



**HAL**  
open science

# Etude de l'impact de la pollution sur un système de stockage thermochimique à adsorption

Téo Polimann

► **To cite this version:**

Téo Polimann. Etude de l'impact de la pollution sur un système de stockage thermochimique à adsorption. Génie des procédés. Communauté Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : . tel-04020835

**HAL Id: tel-04020835**

**<https://theses.hal.science/tel-04020835>**

Submitted on 9 Mar 2023

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

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

## **THÈSE**

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Energétique et génie des procédés**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Téo POLIMANN**

Thèse dirigée par **Nolwenn LE PIERRES, Maitre de Conférences, USMB**, et  
codirigée par **Evelyne GONZE, Professeure, USMB** et  
par **Michel ONDARTS, Maitre de Conférences, USMB** et  
par **Simona BENNICI, Chargée de Recherche, CNRS**  
préparée au sein du **Laboratoire LOCIE UMR CNRS 5271**  
dans **l'École Doctorale SISEO**

## **Etude de l'impact de la pollution sur un système de stockage thermochimique à adsorption**

Soutenue le **28 août 2019**,  
devant le jury composé de :

**M. Marc CLAUSSE**

Professeur, INSA de Lyon, Président du jury

**Mme Cécile HORT**

Maitre de Conférences, Université de Pau et des Pays de l'Adour,  
Rapporteur

**M. Christian JALLUT**

Professeur, Université Lyon 1, Rapporteur

**Simona BENNICI**

Chargée de Recherche, CNRS

**Evelyne GONZE,**

Professeure, Université Savoie Mont Blanc

**Michel ONDARTS,**

Maitre de Conférences, Université Savoie Mont Blanc

**Nolwenn LE PIERRES**

Maitre de Conférences, Université Savoie Mont Blanc





## **REMERCIEMENTS**

Il sera difficile pour moi de citer tout le monde... Ce fût un travail de longue haleine. Durant 4 ans j'ai pu bénéficier de l'aide de nombreuses personnes afin de mener ce projet à terme.

Je souhaitais donc remercier tout d'abord la région Auvergne Rhône Alpes (ARCénergie) pour avoir cru en ce projet et m'avoir financé pendant mes trois premières années de recherche.

Je voudrais remercier grandement mes directeurs de thèse, Nolwenn Lepierrès, Simona Bennici et Michel Ondarts pour toutes leurs aides. Je suis ravi d'avoir travaillé en leur compagnie, car outre leurs appuis scientifiques, ils n'ont jamais baissé les bras malgré nos nombreuses mésaventures expérimentales. Nous avons toujours su rebondir ensemble.

Je remercie également Évelyne Gonze qui a pris de son temps pour co-encadrer ces travaux, même si elle n'était pas dans l'encadrement officiel, elle m'a apporté une expérience forte dans le génie des procédés.

Cécile Hort et Christian Jallut m'ont fait l'honneur d'être mes rapporteurs, ils ont pris le temps d'être à l'écoute. Nos échanges et leurs remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Pour tout cela je les remercie.

Un grand merci également à Marc Clausse pour avoir accepté d'être Président de mon jury de thèse et d'avoir apporté sa contribution scientifique.

Je tiens à remercier particulièrement les différents techniciens du laboratoire. Thierry, Jonathan, David et Benjamin pour toute leur persévérance et leur technique qui nous ont permis de vaincre la loi de Murphy !

Il m'est impossible d'oublier mes collègues devenus de véritables amis. Thomas, Julien et Hugo pour leurs aides précieuses, nos sorties, nos séances de sport et nos fous rires qui ont su me déstresser afin d'être toujours plus opérationnel. Je n'oublie pas non plus la bande du café qui a su me motiver pour tenir ces quatre années, Jeanne, Léa, Yanis, Nico et bien sûr tous les membres du LOCIE.

Mes derniers remerciements vont à ma famille, particulièrement mes parents et mon petit frère qui m'ont apporté soutien et motivation tout au long de mon parcours et tout ce que j'ai pu entreprendre.

Je dédicace ce magnifique projet à ma compagne, sans elle il n'aurait pas eu lieu, elle a su croire en moi dans les moments les plus difficiles et m'a toujours supporté pour que je me dépasse. Je la remercie de tout mon cœur pour son aide précieuse et lui dédie ce manuscrit de recherche.



## Résumé

Le stockage par adsorption consiste à stocker l'excès d'énergie solaire disponible en été grâce au séchage d'un adsorbant microporeux (phénomène endothermique). L'énergie est ensuite libérée pendant l'hiver en adsorbant l'eau de l'air humide dans l'adsorbant (phénomène exothermique). Un tel système peut être intégré dans des centrales de traitement d'air pour préchauffer l'air frais avant de rentrer dans le bâtiment, et ainsi chauffer l'habitat. La présente étude porte particulièrement sur les interactions possibles entre les polluants atmosphériques, tels que les composés organiques volatils (COV), et un adsorbant couramment utilisé, la zéolithe. En effet, les polluants sont susceptibles de concurrencer l'adsorption de l'eau et d'empoisonner l'adsorbant. De tels phénomènes conduiraient à réduire la durabilité du processus sur de longues périodes de fonctionnement représentatives de la durée de vie d'une habitation. Un empoisonnement important engendrerait un surcoût du procédé dû au remplacement de l'adsorbant ; le procédé pourrait alors ne plus être compétitif face aux autres technologies disponibles.

L'étude expérimentale consiste à réaliser des cycles d'adsorption/désorption de l'eau en présence des polluants. Chaque cycle comporte une étape d'adsorption à température ambiante ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) représentant la phase hivernale, suivie d'une étape de désorption à haute température ( $165^\circ\text{C}$ ), représentant la phase estivale). Trois polluants atmosphériques (le toluène, le styrène et l'hexanal) sont sélectionnés et servent de molécules modèles.

Trois zéolithes (13X, 13X imprégnée et ZSM5), présentant des capacités d'adsorption élevées pour ces trois composés modèles, sont étudiées en adsorption mono-composé (eau ou COV) puis en coadsorption (eau et COV). En coadsorption, quel que soit le composé, les courbes de percée révèlent un mécanisme d'adsorption complexe, de type roll-over, traduisant la compétition entre l'eau et le composé modèle. Dans le cas du styrène et de l'hexanal, le cyclage intensif, mené sur 33 cycles, met en évidence une diminution significative des quantités d'eau et de COV adsorbées/désorbées. Différentes techniques analytiques sont mises en œuvre pour caractériser la zéolithe au cours du cyclage : isotherme d'adsorption de  $\text{N}_2$  à  $-196^\circ\text{C}$ , MED (microscopie électronique à balayage), ATG (analyse thermogravimétrique), etc. Les résultats confirment les phénomènes d'empoisonnement, et notamment le dépôt de polystyrène sur les échantillons ayant subi un grand nombre de cycles.

Un modèle de transfert couplé, énergie et matière, est proposé pour simuler le comportement des réacteurs. Plusieurs modèles d'équilibre et de type de transfert de la littérature ont été confrontés. Le modèle prenant en compte les transferts macroporeux et microporeux décrit le mieux les résultats expérimentaux. Les isothermes d'équilibre sont représentées par le modèle de BET modifié pour l'eau et Langmuir généralisé pour les composés modèles. À la fin de cette étude, un modèle incluant les concentrations de polluants dans l'air est proposé pour prendre en compte les dégradations du système de stockage thermique.

## **Abstract**

The operating principle of adsorption storage is to store the excess of solar energy available in summer by drying an adsorbent (endothermic phenomenon). The energy is then released during winter by adsorbing water from humid air into the adsorbent (exothermic phenomenon). Such a system can then be integrated into air handling units to preheat the fresh and cold air that, once injected inside the building, can heat it up and renew the internal air. The present study focuses on the possible interactions between the air pollutants and a commonly used adsorbent, zeolite. Indeed, it can be expected that pollutants might compete with water adsorption thus poisoning the adsorbent. Such phenomena can decrease the sustainability of the process, due to the necessity to replace more often the adsorbent.

An experimental set up was then built to study the water adsorption/desorption cycles in presence of the pollutants. Each cycle consisted in an adsorption step at ambient temperature (representing the winter phase) and in a desorption step at high temperature (160°C; summer phase). Five representative atmospheric pollutants were selected for the study: toluene, styrene and hexaldehyde.

Zeolite presented high adsorption capacities for the selected compounds (19%, 32%, and 41% in weighing for toluene, styrene and hexaldehyde respectively). From the analysis of the breakthrough curves a complex adsorption mechanism (simultaneous adsorption of water and pollutants) could be observed (e.g. rollover phenomena). Desorption capacity and structural changes have been also investigated by GC-FID (GasChromatography-Flame Ionisation Detector), N<sub>2</sub>-adsorption at -196 °C, SEM (Scanning Electron Microscopy), XPS (X-ray photoelectron spectrometry). The first obtained results indicate that poisoning phenomenon takeover, especially in the presence of styrene.

In a second step, a model of energy and mass transfer made it possible to simulate the operation of the prototype. Several equilibrium model and transfer type from the literature were tested. The macro porous and microspores transfer is the most efficient. For the isothermal, it is the BET modified model that is the most efficient for water and the generalised Langmuir model for pollutants. At the end of the study a model with the consideration of the degradation of the process is proposed.

# Table des matières

- Introduction générale .....	17
1. Bibliographie de l'introduction.....	20
Chapitre 1 - Etat de l'art .....	21
1. Introduction.....	21
2. Technologies de stockage de chaleur.....	21
2.1. Stockage par énergie interne .....	21
2.2. Stockage par changement de phase .....	22
2.3. Système de stockage thermochimique .....	23
2.4. Systèmes fermés.....	25
2.5. Systèmes ouverts.....	26
3. Les systèmes de stockage par adsorption.....	27
3.1. Systèmes existants .....	27
4. Matériaux microporeux pour le stockage par adsorption .....	29
4.1. Gel de Silice .....	29
4.2. Zéolithe.....	30
4.3. Charbon actif .....	32
4.4. Sels hydratés.....	32
5. Les critères de sélection .....	34
6. La pollution de l'air et risque de vieillissement prématuré des stockages thermochimiques....	35
6.1. Les polluants de l'air.....	36
6.2. Pollution gazeuse.....	38
6.3. La pollution de l'air extérieur .....	38
6.4. La pollution intérieure : .....	39
6.5. Composés modèles.....	41
7. Conclusion de l'état de l'art .....	46
8. Bibliographie.....	49
Chapitre 2 - Matériel et méthodes.....	53
1. Introduction.....	53
2. Matériaux adsorbants .....	54
3. Choix de la concentration en composé modèle.....	55
4. Banc d'essai « Cycle ».....	56
5. Banc d'essai Percée .....	59
6. Méthodes employées et le matériel .....	61
6.1. Mesures et caractérisations en phase gazeuse.....	61
6.2. Caractérisation des adsorbants.....	62



6.3.	Analyse structurale par spectroscopie à résonance magnétique .....	63
6.4.	Microscopie infrarouge .....	63
6.5.	Spectrométrie de fluorescence X .....	64
6.6.	Analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons .....	64
6.7.	Capacité maximale d'adsorption polluants/matériaux : essais en réacteur fermé .....	65
6.8.	Chromatographie d'exclusion stérique .....	66
7.	Synthèse de la démarche et des moyens expérimentaux.....	67
8.	Bibliographie.....	69
Chapitre 3 - Caractérisation expérimentale de l'impact de la pollution .....		71
1.	Introduction.....	71
2.	Tests statiques de caractérisation des adsorbants .....	71
2.1.	Capacité statique d'adsorption en COV .....	71
2.2.	Isothermes d'adsorption de l'eau : .....	76
3.	Essais d'adsorption dynamiques .....	79
3.1.	Courbe de percée de l'eau .....	80
3.2.	Courbe de percée des COV (toluène, styrène, hexanal) en air sec sur la zéolithe 13X.....	82
3.3.	Courbe de percée des COV (toluène, styrène, hexanal) en air humide sur la zéolithe 13X	84
4.	Cyclage.....	87
4.1.	Présentation des cycles avec et sans COV.....	87
4.2.	Bilan matière en eau .....	93
4.3.	Profils de concentration en COV en condition humide.....	99
4.4.	Caractérisation des matériaux avant et après cyclage.....	103
4.5.	Evolutions des structures poreuses des zéolithes.....	104
4.6.	Evolutions de la composition des zéolithes et de leur chimie de surface.....	111
4.7.	Analyses des sous-produits en phase gazeuse.....	115
5.	Conclusion de l'étude expérimentale :.....	118
6.	Bibliographie.....	122
Chapitre 4 - Modélisation du procédé .....		127
1.	Introduction.....	127
2.	Construction d'un modèle pour le système de stockage d'énergie par adsorption.....	127
2.1.	Approche générale .....	127
2.2.	Système et hypothèses.....	129
2.3.	Expressions générales .....	130
2.4.	Modèles de transfert gaz-solide.....	132
2.5.	Transfert externe.....	133
2.6.	Diffusion macroporeuse .....	134
2.7.	Diffusion microporeuse .....	135

2.8.	Modèle de type Linear Driving Force (LDF) .....	136
2.9.	Temps caractéristiques.....	138
2.10.	Description des modèles d'équilibre mono-constituants .....	139
2.11.	Description des modèles d'équilibre multi-constituants .....	143
2.12.	Modèle de désactivation .....	143
3.	Synthèse des bilans matière et d'énergie, résolution du système.....	145
4.	Choix et validation du choix des modèles .....	147
4.1.	Etude des modèles d'équilibre .....	147
4.2.	Etude et validation des modèles de transfert de matière .....	150
4.3.	Impact de la taille de la bille de zéolithe .....	152
4.4.	Modélisation des courbes de percée vapeur d'eau/zéolithe 13X.....	153
4.5.	Validation du choix du modèle et identification des constantes pour les COV .....	157
5.	Modélisation du procédé .....	159
5.1.	Modélisation des courbes de percée COV/zéolithe 13X en présence de vapeur d'eau ...	160
6.	Simulation des cycles.....	162
6.1.	Cycle vapeur d'eau/zéolithe 13X.....	162
6.2.	Cycle vapeur d'eau/zéolithe 13X en présence de COV .....	164
7.	Modélisation de la désactivation de la zéolithe 13X, étude du styrène .....	167
8.	Conclusion sur la modélisation.....	171
9.	Bibliographie.....	173
	Conclusion générale et perspectives.....	177
	ANNEXE 1 : Résultats des isothermes (méthode analyseur) adsorption/désorption pour les trois zéolithes .....	185
	ANNEXE 2 : Résultats des analyses FTIR pour les échantillons de zéolithe 13X pollués .....	187
	ANNEXE 3 : Les différentes données utilisées pour la modélisation .....	189
	Bibliographie des annexes.....	193

## TABLE DES FIGURES

Figure 0-1 : Représentation de la consommation énergétique de chaque secteur en MTEP de 1990 à 2017 (Dussud et al., 2018).....	17
Figure 1-1: représentation simplifiée des phénomènes d'absorption et d'adsorption. ....	23
Figure 1-2: schéma de principe d'un système stockage par adsorption fermé.....	25
Figure 1-3 : procédé de stockage thermochimique pour le chauffage de l'habitat.....	26
Figure 1-4 : représentation structurale d'une zéolithe (Gu et al., 2000).....	31
Figure 1-5 : Variation de la densité de stockage sur 50 cycles d'un gel de silice imprégné sur une zéolithe à différents pourcentages de sel de CaCl <sub>2</sub> (Wu et al., 2007). ....	32
Figure 1-6 : Récapitulatif des différents systèmes de stockage thermochimique (Yu et al., 2013) .....	34
Figure 1-7 : Schéma des deux installations, équipées au non de filtre, 1/bouche d'aspiration de l'air intérieur chargé en particule, 2/média filtrant G4 et H13, 3/ventilateur permettant l'aspiration et le débit réglementaire de renouvellement d'air intérieur, 4/réacteur à lit fixe de 40 kg de zéolithe 13X représentant la batterie de stockage thermique, 5/rejet de l'air sorti du réacteur.....	37
Figure 1-8 : Consommation énergétique de différentes combinaisons de filtres de VMC estimé. ....	37
Figure 1-9 : principaux polluants présents dans l'air extérieur. ....	39
Figure 1-10 : principaux polluants intérieurs. ....	40
Figure 1-11 : formule chimique de Lewis développée du toluène. ....	44
Figure 1-12 : formule de Lewis du styrène. ....	45
Figure 1-13 : formule de Lewis de l'hexaldéhyde.....	45
Figure 1-14 : formule de Lewis de l'acétaldéhyde. ....	46
Figure 1-15: formule chimique de Lewis du tétrachloroéthylène. ....	46
Figure 2-1 : Schéma de l'installation expérimentale. 1. Séparateur d'huile ; 2. Cartouche déshydratante à filtre ; 3. Bain thermostatique ; 4. Débitmètre massique contrôlé ; 5. Contrôleur PI ; 6. Hygromètre ; 7. Débitmètre massique ; 8. Vanne 3 voies ; 9. Etuve Binder ; 10. Réacteur ; 11. Thermocouples ; 12. Analyseur FID ; 13. Débitmètre ; A. Génération par bullage eau/polluant ; B. Contrôle de l'humidité ; C. Réacteur.....	58
Figure 2-2 : Schéma du générateur de micropolluants (CEM : Contrôle de l'Evaporation et du Mélange ; LFM :débitmètre liquide massique (Liquid Flow meter Massic) ; MFC : régulateur de débit massique (Mass Flow Controller))......	59
Figure 2-3 : Photographies du prototype Cycle, les 24 réacteurs dans l'étuve et les rotamètres. ....	59
Figure 2-4 : Schéma de l'installation expérimentale. 1. Séparateur d'huile ; 2. Cartouche déshydratante à filtre ; 3. Débitmètre massique contrôlé ; 4. Bain thermostatique ; 5. Tube à diffusion ; 6. Bain solution saline; 7. Réacteur ; 8. Thermocouples 9. Four ; 10. Analyseur FID ; A. Boucle air humide/air sec ; B. Boucle air pollué/air propre; C. Boucle alimentation réacteur/sortie.....	60
Figure 2-5 : Photographie du prototype Percée.....	60
Figure 2-6: schéma de principe de la mesure par microscopie infrarouge.....	64
Figure 2-7 : schéma du dispositif expérimental mis en œuvre pour mesurer la capacité d'adsorption maximale de la zéolithe (essai statique). ....	66
Figure 2-8: Diagramme des objectifs expérimentaux.....	68
Figure 3-1: Comparaison des quantités adsorbées (rapports massiques) à l'équilibre COV/absorbant en réacteur fermé à température ambiante. ....	73
Figure 3-2 : Isothermes d'adsorption avec deux méthodes différentes (analyseur et méthode batch) pour ZSM5, 13X et I13X.....	77
Figure 3-3 : Courbe de percée de l'air humide à 55% à 30°C d'humidité relative sur 1 g de matériau microporeux sec pour les trois zéolithes. ....	80
Figure 3-4: Courbe de percée des COV (rapport massique C <sub>s</sub> /C <sub>e</sub> ) en condition sèche sur la zéolithe 13X. ....	83
Figure 3-5 : Courbes de percées en condition humide (en bleu), a) toluène ; b) styrène ; c) hexanal, sur la zéolithe 13X. ....	84
Figure 3-6 : Courbes de percée du styrène en présence de vapeur d'eau (jaune) et dans des conditions sèches (brun) sur de la zéolithe 13X.....	86
Figure 3-7 : Evolution du rapport de concentration de sortie sur celle d'entrée en eau en fonction du temps et de la température à l'entrée d'un réacteur pendant les 5 premiers cycles 13X/Air humide. ....	87

Figure 3-8 : Représentation des 3 premiers cycles pour le toluène sur la zéolithe 13X, a) et la I13X, b). La température est en rouge, Xv en bleu et Xp en violet. ....	89
Figure 3-9 : Représentation des 3 premiers cycles pour le styrène sur la zéolithe 13X, a) et la I13X, b). La température est en rouge, Xv en bleu et Xp en jaune. ....	91
Figure 3-10 : Représentation des 3 premiers cycles pour l'hexanal sur la zéolithe 13X, a) et la I13X, b). La température est en rouge, Xv en bleu et Xp en vert. ....	92
Figure 3-11 : Quantités d'eau adsorbées ( $g_{eau.g-1}$ ) ou désorbées avant (en bleu), pendant (en orange) et après (en gris) la phase de refroidissement durant le cyclage pour la zéolithe 13X (diagramme de gauche) et la zéolithe I13X (diagramme de droite). ....	93
Figure 3-12 : Quantités d'eau adsorbées ( $g_{eau.gzéo^{-1}}$ ) ou désorbées avant (en bleu), pendant (en orange) et après (en gris) la phase de refroidissement durant le cyclage, pour la zéolithe 13X en présence de : a) toluène ; c) styrène ; e) hexanal et pour la zéolithe I13X en présence de : b) toluène ; d) styrène ; f) hexanal. ....	96
Figure 3-13 : Profil de la teneur en eau (rapport des pressions partielles de sortie/entrée) en fonction du temps pour quatre cycles (4, 14, 20 et 33) lors du cyclage du couple styrène/13X. ....	98
Figure 3-14 : Evolution des Xp (rapport des concentration de sortie sur celles d'entrée) en COV en fonction du temps en phase de décharge (en hiver, adsorption de la vapeur d'eau) pour la zéolithe 13X : a) toluène ; c) styrène ; e) hexanal et pour la zéolithe I13X : b) toluène ; d) styrène ; f) hexanal. ....	100
Figure 3-15 : Evolution des Xp (rapport des concentration de sortie sur celles d'entrée) en COV en fonction du temps en phase de charge (en été, désorption de la vapeur d'eau) pour la zéolithe 13X : a) toluène ; c) styrène ; e) hexanal et pour la zéolithe I13X : b) toluène ; d) styrène ; f) hexanal. ....	101
Figure 3-16 : Résultats des isothermes d'adsorption de N <sub>2</sub> et distribution des micropores et méso/macropores pour les échantillons de zéolithes 13X cyclés de 1 à 33 fois en présence de vapeur d'eau pure (a, b, c), de toluène (d, e, f), de styrène (g, h, i) et d'hexanal (j, k, l), respectivement. C: cycle ; STP: condition standard température et pression. ....	108
Figure 3-17 : Résultats des isothermes d'adsorption de N <sub>2</sub> et distribution des micropores et méso/macropores pour les échantillons de zéolithes I13X cyclés de 1 à 33 fois, l'échantillon brute (a, b, c), en présence de vapeur d'eau et de toluène (d, e, f), de styrène (g, h, i) et d'hexanal (j, k, l), respectivement. C: cycle ; STP: condition standard température et pression. ....	110
Figure 3-18 : évolution de la couleur des échantillons issus des premiers cycles au styrène en condition humide. ....	112
Figure 3-19 : Résultat de l'analyse FTIR sur 3 échantillons, 13X (zéolithe brute), 13X-STY-1 (zéolithe après 1 cycle en présence de styrène) et 13X-STY-A (zéolithe après 29 cycles en présence de styrène). ....	112
Figure 3-20 : Résultat d'analyse de la chromatographie d'exclusion stérique pour la dilution de 1 g de zéolithe 13X après 20 cycles Styrène/Air Humide courbe (a) et 33 cycles (b). ....	114
Figure 3-21 : Spectres RMN de la zéolithe 13X (a) et la zéolithe 13X après le 33ème cycles en présence de toluène (b). ....	115
Figure 3-22 : Réaction d'oxydation par hydrolyse du toluène en benzaldéhyde. ....	116
Figure 3-23 : Analyse de l'échantillon gazeux en sortie d'un réacteur pendant la montée en température à 100°C du cycle 15 pour l'essai Toluène/Air humide/13X en vert en comparaison avec une cartouche analysée dopée en toluène. ....	117
Figure 3-24 : Equation chimique de la réaction de polymérisation du styrène. ....	117
Figure 3-25 : Analyse de l'échantillon gazeux en sortie d'un réacteur pendant la phase de désorption à 100°C du cycle 20 pour l'essai Styrène/Air humide/13X en violet en comparaison avec une cartouche analysé dopé en styrène en rouge (cartouche avec dépôt d'une solution de styrène a été absorbée). ...	118
Figure 4-1 : Schéma d'un réacteur de zéolithe 13X modélisé. ....	129
Figure 4-2 : Mécanismes de transport et d'adsorption de l'eau dans les différentes échelles de porosités d'une zéolithe. ....	133
Figure 4-3 : Décroissance des surfaces spécifiques (mesurée par la méthode BE)T de la zéolithe 13X pendant les essais en présence de styrène en pourcentage par rapport à la surface spécifique d'un échantillon de zéolithe bruts (chapitre 3). ....	144
Figure 4-4 : Démarche utilisée pour effectuer le développement d'un modèle de transfert dans un système de stockage thermochimique. ....	147
Figure 4-5 : Comparaison de l'isotherme eau/zéolithe 13X à 25°C avec différents modèles d'isotherme. La figure a regroupe les modèles d'isothermes de type I et la figure b regroupe les autres isothermes de types multicouches. ....	148

Figure 4-6 : Quantités d'eau adsorbées expérimentales et modélisées (Langmuir, Dubinin-Astakhov et BET modifié) en fonction de la température pour une pression de vapeur d'eau égale à 1200 Pa. ....	150
Figure 4-7 : Courbes de percée de la vapeur d'eau ( $P_v=1500\text{Pa}$ ) sur les zéolithes 13X de différentes granulométries. ....	152
Figure 4-8 : Courbes de percée expérimentales et modélisées pour la vapeur d'eau sur la zéolithe 13X : a – modélisation des transferts microporeux ; b – modélisation des transferts macro et microporeux ; modèles d'équilibre de Langmuir, Dubinin-Astakhov et BET modifié ; conditions opératoires 1450 Pa d'eau et 25°C. ....	154
Figure 4-9 : Courbes de percée. ....	155
Figure 4-10 : Courbes de percée expérimentales et modélisées pour la vapeur d'eau sur la zéolithe 13X : modélisation des transferts macro microporeux avec prise en compte du taux de charge ; modèles d'équilibre de Langmuir, Dubinin-Astakhov et BET modifié ; conditions opératoires 1450 Pa d'eau et 25°C. ....	156
Figure 4-11: modélisation des courbes de percée du toluène, du styrène, et de l'hexanal sur la zéolithe 13X ; a - modèle de transferts microporeux, b- modèle de transferts macro et microporeux avec prise en compte du taux de charge ; équilibre d'adsorption de type Langmuir. ....	158
Figure 4-12 : Courbes de percée du mélange air humide et COV ( a) toluène ; b) styrène ; c) hexanal) avec le modèle microporeux et ( d) toluène, e) styrène, f) hexanal) pour le modèle micro et macroporeux. ....	161
Figure 4-13 : Modélisation du rapport des concentrations (entrée/sortie, $X_v$ ) de la vapeur eau en sortie de réacteur en fonction du temps durant 3 cycles pour : a) – le modèle de Dubinin Astakhov avec et sans coefficient de charge ; b) - le modèle de BET modifié avec et sans coefficient de charge. ....	163
Figure 4-14 : Modélisation des rapports des concentrations entrée/sortie de la vapeur eau ( $X_v$ ) et du COV ( $X_p$ ) en fonction du temps durant 3 cycles (a : toluène ; b : styrène ; c : hexanal). ....	165
Figure 4-15 : simulation de 33 cycles du rapport des concentrations (entrée/sortie, $X_v$ ) de la vapeur eau et du styrène en sortie du réacteur de zéolithe 13X en fonction du temps. ....	168
Figure 4-16 : simulation des cycles : a) 1 à 6 ; b) : 15 à 20 et c) : 25 à 33 ; du rapport des concentrations (entrée/sortie, $X_v$ ) de la vapeur eau et du styrène en sortie du réacteur de zéolithe 13X en fonction du temps. ....	170
Figure 0-1 : Représentation des isothermes (méthode analyseur) adsorption/désorption pour la zéolithe 13X figure a ; ZSM5 figure b et I13X figure c. ....	185
Figure 0-1 : Représentation des résultats FTIR pour les échantillons pollués en vapeur : de toluène figure a ; de tétrachloroéthylène figure b ; d' hexanal figure c et d'acétaldéhyde figure d. ....	187

## Nomenclature

Symboles	Unité	Désignation
<b>Symboles latins</b>		
$A$	$m^2$	Surface d'adsorption
$A_{charge}$	-	Taux de charge
$A_{DA}$	$J.mol^{-1}$	Energie d'adsorption de Dubinin-Astakhov
$a_g$	$m^2.m^{-3}$	Surface spécifique d'une bille de zéolithe
$b$	$Pa^{-m}$	Constante
$C$	$kg.m^{-3}$	Concentration massique en phase gazeuse
$C_{BET}$	-	Constante BET
$C_p$	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	Chaleur sensible à pression constante
$C_v$	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	Chaleur sensible à volume constant
$d$	m	Diamètre
$D$	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion
$D_{\mu}^{\infty}$	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion de surface asymptotique (domaine de Henry)
$D_{\mu}^0$	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion de surface asymptotique (domaine de Henry) de référence
$E_{ads}$	$J.mol^{-1}$	Energie d'adsorption
$E_d$	$J.mol^{-1}$	Energie d'activation de diffusion de surface
$E_l$	$J.mol^{-1}$	Energie d'adsorption de Langmuir
$F$	$kg.kg^{-1}$	Constante de Freudlich
$h$	$W.m^{-2}.K^{-1}$	Coefficient de convection air humide/zéolithe
$K$	$kg.m^{-2}.s^{-1}$	Conductance globale de transfert (transfert externe et macroporeux)
$k$	$mol.s^{-1}$	Vitesse de réaction
$K'$	$kg.m^{-2}.s^{-1}$	Conductance globale de transfert (transfert externe, macroporeux et microporeux)
$k_e$	$kg.m^{-2}.s^{-1}$	Conductance partielle de transfert dans la couche limite externe
$K_f$	-	Constante de Freundlich
$k_i$	-	Taux de transfert de masse linéaire effectif
$f$	N	Forces volumiques
$M$	$kg.mol^{-1}$	Masse molaire
$m$	-	Constante représentant les interactions adsorbat/adsorbant
$m_s$	kg	Masse sèche de l'adsorbant
$n$	$mol.kg^{-1}$	Concentration molaire en phase solide
$P$	Pa	Pression
$P_s$	Pa	Pression partielle
$Q$	$m^3.s^{-1}$	Débit volumique
$q$	$kg.kg^{-1}$	Quantité adsorbée
$R$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	Constante des gaz parfait
$r$	m	Coordonnée radiale dans la bille de zéolithe ( dans l'équation 35)
$r$	m	Rayon
$r_o$	m	Rayon de pore
$R_p$	m	Rayon de la bille de zéolithe
$T$	K	Température de l'air humide
$t$	s	Temps
$u$	$m.s^{-1}$	Vitesse en fût vide
$u_{air}$	$m.s^{-1}$	Vitesse dans le lit
$x$	-	Fraction massique
$w$	$kg.kg^{-1}$	Concentration massique en phase solide
$w_m$	$kg.kg^{-1}$	Concentration massique en maximale adsorbable en monocouche

<b>Exposants</b>		
°	-	de référence
*	-	à l'équilibre
~	-	moyenne

Symboles grec		
$\beta$	-	Paramètre de normalisation
$\Delta H$	J.kg <sup>-1</sup>	Chaleur d'adsorption
$\varepsilon$	-	Porosité
$\gamma_i$	-	Coefficient d'activité
$\varphi$	kg.m <sup>-2</sup>	Flux surfacique adsorbée/désorbée
$\lambda$	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Conductivité thermique de la zéolithe
$\mu$	J.mol <sup>-1</sup>	Potentiel chimique
$\mu_{ah}$	Pa.s	Viscosité dynamique de l'air humide
$\pi$	Pa	Pression d'étalement
$\theta$	K	Température de la zéolithe
$\rho_{ah}$	kg.m <sup>-3</sup>	Masse volumique de l'air humide
$\rho_{bille}$	kg.m <sup>-3</sup>	Masse volumique apparente d'une bille de zéolithe
$\rho_z$	kg.m <sup>-3</sup>	Masse volumique de la zéolithe (matériau)
$\sigma$	-	Contraintes visqueuses
$\tau_l$	-	Tortuosité du lit de bille de zéolithes
$\tau_m$	-	Tortuosité de la macroporosité de la bille de zéolithe
$\Omega$	m <sup>2</sup>	Section du réacteur

Indices		
a	-	air
ah	-	de l'air humide
ax	-	axial
bille	-	d'une bille de zéolithe
c	-	microcristaux constituant la zéolithe
COV	-	Composé organique volatil
d	-	de Dubinin
e	-	d'entrée
eq	-	à l'équilibre
eff	-	effectif
exp	-	de l'expérience
ext	-	de transfert externes
i	-	du Constituant i
j	-	du Constituant j
k	-	de Knudsen
L	-	des couches supérieures
$\ell$	-	du lit de bille de zéolithe (exclusivement pour la $\varepsilon$ )
l	-	de Langmuir
lf	-	de Langmuir-Freundlich
M	-	dans la macroporosité de la bille de zéolithe
$\mu$	-	de surface
macro	-	de transfert par diffusion macroporeuse
micro	-	de transfert par diffusion microporeuse
mod	-	modélisé
P	-	de la particule
pol	-	en Polluant
R	-	enthalpie d'adsorption
s	-	de sortie
sat	-	de saturation
t	-	total dans le réacteur
v	-	de vapeur d'eau
w	-	de l'eau
Z	-	de la zéolithe
l	-	de la monocouche

Nombre adimensionnel		
$Sc$	-	Nombre de Schmidt
$Bi$	-	Nombre de Biot
$Pe$	-	Nombre de Peclet
$Re$	-	Nombre de Reynolds
$Sh$	-	Nombre de Sherwood





# Introduction générale

Selon (Dussud *et al.*, 2018) les secteurs résidentiel et tertiaire français utilisent 47% de l'énergie consommée en France. Les deux tiers environ de cette énergie sont dédiés aux besoins de chauffage pour le confort intérieur et à la production d'eau chaude sanitaire.

