques. Le traitement à la potasse de CS 1501 n'a aucun effet sur l'aspect extérieur microscopique de ce tissu.

Si à l'oeil nu les tissus RS 1301 et CS 1501 semblent les plus proches, ceux-ci sont très différents au niveau microscopique (figures 3.4. et 3.5.). Ces deux adsorbants sont constitués de filaments tressés qui forment une fibre de diamètre 500 µm environ. Cependant ces filaments qui constituent des fibres semblables pour les tissus RS 1301 et CS 1501 sont de nature assez différente. Les filaments du tissu RS 1301 sont parfaitement cylindriques et de largeur 5 à 6 µm alors que les filaments du tissu CS 1501 sont constitués, comme le montre la figure 1terc, de "microfilaments" cylindriques plus petits, de largeur 1,5 µm environ, accolés pour former un filament de largeur 15 µm. Ces derniers filaments ne sont donc pas cylindriques comme le sont ceux du tissu RS 1301 mais ressemblent plutôt à une sorte de colonne grecque comme le montre très bien la figure 3.6.d.

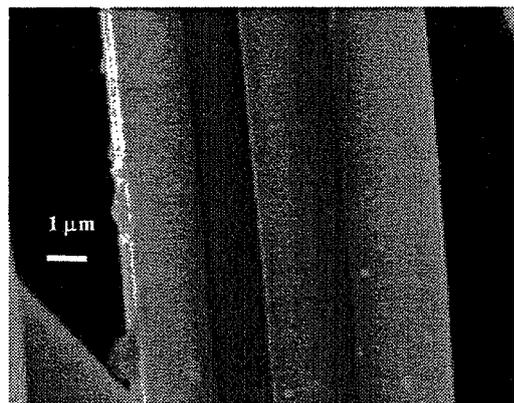
En fait, l'aspect microscopique du tissu CS 1501 est tout à fait similaire à celui du feutre FC 1201. Cependant, les filaments constitutifs de FC 1201 sont désordonnés alors que ceux de CS 1501 sont tissés ce qui aboutit à deux mises en forme très différentes. Il faut donc s'attendre à des propriétés de perméabilité contrastées, ce qui présente beaucoup d'importance pour les applications en filtration d'air.



a.

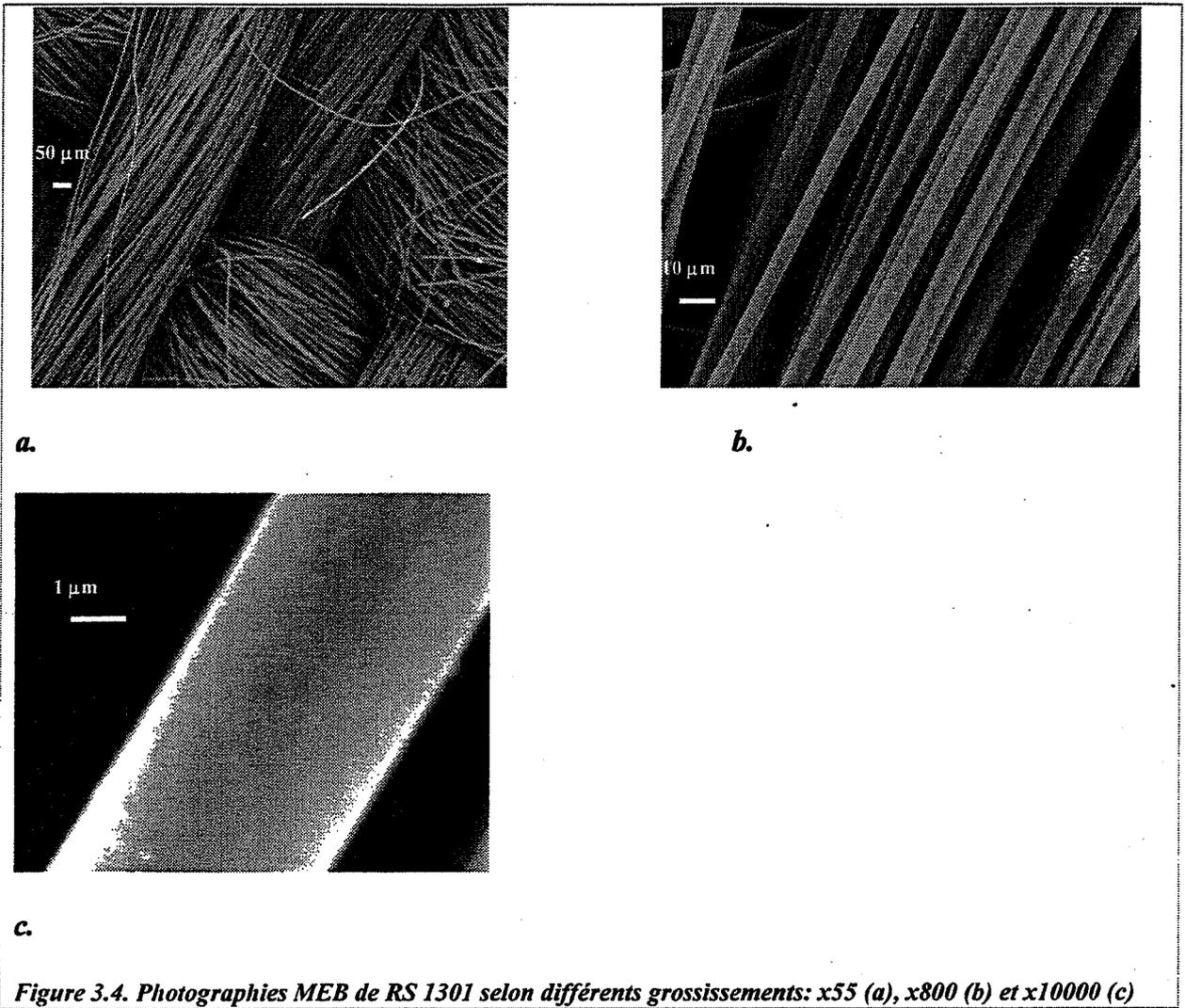


b.



c.

Figure 3.3. Photographies MEB de FC 1201 selon différents grossissements: x55 (a), x800 (b) et x5000 (c)



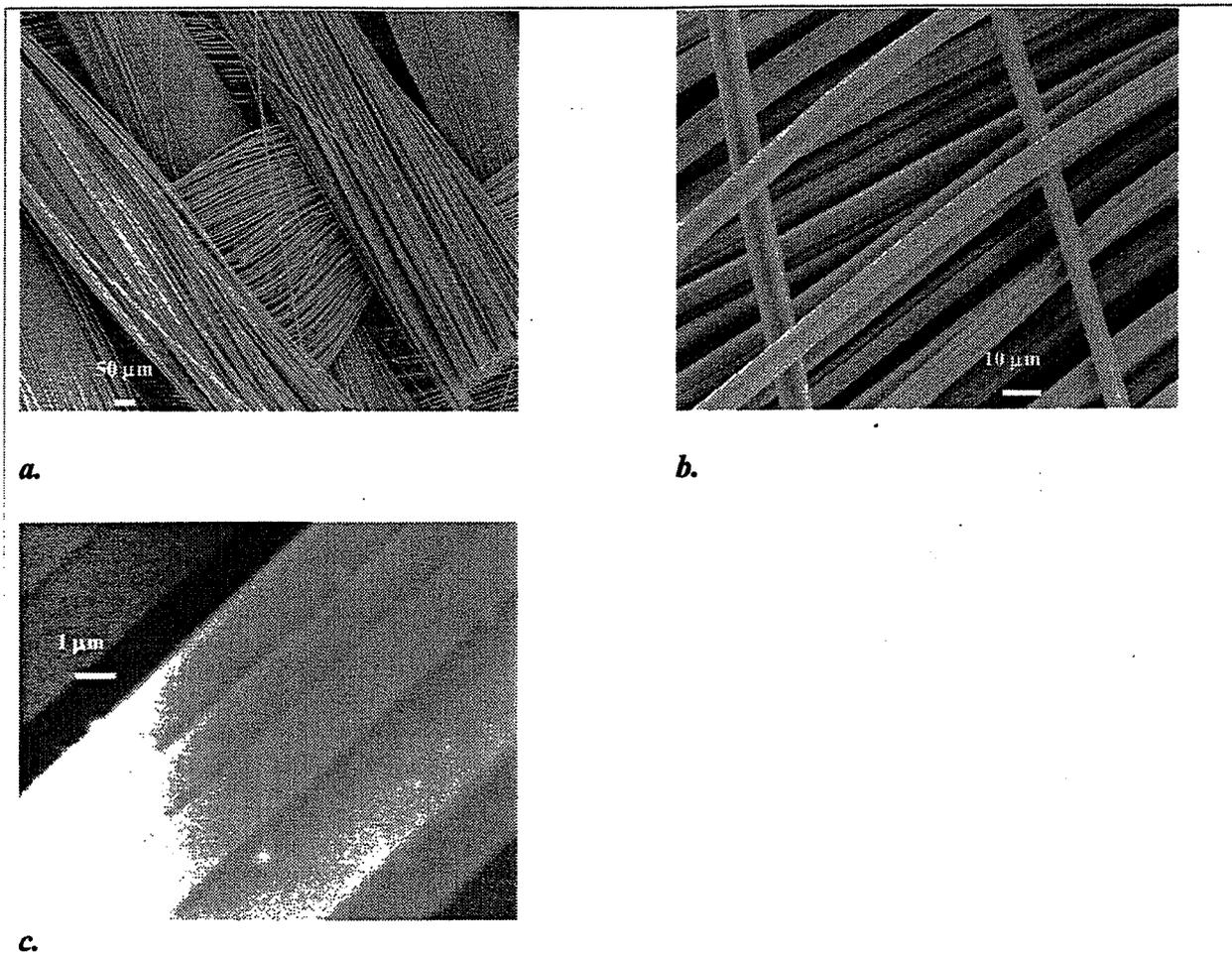


Figure 3.5. Photographies MEB de CS 1501 selon différents grossissements: x55 (a), x800 (b) et x10000 (c)

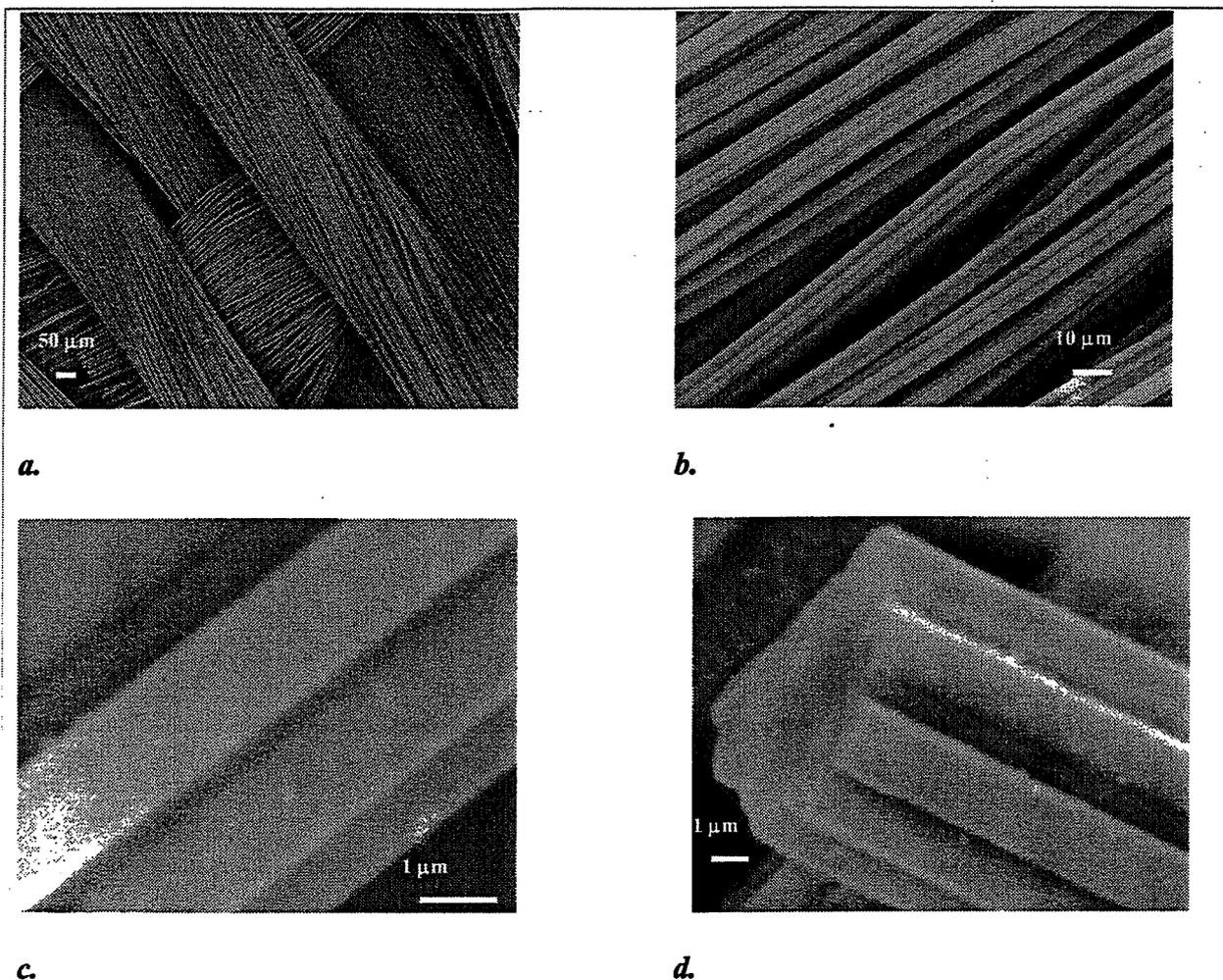


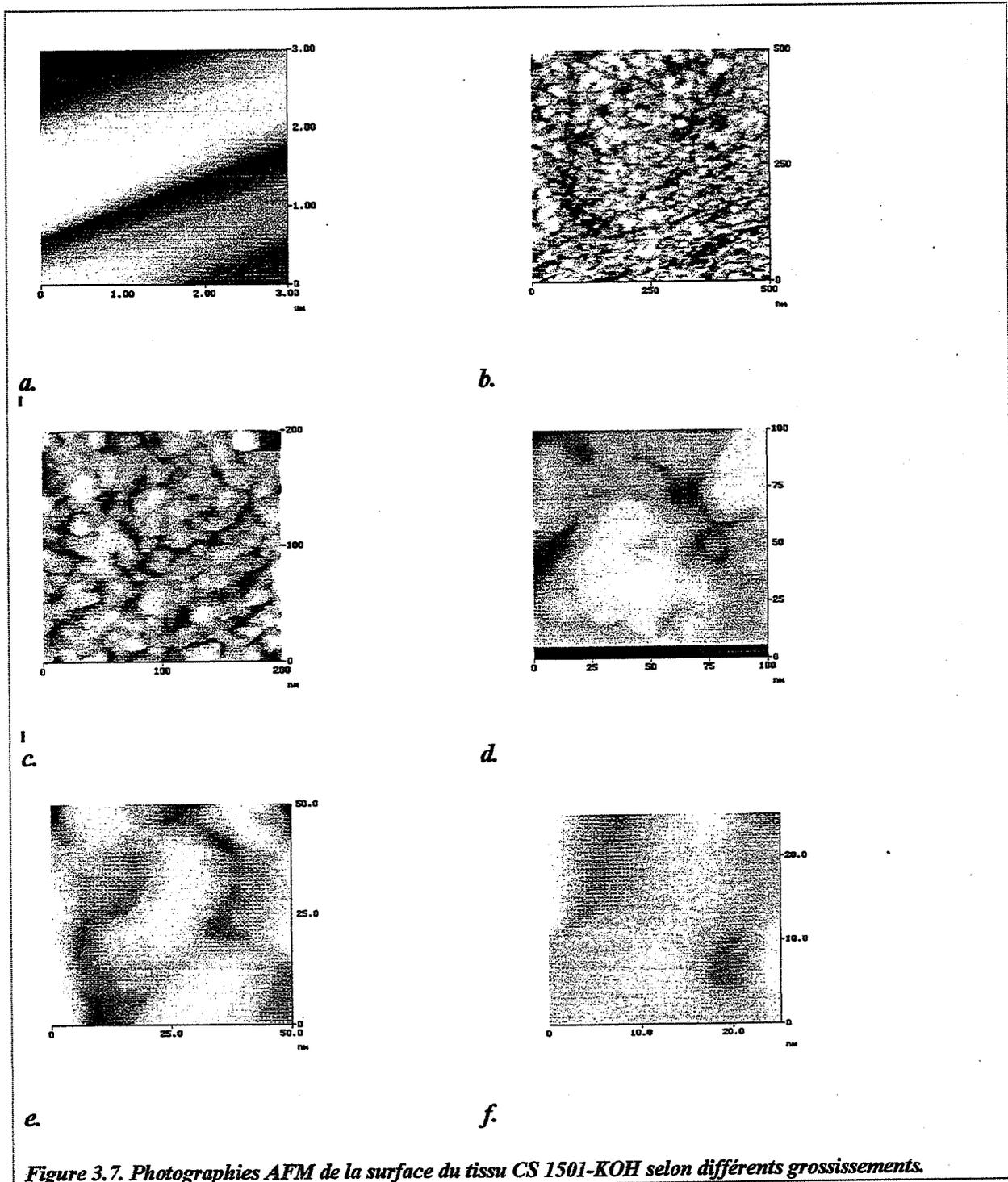
Figure 3.6. Photographies MEB de CS 1501-KOH selon différents grossissements: x55 (a), x800 (b) et x15000 (c). Photo MEB d'une section de filament avec un grossissement de x8000 (d).

3.1.2.2. Mesures par microscopie à force atomique (A.F.M.)

La technique A.F.M. est une technique récente qui dérive de la microscopie à effet tunnel (ou S.T.M. : scanning tunneling microscopy). C'est une technique de microscopie en champ proche qui permet dans certains cas d'atteindre la résolution atomique. Elle consiste à approcher une sonde au voisinage d'une surface et de mesurer localement les interactions liées aux forces interatomiques entre la sonde et la surface. La sonde est constituée d'un microlevier-lame ressort dont la déflexion au voisinage de la surface est proportionnelle à la force d'interaction. La mesure optique de la déflexion du microlevier permet d'obtenir une image en trois dimensions de la surface et ce, à l'échelle du nanomètre dans les cas favorables [1, 2].

Cette technique, tout à fait intéressante pour mieux observer la texture des charbons, complète les techniques classiques fondées sur l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K fournissant une information globale mais aucun renseignement local sur la porosité. Les matériaux carbonés (graphite, noir de carbone, charbon actif) ont donc fait l'objet de plusieurs études par A.F.M. ou S.T.M. [3, 4, 5, 6, 7].

Le microscope à force atomique dont nous disposons est un modèle MMAFM Nanoscope 3A (Digital Instruments). Le microscope est associé à un microscope optique afin de choisir la portion de surface solide à analyser. L'ensemble est disposé sur une table anti-vibratoire car des vibrations mécaniques, même très faibles, brouillent l'image donnée par la sonde du microscope AFM.



Plusieurs photographies de la surface du tissu CS 1501-KOH ont été obtenues par AFM (voir figure 3.7.). La photographie 3.7.a. correspond au grossissement obtenu en microscopie électronique à balayage (comparable à la photo 3.6.c.). A ce grossissement, la surface des

filaments semble lisse. La technique AFM permet très rapidement (dès le grossissement qui correspond à une image de 500 nm de côté) de distinguer les cristallites de la surface du charbon actif responsables d'une partie de la porosité du matériau. La technique AFM permet d'obtenir avec netteté des photographies de surface avec des pleines échelles aussi petites que 50 voire 25 nm (photographies 3.7.e. et 3.7.f). Ces photographies montrent précisément des cristallites plutôt sphériques de diamètre 20 nm environ. Ces blocs solides sont séparés par des cavités à l'origine de la porosité de l'adsorbant qui sont de taille généralement inférieure à 10 nm.

Les observations AFM permettent donc ici de vérifier l'existence de la porosité détectée par les méthodes utilisant l'isotherme d'azote à 77K.

3.1.3. Caractérisation de la chimie de surface des charbons actifs "prototype"

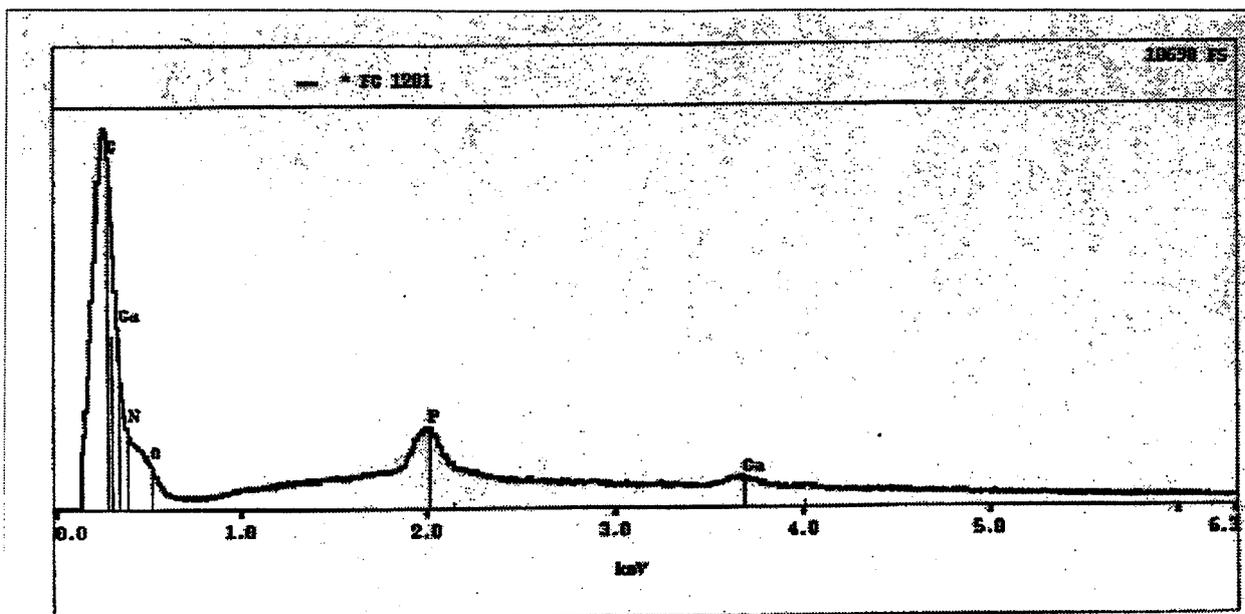
L'analyse élémentaire réalisée sur les quatre charbons actifs "prototype" par la spectrographie X qui est associée au M.E.B. donne les spectrogrammes regroupés sur la figure 3.8. Evidemment, chaque spectrogramme fait apparaître un pic très imposant lié à la présence de carbone ainsi qu'un renflement distinct à 0,51 keV qui correspond à l'élément oxygène. Aussi, tous les charbons actifs, excepté le FC 1201, présentent un pic à 1,1 keV qui correspond à l'élément sodium.

En ce qui concerne les éléments particuliers de chaque adsorbant, nous observons les pics suivants :

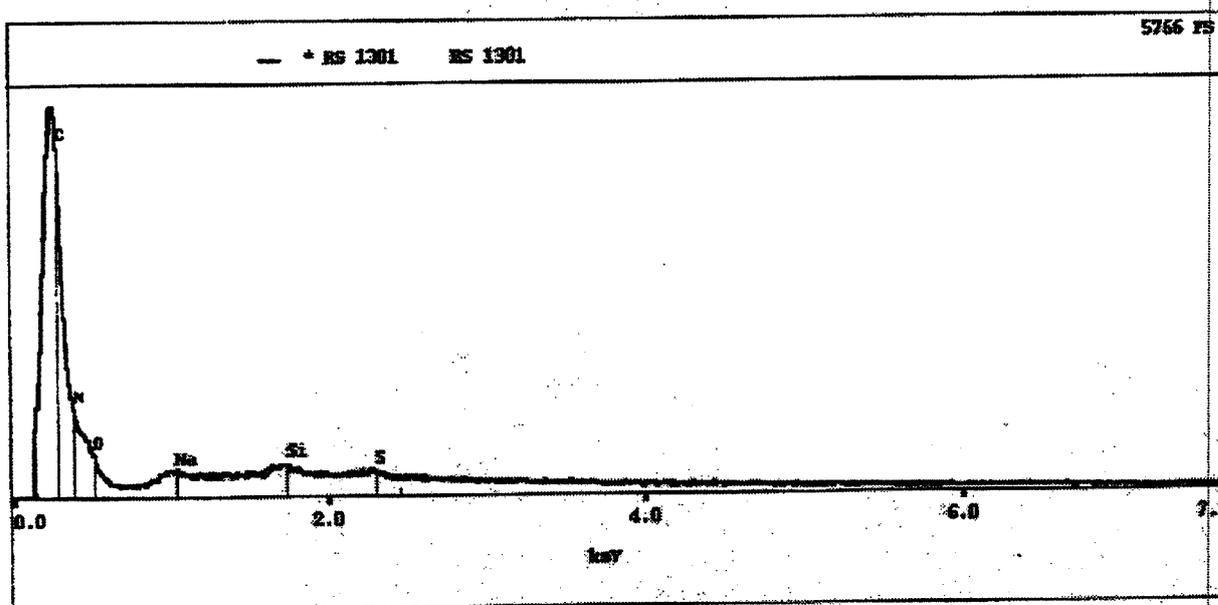
- *FC 1201* : deux pics à 2,00 keV et 3,71 keV qui correspondent respectivement aux éléments phosphore et calcium.
- *RS 1301* : un pic à 1,70 keV correspondant à l'élément silicium.
- *CS 1501* : un pic à 2,27 keV qui correspond au soufre.
- *CS 1501-KOH* : le pic à 2,27 keV correspondant au soufre est toujours présent dans cet échantillon. Par ailleurs, l'élément potassium (pic à 3,25 keV) présent lui-aussi dans cet échantillon et absent pour CS 1501 non traité provient très certainement du traitement à la potasse.

La présence des éléments "minéraux" tels que le sodium, le calcium ou le silicium provient très certainement du matériau carboné d'origine.

Enfin, dans le but de distinguer des groupements chimiques à la surface de ces adsorbants, nous avons tenté de réaliser une analyse par spectrométrie infra-rouge, comme nous l'avons déjà réalisée sur le charbon B (cf paragraphe 2.1.4). Malheureusement, la mise en forme particulière de ces tissus de charbons actifs ne nous a pas permis d'obtenir des spectres IR lisibles. En effet, il est notamment impossible de réduire ces échantillons en poudre et l'analyse des échantillons tels quels est irréalisable expérimentalement. La spectrométrie X est donc la seule technique qui nous a permis d'obtenir des informations de nature chimique sur la surface des charbons actifs "prototype".

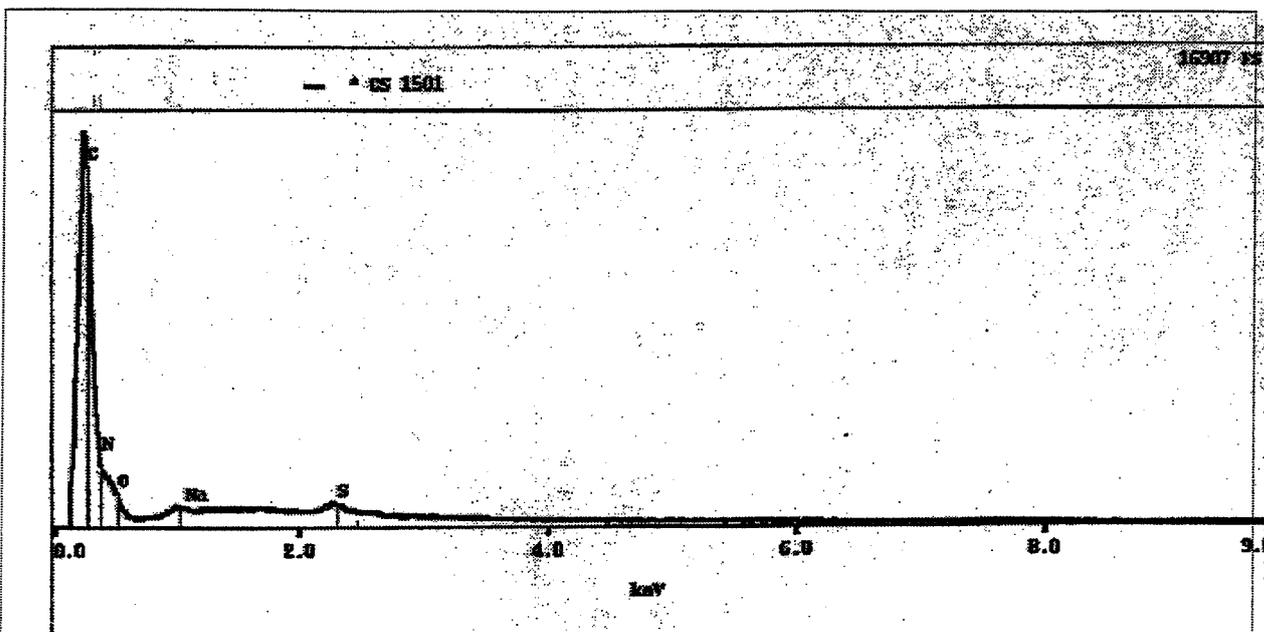


a.

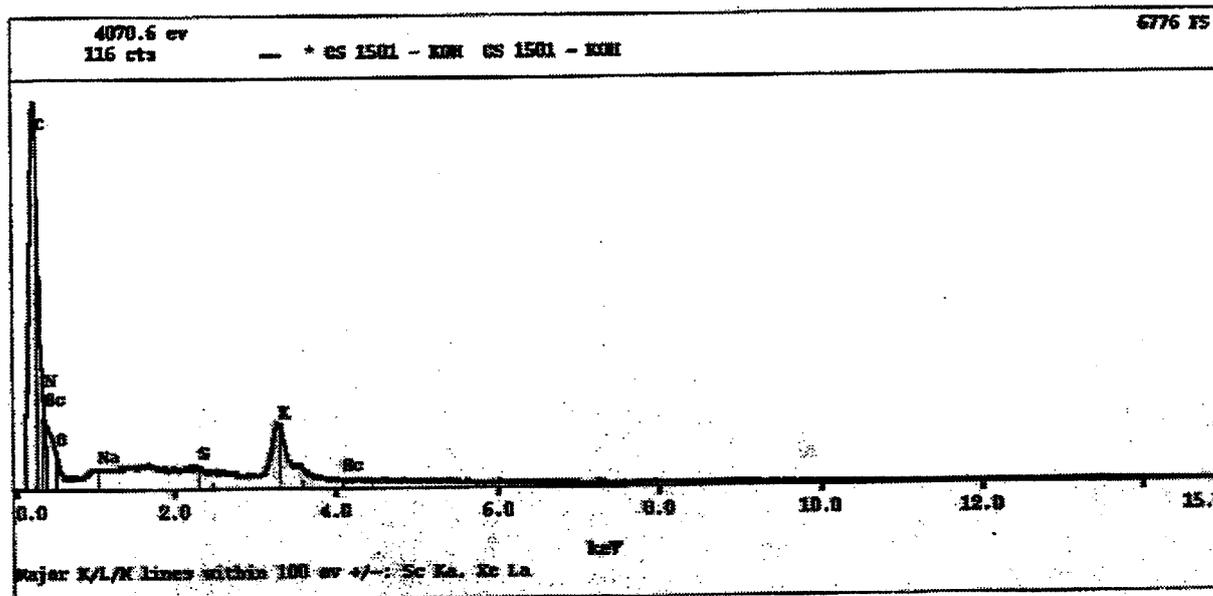


b.

Figure 3.8. Spectrogrammes X obtenus sur les charbons actifs FC 1201 (a), RS 1301 (b).



c.



d.

Figure 3.8. Spectrogrammes X obtenus sur les charbons actifs CS 1501 (c) et CS 1501-KOH (d).

3.2. Choix du tissu prototype le plus performant

3.2.1. Conditions expérimentales

La méthode expérimentale utilisée est la thermogravimétrie (ATG) : la masse de l'échantillon est mesurée en fonction du temps par une thermobalance de type SETARAM MTB 10-8 (la même que celle utilisée pour l'étude expérimentale présentée au chapitre 2). Le montage et la

procédure expérimentale employés sont strictement identiques à ceux décrits au chapitre 2, exceptées la valeur de débit de mélange hydrocarbure / azote ainsi que la partie du montage permettant les mesures thermiques qui n'est pas utilisée pour cette étude.

Pour les quatre charbons actifs prototype, les échantillons étudiés sont constitués de deux couches de tissu ou de feutre (carrés de 1 cm de côté) superposées, et disposées perpendiculairement au flux gazeux. Pour le charbon actif commercial AR, les échantillons étudiés sont préparés en détachant des feuilles de tissu les granulés d'adsorbant. La masse d'échantillon est un compromis entre une valeur suffisamment élevée pour permettre de mesurer les quantités de n-butane adsorbées par ATG et une valeur suffisamment faible pour que l'échantillon ne soit pas trop encombrant (dans ce cas la vitesse d'adsorption risquerait d'être modifiée par un encombrement trop important : effet de lit).

Le débit de mélange n-butane / gaz vecteur entrant dans la balance a tout d'abord été estimé en tenant compte des conditions réelles d'utilisation des filtres à air c'est-à-dire sur la base d'un débit spécifique de $200 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pour un filtre de surface 600 cm^2 . Le débit des mélanges gazeux a en outre été choisi en accord avec la masse de l'échantillon de sorte que la vitesse d'adsorption ne soit pas tributaire d'un problème de transfert externe, c'est-à-dire que le débit d'entrée du mélange gazeux ne doit pas avoir d'influence sur la vitesse d'adsorption. Par conséquent, plusieurs débits de mélanges ont été étudiés pour l'adsorption de n-butane à 150 ppm sur le charbon actif FC 1201 à une température de 25°C (figure 3.9.). Pour des débits allant de 15 à $75 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, la courbe de prise de masse n'évolue pas de manière significative. Par conséquent, un débit de $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ a été retenu pour réaliser toutes les expériences d'adsorption sur l'appareillage utilisé.

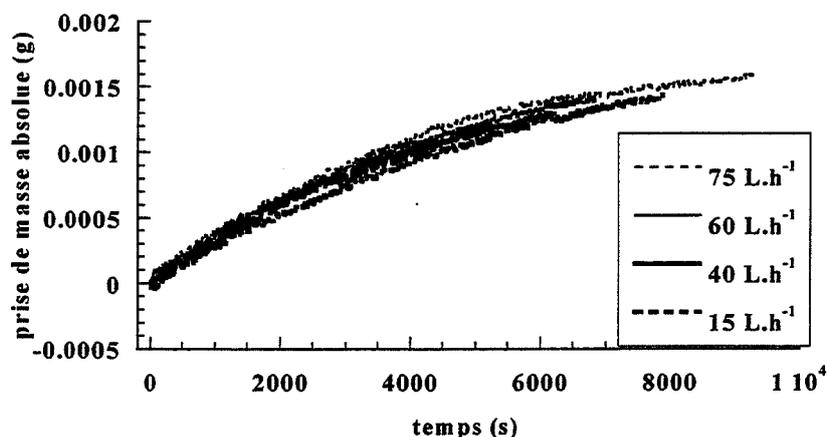
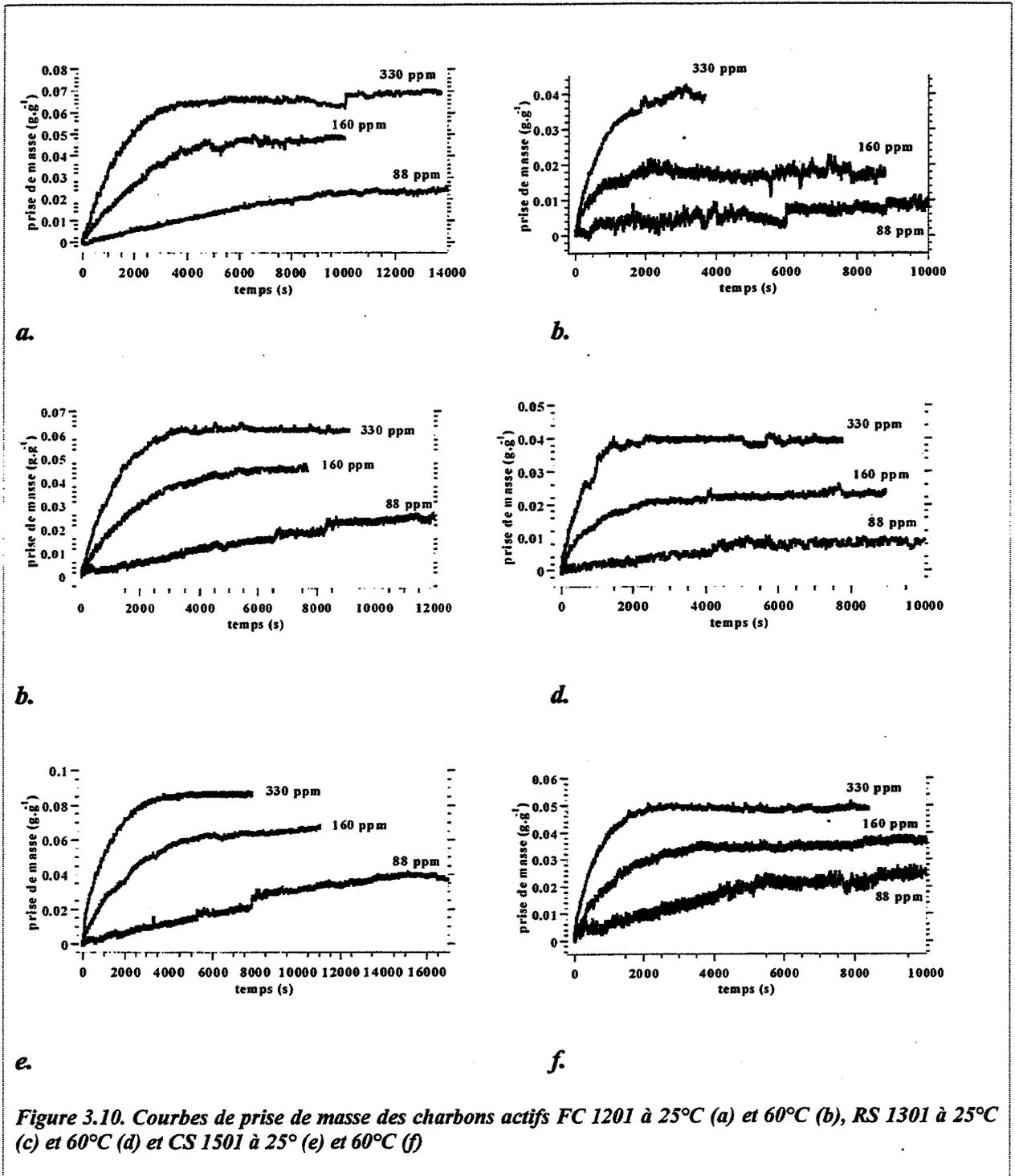


Figure 3.9. Influence du débit de gaz sur l'adsorption de n-butane 150 ppm sur FC 1201. $T = 25^\circ\text{C}$. Masse de l'échantillon : 36 mg.

Pour chaque type de charbon actif, deux températures d'étude T ont été choisies : 25°C et 60°C . Ces deux températures ont été retenues car elles sont typiques des températures qui peuvent être rencontrées lors de l'utilisation des filtres à odeur. Pour chaque température, trois différentes pressions partielles de n-butane dans l'air P sont étudiées : 88 ppm, 160 ppm et 330 ppm. Les courbes d'adsorption obtenues à partir de la valeur de départ de $P = 88 \text{ ppm}$ sont à la limite de détection de la méthode employée pour le système solide-gaz considéré. Aussi nous avons décidé d'étudier deux autres pressions partielles qui sont supérieures à cette

valeur de $P = 88$ ppm. Six couples température / pression partielle sont étudiés pour chacun des trois charbons actifs CS 1501, RS 1301 et FC 1201. L'ensemble des 18 courbes cinétiques d'adsorption (courbes de prise de masse en fonction du temps) est rassemblé figure 3.10. Une fois l'équilibre d'adsorption atteint, un courant d'air synthétique pur est injecté dans la balance afin de ramener à zéro la concentration en polluant au voisinage de l'échantillon de charbon actif, la courbe cinétique de désorption est ainsi obtenue (non figurée ici).

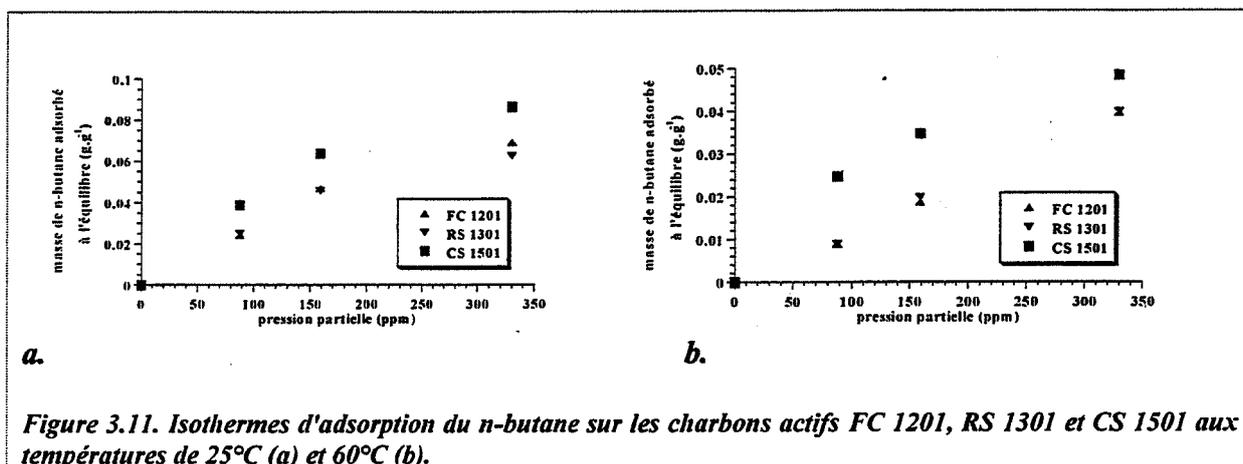


3.2.2. Adsorption du n-butane

3.2.2.1. Comportement des tissus FC 1201, RS 1301 et CS 1501 à 25°C et 60°C

3.2.2.1.1. Capacité d'adsorption

La figure 3.11. permet de comparer les isothermes d'adsorption du n-butane aux deux températures d'étude pour les trois charbons actifs "prototype" FC 1201, RS 1301 et CS 1501.



Logiquement, la quantité de n-butane adsorbée à l'équilibre par unité de masse de charbon actif croît lorsque la pression partielle en polluant P augmente à température constante et lorsque la température diminue à pression partielle constante. Nous remarquons que la quantité adsorbée à l'équilibre est la plus importante dans le cas du CS 1501 alors qu'elle est du même ordre pour les charbons FC 1201 et RS 1301 (à P et T fixées) quelles que soient les conditions de température et de concentration de n-butane. Le tissu CS 1501 offre donc la plus forte capacité d'adsorption envers le n-butane.

Rappelons d'une part que la surface spécifique du tissu CS 1501 est nettement supérieure à celles des média RS 1301 et FC 1201 qui sont similaires (cf tableau 3.1.) : les deux caractéristiques surface spécifique / capacité d'adsorption du n-butane vont ainsi dans le même sens.

D'autre part, il est remarquable que les quantités fixées pour un gramme d'adsorbant sont assez importantes : les charbons actifs étudiés peuvent adsorber jusqu'à 8,6% de leur propre masse dans nos conditions expérimentales. Les trois adsorbants ont une bonne affinité avec le n-butane et plus généralement on peut penser qu'il en est de même avec les autres molécules d'hydrocarbures.

3.2.2.1.2. Vitesses d'adsorption

Nous avons estimé les valeurs des vitesses à l'instant $t = 0$ en mesurant la pente des tangentes aux courbes cinétiques à l'origine. Ce calcul de pentes a été réalisé pour les trois pressions partielles en hydrocarbure étudiées et pour chacun des trois charbons actifs, à $T = 25^\circ\text{C}$ et $T = 60^\circ\text{C}$ (respectivement tableaux 3.2. et 3.3.).

Il faut signaler que ces valeurs sont entachées d'erreurs assez importantes en raison d'un signal assez perturbé lié aux conditions dynamiques de l'essai et en particulier du fort débit employé, surtout à 60°C (voir courbes cinétiques, figure 3.10.). Si les vitesses mesurées sont donc seulement des estimations, elles peuvent cependant être comparées entre elles. Ainsi, d'une manière générale, la pente à l'origine est nettement plus importante dans le cas du CS 1501 alors que celles des adsorbants FC 1201 et RS 1301 restent proches. Les bons résultats obtenus avec CS 1501 sont d'autant plus marqués que la pression partielle en n-butane est élevée.

Le charbon CS 1501 est donc le plus performant des trois charbons actifs testés sur le plan cinétique.

Pression partielle	88 ppm	160 ppm	330 ppm
Type d'adsorbant			
FC 1201	2.9	14.0	34.2
CS 1501	2.8	34	138
RS 1301	2.1	18.9	43.6

Tableau 3.2. Vitesses d'adsorption à l'origine ($\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) à $T = 25^\circ\text{C}$.

Pression partielle	88 ppm	160 ppm	330 ppm
Type d'adsorbant			
FC 1201	1.9	27	68
CS 1501	3.3	28	129
RS 1301	1.3	19	62

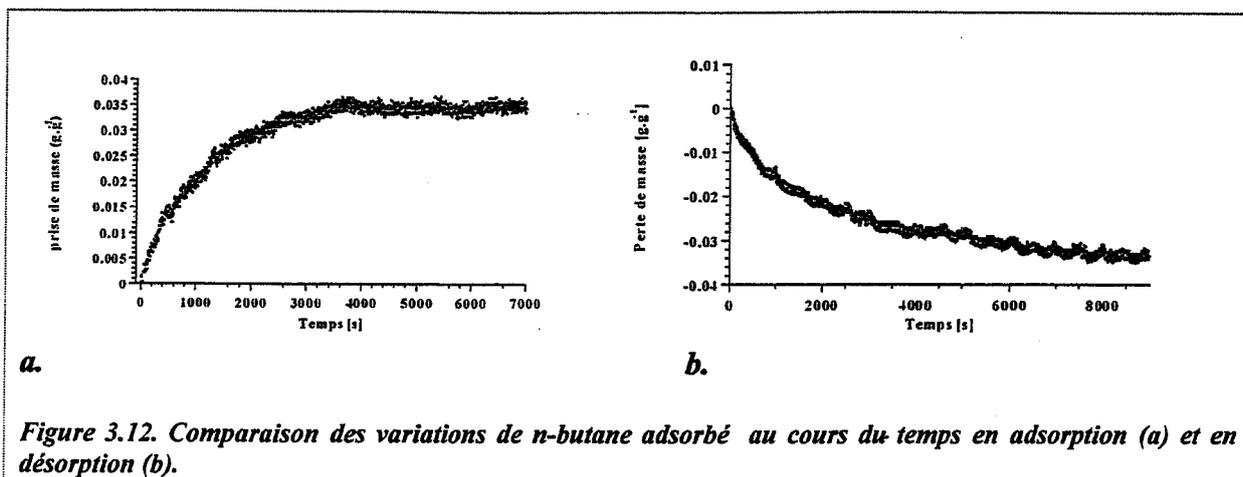
Tableau 3.3. Vitesses d'adsorption à l'origine ($\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) à $T = 60^\circ\text{C}$.

3.2.2.1.3. Désorption

A partir d'un équilibre dans des conditions température / pression partielle données, la désorption qui est effectuée en injectant de l'air pur auprès de l'adsorbant en conservant la même valeur de température est toujours nettement plus lente que l'adsorption.

Un exemple caractéristique est donné figure 3.12 afin de comparer les variations de masse de n-butane fixé au cours du temps en adsorption et en désorption. Sur cet exemple, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre à la désorption est doublé par rapport à l'adsorption. En particulier les dernières traces de n-butane fixées à la surface sont difficiles à désorber.

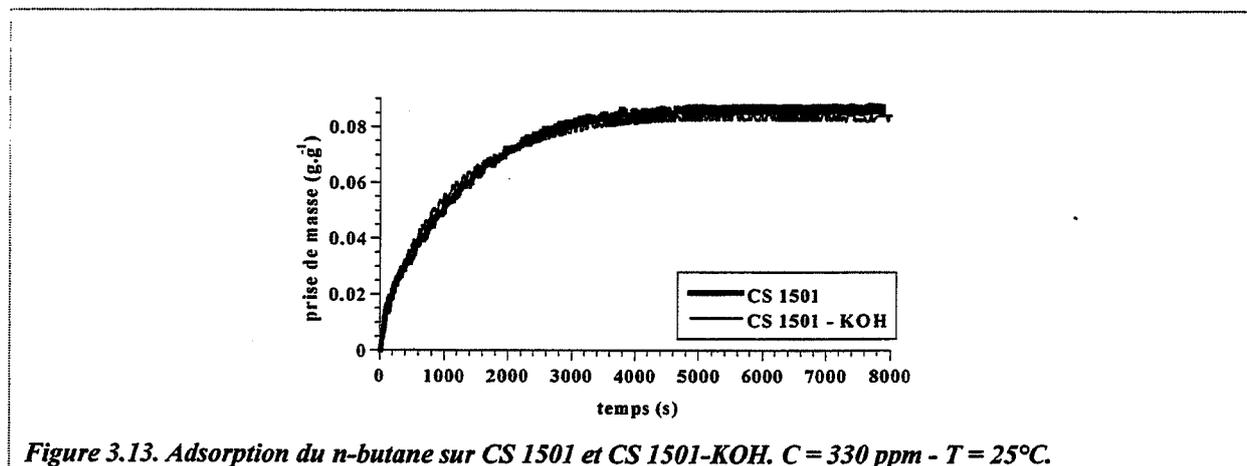
Enfin, au vu de ces résultats de désorption, il est possible de vérifier la parfaite réversibilité du phénomène : la masse de l'échantillon avant adsorption est retrouvée après désorption, les quantités d'hydrocarbure désorbées sont donc égales à celles fixées à l'adsorption.



3.2.2.2. Influence du traitement de CS 1501 par la potasse

La figure 3.13. compare les courbes d'adsorption du n-butane sur le CS 1501 original et sur le CS 1501-KOH, obtenues dans les mêmes conditions expérimentales. A partir de cet exemple caractéristique, il est clair que la modification chimique du tissu CS 1501 ne change pas les performances de l'adsorbant par rapport au n-butane.

Ceci peut être interprété par le fait que l'adsorption de n-butane sur un charbon actif fait intervenir des sites non polaires, c'est-à-dire essentiellement des groupements C-H. Le traitement par KOH ne fait qu'introduire des sites polaires à la surface du charbon actif qui ne sont pas concernés par l'adsorption de molécules non polaires comme le n-butane. Il est toutefois remarquable que le traitement par KOH ne détruit pas suffisamment de sites non polaires pour modifier le comportement du tissu CS 1501 envers les hydrocarbures



3.2.2.3. Comparaison avec un tissu du commerce

L'étude de l'adsorption de n-butane sur le charbon actif vendu dans le commerce a été menée strictement dans les mêmes conditions expérimentales que celle des charbons actifs "prototype" FC 1201, RS 1301 et CS 1501. Une seule isotherme a été étudiée (25°C) pour les trois pressions partielles 88 ppm, 160 ppm et 330 ppm. Les courbes de prise de masse de

l'échantillon de charbon actif AR en fonction du temps sont représentées figure 3.14. tandis que l'isotherme d'adsorption de n-butane à 25°C est représentée sur la figure 3.15.

Les positions relatives des isothermes d'adsorption sur CS 1501 et AR sur la figure 3.15. montrent clairement que le charbon actif CS 1501 est deux fois plus performant que le charbon AR. Sur le plan cinétique, en comparant les figures 3.14. et 3.10., nous remarquons que le charbon actif CS 1501 met en jeu des vitesses d'adsorption plus fortes que le charbon actif AR. Ceci est d'autant plus net que la pression partielle en n-butane augmente.

Le charbon actif "prototype" est donc nettement plus performant que le charbon actif du commerce AR tant au niveau des quantités fixées à l'équilibre qu'au niveau cinétique.

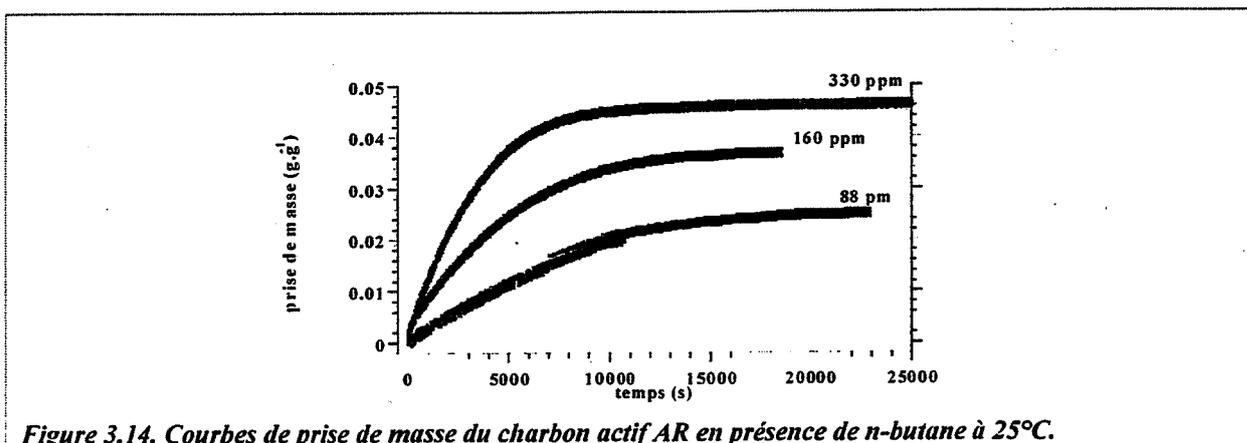


Figure 3.14. Courbes de prise de masse du charbon actif AR en présence de n-butane à 25°C.

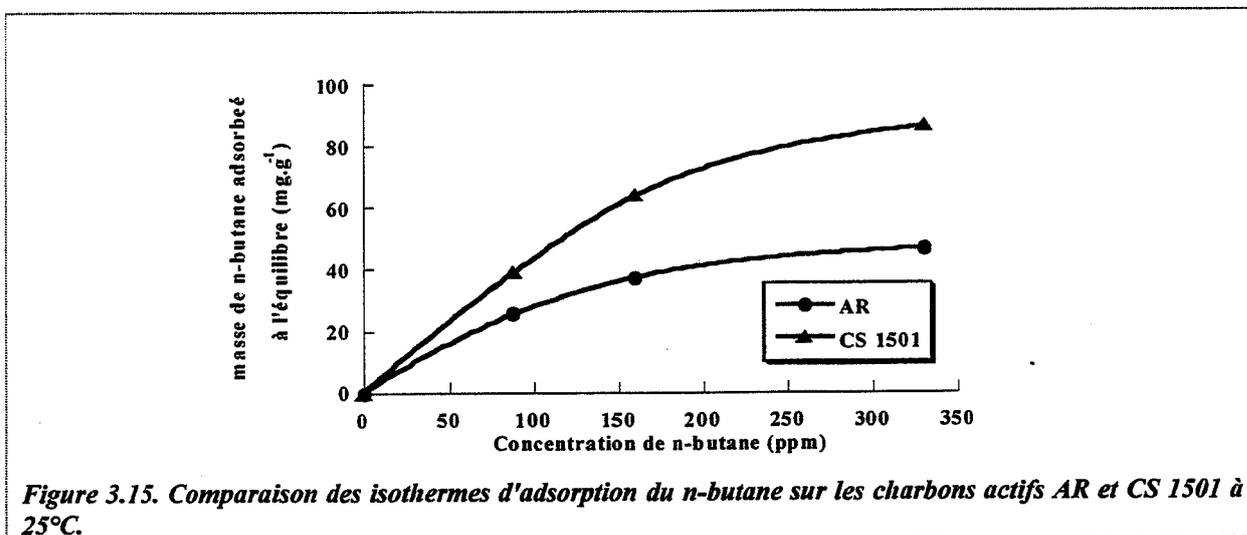


Figure 3.15. Comparaison des isothermes d'adsorption du n-butane sur les charbons actifs AR et CS 1501 à 25°C.

3.2.2.4. Comparaison avec le charbon B

L'adsorption du n-butane a été comparée entre les charbons actifs CS-1501 et B pour la gamme de pression qui correspond à celle étudiée au chapitre 2. Il est possible ainsi de noter les différences de comportement entre deux charbons actifs destinés à deux applications très différentes sur le plan des pressions partielles de n-butane à éliminer. Quatre isothermes ont été mesurées pour le CS 1501 (figure 3.16.a). Deux d'entre elles sont comparées à celles obtenues sur le charbon actif B (figure 3.16.b).

Les positions relatives des isothermes sur la figure 3.16.b. montrent clairement que, à P et T fixées, le charbon actif CS 1501 adsorbe plus de n-butane que le charbon actif B sur toute la gamme de pression. Il est en outre remarquable que les pentes des tangentes à l'origine aux isothermes de CS 1501 sont plus fortes que les pentes des isothermes correspondantes du charbon actif B. Rappelons que les valeurs de pression partielle dans le cas du traitement d'odeurs sont nettement inférieures à celles dans le cas de l'élimination de vapeurs d'essence. Il est par conséquent préférable que le CS 1501, adsorbant dédié au traitement d'odeurs, soit plus performant que le charbon actif B dans le domaine des faibles pressions.

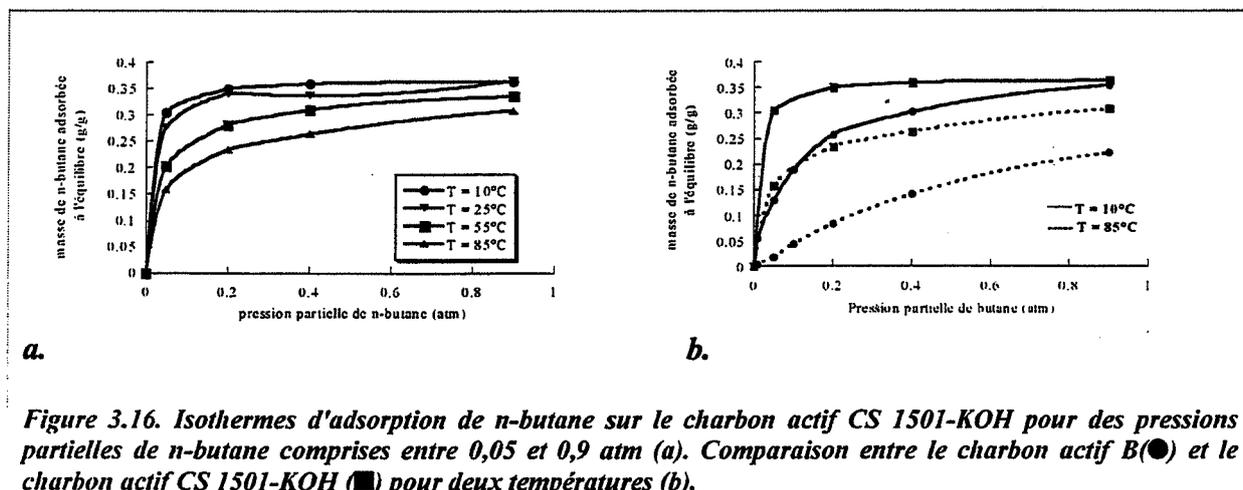


Figure 3.16. Isothermes d'adsorption de n-butane sur le charbon actif CS 1501-KOH pour des pressions partielles de n-butane comprises entre 0,05 et 0,9 atm (a). Comparaison entre le charbon actif B (●) et le charbon actif CS 1501-KOH (■) pour deux températures (b).

3.2.3. Adsorption du sulfure d'hydrogène

3.2.3.1. Comportement des charbons actifs FC 1201, RS 1301 et CS 1501

L'étude du comportement des trois charbons actifs a été effectuée dans un premier temps strictement dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'étude d'adsorption du n-butane. De même que pour le n-butane, l'étude est conduite pour les deux températures $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $T = 60^{\circ}\text{C}$. La seule différence provient du fait que les gammes de concentrations limites imposées par les contraintes légales sont beaucoup plus strictes pour le sulfure d'hydrogène que pour le n-butane. L'étude est donc menée pour une gamme de pressions partielles plus basses que celle considérée pour le n-butane. Les pressions partielles de sulfure d'hydrogène étudiées ont pour valeur $P = 25$ ppm, $P = 50$ ppm et $P = 100$ ppm.

Lorsque les paramètres expérimentaux sont fixés de sorte que la plus forte adsorption soit attendue (température de 25°C et pression partielle de 100 ppm), aucune prise de masse n'est observée. Etant données la masse minimale décelable par la balance (0,0001 g) et la masse des échantillons (environ 40 mg), cela signifie que l'on adsorbe moins de $0,002 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de H_2S .

Afin d'avoir des mesures plus précises, nous avons alors décidé d'augmenter la masse des échantillons (environ 130 mg). Dans ce cas, nous comptons obtenir des mesures exploitables à l'équilibre même si la taille et l'encombrement plus importants des échantillons risquent de biaiser l'information cinétique. Dans ces conditions, quel que soit le charbon utilisé, la variation de masse mesurée à l'équilibre est de 0,0002 g (soit environ $0,002 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) ce qui est encore extrêmement faible. Pour vérifier si ces variations proviennent réellement d'une adsorption de polluant, nous avons réalisé des expériences identiques mais en remplaçant le sulfure d'hydrogène dilué par un balayage d'air que nous savons inerte vis-à-vis de

l'adsorption. Avec ce balayage d'air, quel que soit le type d'adsorbant, le même signal gravimétrique est obtenu : la figure 3.17. permet de comparer les signaux gravimétriques obtenus avec les deux types de balayage de gaz dans le cas du charbon actif FC 1201. La variation de prise de masse observée sur le tissu en présence de sulfure d'hydrogène ne semble pas due au phénomène d'adsorption de sulfure d'hydrogène.

Il convient donc d'être très prudent sur l'interprétation des « courbes d'adsorption » du sulfure d'hydrogène sur les charbons actifs FC 1201, RS 1301 et CS 1501. Si l'on retranche le signal "blanc" sous air pur (de l'ordre de $0,001 \text{ g.g}^{-1}$) au signal en présence de H_2S , tout ce que nous pouvons affirmer c'est qu'au mieux les charbons actifs étudiés permettent de fixer $0,001 \text{ g.g}^{-1}$ de H_2S à leur surface mais il est impossible de départager les différents adsorbants.

Quoi qu'il en soit de telles capacités d'adsorption ne sont pas satisfaisantes pour la filtration de l'air des habitacles automobiles et il est donc nécessaire d'étudier un autre adsorbant.

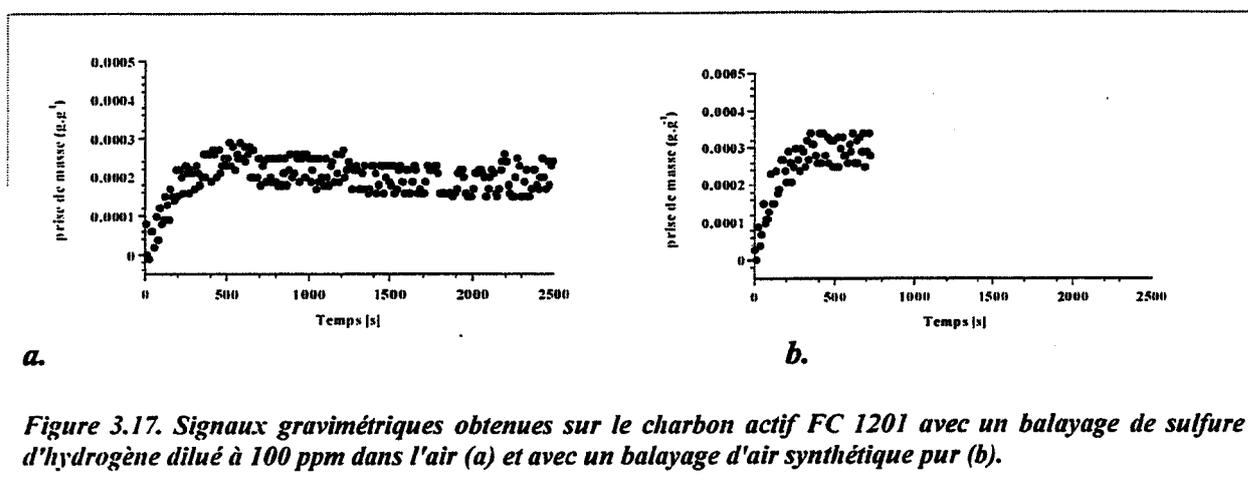


Figure 3.17. Signaux gravimétriques obtenues sur le charbon actif FC 1201 avec un balayage de sulfure d'hydrogène dilué à 100 ppm dans l'air (a) et avec un balayage d'air synthétique pur (b).

3.2.3.2. Comportement du CS 1501 traité par KOH

Les essais d'adsorption de H_2S ont été réalisés aux trois pressions partielles et pour les deux températures prévues. Les courbes cinétiques d'adsorption sont représentées sur la figure 3.18. La figure 3.19. compare le signal gravimétrique obtenu lors d'un balayage de H_2S à 100 ppm ($T = 25^\circ\text{C}$) dans les cas où CS 1501 et CS 1501-KOH sont employés. Sur cet exemple, il apparaît clairement que le traitement du charbon par KOH induit une réponse satisfaisante de l'adsorbant vis-à-vis du sulfure d'hydrogène. Les isothermes d'adsorption du sulfure d'hydrogène aux deux températures d'étude sont représentées figure 3.20.

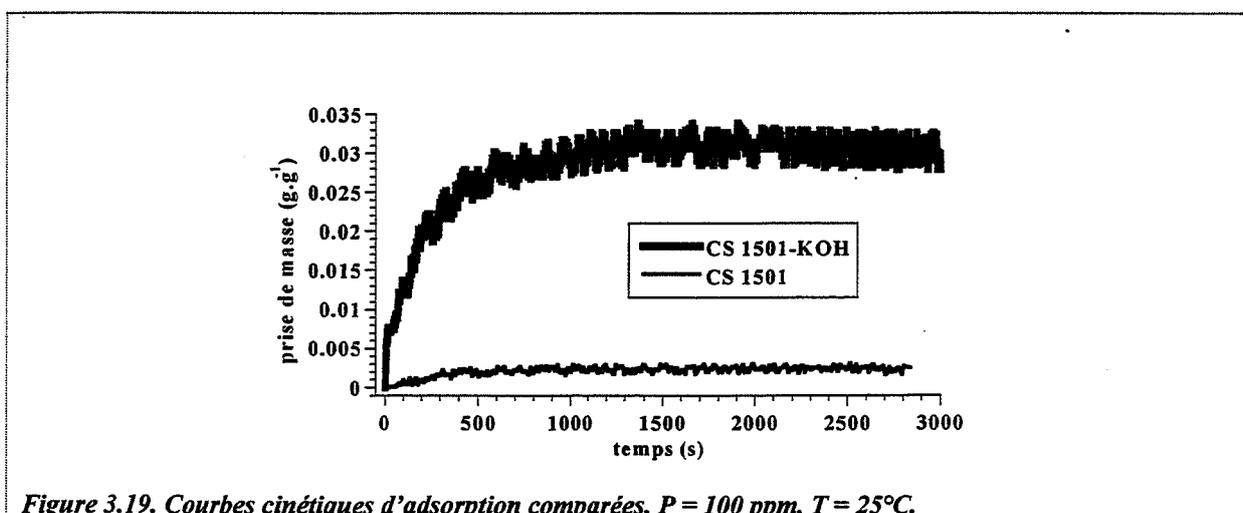
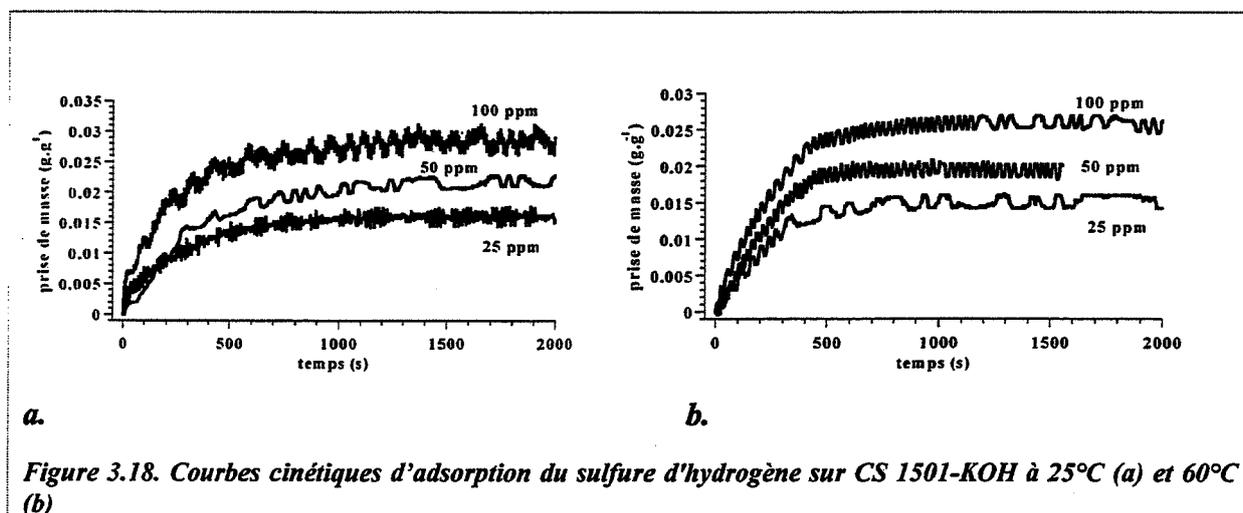
Rappelons que le tissu CS 1501 est à l'origine activé par voie gazeuse. T. Ottawa et al. [8] ont comparé l'activation d'un charbon par dioxyde de carbone et par KOH. Ils ont montré que l'activation par la potasse introduit un nombre de groupements oxygénés sur la surface nettement plus élevé que l'activation par voie gazeuse : $0,1 \text{ meq.g}^{-1}$ pour cette dernière contre plus de $1,5 \text{ meq.g}^{-1}$ pour la première. Le traitement par la potasse introduit donc à la surface du tissu CS 1501 un grand nombre de groupements oxygénés supplémentaires qui constituent autant de nouveaux sites pour les molécules polaires. Dans le cas de l'adsorption de sulfure d'hydrogène, présenter de nombreux sites oxygénés est nettement plus important que de développer une surface spécifique élevée. Ceci explique donc le fait que le traitement

complémentaire par KOH confère au matériau de meilleures performances par rapport l'adsorption de sulfure d'hydrogène.

En comparant les courbes cinétiques d'adsorption sur la figure 3.18., nous remarquons que :

- à température T constante, la pression partielle P n'influe pas sur le temps mis pour atteindre l'équilibre. Rappelons que dans le cas de l'adsorption du n-butane, P a une nette influence à ce niveau (cf figure 3.10.).
- à pression partielle P de sulfure d'hydrogène constante, une température T plus élevée permet d'atteindre l'équilibre plus rapidement (environ 500 s à 60°C contre 1000 s environ à 25°C). Toutefois les quantités adsorbées à l'équilibre sont alors plus faibles.

Selon la figure 3.20., lorsque la pression partielle croit, la masse fixée à l'équilibre augmente sensiblement. En revanche, les écarts entre les valeurs des masses de polluants adsorbées à l'équilibre pour les deux températures à une pression partielle donnée ne sont pas très importants. Enfin, en comparant les courbes des figures 3.11. et 3.18., notons que les quantités de n-butane et de sulfure d'hydrogène adsorbées à l'équilibre sur le charbon CS 1501-KOH sont du même ordre de grandeur.



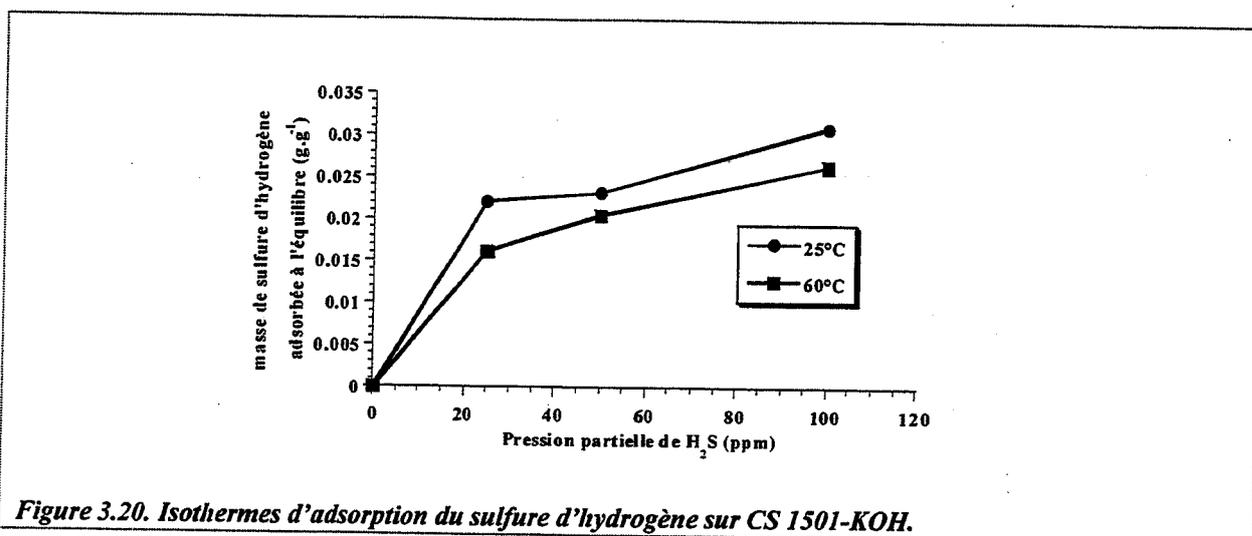
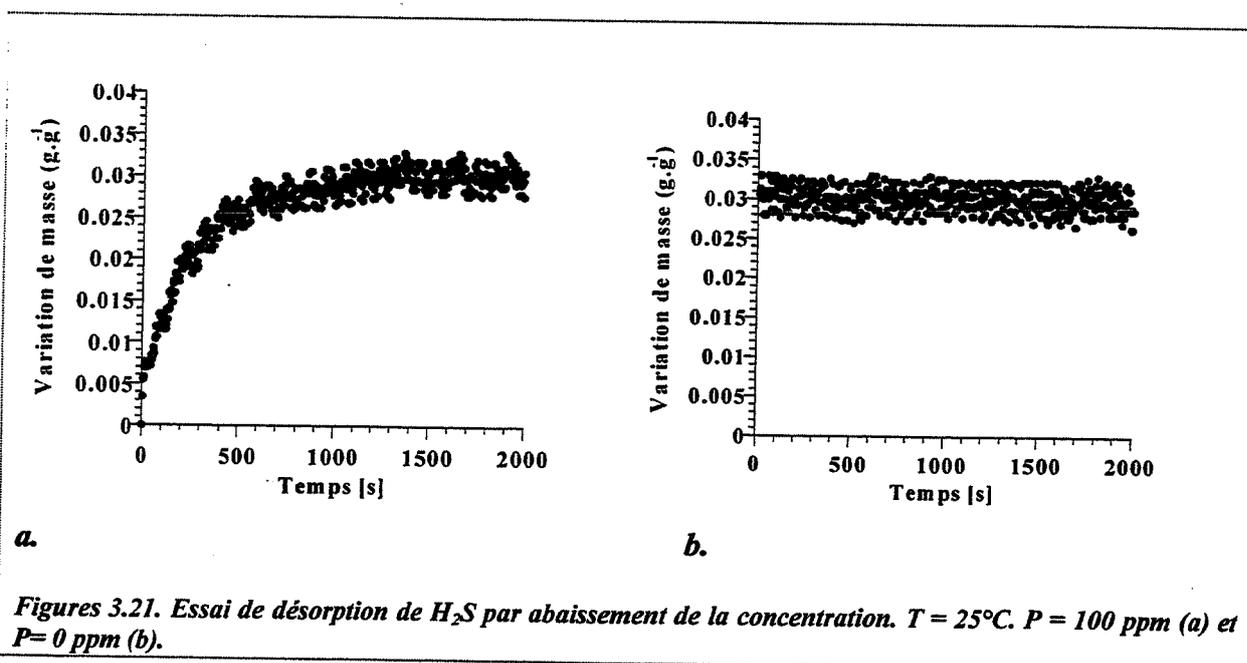


Figure 3.20. Isothermes d'adsorption du sulfure d'hydrogène sur CS 1501-KOH.

Des essais de désorption ont été effectués de la même manière que pour le n-butane (voir procédure décrite au paragraphe 3.2.2.). Contrairement aux hydrocarbures, un flux d'air synthétique pur ne provoque pas le départ des molécules adsorbées de la surface du solide. Comme le montre la figure 3.21., le passage brutal de 100 à 0 ppm de sulfure d'hydrogène n'entraîne absolument aucune variation de masse du charbon actif. Ce résultat peut sembler surprenant, il est dû soit à une fixation irréversible du gaz sur le charbon, soit à une vitesse de désorption très faible à cette température.



a.

b.

Figures 3.21. Essai de désorption de H₂S par abaissement de la concentration. T = 25°C. P = 100 ppm (a) et P = 0 ppm (b).

3.2.3.3. Comparaison avec le charbon actif AR

Afin de comparer les performances du charbon actif du commerce AR à celles du tissu "prototype" CS 1501-KOH par rapport au sulfure d'hydrogène, un seul essai a été réalisé dans des conditions de pression partielle de H₂S de 100 ppm et de température de 25°C. La courbe cinétique correspondante se trouve figure 3.22. Le charbon actif AR adsorbe nettement moins de sulfure d'hydrogène que le tissu CS 1501-KOH puisque seulement environ 0,007 g.g⁻¹ de

polluant sont fixés à l'équilibre, soit quatre fois moins que la masse adsorbée par CS 1501-KOH.

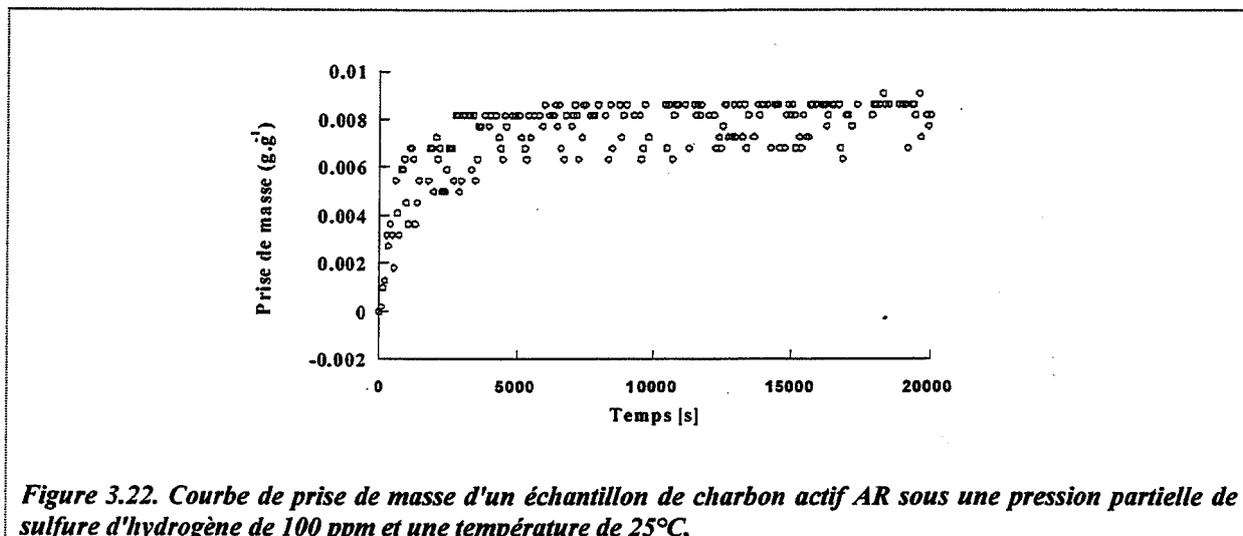


Figure 3.22. Courbe de prise de masse d'un échantillon de charbon actif AR sous une pression partielle de sulfure d'hydrogène de 100 ppm et une température de 25°C.

3.3. Etude du vieillissement du charbon actif sélectionné

3.3.1. Définition des conditions de régénération

L'étude concernant la régénération du charbon actif CS 1501-KOH est réalisée de la manière suivante : l'échantillon est balayé continuellement par un mélange gazeux de composition constante en polluant. L'échantillon est tout d'abord refroidi à une température de 25°C. Une fois l'équilibre atteint (masse de l'échantillon stabilisée), le gaz fixé est désorbé par élévation de température jusqu'à atteindre une nouvelle masse stable. Ces cycles adsorption/désorption sont répétés jusqu'à ce qu'une évolution des masses à l'équilibre soit observée ce qui serait le signe d'un vieillissement de l'adsorbant.

Préalablement à l'étude de vieillissement proprement dite, il s'agit de déterminer la température de régénération que nous noterons T_R et de préciser les modifications apportées au montage expérimental pour mener à bien nos travaux. Nous avons choisi de déterminer une température de régénération qui permette de récupérer 80% de la capacité initiale du filtre. Dans ce qui suit, nous définissons la performance de l'adsorbant comme le rapport de la masse de n-butane adsorbée à l'équilibre à la température T ($m_e(T, P)$) sur celle à la température de 25°C ($m_e(25^\circ\text{C}, P)$). Ainsi la température de régénération T_R que nous souhaitons déterminer correspond à une performance de 20% (équation (E3.1)).

$$\text{performance (\%)} \text{ à la pression } P = \frac{m_e(T, P)}{m_e(25^\circ\text{C}, P)} \quad (\text{E3.1})$$

L'échantillon étant balayé par un mélange gazeux de composition constante, la température du système est augmentée par incréments successifs de sorte que l'équilibre d'adsorption soit atteint rapidement. En effet, une rampe de température serait inadéquate car les vitesses d'évolution du système sont relativement lentes. La capacité d'adsorption du charbon est

enregistrée pour chaque échelon de température. T_R a été déterminée pour deux pressions partielles de n-butane (160 ppm et 330 ppm).

L'évolution de la performance de l'adsorbant en fonction de la température du système est reportée sur la figure 3.23. On remarque que la dépendance entre la performance et la température est linéaire et que les droites obtenues pour $P = 160$ ppm ou $P = 330$ ppm sont très proches. En effet une performance de 20% est obtenue à 88°C et 90°C pour une concentration de n-butane respectivement de 160 ppm et 330 ppm. L'interprétation de cette évolution de la performance en fonction de la température est exposée annexe 3.1.

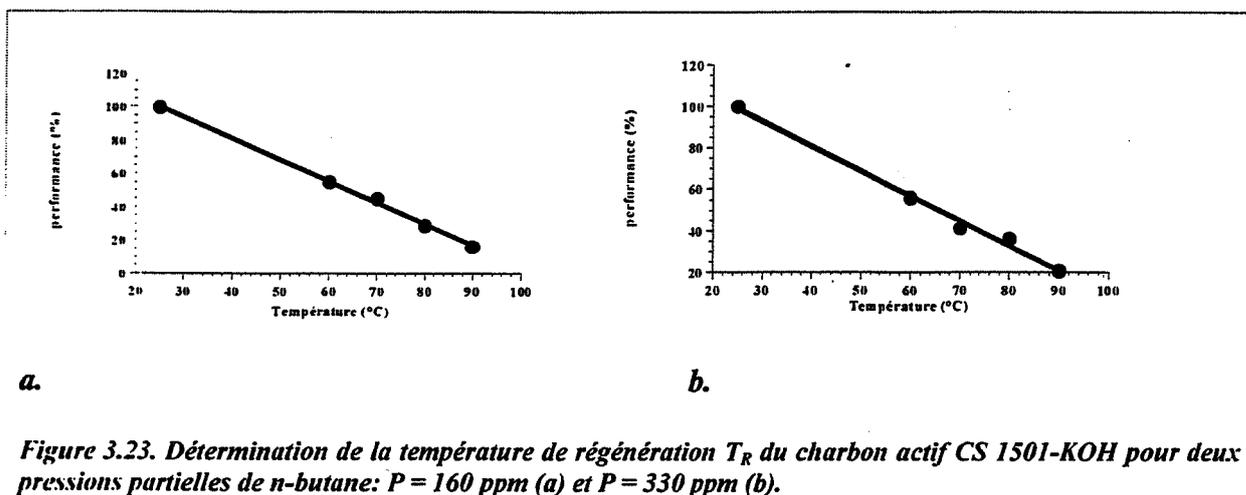


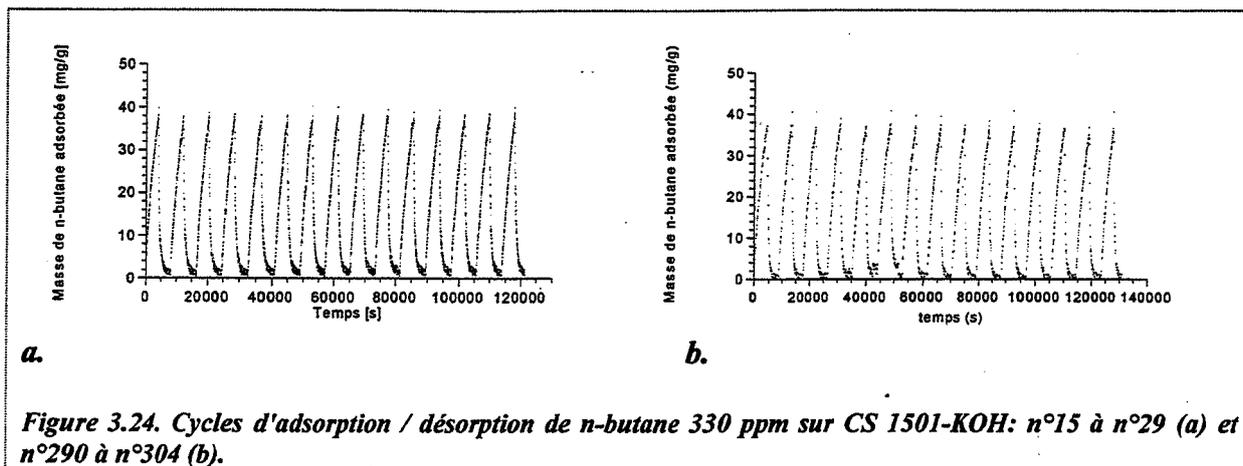
Figure 3.23. Détermination de la température de régénération T_R du charbon actif CS 1501-KOH pour deux pressions partielles de n-butane: $P = 160$ ppm (a) et $P = 330$ ppm (b).

Afin de réaliser les cycles adsorption / désorption de n-butane sur CS 1501-KOH entre 25°C et $T_R = 90^\circ\text{C}$, quelques modifications ont dû être apportées au montage présenté plus haut dans ce chapitre (paragraphe 3.2.1.). En particulier le système de thermorégulation de l'enceinte contenant l'échantillon a été remplacé. Le thermorégulateur unique Lauda initialement utilisé a été remplacé par un ensemble constitué d'une minuterie de type H3DRP (Omron) couplée à un relais électrique MY414N lui-même relié à deux thermorégulateurs Lauda (l'un à une température de 25°C, l'autre à 90°C) par le biais d'électrovannes (Asco-Joucomatic). Ce système permet de connecter l'enceinte thermorégulée sur chaque Lauda pour un temps défini et permet une parfaite définition des cycles dans le temps ainsi que le passage quasi instantané d'une température à l'autre. La durée de chaque cycle adsorption / désorption a été fixée à 3 heures.

3.3.2. Etude du vieillissement de l'adsorbant par rapport au n-butane

Selon cette procédure expérimentale, 304 cycles d'adsorption / désorption de n-butane de concentration 330 ppm sur le charbon CS1501-KOH ont été effectués. L'échantillon utilisé est bien entendu le même tout le long de l'expérience (masse : $m = 0,0385$ g). Pour des raisons évidentes de clarté, il n'est pas question de représenter ici la totalité de ces cycles ; la figure 3.24. représente respectivement 15 cycles en début d'expérience de même que 15 cycles en fin d'étude, soit après 38 jours sous un balayage permanent de n-butane à 330 ppm.

En comparant les courbes d'adsorption / désorption en début et en fin d'expérience, il est clair qu'aucune évolution n'est décelable. Il en résulte que le tissu de charbon actif CS 1501-KOH ne présente aucun signe de vieillissement après une exposition continue de plus d'un mois à 330 ppm de n-butane soit 304 cycles d'adsorption / désorption.



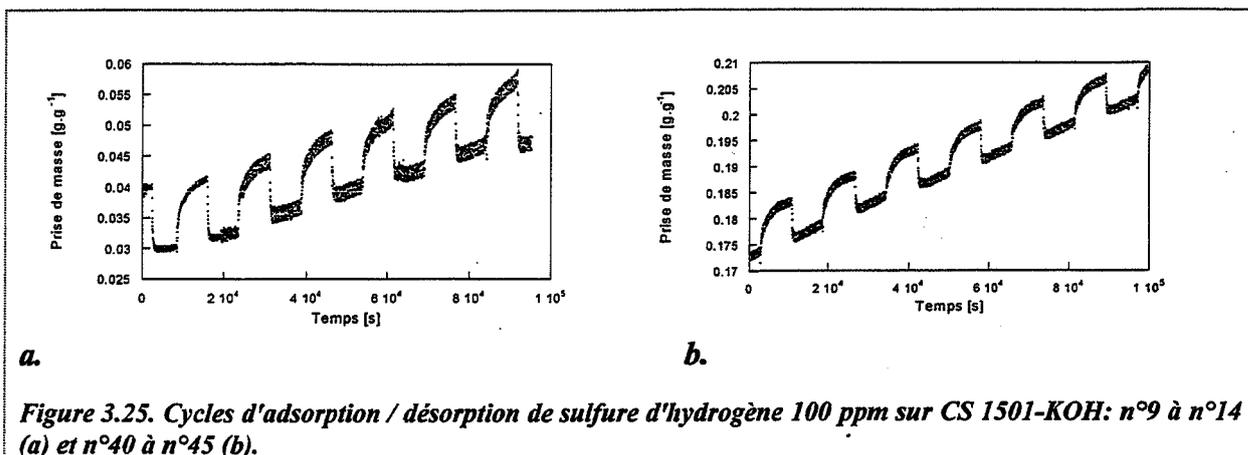
3.3.3. Etude du vieillissement de l'adsorbant par rapport au sulfure d'hydrogène

Il nous a paru intéressant d'étudier le vieillissement du tissu sélectionné dans les mêmes conditions expérimentales que lors de l'étude de vieillissement en présence de n-butane.

3.3.3.1. Cycles expérimentaux d'adsorption / désorption de H₂S sur CS 1501-KOH

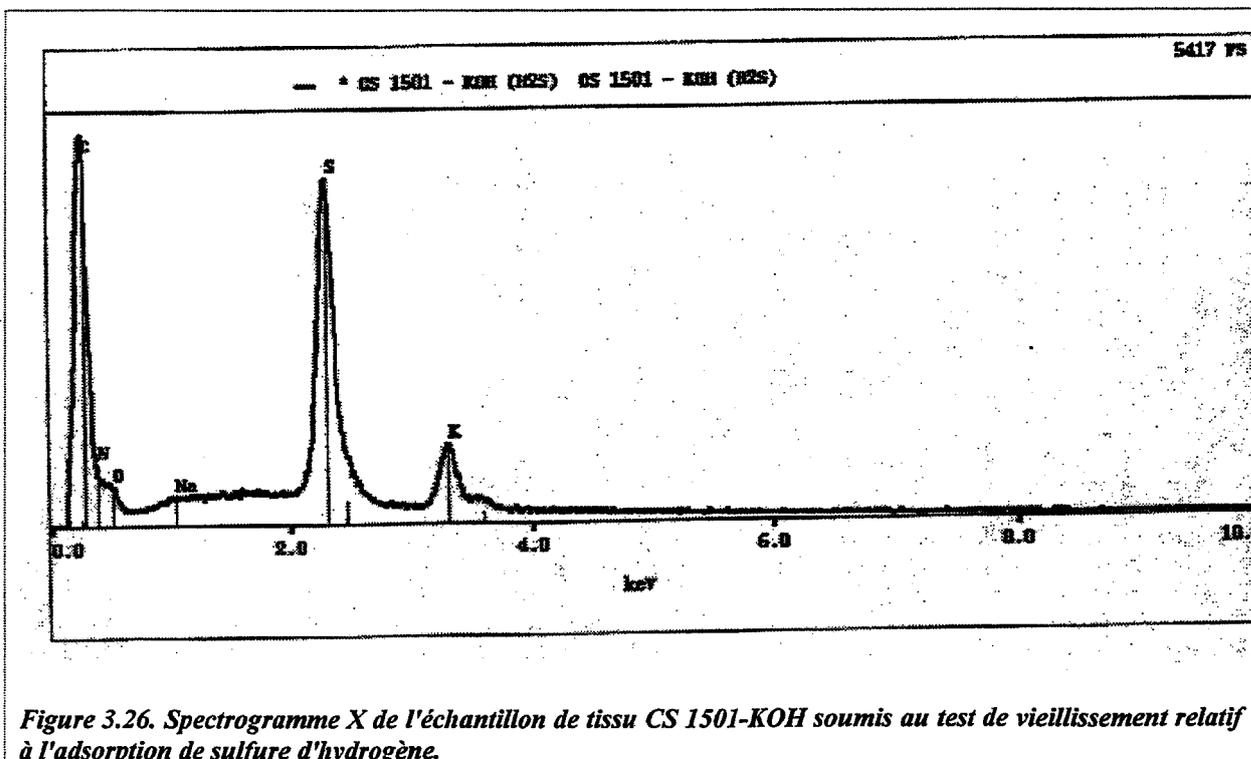
L'étude du vieillissement du tissu CS 1501-KOH est étendue au cas de l'adsorption de sulfure d'hydrogène. Cette étude est menée dans les mêmes conditions expérimentales que celles retenues pour l'étude du vieillissement du filtre par rapport au n-butane. Les cycles d'adsorption / désorption sont effectués en considérant la température de régénération précédemment utilisée avec toutefois une durée de cycle différente car l'adsorption de sulfure d'hydrogène est moins rapide que celle du n-butane : la durée des cycles est ici de 5 heures. La pression partielle de sulfure d'hydrogène étudiée est 100 ppm pour un échantillon de masse 43,5 mg.

De cette manière 45 cycles d'adsorption / désorption ont été enregistrés, ce qui correspond à 10 jours d'exposition au gaz. Les cycles en début et en fin d'étude sont reproduits figure 3.25. : la masse fixée sur le charbon actif décroît lorsque la température augmente - lors d'une régénération - et croit lorsque le système retrouve la température initiale - lors de l'adsorption. Néanmoins, contrairement à l'étude de vieillissement relative au n-butane, une très forte dérive du signal de prise de masse en fonction du temps est observée. Cette dérive ne peut pas être due à un effet d'appareillage, cela a été vérifié.



3.3.3.2. Caractérisation chimique de l'échantillon de CS 1501-KOH après 45 cycles

Une analyse par spectrométrie X semblable à celle décrite au paragraphe 3.1.3 a été effectuée sur l'échantillon de tissu CS 1501-KOH qui a été soumis aux 45 cycles d'adsorption / désorption de sulfure d'hydrogène. Le spectrogramme est représenté figure 3.26. Celui-ci fait apparaître un pic très important à 2,27 keV qui correspondant à l'élément soufre et qui était quasiment inexistant sur l'échantillon avant le test de vieillissement (cf figure 3.8.d.). Ainsi, puisqu'une forme soufrée existe à la surface du charbon actif à la fin du test de vieillissement, la dérive observée lors du test est due à une fixation définitive d'une partie du sulfure d'hydrogène adsorbé à la surface de l'adsorbant.



3.3.3.3. Interprétation

Contrairement au n-butane, une partie du sulfure d'hydrogène adsorbé se fixe définitivement à la surface du charbon actif par réaction chimique : il s'agit d'une chimisorption. Les observations par spectrométrie X ont en effet mis en évidence la présence de l'élément soufre à la surface de l'adsorbant. Cependant, ni la spectrométrie infra-rouge, ni la diffraction X n'ont pu montrer sous quelle forme le soufre s'intègre à la surface carbonée.

Une partie seulement du sulfure d'hydrogène adsorbé se fixe définitivement par chimisorption. Les autres molécules de sulfure d'hydrogène sont adsorbées par une physisorption puisqu'il est possible d'observer sur la figure 3.25. la désorption de ces molécules par élévation de température. Nous proposons un mécanisme de fixation en annexe 3.2.

Remarquons que la durée du test de régénération (10 jours) a permis de mettre en évidence ce phénomène. En effet, dans le paragraphe 3.2.3., nous avons exposé des résultats dit d'équilibre qui, au regard des tests de régénération, ne sont pas de véritables résultats d'équilibre. En effet, les mesures par gravimétrie ont été menées pendant un laps de temps plus court (de l'ordre de 40 minutes) au bout duquel la masse de l'échantillon de charbon actif semblait se stabiliser (voir figure 3.18.). La dérive observée lors des tests de régénération montre que si la durée des expériences détaillées au paragraphe 3.2.3.2 avait été plus importante, alors nous aurions observé que l'équilibre n'était en fait pas atteint.

Toutefois la dérive du signal de prise de masse due à la fixation irréversible d'une partie du sulfure d'hydrogène est très lente. C'est pourquoi, il n'est possible de l'observer que lors des tests de régénération. Sur l'ensemble des cycles, cette dérive est parfaitement linéaire de sorte qu'il est impossible de prédire une valeur de saturation pour un temps d'exposition très élevé. Du point de vue de l'application industrielle, ceci signifie que, même si une partie du sulfure d'hydrogène fixé se combine avec la surface adsorbante, cette dernière est peu altérée et garde son efficacité. Le vieillissement de l'adsorbant sera donc peut-être décelable mais à très long terme.

3.4. Adsorption de la vapeur d'eau

3.4.1. Problématique

Une fonction complémentaire à la fonction anti-odeurs peut être envisagée pour les charbons actifs constituant les filtres anti-odeurs : la déshumidification de l'air de l'habitable. De cette manière, l'adsorbant pourrait trouver deux applications combinées dans le cadre du traitement de l'air des habitacles automobiles. Afin de simuler les opérations qui ont lieu dans un appareil à déshumidification d'air, nous avons considéré l'abaque courante représentée figure 3.27. [9]. Sur cette abaque, on retrouve la température t et le taux d'humidité ϵ . La zone dite de confort telle qu'elle est décrite sur les appareils courants de mesures simultanées température / humidité relative est délimitée par les droites isothermes 18°C et 24°C et par les courbes isohydes 55% et 75%. Le rôle du déshumidificateur d'air couplé à la climatisation est donc de ramener tout taux d'humidité supérieur à 75% entre ces deux valeurs limites de la zone de confort.

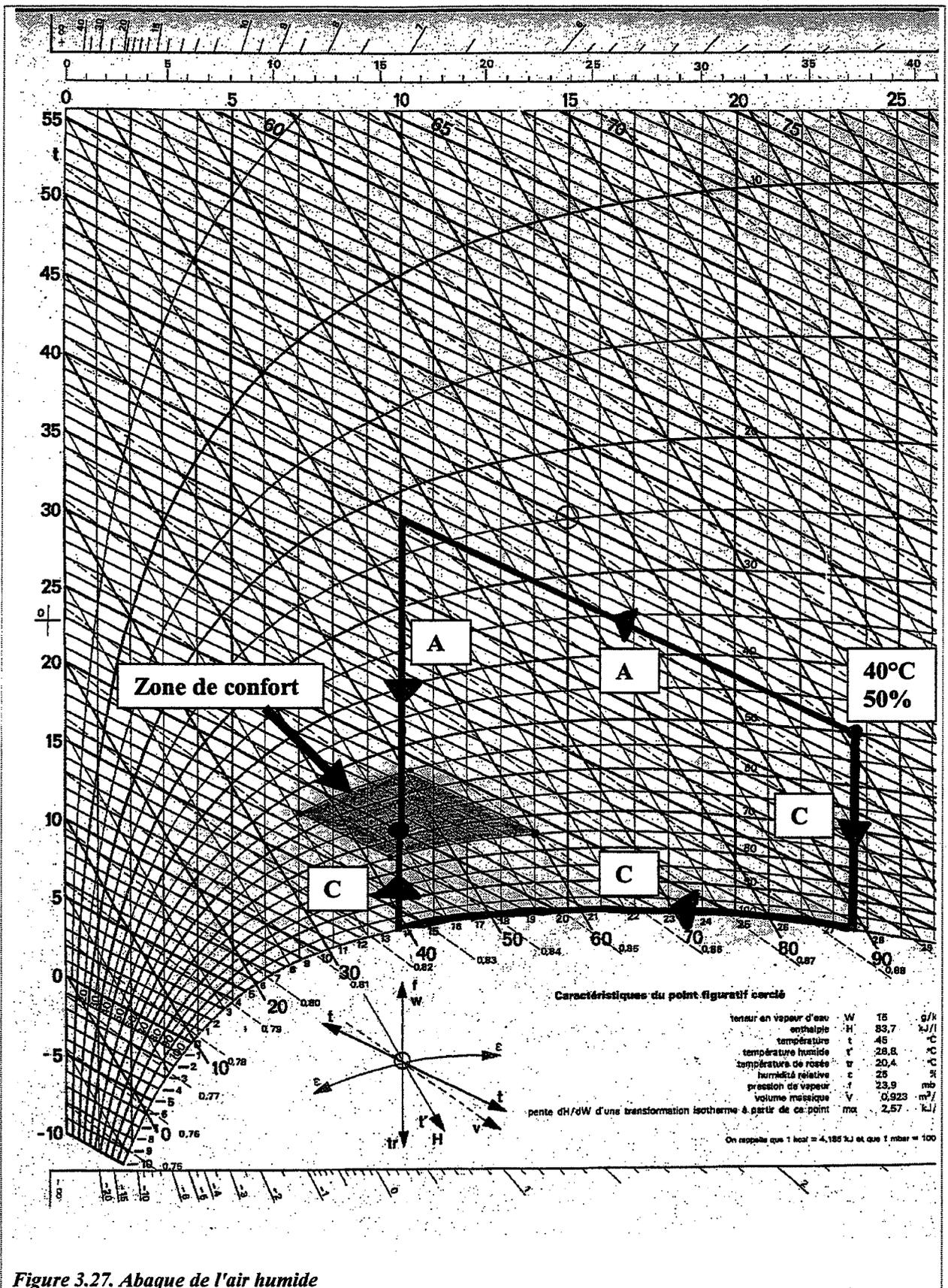


Figure 3.27. Abaque de l'air humide

Actuellement, les procédés classiques de déshumidification procèdent par refroidissement de l'air jusqu'à la température de condensation le long d'une verticale de l'abaque. La vapeur d'eau est ainsi éliminée par condensation. L'air est ensuite réchauffé pour revenir dans la zone

de confort avant d'être réintroduit dans l'habitable. Le procédé est représenté par le tracé C sur l'abaque à partir d'un exemple d'air à traiter dans les conditions $T = 40^{\circ}\text{C}$ et humidité relative 50%.

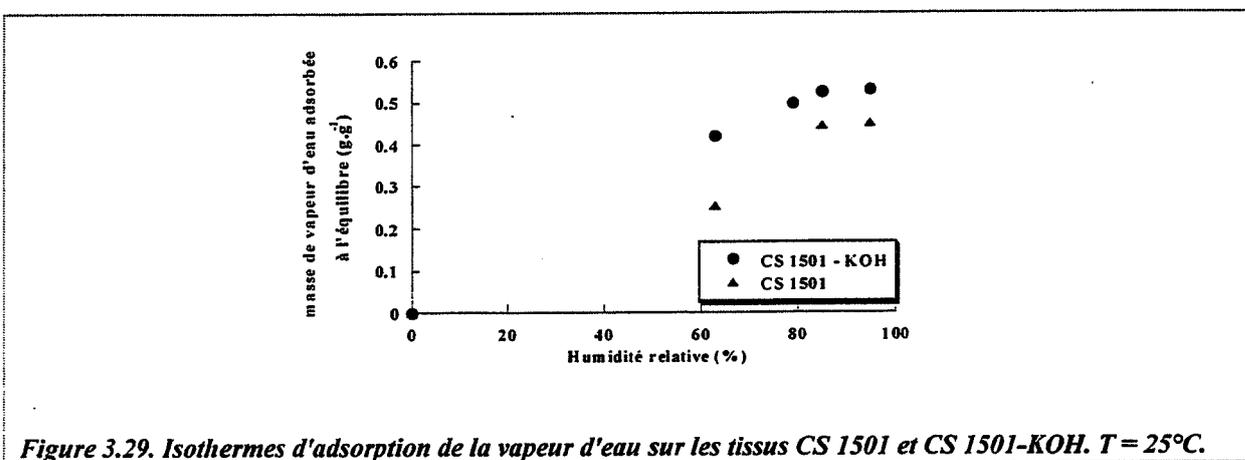
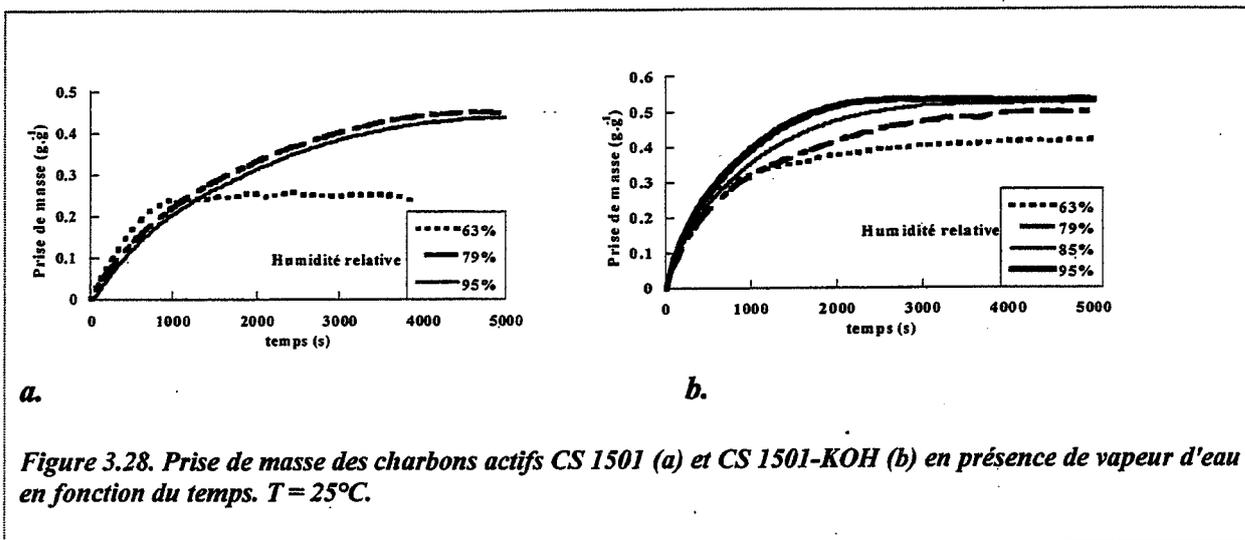
Pour le nouveau procédé envisagé, la même quantité d'eau que celle perdue lors du procédé classique doit être fixée sur l'adsorbant avec la vitesse d'adsorption et la capacité d'adsorption qu'il présente vis-à-vis de la vapeur d'eau. Pour ce deuxième procédé, l'air est déshumidifié par contact avec l'adsorbant à température constante (tracé A sur l'abaque pour le même exemple que précédemment). Une fois la teneur en eau compatible avec la zone de confort atteinte, l'air est alors refroidi selon une verticale jusqu'à une température correspondant à la zone de confort (ici 20°C).

3.4.2. Résultats

Pour tester les performances du charbon actif CS 1501 - KOH envers la vapeur d'eau, nous avons utilisé le dispositif décrit au paragraphe 2.4.1.2.3., à la température d'étude $T = 25^{\circ}\text{C}$. Cet évaporateur ne permet malheureusement pas de délivrer des débits d'eau inférieurs à $0,5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ dans des conditions fiables. Etant donné les débits gazeux employés, nous avons considéré uniquement des humidités relatives supérieures à 60% : 63%, 79%, 85% et 95%. Cet inconvénient expérimental ne permet donc pas de recouvrir l'ensemble de l'isotherme. Toutefois, rappelons qu'il s'agit dans cette étude de tester le comportement du matériau par rapport à des humidités relatives supérieures à la zone de confort c'est-à-dire supérieures à 75% (à 25°C).

Pour cette étude, nous avons considéré le charbon actif le plus performant lors des études précédentes sur la fixation d'odeurs: CS 1501-KOH. Des tests ont aussi été effectués sur la version d'origine de cet adsorbant, le charbon actif CS 1501, afin de noter l'effet dû au traitement par la potasse. Les mesures de prise de masse ont été réalisées pour une température de 25°C et seule une partie de l'isotherme est tracée pour les raisons expérimentales évoquées plus haut. Les courbes de prise de masse en fonction du temps sont représentées figure 3.28. et les isothermes figure 3.29.

Les charbons actifs CS 1501 et CS 1501-KOH donnent tous deux de très bons résultats par rapport à la fixation de vapeur d'eau puisque la figure 3.29. indique que, dans la gamme d'humidités relatives considérée, ces adsorbants sont capables d'adsorber de la vapeur d'eau respectivement jusqu'à 45% et 54% de leur propre masse. Ceci correspond à des quantités d'eau fixées à l'équilibre respectivement de $24,4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ et $30,0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Ces résultats sont tout à fait comparables aux performances d'autres charbons actifs que l'on peut relever dans la littérature comme on peut le constater dans le tableau comparatif 10. Enfin, notons que, même si seule une partie de l'isotherme a été mesurée expérimentalement, les isothermes semblent être de type 5 selon la classification B.D.D.T., conformément aux résultats thermodynamiques obtenus sur les systèmes vapeur d'eau / charbon actif évoqués dans la littérature [10, 11, 12, 13].



En comparant les isothermes sur la figure 3.29., il apparaît que le traitement par la potasse de CS 1501 lui confère un pouvoir absorbant plus élevé par rapport à la vapeur d'eau. Comme nous l'avons déjà évoqué, le traitement par la potasse fournit un plus grand nombre de sites oxygénés à la surface de l'adsorbant, ce qui permet d'accroître ses performances par rapport à la vapeur d'eau. Notons toutefois que le CS 1501 est capable sans activation par la potasse de fixer la vapeur d'eau tandis qu'il ne pouvait fixer le sulfure d'hydrogène.

En ce qui concerne l'aspect cinétique, la figure 3.28. montre que les vitesses d'adsorption mises en jeu sont très proches quelle que soit l'humidité relative. En comparant les figures 3.28.a. et 3.28.b., nous remarquons que les vitesses d'adsorption sur le charbon actif CS 1501-KOH sont supérieures à celles sur le charbon actif CS 1501. Le traitement de l'adsorbant par la potasse permet donc d'augmenter de manière significative les vitesses d'adsorption de vapeur d'eau.