## CONSOMMATION FINALE ÉNERGÉTIQUE PAR SECTEUR

TOTAL : 141 MTEP EN 2017

En Mtep (données corrigées des variations climatiques)

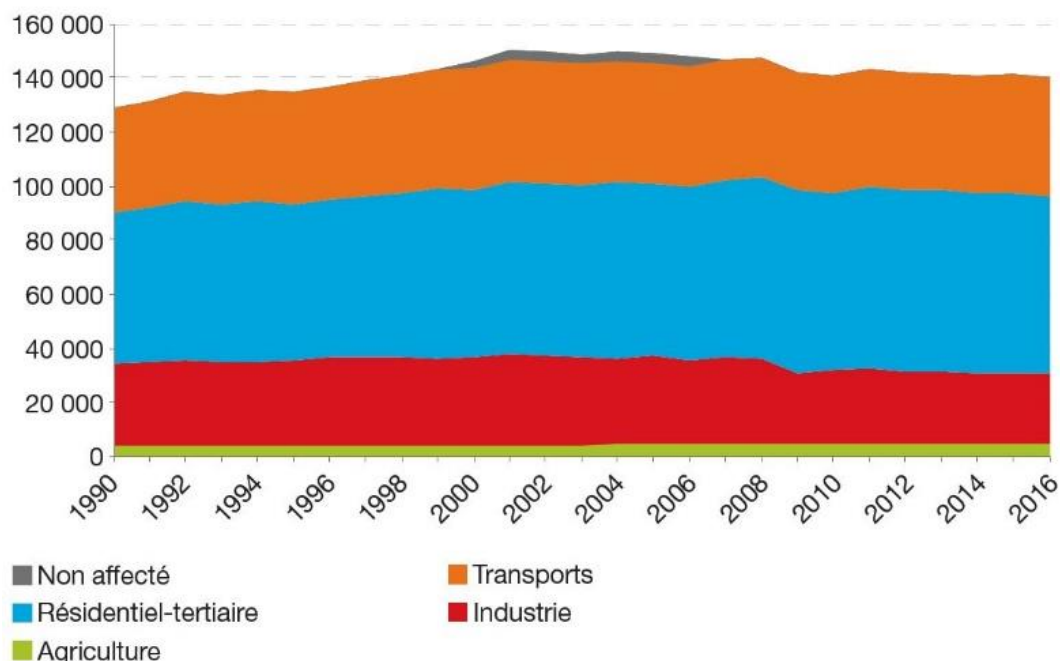


Figure 0-1 : Représentation de la consommation énergétique de chaque secteur en MTEP de 1990 à 2017 (Dussud *et al.*, 2018).

Les autres consommations sont principalement des exploitations dérivées de la chaleur. Dans notre société, les recours à l'utilisation de l'énergie thermique sont omniprésents, si l'on exclut l'utilisation de l'hydraulique, l'éolien et le solaire photovoltaïque. La diminution de la production de gaz à effet de serre nécessite le développement de solutions de production et de gestion de ressources de chaleur propres, durables et efficaces. L'utilisation de l'énergie solaire est une solution, *a priori*, évidente, car inépuisable. Une des particularités de cette énergie réside dans son intermittence. Elle existe à l'échelle d'une journée, avec l'alternance jour/nuit, mais également sur une année avec la succession des saisons. La production d'énergie solaire thermique est maximale en été quand le soleil est au zénith. Avec une installation permettant la récupération de la chaleur pour son utilisation dans l'habitat, la production maximale est atteinte en été pendant les phases d'ensoleillement maximal. Ce pic est en déphasage avec le pic de consommation observé en hiver. Le stockage de la chaleur inter saisonnier permet de pallier ce

déphasage. L'enjeu primordial réside dans le développement des procédés de stockage optimisés pour une utilisation dans le secteur résidentiel. Les contraintes de ce secteur définissent le cahier des charges exigeant pour trouver des systèmes toujours plus performants :

- sûr et non toxique ;
- compact ;
- avec une température adaptée (panneaux solaires, chauffage et eau chaude sanitaire) ;
- en adéquation temporelle entre l'offre et le demande ;
- en bonne intégration dans le parc existant et neuf ;
- durable sur la durée de vie d'un bâtiment ;
- à prix compétitif avec le cours actuel ;

Dans ce contexte, il nous est apparu intéressant d'apporter notre contribution, avec la réalisation de ces travaux de thèse, concrétisant les recherches menées au sein du laboratoire LOCIE, en collaboration avec l'IS2M et soutenues par la région Rhône Alpes (ARC Énergie). L'étude concerne un système de stockage de l'énergie thermique par un procédé de sorption pour une utilisation dans le chauffage des bâtiments. Plusieurs études (Tatsidjodoung, 2014) (N'Tsoukpoe *et al.*, 2009) (Bales *et al.*, 2008) (Michel *et al.*, 2014) (Kuznik *et al.*, 2015) ont permis de valider la faisabilité d'un tel procédé, mais elles ne s'intéressent pas ou peu à l'évolution de ses performances sur sa durée de vie, estimée à plusieurs dizaines d'années. Or, la maintenance d'un tel système peut être onéreuse (recharge en produit principal, nettoyage, panne, etc.), il est donc primordial de l'évaluer dès sa conception. Dans un système ouvert, tel que celui étudié, le fluide vecteur est de l'air provenant de l'intérieur du bâtiment en phase hiver ou de l'extérieur en phase été. Cet air, s'il n'est pas traité en amont, est chargé en polluants atmosphériques et intérieurs sous forme particulaire ou gazeuse. Ces composés peuvent interagir avec l'adsorbant et, sur le long terme, affecter significativement les performances du procédé en diminuant ses capacités d'adsorption. L'objectif de cette thèse est d'étudier l'évolution des équilibres d'adsorption des composés contenus dans l'air intérieur et extérieur et de l'eau sur l'adsorbant. Ceci nous a amené à définir les composés à risque, à étudier leurs interactions avec l'adsorbant et à quantifier la baisse d'efficacité attendue.

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre expose succinctement l'état de l'art de ce procédé et définit un cahier des charges ciblé pour notre étude. Les systèmes de stockage par adsorption et les matériaux

microporeux adsorbants sont présentés. Les composés de l'air intérieur et extérieur susceptibles d'engendrer une perte de performance du système sont listés. A l'issue de ce chapitre, trois zéolithes (13X, 13X imprégnée et ZSM5) et cinq composés modèles (toluène, hexanal, styrène, tétrachloroéthylène, acétaldéhyde) sont retenus.

Le second chapitre décrit deux bancs d'essais spécialement développés pour cette étude : le premier est utilisé pour établir les courbes de percée et le second permet le vieillissement accéléré des matériaux par cyclage. Les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques mises en œuvre sont également décrits.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux. Il se compose de deux parties.

- la première partie reporte les essais statiques qui consistent à mesurer les capacités d'adsorption et à établir les isothermes d'adsorption pour les différents couples adsorbant/adsorbat. Cette étude permet d'identifier les trois composés modèles les plus intéressants;
- la deuxième partie est consacrée aux essais d'adsorption en régime dynamique. Ces essais consistent à établir la courbe de percée en absence puis en présence de vapeur d'eau. Le cyclage intensif est ensuite réalisé pour quantifier la baisse des performances du système sur 33 cycles. Les échantillons de zéolithe prélevés au cours du temps font l'objet d'une caractérisation qui permet de proposer les phénomènes et les mécanismes qui induisent la baisse d'efficacité ;

Le dernier chapitre vise à modéliser les différents essais réalisés. Après une revue bibliographique des modèles couramment utilisés, la démarche entreprise est présentée. Différents modèles d'équilibre et type de transfert sont testés pour modéliser les courbes de percée ; les paramètres de transfert de matière sont identifiés. Le modèle ainsi obtenu est ensuite utilisé pour modéliser le cyclage en présence d'un polluant et conclure quant à la possible baisse de performance de notre procédé.

## **1. Bibliographie de l'introduction**

- Bales, C., Gantenbein, P., Jaenig, D., Kerskes, H., 2008. Laboratory tests of chemical reactions and prototype sorption storage units (No. B4). IEA Solar Heating and Cooling Programme.
- Kuznik, F., Johannes, K., Obrecht, C., 2015. Chemisorption heat storage in buildings: State-of-the-art and outlook. *Energy and Buildings* 106, 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.07.002>
- Michel, B., Neveu, P., Mazet, N., 2014. Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications. *Energy* 72, 702–716. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.097>
- Tatsidjodoung, P., 2014. Procédé de stockage d'énergie solaire thermique par adsorption pour le chauffage des bâtiments: Modélisation et Simulation numérique (Thèse). Université de Grenoble.

# Chapitre 1 - Etat de l'art

## **1. Introduction**

Ce projet de recherche est le sujet d'une problématique globale importante. Il est défini par un besoin immédiat de réduction des gaz à effet de serre pour limiter le réchauffement climatique. Des solutions innovantes, comme l'utilisation des énergies renouvelables permettent la diminution directe de la consommation énergétique polluante. L'utilisation de l'énergie solaire entre autres est une alternative intéressante de par sa disponibilité et sa puissance. À titre d'exemple (données de l'INES ("INES," n.d.)) l'irradiation globale au mois de juillet est de 180 kWh.m<sup>-2</sup> à Chambéry en France ; or la consommation du parc neuf a été fixée par le Grenelle de l'environnement à un seuil de 50 kWh.m<sup>-2</sup>. Néanmoins cette disponibilité est limitée ; en hiver l'irradiation globale chute à 29 kWh.m<sup>-2</sup>. Pour contourner cette intermittence saisonnière, des systèmes de stockage d'énergie sont en développement. L'objectif premier est que ces systèmes soient denses (énergétiquement) et durables (pas de pertes énergétiques entre le temps de stockage et d'utilisation).

L'énergie solaire est adaptée à une utilisation dans le bâtiment. En effet, les toitures permettent de bonnes surfaces pour l'installation et l'intégration de panneaux solaires. De plus le secteur résidentiel est un fort consommateur énergétique, de par le chauffage en hiver et l'utilisation d'eau chaude sanitaire. Le stockage de chaleur par potentiel chimique permet de répondre à ces besoins, car ce type de système n'a pas de pertes énergétiques dans le temps et a une densité énergétique assez importante (jusqu'à 230 kWh.m<sup>-3</sup>). Une application dans le bâtiment nécessite d'être compétitif et simple d'utilisation.

## **2. Technologies de stockage de chaleur**

Il est essentiel pour optimiser le stockage de chaleur de définir le moment où le besoin est nécessaire, les températures adéquates ainsi que la puissance demandée. Le premier critère qui définit un stockage efficace est sa densité d'énergie définie par la quantité d'énergie stockée dans le système par unité de volume ou de masse. Souvent, seule l'énergie utile ou extractible est mesurée, c'est-à-dire que l'énergie inaccessible (telle que l'énergie de la masse au repos) est ignorée.

### **2.1. Stockage par énergie interne**

Le stockage de chaleur énergie interne est le plus simple. Il consiste à stocker l'énergie sous forme d'énergie interne dans un matériau, le principe est de chauffer ce matériau afin d'accroître sa température durant la phase de stockage. La chaleur est ensuite restituée pendant la phase de

déstockage par le refroidissement de ce même matériau. Quel que soit le matériau de stockage utilisé, liquide ou solide, le stockage ou le déstockage de l'énergie est lié au changement de température. Il est donc lié à la capacité thermique massique du corps et la variation de sa température.

$$Q_{sensible} = masse \times \int_{T_{initial}}^{T_{final}} Cp(T).dT \quad \text{Équation 1}$$

L'un des systèmes de stockage par énergie interne les plus courants est bien sûr le ballon d'eau chaude. Actuellement présent dans nos logements, il est un composant largement utilisé pour assurer la fourniture d'eau chaude sanitaire. Le principal inconvénient de l'utilisation de ce système est sa faible densité énergétique. Pour des besoins de stockage importants, l'utilisation de structures géologiques comme matériaux de stockage devient obligatoire, mais leur mise en œuvre est complexe. Le deuxième inconvénient est que ce type de système subit des pertes énergétiques dans le temps. Même pour des systèmes munis d'isolations performantes, les pertes thermiques vers l'extérieur sont continues rendant cette technologie peu adaptée au stockage sur de longues durées.

## 2.2. Stockage par changement de phase

Comme pour le stockage par énergie interne, le stockage par changement de phase est basé sur le stockage d'énergie interne. Les échauffements et refroidissements sont cependant remplacés par des changements d'état. Lors de ces changements de phase, de type solide-liquide (fusion), la variation d'enthalpie correspond à l'énergie échangée et donc stockée ou déstockée (souvent à température et pression constante). L'énergie qui peut être stockée dépend donc de la masse et de l'enthalpie de fusion ( $L_f$ ) du composé.

$$Q_{latente} = masse \times L_f \quad \text{Équation 2}$$

Souvent, le phénomène de de stockage par liquéfaction est couplé à un stockage par énergie interne. Le composé solide a une température initiale chauffée jusqu'à sa température de changement de phase. La phase liquide peut encore être chauffée après le changement de phase. Le stockage par changement de phase est beaucoup plus dense d'un point de vue énergétique que le stockage par énergie interne. En effet, les énergies de changement de phase sont bien plus importantes que celles disponibles par élévation de la température de ce même matériau sans changement de phase (énergie interne). Par exemple, pour un kilogramme d'eau il faut une énergie d'environ 419 kJ pour élever sa température de 0 à 100°C et environ 2265 kJ pour la faire passer de l'état liquide à l'état vapeur à 100°C.

Les matériaux dédiés à ce type de stockage ont été utilisés bruts et pour certains synthétisés ; ils sont connus sous le nom de Matériaux à Changement de Phase (MCP). Les principaux matériaux

utilisés car sélectionné comme les meilleurs candidats sont l'eau, les paraffines et les sels hydratés. Chaque matériau a des avantages et des inconvénients. Le principal désavantage de cette technologie est la gamme de températures plus restrictive, le nombre de cyclages limité et, comme pour le stockage par énergie interne, une perte thermique non négligeable dans le temps qui en fait un mauvais candidat pour le stockage longue durée.

## 2.3. Système de stockage thermochimique

### 2.3.1. Absorption

L'absorption est le processus par lequel un fluide ou un solide (absorbat) est dissous par un autre matériau (absorbant) ; il peut s'agir d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide dans un liquide, de la fixation de molécules d'un gaz, d'une vapeur, d'un liquide ou d'une substance dissoute à une surface solide par des forces physiques, etc. Cette capacité de certains matériaux ou liquides à absorber est utilisée dans les stockages d'énergie avec l'utilisation de réactions chimiques réversibles. Nous pouvons citer les pompes à chaleur ammoniac/eau par exemple. Nous n'aborderons pas ce type de procédés dans ce manuscrit. C'est un processus différent de l'adsorption, car les molécules sont absorbées par le volume et non par la surface (comme dans le cas de l'adsorption) (figure 1.1).

A la différence de l'absorption, l'adsorption est un phénomène surfacique ; la molécule adsorbée reste en surface. Ces deux termes sont regroupés lorsque l'on parle de sorption. Cette voie de stockage thermique exploite la réversibilité d'une réaction entre deux composés (figure 1.1). Par exemple un composé A se lie à un composé B pour former un composé AB par une réaction exothermique et inversement le composé AB se dissocie par une réaction endothermique.

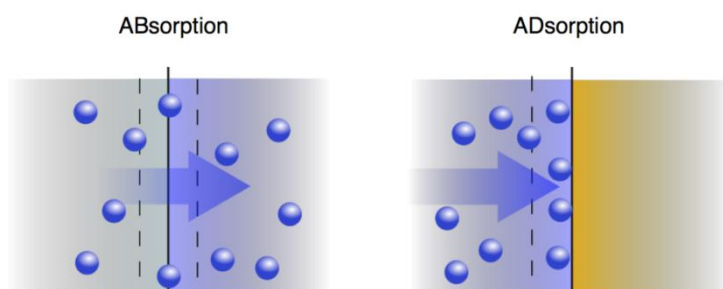


Figure 1-1: représentation simplifiée des phénomènes d'absorption et d'adsorption.

Le terme « adsorption » a été pour la première fois introduit par Kayser (Fichthorn, 1997) lorsqu'un phénomène de transfert ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. Il existe deux types d'adsorption, la physisorption et la chimisorption (tableau 1.1) qui se distinguent par le type de liaisons adsorbat/adsorbant. La nature des liaisons implique des énergies de liaison

différentes : les liaisons physiques sont généralement d'un niveau énergétique moins important que celles chimiques, à titre d'exemple une liaison chimique une liaison  $\pi$  entre deux atomes de carbone a une énergie de dissociation de  $250 \text{ kJ.mol}^{-1}$  tandis qu'une liaison  $\sigma$  nécessitera  $348 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour être rompue, et contrairement au liaison physique qui sont d'un niveau énergétique inférieur à  $60 \text{ kJ.mol}^{-1}$

L'utilisation de matériaux microporeux (type zéolithe, gel de silice, charbon, etc.) permet d'atteindre de fortes densités énergétiques de stockage, jusqu'à  $230 \text{ kWh/m}^3$  de matériau (Tatsidjodoung, 2014).

Physisorption :	Chimisorption
Phénomène présent à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbat	Peut se produire à toutes les températures
Force d'attraction de type Van der Waals	Liaison chimique (type Valence, Langmuir)
L'énergie d'adsorption dégagée est inférieure à $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$	La chaleur d'adsorption peut être supérieure à $200 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Lorsque la pression augmente, la quantité adsorbée augmente. Une dépression peut provoquer une désorption (phénomène inverse)	Il n'y a pas d'influence par la pression
Pas besoin d'énergie d'activation	Une énergie d'activation peut-être nécessaire au processus
Un phénomène de multicouche peut avoir lieu	Seulement en monocouche
La quantité adsorbée dépend plus de la nature de l'adsorbat que l'adsorbant	La quantité adsorbée dépend à la fois de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat

Tableau 1-1 : comparaison entre les phénomènes de physisorption et de chimisorption.

Le phénomène de désorption étant endothermique, il permet un stockage de chaleur. Cette chaleur est ensuite déstockée durant la phase de désorption. Dans un fonctionnement classique, en phase été, l'adsorbant est séché à l'aide de capteurs solaires ; de l'air chaud, issu du capteur traverse l'adsorbant pour que l'eau qu'elle contient se désorbe. Ce procédé de stockage par potentiel chimique permet pendant plusieurs mois de stocker la chaleur sans pertes thermiques. La zéolithe sèche est conservée si celle-ci n'est pas en contact avec l'air humide extérieur. C'est un procédé de stockage sans pertes sur le long terme, car le potentiel est chimique et non thermique, il n'y a nul besoin d'isoler thermiquement les parois pour éviter le refroidissement. En hiver, de l'air humide circule à travers la zéolithe. Au contact de l'air humide, les molécules d'eau s'adsorbent sur le matériau microporeux et provoquent une réaction exothermique. La chaleur produite par le phénomène d'adsorption est récupérée pour chauffer l'habitat.

Les systèmes utilisant le principe d'adsorption/désorption pour le stockage énergétique sont en plein développement. Le niveau de maturité est évalué à 3 sur 9 sur l'échelle TRL (Technology Readiness Level), ce qui correspond à la catégorie pour laquelle « la recherche et développement est initiée ». Elle comprend des études analytiques, et des études en laboratoire destinées à valider physiquement les prédictions analytiques faites pour les différents éléments de la technologie, par exemple des composants non encore produits industriellement ou utilisés habituellement (User, 2011).



## 2.4. Systemes fermés

Parmi les procédés de stockage d'énergie par adsorption, les systèmes sont dits fermés lorsqu'il n'y a pas d'échange de matière avec l'environnement extérieur (figure 1.2). Dans ce cas, l'adsorbat circule en boucle fermée. Ces systèmes nécessitent un réservoir de stockage de l'adsorbat désorbé et un condenseur pour minimiser les volumes de stockage de cet adsorbat. Les systèmes fermés ont l'avantage d'atteindre des températures de sortie plus élevées pour les applications de chauffage par rapport aux systèmes ouverts que nous décrivons dans le paragraphe 2.3.4 (Solé *et al.*, 2015). Ils peuvent aussi fournir des températures plus basses pour le refroidissement (Hauer, 2007b). Les systèmes fermés permettent également de contrôler la pression de service du fluide de travail, et, comme la température disponible dépend de cette pression, de contrôler la température. Les paramètres géométriques et le comportement dynamique des systèmes de sorption fermés sont fortement liés. Ces paramètres peuvent être optimisés pour obtenir les performances maximales fixées par les contraintes des sources de chaleur utilisées.

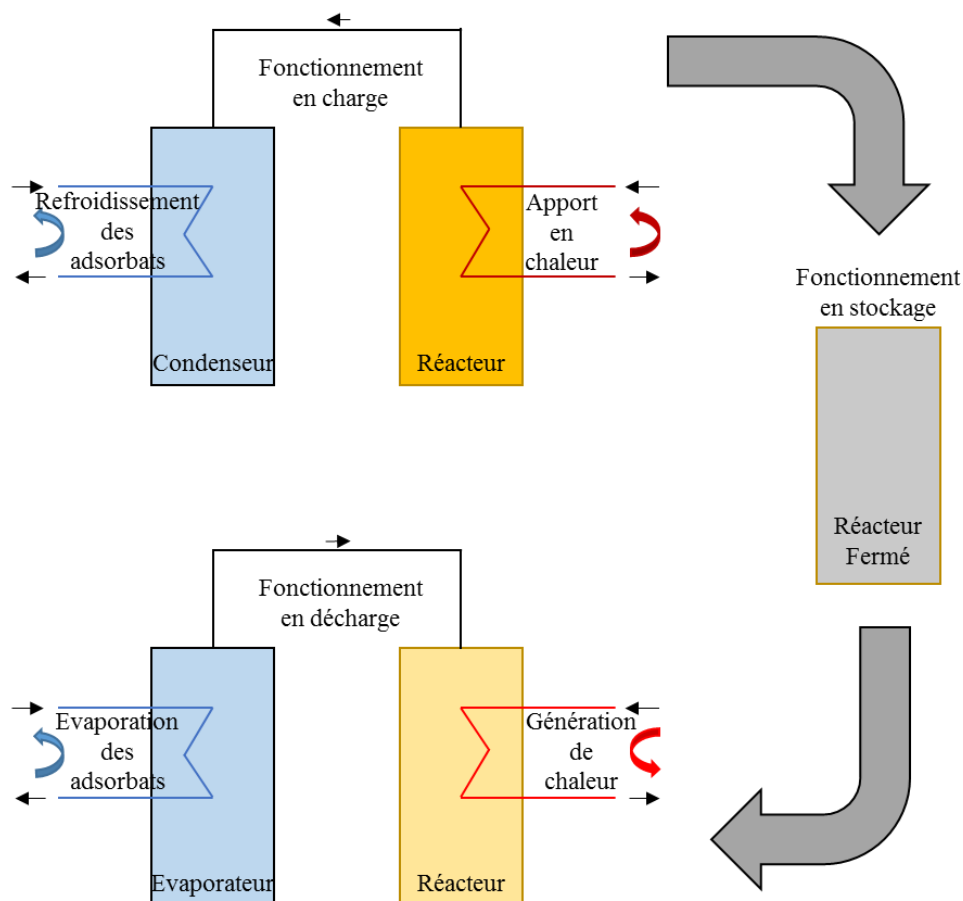


Figure 1-2: schéma de principe d'un système stockage par adsorption fermé.

## 2.5. Systèmes ouverts

Contrairement aux systèmes fermés, les systèmes ouverts échangent avec leur environnement lors des phases de charge ou de décharge. L'adsorbat, généralement de l'eau car abondante et non toxique, est prélevé et libéré dans l'environnement extérieur (voir figure 1.3). Dans le cas des procédés pour le chauffage de l'habitat, en phase de décharge, le matériau de stockage adsorbe l'eau contenue dans le flux d'air intérieur et rejette un air plus sec. Le procédé de stockage libère alors de la chaleur. Lors de la phase de charge, le matériau est traversé par un flux d'air sec et chaud, il se sèche et libère un flux d'air plus froid et humide en sortie. En comparaison aux systèmes fermés, les systèmes ouverts sont moins coûteux, plus compacts et souvent moins complexes, car ils ne nécessitent qu'un seul réservoir de stockage pour stocker l'adsorbant. En contrepartie, ils sont soumis directement aux conditions climatiques extérieures, et de ce fait, les échanges de matières sont moins aisément contrôlés (Hongois, 2011).

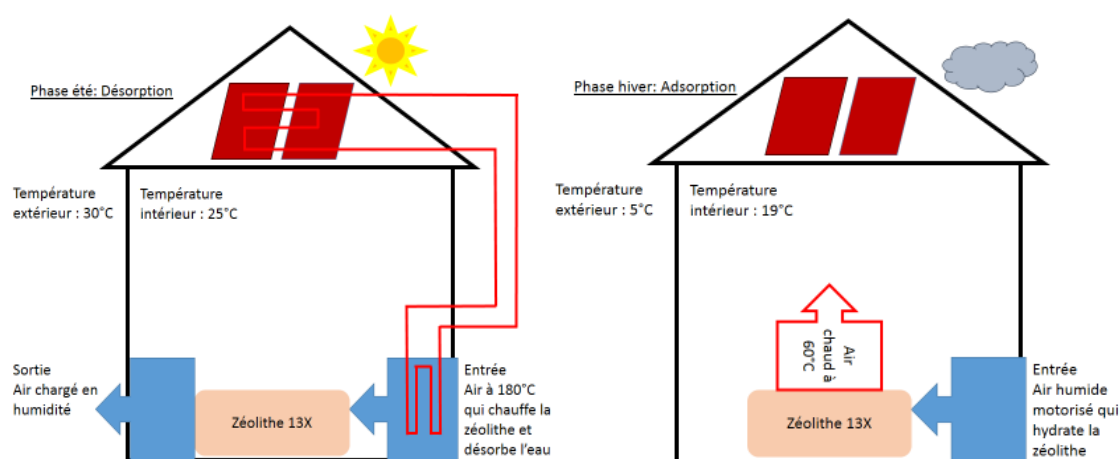


Figure 1-3 : procédé de stockage thermochimique pour le chauffage de l'habitat.

Comme montré sur la figure 1.3 le flux utilisé pour traverser le réacteur de zéolithe est de l'air provenant de l'intérieur du bâtiment en phase hiver ou de l'extérieur en phase été.

Il existe aussi une grande différence entre les systèmes ouverts et fermés. Les systèmes fermés sont généralement définis par des pressions basses lorsqu'ils fonctionnent avec l'eau comme fluide (adsorbat) et aucun échange de matière avec l'extérieur. Les systèmes ouverts fonctionnent à pression atmosphérique et échangent de la matière avec l'extérieur. Michel *et al.* (Michel *et al.*, 2014) ont comparé les modes fermé et ouvert avec le même couple de matériaux ( $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Les résultats de leurs simulations montrent des performances globales des densités énergétiques similaires à savoir 0,96 et 1,13  $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$  respectivement.

L'eau est utilisée comme adsorbat en raison de sa disponibilité, sa non-toxicité et son impact écologique nul. Les transferts hydriques permettent avec les zéolithes d'atteindre des enthalpies de sorption satisfaisantes ( $80 \text{ kJ.mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ ). La cyclabilité entre l'eau et la zéolithe ne montre pas de baisse significative de la performance du système. L'eau est stable et ne se dégrade pas dans le temps. Ses propriétés thermodynamiques (capacité calorifique, conductivité thermique, température d'ébullition, etc. voir annexe 3) permettent d'effectuer des transferts de chaleur avec des performances acceptables. Les niveaux de température de l'eau liquide à pression atmosphérique sont en accord avec l'utilisation visée, à savoir le chauffage dans le bâtiment. Le vecteur air permet le transfert de l'eau à des concentrations idéales pour le procédé. L'inconvénient majeur de l'eau est qu'elle accélère la corrosion des métaux, particulièrement l'oxydation de ceux-ci, mais ce problème est bien connu et maîtrisé avec l'utilisation de matériaux dédiés (traitement surfacique, matériaux inoxydables, plastiques, etc.).

### **3. Les systèmes de stockage par adsorption**

#### 3.1. Systèmes existants

Le projet Modestore est un projet européen coordonné par l'AEE-INTEC (Erneuerbare Energie, Institut für Nachhaltige Technologien, Autriche) portant sur l'utilisation d'un gel de silice (polymère d'acide silicique préparé à partir de silicate de sodium appelé Grace 127B) comme adsorbant et d'eau comme adsorbat dans un système fermé sous vide partiel. En phase hiver, le gel de silice, déposé autour d'un échangeur de chaleur sous forme de serpentin, permet de transmettre la chaleur dû à l'exothermicité de la réaction d'adsorption, à un circuit d'eau pour une utilisation dans un plancher chauffant. A l'inverse, lors de la phase été, l'eau chaude provenant de capteurs solaires chauffe le gel de silice par l'intermédiaire de ce même échangeur. L'eau se désorbe sous forme de vapeur et est condensée pour être stockée dans un autre réservoir. Un prototype permettant la mise en œuvre de 1000 kg de gel de silice a été installé en 2005 dans une maison individuelle en Autriche. En théorie, le matériau devait permettre d'atteindre une densité énergétique de  $190 \text{ kWh.m}^{-3}$ . Lors des tests réalisés en laboratoire avec environ 200 kg de gel de silice et une teneur en eau comprise entre 3 et 13%, la capacité de stockage de l'unité n'était que de 13 kWh (environ  $43 \text{ kWh.m}^{-3}$ ) (Bales *et al.*, 2008a), ce qui est nettement inférieur aux prévisions initiales (Jaenig *et al.*, 2006). Ainsi les auteurs ont conclu que le gel de silice ne convenait pas au stockage thermique à long terme. Ils soulignent également la nécessité d'identifier des matériaux ayant des densités énergétiques les plus grandes, répondant mieux à l'exigence du stockage thermique (forme, surface d'échange, conductivité thermique...).