En conclusion, le tissu CS 1501 présente des performances satisfaisantes en ce qui concerne la fixation de vapeur d'eau. Celui-ci pourrait donc être employé dans le cadre d'un procédé de déshumidification des habitacles automobiles. En outre, le traitement de CS 1501 par la potasse tend à améliorer les performances du charbon actif.

Type de charbon actif	Référence	Capacité d'adsorption à l'équilibre (g.g ⁻¹)
CS 1501 -KOH	(-)	0,54
CS 1501	(-)	0,44
Tissu traité à l'ammoniac	[10]	0,67
Tissu traité à l'acide nitrique	[10]	0,48
Poudre obtenue par activation au dioxyde de carbone de coque de noix de coco	[11]	0,16
Poudre activée au dioxyde de carbone.	[12]	0,40
Poudre à base de charbon bitumineux traitée à l'acide nitrique	[13]	0,45

Tableau 3.4. Comparatif des performances de différents charbons actifs par rapport à l'adsorption de vapeur d'eau dans la cas d'une humidité relative de 95% et d'une température de 25°C

3.5. Conclusion du chapitre

Nous avons testé les performances d'adsorption de plusieurs tissus de charbon actif par rapport à deux molécules caractéristiques des odeurs présentes dans un habitacle automobile : n-butane et sulfure d'hydrogène. Parmi les tissus de charbon actif "prototype" dont nous avons testé les performances, les charbons actifs CS 1501 et CS 1501-KOH sont ceux qui présentent les meilleurs résultats par rapport à la filtration de n-butane sur le plan des capacités d'adsorption ainsi que sur le plan des vitesses d'adsorption. Par rapport au sulfure d'hydrogène, seul le tissu CS 1501 ayant subi un traitement complémentaire par la potasse (CS 1501-KOH) présente des résultats satisfaisants. En effet, ce traitement crée des sites polaires à la surface de l'adsorbant dont la présence favorise la fixation de sulfure d'hydrogène.

Les tests de vieillissement ont donc été effectués sur le tissu CS 1501-KOH. Les résultats sont totalement différents que l'on considère la régénération du tissu en présence de n-butane ou en présence de sulfure d'hydrogène. Par rapport au n-butane, la capacité d'adsorption du tissu CS 1501-KOH reste inchangée après plus de 300 cycles de régénération. Par rapport au sulfure d'hydrogène, la capacité d'adsorption reste inchangée après 45 cycles d'adsorption (partie réversible) avec cependant une différence par rapport au test en présence de n-butane : une partie du sulfure d'hydrogène physisorbé se fixe de manière définitive sur la surface de l'adsorbant par réaction chimique (partie irréversible). L'évolution de cette dégradation n'est toutefois pas très importante, de sorte qu'une saturation de la surface carbonée n'est à envisager qu'à très long terme. Le vieillissement du tissu CS 1501-KOH est donc peu important même après de nombreux cycles de régénération.

Enfin, nous avons montré que le tissu CS 1501-KOH présente des capacités d'adsorption très satisfaisantes concernant la vapeur d'eau. L'étude de faisabilité consistant à tester ce charbon actif pour une utilisation comme élément filtrant d'un procédé de déshumidification d'habitacles automobiles couplé au procédé de filtration d'odeurs est donc concluante.

Bibliographie

du chapitre 3

- [1] L. Porte, D. Courjon, *Spectra 2000*, 164, 41 (1992).
- [2] O. Marti, B. Drake, S. Gould, P.K. Hansma, *J. Vac. Sci. Technol.*, 6, 2089 (1988).
- [3] J. Yan, Z. Li, C. Bai, W.S. Yang, Y. Wang, W. Zhao, Y. Kang, F.C. Yu, *J. Appl. Phys.*, 75, 1390 (1994).
- [4] H.F. Stoeckli, T.A. Centeno, J.B. Donnet, N. Pusset, E. Papirer, *Fuel*, 74, 1582 (1995)
- [5] H.F. Stoeckli, L. Currit, *Carbon*, 33, 338 (1995).
- [6] J. Economy, M.A. Daley, E. Hippo, D. Tandon, *Carbon*, 33, 344 (1995)
- [7] W.P. Hoffman, M.B. Fernandez, M.B. Rao, *Carbon*, 32, 1383 (1994).
- [8] T. Otowa, Y. Nojima, T. Miyazaki, *Carbon*, 35, 1315 (1997).
- [9] *Techniques de l'ingénieur, traité "Mécanique et chaleur"*, A660.
- [10] E. Dimotakis, M. Cal, J. Economy, M. Rood, S. Larson, *Chem. Mater.*, 7, 2269 (1995).
- [11] N.J. Foley, K.M. Thomas, P.L. Forshaw, D. Stanton, P.R. Norman, *Langmuir*, 13, 2083 (1997).
- [12] R.H. Bradley, B. Rand, *Carbon*, 31, 269 (1993).
- [13] S.S. Barton, M.J.B. Evans, J. Holland, J.E. Koresh, *Carbon*, 22, 265 (1983).

Chapitre 4

Modélisation des échanges de matière et de chaleur lors de l'adsorption d'hydrocarbures sur un charbon actif granulé.

Introduction

Après une revue de nombreux modèles physico-chimiques décrivant les comportements à l'adsorption de systèmes gaz-solide, ce chapitre sera consacré à la modélisation de l'adsorption d'hydrocarbures sur le charbon actif B dont les essais expérimentaux se trouvent au chapitre 2. Il s'agira en particulier de proposer une modélisation sur la base d'un mécanisme physico-chimique qui permet de prédire le phénomène à la fois sur le plan cinétique et sur le plan de l'équilibre.

4.1. Etude bibliographique

4.1.1. Le phénomène d'adsorption

De nombreuses références décrivent les deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption [1-8]. Le tableau 4.1. récapitule et compare l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de la physisorption et de la chimisorption.

4.1.2. Modèles thermodynamiques

4.1.2.1. Introduction

Dans ce qui suit, nous présentons une revue de certains modèles physico-chimiques qui décrivent le comportement à l'adsorption de systèmes gaz-solide de type I selon IUPAC, ou plus précisément la variation de la quantité d'adsorbat fixé à l'équilibre (m_e) sur un solide en fonction de la température T et de la pression partielle de gaz P . De nombreux modèles ont été proposés depuis le début du siècle pour représenter les isothermes d'adsorption. En particulier, plusieurs dizaines d'équations peuvent être dénombrées pour caractériser la physisorption de molécules organiques sur la surface de charbons actifs.

	Physisorption	Chimisorption
Nature des liaisons mises en jeu	De type Van der Waals	De type réaction chimique par échange d'électrons
Grandeur des énergies d'interaction	Faibles : jusqu'à 30 kJ.mol^{-1} (exothermique) Proches ou légèrement supérieures à l'énergie de condensation de l'adsorbat, selon les tailles des pores et des molécules d'adsorbat.	Fortes : très supérieures à 80 kJ.mol^{-1}
Nombre de couches de molécules adsorbées	A haute pression, il peut y avoir multicouche car les molécules adsorbées à la surface peuvent constituer de nouveaux sites d'adsorption	Les molécules chimisorbées sont intégrées à la surface réactive de l'adsorbant. L'adsorption au delà d'une monocouche est peu probable.
Possibilité de désorption	Puisque les énergies de liaison sont faibles et que la molécule adsorbée n'est pas altérée chimiquement, il y a possibilité de désorption, totale ou partielle.	La molécule A chimisorbée ($A-\sigma$) peut se transformer en une nouvelle espèce et être associée à la structure de l'adsorbant. Deux cas se présentent : <ul style="list-style-type: none"> • <i>Cas 1 (adsorption et catalyse)</i> : $A-\sigma$ réagit totalement et irréversiblement avec une autre espèce adsorbée $B-\sigma$ ou avec les éléments du solide. Toute désorption est impossible sous forme de A. • <i>Cas 2 (adsorption renversible)</i> : après échange d'électrons avec la surface, $A-\sigma$ peut être désorbé (par élévation de température par exemple) pour redonner A. La désorption est possible
Vitesse du phénomène	Les énergies d'activation de physisorption sont faibles, le phénomène rapide.	Les énergies d'activation de chimisorption sont élevées, le phénomène est lent voire parfois très lent.
Mobilité des molécules adsorbées	Selon la barrière d'énergie séparant les sites d'adsorption, les molécules sont plus ou moins mobiles.	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Cas 1 (adsorption et catalyse)</i> : si les molécules adsorbées sont associées à la structure solide, elles sont très peu mobiles. • <i>Cas 2 (adsorption renversible)</i> : comportement identique au cas de physisorption : molécules adsorbées plus ou moins mobiles.

Tableau 4.1. Comparaison des propriétés de la physisorption et de la chimisorption.

Parmi tous ces modèles présentés dans la bibliographie, un modèle particulier peut être retenu au vu des résultats expérimentaux en fonction de différents critères :

- Le premier critère est évidemment une bonne superposition de la courbe déduite du modèle avec les points expérimentaux. D'autre part, les paramètres issus des ajustements de l'équation du modèle sur les points expérimentaux doivent prendre des valeurs physiquement réalistes.
- Le second critère concerne la cohérence du modèle avec certaines conditions aux limites. Outre la présence de fondements thermodynamiques rigoureux ou au contraire la nature empirique des divers modèles, certains critères particuliers liés à l'évolution des courbes isothermes $m_e = f(P)$ doivent être vérifiés [9]. Lorsque la pression de l'adsorbant tend vers 0, l'équation du modèle doit tendre vers la linéarité, c'est-à-dire que la loi de Henry doit être vérifiée (quand il y a équivalence des sites). Lorsque la pression en adsorbant est très grande, la quantité de gaz fixé doit tendre vers une valeur finie ce qui rend compte de la saturation imposée par le caractère non infini du volume poreux (limite stérique). Enfin, l'équation du modèle doit évidemment toujours présenter une pente positive, la masse en adsorbant fixé ne pouvant physiquement décroître quand la pression augmente.
- Le troisième critère repose sur l'aspect mathématique de la résolution des modèles d'adsorption. Selon le modèle considéré, il s'agit de calculer un nombre plus ou moins important de paramètres. Le nombre de paramètres influe directement sur la possibilité d'obtenir un bon ajustement des isothermes modèle et expérimentale. Notons que, selon la complexité mathématique des équations issues des modèles, la détermination des paramètres peut être obtenue soit par simple calcul analytique soit par calcul numérique plus complexe.

En rapport avec le but poursuivi par la modélisation, il s'agira de favoriser un ou plusieurs de ces critères de choix : rapidité de calcul, fondement théorique, bon ajustement entre modèle et expérience, nombre de paramètres... De surcroît, un modèle peut aussi être intéressant en fonction :

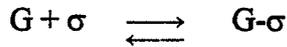
- de la possibilité de l'étendre à la représentation de l'adsorption de mélanges.
- de son aptitude à représenter aussi les vitesses d'échange de matière

Ce n'est pas le cas de tous les modèles présentés plus bas. Nous évoquerons d'ailleurs des modèles spécifiquement établis pour le cas de mélanges.

4.1.2.2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir correspond à une adsorption de type localisée pour laquelle on considère les sites d'adsorption de la surface du solide [10]. Le mécanisme d'adsorption selon Langmuir est établi à partir des hypothèses suivantes : la surface du solide est homogène (c'est-à-dire que les sites d'adsorption à la surface du solide font intervenir la même énergie d'interaction) et les molécules adsorbées ne présentent pas d'interactions entre elles. Dans le cas d'une physisorption de molécules non polaires, l'adsorption de molécules peut être obtenue non seulement au contact direct de la surface du solide mais aussi dans le volume du pore, car une molécule adsorbée peut constituer un nouveau site d'adsorption sur lequel peut se fixer une autre molécule gazeuse, comme nous l'avons vu au paragraphe 4.1.1.

Selon le mécanisme de Langmuir, l'adsorption est assimilée à un véritable équilibre chimique [11] entre une molécule d'adsorbant notée G et un site de la surface solide noté σ et la nouvelle espèce G- σ constituée par le gaz fixé sur le site σ par des interactions de type Van der Waals, comme le traduit l'équilibre ci-dessous :



Soient s et s_{tot} , respectivement le nombre de sites occupés et le nombre total de sites par unité de masse d'adsorbant. Soient m et m_{tot} respectivement les masses d'adsorbant correspondant à s et s_{tot} : m_{tot} correspond donc à la quantité d'adsorbant qu'il est possible de fixer dans la totalité du réseau poreux sur des sites surfaciques ou volumiques. La fraction de recouvrement θ est ainsi définie par l'équation (E4.2).

$$\theta = \frac{s}{s_{tot}} = \frac{m}{m_{tot}} \quad (E4.2)$$

La constante K de l'équilibre peut être définie à partir de p, pression partielle relative de gaz et θ_c , fraction de recouvrement à l'équilibre comme selon l'équation (E4.3).

$$K = \frac{\theta_c}{(1 - \theta_c)p} \quad (E4.3)$$

En associant (E4.2) et (E4.3), il est alors possible d'obtenir l'équation de Langmuir (E4.4). Celle-ci exprime la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre (m_c) en fonction des deux paramètres K et m_{tot} .

$$m_c = m_{tot} \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (E4.4)$$

En outre, puisque K est une constante d'équilibre, elle doit vérifier relation (E4.5).

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_a G^0}{RT}\right) \quad (E4.5)$$

Comme la variation d'enthalpie libre standard s'écrit $\Delta_a G^0 = \Delta_a H^0 - T \Delta_a S^0$, avec $\Delta_a H^0$ et $\Delta_a S^0$ respectivement variation d'enthalpie standard et variation d'entropie standard, K peut aussi être définie par l'équation (E4.6).

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta_a H^0}{RT}\right) \quad (E4.6)$$

$$K_0 = \exp\left(\frac{\Delta_a S^0}{R}\right) \quad (E4.7)$$

Le modèle de Langmuir peut aussi être appliqué au cas de mélanges de gaz pour *lesquels les sites d'adsorption du solide sont concurrentiels*. Dans un mélange, on montre que la fraction de recouvrement relative au constituant i s'exprime à l'équilibre selon l'équation (E4.8) où p_i et K_i sont respectivement la pression partielle relative et la constante d'équilibre du constituant i .

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum K_i p_i} \quad (\text{E4.8})$$

A faible pression partielle, on a $K p \ll 1$ et l'équation (E4.4) devient $m_e = m_{\text{tot}} K p$, c'est-à-dire que l'équation de Langmuir obéit à la loi de Henry à faible pression. De plus, lorsque p tend vers de fortes valeurs, m_e varie selon l'équation (E4.4) vers une valeur finie. Enfin, l'exploitation de cette équation est très aisée analytiquement. En somme, l'équation de Langmuir remplit tous les critères définis précédemment.

La limite principale du modèle de Langmuir apparaît lorsqu'il faut tenir compte des interactions adsorbat / adsorbat ou de l'hétérogénéité de la surface du charbon actif. Dans ce dernier cas, de nombreux auteurs ont proposé des modèles dérivés du modèle de Langmuir, ce qui se traduit généralement par l'introduction de paramètres supplémentaires. Nous pouvons citer l'exemple de l'équation de Sips aussi appelée équation de Langmuir-Freundlich (équation (E4.9) [12]) ou l'équation de Toth que nous développons au paragraphe 4.1.2.6. L'équation de Sips n'est pas assimilable à la loi de Henry aux faibles pressions.

$$m_e = m_{\text{tot}} \frac{K p^n}{1 + K p^n} \quad \text{ou} \quad m_e = m_{\text{tot}} \frac{(K' p)^n}{1 + (K' p)^n} \quad (\text{E4.9})$$

4.1.2.3. Equation de Freundlich

Dès 1906, Freundlich fut le premier à proposer une équation permettant de décrire les isothermes d'adsorption de type I [13]. Bien que empirique, l'équation de Freundlich (E4.10) présente l'énorme avantage d'être très simple d'utilisation ce qui explique son emploi encore à l'heure actuelle pour une caractérisation rapide et facile de systèmes gaz –solide. L'équation (E4.10) exprime m_e en fonction de P et de deux paramètres : le coefficient K et l'exposant n .

$$m_e = K P^n \quad (\text{E4.10})$$

L'équation (E4.10) ne remplit aucun des critères aux limites : l'équation (E4.10) ne tend pas vers une valeur de m_e constante aux très fortes pressions et n'est pas assimilable à la loi de Henry aux très faibles pressions. Toutefois, l'équation de Freundlich repose sur une justification théorique (si on associe une distribution de sites exponentielle au modèle de Langmuir) et est toujours couramment utilisée car facile à résoudre.

4.1.2.4. Equation de Dubinin-Radushkevitch

Depuis 1947, la théorie de Dubinin a été développée pour aboutir à sa formulation actuelle appelée théorie du remplissage du volume microporeux (théorie MVF, theory of micropore

volume filling) [14]. Son expression est l'équation de Dubinin-Astakhov notée DA: l'équation (E4.11) exprime la masse adsorbée à l'équilibre m_e en fonction du rapport P/P^S , avec les paramètres n , B et β caractéristiques du système étudié et explicités plus bas.

$$m_e = m_{\max} \exp \left(-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^n \log_{10}^n \left(\frac{P^S}{P} \right) \right) \quad (\text{E4.11})$$

L'établissement de cette équation est semi-empirique [15]. En particulier, la nature des paramètres a été cernée a posteriori, alors que l'équation de Dubinin-Astakhov était déjà connue pour décrire fidèlement les isothermes expérimentales, par corrélation, sans justification physico-chimique complète. D'un point de vue fondamental, l'équation DA s'appuie sur la théorie des potentiels de Polanyi.

Cette équation s'applique bien aux domaines de pression où l'effet de la surface non microporeuse est négligeable c'est-à-dire $P/P^S < 0,1$.

Le paramètre β est un facteur empirique qui semble proportionnel au minimum de l'énergie d'adsorption de l'adsorbat concerné sur une surface graphitique et qui reflète ainsi l'affinité de l'adsorbat pour la surface du charbon actif étudié.

Le paramètre B est appelée constante de structure et est reliée à l'énergie caractéristique E_0 par l'équation (E4.12) pour laquelle les unités de E_0 et B sont respectivement kJ.mol^{-1} et K^{-2} . En outre, il a été montré que l'énergie E_0 peut permettre de calculer la largeur des pores et c'est pourquoi le modèle DA est aussi employé pour caractériser les distributions poreuses des charbons actifs [16, 17].

$$E_0 = \frac{0,01914}{\sqrt{B}} \quad (\text{E4.12})$$

Le paramètre n est relié au degré d'homogénéité du solide en question. Il apparaît que n diminue à mesure que l'adsorbant est plus hétérogène. En général, n varie de 1,5 pour les solides fortement hétérogènes à 3 pour les solides homogènes. Dans le cas des charbons actifs, la valeur $n = 2$ est utilisée ce qui mène à l'équation de Dubinin-Radushkevich notée DR (équation (E4.13)).

$$m_e = m_{\max} \exp \left(-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log_{10}^2 \left(\frac{P^S}{P} \right) \right) \quad (\text{E4.13})$$

Le modèle de DR est appliqué en traçant la courbe $\log(m_e)$ en fonction de $\log_{10}^2(P^S/P)$. Selon l'équation (E4.13), une droite doit être obtenue, ce qui donne ainsi accès aux paramètres du modèle. Toutefois des déviations sont souvent observées aux limites du domaine de pression. En effet, en plus de son caractère semi-empirique, l'équation DR possède deux défauts majeurs. Tout d'abord, l'équation (E4.13) ne peut être ramenée à la loi de Henry aux faibles valeurs de pression. En outre, comme nous l'avons signalé plus haut, l'équation (E4.13) présente aussi des défauts pour les fortes valeurs de pression, si bien que l'équation DR est généralement considérée comme applicable dans un domaine de P/P^S compris entre 10^{-5} et 10^{-1} [18]. D'ailleurs, pour pallier le problème thermodynamique posé aux faibles pressions,

certains auteurs ont récemment proposé une modification de l'équation du modèle DR afin de vérifier le critère de la loi de Henry. L'équation DR d'origine a été adaptée en utilisant le développement en série de $\log(m_e)$ et a été vérifiée sur les résultats d'adsorption d'alcane et d'alcènes légers sur plusieurs charbons actifs [19]. Enfin, l'extension de l'équation DR à des mélanges d'adsorbats n'est pas évidente même si certains auteurs ont tenté un tel développement [20].

Ces inconvénients n'ont pas empêché le fait que, dans certaines conditions, l'équation de DR ait pu être vérifiée pour un nombre considérable de systèmes solides – gaz (en particulier pour des systèmes hydrocarbures – charbons actifs) et est une des équations les plus utilisées. Par exemple, O.G. Wood a établi un bilan sur un panel très large d'une centaine d'adsorbats [21]. D'autres auteurs [22, 23] se sont penchés sur l'application du cas précis de l'adsorption de vapeurs organiques telles que alcools, alcanes légers ou benzène sur des charbons actifs provenant de diverses origines.

4.1.2.5. Equation B.E.T.

Nous ne rentrerons pas dans le détail pour décrire l'équation B.E.T. dont l'utilisation et les limites sont bien connues. Rappelons tout de même son expression mathématique par l'équation (E4.14) où $x = P / P^S$ et C est une constante positive dépendant de la nature du gaz et des interactions gaz-solide. L'équation (E4.15) exprime C en fonction de E_1 et E_L , respectivement chaleur intégrale d'adsorption de la première couche et chaleur d'adsorption des autres couches. La valeur m_m correspond à la quantité de gaz fixé à la monocouche.

$$\frac{m_e}{m_m} = \frac{C x}{(1-x)(1+(C-1)x)} \quad (E4.14)$$

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (E4.15)$$

L'équation B.E.T. dont les hypothèses permettraient de décrire une adsorption multicouche n'est en réalité pas applicable dans le cas de solides microporeux, d'autant plus si les molécules adsorbées sont volumineuses donc cette équation n'est pas applicable dans le cas de systèmes hydrocarbures / charbon actif. Dans ce cas, il n'est pas rare que le paramètre C prenne une valeur négative, ce qui est impossible par définition de C . Néanmoins, signalons que l'équation B.E.T. correspond à la loi de Henry lorsque x tend vers 0.

4.1.2.6. Equation de Toth

Toth prend comme point de départ la forme différentielle de l'équation de l'isotherme de Langmuir exprimée par l'équation (E4.16) où K dépend de l'énergie d'adsorption et de la température [24].

$$\frac{m_e}{P} \frac{dP}{dm_e} - 1 = \frac{1}{K} P \quad (E4.16)$$

En désignant le terme de gauche de l'équation (E4.16) par Ψ , les courbes $\Psi = f(P)$ devraient donner des droites de pente $1/K$. Or, Toth a remarqué dans plusieurs cas que ces variations ne donnaient pas une droite mais une succession de parties linéaires ce qui donne deux informations : ici, l'adsorbant n'est pas homogène et par ailleurs cette hétérogénéité n'est pas continue. En effet, l'adsorbant semble présenter des zones homogènes successives correspondant aux différentes parties linéaires de $\Psi = f(P)$. En tenant compte du fait que, lorsque P augmente, les pentes $1/K$ des différents intervalles décroissent, Toth propose l'équation (E4.17) pour décrire les isothermes d'adsorption.

$$m_e = m_{\text{tot}} \frac{P}{(K^n + P^n)^{1/n}} \quad (\text{E4.17})$$

Le terme de droite de l'équation (E4.17) contient la constante K'' qui est une constante similaire à K (c'est-à-dire dépendant de la température et de l'énergie d'adsorption) et n est une constante comprise entre 0 et 1. L'application de l'équation à de nombreuses mesures d'isotherme d'adsorption montre que n ne dépend que de la nature de l'adsorbant et est indépendant de la nature de l'adsorbant et de la température. Le paramètre n reflète en effet le degré d'homogénéité de l'adsorbant. Il existe certaines régions du solide qui sont parfaitement homogènes ce qui correspond à la valeur $n = 1$. A l'opposé, $n = 0$ indique des zones de transition entre ces zones homogènes qui sont donc infiniment hétérogènes. L'ensemble du solide est finalement caractérisé par une valeur moyenne de n sur toutes les différentes zones qui le constituent donc $0 < n < 1$.

Bien que de nature empirique, l'équation de Toth (E4.17) possède le double avantage de vérifier la loi de Henry aux très faibles pressions et de donner une valeur constante à m_e aux très fortes pressions. Toutefois, l'équation de Toth ne peut être adaptée pour représenter l'adsorption de mélanges.

4.1.2.7. Equation d'Aranovich

Aranovich propose une équation d'isotherme d'adsorption polymoléculaire [25]. En ce sens, ce modèle représente une alternative au classique modèle B.E.T bien connu pour ses limites d'application. L'équation d'Aranovich s'appuie sur trois hypothèses. Tout d'abord, la surface de l'adsorbant est considérée comme plate et uniforme. Ensuite, la phase en contact avec l'adsorbant est assimilée à une solution binaire. Chaque site de la surface solide est soit occupé par une molécule, soit inoccupé et constitue ainsi une lacune, un "second type de molécule". Les molécules sont arrangées en couches, la première couche touchant l'adsorbant. Enfin, ne sont considérées que les interactions entre molécules directement voisines. La démonstration utilise l'approche statistique d'Ono-Kondo et aboutit à la formulation de l'équation (E4.18) où x est défini comme pour la théorie BET alors que c est défini d'une manière légèrement différente (équation (E4.19) où ρ_v et ρ_l sont respectivement masses volumiques de l'adsorbant sous forme de vapeur saturée et sous forme liquide et Q , énergie proche de l'énergie de vaporisation de l'adsorbant). Dans l'équation (E4.18), a_e et a_m se rapportent respectivement à la quantité de gaz fixée à l'équilibre et la quantité de gaz fixée au maximum à pression infinie (limite stérique).

$$\frac{a_e}{a_m} = \frac{cx}{(1+cx)(1-x)^{1/2}} \quad (\text{E4.18})$$

$$c = \frac{\rho_v}{\rho_l} \left[\exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{E4.19})$$

L'auteur a vérifié la validité de ce modèle en considérant l'adsorption de plusieurs hydrocarbures (benzène, isoctane, éthanol) sur un charbon actif.

4.1.2.8. Théorie I.A.S. (Ideal adsorbed solution)

La théorie I.A.S. [26, 27, 28] concerne la prédiction de résultats d'équilibre spécifiquement et uniquement dans le cas de mélanges. Elle a la particularité de proposer une modélisation de l'adsorption de mélanges indépendamment de la modélisation de l'adsorption de fluides purs. Celle-ci considère que la phase adsorbée forme une solution idéale à la surface du solide d'où son nom.

Le point de départ de cette théorie est l'expression de la différentielle de l'énergie libre de Gibbs :

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{E4.20})$$

Le système est considéré comme étant formé de deux sous-systèmes ouverts : la phase gazeuse tridimensionnelle pour laquelle est vérifiée l'équation (E4.20) et la phase adsorbée bidimensionnelle pour laquelle est vérifiée l'équation (E4.20) où le terme VdP est remplacé par le terme $Ad\Pi$. A est la surface du matériau et Π est la pression superficielle (c'est-à-dire la différence entre la tension superficielle du solvant pur et celle du mélange). En tenant compte de la propriété d'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre, on aboutit à une forme intégrée qui s'exprime par :

$$\Pi_i = \frac{RT}{A} \int_0^{p_i} \frac{q_i^0}{p_i^0} dp_i^0 \quad (\text{E4.21})$$

L'équation (E4.21) relie la pression superficielle Π de l'adsorbat i en mélange à l'équilibre de fixation de l'adsorbat i pur dont les paramètres sont q_i^0 et p_i^0 respectivement quantité d'adsorbat i fixée à l'équilibre et pression partielle de gaz pur (l'exposant 0 traduit l'état d'espèces pures).

En outre les isothermes d'adsorption qui décrivent le comportement des espèces pures s'expriment par des lois de type :

$$q_i^0 = f(p_i^0, T) \quad (\text{E4.22})$$

Il est ainsi possible de combiner (E4.21) et (E4.22) qui donnent :

$$\Pi_i = g(p_i^0, T) \quad (\text{E4.23})$$

En supposant un comportement idéal, chaque constituant suit une loi analogue à celle de Raoult qui relie la pression partielle du constituant i en phase gazeuse dans le mélange p_i à la fraction molaire de ce même constituant en phase adsorbée x_i :

$$p_i = p_i^0 x_i \quad (E4.24)$$

Cette équation est seulement valable si Π et T dans le mélange sont identiques à ceux de chaque adsorbé pur. Dans l'hypothèse où les molécules adsorbées sont sous la forme d'une solution idéale, les auteurs ont montré que :

$$\frac{1}{q_T} = \sum \frac{x_i}{q_i^0} \quad (E4.25)$$

Ici, q_T représente la quantité totale adsorbée par le solide à partir du mélange. La dernière équation à prendre en compte pour résoudre ce système d'équations est:

$$\sum x_i = 1 \quad (E4.26)$$

La théorie I.A.S. fournit donc un système relativement complexe d'équations dont la résolution suit la méthodologie suivante. A partir des équations (E4.24), (E4.26) et (E4.23), il est possible d'extraire les valeurs de p_i^0 connaissant les paramètres expérimentaux p_i et T . L'équation (E4.24) permet alors de calculer les valeurs des x_i qui, par le biais de l'équation (E4.25), donne q_T à comparer avec les résultats expérimentaux.

Malgré des lourdeurs de calcul, l'avantage principal de la théorie I.A.S. est de pouvoir prédire l'équilibre de mélanges quels que soient les modèles d'adsorption retenus pour représenter le comportement des gaz purs. En effet, n'importe quelle équation d'isotherme peut être utilisée dans l'équation (E4.22), à la seule condition qu'elle représente très bien le comportement des gaz purs. Les équations de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich sont celles qui ont été le plus étudiées, chacune présentant ses avantages et ses inconvénients [29, 30]. Comme nous l'avons vu plus haut, seule l'équation de Langmuir respecte les conditions aux limites. Le non-respect des conditions aux limites est moins important pour l'équation DR que pour celle de Freundlich. Toutefois cet avantage est à nuancer car l'expression de Freundlich est beaucoup plus simple et rapide d'utilisation. En effet, l'équation DR n'est pas intégrable analytiquement. L'influence de l'équation de l'isotherme des gaz purs sur la justesse des prédictions de la théorie I.A.S. est déterminante et a été le sujet d'étude de nombreux auteurs. Signalons que E. Richter et al [29] concluent sur la meilleure efficacité de l'équation DR sur le plus vaste domaine de pressions, malgré tous ses inconvénients mathématiques.

Certains auteurs ont tenu compte du caractère non idéal de certains mélanges [31, 32] et ont proposé de développer la théorie précédente dans le cas d'adsorbés qui se fixent sur le solide en se comportant comme une solution réelle : la théorie R.A.S. (real adsorbed solution theory). Le caractère réel peut apparaître par exemple dans le cas où les capacités d'adsorption à l'équilibre des différents constituants du mélange sont très différentes, en particulier si les gaz sont très dilués. Des termes de coefficient d'activité sont alors injectés dans l'équation (E4.24) et sont calculés à partir de l'équation de Wilson, de l'équation UNIQUAC ou de l'équation de Van Laar. Toutefois, il est apparu que la prise en compte du caractère non idéal ne permet pas de gommer certaines erreurs du modèle I.A.S., ces erreurs semblant plutôt liées au fait de considérer l'adsorbé comme une phase uniforme [33].

4.1.2.9. Théorie VSM (Vacancy solution equilibrium model)

Cette théorie propose une forme dérivée de l'équation de Langmuir comme le montre l'équation générale (E4.27). Deux hypothèses décrivent l'équilibre entre phase gazeuse et phase adsorbée : les interactions adsorbat/adsorbat sont négligées notamment par rapport aux interactions molécules adsorbée/molécule déjà fixée et aux interactions adsorbat / surface [34]. Le système est considéré comme deux solutions de lacunes en équilibre: phase gazeuse et phase adsorbée sont vues comme composées de molécules d'adsorbat et de lacunes. Les auteurs de cette théorie en ont déduit l'équation d'état de la phase adsorbée à partir des équations régissant cet équilibre thermodynamique. Celle-ci est combinée avec l'équation de Gibbs pour obtenir l'équation de l'isotherme d'adsorption (E4.27). Le premier facteur de l'équation (E4.27) représente la forme originelle de Langmuir tandis que le second facteur reflète la non-idéalité du système par le biais de coefficients d'activité Λ_{31} et Λ_{13} .

$$P = \left[\frac{m_{\text{tot}}}{K} \frac{\theta}{1-\theta} \right] f(\Lambda_{13}, \Lambda_{31}, \theta) \quad (\text{E4.27})$$

Selon les équations retenues pour calculer les coefficients d'activité, l'équation (E4.27) peut prendre différentes formes. A l'origine, deux méthodes ont été considérées: les coefficients d'activité provenant de solutions régulières et les coefficients d'activités calculés à partir de l'équation de Wilson qui aboutissent respectivement aux équations (E4.28) et (E4.29).

$$P = \left[\frac{m_{\text{tot}}}{K} \frac{\theta}{1-\theta} \right] \exp \left[\frac{-2W_{13}}{RT} \theta \right] \quad (\text{E4.28})$$

$$P = \left[\frac{m_{\text{tot}}}{K} \frac{\theta}{1-\theta} \right] \left[\Lambda_{13} \frac{1-(1-\Lambda_{31})\theta}{\Lambda_{13} + (1-\Lambda_{13})\theta} \right] \exp \left[-\frac{\Lambda_{31}(1-\Lambda_{31})\theta}{1-(1-\Lambda_{31})\theta} - \frac{(1-\Lambda_{13})\theta}{\Lambda_{13} + (1-\Lambda_{13})\theta} \right] \quad (\text{E4.29})$$

La formulation la plus répandue de la théorie VSM est actuellement celle qui dérive de coefficients d'activités calculés par l'équation de Flory-Huggins (modèle FH-VSM) [35]. Le modèle FH-VSM propose l'équation d'isotherme (E4.30) où α_{1v} est un paramètre caractéristique du modèle.

$$P = \left[\frac{m_{\text{tot}}}{K} \frac{\theta}{1-\theta} \right] \exp \left[\frac{\alpha_{1v}^2 \theta}{1 + \alpha_{1v} \theta} \right] \quad (\text{E4.30})$$

Les différentes formes du modèle VSM présentent l'avantage d'interpréter le phénomène sur la base d'une démonstration thermodynamique rigoureuse. En outre, cette modélisation est directement étendue aux mélanges [37]. Il existe alors deux possibilités pour calculer les paramètres: soit à partir des isothermes des gaz purs, soit directement sur la courbe de mélange.

Ce modèle a été notamment appliqué à l'adsorption d'hydrocarbures légers tels qu'éthane et propane sur du charbon actif [36].

En revanche, la résolution mathématique de ce modèle n'est pas aisée. Outre le fait qu'il impose de calculer cinq paramètres, l'expression du modèle VSM est implicite. En effet, ne sont accessible que les équations $P = f(\theta)$. Enfin, les critères aux limites du domaine de pressions ne sont pas complètement satisfaits : si θ atteint une valeur finie lorsque P est grand, le modèle VSM ne se réduit pas à la loi de Henry aux faibles pressions.

4.1.2.10. Prise en compte de l'hétérogénéité de la surface solide

Les groupements chimiques présents à la surface d'un charbon actif peuvent être de nature très différente comme nous l'avons vu au chapitre 1. Cette diversité concerne de même la nature du réseau poreux qui présente de nombreuses irrégularités à cause de l'arrangement aléatoire des plans graphitiques et de la présence de nombreux hétéroatomes. Ceci se traduit par des caractéristiques énergétiques variables selon les régions de l'adsorbant sollicitées par l'espèce à fixer. De nombreux auteurs [38, 39] ont par conséquent voulu rendre compte de cette hétérogénéité énergétique en adaptant certains des modèles précédemment décrits. Le caractère hétérogène est modélisé comme une distribution discrète de sites de différentes énergies de sorte que la quantité d'adsorbat fixé soit la somme des contributions individuelles de chaque type de site. Ceci se traduit par une variation importante de la chaleur isostérique en fonction de la quantité de gaz adsorbé à l'équilibre. Ainsi, la quantité adsorbée s'exprime classiquement par une fonction typiquement de la forme de l'équation (E4.31).

$$m_c(T, P) = \int m_{e,i}(P, T, E_i) f(E_i) dE_i \quad (E4.31)$$

avec $m_{e,i}(P, T, E_i)$ est l'isotherme "locale" correspondant aux sites d'énergie E_i et $f(E_i)$ la fonction de densité normalisée (équation (E4.32)).

$$\int f(E_i) dE_i = 1 \quad (E4.32)$$

Il s'agit donc de choisir l'isotherme "locale" (concernant un type de site) $m_{e,i}(P, T, E_i)$ et la fonction de distribution $f(E)$ optimales de sorte que l'équation (E4.31) représente correctement les isothermes expérimentales. Il existe ainsi un grand nombre de combinaisons possibles entre isothermes locales homogènes et fonctions de distribution qui ont été étudiées depuis quelques dizaines d'années. Une autre approche consiste à ne faire des hypothèses que sur la nature de l'isotherme locale et par association avec les isothermes totales expérimentales à déduire la distribution énergétique des sites d'adsorption [39, 40].

Les isothermes les plus couramment testées sont celles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich. De la même manière, diverses fonctions de distribution énergétique peuvent être employées : distribution gaussienne, distribution uniforme, distribution binomiale, etc...

Sircar et Myers [38] ont comparé de manière systématique les isothermes expérimentales d'alcanes sur un charbon actif et les isothermes théoriques obtenues à partir de l'isotherme locale de Langmuir, de Jovanovic et BET et à partir des distributions uniforme et Gamma. Les auteurs montrent que les cinq équations étudiées représentent très bien les points expérimentaux et sont de plus quasiment superposées ce qui est la preuve d'une faible influence de la nature des isothermes locales ou des fonctions de distribution considérées.

Plus récemment, Do et Do [41] ont aussi testé l'influence de ces deux paramètres en considérant les isothermes de Langmuir et Jovanovic d'une part et les fonctions de distribution uniforme, gamma et bimodale (deux types de sites) d'autre part et aboutissent à des conclusions proches. En considérant l'adsorption de propane, pentane et benzène sur un charbon actif microporeux de surface spécifique $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, ces auteurs montrent que l'isotherme de Jovanovic surestime légèrement les quantités fixées par rapport à l'isotherme de Langmuir. Il a été montré en outre que n'importe quel type de distribution pouvait décrire une forme d'isotherme expérimentale. Cependant, les paramètres qui en découlent donnent des conclusions très différentes sur l'allure des distributions énergétiques. Myers et Ou [42] ont considéré une distribution énergétique de type fonction bêta qui permet une bonne représentation d'isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone sur un charbon actif microporeux.

L'équation de Dubinin-Radushkevich a aussi été employée en tant que fonction homogène locale de l'équation (E4.31). Dubinin [43] tenta de l'associer avec une fonction de distribution gaussienne et montra que son emploi ne donne pas des résultats satisfaisants dans le cas de solides microporeux. En utilisant une fonction de distribution de type gamma, Choma et Jaroniec [44] obtiennent une forme intégrée de l'équation (E4.31) simple d'utilisation :

$$\theta = \left[\frac{q}{q + (\pi/4)A^2} \right]^{v/2} \quad (\text{E4.33})$$

avec θ , fraction de recouvrement, A , paramètre habituel de l'équation DR, q et n , paramètres de la fonction de distribution énergétique gamma. Ce type d'isotherme permet de représenter fidèlement par exemple des isothermes d'adsorption de benzène sur un charbon actif microporeux [45].

Enfin, le modèle H.I.A.S. récemment proposé par Velenzuela et al. [46] associe le modèle I.A.S. tel qu'il est décrit au paragraphe 4.1.2.8. et une fonction de distribution énergétique afin de tenir compte du caractère hétérogène de la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, l'application du modèle dépend de la fonction qui représente l'isotherme des composés purs (comme pour le modèle I.A.S.) ainsi que de la fonction de distribution.

Un modèle récemment avancé affine le modèle H.I.A.S.: le modèle M.S.A.M. (multispace adsorption model) décrit le phénomène d'adsorption de la même façon que le modèle H.I.A.S. mais en distinguant l'hétérogénéité due à la surface solide et la non uniformité liée à la phase adsorbée [47]. Les auteurs différencient deux espaces à l'intérieur des pores: un premier espace où les molécules sont fixées directement à la surface solide et un deuxième espace où les molécules sont adsorbées en volume par fixation sur des molécules déjà adsorbées. Le modèle I.A.S. est alors appliqué dans chaque espace. Moyennant le calcul de sept paramètres, de bons résultats sont obtenus avec le modèle M.S.A.M. pour décrire l'adsorption d'hydrocarbures légers tels que méthane, éthane et éthylène sur un charbon actif.

4.1.2.11. Conclusion

Par ce rapide tour d'horizon, nous voyons qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de modèle universel pour représenter l'évolution de l'équilibre d'adsorption avec la température et la pression partielle d'adsorbat. En effet aucun modèle ne respecte entièrement et parfaitement

les critères énumérés en introduction. Selon le critère qui paraît plus important à l'utilisateur, certains modèles sont plus avantageux que d'autres.

Sur le plan du fondement thermodynamique, seuls les modèles de Langmuir et B.E.T. sont pleinement satisfaisants pour représenter l'adsorption de corps purs. On a vu cependant qu'ils se heurtent à de sérieuses limites dans le cas d'adsorption sur solide microporeux (surtout la théorie B.E.T. complètement mise en défaut). Quant à la théorie I.A.S. et à ses dérivées, elles reposent sur des bases théoriques rigoureuses. Toutefois, étant uniquement réservée à la description de mélanges, la théorie I.A.S. doit faire appel à des équations décrivant les isothermes des gaz purs qui sont parfois empiriques ou semi-empiriques (comme l'équation DR, voire celle de Freundlich).

Les critères aux limites du domaine de pression ne sont respectés que par les équations de Langmuir et de Toth. Il est important de noter qu'aucune autre équation décrivant l'adsorption de gaz purs ne satisfait ces critères.

Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les seuls dont l'emploi ne nécessite le calcul que de deux paramètres. Les modèles qui sont fondés sur une vision plus complexe de l'équilibre proposent un nombre de paramètres de plus en plus grand qui peut aller de 3 dans le cas de Toth ou de DR jusque 7 pour le modèle M.S.A.M. par exemple. Evidemment, un nombre de paramètres plus important autorise une meilleure flexibilité du modèle par rapport aux points expérimentaux. Enfin, dans certains cas, en particulier les modèles I.A.S., V.S.M. ou les modèles prenant en compte des distributions d'énergie pour refléter l'hétérogénéité de la surface, l'application des équations nécessite une résolution numérique parfois assez lourde. Ce qui n'est pas le cas de modèles qui avancent des hypothèses simplificatrices mais dont la résolution est plus claire (résolution analytique, nombre de paramètres réduit...).

4.1.3. Modèles cinétiques

Dans la littérature, les modèles cinétiques n'ont pas fait l'objet d'autant d'études que les modèles thermodynamiques. Ceci provient notamment du fait que l'étude expérimentale de l'adsorption du point de vue cinétique est plus difficile à mettre en œuvre qu'une étude des équilibres seuls.

En considérant les grains de charbon actif comme étant constitués de microcristallites, contenant la microporosité, séparés par des macropores, le processus dynamique de l'adsorption en phase gazeuse peut être décomposé en plusieurs étapes élémentaires. L'ensemble de ces étapes est résumé par la figure 4.1.

1. Transfert forcé des molécules de gaz, par convection, de la phase fluide vers le voisinage du grain.
2. Transfert des molécules gazeuses à travers la couche limite au voisinage du grain vers la surface externe du grain (diffusion externe).
3. Transport des molécules gazeuses à l'intérieur du grain, dans le système poreux. Deux cas peuvent être distingués lors de cette étape :

- les molécules diffusent en volume dans la phase fluide et même si elles sont fixées, elles ne peuvent migrer qu'en étant préalablement désorbées (diffusion interne dans les micropores ou les macropores).
- les molécules adsorbées diffusent en surface le long des parois des pores en phase adsorbée et non pas dans en phase fluide (diffusion superficielle).

4. Adsorption physique des molécules gazeuses sur la surface du solide selon la description du paragraphe 4.1.1.

Ces étapes se déroulent en série et l'étape élémentaire dont la vitesse est la plus faible limite la vitesse d'adsorption globale en imposant sa propre vitesse (étape limitante).

Il faut en outre parfois considérer le cas où la cinétique de l'adsorption peut être influencée par la qualité des transferts thermiques. En effet, rappelons que l'adsorption est exothermique et le système peut ne pas être parfaitement isotherme.

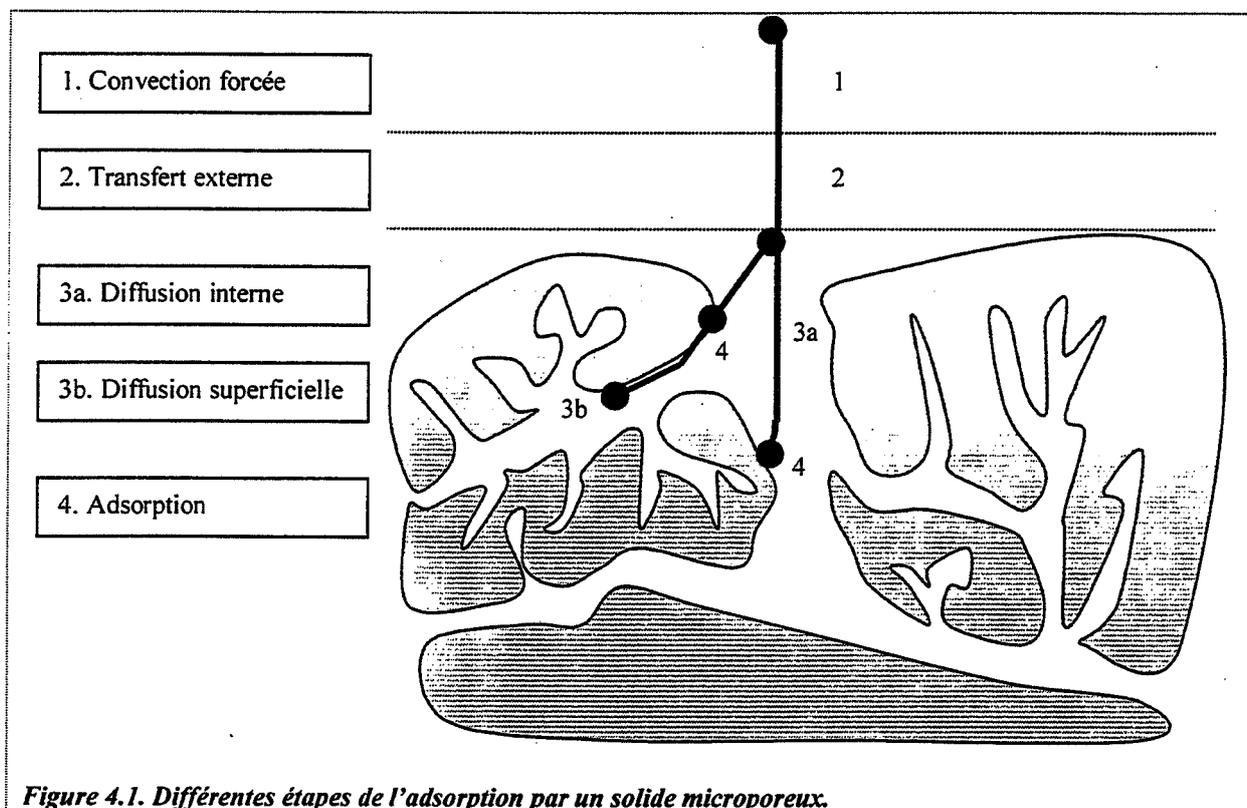


Figure 4.1. Différentes étapes de l'adsorption par un solide microporeux.

4.1.3.1. Transfert externe

La résistance au transfert de masse à travers le film externe est dominante et tous les grains de charbon actif sont entourés par une couche lamellaire à travers laquelle le transfert de masse par diffusion moléculaire a lieu. Dans le cas où la vitesse d'adsorption est limitée par l'étape de transfert externe, le bilan matière est exprimé par l'équation (E4.34) où k_f est le coefficient de transfert de masse ($m.s^{-1}$), ρ_s est la masse volumique apparente, C_b ($g.m^{-3}$) est la concentration dans le volume du fluide, C_s ($g.m^{-3}$) est la concentration à l'interface solide / fluide, q est la quantité adsorbée au cours du temps ($g.g^{-1}$) et a_p est l'aire volumique de la

particule solide ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) qui dépend uniquement du rayon de la particule déduit de la forme extérieure de celle-ci.

$$\rho_a \frac{dq}{dt} = k_f a_p (C_b - C_s) \quad (\text{E4.34})$$

Le coefficient de transfert de masse est calculé par l'intermédiaire des équations classiques en génie chimique [48, 49, 50]. Le nombre adimensionnel caractéristique du transfert externe est le nombre de Sherwood défini par l'équation (E4.35) où Re et Sc sont respectivement les nombres de Reynolds et de Schmidt. De façon analogue au nombre de Nusselt pour les transferts de chaleur, le nombre de Sherwood est relié au coefficient de transfert externe selon l'équation (E4.36) où R_p et D_{mol} sont respectivement le rayon de la particule et la diffusivité molaire. La diffusivité molaire peut être calculée à partir de l'équation proposée par Wilke et Chang [51] à partir de la température T , de la viscosité μ du soluté, de son volume molaire V_m et de la masse moléculaire du solvant M_B (équation E4.37).

$$Sh = 0,66 Re^{0,5} Sc^{0,33} \quad (\text{E4.35})$$

$$Sh = \frac{2R_p k_f}{D_{\text{mol}}} \quad (\text{E4.36})$$

$$D_{\text{mol}} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (2,6 M_B)^{0,5} T}{\mu V_m^{0,6}} \quad (\text{E4.37})$$

Il est possible de trouver une solution analytique pour la résolution de ce cas. Par exemple, McKay et al. [49] proposent une équation cinétique en considérant une isotherme d'adsorption linéaire. Les auteurs ont pu dans ces conditions modéliser l'adsorption de dérivés phénoliques sur un charbon actif.

4.1.3.2. Diffusion interne

4.1.3.2.1 Utilisation de la loi de Fick

Nous avons vu que le réseau poreux d'un charbon actif est, d'un point de vue géométrique, très hétérogène et très chaotique. Pour analyser le cas d'une diffusion limitante dans le réseau de pores, il s'avère donc nécessaire de représenter le solide par un réseau géométrique interne plus simple tout en restant représentatif. Une solution simplifiée du problème qui est classiquement utilisée repose sur l'utilisation du modèle pseudohomogène de la sphère. Ce modèle consiste à ramener le grain poreux à une dimension principale. Le grain de charbon actif (volumes poreux et solide) est assimilé à une sphère de rayon R_p et de même volume que le grain, dans laquelle le gaz diffuse, à pression constante, selon les lois classiques de Fick.

En combinant les deux lois de Fick, dans le cas d'une diffusion radiale, on obtient l'équation (E4.38) en coordonnées sphériques [52].

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} \right) \quad (\text{E4.38})$$

La résolution de l'équation (E4.38) est réalisée en tenant compte des conditions aux limites suivantes (C^* et C_e représentent respectivement la concentration de gaz en phase adsorbée et la concentration de gaz adsorbée à l'équilibre) :

$$\frac{dC^*}{dr} = 0 \quad \text{à} \quad r = 0 \quad (\text{tangente horizontale au centre du pore})$$

$$C^* = C_e \quad \text{à} \quad r = R_p \quad (\text{équilibre à l'embouchure du pore})$$

Il faut aussi considérer les conditions initiales suivantes:

$$C^* = 0 \quad \text{si} \quad 0 < r < R_p \quad (\text{solide exempt d'adsorbé à l'intérieur du pore})$$

$$C^* = C_e \quad \text{si} \quad r = R_p \quad (\text{équilibre à l'embouchure du pore})$$

En tenant compte de ces éléments, la résolution de l'équation (E4.38) donne l'équation (E4.39).

$$\frac{C^*}{C_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 Dt}{R_p^2}\right) \quad (\text{E4.39})$$

Si C^* / C_e n'est pas trop faible (supérieur à 0,70), le développement en série entière de l'équation (E4.39) peut se réduire au premier terme ce qui permet d'écrire l'équation (E4.40).

$$\frac{C^*}{C_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 Dt}{R_p^2}\right) \quad (\text{E4.40})$$

Une autre équation peut être dérivée de l'équation (E4.39) si l'on considère les faibles temps d'adsorption (équation E4.41).

$$\frac{C^*}{C_e} = \frac{6}{R_p} \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} \quad (\text{E4.41})$$

La diffusion superficielle peut être considérée comme un cas particulier de la diffusion interne [53]. De cette manière, certains auteurs proposent une expression cinétique similaire à (E4.40) à partir d'un bilan similaire à (E4.38) où D est remplacée par la diffusivité superficielle D_s (respectivement équations (E4.42) et (E4.43))

$$\frac{dC}{dt} = D_s \left(\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} \right) \quad (\text{E4.42})$$

$$\frac{C^*}{C_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D_s t}{R_p^2}\right) \quad (\text{E4.43})$$

D'autres auteurs [54] ont considéré comme point de départ l'équation bilan de matière (E4.42) en considérant des conditions aux limites particulières. Notamment, si $r = R_p$ la relation entre la concentration en phase adsorbée et celle en phase fluide est supposée être régie par l'isotherme de Freundlich. Les équations sont résolues de façon numérique et les auteurs emploient des diagrammes représentant C / C_0 en fonction de D_{St} / r^2 et ce, pour plusieurs valeurs du paramètre n de l'isotherme de Freundlich. Cette méthode a permis de calculer le coefficient D_S pour de nombreux adsorbats (molécules aromatiques, hexane, hexanol, etc...) sur un charbon actif de forme granulée.

4.1.3.2 Approche mécanistique

Une autre approche a aussi été proposée pour modéliser la diffusion de gaz adsorbé à la surface d'un solide. Plutôt que d'utiliser la loi de Fick selon laquelle le flux surfacique est proportionnel au gradient de concentration, Smith et al. [55] ont proposé une modélisation mécanistique. Ce modèle suppose que les phases gazeuse et adsorbée sont en équilibre instantané selon des isothermes classiques. Les molécules adsorbées sont supposées se déplacer à la surface de l'adsorbant par le biais de petits sauts. Chaque molécule qui "saute" doit transiter par un état partiellement désorbé nécessitant une énergie E^0 . Enfin, bien que les sauts soient aléatoires, un gradient de concentration en phase adsorbée privilégie un flux selon une direction donnée. Les détails des équations sont donnés par M. Ponzi et al. [56]. La modélisation selon l'approche mécanistique s'appuie sur l'expression du flux molaire surfacique N_A en fonction de la tortuosité τ , de la vitesse de désorption partielle V_d , de la distance de saut moyenne λ , de la surface spécifique et de la porosité du matériau (équation (E4.44)).

$$N_A = -\frac{S \rho}{2\pi \tau} \left[V_d \frac{d\lambda^2}{dr} + \frac{\pi}{2} \lambda^2 \frac{dV_d}{dr} \right] \quad (E4.44)$$

L'application de ce modèle passe par l'expression de la perméabilité qui est reliée à N_A ainsi que celle de V_d qui est fonction de E^0 .