Un projet de l'Université Jiao Tong de Shanghai, portant sur un système fermé de stockage froid par adsorption utilisant le couple zéolithe 13X/eau, a été développé pour la climatisation des locomotives. Ce système est alimenté par les gaz d'échappement du moteur. Ce prototype ne comprend qu'un adsorbant et un réservoir de stockage de froid (Lu *et al.*, 2003). La puissance de refroidissement moyenne est d'environ 4,1 kW. La valeur maximum des températures atteintes dans le lit de zéolithe est de 125°C lors de la phase de décharge. Au cours de la phase de régénération d'une durée de 30 min, la température du lit atteint environ 350°C grâce aux gaz d'échappement. Après avoir été testé et optimisé en laboratoire, le système a été installé dans une locomotive dans la province du Zhejiang afin de réfrigérer la cabine du conducteur. La performance opérationnelle s'est avérée stable et fiable.

Le projet MonoSorp, conduit à Institut fuer Thermodynamik und Waermetechnik (ITW) (Bales *et al.*, 2008b), visait à étudier un système ouvert mettant en œuvre un couple zéolithe 4A/eau. Le principal objectif de ce projet était la construction et l'optimisation du réacteur. Pour cela, le lit fixe de billes d'adsorbant classiquement mis en œuvre dans ce type de système est remplacé par de la zéolithe disposée sous forme de nid d'abeille. Cette mise en forme permettait de minimiser les pertes de charge et ainsi d'utiliser beaucoup plus de matériaux pour un même volume de réacteur ce qui avait pour but d'augmenter significativement les performances d'adsorption. La densité énergétique atteinte avec ce prototype pour une masse de 70 kg de zéolithe était égale à 120 kWh.m<sup>-3</sup>. La température de régénération de la zéolithe était de 180°C et la température récupérable est de 35°C pour une puissance d'environ 1 à 1,5 kW. Le principal intérêt de ce type de système ouvert est sa simplicité d'intégration au système de ventilation de l'habitat et, de ce fait, son faible coût. Cette étude est une configuration très proche de celle étudiée dans ce manuscrit.

Un système de stockage ouvert à grande échelle utilisant la zéolithe 13X/eau a été installé à Munich par le ZAE Bayern (Hauer, 2007a) pour chauffer un bâtiment scolaire en hiver et refroidir un club de jazz en été. La puissance de chauffage de l'école est de 130 kW et la charge de refroidissement du club de danse de 50 kW. Les réseaux de l'école et du club sont, tous les deux, connectés au système de chauffage urbain de Munich. Pendant la nuit, la zéolithe est régénérée par la chaleur du système de chauffage urbain à environ 130°C-180°C. Pendant la journée, lors des pics de consommation, le lit de zéolithe est utilisé pour chauffer l'école. Un dispositif supplémentaire pour la partie frigorifique, constituée d'un humidificateur d'air avec un échangeur de chaleur intégré et d'un autre échangeur de chaleur pour l'alimentation, est nécessaire pour le refroidissement du club. Les densités de stockage obtenues sont de 125 kWh.m<sup>-3</sup> pour le chauffage et de 100 kWh.m<sup>-3</sup> pour le refroidissement (Hauer, 2002).

Plusieurs travaux récents étudient le stockage thermique par adsorption dans de nouveaux domaines d'application comme la mobilité électrique ou encore l'électroménager (utilisation dans des lave-vaisselles). En ce qui concerne la mobilité électrique, les systèmes de climatisation des voitures électriques sont énergivores et consomment jusqu'à 30% de l'énergie fournie par les batteries électriques. Pour réduire les pertes de puissance des systèmes de régulation climatique de l'habitacle, une batterie thermique basée sur l'adsorption a été développée pour assurer le chauffage et le refroidissement en stockant de l'énergie thermique (Narayanan *et al.*, 2015). Le couple utilisé est la zéolithe NaX/eau. Le volume du système est inférieur à 30 L pour une puissance de chauffage/refroidissement supérieure à 2,5 kW de flux de stockage. Cette technologie permettrait des gains d'autonomie énergétique sur les véhicules actuels de 30 à 40%.

L'étude de Hauer *et al.* (Hauer and Fischer, 2011), menée en partenariat avec Siemens, portait sur l'utilisation d'un stockage par sorption pour optimiser les consommations d'un lave-vaisselle. Il utilisait également un système ouvert mettant en œuvre le couple zéolithe 13X/eau. Un cycle de lavage présentait deux phases de montée en température : la première pour chauffer l'eau du lave-vaisselle afin de régénérer la zéolithe, la deuxième pour sécher la vaisselle par de l'air chaud correspond à la phase de décharge de la zéolithe. Ce principe apporte une réduction de puissance de 1,05 kWh à 0,80 kWh par cycle de lavage, ce qui permet une réduction d'environ 24% des consommations d'énergie sur un lave-vaisselle classique.

Pour conclure, une collaboration récente entre le Cethyl, le LOCIE et le CETIAT avait permis l'étude approfondie d'un système ouvert de stockage de chaleur à sorption mettant en œuvre le couple zéolithe 13X/eau pour subvenir au besoin de chauffage du bâtiment. Il s'agissait du projet : Projet STAID (Stockage Inter Saisonnier de l'Énergie Thermique dans les Bâtiments) (Tatsidjodoung *et al.*, 2016). Le prototype grande échelle de 40 kg de zéolithe permet la chauffe de  $180 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  d'air humide ( $10 \text{ g}_{\text{eau}} \cdot \text{kg}^{-1}$  air sec) de  $20^\circ\text{C}$  à  $38^\circ\text{C}$ . Cette étude a mis en évidence qu'une température comprise entre 120 et  $180^\circ\text{C}$  permettait de régénérer le matériau. Cette température peut être atteinte aisément par des capteurs solaires thermiques en été. Une densité énergétique moyenne de  $110 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$  a été mesurée pendant les expérimentations.

## **4. Matériaux microporeux pour le stockage par adsorption**

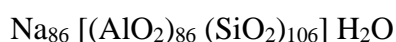
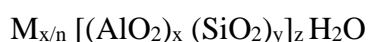
### **4.1. Gel de Silice**

Le gel de silice est un hydroxyde de silicium  $\text{Si}(\text{OH})_4$  polymère d'acide silicique préparé à partir de silicate de sodium. Les grains de gel de silice ont une porosité qui dépend directement de la méthode de fabrication. Sa structure micro et macroporeuse lui confère de grandes surfaces spécifiques ( $500\text{-}600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Le gel de silice est essentiellement utilisé en couple avec l'eau. En

effet, ce matériau présente un fort caractère hydrophile ; il est d'ailleurs utilisé pour des applications de séchage. Le caractère polaire de sa surface lui confère une grande affinité avec les molécules d'eau. Ses capacités d'adsorption maximal d'eau peuvent atteindre  $0,45 \text{ g}_{\text{eau}}\text{g}^{-1}_{\text{silice}}$ . Les gammes d'adsorption de l'eau pour les gels de silice sont de 0 à  $0,5 \text{ g}_{\text{eau}}\text{g}^{-1}_{\text{silice}}$ . Des densités énergétiques de  $50$  à  $120 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$  ont pu être mesurées en laboratoire pour une température de décharge de  $42^\circ\text{C}$  (Gartler *et al.*, 2003), (Bales *et al.*, 2008a). Ces propriétés font des gels de silice un candidat intéressant pour le stockage intersaisonnier. Cependant, les expérimentations menées lors du projet MODESTORE ont mis en évidence la faible performance de ce matériau en conditions réelles.

#### 4.2. Zéolithe

La zéolithe est un matériau naturel ou synthétique. Elle est de la famille des aluminosilicates cristallins. La zéolithe 13X est de formule :



Où  $x$  et  $y$  sont des entiers naturels,  $n$  est la valence du cation  $M$  et  $z$  est le nombre de molécules d'eau (Yang, 2003). Le cation  $M$  est un alcalin ou alcalino-terreux. Le rapport  $Y/X$ , supérieur ou égal à 1, influence directement le comportement (capacité d'adsorption d'eau) de la zéolithe. En effet, la zéolithe est un matériau microporeux pouvant avoir un fort caractère hydrophile. Si ce rapport est proche de 1, il existe une forte affinité avec les molécules polaires telles que l'eau. Au contraire, si sa valeur est élevée son comportement est alors proche d'une silice microporeuse ce qui favorise l'adsorption des composés organiques (Plee, 2003). La structure primaire de la zéolithe est composée de tétraèdres de silicium et d'aluminium assemblés en unités de constructions polyédriques secondaires telles que les cubes, prismes hexagonaux, octaèdres et octaèdres tronqués. Les atomes de silicium et d'aluminium, situés au niveau des sommets des polyèdres, sont reliés par un atome d'oxygène partagé. La structure finale de la zéolithe consiste en un assemblage des unités secondaires dans une structure cristalline tridimensionnelle régulière (Ruthven, 1984). De ce fait, 800 structures différentes peuvent être envisagées. A ce jour, environ 200 d'entre elles ont été observées de façon naturelle ou synthétisées en laboratoire (Thomson, 1998). Il existe 3 types de zéolithes, les types A, X et Y qui correspondent au rapport silice/alumine : les plus faibles sont associés à la zéolithe de type A, les rapports compris entre 2 et 3 sont associés au type X, enfin, les rapports supérieurs sont associés au type Y (Guisnet and Ramôa Ribeiro, 2006). Le diamètre des pores des zéolithes est contrôlé lors de leur synthèse par fixation d'un nombre déterminé de cations compensateurs. Ce diamètre est compris entre 0,3 et

1,4 nm. Le rapport silice/alumine permet d'identifier le caractère hydrophile de la zéolithe (le rapport doit être supérieur à 1). Ses capacités d'adsorption peuvent atteindre  $0,45 \text{ g}_{\text{eau}}\text{g}^{-1}_{\text{zéolithe}}$ . Les gammes d'adsorption de l'eau pour les zéolithes sont de 0 à  $0,5 \text{ g}_{\text{eau}}\text{g}^{-1}_{\text{zéolithe}}$ . Une densité énergétique de 124 à  $220 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$  pour une température de décharge de 35 à  $65^\circ\text{C}$  a pu être mesurée en laboratoire (Bales *et al.*, 2008a), (Jaenig *et al.*, 2006).

Ces matériaux sont largement utilisés en catalyse dans les domaines variés de la pétrochimie, la chimie verte, le génie chimique, etc. Les principaux avantages de ces matériaux sont :

- une sélectivité contrôlée par la taille et la forme de leurs cages, canaux et ouvertures de pores (sélectivité de forme) ;
- la grande diversité des structures synthétisables (figure 1.4) en fonction des besoins et la possibilité de modifier aisément leur morphologie, leur composition, leur porosité, etc.

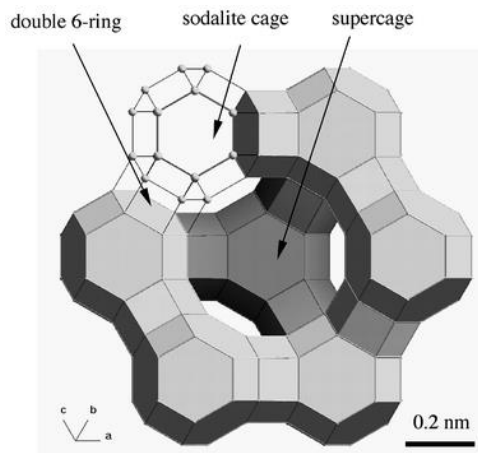


Figure 1-4 : représentation structurelle d'une zéolithe (Gu *et al.*, 2000).

Le vieillissement de catalyseurs utilisant des zéolithes comme support est largement documenté. L'empoisonnement de la zéolithe, en présence de polluant, n'a été étudié que dans le domaine industriel, où celle-ci est utilisée en tant que catalyseur. Concernant le vieillissement dans le domaine du stockage de l'énergie, l'ensemble des études (Mammoli and Brebbia, 2009) montre qu'il existe une certaine stabilité de la variation des quantités d'eau adsorbée/désorbée, atteinte après 4-6 cycles d'hydratation/déshydratation. C'est le cas de l'étude menée par l'équipe de Wu *et al.* sur un silicagel dopé au  $\text{CaCl}_2$  sur 50 cycles (figure 1.5). Cette figure démontre qu'il n'y a une densité énergétique stable sur 50 cycles, aucune diminution n'est observées peu importe le taux d'imprégnation. Cependant, leur vieillissement durant des cycles d'hydratation/déshydratation n'a fait l'objet d'aucune étude pour un grand nombre de cycles, en présence de micropolluants et en vue d'une application énergétique.

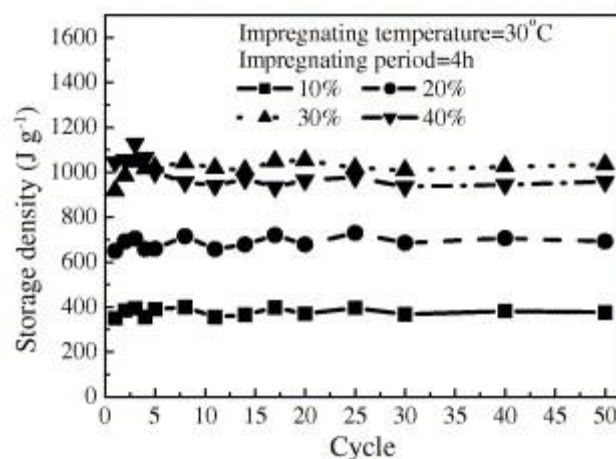


Figure 1-5 : Variation de la densité de stockage sur 50 cycles d'un gel de silice imprégné sur une zéolithe à différents pourcentages de sel de CaCl<sub>2</sub> (Wu *et al.*, 2007).

### 4.3. Charbon actif

Le charbon actif est un adsorbant produit par calcination/carbonisation/pyrolyse de matière biosourcée par une augmentation rapide de la température au-delà de 400°C en phase inerte (500-1000°C). La deuxième phase est l'activation permettant l'élimination des goudrons. L'activation peut être réalisée physiquement par choc thermique (entre 900 à 1000°C) dans des conditions oxydantes en présence d'air et de vapeur d'eau sous pression. Elle permet l'obtention de pores étroits. L'activation chimique, quant à elle, est effectuée avec de l'acide phosphorique à 400-500°C. Elle permet d'obtenir des pores plus larges que ceux formés par activation physique. Le diamètre des pores dépend également de la matière première. Bien souvent, des écorces de noix de coco, du bois, des noyaux de fruits sont utilisés. Ayant une grande structure microporeuse et une bonne affinité pour l'eau (en fonction de leurs propriétés de surface, et donc de leurs synthèses), le charbon actif peut également être intéressant pour le stockage thermochimique. Nous pouvons par exemple citer les travaux de Critoph *et al.* (Critoph, 1989) qui utilisent le charbon actif dans une pompe à chaleur thermochimique pour le stockage de vaccins. Les auteurs concluent à une bonne performance globale du système, mais celle-ci pourrait être améliorée avec l'utilisation de charbons actifs optimisés et dédiés à cette utilisation (Critoph, 1989), car la valeur théorique de la chaleur de sorption du charbon reste faible environ 0,7 kJ.kg<sup>-1</sup>.

### 4.4. Sels hydratés

Différents sels hydratés peuvent également être utilisés dans les systèmes de stockage thermochimique. Une étude (N'Tsoukpoe *et al.*, 2014) approfondie a été menée sur 125 sels pour identifier les meilleurs candidats. Une collaboration entre l'Université de Lüneburg et le LESEE au Burkina Faso, a permis d'évaluer les différents sels selon trois critères :



- discrimination fondée sur la toxicité, l'inflammabilité ainsi que plusieurs inconvénients majeurs (réaction chimique irréversible, oxydation, formation de croûte, etc.) ;
- discrimination sur les quantités adsorbables visibles sur des analyses thermogravimétriques (TGA) ;
- réversibilité et changement de phase de la matière (solubilisation du sel) .

Dans cette étude, les meilleurs candidats sont le bromure de strontium ( $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), le chlorure de lanthane ( $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), et le sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Plusieurs inconvénients ont cependant été mis en avant concernant l'utilisation de sels purs : ils ont une faible conductivité thermique et une faible vitesse de réaction due à la formation d'une croûte hydratée qui forme une barrière aux transferts de matière. Pour pallier cette limitation, le sel hygroscopique peut être dispersé dans une matrice poreuse présentant une conductivité thermique élevée. Les transferts de chaleur et de masse sont ainsi optimisés. Lorsqu'ils sont mis en œuvre sous cette forme dispersée, le terme de matériaux dopés, composites ou hybrides est utilisé. L'utilisation de matériaux dopés doit accroître les capacités d'adsorption des adsorbants classiques pour obtenir des densités énergétiques supérieures à celles de sels hygroscopiques. Cependant, dans une étude menée à l'université d'Eindhoven, Dawoud et Aristov (Dawoud and Aristov, 2003) démontrent que l'utilisation de sels pour doper les matériaux microporeux peut être limitée. Les composites testés dopés au  $\text{MgSO}_4$  montrent en réalité une baisse des performances énergétiques par rapport aux matériaux sans ajout de composites. Une première explication à ce phénomène est que l'introduction de sel dans la matrice poreuse du support change significativement les propriétés structurelles de ce dernier. A contrario, toutes les études démontrent que les temps d'adsorption sont plus rapides pour les composites. Le temps nécessaire pour atteindre 50% de la quantité d'eau finale adsorbée est environ 4 fois inférieur pour le composite que pour la matrice seule (Dawoud and Aristov, 2003). Cela est dû à la diminution de la résistance à la diffusion de la vapeur d'eau en présence du sel dans les pores. La diffusion des molécules d'eau est limitée par la taille des pores. Le comportement d'hydratation (cinétique de réaction et quantité adsorbée) d'un matériau composite est étroitement lié à la distribution de la taille des pores du matériau de matrice et du matériau déposé, si celui-ci est plus hydrophile que le matériau hôte cela rend la cinétique d'adsorption plus rapide.

Un projet réalisé par Wu *et al.* (Wu *et al.*, 2007) avait pour objectif de tester les différentes possibilités d'imprégnation d'un gel de silice avec une solution de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ). Le gel de silice sec a été immergé dans une solution aqueuse de  $\text{CaCl}_2$  à une concentration

massique comprise entre 10 et 40%. Il en résultait une diminution du volume des pores avec l'augmentation de la concentration en  $\text{CaCl}_2$ . Par contre, plus la concentration en sel était grande plus la quantité d'eau adsorbée était grande. Cela s'explique par le phénomène d'isolation du  $\text{CaCl}_2$ , qui réduit le volume poreux pour l'adsorption d'eau sur les matrices hôtes (gel de silice), mais la quantité totale adsorbée sur les sorbants composites augmente en raison du caractère fortement hygroscopique du  $\text{CaCl}_2$ . Un cyclage de 40 kg de gel de silice dopé en sel de calcium dans un système ouvert alimenté par une source de chaleur permettant le séchage à  $120^\circ\text{C}$  et une hydratation complète pour la phase hiver par une vapeur d'eau saturée à  $25^\circ\text{C}$ , a été également réalisé et montre une bonne stabilité du composite pendant 50 cycles. L'optimal trouvé, c'est-à-dire le pourcentage massique d'imprégnation qui donne les résultats les plus performants énergétiquement était pour un solide imprégné à 30% de  $\text{CaCl}_2$ .

Whitin *et al.* (Whiting *et al.*, 2013) ont mis en œuvre différents matériaux hôtes imprégnés avec du sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ). Ils ont observé un taux d'imprégnation optimum pour la zéolithe du point de vue des puissances spécifiques atteignables et des densités énergétiques. En effet, l'augmentation de la charge en sulfate de magnésium provoque une baisse de performance. Mais pour des matériaux capables de fonctionner avec des taux de charge en sulfate de magnésium plus élevés comme le charbon actif, la charge peut être augmenter jusqu'à 30% en  $\text{MgSO}_4$ .

La figure 1.6 ci-dessous récapitule selon Yu et al., 2013 les différents types de stockage thermique par sorption déjà étudiés dans la littérature.

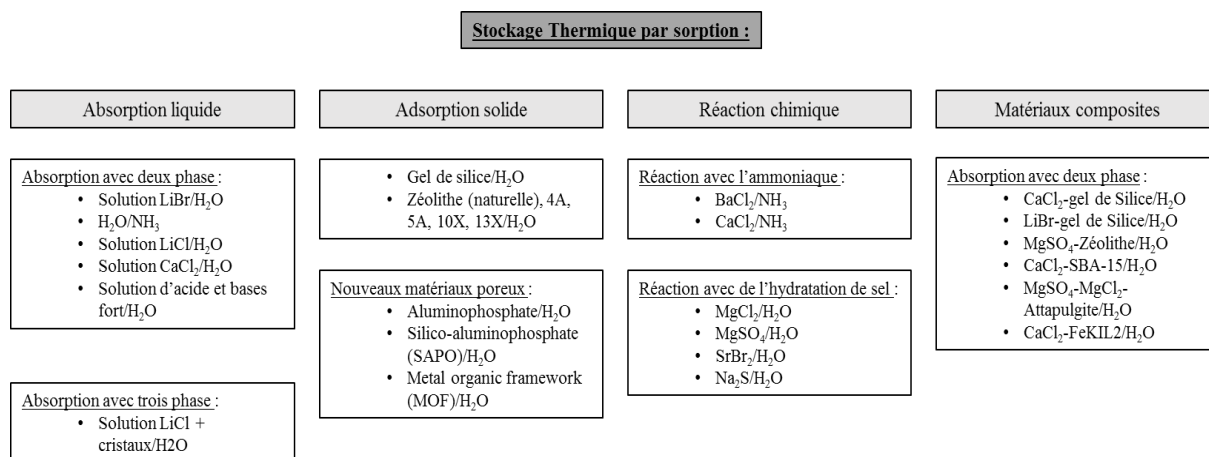


Figure 1-6 : Récapitulatif des différents systèmes de stockage thermo-chimique (Yu et al., 2013)

## 5. Les critères de sélection

Le choix du matériau de stockage est primordial pour garantir l'efficacité du procédé de stockage. Différents candidats sont actuellement à l'étude ; il est nécessaire d'identifier les plus

performants en fonction de leur température de fonctionnement, des niveaux d'humidité, de leur toxicité pour l'environnement, leur facilité de mise en œuvre, leur densité énergétique, etc. Nous pouvons citer le travail de l'équipe suisse SPF (Gantenbein *et al.*, 2008) qui a caractérisé des matériaux de sorption pour les applications de stockage solaire afin de chauffer l'habitat, couplé à une production d'eau chaude sanitaire. Cette étude a permis d'établir un cahier des charges types permettant de choisir le meilleur candidat. Certains critères de la liste mènent à des choix contradictoires, il faut donc trouver un optimum. D'après ces travaux (tableau 1.2), les meilleurs candidats théoriques sont le gel de silice (densité énergétique de 220 kWh/m<sup>3</sup>) pour les systèmes fermés dans les gammes supérieures à 35% d'humidité. Pour ces conditions opératoires, l'étude menée par Edem N'Tsoukpoe *et al.* (N'Tsoukpoe *et al.*, 2009) met en évidence une capacité d'adsorption de l'eau plus forte pour le gel de silice que pour les autres matériaux. De plus, dans le cas d'un système fermé, la vapeur d'eau étant le seul gaz du système la pression totale est égale à la pression partielle de la vapeur d'eau. L'adsorption de la vapeur d'eau par le gel de silice est alors beaucoup plus importante qu'avec la zéolithe. Mais la zéolithe 13X a prouvé qu'elle avait une meilleure capacité d'adsorption à une température de 25°C pour un système ouvert pour une humidité relative inférieure à 35%. L'analyse des résultats pour la zéolithe 13X démontre un temps de charge supérieur au temps de décharge, et le temps de réaction est très rapide de l'ordre de 3 à 4 min par cm de zéolithe 13X.

<b>Cahier des charges : Sélection du matériaux de sorption :</b>
Dépend de la tâche qu'il doit remplir
Energie d'adsorption de l'eau élevée
Porosité élevée pour une grande surface de contact avec l'eau
Température de séchage
Haute adsorption d'eau (en fonction des niveaux de température)
Haute densité d'énergie (densité d'énergie thermique à la température de fonctionnement)
Régénération par la chaleur
Faible température de régénération
Comportement en vieillissement (nombre de cycles)
Forme de transport (granulaire, vrac, couches, problèmes de transferts de masse et chaleur)
Facile à manier
Peu cher

Tableau 1-2 : Cahier des charges pour choisir le matériau adéquat en stockage thermochimique (N'Tsoukpoe *et al.*, 2009), (Scapino *et al.*, 2017).

## **6. La pollution de l'air et risque de vieillissement prématuré des stockages thermochimiques**

Le système de stockage thermochimique étudié dans ces travaux est un système ouvert qui utilise comme gaz vecteur l'air extérieur durant les phases de stockage et l'air intérieur lors des phases

de déstockage. Quelle que soit sa provenance, cet air contient des polluants, de type particulaire ou gazeux. Ces polluants pourraient potentiellement interagir avec le matériau de stockage et donc diminuer ses capacités énergétiques ou l’empoisonner. Dans cette partie, ces différents polluants, leurs origines et leurs principales propriétés seront présentés. Les polluants présentant les plus grandes probabilités d’interactions avec le matériau de stockage seront identifiés et sélectionnés pour cette étude.

## 6.1. Les polluants de l’air

### 6.1.1. La pollution particulaire

Afin d’estimer les risques d’encrassement liés à la présence des particules en suspension, une étude préliminaire a permis d’estimer les quantités de particules pouvant se déposer sur le support. Pour effectuer ce calcul, différentes hypothèses ont dû être émises. L’adsorbant est un lit de zéolithe installé dans un système de ventilation par insufflation (VMC double-flux ou centrale de traitement d’air) dépourvu de filtre à particules (figure 1.7). La concentration en particules de l’air extérieur (PM<sub>10</sub>) est égale à 80 µg.m<sup>-3</sup> (Rhône-Alpes Air). Cette valeur très élevée conduira à surestimer la quantité déposée. Le renouvellement d’air est égal à 90 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, valeur correspondant aux normes en vigueur pour une maison de 4 pièces (arrêté du 28 octobre 1983 qui vient modifier l’arrêté du 24 mars 1982 dans la réglementation hygiène de 1982). Pour une durée de fonctionnement de 30 ans, et si l’on suppose que le lit d’adsorbant retient la totalité des PM<sub>10</sub>, la masse de particules susceptibles d’être déposées est donc égale à 1,9 kg sur 30ans.

En présence d’un filtre, les particules supérieures au micromètre sont retenues sur le filtre grâce aux phénomènes d’interception et d’impaction et celles dont le diamètre est inférieur à 0,1 µm sont captées par diffusion (irsn).

Les particules peuvent donc, si elles s’accumulent dans l’adsorbant, être responsables de son vieillissement prématuré. Cependant, l’intégration d’un système de stockage thermique dans un système de traitement de l’air pourra bénéficier des systèmes de filtration déjà prévus dans les VMC haute performance récentes. Ces derniers sont composés d’un préfiltre G4 et d’un filtre haute performance H13 (efficacité d’épuration de 99,95% pour les particules les plus pénétrantes). Les pertes de charge générées représentent une surconsommation de 3% par rapport à la production totale d’énergie de notre système (figure 1.8). Cette perte a été calculée dans le cas le plus défavorable, à savoir : avec deux filtres disposés en entrée (pour la phase été) et en sortie (pour phase hiver), pour un débit de renouvellement de 100 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> correspondant à un pavillon de 100 m<sup>2</sup> et un système de stockage identique à celui de la thèse de Parfait

Tatsidjodoung, soit un volume de zéolithe de 96 L pour une masse d'adsorbant de 40 kg (Tatsidjodoung, 2014).

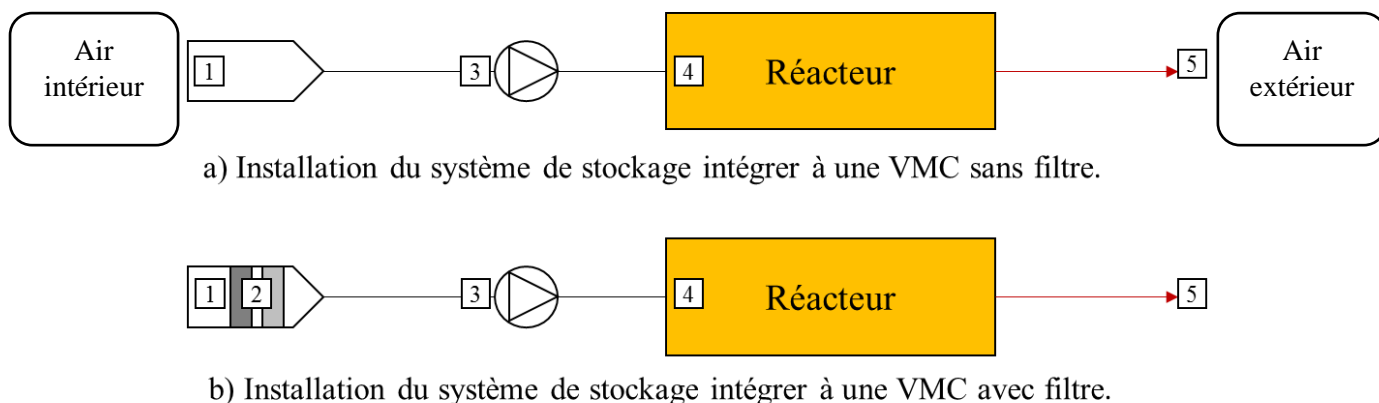


Figure 1-7 : Schéma des deux installations, équipées au non de filtre, 1/bouche d'aspiration de l'air intérieur chargé en particule, 2/média filtrant G4 et H13, 3/ventilateur permettant l'aspiration et le débit réglementaire de renouvellement d'air intérieur, 4/réacteur à lit fixe de 40 kg de zéolithe 13X représentant la batterie de stockage thermique, 5/rejet de l'air sorti du réacteur.

Sans filtre, 1,9 kg de particules est susceptible de se déposer dans la zéolithe. Alors qu'en présence d'un filtre, la masse de particules est négligeable.

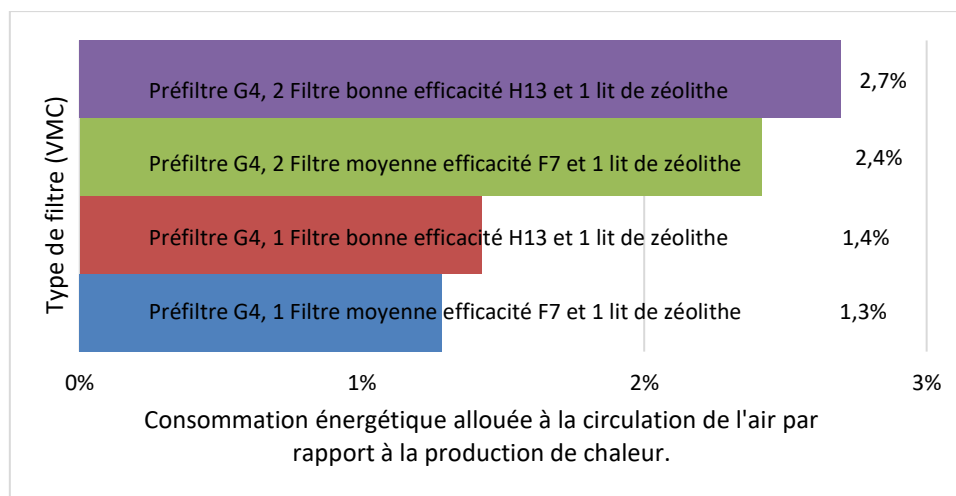


Figure 1-8 : Consommation énergétique de différentes combinaisons de filtres de VMC estimé.

En conclusion, la pollution particulaire de type PM10 sera exclue de l'étude, car l'installation d'un filtre sur le système de ventilation est possible à moindre coût énergétique et devient une norme dans plusieurs pays développés (notamment le Québec par exemple).

Enfin, les bioaérosols sortent du domaine de notre travail en raison de la complexité de leur étude et également de leur composition très riche en eau, qui sécherait lors de la phase été (charge à haute température).

## 6.2. Pollution gazeuse

Les polluants gazeux, intérieurs et extérieurs, et leurs concentrations dans l'air ont fait l'objet de nombreuses études lors de différentes campagnes de surveillance menées par les organismes régionaux et nationaux. Le choix de polluants représentatifs de chaque famille susceptible d'impacter le fonctionnement d'un système de stockage est fait en fonction :

- de leur présence dans l'air (quantité et concentration) ;
- des possibles problèmes liés à des désorptions partielles ou des phénomènes d'adsorption irréversibles.

Une multitude de composés est présente dans l'air intérieur et extérieur. Certains sont déjà connus de la littérature scientifique dans l'industrie chimique comme inhibiteurs de catalyse (Rivallan *et al.*, 2009). Il peut également exister une compétition entre certains polluants et les molécules d'eau pendant l'adsorption sur le solide microporeux (Gong and Keener, 1993). C'est pourquoi le choix doit s'orienter vers des polluants représentatifs de chaque famille. Nous pouvons classer les familles de polluants dans l'air extérieur et l'air intérieur par leurs niveaux de concentration. L'impact possible sur l'adsorbant (inhibition de catalyseur, hydrophobicité, polymérisation, liaison forte avec la zéolithe, etc.) est également un critère important.

## 6.3. La pollution de l'air extérieur

La description de chaque polluant, son évolution dans le temps et ses effets sur l'homme sont disponibles sur le site de l'INRS sous forme de fiche toxicologique ("INRS," n.d.). En effet, l'analyse de la concentration de ces polluants dans notre environnement est un point important de notre étude, car il s'agit d'effectuer une étude de vieillissement dans le temps, si ce polluant n'est plus ou pratiquement plus présent, celui-ci devrait être exclu de la suite de notre étude. La pollution extérieure (figure 1.9) est complexe et dépend de la localisation géographique et temporelle. En effet, un bâtiment proche d'une autoroute ne subira pas la même pollution qu'un autre à proximité d'une usine de sidérurgie ou encore un autre en pleine campagne. Cette étude ciblera un bâtiment autour duquel la pollution serait importante en gaz à effet de serre, en composés organiques volatils (COV), typiquement un habitat urbain dans une grande ville française soumise à la pollution principalement due à l'activité urbaine humaine (combustion, moteurs combustion interne, peinture, cheminée, etc.).

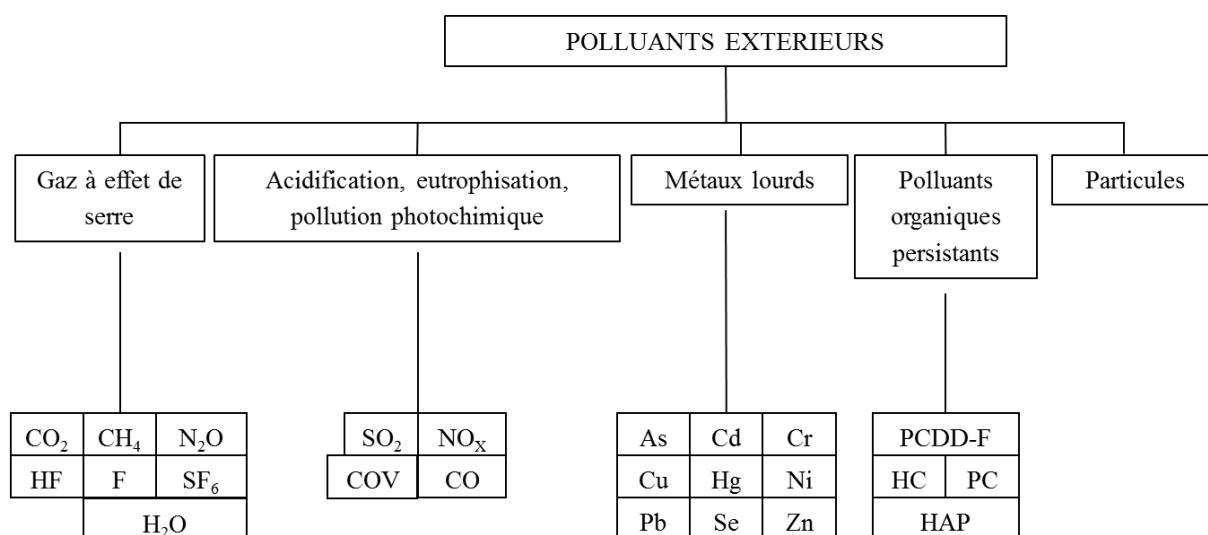


Figure 1-9 : principaux polluants présents dans l'air extérieur.

#### 6.4. La pollution intérieure :

La pollution intérieure est constituée naturellement de la pollution extérieure et les polluants issus des différentes émissions internes dues à l'activité humaine et de l'humain lui même (cuisine, salle de bain, solvant, peinture, colle, agent d'entretien, respiration, etc.) (tableau 1.3).

Polluant	Pourcentage de logements où la présence du composé est en concentration inférieure à [C]	[C] Concentration
Toluène	100	12,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en intérieur et 12,9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en extérieur
PM10	50	31,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$
PM2,5	50	19,1 $\mu\text{g.m}^{-3}$
Radon	50	33 Bq.m <sup>-3</sup> dans les pièces pour le sommeil et 33 Bq.m <sup>-3</sup> dans les autres
CO <sub>2</sub>	50	756 ppm pour les valeurs moyennes sur la semaine et 1689 ppm en considérant le maximum des valeurs moyennes glissantes sur 1 h et 1161 ppm pour les valeurs mesurées dans la nuit

Tableau 1-3 : différents polluants présents dans l'habitat (Kirchner et al., 2006).

Selon la directive du 11 mars 1999, un composé organique volatil (COV) est un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K, ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions particulières d'utilisation. Ils sont composés au moins d'un atome de carbone et d'un ou plusieurs éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques (article 2 de la directive 1999/13/CE du conseil européen du 11 mars 1999 paragraphe 17). L'air intérieur contient une grande diversité de COV (figure 1.10) ; les plus fréquemment rencontrés dans l'air intérieur sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, des produits aromatiques, des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. La totalité des logements étudiés par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur contient de

l'acétaldéhyde, du formaldéhyde, de l'hexaldéhyde, du toluène et du m/p xylène. Dans la moitié d'entre eux, la concentration en COV est supérieure à  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Il est à noter que certains polluants sont présents en plus forte concentration à l'intérieur qu'à l'extérieur des habitations. C'est le cas systématiquement pour le formaldéhyde et l'hexaldéhyde et dans 68,4% des cas pour le trichloroéthylène. Les aldéhydes sont incontournables car présents dans 100% des logements. Nous avons choisi l'hexaldéhyde comme composé modèle de la famille des aldéhydes. L'hexaldéhyde est extrêmement miscible dans l'eau et il est stable et présent en grande concentration par rapport aux autres aldéhydes, ce qui peut être favorable à son adsorption avec l'eau dans le procédé de stockage. Il a aussi la particularité par rapport à d'autres aldéhydes d'être assez stable dans le temps ce qui permet une étude plus aisée, avec la maîtrise dans le temps du composé utilisé.

Le monoxyde de carbone est produit principalement par les phénomènes de combustion. Dans une étude établie au sein de l'université de Pardubice (Tchéquie), ce composé est utilisé comme référence de mesure, son énergie d'adsorption est mesurable facilement car il s'adsorbe rapidement dès qu'il est proche de l'environnement des sites d'adsorption. Il est facilement identifiable par calorimétrie lorsqu'il s'adsorbe sur les cations de la zéolithe. La littérature montre que le CO se désorbe de la zéolithe au-dessus de 173 K et donc comme notre procédé de stockage fonctionne à des températures bien plus élevées (Čičmanec *et al.*, 2013) nous ne retiendrons pas ce candidat pour la suite de cette étude.

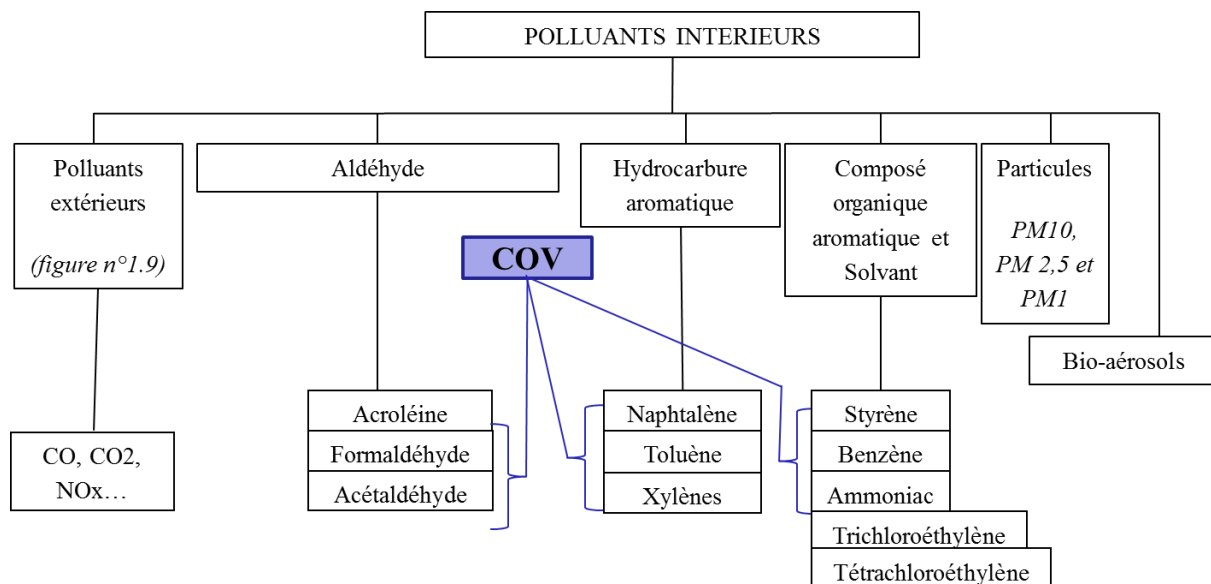


Figure 1-10 : principaux polluants intérieurs.



## 6.5. Composés modèles

Le tableau 1.4 récapitule les composés modèles retenus pour notre étude.

Les oxydes d'azote (souvent NO et NO<sub>2</sub>) proviennent comme le dioxyde de soufre de la combustion des combustibles fossiles et de quelques procédés industriels (production d'acide nitrique, fabrication d'engrais, etc.). Les réactivités des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) sont particulièrement étudiés du fait de leur nature à rendre les catalyseurs inactifs en industrie (Mouret *et al.*, 2009), (Djéga-Mariadassou *et al.*, 2007). Ils sont présents dans l'air, car issus des rejets de combustion automobile et industrielle. Même si à première vue la décomposition catalytique de N<sub>2</sub>O sur le Fe-Zéolithe peut apparaître comme simple et stœchiométriquement bien définie, des expériences isothermes réalisées à des températures différentes ont mis en évidence la complexité des premières étapes catalytiques où la formation des oxydes d'azote ne peut pas être ignorée. Les tests TPD (temperature programmed desorption) après décomposition de N<sub>2</sub>O ont démontré la présence de N<sub>2</sub>O sur la surface du catalyseur Fe-MFi en tant que produit de la catalyse (Mahzoul *et al.*, 2001). Ce qui montre bien la complexité de l'étude des mécanismes mise en jeu dans le processus d'adsorption de l'air humide couplé aux différents polluants.

Familles	Substances	Concentration (mg.m <sup>-3</sup> )	Référence	Risques
COV	Toluène	1,56.10 <sup>-2</sup>	OQAI	Liaison forte et donc difficile a désorber
		2,5.10 <sup>-2</sup>	IEH 1999	
		4,2.10 <sup>-2</sup>	Bonanno 2001 et Berry 1996	
		1.46.10 <sup>-2</sup>	Edwards 2001	
	Styrène	7.10 <sup>-4</sup>	OQAI	Possibilité de polymérisation
		20,6.10 <sup>-4</sup>	Bonanno 2001	
		8,4.10 <sup>-4</sup>	Edwards 2001	
	Tétrachloroéthylène	1,38.10 <sup>-3</sup>	OQAI	Inhibiteur de catalyseur
8,54.10 <sup>-3</sup>		Bonanno 2001		
Aldehyde	Hexaldéhyde (hexanal)	1,7.10 <sup>-2</sup>	OQAI	Très miscible dans l'eau
		1.10 <sup>-2</sup>	HSDB 2002	
		6,6.10 <sup>-3</sup>	HSDB 2002	
		3,4.10 <sup>-2</sup>	HSDB 2002	
		8,66.10 <sup>-3</sup>	Edwards 2001	
	Acétaldéhyde	1,2.10 <sup>-2</sup>	OQAI	
		1,7.10 <sup>-2</sup>	HSDB 2002	
		5,2.10 <sup>-3</sup>	HSDB 2002	
		9,1.10 <sup>-3</sup>	Edwards 2001	
		24,1.10 <sup>-3</sup>	Cicollella 1998	
		6.10 <sup>-3</sup>	Barguil 1990	
Produit de combustion	Dioxyde d'Azote	15.10 <sup>-3</sup>	Piechocki 2001	Possible interaction chimique de la zéolithe avec le NO <sub>2</sub> et inhibiteur de catalyseur
		28,5.10 <sup>-3</sup>	Dusseaux 2000	
		32,5.10 <sup>-3</sup>	Mosqueron 2002	
		43.10 <sup>-3</sup>	Saintot 2000	
		33.10 <sup>-3</sup>	Barguil 1990	
	Dioxyde de Soufre	1.10 <sup>-3</sup>	ATSDR 1998b	
		5.10 <sup>-3</sup>	HSDB 2002	

Tableau 1-4 : récapitulatif des composés modèles sélectionnés.

Les NO<sub>x</sub> sont incolores. Parfois (surtout dans les villes) avec l'adjonction de poussière, ils sont responsables du nuage de couleur brunâtre surplombant les zones à forte densité (ce qui explique une forte politique de réduction de ces gaz à l'aide du pot catalytique). Les oxydes d'azotes sont toxiques (*Oxydes d'azote*, 2006). Ils pénètrent en profondeur dans les poumons pour irriter les bronches et réduisent le transport de l'oxygène dans le sang. La réduction de la concentration en oxyde d'azote observée depuis 1990 dans l'air extérieur est due à :

- l'augmentation de la performance énergétique des installations thermiques à combustion ;
- la mise en place de normes visant à limiter les émissions pour les engins de transport (réduction des gaz d'émission de l'échappement) ;
- le renouvellement du parc automobile et utilitaire (incluant engin de BTP) ;
- la mise en place dans l'industrie d'installations de traitement primaire et secondaire.

Il faut noter que les plafonds d'émissions fixés en 2013 ne sont toujours pas atteints et que le Protocole de Göteborg amendé fixe un engagement de réduction des émissions de NO<sub>x</sub> de 50% en 2020 par rapport à 2005, c'est-à-dire un plafond calculé de 715 kT de diminution ("NO<sub>x</sub> - CITEPA," n.d.).

Le dioxyde de soufre est un gaz incolore, dense et toxique. Son inhalation est très irritante. Il est principalement produit par la combustion de produits non désoufrés par de nombreux procédés industriels et il est également émis par les volcans. Le dioxyde de soufre est utilisé comme désinfectant, antiseptique, antibactérien, gaz réfrigérant, agent de blanchiment et comme conservateur (exemple du vin). Il participe à l'acidification de l'air et provoque des brouillards ou des pluies acides par réaction avec la vapeur d'eau. Chez l'homme, il provoque de fortes asphyxies et spasmes respiratoires lors d'inhalations. La baisse de sa concentration observée depuis 1960 s'explique par :

- la baisse de la consommation d'énergie fossile soufrée, due à la mise en place du programme nucléaire ;
- comme pour le NO<sub>2</sub>, l'augmentation de la performance énergétique des installations thermiques à combustion ;
- la mise en place de programmes de réglementation d'émission de SO<sub>2</sub> (désulfuration).

La production de SO<sub>2</sub> est directement liée aux aléas du climat et à la disponibilité du nucléaire. Le Protocole de Göteborg amendé fixe un engagement de réduction des émissions de SO<sub>2</sub> de 55% en 2020 par rapport à 2005, c'est-à-dire un plafond calculé par l'agence de 207 kT ("SO<sub>2</sub> - CITEPA," n.d.).

Le toluène (figure 1.11) est un intermédiaire de synthèse pour la fabrication de nombreux produits : benzène, xylènes, phénol, etc. Il est également omniprésent dans les solvants pour peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles, cires, etc. C'est également un solvant d'extraction dans l'industrie cosmétique et l'industrie pharmaceutique. Il est aussi présent dans les carburants comme additif pour améliorer l'indice d'octane. Le toluène est donc présent en grande quantité dans l'air que l'on respire, à l'extérieur de nos maisons, mais également à l'intérieur. Par ailleurs, il est pratiquement insoluble dans l'eau ce qui rend son étude intéressante (fiche inrs : *Toluène*, 2012). Les travaux menés par Lee *et al.* démontrent la possible adsorption du toluène sur la zéolithe. Dans cette étude, des effluents industriels chargés en toluène et acétone sont filtrés avant d'être désorbés par de la zéolithe de type Y (Lee *et al.*, 2011). La désorption du toluène se situe entre 150 et 180°C révélant la formation de liaisons chimiques entre le toluène et la zéolithe.

Or, dans notre procédé de stockage solaire, la température attendue en phase été est de 165°C. L'étude devra donc déterminer si cette température est suffisante pour permettre la régénération totale de la zéolithe après adsorption de toluène.

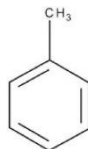


Figure 1-11 : formule chimique de Lewis développée du toluène.

Le styrène est présent en faible quantité dans la plupart des ambiances intérieures par la désorption de matière plastique et la présence de colles, peintures, solvants, etc. La figure 1.12 présente sa formule chimique qui contient le même cycle benzénique que le toluène. Il est également non miscible avec l'eau. Par ailleurs, il a la particularité d'être réactif ; il se polymérise et s'oxyde facilement. La réaction de polymérisation est accélérée par l'action de la lumière et de la chaleur, en particulier au-dessus de 66 °C. L'oxydation du styrène conduit à la formation d'aldéhydes et de peroxydes qui peuvent agir alors comme catalyseurs de polymérisation. Le styrène réagit avec l'oxygène au-dessus de 40°C pour former un peroxyde explosif thermosensible (Fiche inrs : *Styrène*, 2016). Silva *et al.* (Silva *et al.*, 2006) ont étudié l'oxydation du styrène à l'aide de complexes de manganèse (III) utilisés comme catalyseurs dans des milieux homogènes et encapsulés dans des zéolithes NaX et NaY à l'aide de tert-butylhydrope. L'oxydation du styrène a entraîné la formation de benzaldéhyde, d'oxyde de styrène et de phénylacétaldéhyde, avec des quantités mineures de phényl-1,2-éthane-diol ; une formation de polymères a également été observée. Les travaux de Barson *et al.* (Barson *et al.*, 1972) démontrent également qu'à partir de 30°C le styrène se polymérise sur la zéolithe 13X. L'eau et la zéolithe jouent un rôle majeur dans la phase d'initiation à la polymérisation, la zéolithe étant un donneur de proton en présence d'eau. L'initiation de la polymérisation par donation de protons à la molécule de monomère serait en accord avec les observations des auteurs. Les sites d'une zéolithe pouvant interagir avec l'eau se trouvent à la fois sur la surface extérieure de la zéolithe et sur la surface interne des pores. Si tous les sites activés étaient également impliqués dans la polymérisation, le taux de consommation de monomère devrait être directement proportionnel à la masse de zéolithe utilisée. Cependant, les auteurs ont constaté que, sur une grande partie de la courbe de conversion, le taux de consommation de monomères est lié à la masse de la zéolithe. Ceci peut être expliqué, car, dans cette région, la polymérisation est

efficacement confinée à des sites activés sur les surfaces extérieures des agglomérations de particules de zéolithe.

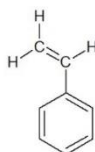


Figure 1-12 : formule de Lewis du styrène.

L'hexanal est un composé organique de la famille des aldéhydes. Sa formule chimique est présentée sur la figure 1.13 Il est présent dans la plupart des parfums et des arômes, car il permet leurs extractions. Il se retrouve également sur la peau du raisin, et serait responsable de son goût plus ou moins herbacé. Il a été sélectionné pour l'étude, car il est présent en quantité conséquente, et sera présent sur le long terme dans la pollution de l'air. Etant très miscible avec l'eau, il est susceptible de diffuser en profondeur dans la matière microporeuse lors de la phase d'adsorption de l'eau.



Figure 1-13 : formule de Lewis de l'hexaldéhyde.

Parmi les aldéhydes, nous avons également sélectionné l'acétaldéhyde, très miscible avec l'eau (figure 1.14) (fiche inrs : *Aldéhyde acétique*, 2004). Ce composé chimique très réactif peut être oxydé ou réduit facilement. Il est susceptible de donner lieu à de nombreuses réactions de polymérisation (interaction avec le styrène contenu dans l'air par exemple). Il se polymérise en particulier en présence d'acides ou de bases. Il peut alors être difficile à désorber aux températures du procédé. Il est présent dans les parfums, matières plastiques, colorants, car essentiellement utilisé en synthèse organique. Il est connu pour être un fort inhibiteur de la catalyse comme montré par les travaux de Chang et Ko (Chang and Ko, 2000) sur la réaction en phase vapeur de l'acétaldéhyde sur des zéolithes X. Cette étude démontre une forte diminution ou augmentation de l'activité catalytique en fonction du caractère basique ou acide des catalyseurs ainsi que des conditions réactionnelles. Takeuchi *et al.* (Takeuchi *et al.*, 2007) ont utilisé la zéolithe ZSM5 comme photocatalyseur dopé au TiO<sub>2</sub>. Ils démontrent que l'acétaldéhyde est piégé au sein de la zéolithe sur les sites Na<sup>+</sup>. L'oxydation photocatalytique de l'acétaldéhyde sur TiO<sub>2</sub>/ZSM5 est amplifiée avec la présence de vapeur d'eau. En effet, les molécules d'eau forment efficacement des radicaux hydroxyles, évitant ainsi la forte adsorption de l'acétaldéhyde.

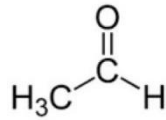


Figure 1-14 : formule de Lewis de l'acétaldéhyde.

Le tétrachloroéthylène est un COV présenté figure 1.15. Il est utilisé dans le nettoyage des vêtements, le dégraissage, le finissage des textiles, l'extraction des huiles et graisses et les produits ménagers. Il est très présent dans les ambiances intérieures. En présence d'humidité, il s'hydrolyse lentement pour former l'acide trichloracétique et l'acide chlorhydrique pouvant entraîner une corrosion et une désamination de la zéolithe. Il peut même réagir violemment avec les métaux tels que l'aluminium. Les travaux sur l'utilisation de la zéolithe pour la filtration d'effluents chargés en tétrachloroéthylène montrent bien la possible adsorption de ce composé sur des matériaux de stockage thermochimique (Guillemot *et al.*, 2007). Il a été mesuré environ 30 g tétrachloroéthylène·g<sup>-1</sup> zéolithe adsorbés sur une zéolithe de type NaY. La zéolithe de type NaX a aussi montré de bonnes performances pour la filtration de COV. Les auteurs ont remarqué qu'en présence d'humidité, l'eau diminue les quantités adsorbées en COV (Guillemot *et al.*, 2008).

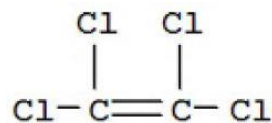


Figure 1-15: formule chimique de Lewis du tétrachloroéthylène.

## **7. Conclusion de l'état de l'art**

L'étude bibliographique concernant le stockage thermochimique a permis de définir les limites du système pour commencer les premières investigations. Les systèmes de stockage par adsorption sont prometteurs pour le stockage sur de longues périodes. Ils permettent d'atteindre de bonnes performances (densités énergétiques importantes) et le principal avantage demeure dans l'absence de pertes énergétiques en phase de stockage.

Pour que ce type de stockage soit compétitif, il faut qu'il soit le plus simple et le plus compact possible, ce qui est en faveur des systèmes ouverts. Les matériaux microporeux ont de bonnes performances pour le transfert de matière. Un système ouvert permet également une intégration sur une centrale de traitement de l'air existante.

L'eau est l'adsorbat idéal dans l'utilisation d'un système ouvert, car il est disponible en grande quantité dans l'air ambiant intérieur. Il est non toxique, possède de bonnes caractéristiques

thermodynamiques pour assurer les transferts énergétiques, et son utilisation est maîtrisée (corrosion, température, viscosité, volume, etc.)

Les différentes recherches menées sur les couples adsorbant/adsorbat, permettent d'identifier deux couples de sorption adaptés à notre étude. En raison de leur performance et de leurs qualités (non-toxicité, densité énergétique, niveau de température, coût, etc.) le couple zéolithe/eau apparaît comme très intéressant. Le type de zéolithe le plus couramment utilisé est la zéolithe de type NaX communément appelée 13X. Elle est simple d'utilisation, car elle permet le cyclage en eau pure sans dégradation de ses performances. Elle a déjà été étudiée dans des systèmes de stockage ouverts comme le matériau le plus pertinent. Elle est disponible sous forme de billes ce qui permet son utilisation dans un réacteur ouvert à lit fixe. Nous comparerons ses performances avec celles de la zéolithe ZSM5, zéolithe également utilisée couramment dans l'industrie de la séparation sélective.

L'objectif de ce travail de thèse est de prédire l'impact des composés présents dans l'air intérieur et extérieur sur le cycle adsorption/désorption de l'eau sur la zéolithe. L'impact est dit « négatif » si la présence du composé entraîne une diminution de la production de chaleur en phase d'adsorption de l'eau, c'est-à-dire un amoindrissement de la production de chaleur émise par la réaction eau/matériaux microporeux. Différents phénomènes peuvent être à l'origine de cela. Le polluant peut diminuer le nombre de sites disponibles en remplissant les pores qui deviennent indisponibles pour réagir avec les molécules d'eau. Il peut également se produire une réaction en surface du solide microporeux qui se traduirait par la formation d'un dépôt de matière en fine couche qui boucherait les pores et diminuerait de façon significative la capacité d'adsorption d'eau. Le troisième phénomène envisageable serait dû au fait que l'adsorption d'eau est nettement plus favorable que celle du polluant ; la réaction entre l'eau et le média microporeux permettrait de faire désorber en partie les quantités de polluants adsorbés, donc l'impact serait réel, mais amoindri. À l'inverse, si des réactions exothermiques avec des températures plus élevées ont lieu en présence de certains polluants, leur présence sera favorable à ce procédé.

Nous avons sélectionné des composés modèles tels que le toluène, le styrène, le tétrachloroéthylène, l'acétaldéhyde, l'hexanal, le dioxyde d'azote et le dioxyde de soufre qui sont présents dans l'air intérieur et extérieur et demeureront probablement présents plusieurs années en quantité conséquente et potentiellement problématique. Les composés sélectionnés ont également été identifiés comme étant réactifs et inhibiteurs dans d'autres procédés. La liste des composés problématiques que nous avons sélectionnée est récapitulée dans le tableau 1.4. Cette liste permet de prendre en compte les différentes familles chimiques de composés présents dans l'air et permettra de réaliser une première étude comportementale en fonction des

constituants et de leurs familles vis-à-vis du système. Plusieurs auteurs ont souligné que sur l'ensemble des projets réalisés, l'irréversibilité de la réaction d'adsorption n'est pas suffisamment prise en compte lors des essais permettant d'évaluer les performances thermochimiques des matériaux. La prise en compte d'une susceptible dégradation même lente, mais limitant la cyclabilité du procédé, en étant cumulée sur la durée de vie du système dans le bâtiment peut représenter des pertes considérables et dégrader les densités énergétiques, ce qui rendrait ce type de procédés peu compétitif.