4.1.3.3. Adsorption

Selon le mécanisme d'adsorption de Langmuir tel qu'il est décrit au paragraphe 4.1.1.2.2., la vitesse d'adsorption d'une molécule sur la surface du solide peut être exprimée selon l'équation (E4.45) où p est la pression partielle relative d'hydrocarbure, θ la fraction de recouvrement, k et k' sont respectivement les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption [57].

$$\frac{d\theta}{dt} = k p (1 - \theta) - k' \theta \quad (E4.45)$$

Rappelons qu'au paragraphe 4.1.1.2.2., nous avons défini la fraction de recouvrement θ d'une manière générale comme le rapport entre masse adsorbée m et masse qu'il serait possible d'adsorber dans la totalité du réseau poreux, m_{tot} (équation (E4.2))

D'après la formulation de l'équilibre qui régit le mécanisme de Langmuir, approche thermodynamique et approche cinétique sont liées. En effet, les constantes cinétiques k et k' d'une part et la constante d'équilibre K d'autre part sont reliées par l'équation (E4.46).

$$K = \frac{k}{k'} \quad (\text{E4.46})$$

Les constantes cinétiques k et k' sont définies par la loi d'Arrhénius qui traduit leurs dépendance envers la température (équations (E4.47 et E4.48)).

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{et} \quad k' = k'_0 \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right) \quad (\text{E4.47 et E4.48})$$

E et E' sont les énergies d'activation pour l'adsorption et la désorption respectivement. D'après (E4.46), (E4.47), (E4.48) et (E4.6), il est possible de déduire les relations entre k_0 , k'_0 et K_0 d'une part et entre E , E' et $\Delta_a H^0$ d'autre part (respectivement équations (E4.49) et (E4.50)). Ainsi les paramètres k_0 et k'_0 d'une part et E et E' d'autre part sont dépendants deux à deux par l'intermédiaire des paramètres relatifs à l'approche thermodynamique.

$$K_0 = \frac{k_0}{k'_0} \quad (\text{E4.49})$$

$$E' = E - \Delta_a H^0 \quad (\text{E4.50})$$

L'intégration de l'équation différentielle (E4.45) donne l'équation (E4.51) où θ_e est la fraction de recouvrement à l'équilibre (on suppose $\theta = 0$ à $t = 0$).

$$\frac{\theta}{\theta_e} = 1 - \exp(-(kp + k')t) \quad (\text{E4.51})$$

En combinant (E4.51) et la définition de la fraction de recouvrement (E4.2), il est possible d'obtenir l'expression de la masse d'adsorbat fixée qui est mesurable expérimentalement en fonction du temps. L'équation (E4.52) donne m en fonction de t , en posant $\alpha = kp + k'$.

$$m = m_e (1 - \exp(-\alpha t)) \quad (\text{E4.52})$$

4.1.3.4. Cas de cinétique mixte

4.1.3.4.1. Modèle H.S.D.M.

Le modèle de diffusion superficielle et de transport en film externe en solide homogène (H.S.D.M.) est développé depuis plusieurs années pour représenter l'adsorption de composés organiques sur des charbons actifs limitée à la fois par le transfert externe et la diffusion interne superficielle [58, 59].

Tout d'abord, il convient de considérer le bilan matière relatif à la diffusion superficielle qui correspond à l'équation (E4.42) faisant intervenir le premier paramètre caractéristique du

modèle H.S.D.M., le coefficient de diffusion superficielle D_s . L'équation (E4.42) doit vérifier les conditions aux limites suivantes:

$$q = 0 \text{ si } t = 0$$

$$\frac{dq}{dr} = 0 \text{ si } r = 0$$

En outre, la condition de continuité du flux à l'interface solide - liquide doit être vérifiée pour $r = R_p$ selon l'équation (E4.53) : C_b et C_s représentent respectivement les concentrations dans le volume du fluide et à l'interface solide - liquide. L'équation (E4.53) fait ainsi apparaître le deuxième paramètre caractéristique du processus phénoménologique relatif au modèle H.S.D.M. : le coefficient de transfert de masse k_f .

$$\rho_p D_s \frac{dq}{dr} = k_f (C_b - C_s) \text{ à } r = R_p \quad (\text{E4.53})$$

L'équilibre instantané à l'interface solide - fluide est généralement exprimé par une équation d'isotherme qui relie la concentration de l'adsorbé en phase adsorbée q_s et en phase fluide C_s . Habituellement, les auteurs emploient l'équation de Freundlich à deux paramètres. La résolution du modèle passe alors par l'expression de valeurs réduites et surtout par l'expression du nombre adimensionnel de Biot qui permet de quantifier les importances relatives de l'étape de transfert externe et de l'étape de diffusion surfacique. Le nombre de Biot Bi est exprimé par l'équation (E4.54) où C_0 et q_0 sont respectivement les concentrations initiales de l'adsorbé en phase fluide et en phase adsorbée. Si $Bi \ll 1$, le transfert externe prédomine. A l'inverse, si $Bi \gg 100$, c'est la diffusion superficielle qui prédomine.

$$Bi = \frac{k_f R_p C_0}{D_s \rho_p q_0} \quad (\text{E4.54})$$

La solution de ce système d'équation dépend de l'équation de l'isotherme choisie $C_s(q_s)$. Seul le cas où on considère un isotherme linéaire permet d'obtenir une solution analytique pour les paramètres D_s et k_f . Mais, en général, le système des équations différentielles du modèle est résolu par analyse numérique. La résolution numérique est effectuée par la technique de l'arrangement orthogonal dont le principe est brièvement le suivant : la solution inconnue des équations différentielles est approchée par une fonction spécifique d'essai avec des coefficients à ajuster, la fonction d'essai étant une série de polynômes orthogonaux [60].

4.1.3.4.2 Modèle M.S.D.M.

Le modèle M.S.D.M. (macropore, surface, and micropore diffusion) est un modèle proposé très récemment (depuis le début des années 90) et qui permet de représenter l'adsorption sur un charbon actif en combinant trois types de diffusions: diffusion macroporeuse, diffusion microporeuse et diffusion surfacique. [61]

La mise en place de ce modèle suppose plusieurs hypothèses :

- les microcristallites ainsi que les grains de charbons actifs sont considérés comme sphériques.

- les diffusivités macroporeuses, microporeuses et surfaciques sont indépendantes de la concentration.
- l'adsorption locale au niveau des microcristallites est supposée suivre l'isotherme de Langmuir.
- l'adsorption est supposée isotherme.

Moyennant ces hypothèses, les auteurs avancent les équations (E4.55) et (E4.56) comme bases du modèle M.S.D.M.

$$\varepsilon_M \frac{dC}{dt} + (1 - \varepsilon_M) \frac{d\bar{C}_\mu}{dt} = \varepsilon_M D_P \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) + (1 - \varepsilon_M) D_S \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\bar{C}_\mu}{dr} \right) \quad (E4.55)$$

$$\frac{dC_\mu}{dt} = D_\mu \frac{1}{r_\mu^2} \frac{d}{dr_\mu} \left(r_\mu^2 \frac{dC_\mu}{dr_\mu} \right) \quad (E4.56)$$

avec les conditions aux limites suivantes:

$$\text{si } r_\mu = 0, \quad \frac{dC_\mu}{dr_\mu} = 0$$

$$\text{si } r = 0, \quad \frac{dC}{dr} = \frac{d\bar{C}_\mu}{dr} = 0$$

$$\text{si } r = R_\mu, \quad D_\mu \frac{dC_\mu}{dr_\mu} = kC (C_{\mu S} - C_\mu) - k' C_\mu$$

$$\text{si } r = R, \quad \varepsilon_M D_P \frac{dC}{dr} + (1 - \varepsilon_M) D_S \frac{d\bar{C}_\mu}{dr} = k_f (C_0 - C)$$

Les paramètres qui apparaissent dans ce système d'équations sont C , concentration de l'adsorbant dans les macropores, C_μ , concentration de l'adsorbant dans les microcristallites, \bar{C}_μ , la concentration moyenne dans les microcristallites, ε_M , porosité des macropores, D_P , diffusivité dans les macropores, D_μ , diffusivité dans les micropores, D_S , diffusivité surfacique, R_μ , rayon d'un microcristallite, R , rayon d'un grain de charbon actif, k et k' , constantes de vitesses de Langmuir (cf paragraphe 4.1.3.3.), k_f , coefficient de transfert de masse et C_0 , concentration de l'adsorbant en phase fluide.

Comme pour le modèle H.S.D.M., le calcul des paramètres du modèle M.S.D.M passe par l'utilisation de nombres adimensionnels dont la valeur permet de connaître l'importance relative des diverses étapes. Outre le nombre de Biot décrit au paragraphe précédent, le modèle M.S.D.M. utilise les nombres ξ , B et γ définis par les équations (E4.57), (E4.58) et (E4.59).

$$\xi = \frac{(1 - \varepsilon_M) C_{\mu 0} D_S}{\varepsilon_M C_0 D_P} \quad (E4.57)$$

$$B = \frac{kC_0 R_\mu C_{\mu S}}{D_\mu C_{\mu 0}} \quad (\text{E4.58})$$

$$\gamma = \frac{D_\mu [\varepsilon_M + (1 - \varepsilon_M) C_{\mu 0} / C_0] R^2}{R_\mu^2 \varepsilon_M D_P} \quad (\text{E4.59})$$

Le nombre ξ permet de comparer les contributions de la diffusion surfacique et de la diffusion poreuse. Le nombre B permet de comparer la diffusion dans les micropores à l'adsorption à l'embouchure des pores. Enfin, le nombre γ donne le rapport entre diffusions macroporeuse et microporeuse.

Comme pour le modèle H.S.D.M., la détermination des paramètres du modèle M.S.D.M. est menée par résolution numérique ce qui nécessite l'emploi de la méthode de la collocation orthogonale évoquée dans le paragraphe précédent [60].

Le modèle M.S.D.M. présente donc l'avantage d'aborder la problématique de la cinétique d'adsorption en considérant quasiment tous les cas de figure: diffusions microporeuse, macroporeuse et surfacique et, dans une moindre mesure, la réaction d'adsorption à l'interface solide - fluide. L'avantage de cette approche globale est toutefois compensée par la complexité de la résolution du système d'équations inhérent au modèle, ce qui rend son utilisation compliquée.

Grâce à ce modèle, les auteurs ont pu représenter la cinétique d'adsorption d'alcanes légers tels que éthane, n-butane ou pentane sur un charbon actif de forme granulée. Le modèle M.S.D.M. a par la suite fait l'objet de plusieurs extensions.

D'une part, ce modèle a été adapté à la représentation des courbes cinétiques d'adsorption de mélanges binaires et ternaires d'alcanes légers [62, 63]. Considérer des mélanges accroît nettement la complexité d'un modèle qui, à la base, propose une résolution numérique déjà ardue. Mais cette approche mérite d'être soulignée car la modélisation cinétique de mélanges (et en particulier de mélanges d'alcanes légers) est très rare pour ne pas dire quasi inexistante dans la littérature.

D'autre part, le modèle M.S.D.M. a été modifié pour tenir compte de l'hétérogénéité du charbon actif. Dans un premier temps, l'équation de Langmuir a été remplacée par la théorie I.A.S. (cf paragraphe 4.1.2.8.) [64]. Aussi, afin de prendre en compte le caractère hétérogène, les auteurs ont défini l'équilibre d'adsorption local en remplaçant l'équation de Langmuir par une équation de Langmuir associée à certaines fonctions de distribution énergétiques comme nous l'avons expliqué au paragraphe 4.1.2.10. Ce modèle H.M.S.D.M. a été appliqué dans le cas de l'adsorption d'alcanes légers seuls ou en mélange binaires et ternaires [65, 66].

En conclusion, le modèle M.S.D.M. permet de décrire de façon complète la cinétique d'adsorption sur un charbon actif car, outre le fait qu'il prend en compte la globalité des diffusions possibles par le réseau interne d'un grain de charbon actif, celui-ci a été généralisé à de nombreux cas de figure (mélanges d'adsorbat ou prise en compte de l'hétérogénéité énergétique du solide). Toutefois, cette généralisation introduit de nombreux paramètres supplémentaires qui ne sont calculables que par des techniques de résolution numérique complexes ce qui rend l'exploitation de ce modèle quelque peu obscur.

4.1.3.5. Conclusion

Pour représenter le phénomène d'adsorption sous l'angle cinétique, seuls quelques modèles existent dans la littérature. La majorité des modèles sont fondés sur l'hypothèse d'une seule étape limitant la vitesse d'adsorption (transfert externe, diffusion externe, diffusion interne ou équilibre d'adsorption interfacial). D'autres modèles tentent de combiner différentes étapes limitante mais leur utilisation devient plus lourde de par le nombre de paramètres entrant en jeu et de par le mode de résolution numérique.

Remarquons que seul le mécanisme de Langmuir décrivant l'étape de réaction interfaciale permet d'associer modélisation cinétique et modélisation thermodynamique.

Enfin, la grande majorité des modèles rencontrés dans la littérature supposent que le phénomène se déroule de façon isotherme, c'est-à-dire que la vitesse d'adsorption n'est pas limitée par la qualité des transferts thermiques.

4.2. Modélisation de l'adsorption d'un hydrocarbure seul

4.2.1. Modélisation thermodynamique

4.2.1.1. Hypothèses

En ce qui concerne l'adsorption du n-butane sur le charbon actif B, nous avons montré au chapitre 2 que les chaleurs isostériques déduites des isothermes d'adsorption déterminées par gravimétrie ne varient pas en fonction de m_e , excepté pour les faibles valeurs de m_e . De même, la chaleur différentielle Q_{iso} mesurée par calorimétrie ainsi que l'enthalpie $\Delta_a H_{cal}$ déduite de la combinaison entre mesures gravimétriques et calorimétriques ne varient pas non plus en fonction de m_e , sauf pour les faibles valeurs de m_e .

Ainsi, nous pouvons avancer l'hypothèse que les sites d'adsorption font intervenir une énergie de liaison constante sur la quasi totalité du domaine de recouvrement de la surface du charbon actif B. Seuls les sites correspondant à $m_e < 0,05 \text{ g.g}^{-1}$ (dans le cas du n-butane) font intervenir une énergie de liaison supérieure qui croît lorsque m_e décroît.

Cette distribution énergétique des sites d'adsorption, homogène dans nos conditions d'étude, justifie le choix du modèle de Langmuir pour interpréter l'aspect thermodynamique de l'adsorption du n-butane sur le charbon actif B, c'est-à-dire pour modéliser les masses adsorbées à l'équilibre en fonction de la température et de la pression partielle. En outre, comme nous l'avons souligné en conclusion du paragraphe 4.1.2., le modèle de Langmuir est l'un des modèles les plus complets par rapport aux autres modèles proposés dans la littérature. En effet celui-ci est applicable aux limites du domaine de pression, possède un fondement théorique rigoureux, passe par une résolution mathématique aisée (seulement deux paramètres ajustables) et peut être utilisé dans le cas de mélanges gazeux. Il est le seul modèle à vérifier l'ensemble de ces critères.

4.2.1.2. Application du modèle de Langmuir

4.2.1.2.1. Adsorption du n-butane

L'équation (E4.4) correspond à l'expression mathématique du modèle de Langmuir. Cette équation a été appliquée aux isothermes expérimentales d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B déterminées par gravimétrie comme le montre la figure 4.2. Les courbes déduites du modèle se superposent très bien aux points expérimentaux : le modèle est bien vérifié.

En outre, l'ajustement du paramètre m_{tot} du modèle sur l'ensemble des 7 isothermes donne une valeur constante $m_{\text{tot}} = 0,389 \text{ g.g}^{-1}$. L'autre paramètre de l'équation (E4.4), la constante d'équilibre K , varie avec la température T . Les variations de K avec T sont résumées dans le tableau 4.2. Les variations de $\ln K$ en fonction de $1/T$ sont linéaires comme le montre la figure 4.3. La loi de Van't Hoff (équation (E4.6)) est donc bien vérifiée par la constante d'équilibre K déduite de l'expérience. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite permettent de calculer $\Delta_a H^0$ et K_0 :

- $\Delta_a H^0 = -22,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $K_0 = 0,000792$, donc $\Delta_a S^0 = -59,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

La valeur négative de $\Delta_a H^0$ traduit bien le caractère exothermique du phénomène d'adsorption. De plus, remarquons que la valeur $|\Delta_a H^0|$ est très proche de celle de Q_{iso} déterminée par un calcul indépendant (voir paragraphe 2.3.1.1.). Ces deux valeurs sont proches de la variation d'enthalpie de condensation du n-butane $\Delta_{\text{vap}} H^0$, ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une adsorption plutôt de type physique. Notons que, dans le cas de l'adsorption de vapeur de toluène sur un charbon actif, certains auteurs ont relevé des valeurs de Q_{iso} et $|\Delta_a H^0|$ nettement supérieures à $\Delta_{\text{vap}} H^0$ pour cette vapeur [67]. Cette déviation significative est due à une taille des micropores très proche de celle des molécules de toluène. L'interaction entre paroi et gaz adsorbé est alors plus importante qu'entre molécules dans le liquide, d'où des chaleurs d'adsorption plus élevées.

Il est toutefois remarquable que la valeur d'enthalpie moyenne $\Delta_a H_{\text{cal}}$ mesurée à partir des pentes des thermogrammes soit sensiblement supérieure à $|\Delta_a H^0|$ et Q_{iso} . D'autres auteurs ont observé les mêmes écarts dans le cas d'un système solide / gaz nettement différent du nôtre (alcool / charbon actif) [68]. Leurs interprétations quant à ces écarts impliquent la nature polaire du gaz et des sites d'adsorption, ils ne sont donc pas transposables dans notre cas. En ce qui nous concerne, nous avançons une autre hypothèse pour expliquer la cause de ces écarts. Ceux-ci peuvent en effet être dus à la façon dont sont calculées les différentes enthalpies d'adsorption. Si $\Delta_a H_{\text{cal}}$ est le résultat d'une mesure directe à partir des isothermes obtenues expérimentalement par gravimétrie et par calorimétrie, $\Delta_a H^0$ et Q_{iso} sont le résultat d'une déduction à partir des isothermes d'adsorption (obtenues expérimentalement par gravimétrie) respectivement par le biais des équations de Van't Hoff et de Clausius-Clapeyron. Or, ces dernières équations pourraient ne pas être tout à fait adaptées pour le système solide / gaz étudié. En particulier, l'expression de Langmuir est fondée sur le fait qu'il existe une solution parfaite de sites d'adsorption libres et occupés. Si ce n'est pas tout à fait le cas, une enthalpie d'excès ou une énergie d'échange entre les deux types de sites doit être considérée selon le modèle thermodynamique choisi pour tenir compte de la non-idéalité éventuelle du système. D'autre part, l'effet dû aux interactions plus fortes entre la paroi des

micropores et les molécules adsorbées peut expliquer le fait que $\Delta_a H_{cal}$ soit supérieur aux autres valeurs.

La valeur négative de $\Delta_a S^0$ reflète bien le passage d'un état très désordonné (état gazeux) vers un état moins désordonné (état adsorbé).

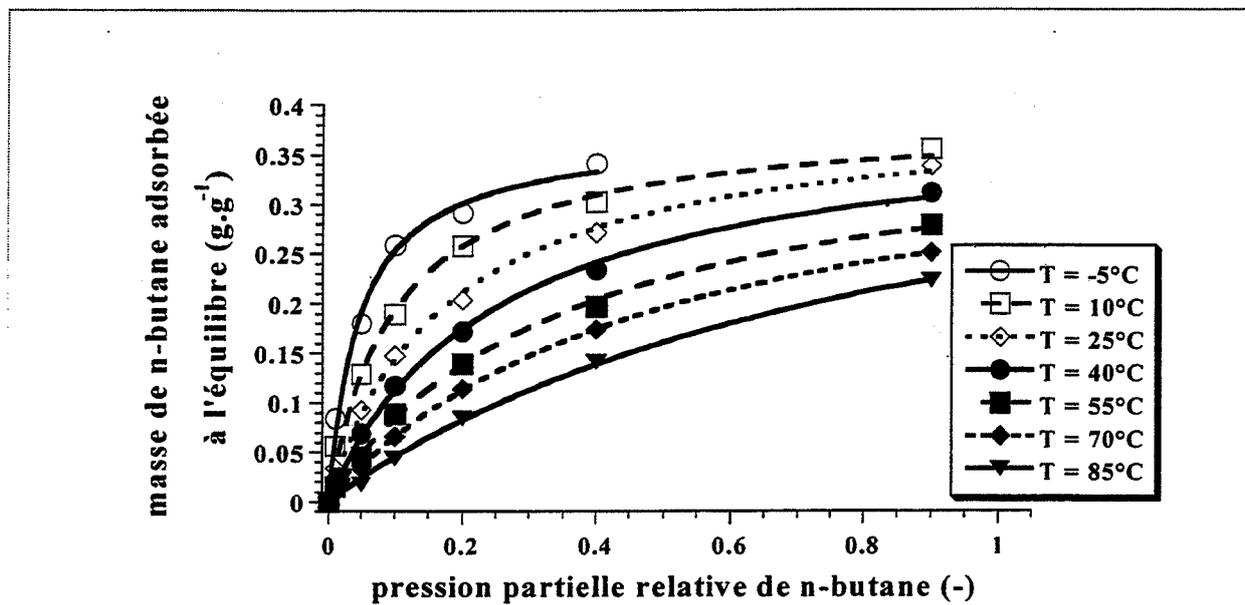


Figure 4.2. Comparaison entre les isothermes d'adsorption expérimentales et les prédictions du modèle de Langmuir.

T [K]	268	283	298	313	328	343	358
K [-]	18,6	10,0	5,72	4,05	2,80	2,05	1,41

Tableau 4.2. Evolution des constantes d'équilibre d'adsorption selon Langmuir entre -5°C et 85°C .

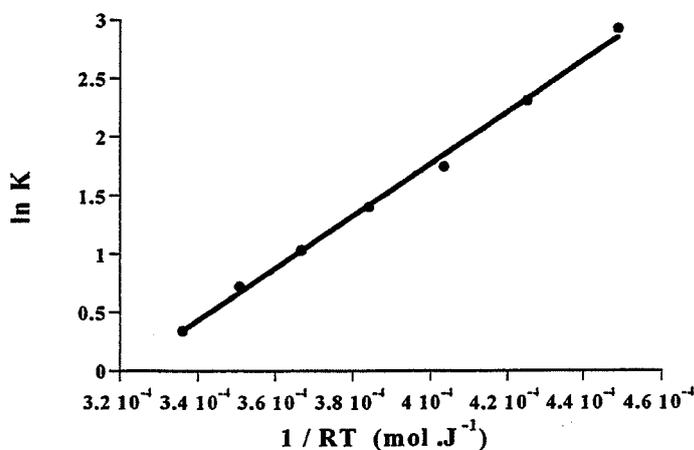
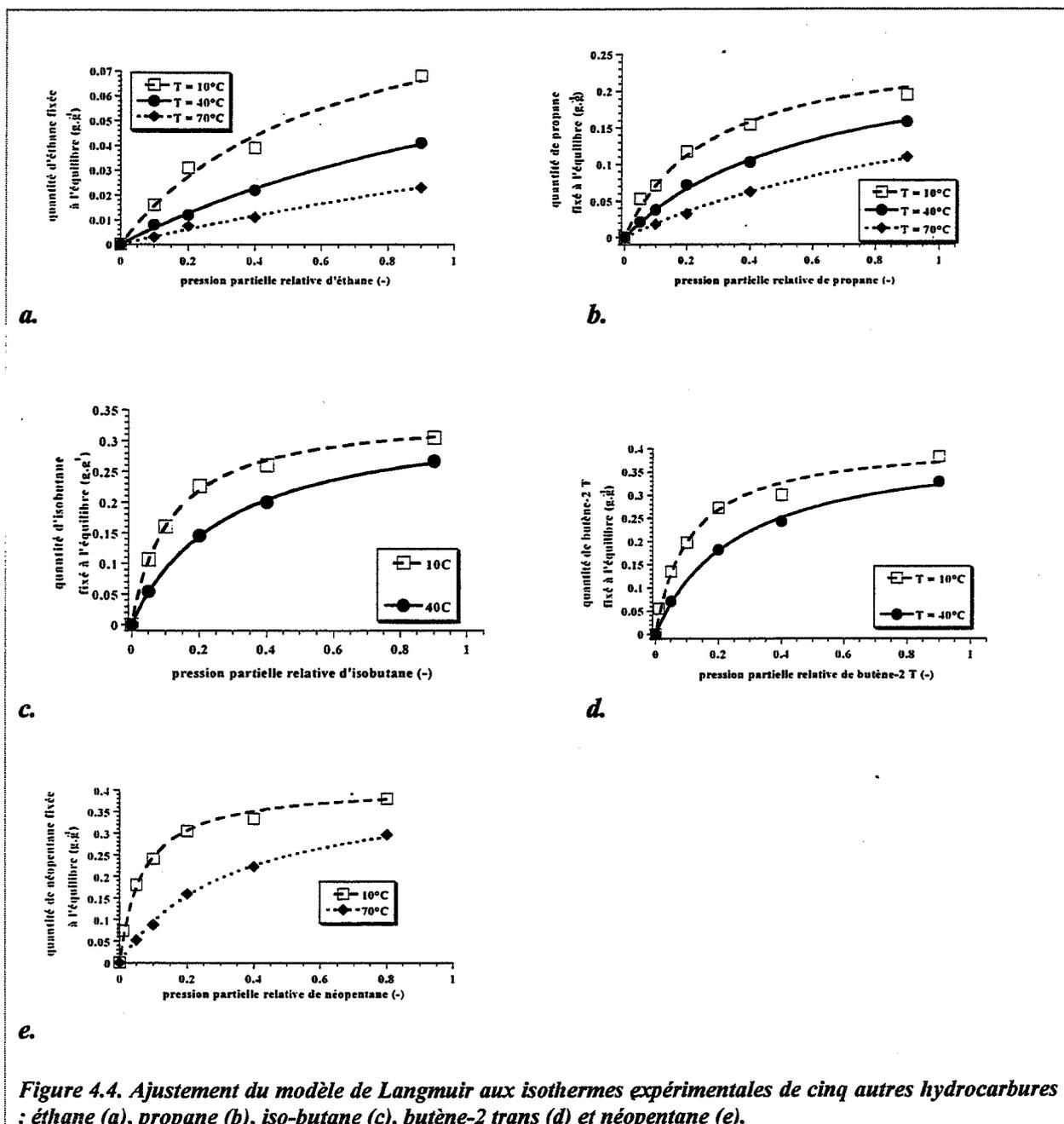


Figure 4.3. Application de la loi de Van't Hoff aux constantes d'équilibres du tableau 1.

4.2.1.2.2. Adsorption des autres hydrocarbures étudiés

Le modèle de Langmuir a aussi été appliqué à l'adsorption des autres hydrocarbures étudiés (description expérimentale au paragraphe 2.3.1.2.). Comme pour le n-butane, les courbes modèle se superposent très bien aux points expérimentaux (figure 4.4.). Les valeurs de m_{tot} ajustées pour chaque hydrocarbure ne varient pas en fonction de l'isotherme considérée. Tous les paramètres m_{tot} calculés pour les courbes isothermes correspondant à chaque hydrocarbure sont répertoriés dans le tableau 4.3., de même que les valeurs du paramètre K ajusté sur chaque isotherme.



hydrocarbure	m_{tot} (g.g ⁻¹)	K (-)		
		T = 10°C	T = 40°C	T = 70°C
éthane	0,110	1,66	0,65	0,29
propane	0,269	3,57	1,63	0,75
iso-butane	0,345	8,74	3,61	
butène-2 trans	0,415	9,15	3,84	
néopentane	0,410	14,80		3,04

Tableau 4.3. Paramètres du modèle de langmuir m_{tot} et $K = f(T)$ pour chaque hydrocarbure.

4.2.1.3. Conclusion

Le modèle de Langmuir permet d'interpréter de manière très satisfaisante les résultats expérimentaux à l'équilibre thermodynamique. Le modèle est vérifié quel que soit l'hydrocarbure envisagé. Non seulement l'application de l'expression mathématique du modèle permet de bien représenter les points expérimentaux, mais encore les paramètres déduits de l'ajustement présentent une grande cohérence.

Tout d'abord, les variations de Q_{iso} , $\Delta_a H_{cal}$ et $\Delta_a H^0$ (calculées à partir des isothermes d'adsorption expérimentales) avec m_e montrent que la distribution énergétique des sites d'adsorption peut être considérée comme homogène dans les conditions de pression partielle et de température envisagées. Ceci vérifie une hypothèse du modèle de Langmuir qui suppose que tous les sites d'adsorption présentent une homogénéité au niveau des énergies de liaison mises en jeu.

Ensuite, les valeurs de Q_{iso} , $\Delta_a H^0$ et $\Delta_a H_{cal}$ sont assez proches de $\Delta_{vap} H^0$, ce qui appuie l'hypothèse d'une adsorption de type physique. Les sites d'adsorption qui interviennent sont en effet des groupements C-H, de nature chimique voisine de celle des molécules gazeuses à adsorber. En conséquence, des liaisons de type Van der Waals sont impliquées. L'intensité de l'interaction dépend du nombre d'électrons des molécules gazeuses. Ceci explique les observations que nous avons faites au chapitre 2 (paragraphe 2.3.1.2.) au sujet des différents hydrocarbures étudiés : les courbes cinétiques d'adsorption, les courbes d'équilibre thermodynamique ainsi que les courbes de vapeur saturante évoluent de manière similaire en fonction de la nature de l'hydrocarbure.

4.2.2. Modélisation cinétique

4.2.2.1. Choix de l'étape limitante

4.2.2.1.1. Transfert forcé dans la phase fluide

La disposition des granulés extrudés de charbon actif B dans la nacelle est réalisée de telle sorte qu'il n'existe aucun effet de lit (voir chapitre 2). Le transfert forcé dans la phase fluide ne saurait donc être l'étape limitant la vitesse de fixation de n-butane sur le charbon actif B.

4.2.2.1.2. Transfert externe

Comme nous l'avons expliqué au chapitre 2, le débit de mélange gazeux entrant dans la balance et approchant l'échantillon solide est choisi de sorte que sa valeur n'influence pas

l'allure des courbes cinétiques d'adsorption. Ce débit est donc suffisamment élevé pour éviter tout problème d'appauvrissement du mélange gazeux en hydrocarbure au niveau de la couche limite des extrudés. Par conséquent, le transfert externe ne constitue pas l'étape limitant la vitesse de fixation du n-butane sur le charbon actif B.

4.2.2.1.3. Diffusion interne

Les mesures de distribution poreuse décrites au chapitre 2 ont montré la coexistence de deux types de pores : des larges macropores visibles au M.E.B. et de demi-largeur de l'ordre de quelques μm ainsi que des micropores présents en très grand nombre et de demi-largeur centrée autour de 0,9 nm. Il convient donc de considérer les deux cas éventuels de diffusion de matière dans le réseau macroporeux et dans le réseau microporeux.

➤ Diffusion macroporeuse

Comme nous l'avons exposé au paragraphe 2.4.2.1., la taille des granules ne présente aucune influence sur la vitesse d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B. Lors de cette étude, il a été montré que dans quatre cas extrêmes de pression partielle et de température, les courbes cinétiques d'adsorption sur des granules de charbon actif d'origine et sur des granules obtenus en découpant en quatre les granules d'origine sont superposées. Étant donné que la taille des granules n'influe pas sur la vitesse d'adsorption, l'accès des molécules de n-butane aux microcristallites séparés par les très larges macropores et contenant le réseau microporeux est très rapide. On peut donc affirmer qu'il n'y a pas de limitation de la vitesse d'adsorption par la diffusion interne au système macroporeux.

➤ Diffusion microporeuse

Dans le paragraphe 2.4.2.2., nous avons évoqué les écarts entre les courbes cinétiques d'adsorption sur des granules extrudés et sur la poudre obtenue par broyage de ces mêmes granules. L'influence de la mise en forme de l'adsorbant sur les vitesses d'adsorption du n-butane peut être due à deux phénomènes. D'une part l'arrangement des microcristallites étant différent dans les deux cas de mise en forme, ces écarts peuvent être dus à une limitation de la vitesse par la diffusion interne microporeuse. D'autre part, comme le volume des granules est très différent de celui des poudres (rapport de 1/10000 environ), les surtempératures, observées à l'intérieur des granules en cours d'adsorption, sont certainement beaucoup plus faibles (voire nulles) dans le cas des poudres. Ainsi, les écarts observés peuvent être causés soit par une diffusion interne, soit par une différence des effets thermiques internes aux particules d'adsorbant.

Nous avons donc comparé les prédictions d'un modèle présenté au paragraphe 4.1.1., en l'occurrence nous avons considéré l'équation déduite du modèle pseudohomogène de la sphère (E4.40), qui est valable pour $m / m_e > 0,70$ et que nous reformulons selon la nomenclature employée pour notre étude :

$$m = m_e \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D^* t}{4R_p^2}\right) \right] \quad (\text{E4.60})$$

Rappelons que R_p est le rayon d'un microcristallite de charbon actif et que D^* est la diffusivité apparente de l'adsorbat dans les microcristallites qui est fonction de la diffusivité D selon l'équation (E4.61).

$$D^* = \frac{\varepsilon}{\tau} D \quad (\text{E4.61})$$

Les paramètres ε et τ de l'équation (E4.61) sont respectivement la porosité et la tortuosité du charbon actif B. La porosité du charbon actif B a été mesurée par pycnométrie hélium comme nous l'avons vu au paragraphe 2.1 : $\varepsilon = 0,65$. Quant à la tortuosité, étant donné le caractère assez désordonné du réseau microporeux, nous posons $\tau = 3$.

Trois types de diffusion du mélange gazeux azote / n-butane dans le réseau microporeux sont considérés. Si le libre parcours moyen des molécules gazeuses est inférieur à la taille des pores, alors il convient de considérer la diffusion volumique des molécules gazeuses. Si le libre parcours moyen des molécules gazeuses est supérieur à la taille des pores, alors il faut considérer la diffusion de Knudsen qui tient compte des chocs des molécules gazeuses avec la paroi solide plutôt que des chocs de ces molécules entre elles. Enfin, il faut aussi considérer le cas où la diffusion des molécules de gaz se fait à la surface de l'adsorbant.

a. Diffusion en volume : la diffusivité D_v [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] peut-être calculée de façon théorique selon l'équation (E4.62) [71].

$$D_v = D_0 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P^0 \sigma_{AB}^2 \Omega(T^*)} \quad (\text{E4.62})$$

Les paramètres qui participent au calcul de D_v sont:

D_0 : constante ($1,86 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

M_A et M_B : masses moléculaires de A = azote et B = n-butane (respectivement 28 et 58 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : température absolue (K)

P^0 : pression totale (1 atm)

D_v : diffusivité (de type volumique) du n-butane dans l'azote ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

σ_{AB} : diamètre de collision (nm)

ε_{AB} : énergie de collision

k : constante de Boltzman

$\Omega(T^*)$: intégrale de collision déterminée à partir de la valeur de T^* .

T^* est une grandeur sans dimension calculée par l'équation (E4.63).

$$T^* = kT / \varepsilon_{AB} \quad (\text{E4.63})$$

Le diamètre de collision et l'énergie de collision sont calculés à partir des σ_i et des ε_i de chaque molécule du mélange gazeux selon les équations (E4.64) et (E4.65) respectivement.

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (\text{E4.64})$$

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2} \quad (\text{E4.65})$$

Comme $\sigma_A = 0,370 \text{ nm}$ [69] et $\sigma_B = 0,4997 \text{ nm}$ [70], alors $\sigma_{AB} = 0,435 \text{ nm}$.

Comme $\varepsilon_A / k = 80 \text{ K}$ [69] et $\varepsilon_B / k = 410 \text{ K}$ [70], alors $\varepsilon_{AB} / k = 181 \text{ K}$. Ainsi, la grandeur T^* peut être calculée à l'aide de l'équation (E4.63). Les températures T d'étude sont telles que : $268 \text{ K} < T < 358 \text{ K}$, donc $1,48 < T^* < 1,98$. La littérature [71] fournit des tables de correspondance entre $\Omega (T^*)$ et T^* . Ainsi, il est possible de déterminer $\Omega (T^*)$ en fonction de T^* . Ainsi : $1,204 > \Omega (T^*) > 1,079$. Pour la clarté des calculs ultérieurs, nous considérons désormais $\Omega (T^*) = 1,10$.

Tous les paramètres de l'équation (E4.62) sont maintenant connus. Par conséquent la diffusivité D_V peut être exprimée en fonction de T selon l'équation (E4.66).

$$D_V = 2.10^{-9} T^{3/2} (\text{m}^2.\text{s}^{-1}) \quad (\text{E4.66})$$

Remarquons que si on considère le cas $T = 268 \text{ K}$, l'équation (E4.66) donne $D_V = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, ce qui est tout à fait de l'ordre de grandeur des diffusivités d'un hydrocarbure dans ces conditions de pression et de température que l'on peut rencontrer dans la littérature.

b. Diffusion de Knudsen : la diffusivité de Knudsen $D_K (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$. La diffusivité de Knudsen du n-butane peut être calculée par l'équation (E4.67) [71].

$$D_K = 3,067 r \sqrt{\frac{T}{M_B}} \quad (\text{E4.67})$$

Le paramètre r de l'équation (E4.67) est relatif au rayon des micropores supposés cylindriques, c'est-à-dire, d'après les résultats du chapitre 2 : $r = 0,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Connaissant r et $M_B (\text{kg})$, il est alors possible d'exprimer D_K en fonction de T (équation (E4.68)).

$$D_K = 1,14 \cdot 10^{-8} T^{1/2} (\text{m}^2.\text{s}^{-1}) \quad (\text{E4.68})$$

Remarquons que si on considère le cas $T = 268 \text{ K}$, l'équation (E4.68) donne $D_K = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, ce qui est tout à fait de l'ordre de grandeur des diffusivités de Knudsen de n-butane dans un solide microporeux que l'on rencontre habituellement dans la littérature.

c. Diffusion en surface : soit D_S^* la diffusivité surfacique apparente ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). L'évolution de la diffusivité apparente en fonction de la température suit une loi exponentielle comme l'indique l'équation (E4.69).

$$D_S^* = D_{S0}^* \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{E4.69})$$

d. Essai de détermination du type de diffusion - Influence de la température : soient D_V^* et D_K^* les diffusivités apparentes dans les cas de diffusion en volume et de Knudsen respectivement. D_V^* et D_K^* peuvent être exprimées en fonction de la température à partir des équations (E4.61), (E4.66) et (E4.68) :

$$D_V^* = 4,34 \cdot 10^{-10} T^{3/2} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad (\text{E4.70})$$

$$D_K^* = 2,47 \cdot 10^{-9} T^{1/2} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad (\text{E4.71})$$

Afin de comparer les équations théoriques correspondant aux diffusion en volume (E4.70) et diffusion de Knudsen (E4.71) avec les résultats expérimentaux, l'équation (E4.60) a été ajustée aux courbes cinétiques d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B. Ainsi, il est possible de calculer le paramètre d'ajustement D^* / R_p^2 . Pour ne pas être gênés par les effets thermiques responsables du caractère non isotherme de l'adsorption, nous avons considéré uniquement les sept courbes cinétiques d'adsorption obtenues avec une pression partielle relative de n-butane $p = 0,01$. En effet, les sept courbes en question présentent de très faibles variations de température. L'évolution du paramètre ajustable D^* / R_p^2 en fonction de la température se trouve tableau 4.4.

T (°C)	-5	10	25	40	55	70
D^* / R_p^2	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$12 \cdot 10^{-4}$	$15 \cdot 10^{-4}$	$17 \cdot 10^{-4}$

Tableau 4.4. Evolution du paramètre ajusté D^* / R_p^2 sur les courbes cinétiques où $p = 0,01$ en fonction de la température T.

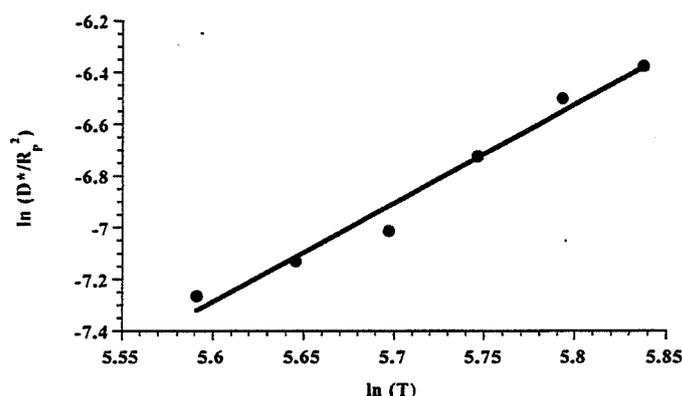


Figure 4.5. Variation de $\ln(D^*/R_p^2)$ en fonction de $\ln(T)$.

En traçant $\ln(D^* / R_p^2)$ en fonction de $\ln(T)$, une courbe sensiblement linéaire est obtenue (figure 4.5.). Son ordonnée à l'origine et sa pente permettent de déduire l'équation (E4.72).

$$D^* / R_p^2 = 3 \cdot 10^{-13} T^{3,8} \quad (\text{E4.72})$$

Il s'agit de comparer l'équation déterminée expérimentalement (E4.72) aux deux équations théoriques (E4.70) et (E4.71). Tout d'abord remarquons que l'exposant déterminé expérimentalement (3,8) est largement supérieur aux deux coefficients théoriques. De plus, il est particulièrement éloigné de celui déduit du cas de diffusion de Knudsen qui semblait pourtant plus approprié dans notre cas, étant donné les faibles largeurs des pores de l'adsorbant. En outre, en supposant les exposants de T égaux et en associant (E4.72) et (E4.70) d'une part et (E4.72) et (E4.71) d'autre part, il est possible de calculer la taille caractéristique d'un microcristallite R_p . Dans le premier cas, le calcul donne : $R_p = 38$ m. Dans le deuxième cas, le calcul donne $R_p = 90$ m. Ces valeurs sont donc de l'ordre du mètre alors que la taille des microcristallites est de l'ordre du nanomètre. Les valeurs de R_p déduites du

modèle de diffusion interne limitante à partir des données expérimentales sont donc aberrantes. Cette étape ne semble donc pas limiter la vitesse d'adsorption.

Afin de comparer l'équation théorique correspondant à une diffusion de surface (E4.69) avec les résultats expérimentaux, nous avons tracé $\ln(D^*/R_p^2)$ en fonction de $1/T$ (figure 4.6.). Une courbe voisine d'une droite est obtenue, ce qui est cohérent avec l'équation (E4.69). L'ajustement linéaire permet de calculer les deux paramètres D^*_{s0}/R_p^2 et E :

- $D^*_{s0}/R_p^2 = 4,74 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- $E = 9,56 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

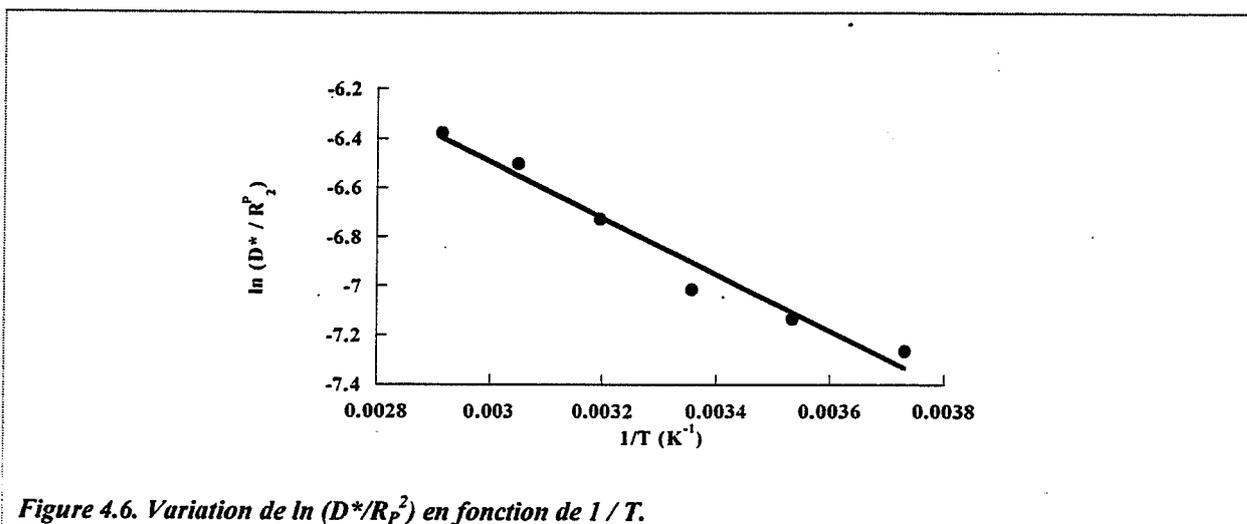


Figure 4.6. Variation de $\ln(D^*/R_p^2)$ en fonction de $1/T$.

Conclusion. Les écarts observés entre les courbes d'adsorption sur les granulés extrudés de charbon actif B et sur leur poudre semble donc dus essentiellement aux différences d'effets thermiques plutôt qu'à une diffusion interne microporeuse limitante. Remarquons enfin que, puisque le phénomène se déroule avec une grande rapidité (rappelons que dans la majorité des cas, il faut quelques dizaines de secondes pour que l'équilibre soit atteint), il n'est pas étonnant de considérer la diffusion interne comme non limitante. Seul le cas de diffusion surfacique peut paraître plausible au vu des résultats de la figure 4.6. Notons que l'expression de la diffusivité en fonction de la température dans ce dernier cas (équation (E4.69)) est de la même forme que l'expression des constantes de vitesse dans le cas de l'étape d'adsorption limitant la vitesse (équation (E4.47)).

4.2.2.1.4. Adsorption

Le modèle cinétique dérivant du mécanisme de Langmuir tel que nous l'avons décrit au paragraphe 4.1.1. a été testé sur les 41 courbes cinétiques expérimentales. Dans cette équation, la pression partielle relative de n-butane p correspond au rapport de la pression partielle de n-butane P à une pression de référence que nous choisissons égale à 1 atm, c'est-à-dire la valeur de la pression totale adoptée pour les études sur les mélanges n-butane / azote. En ajustant l'équation (E4.52) aux courbes expérimentales, il est possible de calculer le paramètre α pour chaque couple ($p ; T$). A chaque température, il est ainsi possible de tracer les courbes $\alpha = f(p)$. Puisque, par définition, $\alpha = kp + k'$, ces courbes devraient donner des droites. Or les courbes expérimentales $\alpha = f(p)$ qui sont répertoriées figure 4.7. ne sont pas linéaires mais incurvées, l'écart à la linéarité croissant lorsque T augmente.

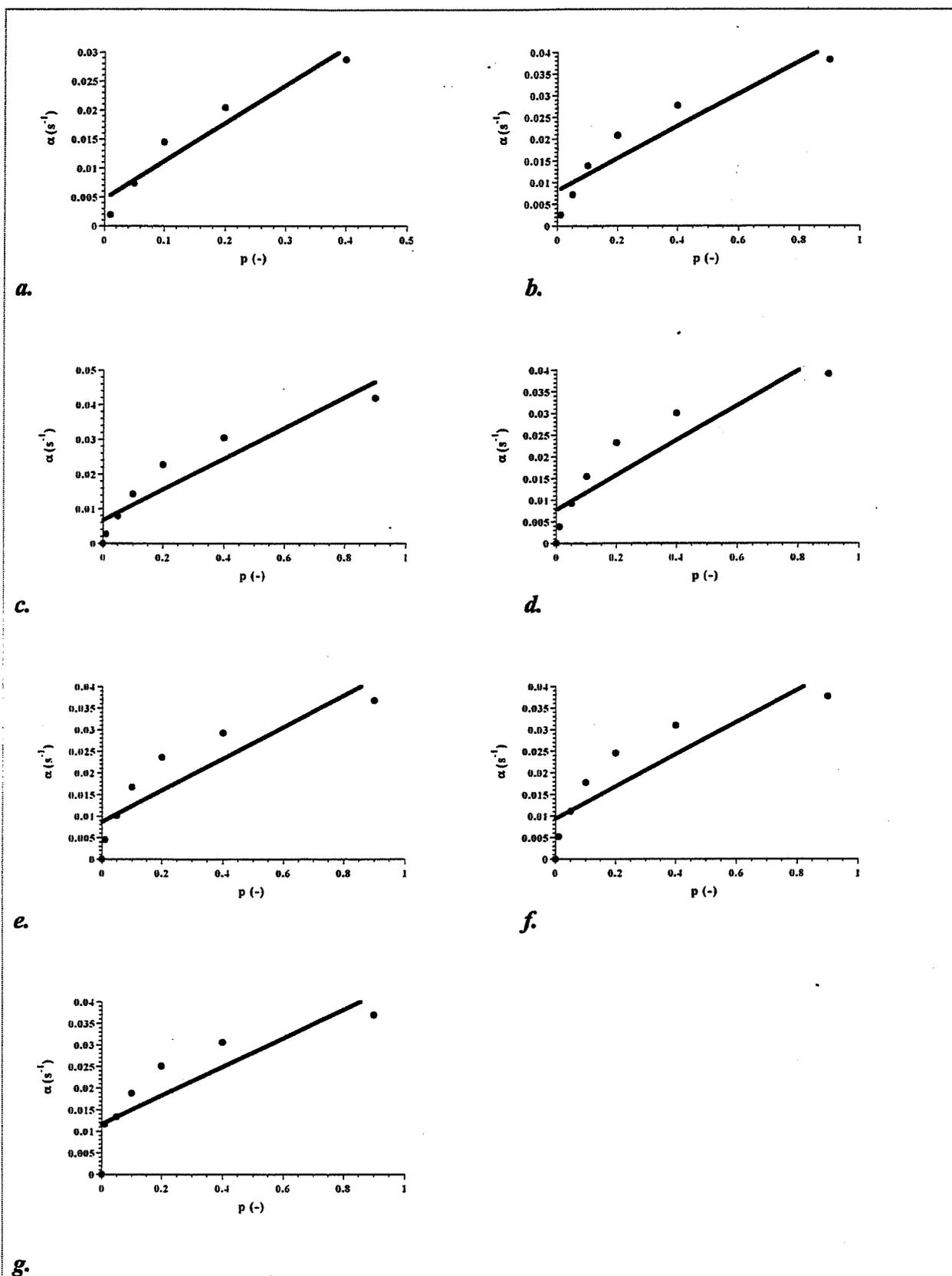


Figure 4.7. Non vérification du modèle de Langmuir pour un système isotherme. Evolution du paramètre α en fonction de la pression partielle relative de n-butane p pour chaque isotherme: $T = -5^{\circ}\text{C}$ (a), $T = 10^{\circ}\text{C}$ (b), $T = 25^{\circ}\text{C}$ (c), $T = 40^{\circ}\text{C}$ (d), $T = 55^{\circ}\text{C}$ (e), $T = 70^{\circ}\text{C}$ (f) et $T = 85^{\circ}\text{C}$ (g).

Un ajustement linéaire a tout de même été appliqué à ces sept courbes et les valeurs de k et k' calculées à partir des pentes et des ordonnées à l'origine de ces droites ajustées sont rassemblées dans le tableau 4.5.

Le tableau 4.5. montre que, lorsque T augmente, k' augmente et k tend à diminuer. Les comportements des deux constantes cinétiques sont donc contraires et seule la constante k' suit l'évolution prévue par la loi d'Arrhénius (voir (E4.47) et (E4.48)).

Le modèle cinétique dérivé du mécanisme de Langmuir est donc mis en défaut pour deux raisons :

- non linéarité de $\alpha = f(p)$.
- non respect de la loi d'Arrhénius par la constante cinétique k .

Enfin, en considérant l'équilibre entre molécules gazeuses, molécules adsorbées et sites d'adsorption qui régit le mécanisme de Langmuir, il est possible de relier les constantes cinétiques k et k' à la constante d'équilibre K (équation (E4.46)). Le tableau 4.5. indique les rapports k / k' qu'il est possible de calculer aux constantes K déterminées par ailleurs à partir des ajustements du modèle thermodynamique de Langmuir aux isothermes expérimentales (tableau 4.2.). Les valeurs de k / k' sont relativement proches des constantes K estimées au paragraphe 4.1.2.1.2., les écarts entre les deux valeurs croissant avec la température.

Le modèle cinétique dérivé du mécanisme d'adsorption de Langmuir ne prend pas en compte le phénomène d'échange thermique. Or, nous avons prouvé expérimentalement que de larges variations de température se produisent lors de l'adsorption de n-butane sur l'adsorbant étudié. Il convient donc d'améliorer le modèle cinétique de Langmuir "classique" afin d'y intégrer le caractère non isotherme dans notre cas.

T (°C)	-5	10	25	40	55	70	85
k	0,0704	0,0502	0,0443	0,0401	0,0365	0,0372	0,0331
k'	0,00324	0,00623	0,00667	0,00775	0,00859	0,00933	0,0116
k / k'	21,7	8,07	6,64	5,17	4,25	3,99	2,85

Tableau 4.5. Evolution des constantes cinétiques k et k' en fonction de la température.

4.2.2.2. Le modèle cinétique de Langmuir pour les systèmes non isothermes

L'adsorption du n-butane sur le charbon actif B dans nos conditions d'étude présente un caractère non isotherme. C'est pourquoi, tous les modèles cinétiques isothermes considérés précédemment sont mis en défaut. Nous avons donc construit un modèle capable de prédire à la fois les variations de prise de masse et les variations de température interne d'un granulé qui se déroulent lors de l'adsorption. Le modèle est développé d'une part en considérant une limitation de la vitesse d'adsorption par l'étape d'adsorption selon un mécanisme de type Langmuir et d'autre part en prenant en compte le caractère non isotherme du phénomène. Ce modèle résulte donc de l'expression de la vitesse d'adsorption à partir du modèle cinétique de Langmuir associée au bilan énergétique à l'intérieur d'un granulé. Ainsi, ce modèle exprime l'interdépendance des variations de masse et de température en cours d'adsorption.

4.2.2.2.1. Expression de la vitesse d'adsorption de n-butane

Tout d'abord, nous considérons l'expression mathématique du modèle cinétique de Langmuir (E4.45) à laquelle nous associons les deux équations (E4.47) et (E4.48) relatives à la loi d'Arrhénius appliquée à k et k' . Il en résulte l'équation (E4.73) où apparaît le paramètre température. La température du granulé varie au cours du temps à cause de l'adsorption du n-butane. Elle est donc différente de la température T de l'enceinte. L'équation (E4.73) contient le paramètre T_g , température (vraie) du grain au lieu de la température T de l'enceinte thermostatée. Suite aux résultats expérimentaux comparant température de surface et température interne d'un granulé (paragraphe 2.3.1.1.), rappelons que la température interne d'un granulé est supposée uniforme et égale à la température mesurée à l'intérieur de celui-ci.

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT_g(t)}\right) P(1 - \theta(t)) - k'_0 \exp\left(\frac{-E'}{RT_g(t)}\right) \quad (\text{E4.73})$$

L'équation (E4.73) contient quatre paramètres inconnus : k_0 , k'_0 , E et E' . Cependant ces quatre paramètres ne sont pas indépendants. En effet les paramètres k_0 et k'_0 sont reliés par l'équation (E4.49) et E et E' par l'équation (E4.50), présentées au paragraphe 4.1.2.

4.2.2.2.2. Expression du bilan énergétique d'un granulé de charbon actif

Dans un deuxième temps, il s'agit de dresser l'équation de bilan énergétique à l'intérieur d'un granulé extrudé de charbon actif B.

Le bilan énergétique à l'intérieur d'un granulé correspond à l'égalité suivante :

chaleur produite par l'adsorption d'une quantité $m(t)$ [g] de n-butane = énergie perdue (par convection) à l'interface solide-gaz + énergie accumulée à l'intérieur du granulé.

Cette égalité est traduite par l'équation (E4.74) où C_p et C_{pC} sont respectivement les chaleurs spécifiques du n-butane et du charbon actif B (déterminée au paragraphe 2.1.2.2.), m_C est la masse d'un granulé de charbon actif B et h est le coefficient de transfert de chaleur par convection [$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$] à l'interface solide / gaz.

$$\frac{dm(t)}{dt} \frac{\Delta_a H^0}{M_B} - hS(T_g(t) - T) = (m_C C_{pC} + m(t) C_p) \frac{dT_g(t)}{dt} \quad (\text{E4.74})$$

L'aire S de la surface qui correspond à l'interface où se déroule le phénomène de convection (traduit par le paramètre h) correspond à la surface externe d'un granulé cylindrique de charbon actif en considérant le granulé comme lisse, sans tenir compte de la rugosité mesurée au chapitre 2. En effet, il est raisonnable de considérer que la convection se produit de manière prédominante à la surface externe d'un granulé plutôt que dans les cavités responsables de la forte rugosité de l'adsorbant. En considérant la hauteur et le diamètre externes d'un granulé cylindrique, on calcule : $S = 37,7 \text{ mm}^2$.