## **8. Bibliographie**

- Aldéhyde acétique (Fiche toxicologique No. 120), 2004. , Base de données fiches toxicologiques. inrs.
- Bales, C., Gantenbein, P., Jaenig, D., Kerskes, H., 2008a. Laboratory tests of chemical reactions and prototype sorption storage units (No. B4). IEA Solar Heating and Cooling Programme.
- Bales, C., Jaehnig, D., Kerskes, H., Zondag, H., 2008b. Store Models for Chemical and Sorption Storage Units (No. B5). IEA Solar Heating and Cooling Programme.
- Ballini, E., 2016. L'air intérieur 8 fois plus pollué que l'air extérieur!. L'Obs. URL <http://tempsreel.nouvelobs.com/immobilier/logement/20130425.OBS7217/l-air-interieur-8-fois-plus-pollue-que-l-air-exterieur.html> (accessed 7.11.16).
- Barson, C.A., Knight, J.R., Robb, J.C., 1972. The polymerisation of styrene on 13X zeolite. *British Polymer Journal* 4, 427–435. <https://doi.org/10.1002/pi.4980040506>
- Chang, Y.-C., Ko, A.-N., 2000. Vapor phase reactions of acetaldehyde over type X zeolites. *Applied Catalysis A: General* 190, 149–155. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00293-8)
- Čičmanec, P., Bulánek, R., Frýdová, E., Kolářová, M., 2013. Study of thermodynamic characteristics of CO adsorption on Li exchanged zeolites. *Adsorption* 19, 381–389. <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9461-8>
- Critoph, R.E., 1989. Activated carbon adsorption cycles for refrigeration and heat pumping. *Carbon* 27, 63–70. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90157-7](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90157-7)
- Dawoud, B., Aristov, Y., 2003. Experimental study on the kinetics of water vapor sorption on selective water sorbents, silica gel and alumina under typical operating conditions of sorption heat pumps. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46, 273–281.
- Djéga-Mariadassou, G., Garin, F., Granger, P., Gilot, P., 2007. La Catalyse de dépollution automobile en France. *La catalyse en France : une Aventure* 1–14.
- Dussud, F.-X., Guggemos, F., Riedinger, N., 2018. Chiffres clés de l'énergie. Commissariat général au développement durable Datalab, 76.
- Energy solutions to combat global warming, 2016. . Springer Berlin Heidelberg, New York, NY.
- Environnement, écologie, nature et sciences de la Terre - notre-planete, 2016. URL <http://www.notre-planete.info/> (accessed 7.4.16).
- Favez, O., Amodeo, T., Leoz-Garziandia, E., 2015. Observation et analyse en temps quasi-reel des épisodes de pollution particulaire de mars 2015. LSQA, INERIS.
- Favez, O., Leoz-Garziandia, E., 2008. Note de synthèse du LCSQA (Description du programme CARA du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air). LSQA, INERIS.
- Fichthorn, K.A., 1997. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. Richard I. Masel. *Journal of Catalysis* 170, 214–215. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1791>
- Gantenbein, P., Brunold, S., Flückiger, F., Frei, U., 2008. Sorbtion Materials for Application in Solar Heat Energy Storage. Institute für solartechnik SPF.
- Gartler, G., Jähnig, D., Purkarthofer, G., Wagner, W., 2003. Development of a High Energy Density Sorption Storage System. Presented at the Eurosun 2004, p. 10.
- Gong, R., Keener, T.C., 1993. A Qualitative Analysis of the Effects of Water Vapor on Multi-Component Vapor-Phase Carbon Adsorption. *Air & Waste* 43, 864–872. <https://doi.org/10.1080/1073161X.1993.10467169>
- Gu, B., Wang, L., Wang, S., Zhao, D., Rotberg, V.H., Ewing, R.C., 2000. The effect of H+ irradiation on the Cs-ion exchange capacity of zeolite-NaY. *Journal of Materials Chemistry* 10, 2610–2616. <https://doi.org/10.1039/b002473m>
- Guillemot, M., Mijoin, J., Mignard, S., Magnoux, P., 2008. Adsorption of tetrachloroethylene (PCE) in gas phase on zeolites of faujasite type: Influence of water vapour and of Si/Al ratio. *Microporous and Mesoporous Materials* 111, 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.035>

- Guillemot, M., Mijoin, J., Mignard, S., Magnoux, P., 2007. Adsorption of Tetrachloroethylene on Cationic X and Y Zeolites: Influence of Cation Nature and of Water Vapor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 4614–4620. <https://doi.org/10.1021/ie0616390>
- Guisnet, M., Ramôa Ribeiro, F., 2006. *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*. EDP Sciences, Les Ulis.
- Hauer, A., 2007a. Adsorption Systems for Tes—Design and Demonstration Projects, in: Paksoy, H.Ö. (Ed.), *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 409–427. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5290-3\\_25](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5290-3_25)
- Hauer, A., 2007b. Sorption theory for thermal energy storage, in: Paksoy, H.Ö. (Ed.), *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 393–408. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5290-3\\_24](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5290-3_24)
- Hauer, A., 2002. Thermal energy storage with zeolite for heating and cooling applications. *Proceedings of 3rd workshop of annex 17 ECES IA/IEA*, Tokyo, Japan.
- Hauer, A., Fischer, F., 2011. Open Adsorption System for an Energy Efficient Dishwasher. *Chemie Ingenieur Technik* 83, 61–66. <https://doi.org/10.1002/cite.201000197>
- Hongois, S., 2011. *Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle (Manuscrit de thèse)*. Institut National des sciences appliquées de Lyon, CETHIL, Lyon.
- INES, n.d. . Solaire INES. URL <http://ines.solaire.free.fr/gisesol.php> (accessed 6.20.19).
- INRS, n.d. . INRS Fiche toxicologique. URL <http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox.html> (accessed 6.27.19).
- Jaehnig, D., Hausner, R., Wagner, W., Isaksson, C., 2006. Thermo-Chemical Storage for Solar Space Heating in a Single-Family House. AEE-Institut for Sustainable Technologies.
- Jaenig, D., Hausner, R., Jungreithmayr, G., Pink, W., 2006. *Modularer Energiespeicher nach dem Sorptionsprinzip mit hoher Energiedichte (MODESTORE)*. Bundesministerium für Verkehr, Vienne.
- Kirchner, S., Arenes, J.F., Cochet, C., Derbez, M., Duboudin, C., Elias, P., Gregoire, A., Jédor, B., Lucas, J.-P., Pasquier, N., Pigneret, M., Ramalho, O., 2006. *Campagne nationale logements : état de la qualité de l’air dans les logements français*.
- Le Pierrès, N., Stitou, D., Mazet, N., 2007. New deep-freezing process using renewable low-grade heat: From the conceptual design to experimental results. *Energy* 32, 600–608. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.07.024>
- Lee, D.-G., Kim, J.-H., Lee, C.-H., 2011. Adsorption and thermal regeneration of acetone and toluene vapors in dealuminated Y-zeolite bed. *Separation and Purification Technology* 77, 312–324. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.022>
- Lu, Y.Z., Wang, R.Z., Zhang, M., Jiangzhou, S., 2003. Adsorption cold storage system with zeolite–water working pair used for locomotive air conditioning. *Energy Conversion and Management* 11.
- Mahzoul, H., Gilot, P., Brilhac, J.-F., Stanmore, B.R., 2001. Reduction of NO<sub>x</sub> over a NO<sub>x</sub>-trap catalyst and the regeneration behaviour of adsorbed SO<sub>2</sub>. *Topics in Catalysis* 16/17, 6.
- Mammoli, A., Brebbia, C.A., 2009. *Energy and Sustainability II*. WIT Press.
- Marielle, S., 2008. *Evaluation des risques sanitaires associés à l’inhalation de composés organiques volatiles, métaux lourds et hydrocarbures aromatiques polycycliques autour de 3 zones multi-émettrices en Rhône-Alpes*. Institut de veille sanitaire, DRASS.
- Michel, B., Neveu, P., Mazet, N., 2014. Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications. *Energy* 72, 702–716. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.097>
- Mouret, G., Chazelet, S., Thomas, D., Bemer, D., 2011. Discussion about the thermal rebound of nanoparticles. *Separation and Purification Technology* 78, 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.016>

- Mouret, G., Thomas, D., Chazelet, S., Appert-Collin, J.-C., Bemer, D., 2009. Penetration of nanoparticles through fibrous filters perforated with defined pinholes. *Journal of Aerosol Science* 40, 762–775. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2009.04.010>
- Narayanan, S., Li, X., Yang, S., Kim, H., Umans, A., McKay, I.S., Wang, E.N., 2015. Thermal battery for portable climate control. *Applied Energy* 149, 104–116. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.101>
- NOx - CITEPA, n.d. URL <http://www.citepa.org/fr/air-et-climat/polluants/aep-item/oxydes-d-azote> (accessed 7.4.16).
- N'Tsoukpoe, K.E., Liu, H., Le Pierrès, N., Luo, L., 2009. A review on long-term sorption solar energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 2385–2396. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.05.008>
- N'Tsoukpoe, K.E., Schmidt, T., Rammelberg, H.U., Watts, B.A., Ruck, W.K.L., 2014. A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage. *Applied Energy* 124, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.053>
- Oxydes d'azote (Fiche toxicologique No. 133), 2006. , Base de données fiches toxicologiques. inrs.
- Plee, D., 2003. Zéolites. Procédés chimie-bio-agro/Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, Techniques de l'ingénieur 1–8.
- Rindt, C.C.M., Brouwer, E., van Essen, M., van Helden, W., van Steenhoven, A.A., 2009. Hydration and Dehydration of Sorption Materials: Experiments in a Small-Scale Reactor, in: *Proceedings of International Symposium on Convective Heat and Mass Transfer in Sustainable Energy*. Presented at the CONV-09. *Proceedings of International Symposium on Convective Heat and Mass Transfer in Sustainable Energy*, Begellhouse, Hammamet, Tunisia, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1615/ICHMT.2009.CONV.880>
- Rivallan, M., Ricchiardi, G., Bordiga, S., Zecchina, A., 2009. Adsorption and reactivity of nitrogen oxides (NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O) on Fe-zeolites. *Journal of Catalysis* 264, 104–116. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.03.012>
- Ruthven, D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes, Wiley-Interscience publication. John Wiley and Sons.
- Scapino, L., Zondag, H.A., Van Bael, J., Diriken, J., Rindt, C.C.M., 2017. Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale. *Applied Energy* 190, 920–948. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.148>
- Silva, M., Freire, C., de Castro, B., Figueiredo, J.L., 2006. Styrene oxidation by manganese Schiff base complexes in zeolite structures. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 258, 327–333. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.070>
- SO<sub>2</sub> - CITEPA, n.d. URL <http://www.citepa.org/fr/air-et-climat/polluants/aep-item/dioxyde-de-soufre> (accessed 7.4.16).
- Solé, A., Martorell, I., Cabeza, L.F., 2015. State of the art on gas–solid thermochemical energy storage systems and reactors for building applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 47, 386–398. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.077>
- Styrène (Fiche toxicologique No. 2), 2016. , Base de données fiches toxicologiques. inrs.
- Takeuchi, M., Kimura, T., Hidaka, M., Rakhmawaty, D., Anpo, M., 2007. Photocatalytic oxidation of acetaldehyde with oxygen on TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 photocatalysts: Effect of hydrophobicity of zeolites. *Journal of Catalysis* 246, 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.12.010>
- Tatsidjodoung, P., 2014. Procédé de stockage d'énergie solaire thermique par adsorption pour le chauffage des bâtiments: Modélisation et Simulation numérique (Manuscrit de thèse). Université de Grenoble, LOCIE, Chambéry.
- Tatsidjodoung, P., Le Pierrès, N., Heintz, J., Lagre, D., Luo, L., Durier, F., 2016. Experimental and numerical investigations of a zeolite 13X/water reactor for solar heat storage in

- buildings. *Energy Conversion and Management* 108, 488–500.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.011>
- Tétrachloroéthylène (Fiche toxicologique No. 29), 2012. , Base de données fiches toxicologiques. inrs.
- Thomas, D., Bemer, D., 2008. Filtration des nanoparticules : un problème de taille ? Hygiène et sécurité du travail Cahier de notes documentaires, 13–19.
- Toluène (Fiche toxicologique No. 74), 2012. , Base de données fiches toxicologiques. inrs.
- User, Dau, 2011. Defense Acquisition Guidebook, Defense acquisition University. ed.
- Wang, H.-C., Kasper, G., 1991. Filtration efficiency of nanometer-size aerosol particles. *Journal of Aerosol Science* 22, 31–41. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(91\)90091-U](https://doi.org/10.1016/0021-8502(91)90091-U)
- Whiting, G., Grondin, D., Bennici, S., Auroux, A., 2013. Heats of water sorption studies on zeolite–MgSO<sub>4</sub> composites as potential thermochemical heat storage materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 112, 112–119.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.01.020>
- Wu, H., Wang, S., Zhu, D., 2007. Effects of impregnating variables on dynamic sorption characteristics and storage properties of composite sorbent for solar heat storage. *Solar Energy* 81, 864–871. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2006.11.013>
- Yang, R.T., 2003. Adsorbents fundamentals and applications, Wiley-interscience. ed. John Wiley and Sons, Inc.
- Yu, N., Wang, R.Z., Wang, L.W., 2013. Sorption thermal storage for solar energy. *Progress in Energy and Combustion Science* 39, 489–514.  
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2013.05.004>

# Chapitre 2 - Matériel et méthodes

## **1. Introduction**

Cette partie décrit les méthodes et matériel mis en œuvre pour l'étude du vieillissement accéléré de matériaux microporeux sélectionnés pour l'étude.

Les critères de choix d'un support de stockage solaire sont principalement définis par :

- la compacité énergétique ;
- la toxicité et l'écotoxicité du matériau de stockage pour l'environnement et l'homme ;
- sa capacité à être régénéré de manière efficace. En effet, la température de régénération est fixée par les panneaux solaires ; à titre d'exemple, les panneaux solaires à tube sous vide permettent d'atteindre des températures maximales proches de 160 °C.

La structure poreuse de la zéolithe permet le transfert couplé de masse et de chaleur. Trois zéolithes ont été étudiées (tableau 2.1) : une zéolithe 13X, une zéolithe ZSM5, une zéolithe 13X imprégnée avec 15% en masse de  $MgSO_4$ . Les zéolithes présentent une bonne capacité d'adsorption de l'eau, supérieure à  $25 \text{ g}_{\text{eau}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{zéolithe}}$ . Cependant, le système étant ouvert, l'adsorbant sera également exposé aux polluants atmosphériques, qu'ils proviennent de l'extérieur ou de l'intérieur du bâtiment. Pour étudier l'impact de ces polluants sur le matériau microporeux sélectionné et l'affinité entre le média poreux et ces polluants, différentes expérimentations ont été menées qui ont nécessité le développement de trois bancs d'essais. Un premier montage expérimental permet l'étude des capacités maximales adsorbable de chaque polluant à une température fixe sur les différents adsorbants. Puis une fois les couples polluants/adsorbants sélectionnés, dans un premier temps, l'affinité entre le matériau et la vapeur d'eau contenue dans l'air est quantifiée sur le banc d'essai Percée. Il permet l'étude de l'affinité entre l'adsorbant et les composés modèles sélectionnés au chapitre 1 en permettant la réalisation de courbe de percée dans des conditions potentiellement proche d'un cas réel (dans un système de VMC). Le comportement de chaque adsorbant envers chaque composé modèle est caractérisé en air sec puis en présence de vapeur d'eau, ce qui permet l'obtention des courbes de co-adsorption polluant/vapeur d'eau sur l'adsorbant. Enfin, un essai permettant de reproduire, dans des conditions de laboratoire, des cycles d'adsorption/désorption sera mis en œuvre sur le banc d'essai Cycle. Ce banc d'essai permettra également d'étudier le vieillissement des adsorbants en leur faisant subir des cycles adsorption/désorption avec la variation de la température de l'adsorbant. Ce banc de vieillissement accéléré permettra de mettre en évidence la compétition

lors de l'adsorption des composés modèles en présence de vapeur d'eau. En effet, cette compétition à l'intérieur des pores de nos matériaux détermine le potentiel effet inhibiteur de certains polluants. Cet empoisonnement est susceptible de dégrader la réaction entre l'eau et la zéolithe. La zéolithe sera exposée à de plus fortes concentrations que celles observées en réalité et les cycles seront beaucoup plus courts que ceux d'une utilisation inter saisonnière. Cette étude, la concentration des composés modèles est supposée identique que l'air provienne de l'extérieur ou de l'intérieur de l'habitat (donc en période de charge ou de décharge).

L'hypothèse d'un seul cycle par an, une phase de désorption en été et une phase hiver d'adsorption est retenue pour simplifier l'étude. Ce type de système doit être viable pendant la durée de vie d'un bâtiment qui est estimée à plus de 30 ans.

## **2. Matériaux adsorbants**

Zéolithe	Composition chimique	Diamètre des billes (mm)	Fournisseur	Énergie d'hydratation	Masse volumique apparente (kg.m <sup>-3</sup> )	Surface BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
13X	Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3-2,35</sub> SiO <sub>2,n</sub> H <sub>2</sub> O	2,0-1,2	Köstrolith	81 kJ.mol <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>-1</sup> 928 kJ.g <sub>zéol</sub> <sup>-1</sup> *	620-700 *	662 *
I13X	Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3-2,35</sub> SiO <sub>2,n</sub> H <sub>2</sub> O + Mg SO <sub>4</sub>	2,0-1,2	Köstrolith	85 kJ.mol <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>-1</sup> 731 kJ.g <sub>zéol</sub> <sup>-1</sup> *	620-700 *	367 *
ZSM5	Na <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3-2,35</sub> SiO <sub>2,n</sub> H <sub>2</sub> O	1,18-0,85	Tosoh	51 kJ.mol <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>-1</sup> **	800-900 *	660 ***

\* (Whiting et al., 2014)

\*\* (Ison, 1984)

\*\*\* <https://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zeolites-for-catalysts> consulté le 27 juin 2019

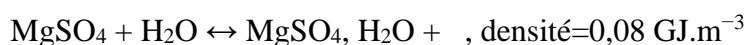
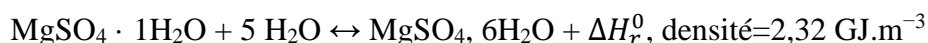
\*\* données constructeur

\*\*\*\* (Stoekli et al., 1983)

Tableau 2-1 : caractéristiques des adsorbants étudiés.

Les billes de zéolithe sont certifiées pure par le fabricant, la méthode de compactage sous pression est utilisée former des billes 1,2 mm à 2 mm de diamètre. Les matériaux composites ont été préparés par imprégnation d'une solution aqueuse de sulfate de magnésium (MgSO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O dissoute dans de l'eau distillée) dans l'hôte zéolithe 13X correspondante. La forme hexahydratée a été choisie à la place de la forme heptahydratée en raison de l'instabilité de cette dernière à température ambiante (Hamad, 1975). La zéolithe 13X est séchée pendant 24 h à 230 °C afin de la déshydrater avant la synthèse du matériau composite. Elle est ensuite imprégnée sous vide

dans un ballon bicols. Les billes de zéolithe sont disposées dans le ballon, puis celui-ci est mis sous vide ( $10^{-2}$  mbar) et la solution de sulfate de magnésium est introduite. La quantité requise d'imprégnation  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a été calculée, en tenant compte de la perte de six molécules d'eau lorsque le matériau composite est complètement déshydraté. Le matériau composite contenant 15% en poids de  $\text{MgSO}_4$  a été séché dans une étuve à  $230^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Pour la suite de l'étude, nous l'avons nommée I13X pour zéolithe 13X imprégnée.



### **3. Choix de la concentration en composé modèle**

La colonne de bullage est remplie avec le composé modèle : toluène (pureté de 99%, Fisher Scientific Leicestershire, Royaume-Uni), styrène (pureté de 99,5%, Arcôs Organics), hexanal (pureté de 96%, Arcôs Organics).

La concentration cible en composé modèle en entrée des colonnes d'adsorption est de  $100 \text{ mg.m}^{-3}$ . Cette concentration a été choisie d'un facteur de  $10^4$  fois plus importante que celle relevée dans les logements (tableau 2.2). Cette valeur très élevée est nécessaire pour étudier le vieillissement du support tout en restant dans des gammes de concentrations couramment utilisées pour étudier la pollution de l'air intérieur, les phénomènes physicochimiques restent identiques dans cette gamme. En effet, l'étude de l'adsorption impose une mesure en continu des polluants et celle-ci ne peut se faire que dans des gammes élevées de concentration. Des études de simulation du comportement de modules de filtration de l'air (Ryhl 2009) montrent un intérêt à utiliser une gamme de concentrations plus élevée pour simuler un vieillissement accéléré des médias filtrants. Cette concentration choisie en polluant reste quand même très faible face à la concentration en vapeur d'eau dans l'air, d'un facteur 12 environ. Le tableau 2.2 permet de mettre en évidence une équivalence d'échelle temporelle entre les tests de cyclage du prototype et les temps correspondants dans une installation réelle. Lorsque qu'un cycle est réalisé sur le prototype cela correspond à 1,6 année de COV qui aurait traversé le lit poreux (flux de COV qui traverse) dans une installation réel intégrer à une VMC.

	Renouvellement d'air (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )		Réacteur (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )
Débit volumique (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	90		0,06
Concentration (mg.m <sup>-3</sup> )*	0,042		100
Débit massique (mg.h <sup>-1</sup> )	3,78		6
	Rapport débit massique	1,59	
	Nbre de cycles		Correspondance en années
	1 Cycle	2	années
	5 Cycles	8	années
	10 Cycles	16	années
	30 Cycles	48	années
	33 Cycles	52	années

Tableau 2-2 : Correspondance du vieillissement du système calculé avec la pollution en toluène

\* (Kirchner *et al.*, 2006), (Bonnano 2001), (Berry 1996), (voir tableau 1.4)

#### **4. Banc d'essai « Cycle »**

Le vieillissement des matériaux adsorbants est étudié sur un banc permettant de déterminer les courbes d'adsorption/désorption eau/adsorbant et composé modèle/adsorbant, pour différentes températures de fonctionnement. Ces essais sont donc effectués avec une alimentation d'air en continu. Le montage expérimental est représenté sur la figure 2.1 et les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau 2.3. Le gaz vecteur est de l'air séché et épuré à l'aide d'un séparateur d'huile [1], d'une cartouche déshydratante [2], d'un filtre à charbon actif et d'un filtre à particules. Deux conditions d'humidité ont été étudiées. L'humidité relative en entrée du banc est d'environ 0,7% à 23°C, appelée « condition sèche » en opposition à celle après l'humidification de l'air qui est proche de 55% à 23°C appelée « condition humide ». Pour atteindre cette humidité, une partie du flux d'air est saturée par bullage dans une colonne remplie d'eau osmosée [A]. La colonne de bullage est réglée en température à 15°C, par immersion dans un bain d'eau thermostaté (Variocool VC1200 LAUDA) [3]. L'air sec et l'air saturé sont ensuite mélangés et leurs débits respectifs sont contrôlés par un débitmètre massique (débitmètre massique Brooks 0-30 NL.min<sup>-1</sup>) [4] afin d'atteindre l'humidité relative désirée. La teneur en eau est mesurée en continu avec un hygromètre à miroir refroidi (D2 General Eastern Chilled Mirror Hygrometer) [6]. La régulation est de type PI (régulateur Siemens Sipart DR20 S/K) [5], [B]. La température est mesurée en continu en amont et en aval des réacteurs avec des capteurs PT100 et des thermocouples de type K [11].

Un flux de diazote permet le transport des vapeurs de polluant et se dilue dans le flux d'air humide. Durant nos essais, deux méthodes sont utilisées pour générer le flux d'azote chargé en composé modèle.



- la première méthode consiste à saturer le flux de diazote par bullage dans une solution de polluant pur contenue dans une colonne de bullage et maintenue à 15°C [A]. Le débit dans chaque colonne est contrôlé par un débitmètre massique thermique GFC (Aalborg) [7]. Cette méthode s'appelle par la suite la « méthode de pollution par bullage » et a été utilisée pour générer une pollution en toluène, styrène et hexanal.
- la seconde méthode consiste à utiliser un générateur de micropolluant Bronkhorst (figure 2.2). Cette méthode permet d'obtenir une concentration en polluant plus constante que la première ; le capteur FID de COV totaux est considéré comme la référence après étalonnage pour ajuster le débit en polluant liquide vaporisé afin d'obtenir la concentration cible en entrée des réacteurs. Ce générateur est basé sur l'évaporation de liquide dans un flux de diazote à l'aide d'une vanne trois voies. Il est composé d'un réservoir contenant le composé modèle sous forme liquide. Le débit de liquide est contrôlé par un débitmètre massique thermique liquide Flow Bronkhorst (LFM). Sa valeur est fixée en fonction de la concentration en polluant souhaitée (tableau). Un débitmètre massique thermique gaz (MFC) (GFC El-Flow Bronkhorst) permet le contrôle du débit de gaz de dilution. Le diazote et le polluant sont ensuite mélangés dans une vanne trois voies à température régulée. À la sortie de cette vanne le polluant liquide est totalement évaporé. Le diazote chargé en polluant et l'air humide sont ensuite mélangés pour atteindre la concentration désirée (tableau 2.3).

Paramètres de mise en oeuvre	Valeurs	Unités
Pression extérieur	Patm	
Débit réacteur	1 ± 0,2	L.min <sup>-1</sup>
Vitesse dans le réacteur	17,8 ± 0,1	cm.s <sup>-1</sup>
Masse sèche de zéolithe	1 ± 0,002	g
Diamètre du lit	1,09 ± 0,0008	cm
Hauteur du lit	1 ± 0,1	cm
Temps de séjour	0,05 ± 0,005	s
Humidité relative Hr à 28°C	55 ± 5	%
Concentration en polluant	100 ± 10	mg.Nm <sup>-3</sup>
Nombre de réacteur	24	
Pression entrée d'air	140000 ± 500	Pa
Pression partiel de l'eau en entrée (Pa)	1500 ± 250	Pa
Température extérieur du four (°C)	22 ± 5	°C

Tableau 2-3 : récapitulatif des conditions expérimentales lors des cycles d'adsorption/désorption.

Phase eau	Programme de l'étuve	Temps (min)	Température départ (°C)	Température final (°C)	Ramp °C/min
Adsorption	Step 1 :	90	30°C ± 2°C	30°C ± 2°C	0
Desorption	Step 2 :	90	30°C ± 2°C	165°C ± 2°C	4
Adsorption	Step 3 :	120	165°C ± 2°C	38°C ± 2°C	1

Tableau 2-4 : récapitulatif des paramètres de l'étuve Binder.

Vingt-quatre réacteurs sont alimentés en parallèle avec le mélange air/polluant figure 2.1 et 2.3. Les réacteurs sont en acier inoxydable. Une grille (de type grillage avec trous) de 15 mm de diamètre est placée au fond de chaque réacteur pour retenir les billes d'adsorbant tout en limitant la perte de charge. Les dimensions des réacteurs ont été optimisées par rapport à la taille des billes d'adsorbant. Pour éviter les effets de bord sur l'écoulement de l'air dans le réacteur, le rapport entre le diamètre de la colonne et le diamètre des billes d'adsorbant est fixé à environ 10, soit un diamètre intérieur des réacteurs de 10,9 mm. Les 24 réacteurs de 11,5 cm de long sont placés dans un four programmable Binder (température nominale maximum de 300°C, puissance nominale 1,60 kW), ce qui permet de contrôler leur température pour créer des cycles adsorption/désorption. Les cycles sont programmés sur le contrôleur du four en imposant la consigne de température en un temps donné (tableau 2.4).

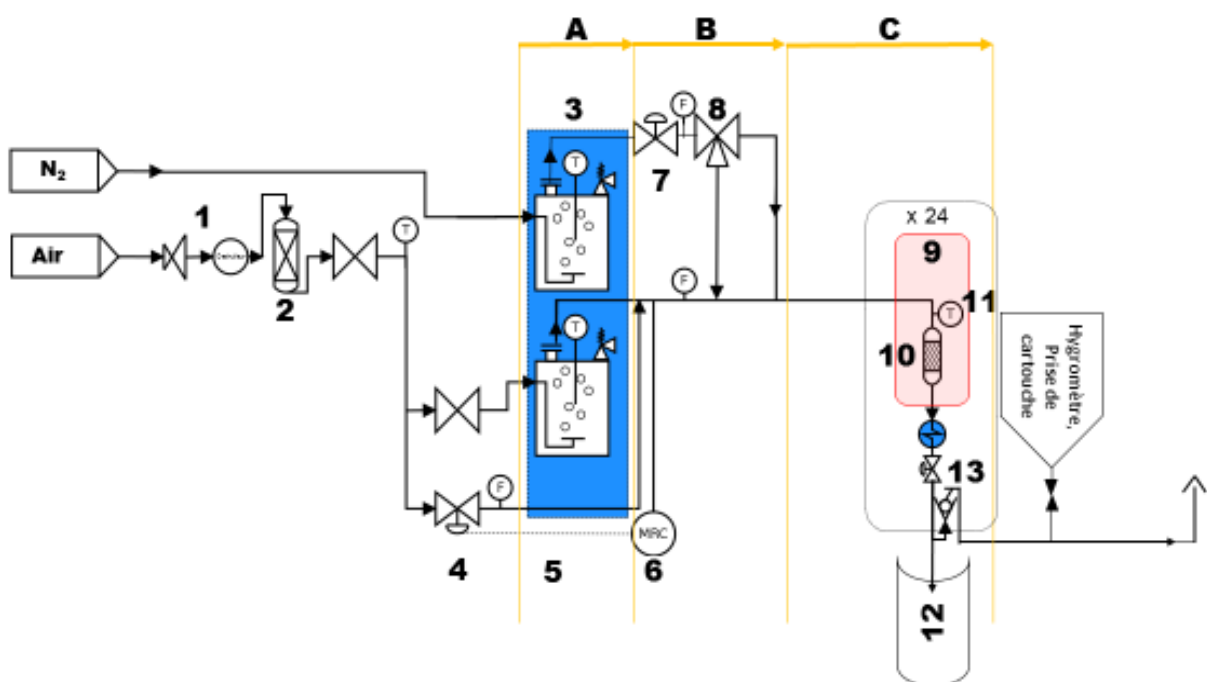


Figure 2-1 : Schéma de l'installation expérimentale. 1. Séparateur d'huile ; 2. Cartouche déshydratante à filtre ; 3. Bain thermostatique ; 4. Débitmètre massique contrôlé ; 5. Contrôleur PI ; 6. Hygromètre ; 7. Débitmètre massique ; 8. Vanne 3 voies ; 9. Etuve Binder ; 10. Réacteur ; 11. Thermocouples ; 12. Analyseur FID ; 13. Débitmètre ; A. Génération par bullage eau/polluant ; B. Contrôle de l'humidité ; C. Réacteur.

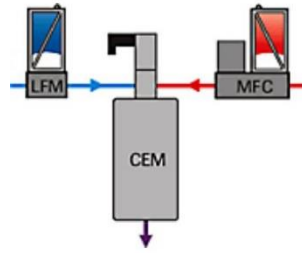


Figure 2-2 : Schéma du générateur de micropolluants (CEM : Contrôle de l'Evaporation et du Mélange ; LFM :débitmètre liquide massique (Liquid Flow meter Massic) ; MFC : régulateur de débit massique (Mass Flow Controller)).

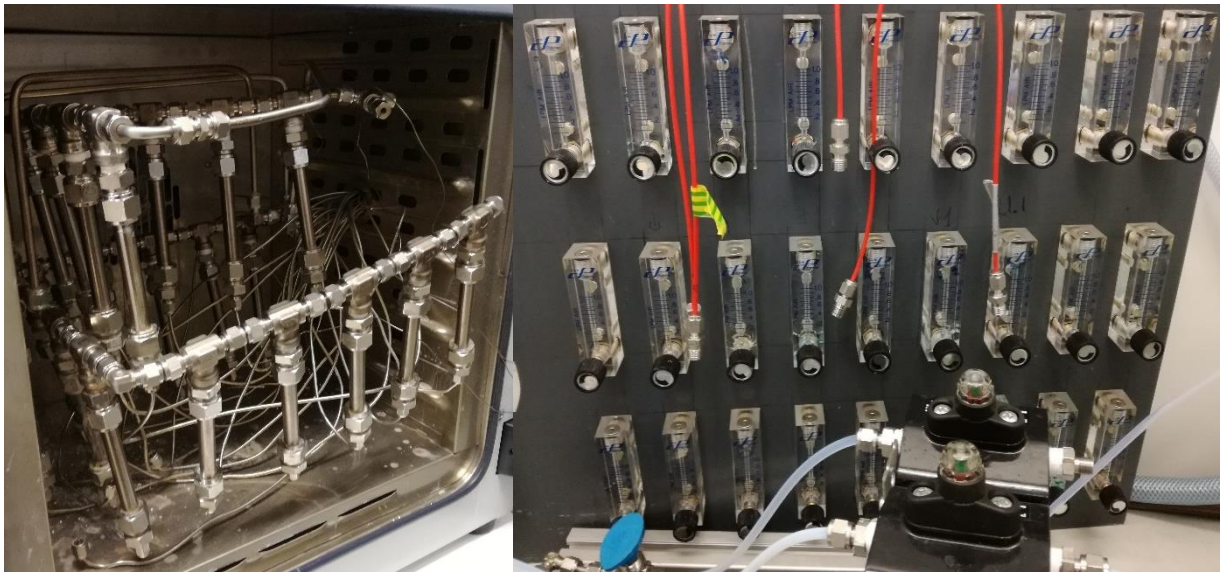


Figure 2-3 : Photographies du prototype Cycle, les 24 réacteurs dans l'étuve et les rotamètres.

## **5. Banc d'essai Percée**

Le banc de percée (figure 2.4 et 2.5) est composé d'une colonne de bullage [6], plongée dans un bain thermostaté à 25°C [4]. Le débit d'azote alimentant la buse de bullage est fixé à 1 L.min<sup>-1</sup> avec l'utilisation d'un rotamètre muni d'une vanne [3]. Le bullage du diazote est réalisé à l'aide d'une solution saline de KCl [6]. La solution saline saturé de KCl permet de fixer l'humidité à une pression partielle d'environ 1200 Pascals à 25°C. La présence d'un by-bass permet de bypasser le réacteur. Le réacteur est identique à ceux mis en œuvre dans le banc de cyclage. Le réacteur contient 1 ± 0,01 gramme de zéolithe . La mesure de la teneur en eau à la sortie du réacteur est réalisée par un hygromètre à miroir refroidi (D2 General Eastern Chilled Mirror Hygrometer). L'alimentation en composé modèle est assurée par un tube à diffusion : son principe de fonctionnement consiste à exposer le flux d'air de la veine gazeuse à un nuage de polluant. Le nuage gazeux est contrôlé par un long tube contenant dans son fond le composé modèle sous forme liquide, celui-ci diffuse dans la partie gazeuse du tube jusqu'à la partie haute

ou le flux d'air traverse ce ciel gazeux. La concentration en composé modèle dépend de la nature de celui-ci, de la hauteur du tube, de la température et du débit d'air traversant. La diffusion du polluant dans la veine d'alimentation du réacteur en diazote est assurée par thermorégulation ; une partie du tube contenant le polluant liquide est plongé dans le bain. Un jeu de by-pass permet ou non de faire passer le flux de diazote humide [A] avant l'alimentation du réacteur pour charger ce flux à la concentration souhaitée de polluant [B] grâce au tube à diffusion [5]. Le contrôle de la concentration en sortie du réacteur est réalisé par un capteur de COV totaux (FID) [10] décrit dans la suite de ce chapitre.

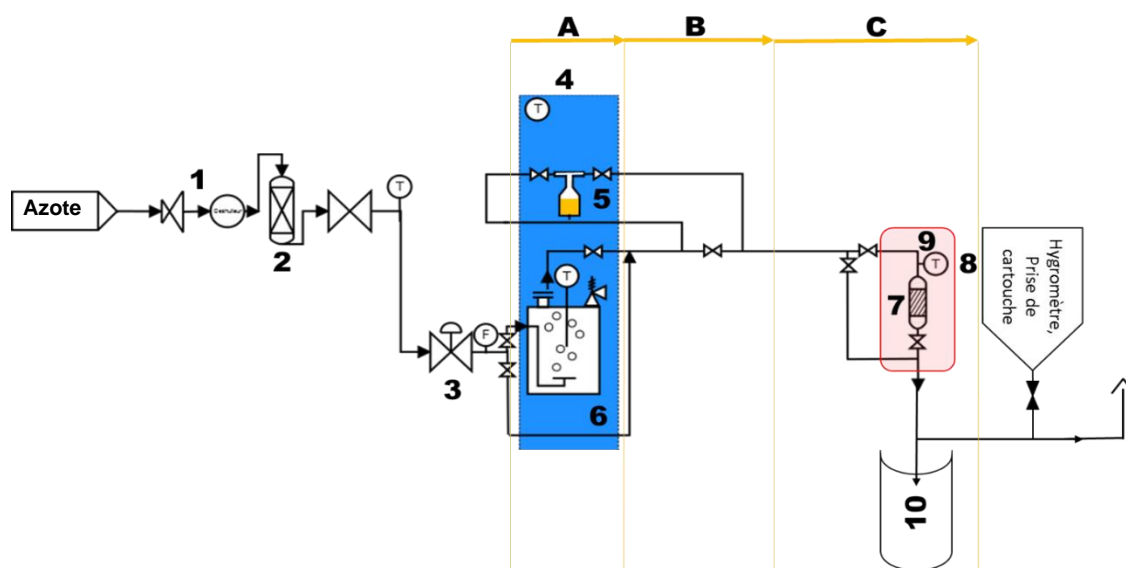


Figure 2-4 : Schéma de l'installation expérimentale. 1. Séparateur d'huile ; 2. Cartouche déshydratante à filtre ; 3. Débitmètre massique contrôlé ; 4. Bain thermostatique ; 5. Tube à diffusion ; 6. Bain solution saline ; 7. Réacteur ; 8. Thermocouples 9. Four ; 10. Analyseur FID ; A. Boucle air humide/air sec ; B. Boucle air pollué/air propre ; C. Boucle alimentation réacteur/sortie.



Figure 2-5 : Photographie du prototype Percée.

## **6. Méthodes employées et le matériel**

### **6.1. Mesures et caractérisations en phase gazeuse**

Lors de nos différents essais, les phases gazeuses en entrée et en sortie de l'adsorbant sont caractérisées afin de permettre l'étude précise des transferts de masse et de chaleur au sein des réacteurs et de suivre les interactions entre le mélange gazeux et l'adsorbant.

#### **6.1.1. Mesure de l'humidité relative (Hr)**

L'hygrométrie est mesurée en continu à l'aide de deux hygromètres à miroir refroidi modèle D2 de marque General Eastern Chilled Mirror. Ce sont des miroirs refroidis à deux étages avec une précision de +/- 0.2°C sur le point de rosée. Le débit d'échantillonnage est fixé à 1 L.min<sup>-1</sup>. Les miroirs refroidis mesurent la température du point de rosée en régulant une surface réfléchissante (le miroir) à une température d'équilibre entre la formation et l'évaporation de la rosée/givre et en mesurant précisément la température du miroir à ce point. Ce point de rosée est contrôlé selon un phénomène de dispersion de la lumière, un émetteur d'arséniure de gallium et un photo-détecteur.

#### **6.1.2. Analyse en continu de la concentration en COV totaux**

La concentration en polluant en entrée et en sortie des réacteurs est mesurée en continu au moyen d'un analyseur de COV totaux à ionisation de flamme (modèle FID 900, EPA). Le fonctionnement du FID (Flame Ionization Detector) est basé sur la détection des ions formés lors de la combustion d'un composé organique dans une flamme d'hydrogène. Ces ions sont collectés par une électrode et leur décharge produit un courant proportionnel au nombre de liaisons C-H. Ce signal est supposé être proportionnel à la concentration d'espèces organiques dans le flux gazeux de l'échantillon. L'analyseur ne différencie pas les composés organiques et indique une concentration en équivalents toluène. Le temps d'acquisition est fixé toutes les minutes ; le seuil de détection est de 10 ppbv.

#### **6.1.3. Concentration sur cartouche absorbante et analyse par GC-MS**

Contrairement à l'analyse des COV totaux, l'analyse par GC-MS permet non seulement de détecter les composés à des concentrations très faibles, mais également de les identifier grâce à leurs spectres de masse. Cependant, ces analyses n'ont pas été utilisées pour quantifier les composés car la colonne utilisée était peu adaptée aux COV.

Une unité GC-MS est composée de deux blocs principaux : un chromatographe en phase gazeuse (GC) et un spectromètre de masse (MS). Les composés sont préalablement concentrés sur des cartouches absorbantes (Air Toxics Tube, Camsco, USA). Les cartouches sont composées d'un

mélange de 270 mg de Carbograph 1TD et de 140 mg de Carboseive S3 qui permettent l'adsorption des COV. Le débit de prélèvement est de  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , le temps de prélèvement est fixé à 30 secondes ou 1 min en fonction de la concentration du gaz analysé. Les composés sont ensuite désorbés à  $280^\circ\text{C}$  puis analysés dans le GC-MS. Celui-ci est équipé d'un thermodésorbiteur (Turbo Matrix 300, PerkinElmer, USA), d'un chromatographe en phase gazeuse (Clarus 500, PerkinElmer, USA), d'un spectromètre de masse (Clarus 560S, PerkinElmer, USA) et d'une colonne capillaire (Optima 5MS Accent, Macherey-Nagel, Allemagne). Le chromatographe permet de séparer les différentes molécules qui composent la phase gazeuse à analyser avec la colonne capillaire. Les molécules passent ensuite dans le détecteur à spectre de masse qui brise chaque molécule en fragments ionisés et détecte ces fragments en fonction de leur rapport « masse sur charge » à l'aide d'un détecteur quadripôle. L'identification des composés est effectuée en utilisant une bibliothèque interne (bibliothèque NIST).

## 6.2. Caractérisation des adsorbants

### 6.2.1. Capacités de sorption des adsorbants

Le dernier montage expérimental présenté est celui qui a pour but de déterminer si les composés modèles sélectionnés sont pertinents, c'est-à-dire s'ils interagissent avec les adsorbants. Ces premiers essais ont donc pour but de déterminer les capacités d'adsorption des matériaux pour les polluants sélectionnés. Les capacités d'adsorption de l'eau seront également étudiées. L'ensemble de ces essais sera réalisé en statique (réacteur batch) pour permettre l'identification des quantités maximales adsorbables de chaque composé par la zéolithe. Ces essais ont été complétés par des tests en conditions dynamiques pour étudier la compétition entre composés à l'aide du banc de Percée dans un second temps.

### 6.2.2. Isotherme d'adsorption eau/matériau

#### 6.2.2.1. Méthode gravimétrique expérimentale (essais statiques)

La norme ISO 12571 est mise en œuvre pour déterminer les isothermes de sorption de vapeur d'eau des différents matériaux (ISO, 2013). Avant le test, les échantillons sont séchés dans un four à  $230^\circ\text{C}$  pendant 48h. Ils sont ensuite placés successivement dans une série de 7 réacteurs fermés ayant des taux croissant d'humidité relative : 9%, 22%, 33%, 58%, 75%, 84% et 97%. Ces taux d'humidité sont régulés avec la présence des solutions saturées de sels : KOH,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ ,  $\text{MgCl}_2$ , NaBr, NaCl, KCl et  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . La température est contrôlée à  $25^\circ\text{C}$  pendant tout l'essai. Les taux d'hygrométrie sont vérifiés avec des capteurs hygrométriques (Hygropuce Warita, modèle TH Waranet Solution, France de précision  $\pm 3\%$ ) (Arrigoni *et al.*, 2017). L'installation est schématisée sur la figure 2.7.

Les échantillons sont considérés en équilibre avec leur environnement lorsque leur masse est constante (variation inférieure à 0,1% de la masse totale de l'échantillon en 24 heures). La capacité d'adsorption, pour chaque condition d'humidité relative, est déterminée par pesée (balance Ohaus de précision 0,0001g).

#### 6.2.2.2. Méthode automatique

Les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau ont été effectuées à 25°C, utilisant l'analyseur de caractérisation de surface a3Flex de Micromeritics instrument. L'échantillon d'environ 0,1 g est préalablement prétraité sous vide secondaire pendant 1 nuit à 130 °C.

#### 6.2.3. Isothermes d'adsorption du diazote

La surface spécifique, le volume total des pores et le diamètre moyen des pores ont été déterminés à partir des isothermes d'adsorption/désorption du diazote à une température de -196 °C, en utilisant l'analyseur Micromeritics ASAP2020. Avant l'analyse, les échantillons (environ 0,1 g) sont dégazés à une température de 130 °C sous vide secondaire pendant 1 nuit.

La surface spécifique du matériau est calculée à partir de la courbe d'isotherme d'adsorption à l'aide du modèle de Brunauer, Emmett et Teller (modèle BET) (Brunauer *et al.*, 1940). Le volume microporeux est obtenu par méthode t-plot (Lowell and Shields, 1991). Enfin, la distribution de la taille des pores est calculée par la méthode DFT en considérant l'adsorption d'azote sur une surface de type oxyde et en accord avec une géométrie des pores cylindriques. Le volume total des pores est déterminé à partir de la quantité d'azote adsorbé.

### 6.3. Analyse structurale par spectroscopie à résonance magnétique

La résonance magnétique nucléaire, RMN, est une méthode spectroscopique permettant l'étude des structures de la matière à des échelles les plus basses (échelle atomique). Ce qui permet un examen extrêmement détaillé et non destructif de l'échantillon.

Le phénomène physique utilisé est le magnétisme nucléaire. La très grande majorité des éléments possède cette propriété.

Les spectres de spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN)  $^{27}\text{Al}$  sont enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE II à 400 MHz. Les échantillons 13X (bruts et cyclisés 33 fois en présence de toluène) sont analysés dans un rotor cylindrique de 2,5 mm de diamètre à une vitesse de rotation de 25 kHz.

### 6.4. Microscopie infrarouge

Les échantillons d'adsorbant sont analysés par microscopie infrarouge, après avoir été exposés aux différents polluants, dans un système FTIR iN10 MX de chez Thermo Scientific. Les

échantillons sont fixés sur un support spécifique et placés sous le faisceau du microscope (figure 2.6). Les échantillons sont analysés sans prétraitement préalable. Le microscope est focalisé sur différentes zones de l'échantillon pour effectuer une cartographie et identifier les éventuelles espèces présentes à la surface. Les premiers essais ont été réalisés par la méthode de réflexion spéculaire. Quand le faisceau lumineux arrive sur la surface de l'échantillon avec un angle incident particulier, il est réfléchi à un angle identique (figure 2.6). Les zones analysées sont de  $150 \times 150 \mu\text{m}$ . Des déformations de pics peuvent être observées en raison de la dispersion anormale de l'indice de réfraction lors de la mesure effectuée sur l'échantillon, qui présente une absorption dans le domaine de l'infrarouge. L'identification des groupes fonctionnels est difficile à partir d'un tel spectre. Par conséquent, le spectre déformé a été converti en un spectre de transmission classique en utilisant la transformation de Kubelka-Munk (Fuller and Griffiths, 1978). L'approximation de Kubelka-Munk décrit l'absorption lumineuse et la réflexion diffuse de milieux hétérogènes.

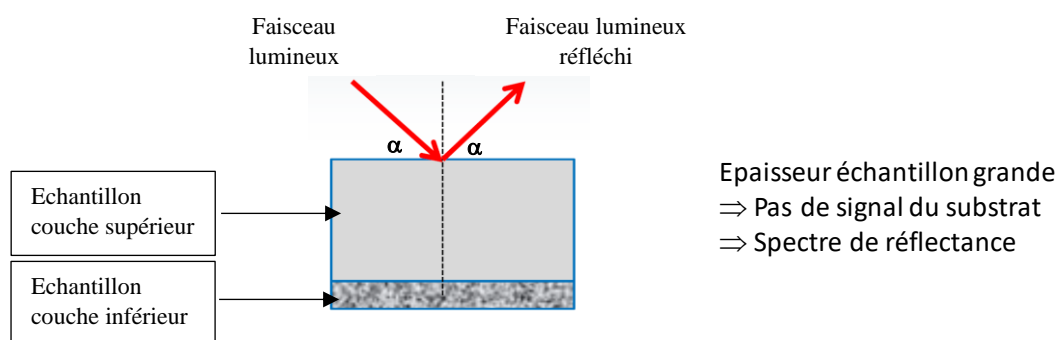


Figure 2-6: schéma de principe de la mesure par microscopie infrarouge.

### 6.5. Spectrométrie de fluorescence X

Cette technique d'analyse est utilisée pour caractériser des éléments inorganiques. Elle utilise la mesure de l'intensité de la lumière fluorescente émise par un élément chimique exposé en continu à un rayonnement X. L'identification des éléments est rendue possible avec l'analyse du spectre d'émission de l'échantillon (mesure de la longueur d'onde).

La fluorescence X dispersive en longueur d'onde (WDXRF) est réalisée dans un spectromètre Philips MagiX (2,4 kW) pour évaluer le rapport Si / Al dans les échantillons bruts et cyclés. Avant l'analyse, les échantillons sont mis en forme de pastilles de 13 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur en pressant les poudres pendant cinq minutes, sous une pression de 7 tonnes.

### 6.6. Analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons

La spectroscopie de photoélectrons analyse en énergie les électrons émis d'une substance irradiée par rayonnement électromagnétique X. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison



des niveaux électroniques des couches profondes et de valence. Cette énergie est spécifique à chaque atome ce qui permet de l'identifier. Cette analyse permet dans le cas d'un solide de renseigner sur la composition de la couche en surface.

Les mesures de spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) ont été effectuées sur un spectromètre VG Scienta SES 2002 équipé d'une source de rayons X monochromatique Al K $\alpha$  (Al K $\alpha$  = 1486,6 eV) et d'un analyseur hémisphérique. Les spectres XPS sont enregistrés avec une énergie de passe de 100 eV et une pression de 10<sup>-9</sup> Pa dans la chambre d'analyse. La surface de la tache analysée est de 24 mm<sup>2</sup> et la profondeur de pénétration des photoélectrons à rayons X de 9 nm. Les énergies de liaison (BE) sont calibrées sur la base du pic de C 1 (284,7 eV) du carbone contaminant atmosphérique. Les pics sont ajustés à l'aide de fonctions gaussiennes-lorentziennes au moyen du logiciel XPS-CASA.

### 6.7. Capacité maximale d'adsorption polluants/matériaux : essais en réacteur fermé

Afin de déterminer les capacités maximales d'adsorption du composé modèle dans le matériau, une méthode gravimétrique analogue à celle employée pour la détermination de la capacité d'adsorption eau/matériau est mise en œuvre. Cependant, pour ces essais, la capacité d'adsorption à l'équilibre correspondant à la saturation du polluant à 25°C est déterminée. La concentration en polluant dans l'air du réacteur est égale à sa concentration de saturation à 25°C et pression atmosphérique. Cette pression de saturation, à 25°C, est déterminée par l'équation d'Antoine. Pour ce faire, des bouteilles en verre Fisher de 1 litre, disposées dans un bain thermostaté à 25°C, sont remplies avec 250 mL de composé modèle sous forme liquide (figure 2.7). Les échantillons de zéolithe (13X, ZSM5 et I13X) sont séchés au préalable en étuve à 230°C pendant 12 h minimum puis placés dans des sachets en tissu permettant le transfert vapeur sans résistance. Ces sachets sont suspendus dans le nuage gazeux au-dessus du liquide dans les bouteilles. La capacité d'adsorption est suivie en mesurant la masse des échantillons jusqu'à l'invariance de cette masse. L'équilibre est atteint lorsque la variation de la masse est inférieure à 1% de la masse totale sur une période de 24 heures.

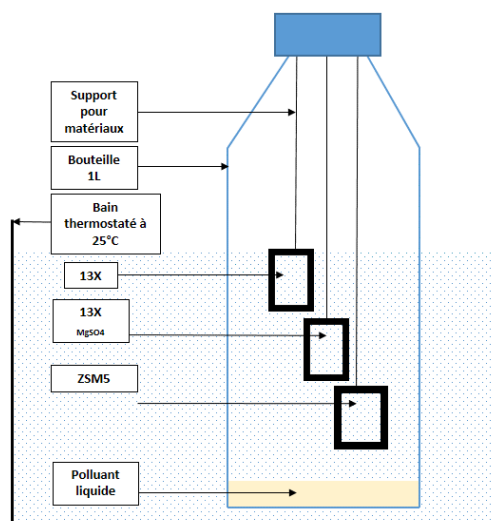


Figure 2-7 : schéma du dispositif expérimental mis en œuvre pour mesurer la capacité d'adsorption maximale de la zéolithe (essai statique).

## 6.8. Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique permet de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Son utilité dans cette étude est d'analyser ou non la présence de polymères présents sur l'adsorbant après que celui-ci ait subi un cyclage en présence de styrène. En effet, cette analyse est pertinente pour étudier le degré de polymérisation et donc la présence de polystyrène. L'extraction des polluants déposés dans les pores de l'adsorbant est réalisée avec un solvant organique, le tétrahydrofurane (THF). L'échantillon de 1 gramme de zéolithe est plongé dans 10 mL de THF sous agitation pendant 5 minutes, puis 10 minutes dans un bain à ultrasons (entre 25 et 30 kHz). Il est ensuite filtré sur un filtre de taille de pore égale à 2  $\mu\text{m}$  pour séparer les particules solides. La solution est enfin concentrée par un facteur 10 dans un biberon en verre sous un flux d'azote jusqu'à obtention d'un volume réduit de 1 mL de THF contenant les molécules extraites du matériau microporeux.

L'échantillon ainsi obtenu est analysé par chromatographie liquide ; le chromatographe Serie 200 IC (PerkinElmer) est muni d'une colonne capillaire Styragel HR5E 5  $\mu\text{m}$  7,8x300 mm (THF). Le volume d'injection est de 20  $\mu\text{L}$ , la phase mobile est du tétrahydrofurane (THF) avec un débit égale à 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le four flexar (PerkinElmer) permet de maintenir une température de 40°C. Un réfractomètre Altus A-10 RI detector (PerkinElmer) fonctionnant à 30°C calibré sur le polystyrène avec un intervalle de masses de 26 Da-146000Da permet la détection du polystyrène.

## **7. Synthèse de la démarche et des moyens expérimentaux**

La figure 2.8 présente la démarche retenue pour cette étude : les étapes de l'étude dans l'ordre chronologique (au centre), les conclusions issues de chaque étape (à gauche) et les moyens mis en œuvre pour répondre à l'objectif défini (à droite). Nous avons effectué une recherche bibliographique qui a permis de choisir les couples adsorbant/adsorbat les plus utilisés et le choix des composés modèles pour l'étude de leurs impacts. Nous avons ensuite étudié chaque composé séparément avec l'adsorbant (réacteur batch, isotherme, banc de percée), puis les composés modèles en présence de vapeur d'eau (banc de percée). Pour finir par la réalisation d'un test de vieillissement complet en effectuant un long cyclage intensif de 33 cycles (banc de cyclage).

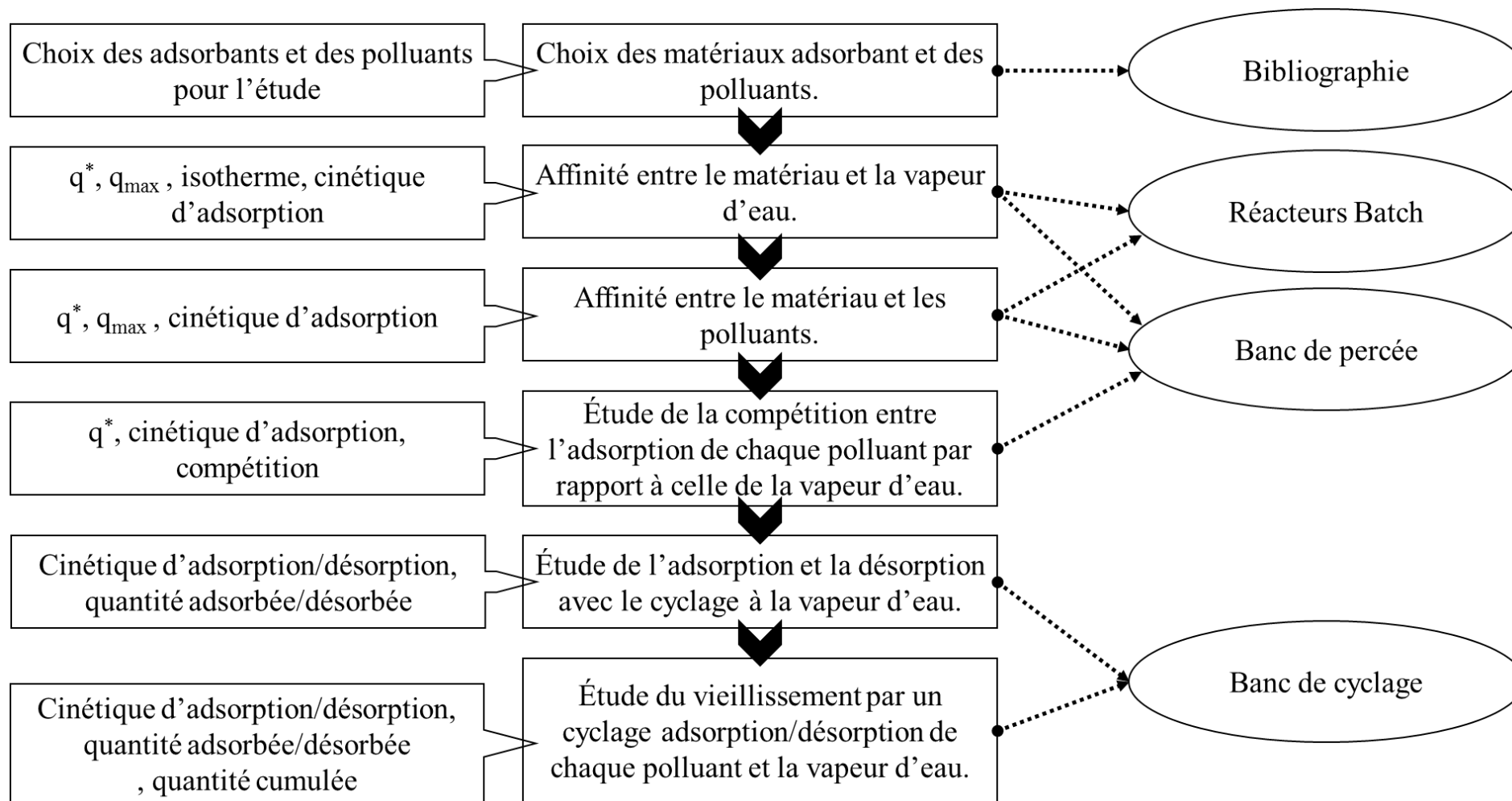


Figure 2-8: Diagramme des objectifs expérimentaux.

## **8. Bibliographie**

- Arrigoni, A., Grillet, A.-C., Pelosato, R., Dotelli, G., Beckett, C.T.S., Woloszyn, M., Ciancio, D., 2017. Reduction of rammed earth's hygroscopic performance under stabilisation: an experimental investigation. *Building and Environment* 115, 358–367. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2017.01.034>
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E., 1940. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society* 62, 1723–1732. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
- Chen, L., Ondarts, M., Outin, J., Gonthier, Y., Gonze, E., 2018. Catalytic decomposition performance for O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in humid indoor air on a MnO /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst modified by a cost-effective chemical grafting method. *Journal of Environmental Sciences* 74, 58–70. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.02.006>
- Fuller, M.P., Griffiths, P.R., 1978. Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier transform spectrometry. *Analytical Chemistry* 50, 1906–1910. <https://doi.org/10.1021/ac50035a045>
- Grimaldi, F., Pareil, D., 2006. Polluants de l'air intérieur. *Revue Francophone des Laboratoires, Pollution atmosphérique et pollution de l'air* 29–34.
- Hamad, S.E.D., 1975. An experimental study of the salt hydrate MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. *Thermochimica Acta* 13, 409–418.
- Ison, A., 1984. The adsorption of methanol and water on H-ZSM-5\*1. *Journal of Catalysis* 89, 150–158. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90289-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90289-6)
- Kirchner, S., Arenes, J.F., Cochet, C., Derbez, M., Duboudin, C., Elias, P., Gregoire, A., Jédor, B., Lucas, J.-P., Pasquier, N., Pigneret, M., Ramalho, O., 2006. Campagne nationale logements : état de la qualité de l'air dans les logements français (Campagne No. DDD/SB-2006-57). CSTB/Département développement Durable Division Santé.
- Lowell, S., Shields, J.E., 1991. Powder Surface Area and Porosity, Third edition. Powder technology series. Springer Science+.
- Ryhl-Svendsen, M., Clausen, G., 2009. The Effect of Ventilation, Filtration and Passive Sorption on Indoor Air Quality in Museum Storage Rooms. *Studies in Conservation* 54, 35–48. <https://doi.org/10.1179/sic.2009.54.1.35>
- Stoekli, H.F., Kraehenbuehl, F., Morel, D., 1983. The adsorption of water by active carbons, in relation to the enthalpy of immersion. *Carbon* 21, 589–591. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(83\)90243-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(83)90243-9)
- Whiting, G.T., Grondin, D., Stosic, D., Bennici, S., Auroux, A., 2014. Zeolite–MgCl<sub>2</sub> composites as potential long-term heat storage materials: Influence of zeolite properties on heats of water sorption. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 128, 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.016>



# Chapitre 3 - Caractérisation expérimentale de l'impact de la pollution

## **1. Introduction**

L'étude bibliographique et la description des différents matériels et méthodes ainsi que des polluants sélectionnés expérimentaux a permis de définir les protocoles permettant de simuler un cyclage accéléré d'un procédé de stockage thermo-chimique. Dans cette partie, l'affinité des adsorbants sélectionnés avec l'eau et les COV cibles sera étudiée pour permettre de réduire le choix des composés modèles. Ensuite, les essais de cyclage seront présentés ; essais permettant d'évaluer le risque de vieillissement prématuré des matériaux adsorbants.

## **2. Tests statiques de caractérisation des adsorbants**

### 2.1. Capacité statique d'adsorption en COV

Le but de cette partie est de déterminer si des interactions fortes existent entre les COV sélectionnés et les adsorbants choisis. En effet, bien qu'un certain nombre de travaux aient déjà mis en évidence de bonnes capacités d'adsorption des zéolithes étudiées pour les COV (Mirth and Lercher, 1991), (Canet *et al.*, 2005), ces études ne portent pas nécessairement sur des zéolithes hydrophiles. De plus, certains des composés modèles sélectionnés pour notre étude, le styrène et l'hexanal, n'ont été que très peu étudiés (Zhuang *et al.*, 2004), (Vankelecom *et al.*, 1997), (Pires *et al.*, 1998).

En conditions réelles de fonctionnement, l'adsorbant est en présence d'un mélange de différents composés et d'eau. Dans cette partie, il est néanmoins proposé d'étudier l'adsorption de chaque composé seul afin de sélectionner ceux qui présentent un risque important et qui seront donc conservés pour la suite de l'étude. Si un composé est très faiblement adsorbé, il sera alors exclu des essais suivants puisqu'il ne sera pas en compétition avec l'adsorption de l'eau et ne contribuera pas à l'empoisonnement du média poreux. De plus, les courbes de percée réalisées en monocomposé, dans les mêmes conditions et concentrations que les tests qui seront effectués en présence d'humidité, nous permettront de déterminer les quantités adsorbées à l'équilibre sans l'influence de l'adsorption de l'eau. Enfin, ces courbes de percée permettront de déterminer les temps caractéristiques de l'adsorption et l'identification des paramètres nécessaires pour proposer un modèle d'équilibre et donc un modèle de transferts (Lopes *et al.*, 2011), (Koopal *et al.*, 1994), (Talu and Zwiebel, 1986).

L'expérience mise en œuvre est réalisée en statique dans un réacteur fermé et repose sur une méthode gravimétrique. Elle consiste à mettre en contact dans un réacteur batch un ciel gazeux chargé en COV et une masse connue d'adsorbant. La méthode employée est décrite au chapitre 2. L'humidité relative ambiante lors du test est de  $(33 \pm 5) \%$  et la température de  $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$ . Les possibles imprécisions liées à la présence d'eau seront discutées dans la partie suivante. Les essais ont été réalisés 3 fois dans les mêmes conditions opératoires pour vérifier la répétabilité et estimer l'incertitude de la mesure. Les masses molaires et coefficients d'Antoine des composés sélectionnés ainsi que la concentration du ciel gazeux à saturation sont présentés dans le tableau 3.1.

	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Coefficients d'Antoine (P (mmHg) et T (°C)) (NIST)			Pression de vapeur (Ps) (Pa)	Concentration à saturation (g.Nm <sup>-3</sup> )
		A	B	C		
Styrène	104,15	6,9571	1445,58	209,440	4378	38
Hexanal	100,16	6,7144	1316,00	215,010	1312	100
Toluène	92,14	6,9546	1344,80	219,482	10	154
Tétrachloroéthylène	165,83	7,0200	1415,49	221,010	1404	180
Acétaldéhyde	44,05	7,0565	1070,60	236,010	82458	2330

Tableau 3-1 : Caractéristiques phase gazeuse et concentrations de chaque COV dans les réacteurs à pression atmosphérique, d'un volume de 1 L et à 25°C pour les tests statiques de caractérisation des matériaux.

La pression de vapeur saturante, Ps, d'un composé à l'équilibre liquide-vapeur dans des conditions de température et de pression constantes peut être calculée par application de l'équation d'Antoine ("Nist," n.d.) :

$$P_s = 10^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)} \quad \text{Équation 3}$$

Où Ps est la pression de vapeur saturante en mmHg, T est la température en °C et A, B, C sont les coefficients d'Antoine relatifs à chaque composé.

En considérant le gaz comme un gaz parfait, la concentration en phase vapeur est donnée par l'expression suivante :

$$C_{po} = \frac{P_s}{R \times T} \times M_{composé} \quad \text{Équation 4}$$

où C<sub>po</sub> est la concentration du COV en mol.kg<sup>-1</sup> et M<sub>po</sub> est la masse molaire du COV exprimée en kg.mol<sup>-1</sup> et R la constante universelle des gaz parfaits qui vaut exactement 8,314 462 618 153 24 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.



Les quantités adsorbées, notées  $q_{pol}$  et exprimées en pourcentage de la masse initiale, sont calculées à partir de la masse de l'adsorbant initiale ( $m_s$ ) et de celle atteinte à l'équilibre ( $m_{eq}$ ):

$$q_{pol} = \frac{m_{eq} - m_s}{m_s} \times 100 \quad \text{Équation 5}$$

Le tableau 3.2 et la figure 3.1 synthétisent les valeurs des capacités d'adsorption obtenues pour les trois matériaux (ZSM5, 13X et I13X) et les cinq composés (styrène, hexanal, toluène, tétrachloroéthylène, acétaldéhyde). Il faut noter que les concentrations en COV sont élevées en comparaison des concentrations gazeuses présentes dans l'air ambiant. Les concentrations utilisées pour les expériences varient de 37,79 g.Nm<sup>-3</sup> pour le styrène à 2330,12 g.Nm<sup>-3</sup> pour l'acétaldéhyde. Cette large gamme de concentrations s'explique par la différence très importante de volatilité de ces COV. Comme les concentrations sont les concentrations maximales (à saturation), les quantités adsorbées obtenues sont les quantités maximales adsorbables dans ces conditions de température et pression.