Le coefficient de transfert de chaleur h est calculé à partir du nombre adimensionnel de Nusselt Nu . Nu est lui-même calculé à l'aide du facteur de Chilton-Colburn j_H dont l'expression est donnée par l'équation (E4.75) [71], établie dans le cas d'une convection forcée

autour de granulés considérés comme de longs cylindres dont l'axe est perpendiculaire au flux gazeux.

$$j_H = Nu Re^{-1} Pr^{-1/3} \quad (E4.75)$$

Le nombre de Reynolds Re est fonction de la masse volumique ρ du mélange gazeux, du diamètre D du cylindre extrudé, de la vitesse du mélange gazeux v et de la viscosité du mélange μ (équation (E4.76)). Le nombre de Prandtl est fonction de la capacité calorifique du mélange C_p , de la conductivité thermique du mélange gazeux K_t et de μ (équation (E4.77)). Le nombre de Nusselt est fonction de h , de D et de K_t (équation (E4.78)). Les valeurs de C_p , K_t , ρ et μ pour l'azote et le n-butane sont disponibles dans la littérature (handbook). Pour le mélange, C_p , K_t , ρ et μ sont calculées en pondérant les valeurs respectives de l'azote et du n-butane en fonction de la composition du mélange. La vitesse v du mélange est $v = 0,033 \text{ m.s}^{-1}$.

$$Re = \frac{D v \rho}{\mu} \quad (E4.76)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{K_t} \quad (E4.77)$$

$$Nu = \frac{h D}{K_t} \quad (E4.78)$$

$$j_H = \exp[-0,45 \ln(Re) - 0,84] \quad (E4.79)$$

Selon la température et la composition du mélange gazeux, il est possible de calculer Pr et Re . La valeur de Re permet de déterminer la valeur du facteur j_H grâce à une abaque rapportée par la référence [71] et dont l'expression mathématique j_H en fonction de Re correspond à l'équation (E4.79). Connaissant, Pr , Re et j_H , il est possible de calculer Nu par l'équation (E4.75). Connaissant Nu , il est possible de calculer h par l'équation (E4.78).

Ainsi, les paramètres de l'équation (E4.74) peuvent tous être calculés.

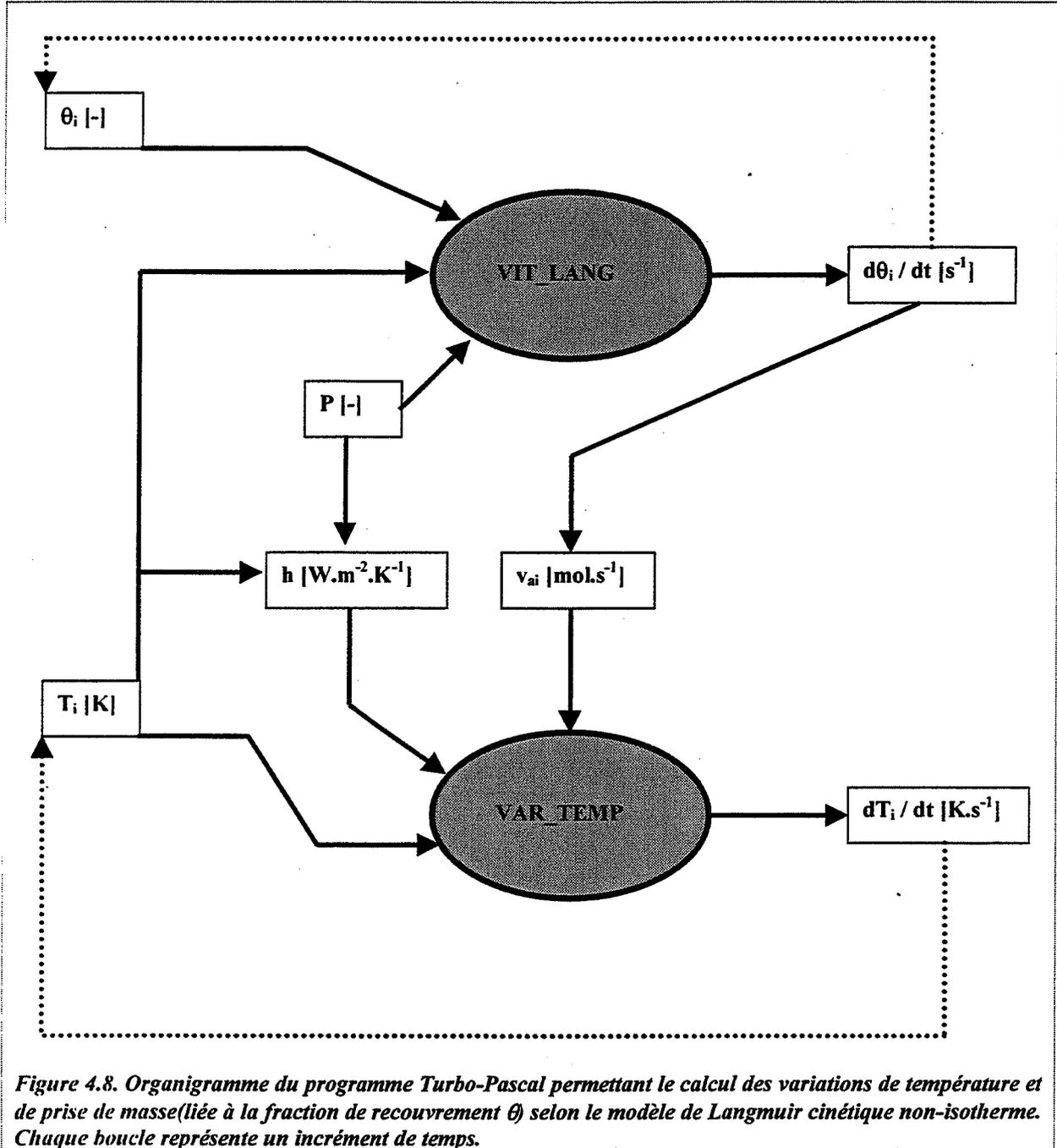
4.2.2.2.3. Application du modèle

Le système d'équations constitué des équations (E4.73) et (E4.74) permet de calculer les variations de prise de masse et de température d'un granulé de charbon actif en cours d'adsorption de n-butane. Ce système est trop complexe pour être résolu de façon analytique.

C'est pourquoi, nous avons développé un programme écrit en Turbo-Pascal fondé sur le principe du calcul par éléments finis pour résoudre ce système. Ce programme s'articule autour de deux fonctions VIT_LANG et VAR_TEMP qui correspondent respectivement aux équations (E4.73) et (E4.74). L'organigramme du programme est représenté sur la figure 4.8. Le programme complet se trouve en annexe 4.1.

Au temps $t = 0$, on a $\theta = 0$ et $T_g = T$. La pression partielle relative p de n-butane est fixée et ne varie pas au cours des calculs. A l'aide de la valeur de la température du grain et du taux de recouvrement θ_i à l'instant t_i , la fonction VIT_LANG permet de calculer la vitesse $d\theta_i / dt$ à

l'instant t_i . Cette valeur est injectée comme paramètre d'entrée pour la fonction VAR_TEMP qui permet de calculer la vitesse dT_i / dt à l'instant t_i . Il est alors possible de calculer la température du grain et le taux de recouvrement à l'instant t_{i+1} et ainsi de suite. La valeur de h est recalculée à chaque instant en fonction de l'évolution de la température du grain. De même pour les valeurs de C_p et C_{pC} contenues dans l'équation (E4.74).



4.2.2.2.4. Résultats de modélisation

Le programme Turbo-Pascal calculant les variations de prise de masse et de température au cours du temps a été appliqué aux 41 cas de pression partielle de n-butane / température étudiés expérimentalement. La figure 4.9. permet de comparer les prédictions du modèle aux courbes cinétiques mesurées expérimentalement dans le cas d'une température de 40°C, c'est-

à-dire médiane sur la gamme de températures étudiées. Cette figure montre que les calculs informatiques fondés sur le système des équations (E4.73) et (E4.74) permettent de prédire correctement les variations de masse et de température d'un granulé extrudé de charbon actif. Cet exemple est caractéristique des résultats de modélisation obtenus sur l'ensemble des courbes expérimentales. Le modèle est comparé aux autres courbes cinétiques expérimentales en annexe 4.2. à 4.7.

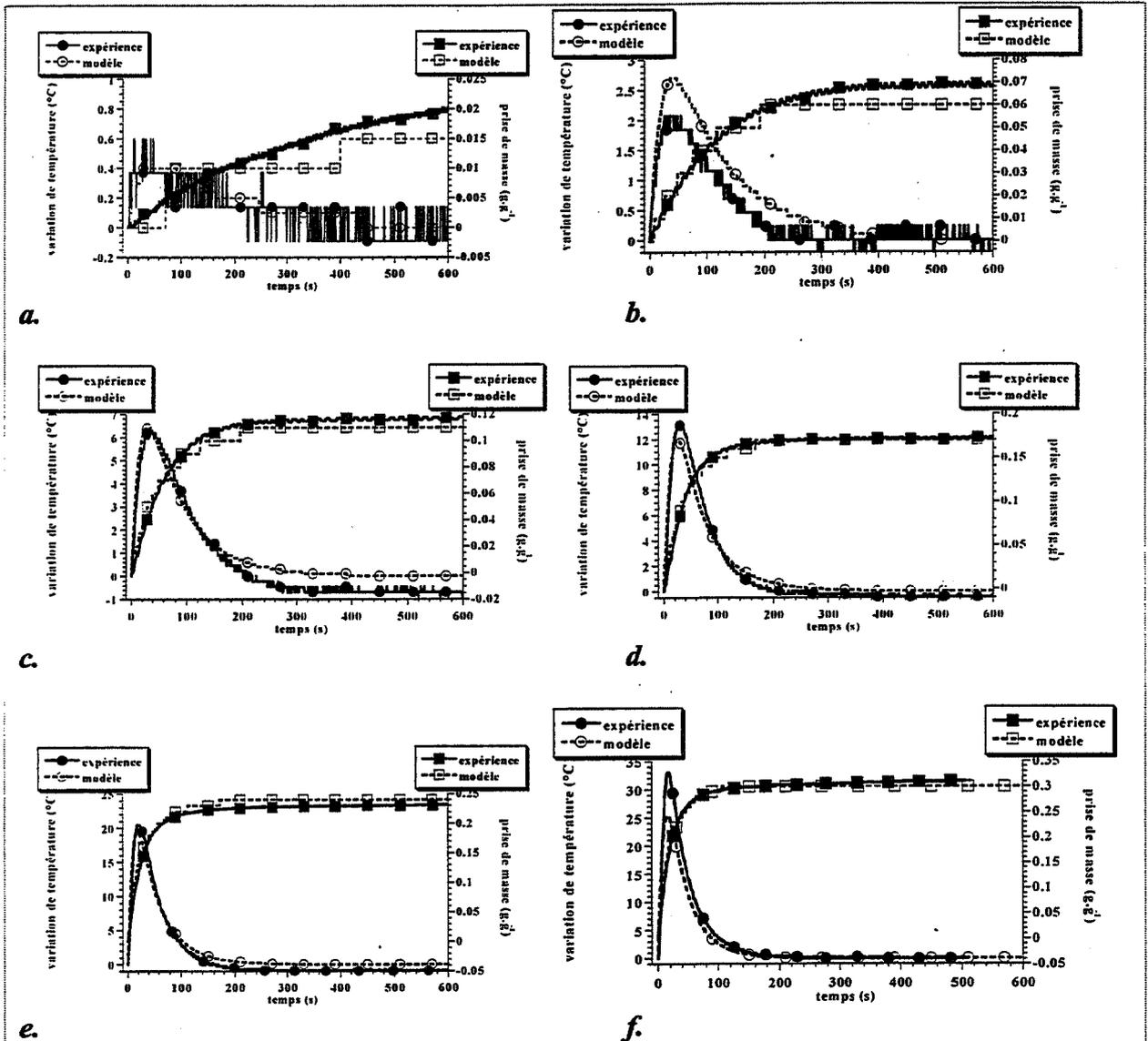


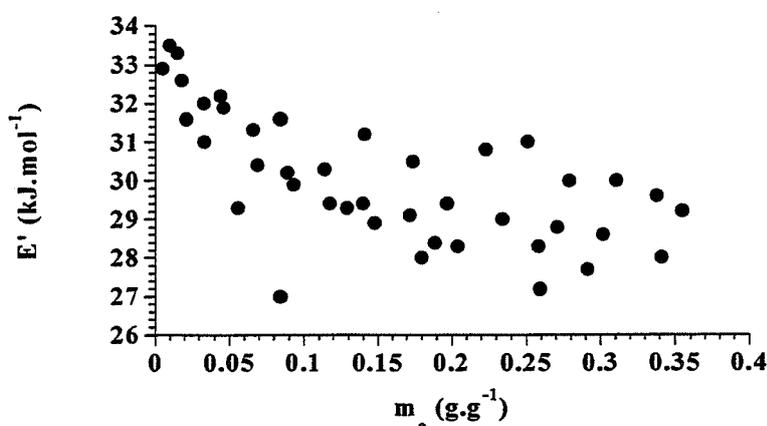
Figure 4.9. Comparaison des courbes cinétiques d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B mesurées expérimentalement et calculées par le modèle de Langmuir pour des systèmes non isothermes. $T = 40^{\circ}\text{C}$. $p = 0,01$ (a), $p = 0,05$ (b), $p = 0,10$ (c), $p = 0,20$ (d), $p = 0,40$ (e), $p = 0,90$ (f).

Notons tout de même que seuls les cas où $p = 0,01$ ne permettent pas d'obtenir une très bonne superposition des courbes expérimentales et modélisées. Les raisons sont à la fois d'ordre expérimental et d'ordre informatique : d'une part les courbes expérimentales sont moins bien définies (surtout les courbes de variations de température) car l'adsorption est plus faible lorsque $p = 0,01$ et d'autre part le modèle semble moins adapté dans le cas de calcul de faibles variations de masse ou de température.

Intéressons-nous à présent aux paramètres E , E' , k_0 et k'_0 qui permettent la prédiction du phénomène. En fixant k'_0 à la valeur $k'_0 = 1010 \text{ s}^{-1}$, il est possible d'obtenir une valeur de E' presque constante et peu dispersée autour d'une moyenne de $30,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (soit $E = 7,80 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour que les prédictions du modèle soient en bon accord avec les 41 courbes cinétiques expérimentales. D'après l'équation (E4.49) et puisque $K_0 = 7,92 \cdot 10^{-4}$, cette valeur de k'_0 correspond à une valeur de k_0 de $0,800 \text{ s}^{-1}$. Les valeurs de E' ainsi déduites pour chaque couple $(p;T)$ ne sont pas strictement identiques et varient en fonction de la valeur de m_e correspondante comme le montre la figure 4.10. Ces valeurs de E , E' , k_0 et k'_0 permettent de calculer les variations de k et k' avec la température au travers des équations (E4.47) et (E4.48) : figure 4.11.

Les variations des valeurs ajustées de E' en fonction de m_e sont comparables à celle de Q_{iso} (figure 2.43) ou de $\Delta_a H_{\text{cal}}$ (figure 2.44.b.) : E' est constant quand m_e est compris dans l'intervalle $[0,05 \text{ g.g}^{-1}; 0,35 \text{ g.g}^{-1}]$ et augmente sensiblement lorsque m_e diminue pour $m_e < 0,05 \text{ g.g}^{-1}$. La dérive de E' pour $m_e < 0,05 \text{ g.g}^{-1}$ est donc liée à l'hétérogénéité des sites d'adsorption qui interviennent lorsque $m_e < 0,05 \text{ g.g}^{-1}$, comme nous l'avons relevé précédemment.

L'énergie d'activation E calculée par le modèle est très basse. Avec le fait que les vitesses d'adsorption du n-butane observées expérimentalement sont rapides et avec le fait que Q_{iso} , $|\Delta_a H^0|$ et la variation d'enthalpie de vaporisation du n-butane sont proches, cette faible valeur de E est cohérente avec une adsorption de type physique impliquant des énergies de liaison faibles de type Van der Waals (voir paragraphe 4.1.1.).



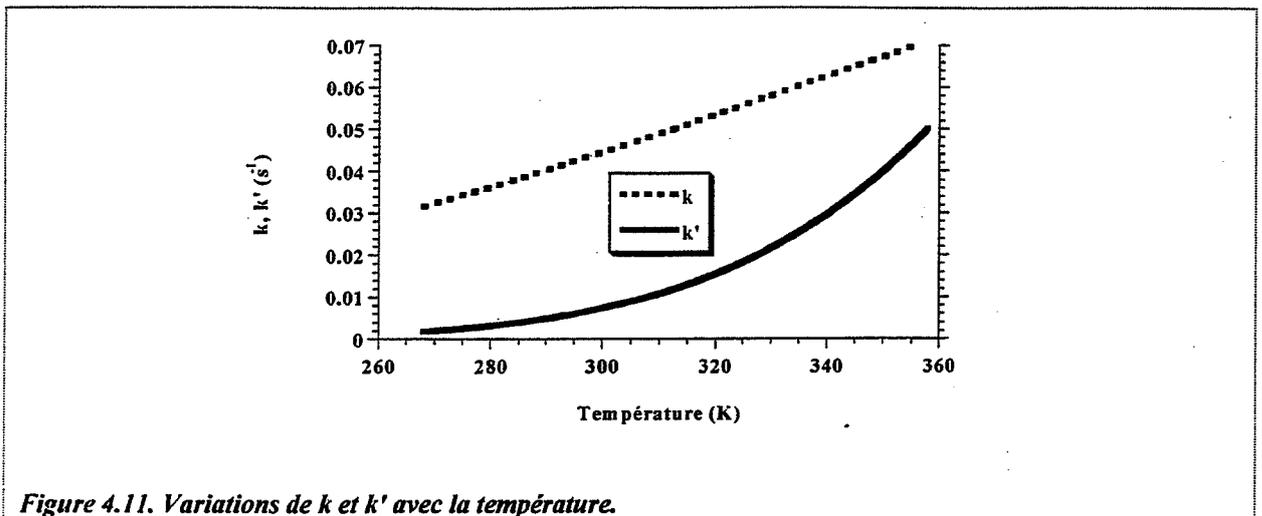


Figure 4.11. Variations de k et k' avec la température.

4.2.2.2.5. Extension de la modélisation

Le modèle présenté plus haut a été en outre utilisé afin d'interpréter les courbes cinétiques d'adsorption obtenues lors de l'étude de l'influence de la taille des granulés (paragraphe 2.4.2.1.), lors de l'influence de la mise en forme de l'adsorbant (paragraphe 2.4.2.2.) et lors de l'étude de l'influence de la nature du gaz vecteur (paragraphe 2.4.1.1.).

4.2.2.2.5.1. Influence de la taille des granulés

Pour appliquer le modèle cinétique précédent dans le cas de granulés de tailles différentes, quelques modifications sont apportées au programme Turbo-Pascal. Il convient en effet de modifier trois paramètres de calcul du programme:

- la valeur de surface interne d'un granulé
- le nombre de granulés dont la prise de masse est mesurée.
- l'expression du Nusselt

Au lieu de 3 granulés de surface externe $S = 37,7 \text{ mm}^2$, nous avons considéré les caractéristiques de l'échantillon de granulés coupés étudiés dans le paragraphe 2.4.2.1., c'est-à-dire 12 granulés de même masse présentant une interface d'échange thermique par convection de surface $S = 14,1 \text{ mm}^2$. Enfin, le calcul de Nu par les équations (E4.75) et (E4.79) suppose que les particules cylindriques présentent une hauteur nettement supérieure à leur diamètre. La forme des granulés coupés s'en éloigne donc fortement. La forme des granulés coupés est moyenne entre la forme précédente (cylindre long) et la forme sphérique pour laquelle l'expression du Nu correspond à l'équation (E4.80). Le nombre de Nusselt considéré dans le cas des granulés coupés est calculé en moyennant les deux nombres de Nusselt pour un cylindre long et pour une sphère.

$$Nu = 2 + 0,6 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (E4.80)$$

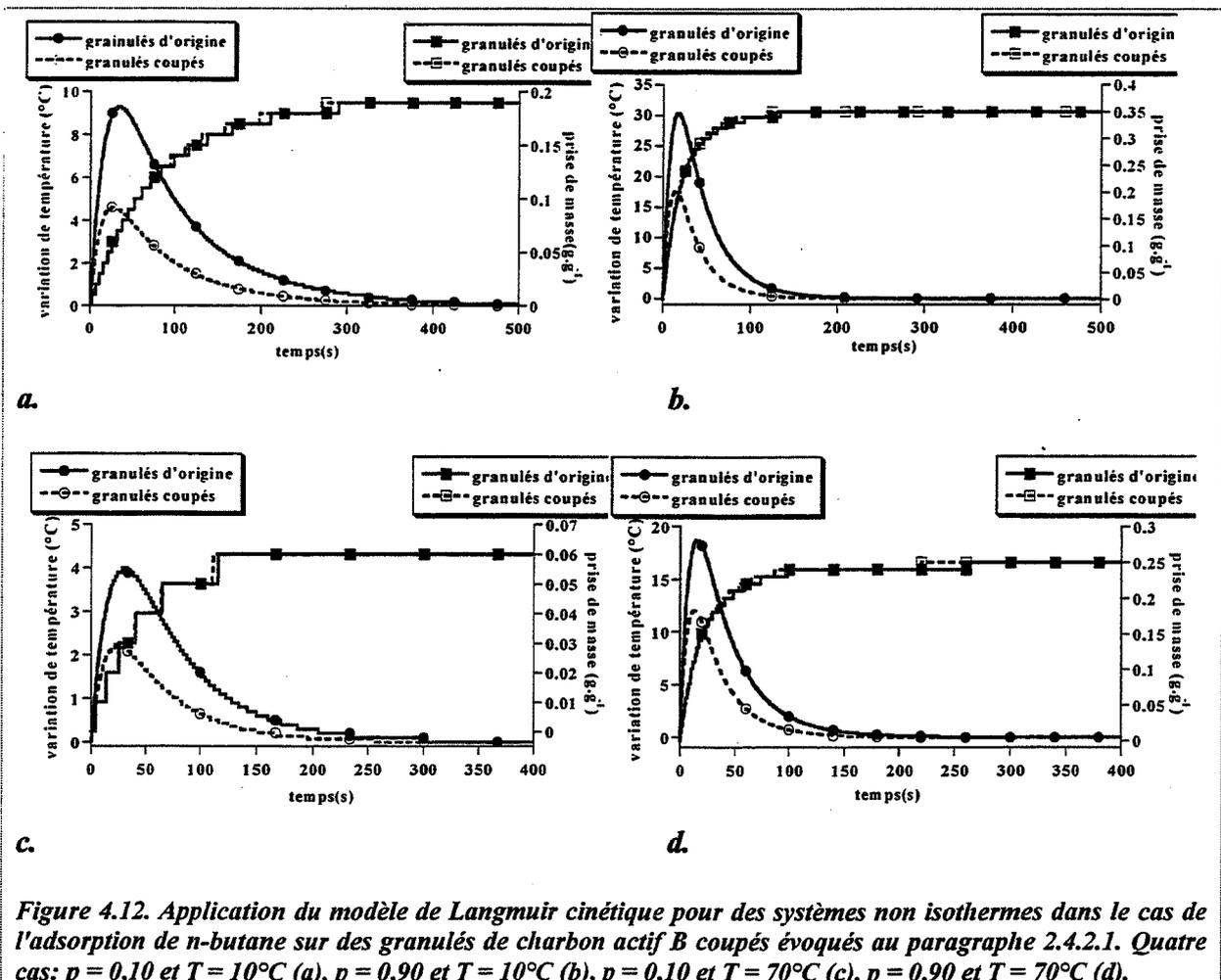
Dans chaque cas de $(p ; T)$ étudié au paragraphe 2.4.2.1., la figure 4.12. compare les prédictions du modèle pour les granulés extrudés originaux et pour les granulés coupés en quatre. Les prédictions du modèle sont fidèles aux résultats expérimentaux dans la mesure où aucun effet de la taille des granulés sur la courbe de prise de masse n'est à noter. Expérimentalement, les courbes de prise de masse des deux types d'échantillons sont aussi

quasiment superposées (voir figure 2.69.). En outre, il était impossible de réaliser expérimentalement la mesure de température interne des granules plus petits. Comme le montre la figure 4.12., le modèle permet de calculer les variations de température interne des granules de taille plus petite. Les variations de température de ces derniers sont moins importantes que celles de granules d'origine.

La diminution de la hauteur h des granules cylindriques (pour un rayon r constant) tend à augmenter le rapport surface externe / volume (S / V), comme le montre l'équation (E4.81). L'équation du bilan énergétique (E4.74) est réécrite de façon à faire apparaître le rapport S / V (ρ_s est la masse volumique du charbon actif) : équation (E4.82). Cette dernière équation montre que, si S / V augmente, la différence $T_g - T$ diminue. Par ailleurs, la chaleur produite est beaucoup moins intense. Ceci se traduit globalement par une diminution de la variation de température interne des granules lorsque leur taille diminue.

$$\frac{S}{V} = \frac{2}{r} + \frac{2}{h} \quad (\text{E4.81})$$

$$\rho_s \frac{V}{S} \frac{d\left(\frac{m(t)}{m_c}\right)}{dt} \frac{\Delta_a H^0}{M_B} - h (T_g(t) - T) = \rho_s \frac{V}{S} \left(C_{p_c} + \frac{m}{m_c}(t) C_p \right) \frac{dT_g(t)}{dt} \quad (\text{E4.82})$$



4.2.2.2.5.2. Influence de la mise en forme du charbon actif

Comme pour l'étude précédente, il convient de modifier les trois paramètres surface d'échange thermique S , nombre de particules solides n et nombre de Nusselt. Pour tester le modèle dans le cas de poudres de charbon actif obtenues à partir de granulés extrudés de charbon actif B, nous considérons deux poudres de granulométrie 100 μm et 400 μm .

Rappelons que les observations effectuées au microscope optique des poudres de charbon actif B obtenues par broyage ont montré que les particules de poudres sont plutôt de forme sphérique (paragraphe 2.4.2.). En supposant la forme des poudres sphérique, il est donc aisé de calculer la surface externe S développée par une particule de poudre.

Pour estimer le nombre de particules pulvérulentes obtenues par broyage d'un échantillon de 3 granulés extrudés de charbon B, nous avons supposé que la masse volumique apparente est identique pour les granulés et pour les poudres. En supposant que le volume des 3 granulés est égal au volume de la poudre obtenue par broyage (à masse égale), il est possible de calculer simplement le nombre n par l'équation (E4.83) où V_g et V_p sont respectivement le volume d'un granulé extrudé et le volume d'une particule pulvérulente.

$$n = 3 \frac{V_g}{V_p} \quad (\text{E4.83})$$

Les résultats du calcul de n et S pour les deux types de poudres considérées se trouvent tableau 4.6.

Enfin, en ce qui concerne le calcul du nombre de Nusselt, nous avons considéré les particules comme sphériques donc nous avons utilisé l'équation (E4.80).

diamètre des particules de poudre (μm)	100	400
S (m^2)	$3,14 \cdot 10^{-8}$	$5,02 \cdot 10^{-7}$
n	90000	1410

Tableau 4.6. Valeurs de S et de n calculées dans le cas de deux poudres de granulométrie 100 μm et 400 μm .

Rappelons que l'étude expérimentale menée au paragraphe 2.4.2.2.2. a montré que:

- la vitesse d'adsorption est plus importante dans le cas de poudres
- la taille des particules de poudre n'a aucun effet sur la vitesse d'adsorption

La modélisation cinétique a été réalisée en utilisant les paramètres du tableau 4.6. et l'équation (E4.80) pour les conditions (p ; T) considérées lors de l'étude expérimentale, c'est-à-dire ($p = 0,40$; $T = 10^\circ\text{C}$) et ($p = 0,40$; $T = 70^\circ\text{C}$).

La figure 4.13. permet de comparer les prédictions du modèle dans le cas des granulés d'origine et dans le cas de la poudre 100 μm . Le décalage des courbes de prise de masse représente correctement les résultats expérimentaux, c'est-à-dire que la vitesse d'adsorption est légèrement plus grande dans le cas des poudres. Le modèle permet de surcroît de calculer les

variations de température interne de la poudre. Celles-ci sont faibles : elles ne dépassent pas 2°C.

La figure 4.14. permet de comparer les prédictions du modèle dans le cas des deux poudres 100 µm et 400 µm. Là aussi, les prédictions du modèle représentent correctement les résultats obtenus expérimentalement : les courbes de prise de masse prédites pour les deux poudres sont parfaitement superposées. Concernant la poudre 400 µm, il est enfin remarquable que le modèle prédit une légère surtempérature allant jusqu'à 3,5°C.

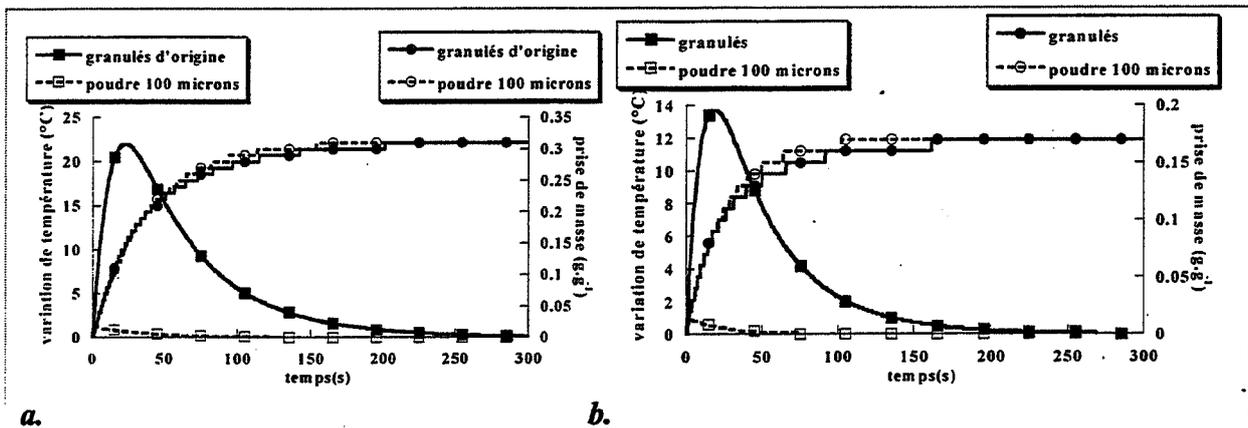


Figure 4.13. Application du modèle cinétique de Langmuir pour des systèmes non isothermes dans le cas de l'adsorption de n-butane sur le charbon actif B et sur ce même charbon réduit en poudre. Conditions de l'adsorption : $p = 0,40$ et $T = 10^\circ\text{C}$ (a), $p = 0,40$ et $T = 70^\circ\text{C}$ (b).

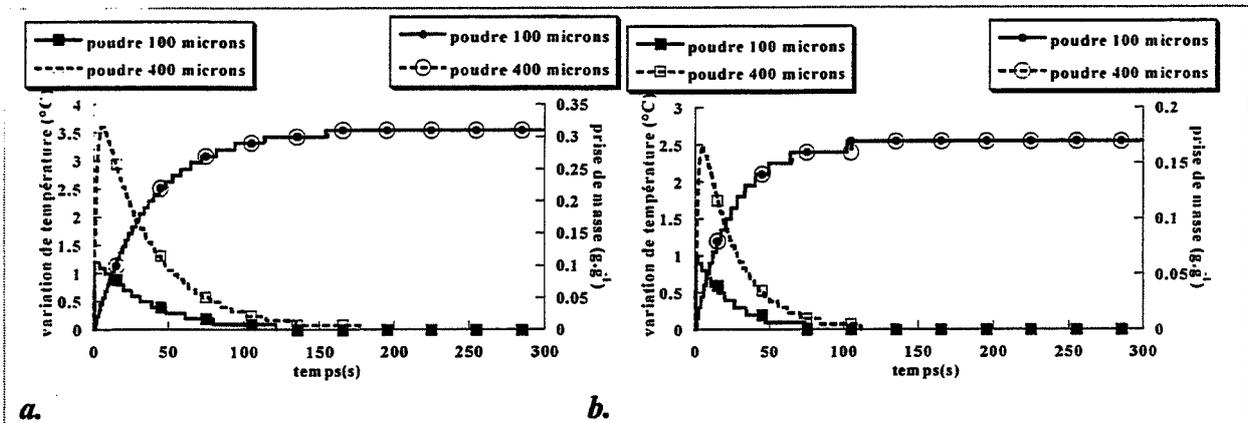


Figure 4.14. Application du modèle cinétique de Langmuir pour des systèmes non isothermes dans le cas de l'adsorption de n-butane sur le charbon actif réduit en poudre de deux granulométrie différentes (diamètre moyen de 100 µm et 400 µm). Conditions de l'adsorption : $p = 0,40$ et $T = 10^\circ\text{C}$ (a), $p = 0,40$ et $T = 70^\circ\text{C}$ (b).

4.2.2.2.5.3. Influence de la nature du gaz vecteur

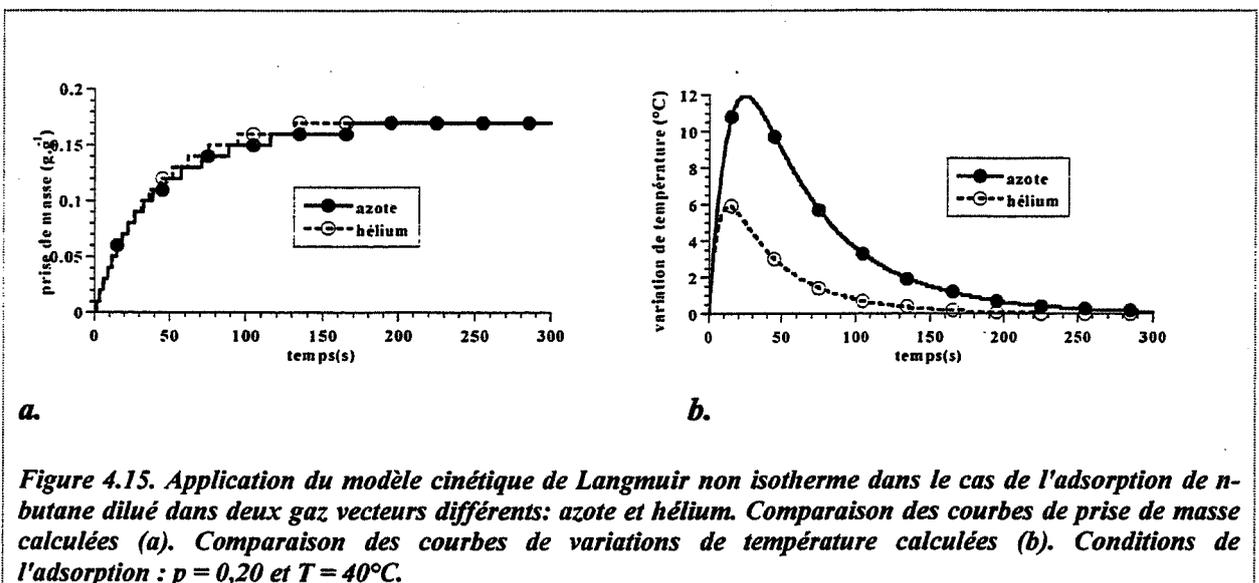
Comme pour les points précédents, quelques modifications sont apportées au programme Turbo-Pascal afin d'appliquer le modèle cinétique de Langmuir pour des systèmes non isothermes dans le cas d'un gaz vecteur autre que l'azote. Il s'agit de remplacer les caractéristiques masse volumique ρ , conductivité thermique K_t , viscosité μ et capacité calorifique C_p de l'azote par celles de l'hélium.

Rappelons que l'étude expérimentale menée au paragraphe 2.4.1.1. a donné les résultats suivants:

- les variations de température sont moins fortes dans le cas de l'hélium.
- les vitesses d'adsorption sont légèrement plus importantes dans le cas de l'hélium

La figure 4.15. permet de comparer les courbes de prise de masse et de variations de température interne prédites par le modèle quand les caractéristiques de l'azote ou les caractéristiques de l'hélium sont injectées dans le modèle. Les deux courbes de prise de masse calculées par le modèle ne sont pas superposées : les prédictions du modèles sont fidèles au décalage observé expérimentalement. D'autre part, l'évolution des courbes de variation de température prédite par le modèle correspond aussi à l'évolution observée expérimentalement.

Par conséquent le modèle cinétique de Langmuir pour des systèmes non isothermes permet de représenter correctement l'évolution des courbes expérimentales lorsque l'hélium est employé à la place de l'azote en tant que gaz vecteur.



4.2.2.2.5.4. Intégration du modèle cinétique de Langmuir non isotherme à la modélisation de l'adsorption de n-butane sur un filtre de charbon actif B

Notre modèle cinétique de Langmuir pour des systèmes non isothermes présenté au cours des dernières pages permet de prédire les variations de température et de prise de masse d'un échantillon de charbon actif en présence de n-butane à l'échelle du granulé.

Il est donc possible d'utiliser ce modèle "local" à l'échelle d'un filtre tel que celui utilisé lors des expériences décrites au chapitre 2. L'utilisation de notre modèle au niveau du filtre permettrait de prédire les allures des courbes de perçage et des variations de températures en différents points du filtre telles que celles présentées aux paragraphes 2.3.2.

La modélisation à l'échelle du filtre doit tenir compte de l'évolution de la composition du mélange gazeux : en effet plus un point du filtre est proche de la sortie, plus le mélange gazeux est pauvre en n-butane. Le filtre est découpé en tranches élémentaires de longueur dx sur chacune desquelles on peut appliquer le modèle de Langmuir non isotherme "local", en

considérant la pression partielle relative de n-butane réelle p_r au point d'abscisse x (et non la pression partielle relative en entrée de filtre p). Sur la tranche numéro k de longueur dx , les équations (E4.73) et (E4.74) du modèle deviennent donc respectivement (E4.84) et (E4.85).

$$\frac{d\theta_k(t)}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT_k(t)}\right) P_r (1 - \theta_k(t)) - k'_0 \exp\left(\frac{-E'}{RT_k(t)}\right) \quad (\text{E4.84})$$

$$\frac{dm_k(t)}{dt} \frac{\Delta_a H^0}{M_B} - hS(T_k(t) - T) = (m_c C_{p_c} + m_k(t) C_p) \frac{dT_k(t)}{dt} \quad (\text{E4.85})$$

Les bilans de matière et de chaleur sur le filtre sur la longueur dx associés aux équations "locales" (E4.84) et (E4.85) peuvent ainsi permettre le calcul de la prise de masse et de la température de la tranche dx à chaque instant. Par conséquent, les courbes de perçage et de variation de température du filtre peuvent être prédites de cette manière.

4.3. Modélisation dans le cas de mélanges binaires d'hydrocarbures

4.3.1. Modélisation thermodynamique

Le modèle de Langmuir permet de prédire correctement les isothermes d'adsorption expérimentales pour tous les hydrocarbures envisagés dans cette étude (gaz seul présent dans le balayage). En ce qui concerne la modélisation de l'adsorption de mélanges d'hydrocarbures sur le plan thermodynamique, nous avons de même considéré le modèle de Langmuir thermodynamique. Les prédictions du modèle thermodynamique de Langmuir sont confrontées aux résultats expérimentaux pour huit des neuf mélanges présentés au paragraphe 2.3.1.3.

L'expression mathématique du modèle thermodynamique de Langmuir correspond à l'équation (E4.8) explicitée au paragraphe 4.1 et que nous reformulons selon l'équation (E4.86) où $K(i)$ et $m_{\text{tot}}(i)$ se rapportent respectivement aux paramètres K et m_{tot} du constituant i du mélange. La pression partielle relative du constituant i s'écrit $p(i)$ et la masse adsorbée à l'équilibre du constituant i en mélange binaire s'écrit $m_e(i)$.

$$m_e(i) = m_{\text{tot}}(i) \frac{K(i)p(i)}{1 + \sum_i K(i)p(i)} \quad (\text{E4.86})$$

Les masses fixées à l'équilibre de chaque constituant 1 et 2 de mélanges binaires d'hydrocarbures ont été calculées à partir de l'équation (E4.86) et des paramètres $K(i)$ et $m_{\text{tot}}(i)$ calculés dans le paragraphe 4.2.1.2. (tableau 4.3.). La masse totale fixée à l'équilibre correspond bien sûr à $m_e = m_e(1) + m_e(2)$. Dans le tableau 4.7., les valeurs de m_e calculées par le modèle sont comparées à celles mesurées expérimentalement pour huit des neuf mélanges considérés pour l'étude. En effet, étant donné que le méthane est faiblement adsorbé par le charbon actif B, peu de résultats expérimentaux ont été obtenus dans le cas du méthane, ce qui empêche l'estimation de $K(\text{méthane})$ et $m_{\text{tot}}(\text{méthane})$. C'est pourquoi le mélange f n'apparaît pas dans le tableau 4.7.

Les valeurs rassemblées dans le tableau montrent que les écarts entre valeurs de m_e calculées et valeurs de m_e expérimentales sont assez faibles. Les écarts ne dépassent pas 5,5% pour les mélanges a à h. Seul le mélange i présente un écart nettement supérieur (16%). Le modèle thermodynamique de Langmuir est donc capable de prédire l'équilibre d'adsorption de mélanges binaires d'hydrocarbures sur le charbon actif B.

Par conséquent le modèle de Langmuir permet d'interpréter correctement l'équilibre d'adsorption de mélanges d'hydrocarbures gazeux binaires sur le charbon actif B. Comme nous l'avons présenté au paragraphe 4.2.1.3., les sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant correspondent à des fonctions chimiques de type C-H. Dans le cas de mélange de deux hydrocarbures, l'adsorption sur ces sites d'adsorption est donc concurrentielle. Les quantités d'hydrocarbures fixées dans le cas de mélanges dépendent donc directement des paramètres du modèle de Langmuir $m_{tot}(i)$ et $K(i)$ pour chaque constituant pris seul.

référence du mélange	m_e calculée par le modèle ($g \cdot g^{-1}$)	m_e expérimentale ($g \cdot g^{-1}$)	écart (%)
a	0,127	0,125	1,6
b	0,203	0,197	3,0
c	0,225	0,234	3,9
d	0,211	0,208	1,4
e	0,124	0,131	5,5
g	0,181	0,187	3,2
h	0,285	0,278	2,5
i	0,248	0,210	16,6

Tableau 4.7. Comparaison entre les valeurs de m_e mesurée expérimentalement par gravimétrie et celle calculée par le modèle.

4.3.2. Interprétation cinétique

Nous avons admis la nature compétitive de l'adsorption de mélanges binaires d'hydrocarbures sur les sites de type C-H du charbon actif B. Cela permet d'interpréter les quantités d'hydrocarbures fixés obtenues expérimentalement à l'équilibre. Il s'agit maintenant de voir si nous pouvons aussi interpréter la cinétique d'adsorption de mélanges binaires sur le charbon actif B. Nous considérerons les résultats expérimentaux obtenus au niveau du granulé (paragraphe 2.3.1.3.) et d'autre part les résultats expérimentaux obtenus au niveau du filtre (paragraphe 2.3.2.2.).

4.3.2.1. Interprétation des résultats d'adsorption au niveau du granulé

Pour tous les mélanges binaires présentés au paragraphe 2.3.1.3. (figure 2.52), nous avons remarqué que, d'un point de vue cinétique, l'adsorption d'un mélange à un instant donné est semblable au comportement du constituant présentant la vitesse d'adsorption la plus forte à cet instant, pris seul. Notons que seuls les prises de masses sont considérées ici, la température étant considérée comme un facteur secondaire.

Ainsi, à un instant donné, seul le constituant présentant la plus forte vitesse d'adsorption se fixe majoritairement. L'exemple le plus flagrant est le mélange f : comparé au méthane, le n-butane présente une très forte interaction avec la surface. L'adsorption du mélange se déroule donc à la même vitesse que celle du n-butane seul jusqu'au moment où le n-butane atteint l'équilibre. A partir de ce moment, c'est le méthane qui présente la plus forte vitesse d'adsorption sur la surface adsorbante et la vitesse d'adsorption du mélange est alors identique à celle de ce dernier constituant seul.

Seuls les cas h et i (cas particulier du cas I) sont légèrement différents. En effet, dans les premiers instants, l'adsorption du mélange ne se comporte pas comme celle d'un de ses constituants en particulier. Ceci est dû au fait que les vitesses d'adsorption des hydrocarbures constitutifs du binaire pris seuls présentent la même valeur. Les deux constituants du mélange présentent donc dans les premiers instants des intensités d'interaction très proches et sont donc adsorbés simultanément.

La nature compétitive de l'adsorption des constituants d'un mélange d'hydrocarbures permet donc d'interpréter ces résultats.

Il faut remarquer que ce comportement est observé avec un système ouvert. Pour un système fermé, l'enrichissement progressif dans le gaz du constituant le moins rapide modifierait probablement les résultats.

4.3.2.2. Interprétation des résultats d'adsorption au niveau du filtre

Nous allons tenter d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus en sortie de filtre par CPG sur les quatre mélanges b, d, e et h (paragraphe 2.3.2.2.). Le temps de perçage $t(i)$ pour un hydrocarbure i seul peut être calculé par l'équation (E4.87) exprimant le temps de perçage $t(i)$ [s] en fonction de la masse de charbon actif contenu dans le filtre m_c [g], de la masse molaire de l'hydrocarbure i $M(i)$ [g.mol⁻¹], du volume molaire v_{mol} (22,4 L.mol⁻¹), de la masse d'hydrocarbure adsorbée à l'équilibre sur un granulé $m_e(i)$ [g.g⁻¹], du débit volumique q_e [L.s⁻¹], de la pression partielle d'entrée $p(i)$ [-] de i .

$$t(i) = \frac{m_c m_e(i) v_{mol}}{q_e p(i) M(i)} \quad (E4.87)$$

4.3.2.2.1. Mélange b (n-butane 0,10 atm / propane 0,10 atm / 10°C)

Le mélange b est un mélange représentatif du cas I : à chaque instant la vitesse de fixation du n-butane seul (hc_1) sur la surface solide est plus élevée que celle du propane seul (hc_2) et la masse adsorbée à l'équilibre de hc_1 seul est plus importante que celle de hc_2 seul (figure 2.52.b.). Le fait que la masse de n-butane fixée à l'équilibre est nettement plus importante que celle de propane (au niveau du granulé) explique que le temps de perçage dans le filtre du propane seul soit nettement plus faible que celui du n-butane seul (figure 2.60.b_s). En effet, d'après l'équation (E4.87), si $p(\text{propane}) = p(\text{n-butane}) = 0,10$ et si $m_e(\text{n-butane}) > m_e(\text{propane})$ alors $t(\text{n-butane}) > t(\text{propane})$. Ceci montre que, dans le cas des constituants du mélange b, pour interpréter les courbes de perçage des hydrocarbures seuls à partir des courbes de prise de masse au niveau du granulé, l'effet cinétique "local" (au niveau du granulé) est négligeable par rapport à l'effet thermodynamique "local" : si un constituant

s'adsorbe en grande quantité à l'échelle du granulé, son temps de perçage en sortie de filtre sera plus grand.

Dans le cas du mélange (figure 2.60.b_M), n-butane et propane apparaissent en sortie de filtre simultanément. Ceci peut être interprété à partir des résultats expérimentaux au niveau d'un granulé de charbon actif (figure 2.52.b). A l'échelle du granulé, le n-butane est adsorbé en plus grande quantité à l'équilibre que le propane donc, à l'échelle du filtre, le n-butane se fixe en priorité et majoritairement en entrée de filtre (partie amont). Puisque le mélange s'appauvrit vite en n-butane, le propane restant se fixe donc sans concurrence dans la partie aval du filtre (partie proche de la sortie). Concernant cette partie aval du filtre, il y a ensuite compétition entre le propane déjà fixé (mais qui présente moins d'affinité avec la surface que le n-butane) et le n-butane dont la partie amont du filtre est saturée. C'est pourquoi le n-butane apparaît en sortie de filtre plus tôt en mélange que seul. Le n-butane ayant une meilleure affinité pour la surface adsorbante que le propane, le premier chasse progressivement le second qui occupe certains sites d'adsorption dans la partie aval du filtre. Ceci explique l'apparition simultanée du premier plateau incliné sur la courbe de perçage de n-butane en mélange (une partie du n-butane se fixe dans la partie aval du filtre) et du pic $P / P_S > 1$ de la courbe de perçage du propane. En effet, en se fixant, le n-butane chasse une partie du propane fixé sur le charbon actif d'où une pression partielle de propane en sortie de filtre supérieure à celle à l'entrée du filtre.

4.3.2.2.2. Mélange d (propane 0,90 atm / n-butane 0,05 atm / 10°C)

Le mélange d est un mélange caractéristique du cas II (figure 2.52.d.) : le n-butane seul (hc_2) est fixé nettement plus lentement que le propane seul (hc_1) jusqu'au temps t_1 (puis c'est le contraire) et la quantité de n-butane adsorbée à l'équilibre est inférieure à celle de propane.

Dans le cas de propane 0,90 atm et de n-butane 0,10 atm, le rapport $t(\text{n-butane}) / t(\text{propane})$ calculé par l'équation (E4.87) est 9,4, ce qui correspond au rapport des temps de perçage des hydrocarbures seuls mesurés expérimentalement (figure 2.60.d_S). Contrairement au mélange b, ceci montre que, dans le cas des constituants du mélange d, pour interpréter les courbes de perçage des hydrocarbures seuls à partir des courbes de prise de masse au niveau du granulé, l'effet thermodynamique "local" n'est pas seul en cause car les pressions partielles des deux hydrocarbures en entrée de filtre sont ici très différentes et leur influence entre en ligne de compte.

Dans le cas du mélange, la courbe de perçage du propane reste inchangée par rapport à celle du propane seul (figure 2.60.d_M). En effet, ceci peut être expliqué par le fait que le propane fortement majoritaire dans le mélange impose son comportement. Ainsi, la concurrence entre propane et n-butane entraîne un temps de perçage plus faible pour le n-butane en mélange que pour le n-butane seul.

4.3.2.2.3. Mélange e (éthane 0,90 atm / n-butane 0,05 atm / 10°C)

Le mélange représente le cas III (figure 2.52.e.) : au niveau du granulé, la vitesse d'adsorption de l'éthane (hc_1) est plus importante que celle du n-butane (hc_2) dans les premiers instants puis c'est le contraire. En outre, la masse de n-butane fixée à l'équilibre est nettement plus importante que celle de l'éthane.

La masse d'éthane fixée à l'équilibre sur un granulé est faible. Ceci explique l'apparition quasi immédiate de l'éthane en sortie de filtre lorsque celui-ci est seul (figure 2.60.e_S). Dans le cas du mélange e, pour interpréter les courbes de perçage à partir des courbes de prise de masse au niveau du granulé, l'effet de l'aspect cinétique "local" (au niveau du granulé) est nettement négligeable devant l'effet de l'aspect thermodynamique "local" (comme pour le mélange b). De plus, d'après l'équation (E4.87), la valeur du rapport $p(\text{éthane}) / p(\text{n-butane})$ contribue à augmenter le rapport $t(\text{n-butane}) / t(\text{éthane})$.

Dans le cas du mélange (figure 2.60.e_M), comme $m_e(\text{éthane}) < m_e(\text{n-butane})$ et $p(\text{éthane}) > p(\text{n-butane})$, l'éthane impose son comportement et apparaît en sortie de filtre dès l'instant initial (comme s'il était seul). Comme pour le mélange b, ceci induit, dans les premiers instants, une présence majoritaire de n-butane dans la partie amont du filtre et une présence majoritaire d'éthane dans la partie aval du filtre (à cause de l'appauvrissement du mélange en n-butane dans la partie aval du filtre). Concernant la partie aval du filtre, il y a dans les instants suivants une concurrence entre une partie de l'éthane déjà fixée et le n-butane, donc un peu de n-butane remplace une partie de l'éthane déjà fixée sur le filtre (comme pour le mélange b). Le remplacement de l'éthane par le n-butane n'étant pas très important, l'allure des courbes de perçage reste classique (contrairement au mélange b). Mais le temps de perçage du n-butane sera alors légèrement plus faible lorsqu'il est en mélange que s'il est seul.

4.3.2.2.4. Mélange h (néopentane 0,10 atm / n-butane 0,10 atm / 10°C)

Le mélange h est cas particulier du type I pour lequel les vitesses d'adsorption du néopentane (hc_1) seul et du n-butane (hc_2) seul sont égales jusqu'à un degré d'avancement élevé (figure 2.52.h.). En outre les quantités de hc_1 (seul) et de hc_2 (seul) sont proches.

Les effets cinétique et thermodynamique "locaux" sont presque identiques. Les courbes de perçage des deux constituants seuls sont donc quasiment superposées (figure 2.60.h_S). Les courbes de perçage des constituants en mélange (figure 2.60.h_M) sont aussi superposées mais décalées plus bas sur l'échelle du temps par rapport aux courbes de perçage des constituants pris seuls. Puisque les deux constituants du mélange ont presque la même affinité envers la surface solide, le filtre se comporte en présence du mélange en fait comme si il devait fixer hc_1 ou hc_2 seul mais en quantité deux fois plus importante. Il est d'ailleurs remarquable que le perçage se produit à 30 min environ lorsque hc_1 ou hc_2 est seul, et à 15 min environ lorsqu'il s'agit du mélange hc_1 / hc_2 .

4.3.2.2.5. Conclusion

L'interprétation qualitative complète des courbes de perçage dans le filtre des constituants d'un mélange à partir des courbes de prise de masse sur granulé n'est pas aisée. Mais, au vu des quatre exemples présentés, il semble que l'effet cinétique "local" soit nettement négligeable devant l'effet thermodynamique "local" et des écarts entre pressions partielles des constituants. Les classifications des mélanges binaires proposées pour l'adsorption à l'échelle d'un granulé ne sont donc plus parfaitement valables à l'échelle du filtre. Une extension de la modélisation proposée pour représenter l'adsorption d'un hydrocarbure seul sur un filtre (telle que nous l'avons présentée au paragraphe 4.2.2.2.5.4.) pourrait être développée pour rendre compte de l'évolution de l'adsorption d'un mélange binaire dans un filtre.

Pour conclure, d'un point de vue thermodynamique, la nature compétitive des hydrocarbures envers les sites d'adsorption permet d'interpréter qualitativement les courbes de perçage des constituants des différents mélanges étudiés au paragraphe 2.3.2.2. Une interprétation quantitative est envisageable pour l'avenir en faisant intervenir l'évolution des températures et des compositions dans le temps et dans l'espace au sein du lit.

4.4. Conclusion du chapitre

Du point de vue de l'équilibre thermodynamique, le modèle de Langmuir permet de prédire fidèlement les isothermes d'adsorption d'hydrocarbures légers (C_1 à C_5) sur le charbon actif granulé extrudé B, en fonction de la température et de la pression partielle d'hydrocarbure. Les valeurs énergétiques Q_{iso} et $\Delta_a H^0$ déduites des isothermes sont cohérentes avec une adsorption de type physique car proches de la variation d'enthalpie de vaporisation de l'hydrocarbure. D'autre part, la répartition énergétique des sites d'adsorption est homogène sur la quasi totalité du domaine de recouvrement, ce qui est cohérent avec les hypothèses inhérentes au modèle de Langmuir. Ce modèle permet aussi d'interpréter les résultats à l'équilibre de l'adsorption de mélanges binaires d'hydrocarbures sur le charbon actif B.

Du point de vue cinétique, le modèle de Langmuir classique a été adapté pour prendre en compte la double évolution prise de masse / température au cours du temps lors de l'adsorption d'hydrocarbures sur le charbon actif B (observée expérimentalement). Ce modèle cinétique de Langmuir pour des systèmes non isothermes est fondé sur l'expression de la vitesse d'adsorption pour une étape d'adsorption limitante selon le mécanisme de Langmuir d'une part et sur le bilan thermique à l'intérieur d'un granulé d'autre part. Ce modèle permet de prédire correctement l'ensemble des courbes cinétiques de prise de masse et de variation de température interne lors de l'adsorption du n-butane sur le charbon actif granulé B. L'évolution de l'énergie d'activation E' avec le degré de recouvrement est cohérente avec les hypothèses du modèle de Langmuir (distribution énergétique homogène sur la quasi totalité du domaine de recouvrement). De plus, la faible valeur de E est cohérente avec une adsorption faiblement activée donc se rapprochant d'une physisorption. Nous avons aussi montré que le modèle permet d'interpréter l'effet de la taille et de la mise en forme des grains ainsi que l'influence du gaz vecteur sur l'évolution des courbes cinétiques d'adsorption. Enfin, la nature compétitive des sites d'adsorption permet d'interpréter les résultats expérimentaux cinétiques d'adsorption de mélanges binaires d'hydrocarbures sur le charbon actif B.

Bibliographie

du chapitre 4

- [1] A. Clark, *The Theory of Adsorption and Catalysis*, Academic Press, Londres, 1970, p.137.
- [2] Site web de International Adsorption Society : <http://ias.vub.ac.be/General>.
- [3] R. Didier, *Chimie Générale*, Lavoisier, Paris, 1984, p.396.
- [4] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, Londres, 1999.
- [5] M. Green, *Sensors and Actuators*, 1, 379 (1981).
- [6] P.J.M. Carrott, K.S.W. Sing, *J. Chromatogr.*, 406, 139 (1987).
- [7] R.H. Bradley, B. Rand, *J. of Colloid and Interface Science*, 169, 168 (1995).
- [8] A.D. Crowell, *The Solid-Gas Interface*, tome 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1967, p.175.
- [9] A. Derylo-Marczewska, M. Jaroniec, *Surf. And Colloid Sci.*, 14, 301 (1987).
- [10] I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1361 (1918).
- [11] S. Brunauer, L.E. Copeland, D.L. Kantro, *The Solid Gas Interface*, vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1967, p.77.
- [12] R. Sips, *J. Chem. Phys.*, 16, 490 (1948).
- [13] H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, Londres, p.120.
- [14] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, « Active Carbon », Marcel Dekker Inc, New York, 1988.
- [15] B. Rand, *J. of Colloid and Interface Science*, 56, 337 (1976).
- [16] H. Marsh, B. Rand, *J. of Colloid and Interface Science*, 33, 101 (1970).
- [17] A.M. Puziy, R. Leboda, V.I. Bogillo, V.P. Shkilev, A. Lodyga, *Ads. Sc. & Tech.*, 12, 267 (1995).
- [18] G.L. Aranovich, M.D. Donohue, *Carbon*, 33, 1369 (1995).
- [19] N. Sundaram, *Langmuir*, 9, 1568 (1993).
- [20] N. Sundaram, *Langmuir*, 11, 3223 (1995).
- [21] G.O. Wood, *Carbon*, 30, 593 (1992).
- [22] R.H. Bradley, B. Rand, *Fuel*, 72, 389 (1993).
- [23] H. Herden, U. Löffler, R. Schöllner, *J. of Colloid and Interface Science*, 144, 477 (1991).
- [24] J. Toth, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 69, 311 (1971).
- [25] G.L. Aranovich, *J. of Coll. And Int. Sc.*, 141, 30 (1991).
- [26] A.L. Myers, J.M. Prausnitz, *AIChE*, 11, 121 (1964).
- [27] S.C. Wang, C. Tien, *AIChE*, 28, 565 (1982).
- [28] M.B. Calligaris, C. Tien, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60, 772 (1982).
- [29] E. Richter, W. Schütz, A.L. Myers, *Chem. Eng. Sc.*, 44, 1609 (1988).
- [30] O. Talu, A.L. Myers, *AIChE*, 34, 1887 (1988).
- [31] E. Costa, J.L. Sotello, G. Calleja, C. Marron, *AIChE*, 27, 5 (1981).
- [32] E. Buss, *Gas Sep. Purif.*, 9, 189 (1995).

- [33] S. Sircar, *AIChE*, 41, 1135 (1995).
- [34] S. Suwanayuen, R.P. Danner, *AIChE*, 26, 68 (1980).
- [35] T.W. Cochran, R.L. Kabel, R.P. Danner, *AIChE*, 31, 268 (1985).
- [36] S. Suwanayuen, R.P. Danner, *AIChE*, 26, 76 (1980).
- [37] C.C. Huang, J.R. Fair, *AIChE*, 34, 1861 (1988).
- [38] S. Sircar, A.L. Myers, *Surface Science*, 205, 353 (1988).
- [39] W.A. House, *Colloid Science*, 4, 1 (1983).
- [40] M. Heuchel, M. Jaroniec, *Langmuir*, 11, 4532 (1995).
- [41] H.D. Do, D.D. Do, *Gas Sep. & Purif.*, 8, 77 (1994).
- [42] A.L. Myers, D.Y. Ou, *AIChE Symposium series*, 78, 71 (1982).
- [43] M.M. Dubinin, H.F. Stoeckli, *J. Colloid Interface Sci.*, 75, 34 (1980).
- [44] J. Choma, M. Jaroniec, S. Zietek, *Materials Chemistry and Physics*, 25, 323 (1990).
- [45] M. Jaroniec, R. Madey, *J. Phys. Chem.*, 93, 5225 (1989).
- [46] D.P. Valenzuela, A.L. Myers, O. Talu, I. Zwiebel, *AIChE*, 34, 397 (1988).
- [47] C.R.C. Jensen, N.A. Seaton, V. Gusev, J.A. O'Brien, *Langmuir*, 13, 1205 (1997).
- [48] W.J. Weber, E.H. Smith, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1040 (1987).
- [49] G. McKay, M.J. Bino, A. Altememi, *Wat. Res.*, 20, 435 (1986).
- [50] G. McKay, *Water, Air and Soil Pollution*, 60, 117 (1991).
- [51] C.R. Wilke, P. Chang, *AIChE*, 1, 264 (1955).
- [52] J.L. Schmidt, A.V. Pimenov, A.I. Lieberman, H.Y. Cheh, *Sep. Sc. Tech.*, 32, 2105 (1997).
- [53] A. Bouzaza, V. de Guardia, M. Le Bot, A. Laplanche, 1st European Congress on Chemical Engineering, 4, 2821 (1997).
- [54] M. Suzuki, K. Kawazoe, *J. of Chem. Eng. Of Japan*, 8, 379 (1975).
- [55] R.K. Smith, A.B. Metzner, *J. Phys. Chem.*, 68, 2741 (1964).
- [56] M. Ponzi, J. Papa, J.B.P. Rivarola, G. Zgrablich, *AIChE*, 23, 347 (1977).
- [57] X. Jin, J. Talbot, N.H.L. Wang, *AIChE*, 40, 1685 (1994).
- [58] J. Fettig, H. Sontheimer, *J. Environ. Eng.*, 113, 764 (1987).
- [59] D.W. Hand, J.C. Crittenden, *J. Environ. Eng.*, 109, 82 (1983).
- [60] J. Villadsen, W.E. Stewart, *Ind. Eng. Chem.*, 22, 1483 (1967).
- [61] P.L.J. Mayfield, D.D. Do, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1262 (1991).
- [62] X. Hu, G.N. Rao, D.D. Do, *Gas Sep. and Purif.*, 7, 39 (1993).
- [63] X. Hu, G.N. Rao, D.D. Do, *Gas Sep. and Purif.*, 7, 197 (1993).
- [64] X. Hu, D.D. Do, *Chem. Eng. Science*, 48, 1317 (1993).
- [65] X. Hu, B. King, D.D. Do, *Gas Sep. and Purif.*, 8, 175 (1994).
- [66] X. Hu, D.D. Do, *Langmuir*, 10, 3296 (1994).
- [67] P.J. Reucroft, D. Rivin, *Carbon*, 35, 1067 (1997)
- [68] G. Rychlicki, A.P. Terzyk, *J. of Th. Analysis*, 45, 961 (1995)
- [69] H.L. Johnston, K.E. McCloskey, *J. Phys. Chem.*, 44, 1038 (1940)
- [70] T. Titani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 5, 98 (1930)
- [71] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, J. Wiley & Sons, New York, 1960.

CONCLUSION

➤ *Contexte de l'étude*

En nous appuyant sur une étude bibliographique, nous avons présenté les caractéristiques majeures des charbons actifs qui conditionnent leur pouvoir adsorbant et donc leur utilisation industrielle. Trois caractéristiques ressortent principalement :

- *Texture poreuse*

L'abondance de micropores au sein de la texture poreuse confère au charbon actif une grande surface spécifique et un fort pouvoir adsorbant.

- *Nature chimique des sites de surface*

Les charbons actifs contiennent majoritairement des atomes de carbone à leur surface qui, combinés avec des atomes d'hydrogène et d'oxygène, forment des groupements fonctionnels. Il est très difficile de déterminer précisément la nature de ces groupements car ils ne se présentent pas sous la forme de fonctions organiques classiques. L'ajout d'autres éléments chimiques peut être réalisé, par exemple par imprégnation, en vue d'applications particulières nécessitant des groupements fonctionnels ne pouvant être formés directement par activation.

- *Mise en forme*

Les charbons actifs se présentent sous trois formes principales : poudre, granulés ou tissu. La mise en forme conditionne la dureté du produit final tandis que la taille des particules solides ou les dimensions des tissus influencent la perte de charge de l'adsorbant.

Pour les deux procédés classiques d'activation (par voie liquide et par voie gazeuse), les caractéristiques texturales et chimiques d'un charbon actif résultent de l'optimisation des paramètres d'activation (nature de l'agent activant, concentration de l'agent activant, température et temps d'activation) combinés aux caractéristiques du matériau précurseur. Il n'existe donc pas de loi générale car chaque combinaison est un cas particulier. Toutefois le nombre élevé de combinaisons permet d'obtenir une large variété de matériaux adsorbants. La possibilité de couplage entre les deux modes d'activation et la possibilité de traitements complémentaires permet de multiplier encore les caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs.

Ainsi, pour chaque application industrielle visée, un charbon actif, préparé dans des conditions particulières, peut être indiqué spécifiquement. Le charbon actif considéré pour la première application visée dans ces travaux (fixation de vapeurs d'essence) est un charbon actif de forme granulée extrudée (charbon actif B) qui permet un bon compromis entre perte de charge et capacité d'adsorption envers les hydrocarbures. Les charbons actifs considérés pour la deuxième étude présentée dans ce manuscrit (fixations d'odeurs) sont des tissus ou feutres (charbons actifs FC 1201, RS 1301, CS 1501, CS 150-KOH et AR). Cette mise en forme est adaptée à la configuration des systèmes de désodorisation d'habitacles automobiles.

➤ Caractérisation des charbons actifs étudiés

De nombreuses techniques expérimentales nous ont permis de caractériser le charbon actif B ainsi que les tissus étudiés sous différents aspects (texture, topographie, nature chimique de la surface et capacité calorifique). Nous rappelons les résultats principaux.

Tous les charbons actifs étudiés présentent des surfaces spécifiques élevées (FC 1201 et RS 1301), voire très élevées (supérieures à $1600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ d'après la méthode t pour les charbons actifs B, CS 1501 et CS 1501-KOH). D'autre part, tous ces adsorbants renferment une grande quantité de micropores de rayons inférieurs à 0,8 nm. Le charbon actif B possède de surcroît de très larges macropores, dont les dimensions sont de l'ordre de quelques micromètres permettant l'accès des molécules gazeuses au réseau microporeux.

Ces larges macropores ont notamment été mis en évidence par M.E.B. Cette dernière technique a aussi permis de visualiser les filaments constitutifs des différents tissus. La technique A.F.M. a enfin été d'une aide précieuse pour visualiser les microcristallites et les pores contenus dans les filaments composant le tissu CS 1501-KOH.

Les groupements de surface étant très complexes, nous n'avons malheureusement pas pu identifier précisément leur nature chimique. Dans le cas du charbon actif B, toutefois, nous avons montré que certains groupements chimiques sont dégradés à partir de 100°C et surtout à partir de 500°C .

Afin d'appliquer nos modèles théoriques, il convenait aussi de connaître la capacité calorifique du charbon actif. Celle du charbon actif B a été mesurée sur une gamme de température allant de 300 K à 450 K. Les valeurs obtenues sont assez proches de celle du graphite.

➤ Adsorption de molécules caractéristiques des odeurs sur les tissus de charbon actif

Deux molécules odorantes ont été retenues pour l'étude : le n-butane et le sulfure d'hydrogène.

Les tissus les plus performants du point de vue cinétique et du point de vue des quantités de n-butane adsorbées à l'équilibre sont les tissus CS 1501 et CS 1501-KOH. Le traitement par la potasse n'a donc aucun effet pour ce gaz.

Par rapport à l'adsorption de sulfure d'hydrogène, aucun des trois tissus non traités par KOH n'est satisfaisant. En revanche le traitement par KOH du tissu CS 1501 a un effet bénéfique considérable : le tissu CS 1501-KOH s'avère très performant car ce traitement crée des sites polaires à la surface de l'adsorbant dont la présence favorise la fixation de sulfure d'hydrogène. *Le tissu CS 1501-KOH a donc été retenu pour les tests de vieillissement.*

L'étude du vieillissement de CS 1501-KOH est menée entre 25°C et une température de régénération fixée à 90°C . Le tissu ne présente aucun signe de vieillissement après une exposition continue de plus d'un mois à 330 ppm de n-butane soit 304 cycles d'adsorption / désorption. Si ce même tissu est exposé à 100 ppm de sulfure d'hydrogène pendant 45 cycles d'adsorption / désorption, nous avons mis en évidence la fixation définitive d'une partie du sulfure d'hydrogène physisorbé par réaction chimique irréversible ultérieure. Toutefois, ce

phénomène est suffisamment faible pour que *les premiers signes de vieillissement du tissu ne soient sensibles qu'à très long terme.*

Enfin, nous avons montré que *le tissu CS 1501-KOH présente des capacités d'adsorption importantes pour la vapeur d'eau.* L'étude de faisabilité consistant à tester ce charbon actif pour une utilisation comme élément filtrant d'un procédé de déshumidification d'habitacles automobiles couplé au procédé de filtration d'odeurs est donc concluante.

➤ ***Adsorption de molécules caractéristiques des vapeurs d'essence sur le charbon actif granulé B. Modélisation.***

L'adsorption d'hydrocarbures sur le charbon actif granulé B a été menée à l'aide de *quatre dispositifs expérimentaux originaux conçus au laboratoire.* Les conditions opératoires de température et de pression partielle ont été définies de telle manière qu'elles se rapprochent le plus possible des conditions réelles dynamiques d'utilisation des canisters.

Du point de vue expérimental, nous avons montré que *le charbon actif B est très performant par rapport à l'adsorption d'hydrocarbures ou de mélanges binaires d'hydrocarbures,* tant sur le plan des vitesses d'adsorption que sur le plan des capacités d'adsorption à l'équilibre. Grâce au dispositif expérimental couplant gravimétrie et mesure thermique par microthermocouple à l'intérieur d'un granulé, nous avons mis en évidence et quantifié un phénomène très souvent considéré comme négligeable dans la littérature : *nous avons montré que de fortes sur-températures apparaissent à l'intérieur d'un granulé au cours de l'adsorption d'hydrocarbures* dans nos conditions d'études. L'adsorption ne peut donc pas être considérée comme isotherme.

L'influence de la composition du mélange gazeux a été étudiée. L'emploi de l'hélium plutôt que celui de l'azote comme gaz vecteur ne modifie pas les quantités d'hydrocarbures fixées à l'équilibre mais tend à diminuer les sur-températures internes et à augmenter la vitesse d'adsorption. D'autre part, la présence de dioxyde de carbone et surtout de vapeur d'eau peut diminuer les performances d'un canister.

L'influence de la taille et de la forme des particules a aussi été étudiée. La diminution de la hauteur des granulés n'engendre aucune modification cinétique ou thermodynamique pour l'adsorption d'hydrocarbures. L'adsorption sur une poudre préparée par broyage du charbon actif B plutôt que sur du charbon actif B granulé ne modifie pas les quantités d'hydrocarbures fixées à l'équilibre mais tend à augmenter la vitesse d'adsorption.

Parmi les nombreux modèles proposés dans la littérature nous avons retenu *le modèle de Langmuir qui permet de représenter avec une bonne précision les isothermes d'adsorption d'hydrocarbures légers (C₁ à C₅) sur le charbon actif B, en fonction de la température et de la pression partielle d'hydrocarbure.* Dans le cas du n-butane, les valeurs énergétiques Q_{iso} et $\Delta_a H^0$ déduites respectivement des isothermes d'adsorption et de la modélisation sont cohérentes avec une adsorption de type physisorption car proches de la variation d'enthalpie de vaporisation de l'hydrocarbure. Ceci explique en outre l'influence de la nature des hydrocarbures sur la vitesse et les quantités adsorbées à l'équilibre. D'autre part, la répartition énergétique des sites d'adsorption est homogène sur la quasi totalité du domaine de recouvrement, ce qui est cohérent avec les hypothèses inhérentes au modèle de Langmuir. Ce

modèle permet d'interpréter les résultats à l'équilibre pour l'adsorption de mélanges binaires d'hydrocarbures sur le charbon actif B.

Du point de vue cinétique, le modèle de Langmuir classique a été adapté pour prendre en compte l'évolution couplée au cours du temps de la prise de masse et de la température interne d'un granulé que nous avons observée expérimentalement lors de l'adsorption d'hydrocarbures sur le charbon actif B. Le *modèle cinétique de Langmuir pour des systèmes non isothermes* associe l'expression de la vitesse d'adsorption pour une étape d'adsorption limitante selon le mécanisme de Langmuir et le bilan thermique à l'intérieur d'un granulé. Les calculs sont réalisés à l'aide d'un programme que nous avons écrit en Turbo-Pascal, fondé sur la méthode du calcul par éléments finis. Ce modèle permet de prédire correctement l'ensemble des courbes cinétiques expérimentales de prise de masse et d'évolution de la température au centre des granulés mesurées lors de l'adsorption. L'évolution de l'énergie d'activation de désorption E' avec le degré de recouvrement est cohérente avec les hypothèses du modèle de Langmuir puisque la valeur de E' est quasi constante sur la totalité du domaine de recouvrement. De surcroît, la faible valeur de l'énergie d'activation d'adsorption E est cohérente avec une adsorption faiblement activée donc proche d'une physisorption. Nous avons montré que le modèle proposé permet d'interpréter l'effet de la taille et de la mise en forme du charbon actif ainsi que l'influence de la nature du gaz vecteur sur les courbes cinétiques d'adsorption de n-butane. Enfin, l'aspect concurrentiel des sites d'adsorption liés à la représentation du phénomène par le modèle de Langmuir nous a permis d'interpréter qualitativement l'aspect cinétique de l'adsorption de mélanges binaires d'hydrocarbures sur le charbon actif B.

La modélisation proposée permet donc de traiter les cas d'adsorption non isotherme à l'échelle d'un granulé de charbon actif. Ainsi :

- *du point de vue fondamental*, cette modélisation permet d'intégrer le caractère non isotherme du phénomène, usuellement considéré comme négligeable à l'échelle d'un granulé
- *du point de vue de l'application industrielle*, cette modélisation permet de fournir les paramètres inhérents au phénomène nécessaires aux calculs liés au fonctionnement et au dimensionnement des filtres

Cette modélisation permet de représenter correctement l'adsorption d'un hydrocarbure sur un granulé de charbon actif. Nous avons montré qu'elle constitue une base solide pour une modélisation plus vaste qui est étendue à la modélisation à l'échelle d'un filtre d'une part et à la modélisation dans le cas de mélanges d'hydrocarbures d'autre part.

Notations

C _p	Chaleur spécifique (indice C : charbon actif)
D	Diffusivité
D*	Diffusivité apparente (indice V : volumique / K : Knudsen / S : surfacique)
E	Energie d'activation d'adsorption
E'	Energie d'activation de désorption
h	Coefficient de transfert de chaleur
j _H	Facteur de Chilton-Colburn
K	Constante d'équilibre
K _t	Conductivité thermique de mélange gazeux
k	constante cinétique d'adsorption
k'	constante cinétique de désorption
M	Masse moléculaire (indice A : azote / B : n-butane)
m	Masse de gaz adsorbé à l'instant t
m _C	Masse de charbon actif
m _e	masse de gaz adsorbée à l'équilibre thermodynamique
m _{tot}	Masse de gaz adsorbable dans la totalité du réseau poreux (à pression infinie)
Nu	Nombre de Nusselt
p	Pression partielle relative
P	Pression partielle
Pr	Nombre de Prandtl
p ^S	Pression de vapeur saturante
P _S	Pression partielle d'hydrocarbure en sortie de filtre (CPG)
Q	Chaleur intégrale (indice A : adsorption / D : désorption)
Q _{iso}	Chaleur isostérique
q _e	Débit de mélange entrant dans le dispositif expérimental
R	Rapport d'étalonnage (CPG)
Re	Nombre de Reynolds
R _p	Rayon d'un microcristallite
S	Aire de la surface où se déroule la convection
r	Rayon d'un granulé de charbon actif
T	Température
T _g	Température à l'intérieur d'un granulé de charbon actif
T _i	Température au sein d'un filtre (mesures thermiques) (indices 1 et 2 : entrée de filtre / 3 et 4 : demi-hauteur de filtre / 5 et 6 : sortie de filtre)
t	Temps
t _l	Temps caractéristique (adsorption de mélanges binaires d'hydrocarbures)
V	Volume d'un granulé de charbon actif
v	Vitesse de mélange gazeux

v_a	Vitesse d'adsorption
v_{mol}	Volume molaire
V_P	Volume poreux massique
α	Paramètre du modèle de Langmuir
α_S	Paramètre de la méthode α_S défini par (E.A2.3)
Δ	Signal calorimétrique
$\Delta_a H_{cal}$	Variation d'enthalpie moyenne calculée à l'aide des thermogrammes
$\Delta_{vap} H^0$	Variation d'enthalpie standard de vaporisation
$\Delta_a G^0$	Variation d'enthalpie libre standard d'adsorption
$\Delta_a H^0$	Variation d'enthalpie standard d'adsorption
$\Delta_a S^0$	Variation d'entropie standard d'adsorption
ε	Porosité
μ	Viscosité de mélange gazeux
Π	Puissance thermique dégagée
ρ	Masse volumique de mélange gazeux
ρ_A	Masse volumique apparente
ρ_s	Masse volumique solide
τ	Tortuosité
θ	Fraction de recouvrement
θ_c	Fraction de recouvrement à l'équilibre thermodynamique

Annexe 1.1.

La mise en forme par extrusion

Etant donné qu'une grande partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude d'un charbon actif sous forme granulée, nous allons exposer de manière plus approfondie le procédé d'extrusion dans ce qui suit. Il s'agit d'un procédé de mise en forme de solide qui permet d'obtenir des granulés d'à peu près n'importe quel profil. Cette opération se fait par le passage d'une pâte malléable dans une filière sous l'effet de la pression. Un profil continu est obtenu en sortie. Ces extrudés sont ensuite découpés.

Cette technique de mise en forme par compression densifie la matrice pour augmenter les aires de contact entre particules. Pour mener à bien cette opération unitaire, la caractéristique la plus importante du solide est évidemment sa comprimabilité qui elle-même dépend de la rhéologie du matériau. Cette dernière caractérise la relation entre la force nécessaire (τ) pour faire glisser des feuillets les uns par rapport aux autres et la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$). Ainsi, le principal paramètre de conduite de l'extrusion est la rhéologie de la matière. Plusieurs lois $\tau = f(\dot{\gamma})$ caractérisent différents types de pâtes. L'extrusion nécessite idéalement des pâtes pseudoplastiques (macromolécules flexibles en solution ou fondues) ou présentant au moins un seuil de plasticité. De cette manière, la pâte est assez rigide au coeur de l'extrudé mais malléable le long des parois de la filière où la vitesse de cisaillement est grande.

De nombreuses sortes d'extrudeuse existent. On citera quatre d'entre elles, classées par ordre croissant de pression opératoire donc par ordre croissant de solidité des extrudés :

- Presse à sabot, fouloir ou rotor à palettes : pression inférieure à 50 kPa.
- Extrudeuse à pression de gaz : pression inférieure à 2 MPa.
- Presse à rouleaux ou à galets presseurs : avec une pression de quelques dizaines de MPa, les granulés obtenus sont fins et assez solides.
- Extrudeuses à vis et à piston : avec une pression continue et uniforme supérieure à 100 MPa, les extrudés obtenus sont fins et précis.

L'avantage de l'extrusion est l'obtention de profilés aux dimensions et formes précises. De plus, cette technique peut être menée en continu à la différence d'autres procédés de mise en forme des solides. La pression étant un paramètre crucial, celle-ci doit être adaptée à la rhéologie de la pâte utilisée, faute de quoi l'extrudé ne sera pas assez solide. Il convient donc d'ajuster le paramètre pression d'extrusion et les paramètres liés aux caractéristiques physiques du matériau. Dans le cas de la préparation de granulés de charbon actif, les extrudés ne sont d'ailleurs généralement pas assez solides. Plusieurs techniques appliquées avant ou après l'extrusion proprement permettent de palier à ce problème. Nous allons à présent expliciter ces techniques.

D'une part, la préparation de la pâte avant l'extrusion est primordiale. Afin d'avoir une rhéologie optimale, le matériau est malaxé avant l'extrusion. Cette opération homogénéise la matière et la cisaille en désagglomérant les particules. Lors du malaxage, sont aussi ajoutés divers additifs nécessaires à l'extrusion :

- *Lubrifiants* : diminuent l'anisotropie des contraintes dans la masse pressée ou au contact de la filière et permettent ainsi une meilleure homogénéité du compactage.
- *Liants* : diminuent la porosité lors de la compression.
- *Agents de peptisation* : agents chimiques qui facilitent la désagglomération des particules.

Outre la composition du mélange, le temps de malaxage et les caractéristiques générales du malaxeur influencent la rhéologie du matériau. Enfin, avec la pression d'extrusion, le débit de passage dans l'extrudeuse et la géométrie de la filière (longueur, section, état de surface) sont les derniers paramètres à prendre en compte pour optimiser l'opération.

D'autre part, pour améliorer la solidité des extrudés, il faut conduire une opération post-extrusion qui permet de les solidifier soit en les durcissant par séchage, refroidissement et élimination des additifs rhéologiques, soit en les agglomérant par sphéronisation ou par frittage par exemple.

En conclusion, le conditionnement de charbons actifs sous forme granulée par extrusion nécessite l'optimisation des paramètres liés aux caractéristiques physiques du matériau avant l'opération, des paramètres liés aux conditions du mélangeage avant l'opération et des paramètres liés aux conditions d'extrusion.

Annexe 1.2.

La contribution des hydrocarbures dans les mécanismes de pollution atmosphérique

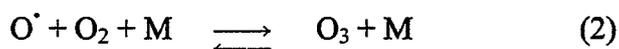
Les premières études d'envergure sur le phénomène du smog ont été menées au lendemain de la seconde guerre mondiale à Los Angeles, ville fortement touchée. La mégalopole présentait (et présente toujours) en effet tous les ingrédients pour qu'un tel phénomène se produise :

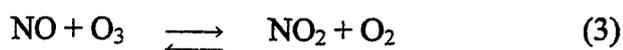
- forte industrialisation
- densité automobile importante : en 1951, le Los Angeles County Air Pollution District estimait à 1100 tonnes par jour la quantité d'hydrocarbures rejetés dans l'atmosphère [A1.1]
- longue périodes d'ensoleillement
- inversions de température : dans ces conditions l'air au niveau du sol est refroidi au cours de la nuit si bien que la température à plusieurs centaines de mètres d'altitude est supérieure à celle au niveau du sol, ce qui entraîne un blocage des mécanismes de convection qui habituellement dissipent les polluants.

En 1951, Shepherd et al. ont mis en évidence par spectrométrie de masse la présence d'un nombre important d'hydrocarbures saturés et non saturés C_2 à C_{10} . L'effet photochimique sur des mélanges hydrocarbures/oxydes d'azote a été alors reproduit au laboratoire : les variations de concentrations des diverses espèces chimiques correspondent effectivement aux pics de concentration des mêmes substances observées dans l'atmosphère des zones urbaines [A1.2].

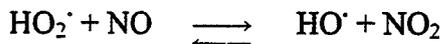
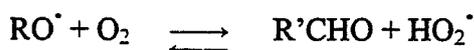
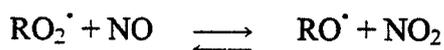
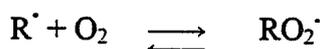
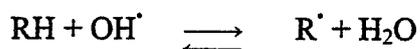
La formation des polluants troposphériques et en particulier la contribution des hydrocarbures fait appel à des mécanismes très complexes pour lesquels la première théorie complète et admise est celle de Haagen-Smit [A1.3]. De nombreuses suggestions ont complété cette théorie initiale [A1.4, A1.5]. Nous ne présenterons pas toutes les composantes de ces mécanismes, trop complexes pour être détaillées ici. Nous allons nous intéresser toutefois au rôle primordial que jouent les hydrocarbures dans la formation de l'ozone et des autres oxydants qui sont responsables des effets de la pollution atmosphérique [A1.6].

De façon naturelle, le dioxyde d'azote NO_2 se décompose sous l'effet du rayonnement solaire (de longueur d'onde inférieure à 400 nm). Cette photodissociation produit une molécule de monoxyde d'azote NO et un atome d'oxygène sous forme radicalaire O^{\bullet} . Celui-ci est instable et se combine avec une molécule de O_2 pour donner de l'ozone O_3 qui réagit avec NO pour redonner NO_2 ce qui boucle ainsi le cycle dit de Chapman (figure A1.1.a.). Les réactions sont :





Le symbole M représente une tierce molécule quelconque (habituellement N₂ ou O₂). A partir de l'expression d'apparition et de disparition des espèces mises en jeu dans ce cycle, il est possible de montrer que les concentrations d'ozone et de monoxyde et dioxyde d'azote sont reliées : la concentration en ozone est en effet proportionnelle au rapport de la concentration de NO₂ sur NO [A1.7]. Cet état stationnaire sera perturbé dans le cas où NO sera converti en NO₂ sans passer par l'étape 3 du cycle de Chapman comme le montre la figure A1.1.b. Et c'est là qu'interviennent les hydrocarbures puisqu'ils sont à l'origine d'espèces radicalaires qui se combinent avec NO pour former NO₂, sans consommation d'ozone. Les espèces radicalaires qui perturbent le cycle naturel sont de puissants oxydants : le radical hydroperoxyl HO₂[•] et le radical alkylperoxyl RO₂[•] proviennent de la dégradation des hydrocarbures sous l'effet du radical hydroxyle OH[•] :

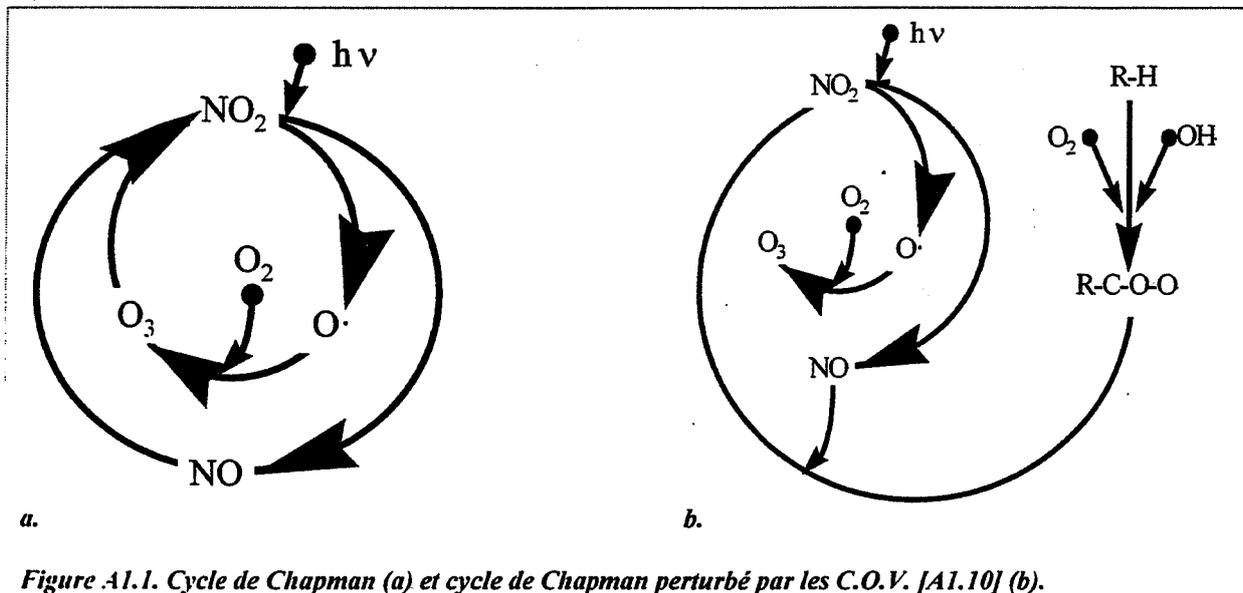


La reformation du radical OH[•] permet ensuite de reproduire la chaîne de réaction de nombreuses fois. La présence d'hydrocarbures engendre directement l'apparition d'ozone et d'aldéhydes. De nombreuses réactions secondaires extrêmement complexes [A1.6, A1.8, A1.9] entraînent alors la formation d'autres photooxydants tels que des cétones, des acides et des nitrates organiques dont le nitrate de peroxyacétyle (PAN - composé caractéristique de la pollution photochimique et contaminant particulièrement redoutable). La grande quantité de réactions chimiques impliquées ainsi que la diversité des durées de vie des molécules formées expliquent la difficulté à prévoir l'évolution spatio-temporelle du phénomène ainsi que ses conséquences lointaines comme par exemple les pics de photooxydants en milieu rural qui n'est a priori pas concerné.

Les nombreux hydrocarbures ont des réactivités très différentes, pouvant passer de 1 à près de 20000. Les auteurs ne sont pas encore tombés d'accord sur une échelle de réactivité absolue, notamment à cause de la difficulté de définir une telle réactivité vu la complexité des mécanismes. Toutefois, une règle générale a été dégagée [A1.10, A1.11]:

- pour les alcanes, la réactivité augmente avec la longueur de la chaîne carbonée.
- pour les aromatiques, la réactivité augmente avec le nombre de substituants sur le cycle.
- une double liaison augmente considérablement la réactivité : alcènes, diènes et aldéhydes sont les plus réactifs.

L'ensemble des réactions chimiques impliquées dans la perturbation des cycles naturels globalement accroissent la production d'ozone et génèrent des espèces toxiques telles que : composés carbonylés (aldéhydes et cétones), eau oxygénée et composés organiques nitrés. L'apparition de ces molécules accompagne celle des pics d'ozone et c'est l'ensemble de ces molécules oxydantes qui cause les symptômes du smog.



Annexe 1.3.

Les symptômes liés à la pollution photochimique de l'atmosphère

➤ *Effets sur la santé humaine*

L'impact de la pollution atmosphérique sur la santé publique concerne évidemment tout le monde, cependant trois types de population à risque ont été identifiés : les très jeunes enfants dont le système respiratoire n'est pas arrivé à maturité, les personnes âgées dont le système respiratoire est déficient et les personnes possédant des maladies préexistantes comme l'asthme ou la bronchite chronique.

De part son caractère peu soluble, l'ozone peut pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire et réagir sur les composants cellulaires. L'ozone provoque notamment deux types d'altération. La première réside en l'inhibition de l'activité muco-ciliaire dont le rôle habituel est de transporter vers la trachée et l'oesophage les particules de taille moyenne (entre 10 et 3 microns) qui se dépose sur les parois bronchiques. Ainsi, les particules inhalées ne peuvent plus être éliminées en toussant. En deuxième lieu, l'ozone altère l'action des macrophages. Ceux-ci phagocytent habituellement au niveau alvéolaire tout élément étranger dont les bactéries. La phagocytose étant altérée, le milieu devient propice à la sécrétion de substances pro-inflammatoires et/ou aux phénomènes de surinfection. De surcroît, les photooxydants peuvent aussi affecter le système oculaire.

C'est la raison pour laquelle, l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.) recommande de ne pas dépasser des teneurs de 76 à 100 ppbv pour une exposition d'une heure ou 50 à 60 ppbv pour une exposition de 8 heures, seuils à partir desquels certains maux précités peuvent apparaître.

➤ *Effets sur la végétation*

L'action des composés photooxydants peut provoquer des effets destructeurs par perturbation de l'activité photosynthétique et par réduction de la résistance des végétaux (oxydation de lipides et d'enzymes et destruction des chloroplastes). La disparition de certains groupes de cellules provoque les lésions caractéristiques d'une pollution photochimique : apparition de taches nécrotiques sur l'épiderme des feuilles (phénomène d'argenteure des feuilles). La sensibilité varie fortement selon la concentration en polluant, les conditions d'exposition (fréquence, durée, durée entre deux expositions, amplitude des fluctuations) et les espèces végétales. Les espèces les plus sensibles ont en règle générale les fermetures des canaux de communication (stomates) les plus lentes ce qui permet une pénétration plus facile de l'ozone. Avoine, blé, haricot, épinard, chou, pomme de terre et surtout tabac sont très sensibles. La productivité des cultures peut par conséquent être diminuée, les préoccupations économiques se greffent ainsi aux préoccupations strictement écologiques. Par exemple, il a été montré que des teneurs en ozone supérieures à 50 ppbv pendant le jour au cours de la période de croissance des plantes pouvait entraîner des baisses de rendement de 10 à 15% pour les cultures les plus sensibles. De plus la croissance d'arbres tels que le pin ou le peuplier peut

être fortement ralentie si ces espèces sont exposées pendant plusieurs semaines à plusieurs dizaines de ppbv d'ozone.

➤ *Effets sur le climat*

En 1993, des études ont estimé la contribution de l'ozone troposphérique sur l'effet de serre. Celle-ci serait de 12%, ce qui le place entre le dioxyde de carbone et le méthane : une molécule d'ozone absorbe 2000 fois mieux les rayons infrarouges qu'une molécule de dioxyde de carbone.

➤ *Effets sur certains matériaux*

Les effets de la pollution photochimique se font ressentir sur de nombreux matériaux synthétiques tels que les plastiques, les peintures et le caoutchouc. Dans ce dernier cas, le mécanisme est le suivant : lorsque le caoutchouc est sous tension, l'ozone attaque les doubles liaisons carbone-carbone des unités d'isoprène polymérisé qui composent le matériau. Une fois ces liaisons attaquées, les liaisons C=C adjacentes sont à leur tour sous tension et offrent un terrain propice à une nouvelle attaque, initiant ainsi un effet domino. D'ailleurs, ce phénomène de développement de craquelures sur du caoutchouc, observé depuis les années 40 à Los Angeles, a parfois servi de méthode analytique de détection de l'ozone.

Annexe 2.1.

Méthodes de mesure de la surface spécifique et de la distribution poreuse

La forme de l'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K est comparée aux formes standards de la classification B.D.D.T. [A2.1]. La simple allure de l'isotherme permet ainsi de déduire l'ordre de grandeur de la taille des pores. On peut déceler, à ce stade, l'importance du caractère microporeux et éventuellement la présence de mésopores. La forme de l'hystérèse parfois observée est caractéristique de la forme des pores, d'après la classification de de Boer.

➤ *Méthode t et méthode de Brunauer*

La méthode t [A2.2] propose plusieurs lois de variations de l'épaisseur de la couche adsorbée t en fonction de la pression relative d'azote P / P^S selon une équation empirique de la forme de l'équation (E.A2.1). Les valeurs α , β et γ de cette équation dépendent de la valeur de la constante C calculée par la méthode B.E.T.

$$\text{Log} (P / P^S) = \alpha t^n + \beta \exp (-\gamma t) \quad (\text{E.A2.1})$$

En combinant l'équation (E.A2.1) et la relation traduisant l'isotherme d'adsorption d'azote sur l'échantillon étudié donnant le volume spécifique adsorbé en fonction de la pression réduite $V_{\text{ads}} = f(P / P^S)$, le diagramme t peut être tracé en reportant les variations de V_{ads} en fonction de t . La forme du diagramme t et sa pente à l'origine permettent de déterminer respectivement le type de porosité développée majoritairement et la surface spécifique de l'échantillon. En effet, la pente de la tangente en un point du diagramme t est directement proportionnelle à la surface des pores de dimension supérieure à l'abscisse t . En particulier, la pente à l'origine du diagramme t donne la surface spécifique de l'adsorbant selon l'équation (E.A2.2).

$$S = 15,47 \frac{V_{\text{ads}}}{t} \quad (\text{E.A2.2})$$

De la même manière, la différence de pente entre deux tangentes au diagramme t en deux points d'abscisse t_k et t_{k+1} permet de calculer la surface développée par des pores de taille comprise entre t_k et t_{k+1} . Cette méthode dite de Brunauer [A2.3] permet par conséquent de déterminer la distribution poreuse au niveau des micropores.

➤ *Méthode α_S [A2.4]*

De même que la méthode t , la méthode α_S permet de déterminer la surface spécifique d'un échantillon de charbon actif tout en donnant une idée de la répartition poreuse. Toutefois, contrairement à la méthode t qui n'indique que les domaines poreux prédominants, la méthode α_S permet de mettre en évidence le nombre de familles de pores et ce, sur les domaines microporeux et mésoporeux. En outre, la méthode α_S présente un énorme avantage par rapport à la méthode t : elle est totalement indépendante de l'exploitation de l'isotherme

d'azote par la méthode B.E.T. Rappelons en effet que les paramètres de l'équation (E.A2.1) dépendent de la valeur de la constante C calculée par la méthode B.E.T.

α_S est défini comme le rapport du volume adsorbé sur un solide de référence ($V_{\text{ads(réf)}}$) au volume $V_{0(\text{réf})}$ adsorbé sur ce solide à une pression relative où il n'y a pas condensation capillaire (équation (E.A2.3)). L'échantillon de référence doit présenter la même nature chimique que l'échantillon à analyser ainsi qu'une surface spécifique $S_{\text{réf}}$ faible, ce qui signifie une absence de pores. Généralement, le volume $V_{0(\text{réf})}$ est choisi tel que $P / P^S = 0,4$ (de sorte que le phénomène de condensation capillaire n'apparaisse pas).

$$\alpha_S = \frac{V_{\text{ads(réf)}}}{V_{0(\text{réf})}} \quad (\text{E.A2.3})$$

De manière similaire au calcul d'une transformée t de type $t = f(P/P^S)$ par l'équation (E.A2.1), une transformée α_S de type $\alpha_S = f(P/P^S)$ peut être tracée à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote sur l'échantillon de référence. La transformée $\alpha_S = f(P/P^S)$ du produit de référence donne, bien sûr, $\alpha_S = 1$ si $P/P^S = 0,4$. Le solide de référence en question est non poreux et doit être de nature proche de l'échantillon à étudier. Ainsi, contrairement à la méthode t , la méthode α_S ne se fonde pas sur des équations standards mais sur des mesures expérimentales sur un solide de référence. La méthode consiste dans notre cas à associer la transformée $\alpha_S = f(P/P^S)$ du produit de référence et l'isotherme d'adsorption d'azote sur le charbon actif B $V_{\text{ads}} = f(P/P^S)$ pour obtenir le diagramme α_S de l'échantillon, $V_{\text{ads}} = f(\alpha_S)$.

La pente à l'origine $V_{\text{ads}} / \alpha_S$ du diagramme α_S de l'échantillon analysé est proportionnelle à la surface spécifique S selon l'équation (E.A2.4). Le facteur de proportionnalité k_α est fonction de $V_{0(\text{réf})}$ et de la surface spécifique du solide de référence $S_{\text{réf}}$ comme l'indique l'équation (E.A2.5).

$$S = k_\alpha \frac{V}{\alpha_S} \quad (\text{E.A2.4})$$

$$k_\alpha = \frac{S_{\text{réf}}}{V_{0(\text{réf})}} \quad (\text{E.A2.5})$$

➤ *Méthode BJH* [A2.5]

La méthode BJH utilise l'isotherme de désorption qui est divisée en petits intervalles successifs à partir des pressions relatives élevées. La méthode prend en compte le vidage des pores selon la loi de Kelvin et la diminution de l'épaisseur de la couche adsorbée dans ces pores selon la méthode t . Signalons que l'équation de Kelvin ne s'applique plus pour des pressions relatives inférieures à 0,3 ce qui explique l'inadéquation de cette méthode au domaine microporeux (où la condensation capillaire n'a plus de sens physique).

Annexe 2.2.

Méthodes de mesure de la capacité calorifique d'un charbon actif.

Rappelons tout d'abord que la capacité calorifique C_p est définie selon l'équation (E.A2.6).

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{E.A2.6})$$

La capacité calorifique du charbon actif est déterminée grâce à la méthode de programmation continue en température par analyse calorimétrique différentielle également nommée D.S.C. (differential scanning calorimetry). Le calorimètre différentiel comprend deux compartiments cylindriques contenant chacun une cellule. Chaque compartiment est entouré de thermocouples qui constituent un fluxmètre, élément détecteur. Ce fluxmètre fournit le signal calorimétrique directement lié à la puissance thermique échangée par la cellule considérée et le milieu extérieur. La première cellule est vide, c'est la cellule de référence. La seconde cellule contient l'échantillon de solide à analyser (cellule de mesure). Le calorimètre mesure la différence des puissances thermiques échangées entre la cellule de mesure et le bloc calorimétrique d'une part et entre la cellule de référence et le bloc calorimétrique d'autre part. Lors d'une programmation en température, il existe un certain retard (appelé traînage) entre la température de la cellule et celle du four et la méthode différentielle utilisée ici permet d'éviter cet inconvénient. Deux mesures sont nécessaires pour évaluer la capacité calorifique de notre charbon actif. La première (mesure « blanc ») est effectuée avec les deux cellules vides, sans échantillon. La deuxième est réalisée dans des conditions opératoires strictement identiques avec l'échantillon dans la cellule de mesure (mesure « échantillon »).

A partir de l'équation (E.A2.6), en différenciant par rapport au temps, la capacité calorifique s'écrit selon l'équation (E.A2.7)

$$C_p = \frac{(dH/dt)_p}{(dT/dt)_p} \quad (\text{E.A2.7})$$

La différence des puissances thermiques déterminées pour les deux mesures « blanc » et « échantillon » correspond au terme $(dH/dt)_p$. Le terme $(dT/dt)_p$ représente quant à lui la vitesse de montée en température imposée par l'expérimentateur. A chaque instant (donc pour chaque valeur de température du domaine d'étude), la valeur de C_p est ainsi obtenue.

Annexe 2.3.

Notions de base de calorimétrie. Principe de l'étalonnage d'un calorimètre différentiel.

➤ *Principe de la mesure calorimétrique*

D'une façon générale, la puissance thermique Π dégagée dans une cellule calorimétrique peut être décomposée en deux termes de production Π_1 et de fuites thermiques Π_2 :

$$\Pi = \Pi_1 + \Pi_2 \quad (\text{E.A2.8})$$

D'une part la puissance thermique Π_1 due à une réaction causera une variation de la température de la cellule calorimétrique :

$$\Pi_1 = C_p \frac{dT}{dt} \quad (\text{E.A2.9}).$$

D'autre part la puissance Π_2 sera évacuée de la cellule calorimétrique vers l'extérieur par un écart de température existant entre celle-ci et le bloc calorimétrique. Π_2 représente donc les fuites thermiques:

$$\Pi_2 = K(T - T_B) \quad (\text{E.A2.10})$$

La somme de ces deux termes donne l'équation calorimétrique exprimant la puissance Π échangée par le phénomène étudié.

$$\Pi = C_p \frac{dT}{dt} + K(T - T_B) \quad (\text{E.A2.11})$$

avec T : la température de la cellule,
 T_B : la température du bloc calorimétrique,
 C_p : la capacité calorifique de la cellule
 K : la conductance thermique de la cellule.

➤ *Théorie et intérêt de la calorimétrie différentielle*

Calvet a repris le principe du calorimètre à conduction à pile thermoélectrique élaboré par Tian en utilisant cependant un dispositif différentiel mieux adapté à l'analyse thermique. L'appareil comprend deux cellules, qui sont tout à fait identiques afin d'obtenir la plus grande symétrie possible. La cellule laboratoire est le siège de l'effet thermique, tandis que l'autre

sert uniquement de référence. Ici deux fluxmètres sont utilisés et il est possible de montrer que la force électromotrice résultante est indépendante de toute variation de température externe. Ainsi, le principe du montage de Calvet permet de mesurer la chaleur dégagée sans influence de la température du bloc calorimétrique T_B , qui, lorsqu'elle varie, peut présenter des effets perturbateurs. Dans ce qui suit, on montre que la mesure est effectuée sans l'effet perturbateur provenant de la température externe.

Soient T_B : la température du bloc calorimétrique,
 T_L : la température de la cellule laboratoire,
 T_R : la température de la cellule référence
 ϑ : la différence des températures des deux cellules ($\vartheta = T_L - T_R$)

Pour chacune des cellules laboratoire L et référence R, on peut écrire l'équation calorimétrique :

$$\Pi_L = C_{P,L} \frac{dT_L}{dt} + K_L (T_L - T_B) \quad (\text{E.A2.12})$$

$$\Pi_R = C_{P,R} \frac{dT_R}{dt} + K_R (T_R - T_B) \quad (\text{E.A2.13})$$

A l'intérieur de la cellule de référence aucune chaleur n'est produite, ainsi :

$$\Pi_R = 0$$

et

$$\Pi_L = C_{P,L} \frac{dT_L}{dt} - C_{P,R} \frac{dT_R}{dt} + K_L (T_L - T_B) - K_R (T_R - T_B) \quad (\text{E.A2.14})$$

Si les deux cellules sont parfaitement identiques: $C_{P,L} = C_{P,R} = C_P$ et $K_L = K_R = K$ ainsi, en posant $\Pi_L = \Pi$, on aboutit à l'équation (E.A2.15).

$$\Pi = C_P \frac{d(T_L - T_R)}{dt} + K (T_L - T_R) \quad (\text{E.A2.15})$$

Soit

$$\Pi = C_P \frac{d\vartheta}{dt} + K \vartheta \quad (\text{E.A2.16})$$

L'équation (E.A2.16) montre donc que, en employant un calorimètre différentiel, les perturbations dues à T_B restent sans effet sur la mesure. Lorsqu'une puissance thermique Π_L est dégagée dans la cellule laboratoire, il apparaît, entre celle-ci et la cellule de référence une différence de température ϑ . Les piles thermoélectriques délivrent une f.é.m. proportionnelle à cette différence. Il en résulte une déviation Δ de l'enregistreur mesurée expérimentalement telle que:

$$\Delta = g \vartheta \quad (\text{E.A2.17})$$

avec Δ : le signal calorimétrique délivré par le galvanomètre

g : la sensibilité électrothermique

Dans ce cas, l'équation (E4.10) devient:

$$\Pi = \frac{C_p}{g} \frac{d\Delta}{dt} + \frac{K}{g} \Delta \quad (\text{E.A2.18})$$

$$\Pi = \frac{K}{g} \left(\Delta + \tau \frac{d\Delta}{dt} \right) \quad (\text{E.A2.19})$$

avec $\tau = C_p / K$, constante de temps de l'appareil.

L'équation (E.A2.19) permet de calculer la puissance Π échangée à partir du signal calorimétrique Δ , moyennant un étalonnage que nous décrirons plus bas. La quantité de chaleur échangée est représentée par la surface comprise entre la courbe de variation de la puissance thermique Π et l'axe des temps t . Elle est donc calculée par intégration des courbes $\Pi(t)$.

Remarque : cette théorie simplifiée peut être élargie en considérant plusieurs constantes de temps τ_1, τ_2, \dots . Nous avons considéré une seule constante, suffisante pour traiter nos problèmes de façon satisfaisante.

➤ *Principe de l'étalonnage d'un calorimètre différentiel*

D'après l'équation (E.A2.19), pour connaître la puissance thermique Π produite à chaque instant par le phénomène étudié à partir de la déviation du galvanomètre Δ , il est nécessaire de déterminer les constantes K/g et τ de l'appareil par étalonnage. Pour étalonner le calorimètre, l'effet Joule est utilisé en provoquant dans les résistances d'étalonnage de l'appareil situées au niveau des cellules un dégagement de chaleur constant au moyen d'un courant électrique I constant. La puissance Π ainsi dégagée est égale à $\Pi = R I^2$ équation qui, associée avec (E.A2.19) donne:

$$R I^2 = \frac{K}{g} \left(\Delta + \tau \frac{d\Delta}{dt} \right) \quad (\text{E.A2.20})$$

Comme en régime permanent, la dérivée par rapport au temps du signal Δ_p est égale à zéro, il vient:

$$\Pi = \frac{K}{g} \Delta_p \quad (\text{E.A2.21})$$

A ce moment, la puissance thermique Π est proportionnelle à la déviation Δ_p enregistrée. En mesurant le signal en régime permanent Δ_p , on peut déterminer la constante K/g pour une puissance thermique Π connue. La mesure de Δ et de $d\Delta/dt$ en n'importe quel point de la courbe permet d'évaluer la deuxième constante τ de l'équation de Tian (E.A2.19).

Annexe 2.4.

Rappel des notions de chromatographie en phase gazeuse.

➤ *Principe de la mesure chromatographique*

La chromatographie est une méthode d'analyse qui permet d'identifier et de quantifier les différents constituants d'un mélange soit gazeux soit liquide et vaporisable. Des mélanges parfois très complexes (nombreux constituants et/ou constituants de natures très proches) peuvent être ainsi analysés grâce à cette technique.

L'élément de base d'un chromatographe est sa colonne. Celle-ci est constituée d'une phase fixe le plus souvent formée d'un adsorbant qui est appelée phase stationnaire. L'échantillon à analyser est injecté en tête de colonne et est entraîné par un gaz vecteur qui représente la phase mobile. Il s'établit alors en chaque point de la colonne un équilibre entre la fraction de soluté retenu par la phase stationnaire et celle qui subsiste dans la phase mobile. Selon leur affinité pour la phase stationnaire, chaque constituant du mélange est donc plus ou moins bien retenu par la phase stationnaire. Cette rétention propre à chaque constituant entraîne des vitesses de déplacement différentes selon le constituant et donc un temps de séjour dans la colonne chromatographique déterminé. Ainsi, première grandeur élémentaire de chromatographie, le temps de rétention est caractéristique de chaque constituant et permet son identification. Les détecteurs utilisés en sortie de colonne réagissent à la sortie d'un constituant par l'intermédiaire d'un signal électrique en fournissant un pic dont l'aire, deuxième grandeur élémentaire de chromatographie, peut être reliée à la concentration de l'espèce détectée dans le mélange injecté.

➤ *Description d'un appareillage chromatographique classique*

Un chromatographe comporte habituellement les éléments suivants :

- Système d'injection
- Colonne de séparation thermostatée dans un four
- Détecteur
- Système d'acquisition et d'exploitation informatique
- Gaz vecteurs

Les gaz vecteurs usuels sont l'hydrogène, l'hélium, l'azote ou l'argon. Le choix du gaz vecteur dépend surtout du type de détecteur utilisé. Sa viscosité et son coefficient de diffusion peuvent aussi intervenir dans ce choix, selon que l'on souhaite une analyse plus ou moins rapide : les deux premiers gaz sont plus légers et les deux derniers sont plus lourds.