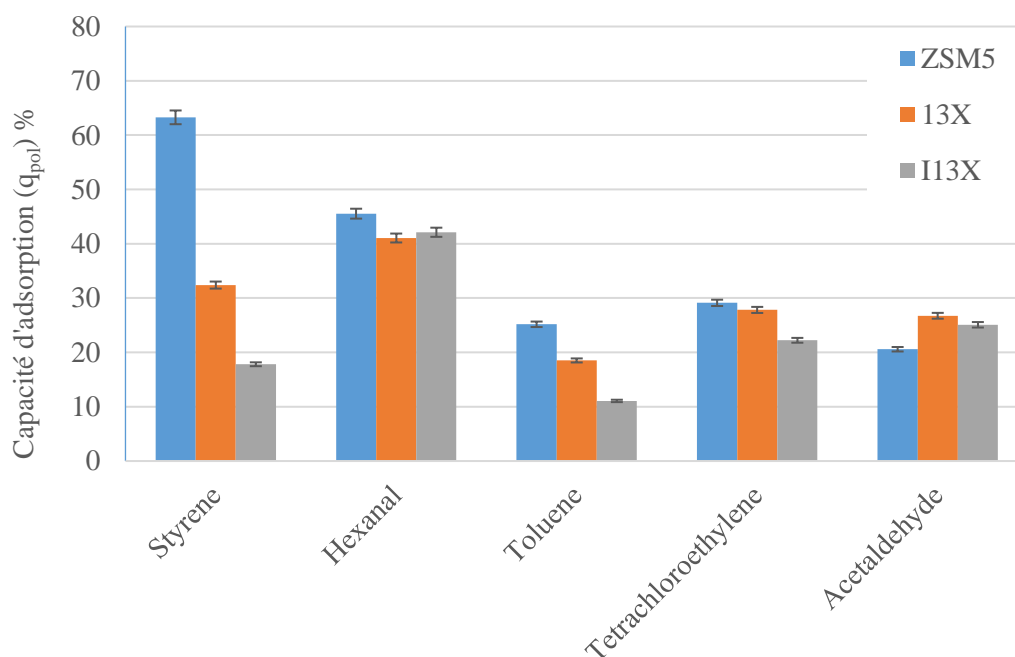


Figure 3-1: Comparaison des quantités adsorbées (rapports massiques) à l'équilibre COV/absorbant en réacteur fermé à température ambiante.

Matériaux	Polluants	[C <sub>polluant</sub> ] (g.Nm <sup>-3</sup> )	q <sub>polluant</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	% en masse ± 2 %
ZSM5	Styrène	38	632	63,2%
	Hexanal	100	455	45,5%
	Toluène	154	251	25,1%
	Tétrachloroéthylène	180	291	29,1%
	Acétaldéhyde	2330	206	20,6%
13 X	Styrène	38	324	32,4%
	Hexanal	100	410	41,0%
	Toluène	154	185	18,5%
	Tétrachloroéthylène	180	278	27,8%
	Acétaldéhyde	2330	267	26,7%
I13X	Styrène	38	178	17,8%
	Hexanal	100	421	42,1%
	Toluène	154	110	11,0%
	Tétrachloroéthylène	180	222	22,2%
	Acétaldéhyde	2330	250	25,0%

Tableau 3-2 : quantités de polluant cible adsorbées (rapports massiques) par les différentes zéolithes durant les essais statiques.

Quel que soit le couple adsorbant/COV considéré, la quantité de COV adsorbé est significative. Elle est minimale pour le couple I13X/toluène (11 % de la masse initiale) et maximale pour le couple ZSM5/styrène (63,2 %).

(Carter *et al.*, 2011) ont étudié l'adsorption du formaldéhyde sur un charbon actif. Ils montrent que le charbon actif a une capacité à adsorber le formaldéhyde de 0,4 à 0,45 g.g<sup>-1</sup><sub>charbon</sub>. Le formaldéhyde est un aldéhyde, comme l'acétaldéhyde et l'hexanal. Lors de nos essais, les capacités d'adsorption de l'hexanal sur nos trois adsorbants sont comprises entre 0,4 à 0,45 g.g<sup>-1</sup><sub>zéolithe</sub>. Même si les deux études ne sont pas directement comparables car les interactions entre un matériau hôte et un composé chimique sont complexes et dépendent de la nature du couple adsorbat/adsorbant, nous pouvons cependant noter que les résultats sont cohérents entre eux.

En ce qui concerne le toluène, composé très étudié (tableau 3.3), les quantités adsorbées sur des zéolithes varient de 1,6 % à 15,2 % pour de plus faibles concentrations que celle que nous avons mises en œuvre. Lors de notre étude pour le toluène, les capacités mesurées sont égales à 18,5 %, cela reste du même ordre de grandeur que la borne supérieur observée dans la littérature. Cette même tendance est observable pour toutes les polluants étudiés.

COV	Zéolithe	Température (K)	Quantités adsorbées (mg.g <sup>-1</sup> )	Référence
Toluène	Zéolithe Y	298	150 ± 2	Lee <i>et al.</i> , 2011
		318	129 ± 2	
	ZSM5	308	98 – 120 ± 12	Zhao <i>et al.</i> , 2014
	Zeolithe Y (désaliminé)	298	140 ± 1	El Brihi <i>et al.</i> , 2002
		308	128 ± 1	
	ZSM5 (60 nm) - ZDM5(15 nm)	Ambiante	95-96 – 152 ± 2	Song <i>et al.</i> , 2004
	13X	298	16 ± 1	Wang <i>et al.</i> , 2004
ZSM5	300	86 ± 1	Zaitan <i>et al.</i> , 2016	

Tableau 3-3 : Quantités adsorbées mesurées selon la littérature des différents polluants cibles pour le toluène sur de la zéolithe.

Les incertitudes de mesure sont estimées par le calcul de l'incertitude relative par la méthode de la différentielle logarithmique. L'incertitude de la balance est donnée par le constructeur à 0,01 g.

La quantité de styrène adsorbée par la ZSM5 est de 63,2% en masse. Cette valeur est très importante au regard de ce qui a été mesuré avec les autres couples adsorbant/COV. Un essai réalisé sur une longue durée (15 jours) révèle que l'état stationnaire n'est pas atteint. En effet, la masse de l'échantillon, même après 15 jours, continue d'augmenter. Ce comportement peut être attribué à la polymérisation du styrène à la surface de notre échantillon. Dans ces conditions, tant qu'il reste du styrène en phase gazeuse (donc en phase liquide dans la bouteille), la réaction continue. Cette dernière s'arrête au bout de 25 jours lorsque le liquide s'est lui-même complètement polymérisé, formant un solide au fond de la bouteille.

A l'exception de l'hexanal, la zéolithe 13X a des capacités d'adsorption plus importantes que la zéolithe 13X imprégnée (I13X). Le sel MgSO<sub>4</sub> présent dans la zéolithe I13X ne semble donc pas avoir d'interactions fortes avec le styrène, le toluène et le tétrachloroéthylène. La diminution des quantités adsorbées peut s'expliquer par une diminution de l'accès à certains pores du fait des dépôts de sel à la surface de la zéolithe. Ce phénomène peut contribuer à une diminution significative de la surface d'adsorption disponible. La diminution de la surface interne accessible a déjà été décrite dans l'étude de Whiting (Whiting *et al.*, 2014). La surface BET d'une zéolithe Na-X (13X) est de 662 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> avant imprégnation et de 367 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (I13X) après imprégnation de 15 % en masse en sel (MgSO<sub>4</sub>), soit une diminution de 52 % de surface d'échange.

Cependant, les essais montrent que pour les deux composés de la famille des aldéhydes, les capacités d'adsorption des zéolithes 13X et I13X sont quasiment identiques (respectivement 26,7% et 25%) pour l'acéthaldéhyde et 41,0% et 42,1% pour l'hexanal. Dans ce cas, la diminution de la surface d'adsorption doit être compensée par une augmentation de l'adsorption due à une affinité entre le sel  $MgSO_4$  et les aldéhydes. A ce jour, nous n'avons pu trouver de mécanisme permettant de confirmer cette hypothèse.

Ces essais ont permis de confirmer que les différents composés initialement sélectionnés s'adsorbent de façon significative sur nos zéolithes. Les essais (figure 3.1 et le tableau 3.2) montrent une adsorption minimale supérieure pour la zéolithe I13X à  $0,10 \text{ g}_{\text{toluène}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{zéolithe I13X}}$ . Ces quantités sont importantes vis-à-vis des quantités d'eau adsorbable et par rapport à la masse totale de l'échantillon. La compétition entre le COV et l'eau pourrait donc conduire à une diminution de la capacité d'adsorption de l'eau.

Pour la suite de l'étude, trois composés sont retenus : le styrène et l'hexanal en raison de leur forte adsorption et le toluène en raison de son omniprésence dans les ambiances intérieures. Par ailleurs, plusieurs travaux ont mis en avant le fait que le toluène ne se désorbe qu'à partir de  $160^\circ\text{C}$  en condition sèche, ce qui renforce le potentiel de ce composé à se cumuler dans le procédé.

## 2.2. Isothermes d'adsorption de l'eau :

Les interactions entre les sorbants et l'eau (en l'absence de COV) sont étudiées en déterminant les isothermes d'adsorption qui reportent la teneur en eau dans le matériau en fonction de la concentration en eau de la phase vapeur. L'isotherme est caractéristique du matériau à une température constante donnée. Dans notre étude nous retenons les hypothèses suivantes :

- le composant adsorbé est considéré comme pur ;
- la phase gaz se comporte comme un gaz parfait ;
- les variations du volume molaire liquide avec la pression sont négligées (remplissage des pores non compressible).

Dans ces conditions, nous pouvons mesurer la quantité d'eau adsorbée en fonction de l'humidité relative de l'air.

Une isotherme d'adsorption comporte trois grandes zones. Chaque zone correspond à une des interactions particulières de l'eau sur le solide. Une première partie, caractérisée par une pente forte, constitue l'adsorption d'une monocouche moléculaire d'eau à la surface du solide. Elle résulte de liaisons de type forces de Van der Waals caractérisées par un niveau énergétique assez

faible entre 5 et 40 kJ/mol par rapport aux liaisons covalentes (par exemple l'énergie H–H de 432 kJ/mol). Dès que la surface du solide est saturée, la deuxième zone apparaît, définie par une pente beaucoup moins forte de l'isotherme. Les molécules d'eau s'adsorbent sur la monocouche initiale. L'isotherme est proche d'être linéaire. Puis, il y a une augmentation brusque de la pente de la courbe qui définit la dernière zone correspondant à la condensation de l'adsorbat dans les pores du matériau.

Deux méthodes expérimentales, détaillées dans le chapitre matériel et méthode, ont été utilisées pour obtenir les isothermes eau/zéolithe. La première est une méthode en réacteur fermé développée dans (Arrigoni *et al.*, 2017). Les résultats sont présentés sur le graphique 3.2 par les symboles pleins. La deuxième met en œuvre un analyseur de caractérisation de surface a3Flex de chez Micrometrics ; les résultats sont présentés sur la figure 3.2 par les symboles vides.

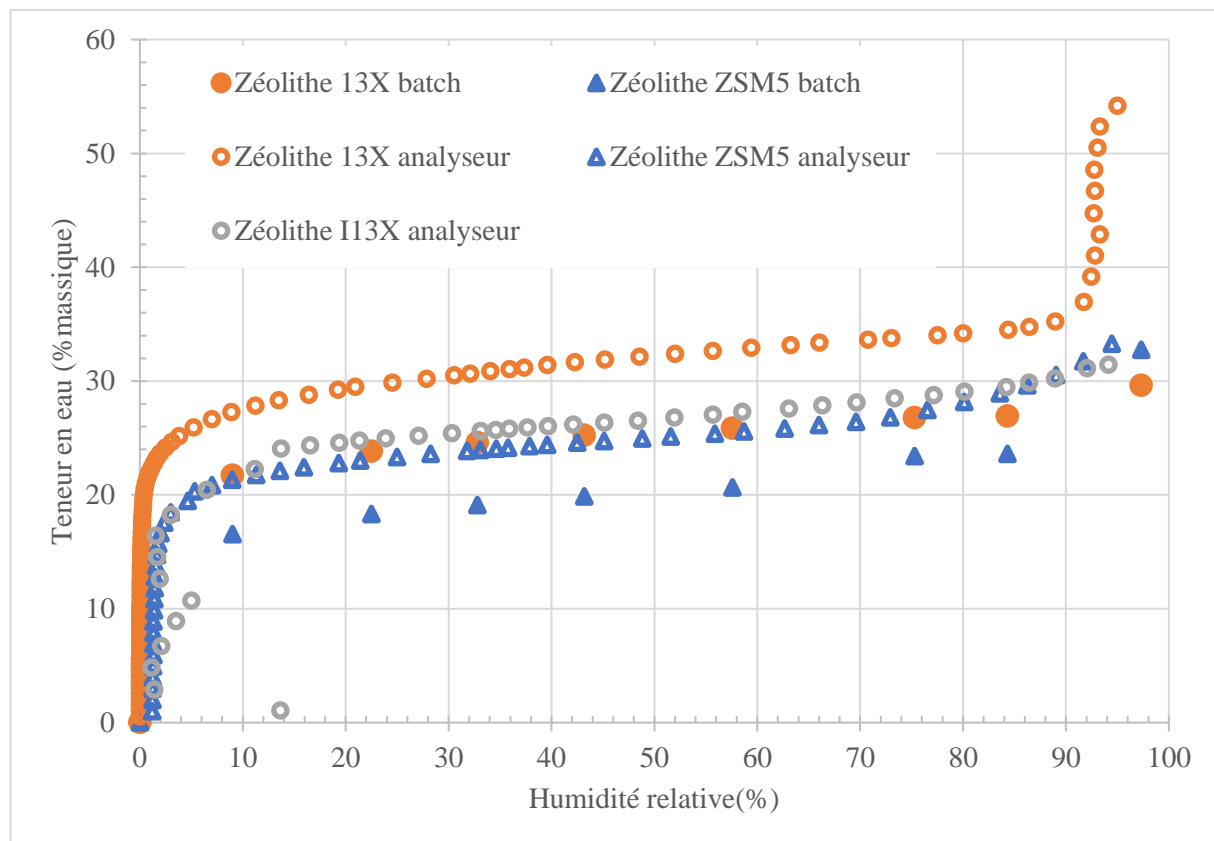


Figure 3-2 : Isothermes d'adsorption avec deux méthodes différentes (analyseur et méthode batch) pour ZSM5, 13X et I13X.

Quel que soit le matériau considéré, les quantités adsorbées mesurées par la méthode automatique sont supérieures d'environ 5 % à celles obtenues avec la méthode gravimétrique manuelle. Cette différence peut s'expliquer, en partie, par le prétraitement des échantillons. Pour la méthode automatique, l'échantillon est conditionné sous vide à 150 °C pendant une nuit *in situ* alors qu'il est simplement chauffé à 230 °C pendant une nuit à pression ambiante pour la méthode gravimétrique manuelle. De plus, une fois l'échantillon chauffé à 230 °C, il est sorti de

l'étuve pour être placé dans le réacteur. Il est alors en contact avec l'air ambiant, air chargé en humidité. Une certaine quantité d'eau peut alors s'adsorber sur la zéolithe. Ce biais expérimental peut entraîner un décalage (offset) qui explique que les courbes soient parallèles. Les résultats obtenus par l'analyseur a3Flex seront retenus pour la suite de la discussion.

Quel que soit le matériau considéré, l'isotherme d'adsorption est de type IV et se compose des trois phases suivantes :

- la première phase d'adsorption rapide observée pour les faibles valeurs d'humidité relative est caractéristique d'une adsorption de l'eau sous forme de monocouche à la surface de la zéolithe. Cette première phase est identique pour les trois zéolithes. Cette adsorption monocouche se produit pour des humidités inférieures à 3% environ. La capacité d'adsorption est alors de 24% pour la zéolithe 13X et de 13% pour la zéolithe I13X. Sachant que la surface BET est, quant à elle, égale à  $662 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour la 13X et  $367 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour la I13X, une relation de proportionnalité entre la capacité d'adsorption sous forme de monocouche et la surface BET est constatable. Les résultats plus approfondis de cette hypothèse sont présentés plus loin dans le manuscrit (tableau 3.8 partie 4.5) ;

- la deuxième phase, pour laquelle la teneur en eau dans le matériau augmente faiblement avec l'humidité, est caractéristique de l'adsorption multicouche des molécules d'eau sur la monocouche précédemment formée ;

- la troisième phase, caractérisée par une augmentation rapide de la teneur en eau correspond à la condensation capillaire de l'eau dans les pores du matériau. Cette phase n'est observée que pour la zéolithe 13X, pour laquelle une augmentation à des teneurs supérieures à 50% sont mesurées pour des HR supérieures à 90%. Pour ce qui concerne le test de la ZSM5, l'humidité relative maximum testée est de 97% environ, or cette valeur définit le début de la troisième phase pour la zéolithe 13X. Pour la zéolithe I13X, le maximum testé est de 94% d'humidité relative ce qui démontre en comparaison avec la zéolithe 13X qu'il n'y a pas de phase de condensation définie pour l'eau. En effet, l'ajout de sel provoque un bouchage des pores, ce qui provoque par conséquent une forte diminution de la mésoporosité, et donc l'isotherme n'a pas de phénomène d'hystérésis. De plus le sel  $\text{MgSO}_4$  a également une isotherme d'adsorption propre avec des capacités d'adsorption différentes de celle de la zéolithe 13X. Il est connu qu'à des forts pourcentages d'humidité ce sel change de phase pour se dissoudre. Pour la zéolithe 13X l'hystérésis en désorption n'est présent que pendant cette troisième phase contrairement à la l'hystérésis de la ZSM5 qui se manifeste bien avant à partir de la deuxième phase définie ;

Les hystérésis observées pour la zéolithe 13X et ZSM5 (annexe 1) entre la désorption et l'adsorption sont de type condensation capillaire au sein de l'adsorbant. Ce type d'hystérésis est due aux tailles de pores plus petits en surface qu'en profondeur, le rayon de courbure à la vaporisation est différent de celui à la liquéfaction : il faut donc une pression de vapeur d'eau plus élevée pour le remplissage que celle nécessaire pour que le pore se vide.

En conclusion, la zéolithe 13X présente de meilleures capacités d'adsorption que la I13X et la ZSM5 quelle que soit la pression de vapeur d'eau. Les capacités d'adsorption mesurées sont comparables à celles reportées dans la littérature de l'ordre de 20% en moyenne (Jänchen *et al.*, 2015) (Goldsworthy, 2014) (Gantenbein *et al.*, 2008). Des résultats similaires ont été obtenus lors de la task 32 de l'IEA (Bales *et al.*, 2005), dans le cas d'une isotherme de zéolithe 13X à 40°C . Par ailleurs, l'imprégnation de la zéolithe par ajout de sel entraîne une diminution des capacités d'adsorption. L'impact du « bouchage » des pores, et donc de la diminution de la surface d'adsorption accessible sera discuté au paragraphe 6 de ce chapitre. Ce résultat avait été mis en avant dans les travaux de (Whiting *et al.*, 2013). Le seul critère de la capacité d'adsorption n'est cependant pas suffisant pour sélectionner l'adsorbant. Il est important de comparer également les énergies mises en jeu lors de l'adsorption. En effet, malgré la diminution des capacités d'adsorption du matériau après imprégnation, les énergies peuvent être supérieures et justifier l'utilisation des matériaux imprégnés.

### **3. Essais d'adsorption dynamiques**

Cette partie représente une étape importante pour la détermination des paramètres caractérisant les interactions entre les différents composés (eau, toluène, styrène, hexanal) et les trois matériaux microporeux (zéolithes 13X, ZSM5 et I13X). Les essais en dynamique consistent à établir la courbe de percée qui permet, d'une part, de déterminer la cinétique d'adsorption et, d'autre part, de calculer la quantité adsorbée de polluant ou de vapeur d'eau à l'équilibre à la concentration en phase gaz en entrée de l'essai. Il est d'usage de reporter le rapport des concentrations sortie/entrée ( $X$ ) au lieu de la concentration de sortie pour visualiser le chargement de l'adsorbant jusqu'à l'établissement de l'équilibre. Par la suite  $X_v$  désignera le rapport pour la vapeur d'eau et  $X_p$  celui pour les COV.

Le temps de percée est défini comme le temps nécessaire pour que la concentration en adsorbat en sortie de l'adsorbant ne soit plus nulle. En pratique, il sera défini dans cette étude comme le temps nécessaire pour que la concentration de sortie du lit soit égale à 5 % de la concentration d'entrée, ce qui permet de minimiser les erreurs expérimentales et de comparer chaque essais

entre eux. Le temps de saturation est défini, quant à lui, comme le temps nécessaire pour que la concentration de sortie atteigne 95 % de la concentration d'entrée ( $X = 0,95$ ). Il représente le temps à partir duquel l'adsorbant est saturé en adsorbat. Pour chaque essai, un gramme d'adsorbant (sec) est mis en œuvre.

### 3.1. Courbe de percée de l'eau

Les courbes de percée (figure 3.3) sont réalisées avec un débit d'entrée d'un mélange air/vapeur d'eau de  $1 \text{ L.min}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$  avec une pression de vapeur moyenne de 1597 Pa (écart type de 127 Pa) ce qui correspond à une humidité relative de 55 % à  $30^\circ\text{C}$ . Ces essais ont été réalisés sur les trois matériaux retenus et répétés à trois reprises au moins afin d'évaluer la répétabilité de la méthode.

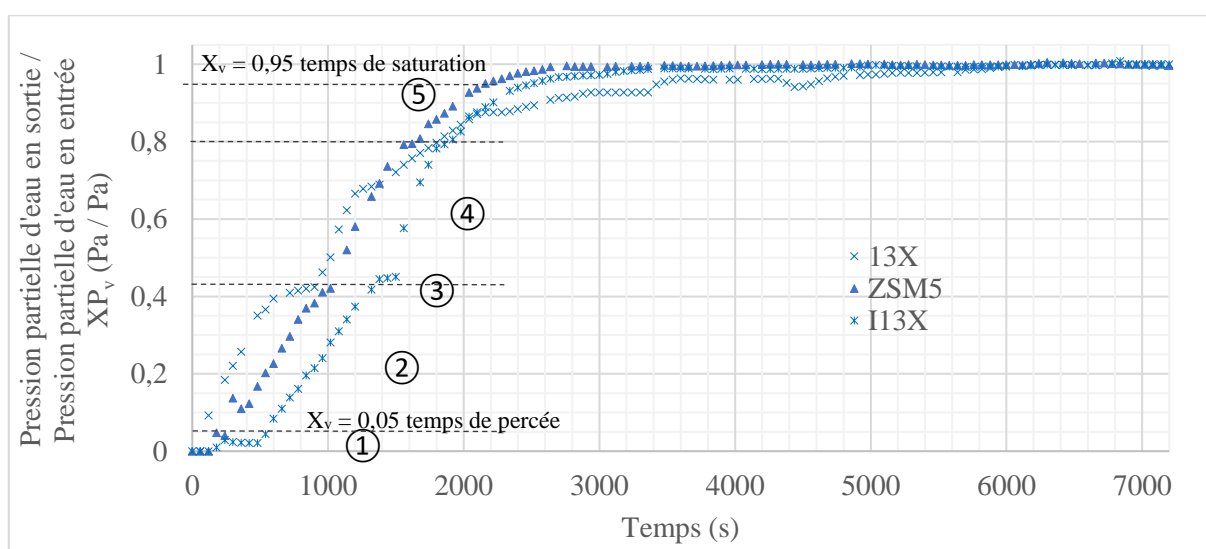


Figure 3-3 : Courbe de percée de l'air humide à 55% à  $30^\circ\text{C}$  d'humidité relative sur 1 g de matériau microporeux sec pour les trois zéolithes.

Le tableau 3.4 reporte, pour les trois zéolithes, le temps de percée, le temps de saturation, et la quantité adsorbée déterminés à partir de la courbe de percée. Il indique également la quantité adsorbée maximale calculée à l'aide des isothermes d'adsorption.

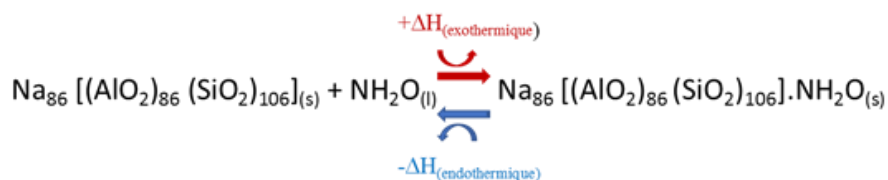
Matériaux	Temps de percée (s)	Temps de saturation (s)	Quantité adsorbée ( $\text{g/g}_{\text{zéol}}$ )	Quantité adsorbée maximale ( $\text{g/g}_{\text{zéol}}$ )
13X	65	3436	0,23	0,26
ZSM5	250	2156	0,21	0,20
I13X	540	2505	0,23	0,21

Tableau 3-4 : Récapitulatif des paramètres caractérisant le transfert de matière déduit de la courbe de percée. La quantité adsorbée est celle mesurée lors du test de la courbe de percée et la quantité adsorbée maximale est obtenue avec l'isotherme.

Les courbes de percée comportent plusieurs phases représentées sur la figure 3.3 :



- ① Dans la première phase pour laquelle le rapport  $X_v$  est inférieur à 0,05, la percée n'est pas atteinte et toutes les molécules d'eau contenues dans le flux d'entrée s'adsorbent.
- ② La deuxième phase est délimitée par le rapport  $X_v$  compris entre 0,05 et 0,41. Cette phase est caractérisée par une augmentation rapide du rapport  $X_v$ , ce qui traduit l'avancement du front d'adsorption. La cinétique d'adsorption est rapide.
- ③ Pour un rapport  $X_v$  d'environ 0,41, pour les deux adsorbants (13X et I13X), il y a la présence d'un palier d'environ 180 secondes. Ce palier peut être attribué à une montée locale de la température dans l'adsorbant due à l'exothermicité de la réaction d'adsorption de l'eau sur la zéolithe. L'adsorption rapide qui a lieu durant la deuxième phase crée un dégagement de chaleur qui est défavorable au phénomène d'adsorption. En effet, plus la température est élevée, plus la quantité adsorbable à l'équilibre est faible. Ce phénomène implique directement une diminution du flux de sorption, souvent décrit comme proportionnel à la différence entre la concentration maximum adsorbable et à la quantité adsorbée.



- ④ Lorsque la génération de chaleur diminue, le flux entrant d'air et les déperditions thermiques de la paroi permettent le refroidissement du lit. Dès lors, quand la température diminue cela permet une adsorption plus favorable qui se traduit par une augmentation de la pente jusqu'à un rapport  $X_v$  d'environ 0,8.
- ⑤ Lorsque le rapport  $X_v$  atteint 0,8, la cinétique d'adsorption ralentit. La concentration en eau dans le matériau est de plus en plus proche de l'équilibre et, de ce fait, la différence entre la quantité adsorbable et la quantité adsorbée est de plus en plus faible. L'adsorption se poursuit jusqu'à atteindre l'équilibre défini par le palier à  $X_v = 1$ .

Le temps de percée est de 65, 250 et 540 secondes respectivement pour les zéolithes 13X, ZSM5 et I13X. La cinétique d'adsorption est donc la plus lente pour la zéolithe 13X, suivie de la ZSM5 et de la I13X. Les zéolithes 13X et ZSM5 diffèrent par la taille de leurs pores qui influe sur la résistance à la diffusion. Les plus petits pores de la 13X et la I13X sont de 9 Å contre 5,8 Å pour la ZSM5 ("IZA-structure," 2019). Par ailleurs, le ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est de 1,5 pour la ZSM5 et de 2,3 pour la 13X ; or ce rapport reflète l'affinité de la zéolithe avec l'eau, plus il est grand plus caractère hydrophile de la zéolithe est grand (voir chapitre 1). Logiquement comme la cinétique d'adsorption est dépendante de la différence de concentration entre celle dans le

matériau et celle atteignable à l'équilibre, les matériaux qui ont une capacité d'adsorption plus faible atteignent la percée plus rapidement. La capacité d'adsorption est supérieure pour la zéolithe 13X mais la cinétique est plus rapide pour la I13X. Cela s'explique par le possible dépôt de sel principalement en surface, il bouche les pores mais ne provoque pas de limitation de diffusion, il y a donc une limitation des sites accessibles.

En ce qui concerne le temps de saturation, les tendances sont inversées. En effet, la zéolithe 13X a un temps de saturation bien supérieur aux deux autres zéolithes, ce qui traduit sa plus grande capacité d'adsorption. La ZSM5 et la I13X ont environ la même capacité d'adsorption qui est de  $0,21 \text{ g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$  or la zéolithe 13X a une capacité de  $0,26 \text{ g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$ . Le sel  $\text{MgSO}_4$  déposé sur la zéolithe diminue fortement les quantités adsorbées, en effet celui-ci diminue la surface globale d'échange en se déposant et de ce fait diminue les tailles de pores et le volume total disponible.

L'étude de la zéolithe ZSM5 issue de l'entreprise TOSOH ne sera pas poursuivie dans la suite de cette recherche pour des raisons de similitude de comportement avec la zéolithe 13X, certes les quantités adsorbée d'eau ne sont pas identiques mais les courbes de percée ou des cinétiques semblables et nous sommes en présence de matériaux de la même famille (zéolithe). En effet, après une étude fine de sa structure et de son comportement vis-à-vis du transfert hydrique dans les conditions fixées par l'étude (figure 3.4), il semble plus judicieux, en raison du temps limité de notre étude, d'approfondir la comparaison de comportement d'un même type de zéolithe, la zéolithe 13X brute et imprégnée de sel, afin d'étudier l'impact de l'imprégnation sur le comportement de la zéolithe en présence de COV.

### 3.2. Courbe de percée des COV (toluène, styrène, hexanal) en air sec sur la zéolithe 13X

Après avoir étudié les transferts entre les sorbants et l'eau, des essais similaires ont été menés pour les couples COV/zéolithe. La figure 3.4 ci-dessous représente les trois courbes de percée obtenues respectivement pour le toluène, le styrène et l'hexanal en présence d'un gramme de zéolithe 13X. Les oscillations observées sont la conséquence des variations de la température ambiante (variations quotidiennes et jour/nuit) qui conditionne directement le débit volumique du mélange gazeux, car les tuyaux ne sont pas régulés thermiquement et la variation de température provoque une variation du volumique. Pour l'hexanal, l'adsorption est particulièrement lente et l'équilibre n'est pas atteint au bout de 9 jours.

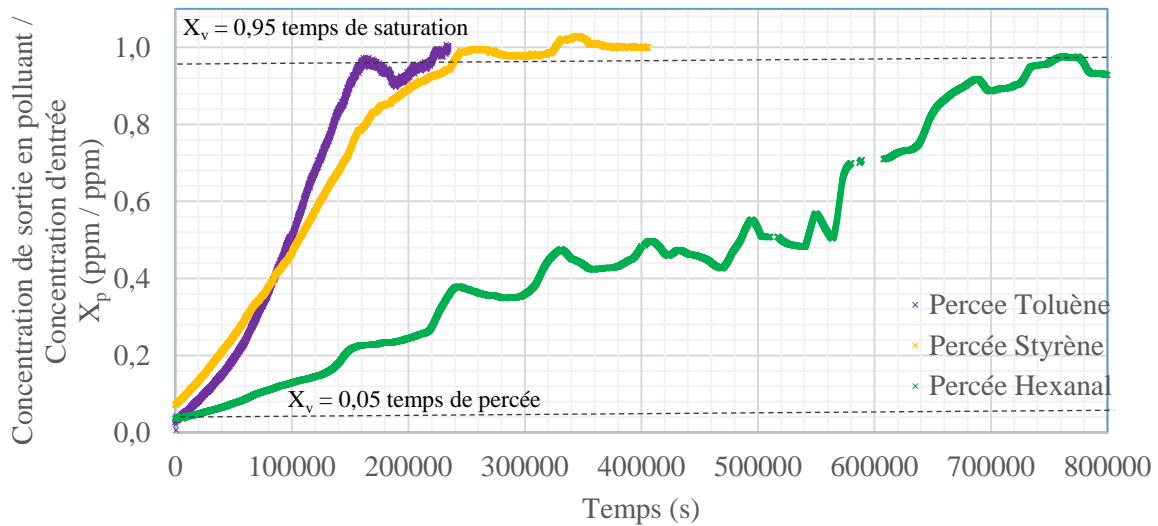


Figure 3-4: Courbe de percée des COV (rapport massique  $C_s/C_e$ ) en condition sèche sur la zéolithe 13X.