- Systèmes d'injection

Les systèmes d'injection ont pour fonction de vaporiser l'échantillon s'il n'est pas gazeux et de le mélanger au gaz vecteur. Le principe des systèmes d'injection dépend de la nature de l'échantillon à analyser.

Le cas le plus fréquent est l'injection de solutions liquides où le mélange est injecté par l'intermédiaire d'une seringue hypodermique qui pique à travers un septum étanche. L'échantillon arrive de cette manière dans la chambre d'injection chauffée à une température permettant la vaporisation totale du mélange liquide.

Dans le cas de mélanges gazeux, des seringues sont parfois aussi utilisées. Ce type de seringues comporte un piston muni d'un embout en téflon afin d'assurer une bonne étanchéité aux gaz. L'analyse de mélanges gazeux est le plus souvent réalisée en utilisant des vannes d'injection délivrant un volume compris entre 100 μ l et 1 ml, en particulier si le mélange est prélevé dans un circuit dynamique. Ces vannes rotatives, représentées figure A2.1, possèdent deux positions et six voies qui permettent de faire passer l'échantillon de son circuit de prélèvement vers le circuit gazeux du chromatographe. La température et la pression de la boucle d'injection doivent être maintenues constantes. Un dispositif de régulation thermique autorise une bonne stabilité en température. D'autre part, le débit de gaz vecteur est lui aussi maintenu constant, ce qui évite de modifier les pertes de charge de la vanne d'injection. Ces régulations de température et de pression permettent d'obtenir une reproductibilité de la quantité injectée meilleure que 1%. Ainsi, grâce à l'utilisation d'une vanne d'injection, la quantité d'échantillon injectée est parfaitement maîtrisée, contrairement au système seringue/septum où par exemple l'usure du septum peut provoquer des fuites ou encore la quantité prélevée à la seringue n'est jamais parfaitement identique, ce qui peut induire une mauvaise reproductibilité en analyse quantitative.

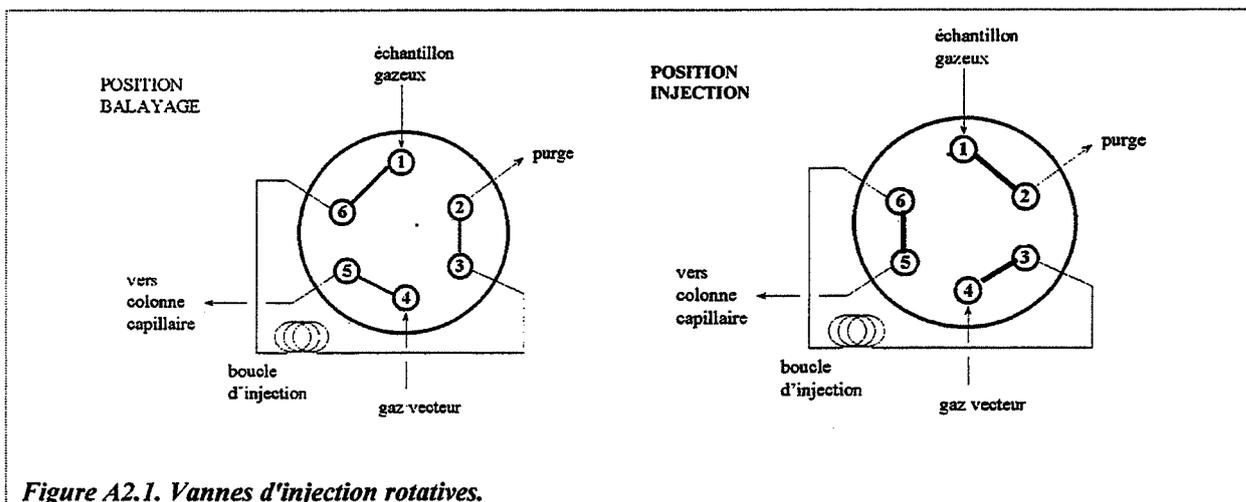


Figure A2.1. Vannes d'injection rotatives.

- Colonnes et four

La colonne est la partie principale puisque c'est là que se font les séparations des différents constituants du mélange injecté. On distingue deux types de colonnes : colonnes à remplissage et colonnes capillaires avec en intermédiaire les colonnes capillaires remplies.

Les colonnes à remplissage sont constituées d'un tube en verre, téflon ou en métal (acier inox, cuivre, nickel) généralement de diamètre interne de quelques millimètres et de longueur inférieure à 10 mètres. Il existe deux types de colonnes à remplissage. Certaines sont préparées par remplissage d'un lit homogène de produit adsorbant tel que du noir de carbone graphité ou des tamis moléculaires carbonés. D'autres colonnes sont conçues à partir d'un produit inactif (appelé support) imprégné d'un film mince d'un liquide lourd à faible pression de vapeur (phase stationnaire). Les supports sont généralement des matériaux réfractaires ou de la silice ayant subi un traitement de silanisation (par diméthyl dichlorosilane) qui rend la silice apolaire donc inerte. Les autres supports fréquemment rencontrés sont en téflon, diatomite, alumine activée ou zéolite. Aussi, les supports doivent présenter une forte porosité qui diminue la perte de charge, ainsi qu'une bonne résistance mécanique. La caractéristique principale des phases stationnaires est leur polarité. Le choix d'une phase stationnaire se fera sur la base de sa polarité.

Contrairement aux colonnes à remplissage, les colonnes capillaires ne contiennent aucun support solide, l'intérieur de la colonne étant recouvert d'un film de phase stationnaire de quelques microns. Ainsi, ces colonnes présentent un canal central largement ouvert qui offre peu de perte de charge. En outre, leurs dimensions sont différentes des colonnes à remplissage : diamètre interne de quelques dixièmes de millimètres et longueur pouvant atteindre 100 mètres. Trois catégories de colonnes capillaires ont émergés ces dernières années :

- colonnes P.L.O.T. (porous layer open tubular) : adsorbant fixé sous forme d'une fine couche à la paroi interne du tube
- colonnes W.C.O.T. (wall coated open tubular) : phase stationnaire fixée sans support sous forme d'un film mince sur la paroi interne du tube.
- colonnes S.C.O.T. (support coated open tubular) : phase stationnaire imprégnant une couche mince de support

Les colonnes capillaires sont constituées d'un tube en silice fondue, en verre ou en métal. Ce type de colonne présente des volumes assez faibles et il est donc nécessaire de disposer d'un système d'injection qui ne fasse entrer dans la colonne qu'une très faible quantité d'échantillon d'où l'emploi de systèmes à diviseurs d'entrée (splitter). Ce système ne laisse réellement entrer dans la colonne que 1% du volume d'échantillon injecté.

Les phases stationnaires sont constituées d'un squelette polymérique de base tel que le poly(diméthylsiloxane), le poly(méthylsiloxane) ou le poly(éthylèneglycol). La polarité de la phase stationnaire est déterminée par la greffe de groupements de différentes polarités. Par exemple : aucun groupement greffé ou des groupements n-alkyl pour les phases non polaires, des groupements phényl en quantité modérée pour les phases de polarité intermédiaire, des groupements phényl en grande quantité pour des phases polaires, des groupements cyanopropyl en grande quantité pour des phases très polaires.

Les colonnes, de forme hélicoïdale, sont enfermées à l'intérieur de fours dont la température peut atteindre 400°C. Un système de brassage permet une très bonne homogénéisation de la température ce qui conduit à une très bonne stabilité de la température (+/- 0,2°C) ce qui est essentiel pour une bonne reproductibilité des mesures. L'analyse d'un échantillon peut être conduite de façon isotherme ou en employant des rampes de température.

- Détecteurs

Permettant de transmettre en sortie de colonne les profils des courbes d'élution des constituants du mélange injecté, les détecteurs sont choisis selon différents critères :

- Sélectivité : selon la nature des molécules à analyser et la limite de détection voulue.
- Linéarité : facilite l'analyse quantitative car donne une relation simple entre l'aire des pics et la quantité injectée.
- Dynamique : domaine d'utilisation dans lequel le détecteur est linéaire.
- Stabilité : vis à vis des variations du débit de gaz ou de la température.

De nombreux détecteurs existent sur le marché, chacun étant employé pour la détection de mélanges spécifiques. Les deux détecteurs les plus utilisés sont le catharomètre et le détecteur à ionisation de flamme.

Le détecteur à conductibilité thermique ou catharomètre est très répandu car il présente l'avantage d'être simple et universel. Ce détecteur emploie un filament métallique (à base de tungstène ou de platine) qui est chauffé par un courant électrique continu très stable et dont la température dépend de la nature du gaz qui l'entoure. Si la température de ce fil varie, sa résistance variera également. La conductivité thermique de l'hydrogène ou de l'hélium étant dix fois supérieure à celle des autres gaz, ceux-ci sont généralement employés comme gaz vecteur dans le cas du catharomètre. Malgré cela, la sensibilité de ce détecteur reste assez moyenne.

Le détecteur à ionisation de flamme est moins universel que le catharomètre car il ne réagit qu'aux molécules contenant du carbone. Il est donc universel pour les molécules organiques mais inutilisable pour les produits minéraux ou les gaz permanents. Toutefois, ce détecteur est nettement plus sensible que le catharomètre et il est le plus linéaire (linéarité 10^7 contre 10^5 pour le catharomètre). Le principe du détecteur à ionisation de flamme consiste à brûler le mélange provenant de la colonne par l'hydrogène en présence d'air. Les produits portés à haute température sont ionisés et le courant d'ions ainsi formé est collecté par une électrode. L'étendue de cette ionisation dépend de la nature de la molécule entrant dans le détecteur. Le courant d'ionisation est transformé par l'électromètre en une tension qui est enregistrée. Le mécanisme d'ionisation est encore mal connu. Il est admis que celui-ci comporte deux étapes : les molécules organiques sont tout d'abord craquées à l'abri de l'oxygène dans une zone chauffée en donnant des radicaux qui eux-mêmes forment dans un deuxième temps des ions par réaction avec l'oxygène dès l'entrée dans la zone alimentée par l'air.

Enfin, nous pouvons citer quelques autres détecteurs moins répandus :

- Détecteur à capture d'électron : utilise une source radioactive émettant des particules β pour ioniser le gaz le traversant. Il est surtout employé pour détecter des composés halogénés.
- Détecteur à photométrie de flamme : très sélectif pour l'analyse des composés contenant des atomes de soufre ou de phosphore.
- Balance à densité gazeuse : fondé sur des mesures de densité, ce détecteur est universel. Très utilisé au début de la chromatographie gazeuse, il a peu à peu disparu.

➤ *Éléments de théorie*

La chromatographie en phase gazeuse permet d'identifier les constituants d'un mélange au travers de leur temps de rétention dans la colonne d'une part ainsi que de déterminer leur concentration dans la mélange reliée à l'aire du pic d'autre part. Dans ce paragraphe, nous allons décrire deux critères qui permettent de définir la qualité d'une analyse chromatographique.

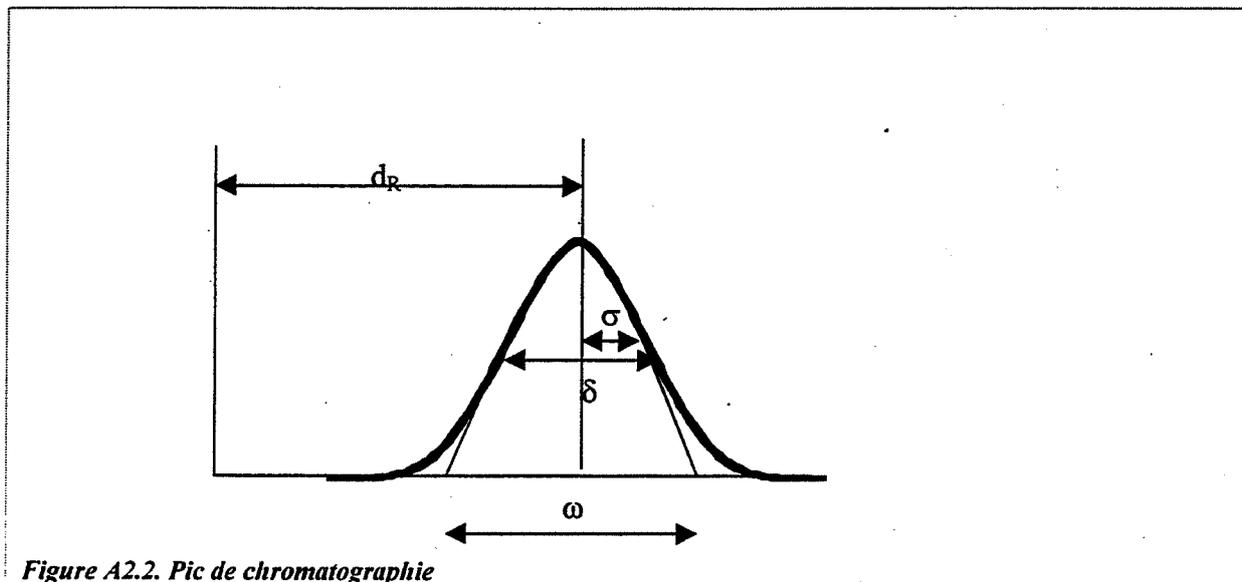


Figure A2.2. Pic de chromatographie

La figure E.A2.2 représente un pic sur lequel sont reportées toutes les grandeurs que nous allons évoquer dans la suite du paragraphe :

- d_R : distance de rétention parfois utilisée à la place du temps de rétention, les deux grandeurs étant directement proportionnelles.
- ω : largeur du pic à la base
- δ : largeur du pic à mi-hauteur
- σ : demi-largeur du pic à la hauteur du point d'inflexion

Les indices A et B sont relatifs aux pics des constituants A et B.

Le premier critère est la résolution R_{AB} de deux produits par une colonne qui permet de chiffrer la qualité de la séparation et qui est définie par l'équation (E.A2.22)

$$R_{AB} = 2 \frac{(d_R)_B - (d_R)_A}{\omega_B + \omega_A} \quad (\text{E.A2.22})$$

Ainsi, deux pics sont parfaitement séparés si $R > 1,5$. Si $R > 1$, les deux pics se chevauchent un peu mais l'analyse quantitative reste encore précise. Si la résolution R est inférieure à l'unité, toute analyse quantitative sérieuse est impossible.

Le deuxième critère est l'efficacité d'une colonne qui permet de chiffrer la finesse et la symétrie d'un pic. En effet, un pic trop large ou asymétrique engendre de nombreuses difficultés potentielles : mauvaise résolution, temps de rétention difficile à déterminer ou encore analyse quantitative faussée. La notion d'efficacité fait appel à la théorie des plateaux où la colonne chromatographique est assimilée à une colonne à distiller. Sur chaque plateau

élémentaire que contient la colonne, il y a équilibre entre phase fixe et phase mobile. Plus le nombre de plateaux théoriques n est grand, plus la colonne est efficace et donc meilleure est la forme des pics. Le nombre n , défini aussi comme l'efficacité de la colonne, est calculé par l'équation (E.A2.23).

$$n = \left(\frac{d_R}{\sigma} \right)^2 = 16 \left(\frac{d_R}{\omega} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{d_R}{\delta} \right)^2 \quad (\text{E.A2.23})$$

Pour caractériser l'efficacité d'une colonne, on utilise aussi parfois la hauteur d'un plateau théorique H définie par l'équation (E.A2.24) où L est la longueur de la colonne.

$$H = L / n \quad (\text{E.A2.24})$$

Ainsi un nombre n élevé ou un nombre H très petit caractérisent une colonne efficace.

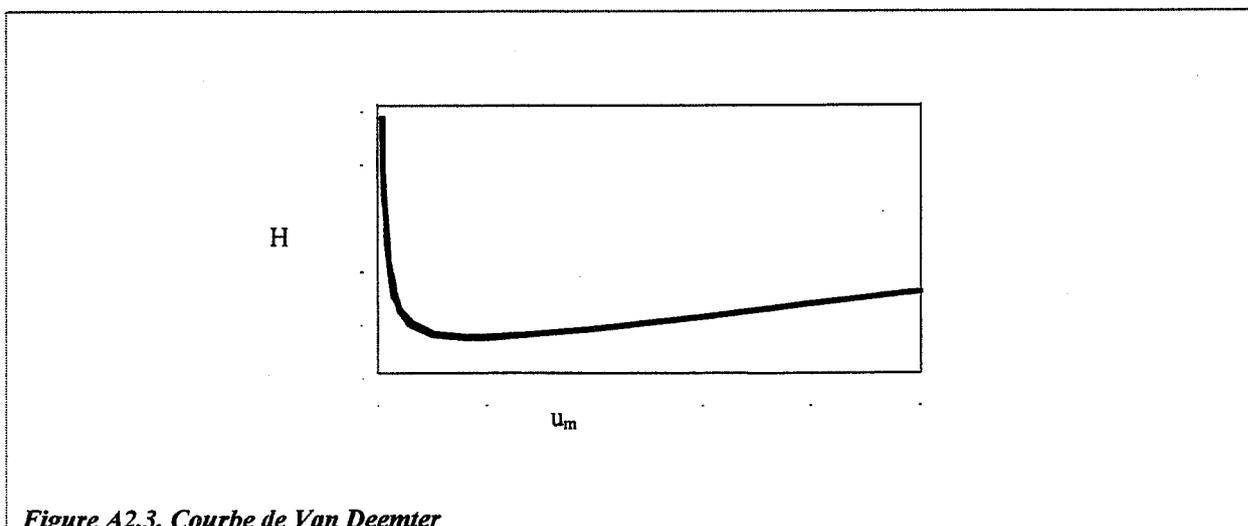
➤ *Optimisation des paramètres expérimentaux*

- Influence du débit de gaz vecteur

En réalité, la valeur H définie par l'équation (E.A2.24) est une valeur moyenne car la perte de charge dans la colonne provoque un gradient. Cette valeur est fonction de la vitesse linéaire moyenne de gaz vecteur u_m . L'équation de Van Deemter (E.A2.25) représente les variations de H en fonction de u_m où A est un terme lié à l'homogénéité du remplissage de la colonne (donc nul pour une colonne capillaire), de même que le terme B qui se rapporte également aux propriétés du gaz vecteur. C est un terme dépendant de transferts de masse en phase mobile et en phase stationnaire.

$$H = A + \frac{B}{u_m} + C u_m \quad (\text{E.A2.25})$$

L'équation (E.A2.25) a été tracée dans un cas général sur la figure A2.3. Il existe ainsi une valeur optimale du débit de gaz vecteur pour laquelle l'efficacité est maximale.



- Influence de la nature du gaz vecteur

En théorie, il vaudrait mieux utiliser un gaz lourd comme l'azote car le facteur C de l'équation (E.A2.25) diminue avec la masse moléculaire du gaz vecteur. Néanmoins, de tels gaz présentent une forte viscosité et créent un gradient de vitesse dans la colonne. Ainsi en réalité seule une petite partie de la colonne fonctionnera avec le maximum d'efficacité telle qu'elle est calculée par l'équation (E.A2.25). C'est pourquoi dans la pratique on préfère, le plus souvent, employer des gaz légers comme gaz vecteur.

- Influence de la géométrie de la colonne

Selon l'équation (E.A2.24), si la longueur de la colonne L est grande, le nombre de plateaux théoriques sera grand et donc l'efficacité importante. Toutefois, les temps de rétention sont proportionnels à la longueur de la colonne. Et le temps d'analyse augmente plus fortement que l'efficacité de la colonne pour une augmentation de L donnée. Il y a donc un compromis à trouver entre efficacité et temps d'analyse.

En outre, en augmentant L, il y a des risques d'accroître la perte de charge et donc le gradient de vitesse dans la colonne ce qui entraîne une baisse d'efficacité. Dans le cas des colonnes à remplissage, leur longueur est ainsi limitée selon la perte de charge qu'elles provoquent. Dans le cas des colonnes capillaires, le problème ne se pose pas puisque les pertes de charge sont très faibles (de l'ordre de 0,1 bar) et ces colonnes sont souvent très longues.

Le rayon de la colonne intervient aussi puisqu'un petit rayon donne une meilleure efficacité. Cependant, un rayon trop petit oblige d'utiliser une faible quantité de phase stationnaire ce qui implique des temps d'analyse plus courts avec le risque d'une faible résolution. Dans le cas où la quantité injectée est importante, on peut utiliser des colonnes de rayon interne plus grand (par exemple colonnes capillaires wide bore de diamètre interne 0,53 à 0,75 mm) ce qui atténue l'effet de la quantité injectée.

- Influence du rapport de phase (cas des colonnes capillaires)

En fait, l'influence du rayon de la colonne est interdépendant avec l'influence de l'épaisseur du film de phase stationnaire. Le rapport de phase β représente le rapport entre le volume de gaz et le volume de phase stationnaire d'une colonne. Il est défini par l'équation (E.A2.26) où e est l'épaisseur du film de phase stationnaire et r le rayon interne de la colonne cylindrique.

$$\beta = \frac{r}{2e} \quad (\text{E.A2.26})$$

Le rapport de phase a des effets directs sur les temps de rétention car il reflète la capacité de rétention de la colonne. Plus la valeur de β est faible, plus la capacité de la colonne est forte et donc plus le temps de rétention est élevé.

- Influence de la nature de la phase fixe

Pour une bonne rétention, la phase stationnaire doit être un bon solvant pour les constituants à analyser. On distingue deux types de phases stationnaires selon leur polarité.

- Phase stationnaire non polaire : si les produits injectés sont non polaires, ils apparaîtront en sortie de colonne dans l'ordre de leurs températures d'ébullition croissantes. Si les produits injectés sont polaires, ils auront peu d'affinité pour la phase stationnaire. Leurs temps de rétention seront très faibles et leur séparation mauvaise.
- Phase stationnaire polaire : si les produits injectés sont polaires, ils apparaîtront en sortie de colonne dans l'ordre de leurs températures d'ébullition croissantes et à température d'ébullition égale, dans l'ordre de leur polarité croissante. Comme précédemment, si les produits injectés ne sont pas de la même nature que la phase stationnaire, ils seront peu retenus et mal séparés.

Ainsi le choix de la phase fixe est conditionnée par le caractère polaire des constituants du mélange à analyser.

- Influence de l'injection

Si la température de l'injecteur est trop basse et si l'échantillon est injecté sous forme liquide, la vaporisation ne sera pas instantanée. Ce laps de temps nécessaire à la vaporisation entraîne l'apparition de pics dissymétriques avec un front diffus.

Si l'échantillon est injecté en trop grande quantité, on risque de saturer la colonne ce qui entraîne d'une part une diminution des temps de rétention et d'autre part un élargissement des pics pouvant nuire au calcul quantitatif et à la résolution.

- Influence de la température de la colonne

La valeur de la hauteur d'un plateau théorique H dépend de la température de la colonne T_C selon une relation similaire à la relation de Van Deemter : l'équation (E.A2.27) représente l'équation de Prétorius où A', B' et C' sont des constantes.

$$H = A' + \frac{B'}{T_C} + C'T_C \quad (\text{E.A2.27})$$

De la même manière que pour le débit de gaz vecteur, il existe donc une valeur optimale de la température de la colonne pour une efficacité maximale. Toutefois, la situation est plus complexe dans le cas de la température de la colonne puisque celle-ci influence aussi les temps de rétention. L'équation (E.A2.28) montre qu'une augmentation de température de la colonne T_C tend à diminuer les volumes de rétention V_R donc à diminuer les temps de rétention.

$$\log V_R = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{constante} \quad (\text{E.A2.28})$$

Une température plus forte permet donc d'effectuer une analyse plus rapide avec cependant le risque d'obtenir une moins bonne séparation des pics : seul un compromis entre efficacité, vitesse d'analyse et résolution donne la température de colonne optimale. Enfin, dans le cas d'un mélange constitué de molécules à basses températures d'ébullition et d'autres à très hautes températures d'ébullition, une faible température permettra une bonne séparation des pics des molécules légères mais une dissymétrie des pics des molécules lourdes. Inversement, une forte température donne des pics fins et symétriques pour les molécules lourdes et une très mauvaise résolution pour les molécules légères. Pour pallier ce problème, on a recours à des programmations en température qui permettent de concilier les avantages des deux types d'analyse précédemment citées.

➤ *Analyse quantitative*

Pour déterminer les concentrations des constituants d'un mélange par analyse chromatographique, il existe 4 méthodes selon les conditions d'étude. Une seule de ces méthodes donne une mesure absolue (étalonnage externe), les trois autres utilisant des mesures relatives plus ou moins précises (normalisation interne, méthode des ajouts et étalonnage interne). Réaliser une analyse quantitative suppose que l'analyse qualitative ait été préalablement effectuée.

- Etalonnage externe

Cette méthode nécessite une parfaite maîtrise du volume d'injection. Dans ce cas des quantités connues de mélanges étalons sont injectées et permettent le tracé de la courbe d'étalonnage reliant par un simple facteur de proportionnalité les aires des pics A_i aux quantités de constituant détectées q_i . Il suffit ensuite d'injecter l'échantillon inconnu dont l'aire du pic donnera directement les concentrations en constituants à partir de la droite d'étalonnage $A_i = f(q_i)$.

Dans le cas d'injections utilisant des vannes d'injection décrites précédemment, les volumes injectés sont parfaitement reproductibles et la méthode d'étalonnage externe est généralement employée dans ce cas.

- Normalisation interne

Cette méthode consiste à ne déterminer la quantité de constituants en ne considérant que la proportion relative des aires des pics.

Prenons l'exemple d'un mélange à trois constituants A, B et C. Pour chacune de ces molécules dans le mélange à analyser, on a $m_i = k_i A_i$. Un mélange étalon est fabriqué avec des quantités connues en A, B et C et est injecté dans la colonne. Connaissant les quantités du mélange étalon et les aires des pics correspondants, il est alors possible de calculer les quantités m_i du mélange à étudier en considérant les rapports des constantes k_i relatives à un constituant référence.

Un des inconvénients de cette méthode est qu'il faut connaître absolument tous les constituants du mélange, faute de quoi le calcul des quantités relatives est erroné.

- Etalonnage interne

Les aires de chaque pic sont comparées à celle d'un étalon introduit en concentration connue dans le mélange à analyser.

Dans un premier temps, un mélange étalon contenant des quantités connues en constituants du mélange inconnu et en étalon est analysé par le chromatographe. Cet étalonnage permet de déterminer le rapport des coefficients de réponse k_i/k_E avec k_i et k_E respectivement coefficients de réponse du constituant i et k_E coefficient de réponse de l'étalon.

Puis, on injecte le mélange inconnu auquel on a ajouté une quantité connue d'étalon. On a ainsi pour chaque constituant i la relation $m_i = k_i A_i$ et pour l'étalon $m_E = k_E A_E$. Connaissant le rapport des facteurs de réponse, les aires des pics et la quantité d'étalon introduite avec le mélange inconnu, on obtient ainsi les valeurs m_i du mélange inconnu.

Cette méthode présente de nombreux avantages. Elle permet de doser chaque constituant de façon indépendante. Elle permet surtout d'éviter toutes les erreurs systématiques liées à l'injection, d'où une très bonne reproductibilité.

L'étalon doit obéir à certains critères pour que ce type d'étalonnage donne des résultats fiables :

- Le pic de l'étalon ne doit pas chevaucher les pics des constituants à analyser.
- L'étalon doit présenter des propriétés d'élution proches des constituants à analyser (en termes de polarité et de volatilité).
- La quantité d'étalon injectée ne doit pas être disproportionnée par rapport aux quantités de constituants à déterminer.

- Méthode des ajouts

Cette méthode est très pratique dans le cas de chromatogrammes très encombrés qui ne présente pas d'espace suffisant pour utiliser un étalon. Le principe de la méthode des ajouts consiste à ajouter une quantité connue du constituant à analyser dans un volume connu du mélange inconnu, ce qui implique une augmentation du pic correspondant. En opérant de la sorte avec plusieurs augmentations de concentrations, on obtient une droite aire du pic en fonction de la variation de concentration. Cette droite coupe l'axe des abscisses en un point dont l'abscisse correspond à la concentration du constituant à doser dans le mélange inconnu.

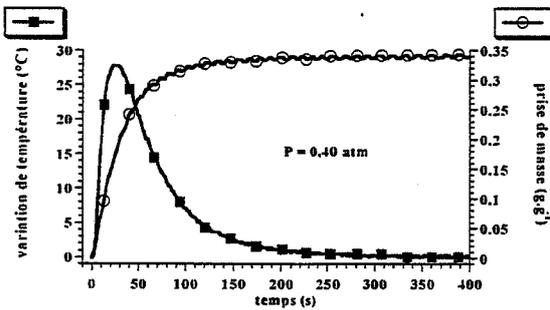
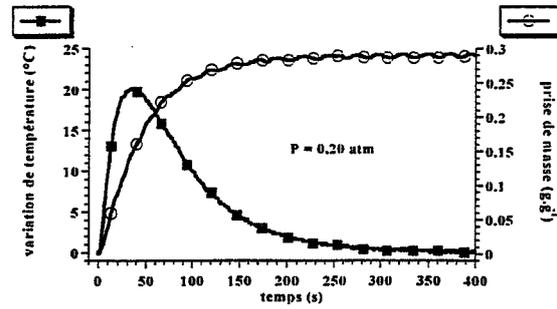
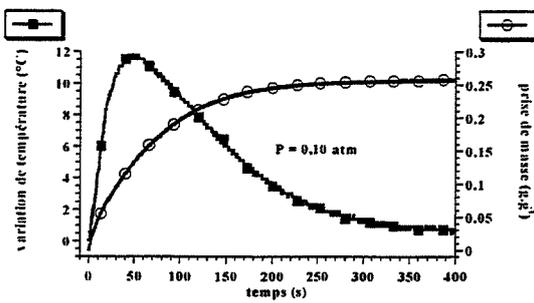
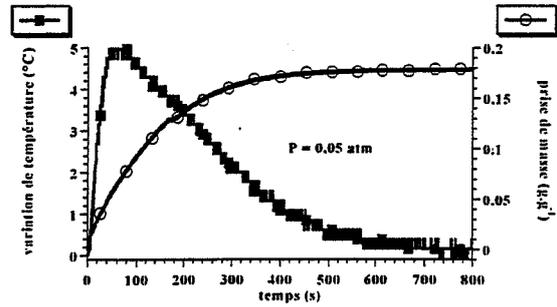
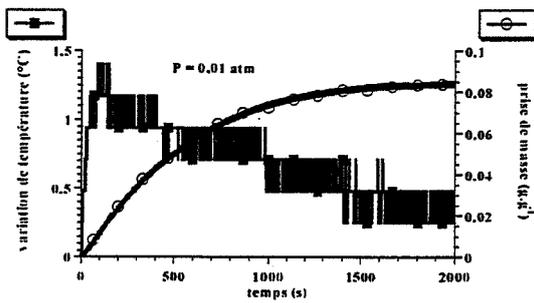
Une alternative à cette méthode consiste à considérer, à la place de l'aire du pic du constituant à doser, le rapport entre l'aire du pic du constituant à doser et l'aire d'un pic du mélange qui aura la même fonction qu'un étalon interne.

Le grand problème que pose cette méthode est qu'il faut être certain d'injecter une quantité de produit parfaitement reproductible. C'est pourquoi, la droite aire du pic en fonction de la variation de concentration est souvent assez mal définie. De plus cette méthode, nécessitant de nombreuses mesures, n'est pas très rapide.

Annexe 2.5.

Courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B obtenues par gravimétrie / mesure de température interne

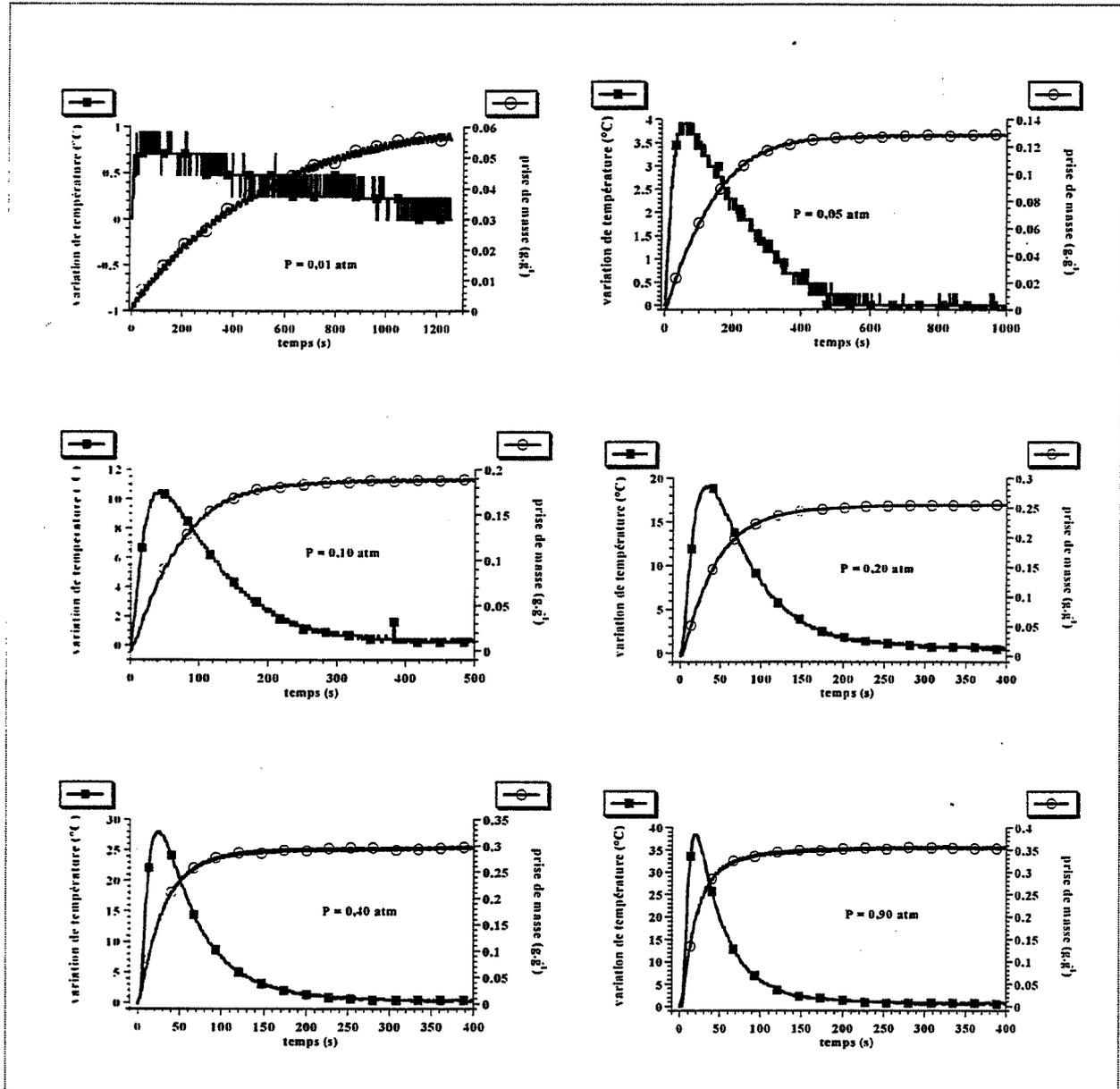
T = -5°C



Annexe 2.6.

Courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B obtenues par gravimétrie / mesure de température interne

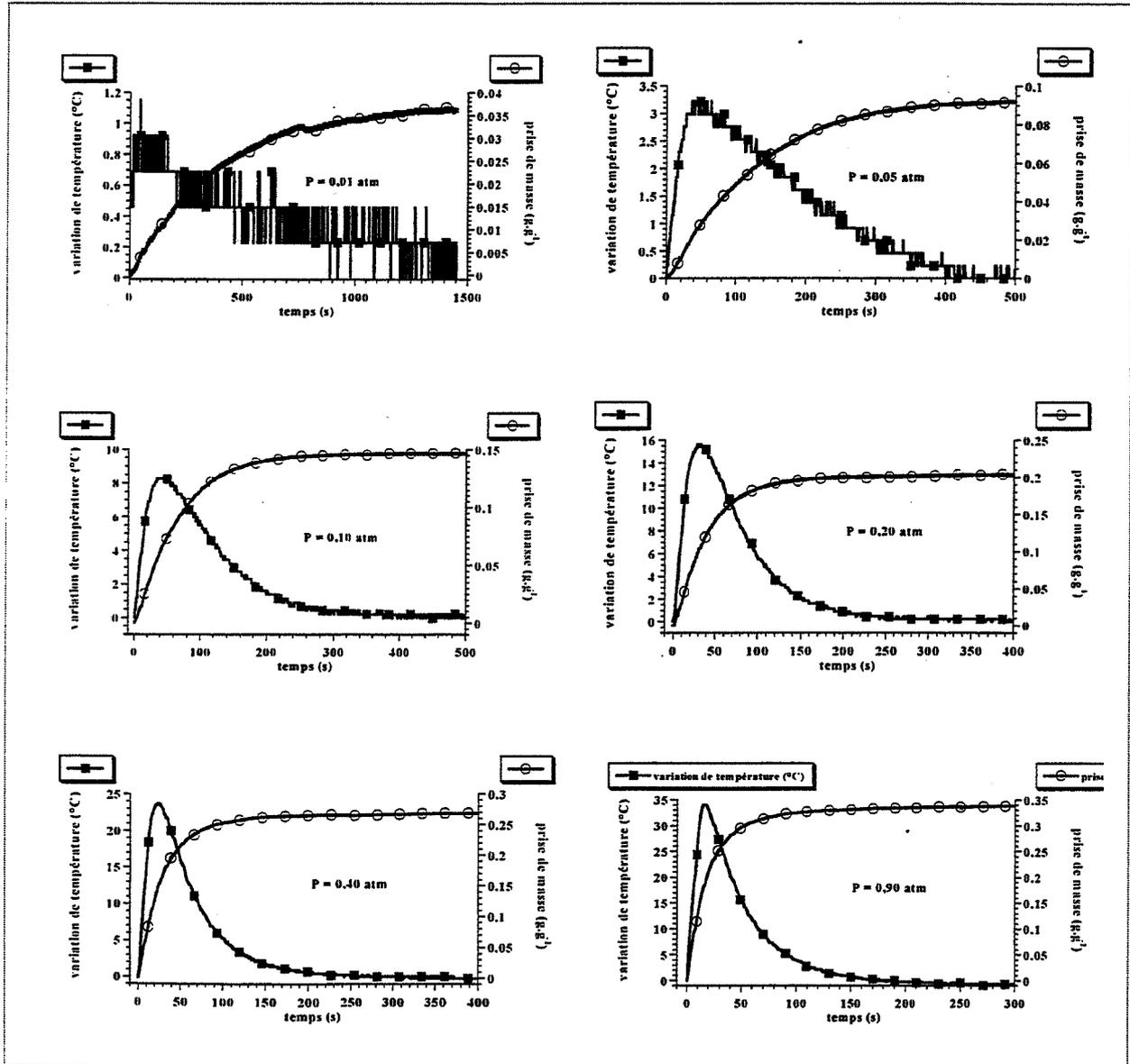
T = 10°C



Annexe 2.7.

Courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B
obtenues par gravimétrie / mesure de température interne

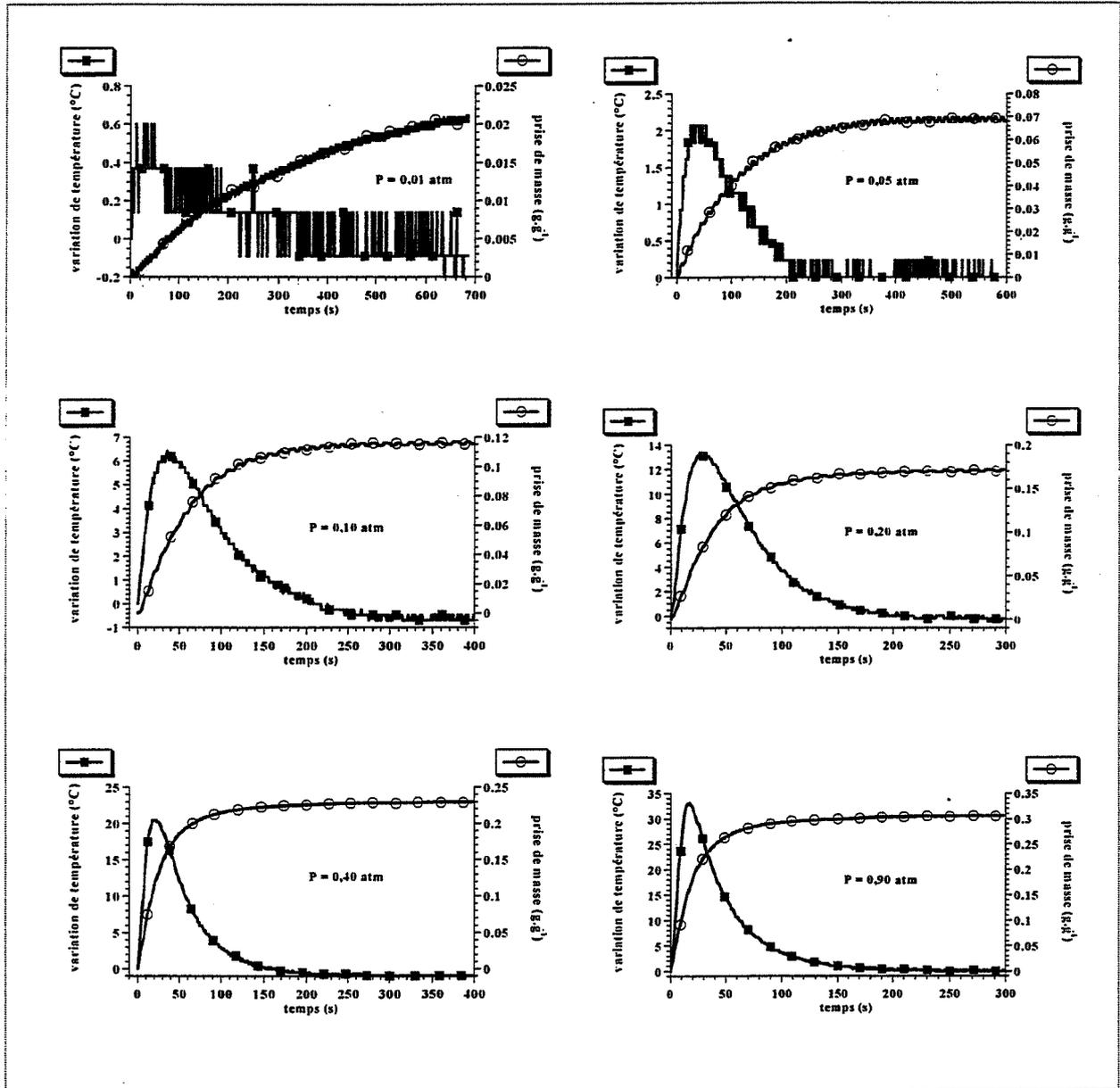
T = 25°C



Annexe 2.8.

Courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B obtenues par gravimétrie / mesure de température interne

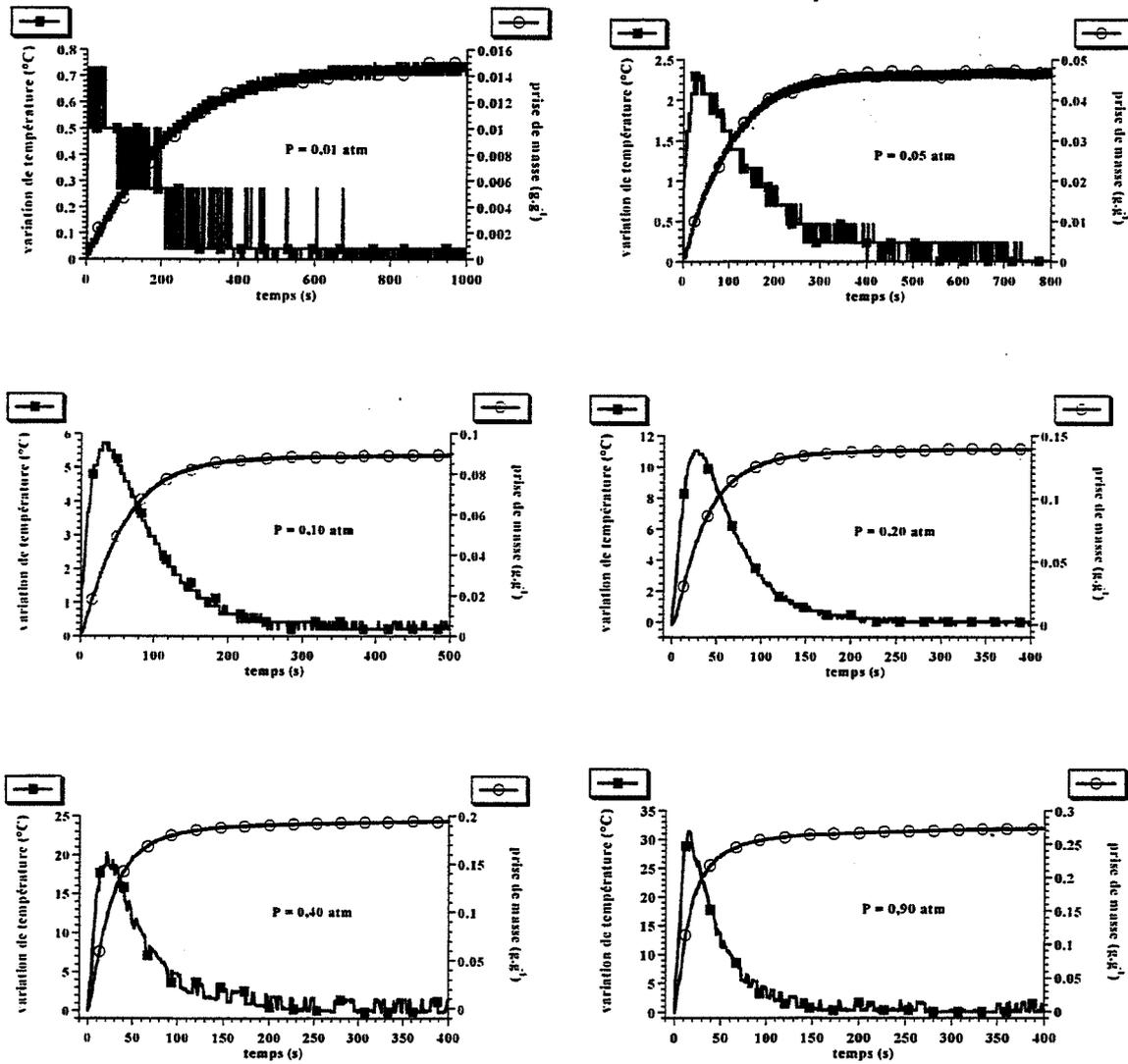
T = 40°C



Annexe 2.9.

Courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B
obtenues par gravimétrie / mesure de température interne

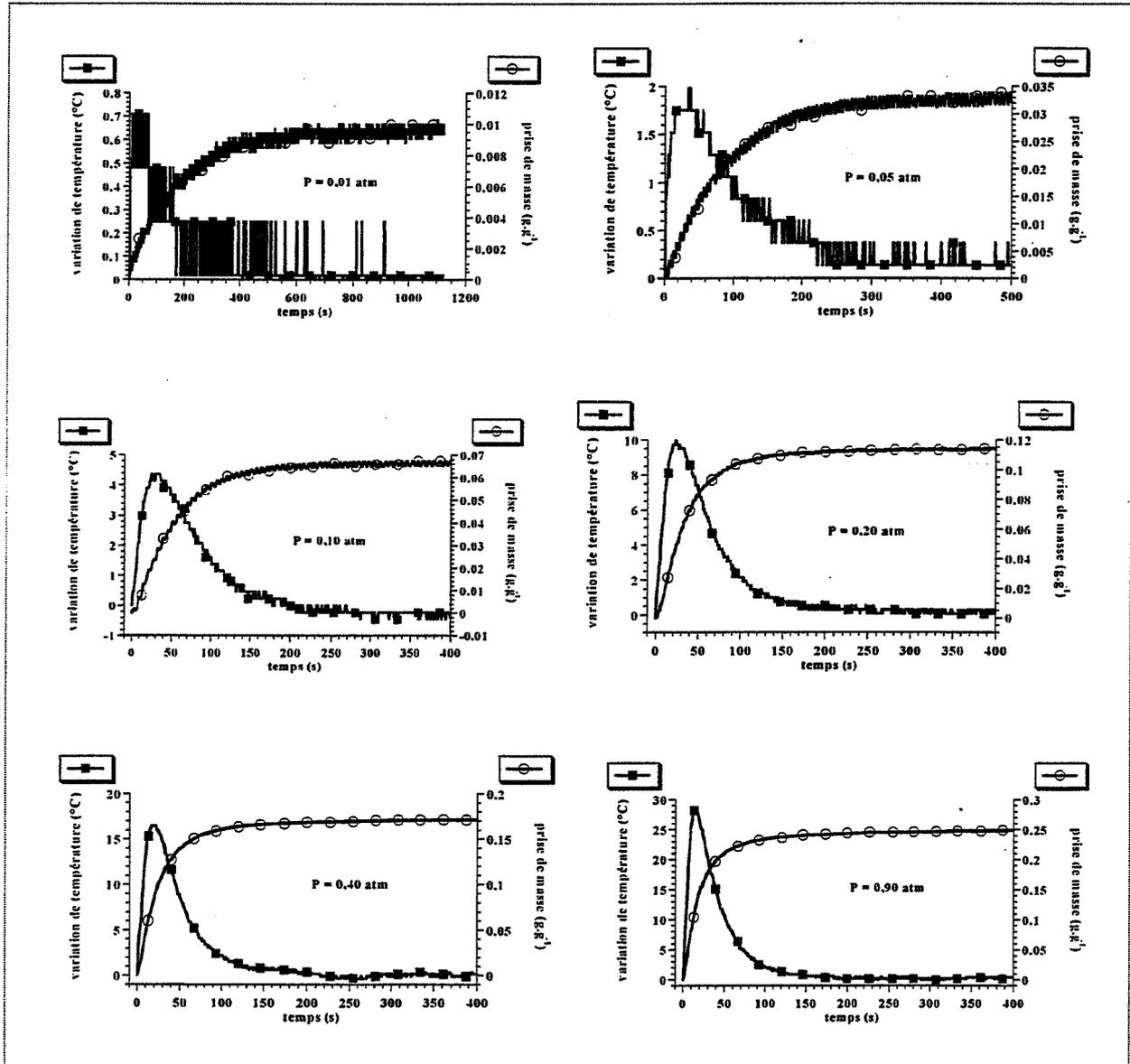
T = 55°C



Annexe 2.10.

Courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B obtenues par gravimétrie / mesure de température interne

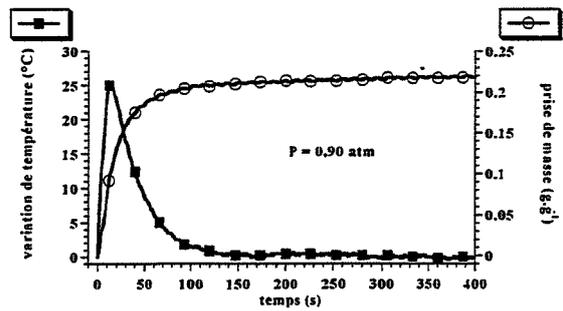
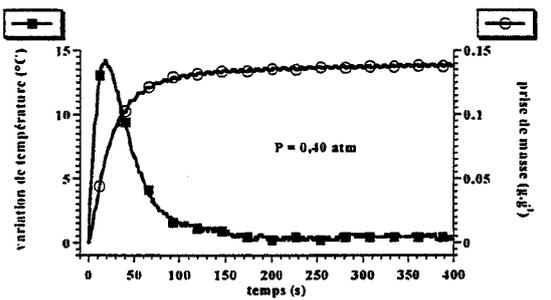
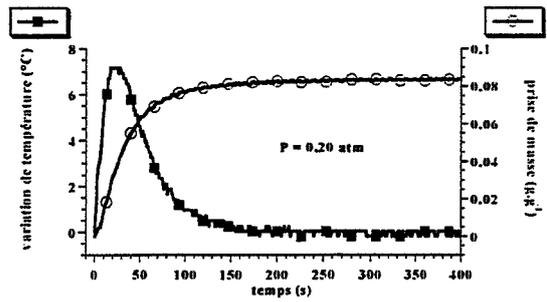
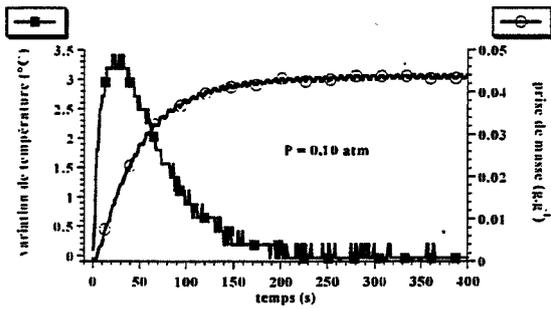
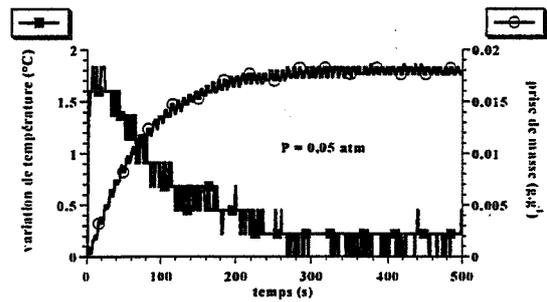
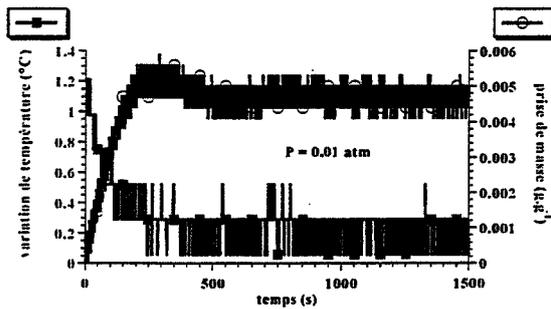
T = 70°C



Annexe 2.11.

Courbes cinétiques d'adsorption de n-butane sur le charbon actif B obtenues par gravimétrie / mesure de température interne

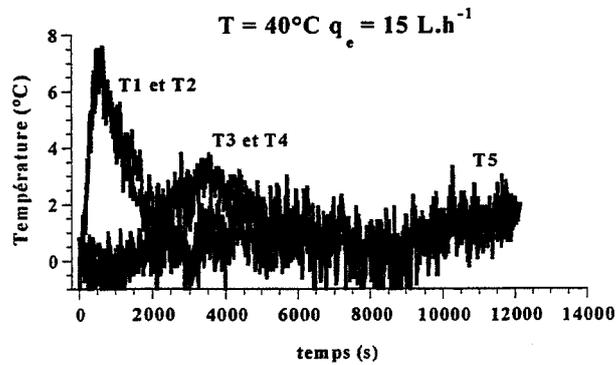
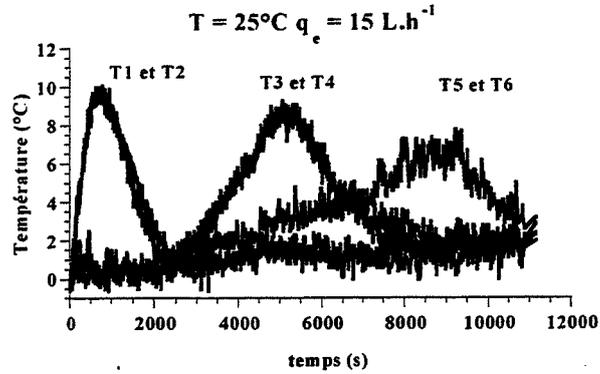
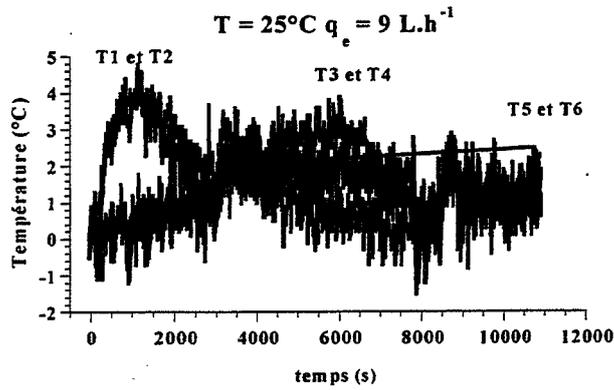
T = 85°C



Annexe 2.12.

Profils de température à l'intérieur d'un filtre
lors de l'adsorption de n-butane.

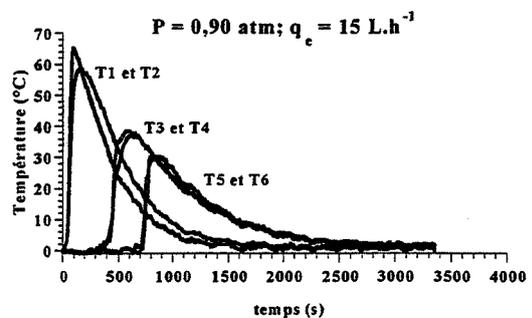
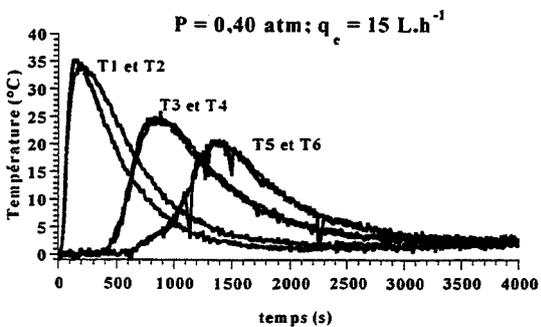
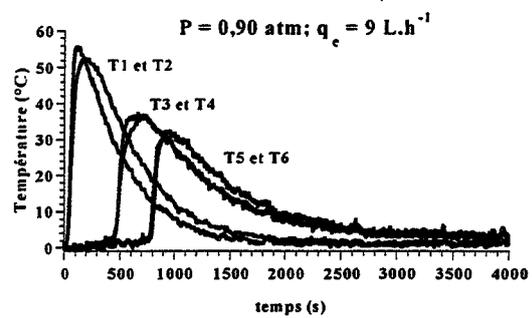
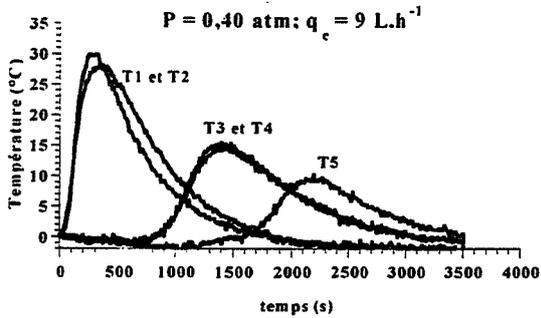
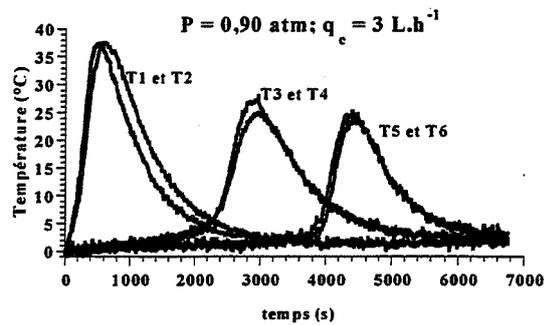
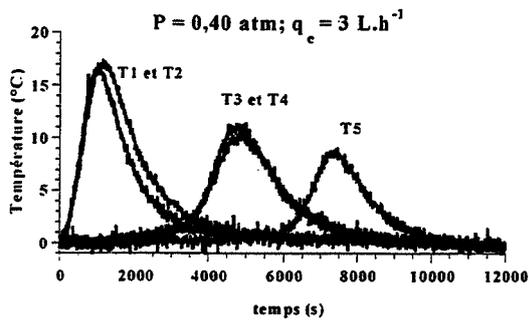
P = 0,05 atm



Annexe 2.13.

Profils de température à l'intérieur d'un filtre lors de l'adsorption de n-butane.

$T = 25^{\circ}\text{C}$

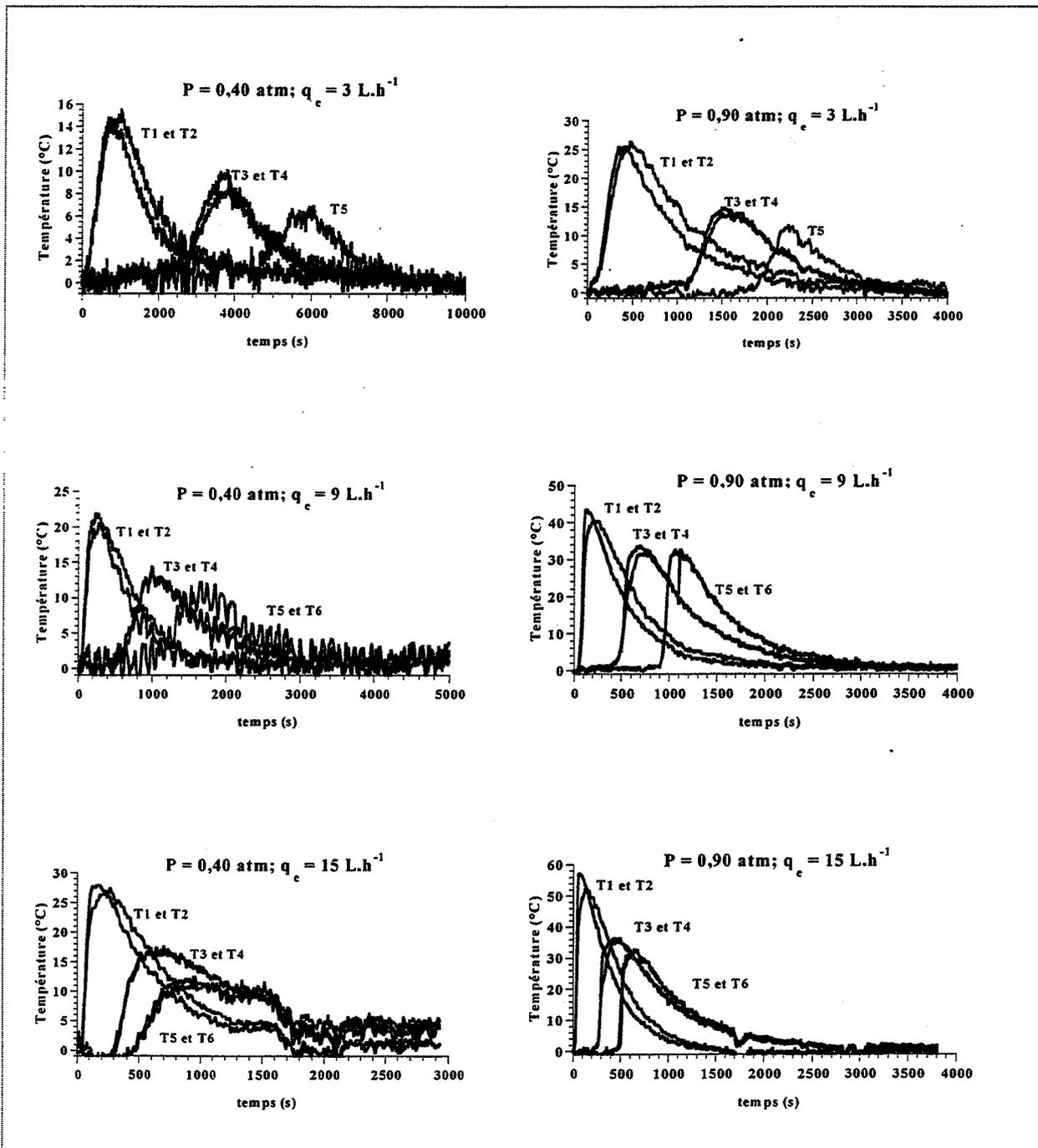




Annexe 2.14.

Profils de température à l'intérieur d'un filtre
lors de l'adsorption de n-butane.

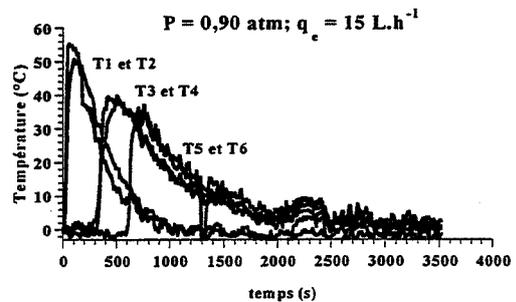
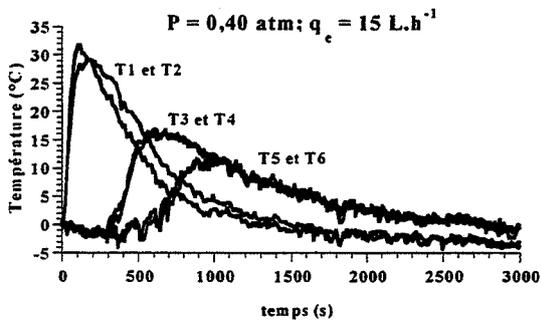
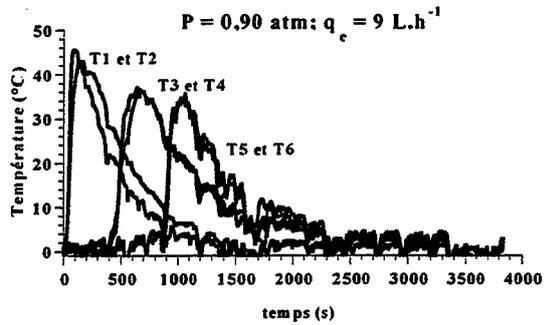
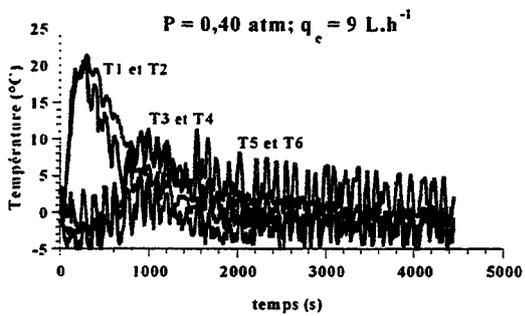
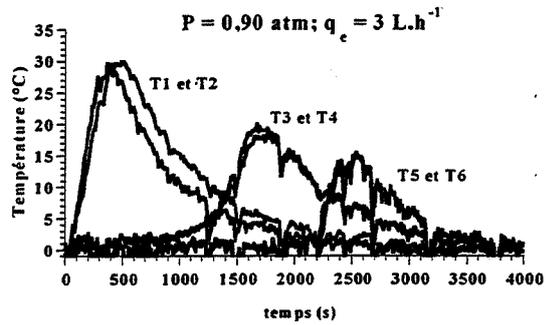
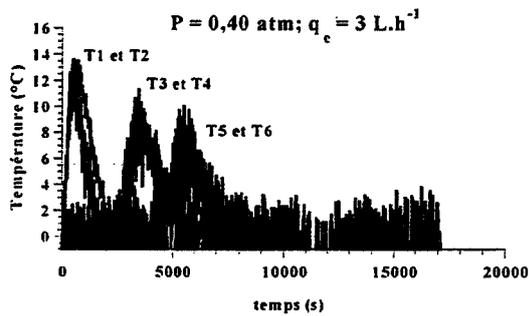
$T = 40^{\circ}\text{C}$



Annexe 2.15.

Profils de température à l'intérieur d'un filtre lors de l'adsorption de n-butane.

$T = 55^{\circ}\text{C}$



Annexe 3.1.

Interprétation de l'évolution de la performance du tissu CS 1501-KOH avec la température

Lors des tests permettant de définir la température de régénération T_R , nous avons mesuré une évolution linéaire de la performance de l'adsorbant en fonction de la température.

Il est possible d'interpréter ce comportement en appliquant la loi de Henry qui apparaît comme la loi limite de Langmuir aux faibles pressions partielles de n-butane (voir chapitre 4) : équation (E.A3.1).

$$m = K.P \quad (\text{E.A3.1})$$

avec m , masse de n-butane adsorbé (g.g^{-1}), P , pression partielle de n-butane et K , constante d'équilibre qui varie avec la température selon la loi de Van't'Hoff (équation (E.A3.2)).

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta_a H^0}{RT}\right) \quad (\text{E.A3.2})$$

Dans l'équation (E.A3.2), $R = 8.32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et nous supposons que $\Delta_a H^0$, variation d'enthalpie standard d'adsorption peut être assimilée dans un premier temps à la variation d'enthalpie de condensation du n-butane (-22 kJ.mol^{-1}).

En combinant les équations (E.A3.1) et (E.A3.2), on note que m est une fonction de $\exp(2644/T^\circ\text{K})$. La figure A3.1 montre que dans un domaine de température relativement restreint (298K à 363K), les variations de cette quantité proportionnelle à m en fonction de la température sont proches d'une droite.

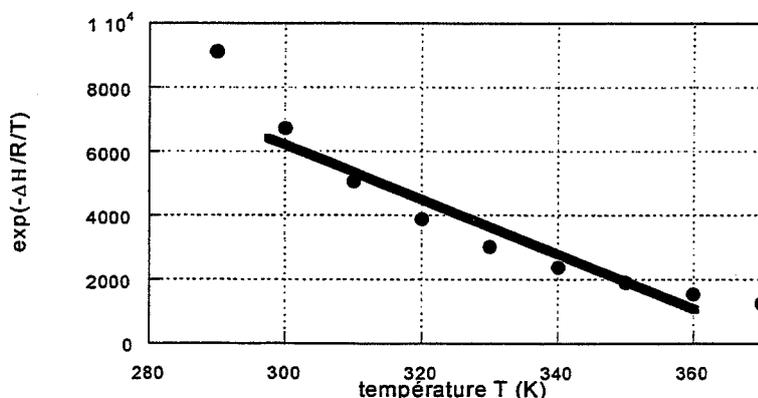


Figure A3.1. Simulation de l'évolution de $\exp(-\Delta H/RT)$ avec la température.

Annexe 3.2.

Interprétation de l'adsorption de sulfure d'hydrogène sur le tissu CS 1501-KOH

Dans cette annexe, nous allons interpréter l'adsorption du sulfure d'hydrogène sur le tissu CS 1501-KOH par le biais de mécanismes physico-chimiques et en nous appuyant sur les expériences décrites au chapitre 3.

Lors de l'étude de régénération du tissu placé sous atmosphère de sulfure d'hydrogène dilué, les résultats expérimentaux nous ont permis d'avancer les hypothèses suivantes : une part des cycles est due à une physisorption réversible (étape 1) et une autre part est due à une fixation définitive de l'élément soufre sur la surface du charbon actif (étape 2), sous une forme que nous n'avons pu déterminer.

On note

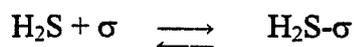
σ : site d'adsorption

$H_2S-\sigma$: sulfure d'hydrogène sous forme physisorbée

K : un élément de la structure carbonée

H_2S-K : nouvelle état du soufre après réaction avec la structure carbonée de l'adsorbant

L'étape 1 peut se traduire par l'équilibre suivant :



L'étape 2 peut se traduire par une des deux réactions suivantes



ou



La prise de masse de l'échantillon de charbon actif est à tout moment (figure 3.25.) la somme d'une composante renversible qui explique les prises de masse lorsque la température varie de façon cyclique (étape 1) et d'une composante non renversible qui explique la prise de masse linéaire (étape 2).

Ainsi, d'une part, les résultats expérimentaux reportés par la figure 3.20. (isothermes d'adsorption) permettraient d'accéder aux paramètres d'équilibre liés à l'étape 1. D'autre part, la pente de la dérive linéaire observée sur les cycles de régénération (figure 3.25.) permettrait d'accéder à la constante de réaction de l'étape 2.

Annexe 4.1.

Programme Turbo-Pascal développé pour appliquer le modèle cinétique de Langmuir non isotherme.

```
uses dos,crt;
```

```
var
```

```
    i,j,k:integer;
```

```
    tab:array[0..2000,0..4] of real; {tableau a remplir}
    {temps(s) - teta(adim) - dteta/dt(s-1) - T(C) - dT/dt(C/s)}
```

```
    fichier:text;
```

```
    Nom_Fichier : string;
```

```
    delta_t,    {variation de temperature lors de l'adsorption}
```

```
    prise_masse, {g/g}
```

```
    dt,         {incrementation de temps}
```

```
    t,          {temps}
```

```
    Pbut,       {Pression partielle relative de butane -sans dim-}
```

```
    Te,         {Temperature de l'enceinte thermostatee -K-}
```

```
    v           {vitesse d'adsorption -mol/s-}
```

```
    : real;
```

```
const
```

```
kd0=0.79992; kg0=1010; {s-1}
```

```
Ed=7800;Eg=30000;DH=22200; {J.mol-1}
```

```
R=8.32;
```

```
m_tot=0.389; {masse de butane adsorbable a pression infinie -g/g-}
```

```
M_but=58;    {masse molaire du n-butane -g/mol}
```

```
{=====}
```

```
function cp_c (T:real):real;
```

```
{calcul de la chaleur specifique du charbon actif
en fonction de la temperature}
```

```
begin
```

```
    cp_c:=0.69836+0.0019858*T; {J/g/K}
```

```
end;
```

```
{=====}
```

```
function visco_but (T:real):real;
```

```
{calcul de la viscosite du butane - 300 a 400K}
```

```
begin
```

```
    visco_but:=0.025*T; {microPa.s}
```

```
end;
```

```
{=====}
```

```
function visco_azo (T:real):real;
```

```

{calcul de la viscosite de l'azote - 200 a 400K}

begin
  visco_azo:=3.7167+0.0465*T; {microPa.s}
end;

=====
function cond_ther_but (T:real):real;

{calcul de la conductivite thermique du butane - 300 a 400K}

begin
  cond_ther_but:=-19.6+0.12*T; {mW/m/K}
end;

=====
function cond_ther_azo (T:real):real;

{calcul de la conductivite thermique de l'azote - 200 a 400K}

begin
  cond_ther_azo:=5.2667+0.068*T; {mW/m/K}
end;

=====
function cp_but (T:real):real;

{calcul du cp du butane - 300 a 800K}

begin
  cp_but:=(8.502+0.04966*T)*4.18/58*1000; {J/kg/K}
end;

=====
function ro_but (T:real):real;

{calcul de la masse volumique du butane}

begin
  ro_but:=706.875/T; {kg/m3}
end;

=====
function ro_azo (T:real):real;

{calcul de la masse volumique de l'azote}

begin
  ro_azo:=341.25/T; {kg/m3}
end;

=====
function h (P:real;T:real):real;

{calcul du Reynolds, du Prandt, du Nusselt et enfin
du coefficient de convection h selon la valeur de
la Pression de butane}

const

```

```

{ cp_but=1686;}
cp_azo=1039; {J/kg/K}
{ ro_but=2.7;
ro_azo=1.25; {kg/m3}
{ visco_but=7.5;
visco_azo=17.9; {microPa.s}
{ cond_ther_but=16.4;
cond_ther_azo=26; {mW/m/K}

```

```
var
```

```
cp.ro.visco,cond_ther,
Re.Pr.Nu_sphere,Nu_cylindre,jh:real;
```

```
begin
```

```

cp:=(1-P)*cp_azo+P*cp_but(T);
ro:=(1-P)*ro_azo(T)+P*ro_but(T);
visco:=(1-P)*visco_azo(T)+P*visco_but(T);
cond_ther:=(1-P)*cond_ther_azo(T)+P*cond_ther_but(T);

```

```

Re:=0.00673*0.025*ro/visco*1000000;
Pr:=cp*visco/1000/cond_ther;
Nu_sphere:=2+0.6*(exp(0.5*ln(Re)))*(exp(0.33*ln(Pr)));
jh:-exp(-0.45*ln(Re)-0.84); {calcul de jh:linearisation cf Bird p408}
Nu_cylindre:=jh*Re*exp(0.33*ln(Pr));

```

```

h: cond_ther/2*(Nu_cylindre);
{calcul de h a partir de Nu
pour un cylindre long}

```

```
end:
```

```
{=====}
```

```
function vit_lang (teta:real;T:real;P:real):real;
```

```

{calcul de la vitesse de Langmuir dteta/dt
en fonction de la Temperature=f(t),
de la Pression et de la fraction vol adsorbée teta=f(t)}

```

```
begin
```

```
vit_lang:=kd0*exp(-Ed/R/T)*P*(1-teta)-kg0*exp(-Eg/R/T)*teta; {en s-1}
```

```
end:
```

```
{=====}
```

```
function var_temp (va:real;T:real;mb:real):real;
```

```

{calcul de dT/dt en fonction de la Temperature=f(t), de la masse de
butane adsorbée mb(t) et
de la vitesse d'adsorption va=f(t) en mol/s/g
pour un granulé de charbon actif}

```

```

const
  S=3.77E-5; {m2 : surface externe d'l grain de charbon actif}
  cp_b=1.686; {J.deg-1.g-1 : capacite calorifique du butane}
  m_c=0.034/3; {g : masse d'l grain de charbon actif}

begin

  var_temp:=(va*m_c*DH-h(Pbut,Te)*S*(T-Te))/(m_c*(cp_c(T)+cp_but(T)/1000*mb)); {en deg.s-1}

end;

```

procedure saisie_des_parametres;

```

begin;
  clrscr;
  gotoxy(10,5);
  writeln('Valeur de pression relative de butane');
  gotoxy(60,5);
  readln(Pbut);
  gotoxy(10,8);
  writeln('Valeur de T enceinte -K-');
  gotoxy(60,8);
  readln(Te);
  gotoxy(10,15);
  writeln('Nom du fichier de donn,es ... traiter?');
  gotoxy(10,18);
  writeln('(Code : pression _ temperature)');
  gotoxy(60,18);
  readln(Nom_Fichier);

end;

```

procedure calcul;

```

begin;
  {initialisation du tableau}
  i:=0;
  dt:=0.5;      {incrementation dt=0.5s}
  t:=0;
  tab[0,0]:=0;      {temps}
  tab[0,1]:=0;      {teta}
  tab[0,3]:=Te;     {temperature}

  tab[0,2]:=vit_lang(tab[0,1],tab[0,3],Pbut); {dteta/dt}
  v:=tab[0,2]*m_tot/M_but;      {dn/dt -mol/g/s}
  tab[0,4]:=var_temp(v,tab[0,3],tab[0,1]); {dT/dt}

  {initialisation du fichier}

```

```
assign(fichier,'c:\utilis~1\manu\mod'+Nom_Fichier);
rewrite(fichier);
```

```
    {creation du debut du fichier:en-tete et premiere ligne}
```

```
writeln(fichier,'temps(s)',chr(9),'masse(g/g)',chr(9),'var-temp,rature(°C)');
writeln(fichier,tab[i,0]:6:1,chr(9),prise_masse:6:2,chr(9),delta_t:3:1);
```

```
repeat      {boucle REPEAT}
```

```
    k:=i;
    i:=i+1;
```

```
    t:=t+dt;
```

```
    tab[i,0]:=t;    {incrementation dt=0.5s}
    tab[i,1]:=tab[k,1]+tab[k,2]*dt;
    tab[i,3]:=tab[k,3]+tab[k,4]*dt;
```

```
    tab[i,2]:=vit_lang(tab[i,1],tab[i,3],Pbut);
    v:=tab[i,2]*m_tot/M_but;
    delta_t:=tab[i,3]-Te;
    prise_masse:=tab[i,1]*m_tot;
    tab[i,4]:=var_temp(v,tab[i,3],prise_masse);
```

```
        {ecriture dans fichier de sauvegarde}
```

```
writeln(fichier,tab[i,0]:6:1,chr(9),prise_masse:6:2,chr(9),delta_t:3:1);
```

```
until i=2000;
```

```
close(fichier);
```

```
end;
```

```
{-----}
```

```
procedure affiche_resultats;
```

```
begin
```

```
    clrscr;
    k:=0;
```

```
    repeat
```

```
        for i:=k to k+9 do
```

```
            begin
```

```
                writeln(i, 'tab[i,0]', 'tab[i,1]*m_tot', 'tab[i,3]);
```

```
            end;
```

```
            { readln;}
```

```
        k:=k+10;
```

```
        until k=500;
```

```
end;
```

BEGIN {programme principal}

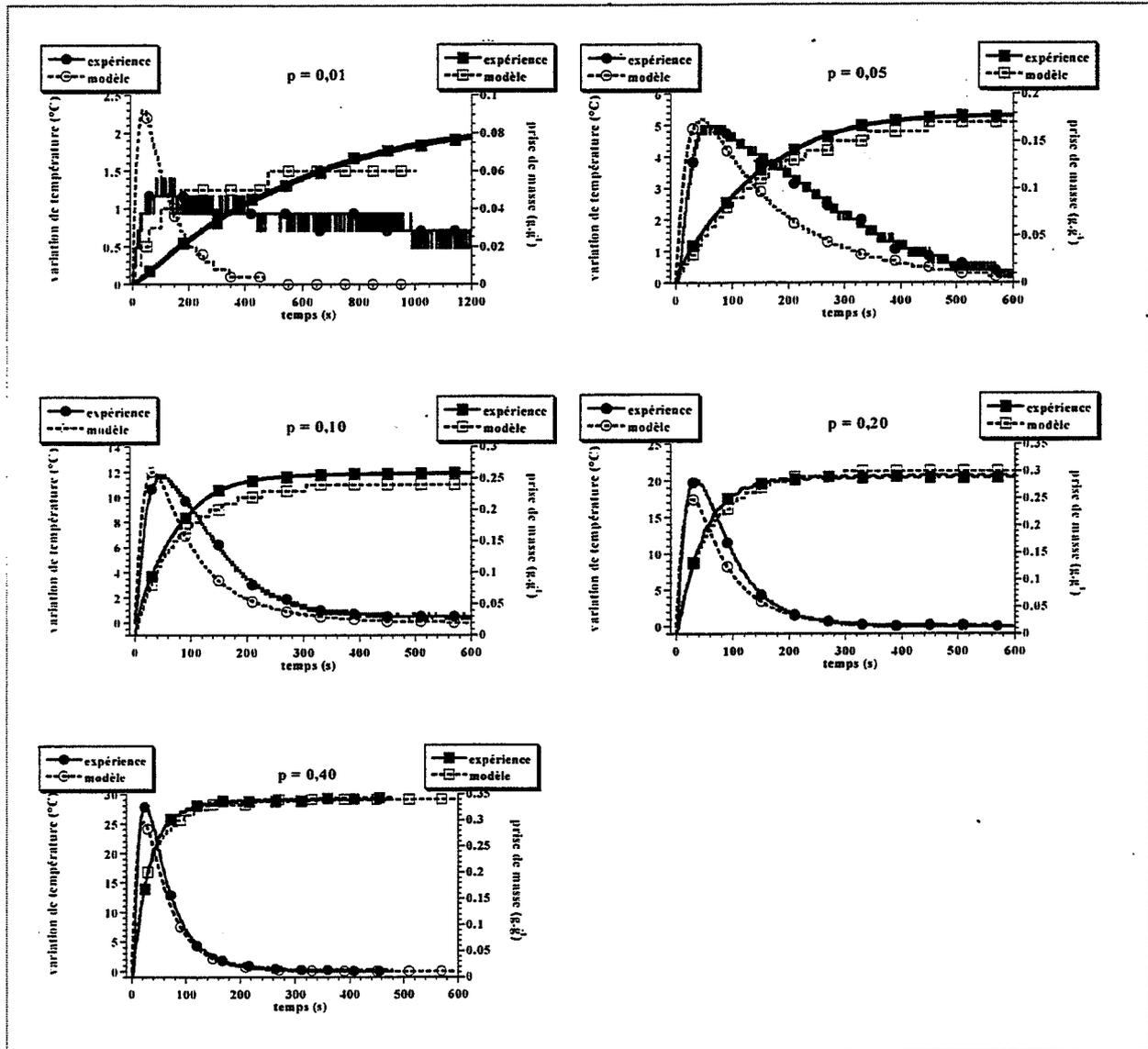
saisie_des_parametres;
calcul;
affiche_resultats;

END.

Annexe 4.2.

Comparaison des courbes cinétiques d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B mesurées expérimentalement et calculées par le modèle de Langmuir non isotherme.

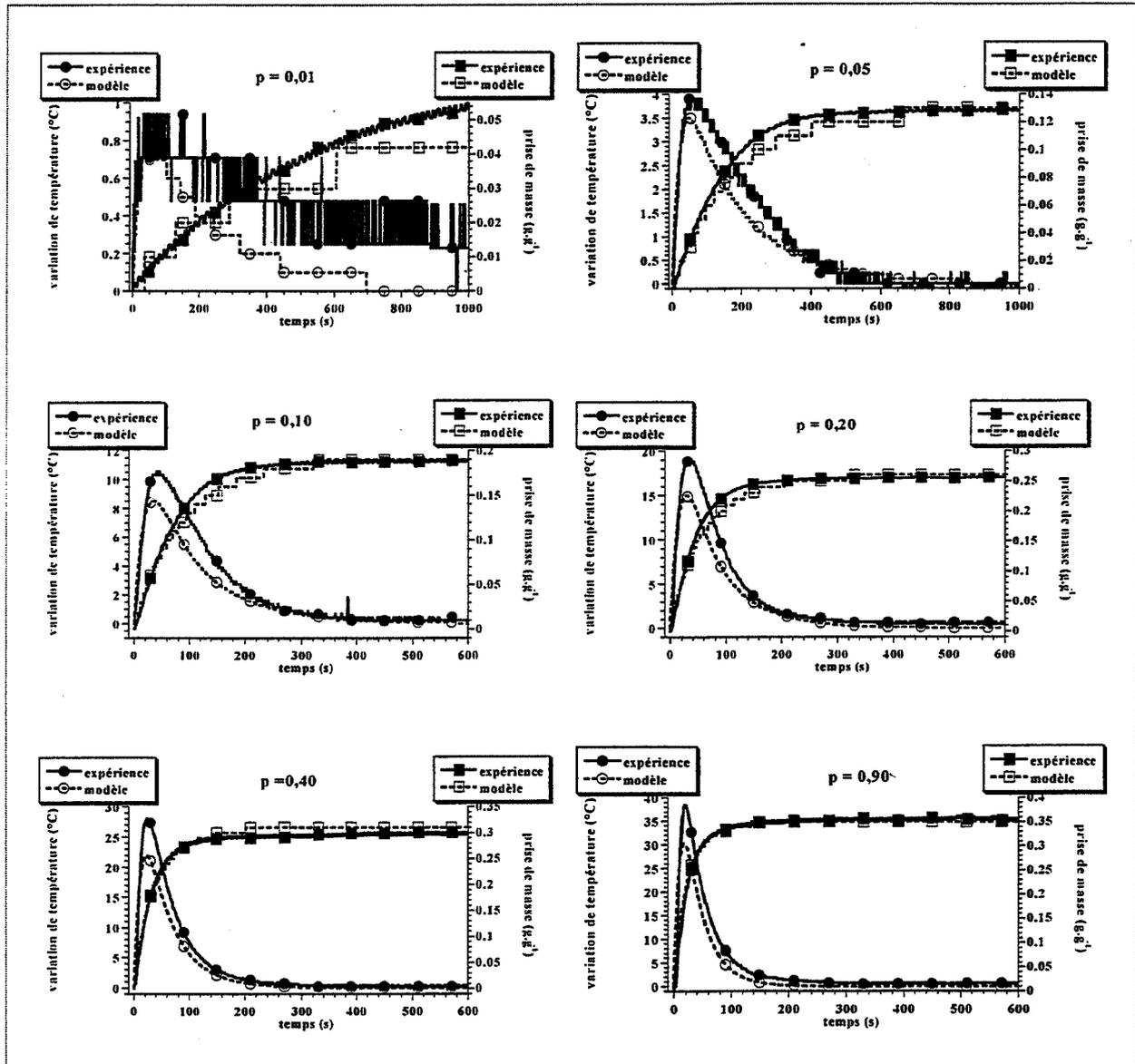
$T = -5^{\circ}\text{C}$



Annexe 4.3.

Comparaison des courbes cinétiques d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B mesurées expérimentalement et calculées par le modèle de Langmuir non isotherme.

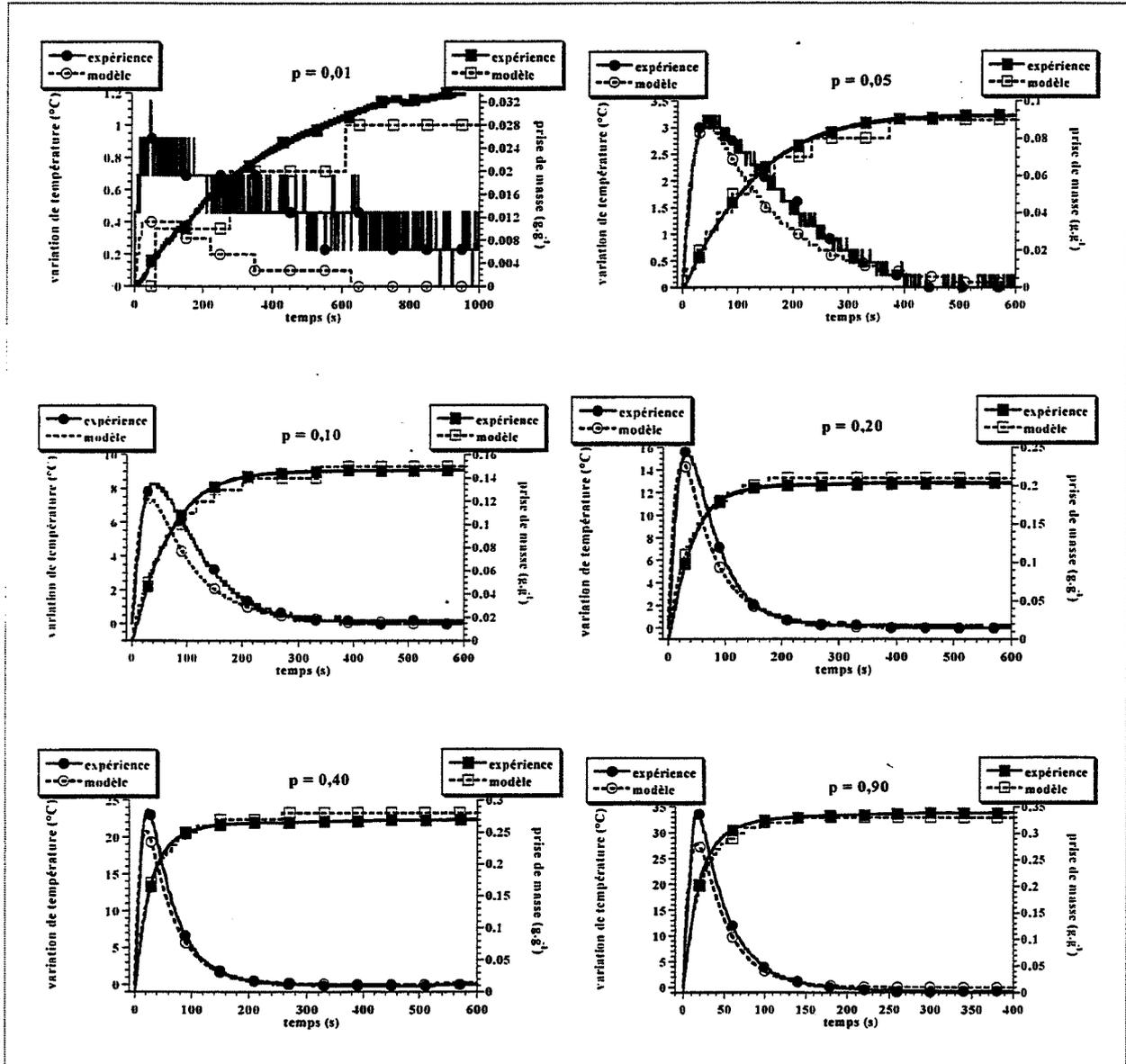
T = 10°C



Annexe 4.4.

Comparaison des courbes cinétiques d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B mesurées expérimentalement et calculées par le modèle de Langmuir non isotherme.

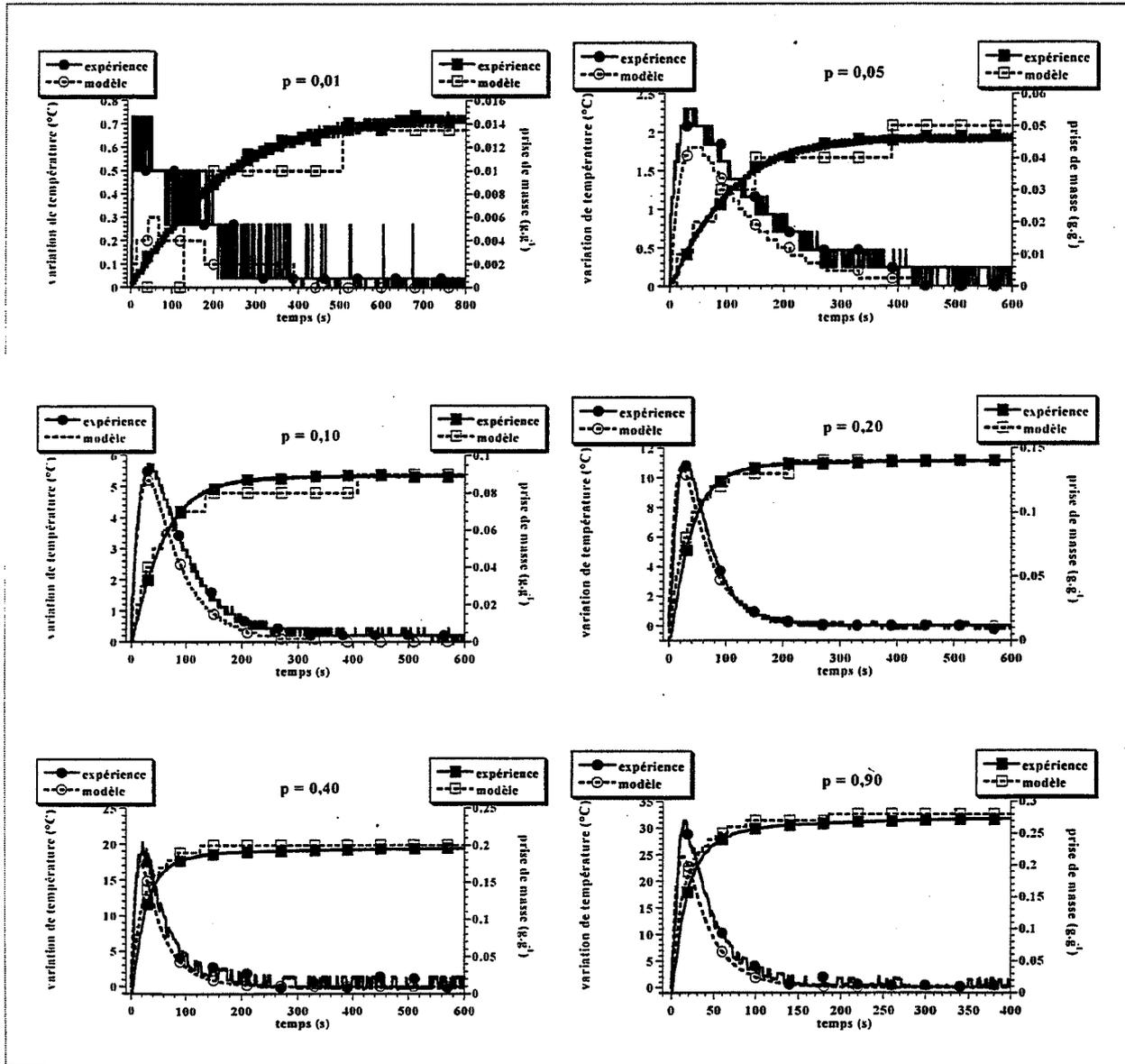
$T = 25^{\circ}\text{C}$



Annexe 4.5.

Comparaison des courbes cinétiques d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B mesurées expérimentalement et calculées par le modèle de Langmuir non isotherme.

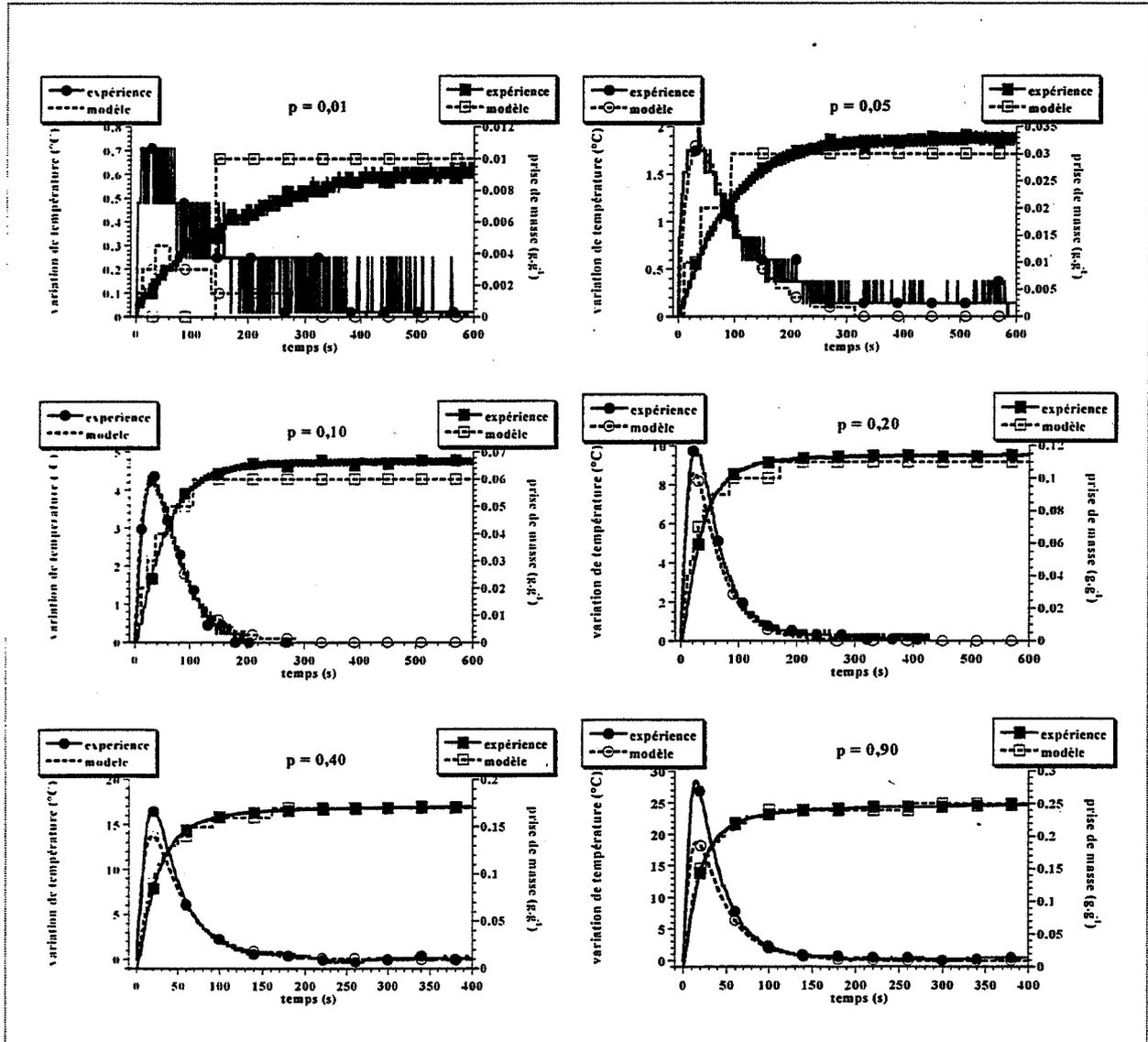
$T = 55^{\circ}\text{C}$



Annexe 4.6.

Comparaison des courbes cinétiques d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B mesurées expérimentalement et calculées par le modèle de Langmuir non isotherme.

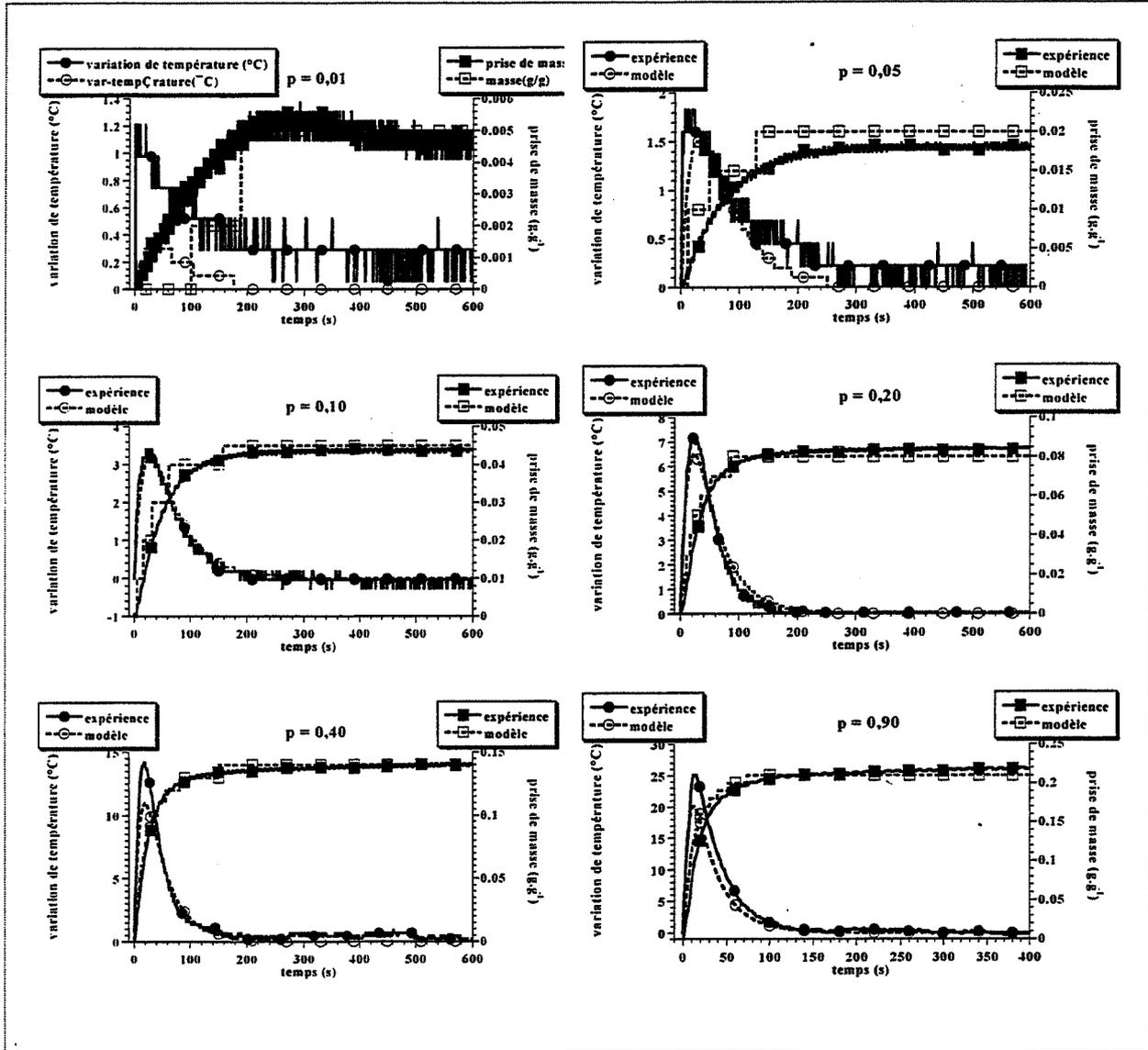
$T = 70^{\circ}\text{C}$



Annexe 4.7.

Comparaison des courbes cinétiques d'adsorption du n-butane sur le charbon actif B mesurées expérimentalement et calculées par le modèle de Langmuir non isotherme.

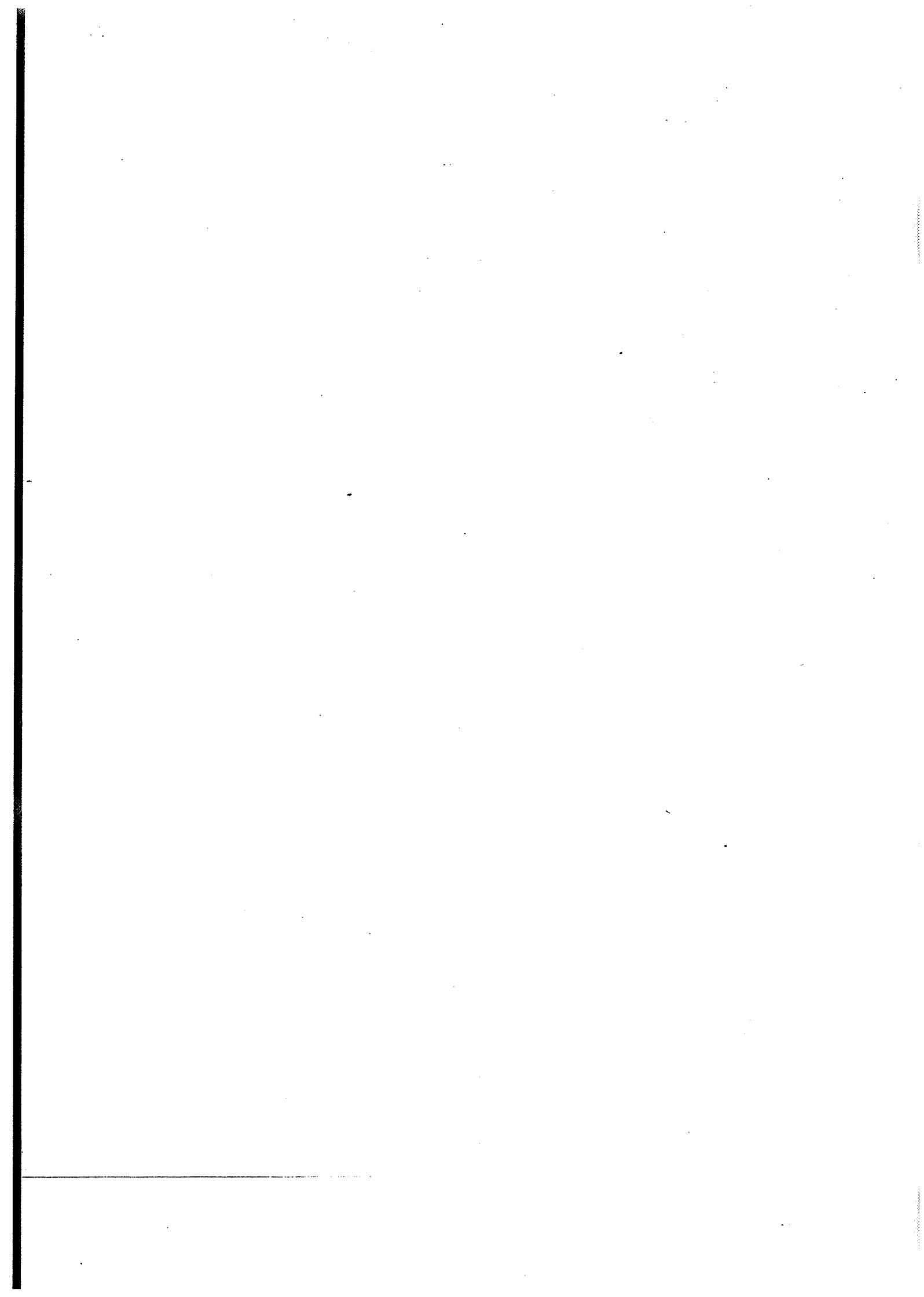
$T = 85^{\circ}\text{C}$



Bibliographie

des annexes

- [A1.1] R. Barker, "La pollution de l'air", Masson, Paris, 1963.
- [A1.2] Photochemical smog by J. Heicklen in *Atmospheric Chemistry*, p. 274 (Academic Press, London, 1976).
- [A1.3] A.J. Haagen-Smit, M.M. Fox, *SAE Trans*, 63, 575 (1955).
- [A1.4] B.E. Saltzman, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 677 (1958).
- [A1.5] P.A. Leighton, « *Photochemistry of Air Pollution* », Academic Press, New York, 1961, p. 263
- [A1.6] P. Carlier, G. Mouvier, *Pollution Atmosphérique*, 117, 12 (1988)
- [A1.7] A. Cox, *Pollution Atmosphérique*, numéro spécial, juillet 1991.
- [A1.8] G. Mouvier, *Pollution Atmosphérique*, 128, 414 (1991).
- [A1.9] A.P. Altschuller, J.J. Bufalini, *Environ. Sc. Tech.*, 5, 39 (1971).
- [A1.10] R. Bouscaren, *Pollution Atmosphérique*, 123, 269 (1989).
- [A1.11] R.G. Dewent, M.E. Jenkin, S.M. Saunders, *Atmospheric Environment*, 30, 181 (1996).
- [A2.1] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940).
- [A2.2] B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catalysis*, 4, 319 (1965)
- [A2.3] R.S. Mikhail, S. Brunauer, E.E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 45 (1968).
- [A2.4] M.R. Bhambani, P.A. Cotting, K.S. Wing, D.H. Turk, *J. Colloid and Interface Sc.*, 38, 109 (1972).
- [A2.5] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373 (1951)



Nom : Emmanuel FIANI

Titre : Adsorption de polluants gazeux sur des filtres de charbon actif.
Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur.

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : Adsorption
Cinétique
Capacités d'adsorption
Charbon actif
Modélisation
Hydrocarbures
Odeurs
Filtres

Résumé

Dans le cadre de la dépollution automobile, l'élimination de vapeurs d'essence et celle de molécules odorantes constituent les deux applications étudiées. L'étude thermodynamique et cinétique de la fixation de gaz représentatifs est effectuée sur des charbons actifs.

- Sulfure d'hydrogène et n-butane sont choisis pour représenter les molécules odorantes. Différents charbons actifs tissés sont considérés : seul l'adsorbant imprégné par KOH présente des performances satisfaisantes. L'étude de la régénération de ce tissu montre qu'il n'y a aucun signe de vieillissement important après utilisation prolongée. De plus, nous montrons qu'il est possible d'utiliser ce tissu pour une application de déshumidification.
- L'adsorption d'hydrocarbures sur un charbon actif granulé est étudiée grâce à 4 dispositifs originaux conçus spécifiquement : gravimétrie et calorimétrie (à l'échelle du granulé), mesures thermiques et CPG (à l'échelle du filtre). Les mesures gravimétriques sont couplées à des mesures thermiques à l'intérieur des granulés. De fortes variations de température peuvent ainsi être observées à l'intérieur d'un granulé lors de l'adsorption. Ces observations expérimentales inédites sont prises en compte pour adapter le modèle cinétique de Langmuir classique. Ce nouveau modèle permet de prédire correctement l'ensemble des courbes prise de masse/variation de température interne, pour l'adsorption d'hydrocarbures seuls. Aussi, la nature compétitive des sites d'adsorption permet d'interpréter qualitativement l'adsorption de mélanges binaires d'hydrocarbures. Enfin, le modèle de Langmuir classique permet d'interpréter correctement les résultats thermodynamiques, pour les hydrocarbures seuls ou en mélange binaire. La modélisation proposée permet donc de traiter de façon globale (cinétique et thermodynamique) le cas d'adsorption non isotherme à l'échelle d'un granulé de charbon actif et de prévoir les phénomènes à l'échelle du filtre.