COV	Concentration ( $\text{mg.m}^{-3}$ )	Concentration (ppm)	Temps de percée (s)	Temps de saturation (s)	Quantité adsorbée ( $\text{g/g}_{\text{zéol}}$ )	Quantité maximale adsorbable (tableau 3.2) ( $\text{g/g}_{\text{zéol}}$ )
<b>Toluène</b>	68	18	5520	156180	0,11	0,19
<b>Styrène</b>	100	23	42	235620	0,21	0,32
<b>Hexanal</b>	99	24	20700	734280	0,58	0,41

Tableau 3-5 : Récapitulatif des caractéristiques issues des tests de percée.

Le tableau 3.5 reporte le temps de percée, le temps de saturation, la quantité adsorbée ainsi que la quantité maximale adsorbée. Les temps de percée du toluène et de l'hexanal sont beaucoup plus longs que ceux observés pour l'adsorption de l'eau. Ceci peut s'expliquer par les faibles concentrations en COV, une cinétique de diffusion lente, en effet, les coefficients de transfert moléculaire pour des composés organiques volatils sont de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (EPA, 2019). Le temps de percée du styrène est, quant à lui, égal à 42 secondes, donc du même ordre de grandeur que celui de l'eau. Cependant, le temps de saturation de la zéolithe 13X est relativement long et les quantités adsorbées sont significatives. Ce comportement indique des limitations aux transferts de matière c'est-à-dire une limitation de la diffusion dans la macroporosité de la zéolithe (diffusion de Fick) ou une limitation de la diffusion surfacique dans les pores des microcristaux.

Le temps de percée du toluène est 130 fois plus rapide que celui du styrène. Les cinétiques de transfert sont donc plus rapides avec le toluène, cela malgré des coefficients de diffusion moléculaire dans l'air relativement proches. La quantité adsorbée maximal est inférieure pour le toluène, ce qui explique un temps de saturation plus rapide également par rapport aux deux autres composés. Le comportement du toluène et du styrène reste cependant relativement proche par

rapport aux profils de la courbe de percée en hexanal ce qui peut s'expliquer du fait que le toluène et le styrène sont tous deux formés d'une composition chimique proche à partir d'un cycle benzénique et appartiennent à la sous-famille des hydrocarbures aromatiques, donc propriétés physiques proches. Le temps de percée pour l'hexanal est long par rapport aux deux autres composés. Les quantités adsorbées sont très importantes et égale à  $0,58 \text{ g.g}^{-1}_{\text{zéolithe}}$  ce qui est nettement supérieur à celles mesurées durant les essais en statiques qui sont égales à  $0,41 \text{ g}_{\text{hexanal}}.\text{g}^{-1}_{\text{zéolithe}}$ . Il faut également noter que la saturation n'est pas totalement atteinte à la fin de l'essai. Ces résultats démontrent encore une fois des cinétiques d'adsorption lentes. Des phénomènes de condensation sont également suspectés (observations visuelles).

### 3.3. Courbe de percée des COV (toluène, styrène, hexanal) en air humide sur la zéolithe 13X

Pour étudier le comportement de coadsorption entre les COV et l'eau, les courbes de percée des COV ont été réalisées en air humide Hr de 55% à 30°C. Les essais en présence de toluène et de styrène ont été réalisés sur le prototype Percée (description au chapitre 2), et celui de l'hexanal directement sur le prototype Cycle (voir également chapitre 2) en raison des difficultés rencontrées pour maintenir la concentration en hexanal constante en entrée et les phénomènes de polymérisation du styrène. Lors de ces essais, les conditions de température et d'humidité imposées par un échelon simultanément sur l'eau et le polluant et sont représentatives des conditions réelles de la phase de stockage (phase hivernale), à savoir une température de 30°C et une pression partielle en eau de 1450 pascals, soit une humidité relative d'environ 55%.

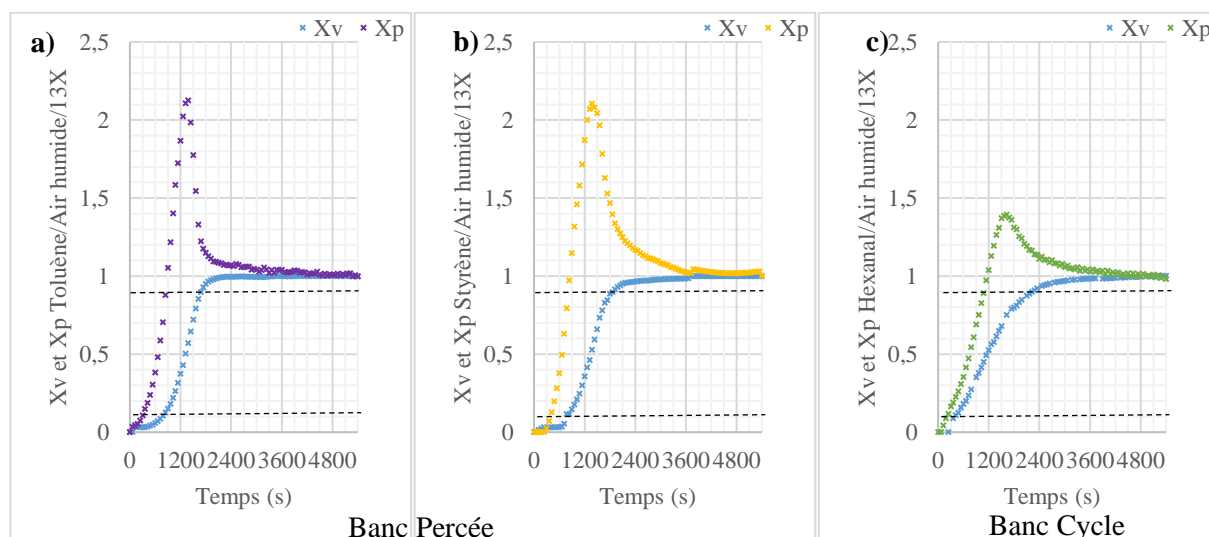


Figure 3-5 : Courbes de percées en condition humide (en bleu), a) toluène ; b) styrène ; c) hexanal, sur la zéolithe 13X.

Composé	Pression de vapeur ou concentration	Temps de percée (s)	Temps de saturation (s)	Quantité adsorbée (g/g <sub>zéol</sub> )	Quantité maximale adsorbable (batch en air sec) (g/g <sub>zéol</sub> )
<b>Eau</b> pendant le test toluène	1171 Pa	372	1890	0,18	0,26
<b>Toluène</b>	79 mg.m <sup>-3</sup>	170	865	Traces non mesurables	0,19
<b>Eau</b> pendant le test styrène	1111 Pa	704	2096	0,18	0,26
<b>Styrène</b>	69 mg.m <sup>-3</sup>	333	833	Traces non mesurables	0,32
<b>Eau</b> pendant le test hexanal	1400 Pa	307	2613	0,22	0,26
<b>Hexanal</b>	99 mg.m <sup>-3</sup>	129	1123	Traces non mesurables	0,41

Tableau 3-6 : Récapitulatif des caractéristiques issues des courbes de percée en conditions humides (Hr=55% à 30°C).

Les concentrations en COV et en vapeur d'eau sont mesurées à l'entrée et à la sortie des réacteurs pendant 90 minutes ; les rapports correspondants (X<sub>p</sub> et X<sub>v</sub>) sont calculés et reportés sur la figure 3.5. Le tableau 3.6 regroupe les temps de percée, les temps de saturation, les quantités adsorbées d'eau et de chaque polluant en condition humide (figure 3.5) et pour la dernière colonne les quantités maximales adsorbées en condition mono-constituant issues des courbes de percée (figure 3.3 et 3.4).

En ce qui concerne l'adsorption de l'eau, elle semble peu influencée par la présence du COV. Les mêmes phénomènes ont été observés par Azambre *et al.* lors de l'adsorption du toluène sur une zéolithe HY commerciale en absence et en présence de vapeur d'eau (Azambre *et al.*, 2015).

La présence de vapeur d'eau modifie significativement l'adsorption des COV. La figure 3.6 reporte, à titre de comparaison, la courbe de percée du styrène en condition sèche et en présence de vapeur d'eau et le tableau 3.7 les quantités adsorbées dans ces deux conditions (adsorption du styrène en air sec et en air humide). En ce qui concerne la percée, elle apparaît beaucoup plus rapidement en condition air humide (Hr 55% à 30°C), aux alentours de 300 secondes pour les trois COV par rapport à l'essai en condition sèche. Ceci est la conséquence d'une forte compétition entre le COV et la vapeur d'eau. Ce résultat est en accord avec l'étude de (Gong and Keener, 1993) qui ont montré qu'il existe une compétition d'adsorption entre la vapeur d'eau et les COV, il a été relevé dans cette étude que les COV s'adsorbent beaucoup moins en présence de vapeur d'eau par rapport à leurs capacités d'adsorption mesurée en composé pur. Par ailleurs, les temps de saturation du matériau sont proches pour le toluène et le styrène, respectivement égaux à 865 et 833 secondes. Ici encore, le toluène et le styrène ont des comportements assez

proches du point de vue cinétique d'adsorption. Le temps de saturation de l'hexanal est légèrement supérieur et est égal à 1123 secondes. Après saturation, la concentration en COV en sortie augmente au-delà de la concentration en entrée. Ce comportement, appelé phénomène de roll-over, est la conséquence d'une désorption du COV du fait d'un déplacement d'équilibre dû à la compétition entre l'adsorption de l'eau et du COV (Gong and Keener, 1993). Lorsque l'eau entre en contact avec la zéolithe, elle s'adsorbe préférentiellement sur la zéolithe et se substitue au COV jusqu'à atteindre la saturation (Tao *et al.*, 2004). Lorsque le front d'adsorption de la vapeur d'eau avance dans le lit et atteint la zone où le COV a été adsorbé, celui-ci est désorbé du fait du nouvel équilibre multicomposant. Une fois la désorption terminée, le rapport  $X_v$  diminue pour atteindre la valeur de 1 à l'équilibre. La quantité de COV retenue sur la zéolithe au cours d'un essai est déterminée en calculant les quantités adsorbées puis désorbées. Ce bilan matière ne permet pas, aux incertitudes de mesure près, de mettre en évidence une accumulation du COV sur la zéolithe 13X.

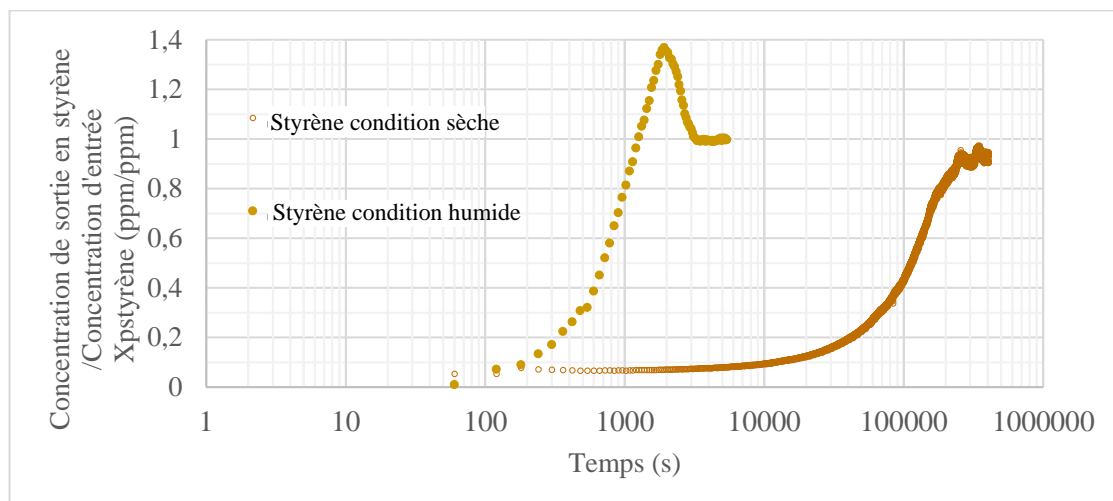


Figure 3-6 : Courbes de percée du styrène en présence de vapeur d'eau (jaune) et dans des conditions sèches (brun) sur de la zéolithe 13X.

	Styrène en air humide	Styrène en air sec
Concentration en styrène (mg.m <sup>-3</sup> )	99	99
Quantité adsorbée (g/g <sub>zéol</sub> )	traces non mesurables	0,21

Tableau 3-7 : Quantités de styrène adsorbées dans les conditions sèches et humides sur de la zéolithe 13X

En conclusion, même si ces essais laissent à penser que le COV est adsorbé, puis totalement désorbé par l'effet de la vapeur d'eau, il est nécessaire de vérifier que l'enchaînement de

plusieurs cycles successifs ne conduit pas à une accumulation du COV qui ne serait pas ou difficilement détectable sur un seul cycle. Par ailleurs, il est judicieux de remarquer que ce procédé est utilisé dans des systèmes ouverts, et que lors de la phase de séchage, le flux qui régénère l'adsorbant est l'air extérieur chauffé par des panneaux solaires. Ce flux d'air extérieur contient également des COV (toluène, styrène, hexanal), mais dans cette phase il est chaud et sec, conditions très favorables à l'adsorption de ces composés et par conséquent peuvent boucher les pores de la zéolithe.

## 4. Cyclage

### 4.1. Présentation des cycles avec et sans COV

#### 4.1.1. Cyclage air humide

Pour valider le prototype, la démarche expérimentale et obtenir des données expérimentales de référence, une première série de tests de cyclage a été réalisée avec la zéolithe 13X et de l'air humide en absence de COV dans le prototype Cycle. Ainsi, 33 cycles ont été réalisés, la figure 3.7 présente les 5 premiers.

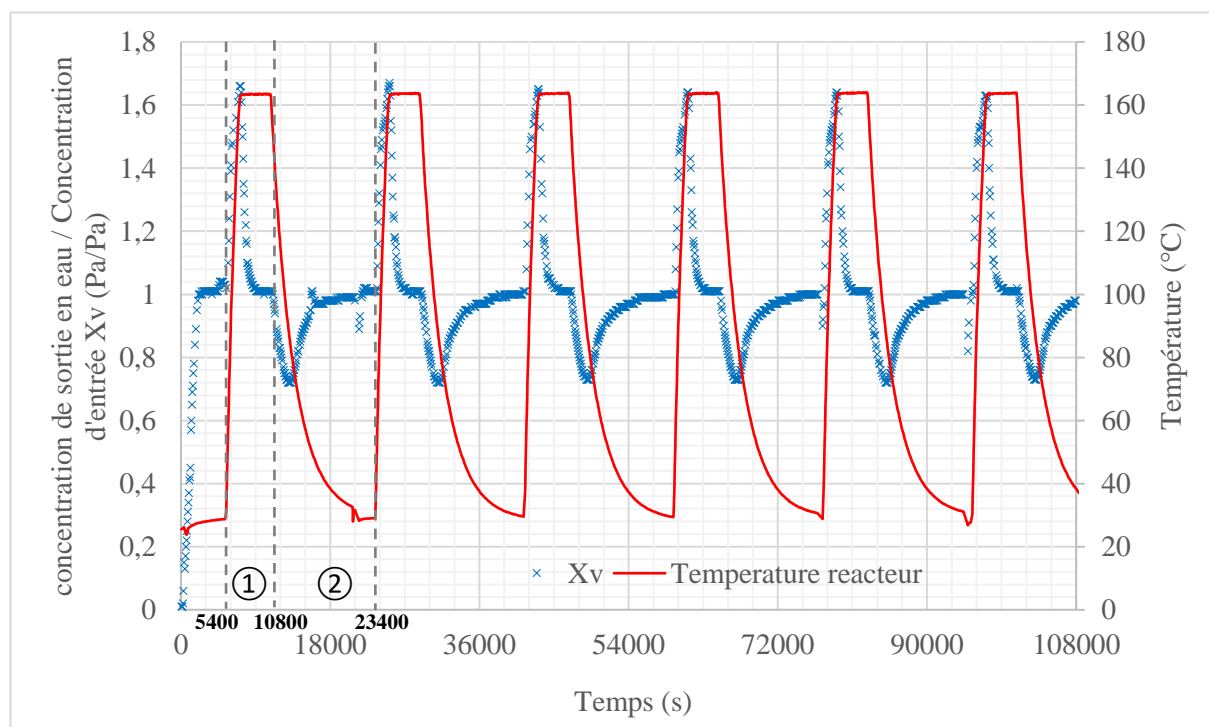


Figure 3-7 : Evolution du rapport de concentration de sortie sur celle d'entrée en eau en fonction du temps et de la température à l'entrée d'un réacteur pendant les 5 premiers cycles 13X/Air humide.

Pour chaque essai, l'ensemble des 24 réacteurs est rempli avec de la zéolithe préalablement séchée à 230°C. De  $t = 0$  s à  $t = 5400$  s, une première période d'adsorption est effectuée avec un débit d'air humide à température ambiante et à 50 % d'hygrométrie relative. Dans ce prototype

la température dite comme « température ambiante » est de  $30 \pm 5$  °C. Ainsi chaque cycle débute depuis le même équilibre. En effet, en réalisant le remplissage de nos 24 réacteurs, il y a de nombreuses perturbations possibles (temps de contact avec l'air ambiant, perturbation des systèmes de génération de COV et de régulation de la vapeur d'eau, etc.). Le fait de réaliser cette percée permet de définir le début du cyclage dans les mêmes conditions d'équilibre pour chacun de nos tests. Le cyclage démarre donc réellement à  $t = 5400$  s avec les 24 réacteurs alimentés par le même flux d'entrée (composition, débit, température) grâce aux 24 débitmètres installés à leurs sorties.

Chaque cycle est constitué d'une phase de désorption, notée ①, suivie d'une phase d'adsorption, notée ②. La phase de désorption simule la phase été et est constituée d'une montée en température de la température ambiante jusqu'à 165°C. Elle dure 90 minutes (pour le premier cycle, de  $t = 5400$  s à  $t = 10800$  s). La phase d'adsorption, d'une durée de 210 minutes, simule la phase hiver (pour le premier cycle, de  $t = 10800$  s à  $t = 23400$  s). Au cours de cette phase, la température passe de 165°C à la température ambiante. Le cycle complet, d'une durée de 5 heures (18000 s), permet ainsi de simuler les conditions de désorption et d'adsorption de l'eau pour régénérer la zéolithe ou produire de la chaleur.

Chaque cycle débute avec un matériau en condition d'équilibre avec la pression partielle de vapeur d'eau qui le traverse et la température proche de l'ambiance à l'intérieur du four (proche de 30°C). Cette température, en réalité, n'est pas constante dans le temps elle continue à décroître jusqu'à la température extérieure du four car il n'y a pas de système de refroidissement dans l'étuve. Ce que nous avons pu observer c'est que dans cette gamme de pression partielle en vapeur d'eau et de température à la fin de la phase d'adsorption, les quantités adsorbées par la zéolithe évoluent peu face à celles déjà adsorbées et la température décroît très lentement. L'équilibre a donc été choisi lorsque la concentration ne variait plus entre chaque point (acquisition à la minute) (variation inférieure à 0,01 %).

La bonne répétabilité des conditions observées au cours de ce premier test permet de valider la méthode expérimentale entreprise.

#### 4.1.2. Cyclage COV

Les cycles sont réalisés en présence d'un COV (toluène, styrène ou hexanal) à la concentration de  $100 \text{ mg.m}^{-3}$  et une teneur en eau de 1500 ( $\pm 250$ ) Pa en pression partielle soit environ  $11\,000 \text{ mg.m}^{-3}$ . Les essais sont réalisés sur les zéolithes 13X puis I13X. Pour chaque cycle, le comportement de l'eau et de la température est sensiblement le même aux incertitudes de mesure près. Quel que soit le COV, le comportement du transfert d'eau est identique au test précédent.



L'adsorption de l'eau n'est donc pas ou peu influencée par le COV. C'est la variation de température qui est seule responsable du changement d'équilibre eau/zéolithe.

- Toluène

La figure 3.8 reporte les trois premiers cycles d'adsorption du toluène sur les zéolithes 13X et I13X. Comme nous avons pu le constater dans les parties précédentes, la température et le transfert hydrique influent fortement les équilibres d'adsorption toluène/zéolithe. Au moment initial, la zéolithe est saturée en eau (pour une pression partielle en eau égale à 1500 Pa, à température ambiante). Du fait de la compétition eau/toluène, ce dernier est en faible quantité sur la zéolithe, quelques traces de toluène sont adsorbé seulement dans la limite de détection de l'analyseur FID.

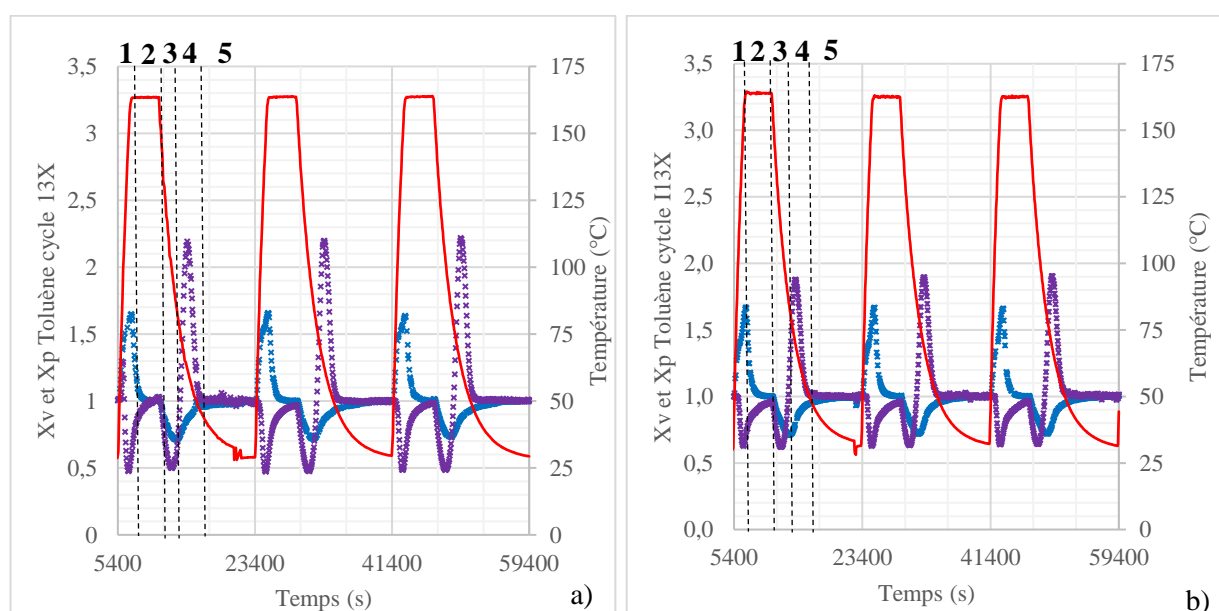


Figure 3-8 : Représentation des 3 premiers cycles pour le toluène sur la zéolithe 13X, a) et la I13X, b). La température est en rouge, Xv en bleu et Xp en violet.

Au cours d'un cycle, cinq phases distinctes peuvent être observées. On notera que pour tout les essais de cyclage, il y a une phase dite de mise en régime comprenant une première percée à température de 30°C, une humidité de 50% en vapeur d'eau et une concentration d'entrée de polluant de 100 mg.m<sup>-3</sup>.

- Phase I : Elle débute avec une montée en température qui simule la phase d'été au cours de laquelle l'eau se désorbe (Xv atteint environ 1,7) et le toluène s'adsorbe (Xp atteint environ 0,5). Il y a donc déplacement de deux équilibres antagonistes vis-à-vis du toluène : la montée en température est défavorable à l'adsorption du toluène mais est compensée par la désorption de l'eau. Globalement, l'équilibre est plus favorable pour le toluène que pour l'eau, ce qui explique que le premier s'adsorbe alors que la deuxième se désorbe.

- Phase II : l'adsorption du toluène tend vers un équilibre pour une température de 165°C. Les rapports  $X_v$  et  $X_p$  sont alors égaux à 1.
- Phase III : avec la baisse de la température simulant la phase hiver, les conditions deviennent favorables à l'adsorption de l'eau et du toluène ; les rapports  $X_v$  et  $X_p$  diminuent.
- Phase IV : l'eau s'adsorbant en parallèle et se substitue au toluène (phénomène de roll-over). Le toluène se désorbe très rapidement ;  $X_p$  atteint environ 2,2.
- Phase V : l'adsorption de l'eau ralentit, ainsi que la désorption du toluène au fur à mesure de la diminution de température, jusqu'à ce que les deux composés atteignent l'équilibre à la fin du cycle.

Il est intéressant d'étudier les quantités de toluène adsorbées/désorbées au cours d'un cycle. Lors de la phase I et II (celle d'adsorption en phase été), la quantité adsorbée est d'environ 1,1 mg. Cette quantité est faible mais mesurable. Une seconde phase d'adsorption a lieu durant la diminution de température dans le réacteur (phase III et IV). Durant cette seconde adsorption, une quantité d'environ 1,3 mg est adsorbée, ce qui fait un cumul d'environ 2,4 mg de toluène adsorbé pendant un cycle complet de montée et descente en température. Lors du phénomène de roll-over, la quantité de toluène désorbée est d'environ 2,8 mg. La quantité cumulée de toluène sur la zéolithe est donc négative. En prenant en compte les incertitudes de mesures (+/- 10% sur la mesure), ce qui amène à conclure que durant les cycles aucune accumulation de toluène n'est mesurée sur la zéolithe.

Les rapports  $X_v$  et  $X_p$  pour la zéolithe I13X décrivent les mêmes profils que ceux de la zéolithe 13X décomposés en 5 phases. Cependant les niveaux de désorption et d'adsorption du toluène sont plus faibles ;  $X_p$  atteint seulement environ 1,9 contre 2,2 pour la zéolithe 13X.

- Styène

La figure 3.9 reporte les trois premiers cycles d'adsorption du styrène sur les zéolithes 13X et I13X.

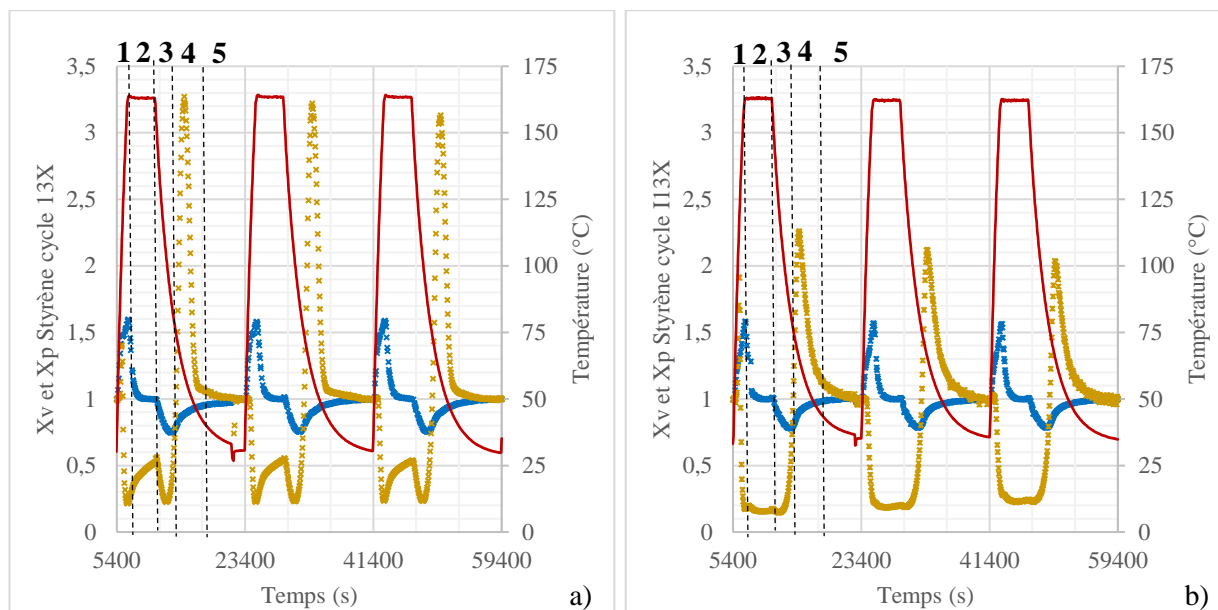


Figure 3-9 : Représentation des 3 premiers cycles pour le styrène sur la zéolithe 13X, a) et la I13X, b). La température est en rouge, Xv en bleu et Xp en jaune.

Les essais styrène/air humide/13X (figure 3.9 a) comportent également cinq phases. Les principales différences sont :

- Par rapport, au toluène où l'équilibre était atteint au cours de la phase 2 à 165°C, le styrène n'atteint jamais l'équilibre dans cette phase ( $x_p = 0,6$  alors que  $x_p$  à l'équilibre est de 1). Le styrène s'adsorbe de façon importante, ( $X_p$  atteint environ 0,2), la montée en température laisse paraître un équilibre moins favorable ( $X_p$  pendant cette phase atteint un maximum d'environ 0,6).
- Les niveaux de désorption du styrène sont bien plus importants que ceux du toluène. Le rapport  $X_p$  pendant la phase 4 avec le phénomène de roll-over atteint environ un rapport de concentration de 3,2.

Le bilan matière permettant de comparer les quantités de styrène adsorbées et désorbées durant un cycle démontre que la quantité adsorbée durant la phase été est plus grande que celle désorbée pendant le roll-over. Pendant un cycle, une quantité d'environ 1,1 mg de styrène n'est pas désorbée de la zéolithe 13X. Lors du cyclage, le styrène se dépose au sein de la zéolithe particulièrement pendant la phase 2 à haute température où il a un comportement proche des essais réalisés en condition sèche et s'accumule à chaque cycle.

Concernant le cyclage réalisé avec la zéolithe I13X (figure 3.9 b), il apparaît cinq phases identiques à celles observées avec la 13X. Cependant, dans la phase 2 l'adsorption du styrène reste à un rapport  $X_p$  constant d'environ 0,2. Durant la phase de désorption de l'eau à 165°C, le styrène s'adsorbe sur la I13X avec la même cinétique, même pendant le refroidissement et ce

jusqu'à ce que l'eau se ré-adsorbe en quantité suffisante pour provoquer le pic de désorption. Cependant il y a une diminution du pic de désorption du styrène sur la I13X brute par rapport à la 13X.

- Hexanal

La figure 3.10 reporte les trois premiers cycles d'adsorption de l'hexanal sur les zéolithes 13X et I13X.

L'adsorption de l'hexanal sur la zéolithe 13X a un comportement relativement proche de celui observé avec le styrène. La première phase d'adsorption est également composée de deux parties légèrement moins marquées que pour le styrène. Le rapport maximal d'adsorption est proche de 0 ce qui montre la forte capacité de la zéolithe 13X à adsorber l'hexanal.

Le bilan matière réalisé sur un cycle indique qu'une quantité d'environ 6,0 mg d'hexanal a été accumulée au sein de la zéolithe en un cycle. L'hexanal est donc le composé s'accumulant le plus rapidement sur la zéolithe. Cela corrobore les tests préliminaires qui l'identifiaient comme ayant la plus grande affinité en condition sèche avec la zéolithe 13X ( tableau 3.5).

Le comportement observé lors des cycles réalisés avec la zéolithe I13X est relativement proche de celui décrit avec la zéolithe 13X. La même tendance que pour les deux autres composés est observée, c'est-à-dire une baisse du rapport  $X_p$  pendant les phases de désorption et une augmentation du rapport  $X_p$  lors des phases d'adsorption, ce qui traduit une baisse globale des échanges de matière sur la I13X. Une quantité d'environ 5,0 mg d'hexanal accumulée est mesurée sur un cycle au sein de la matrice poreuse.

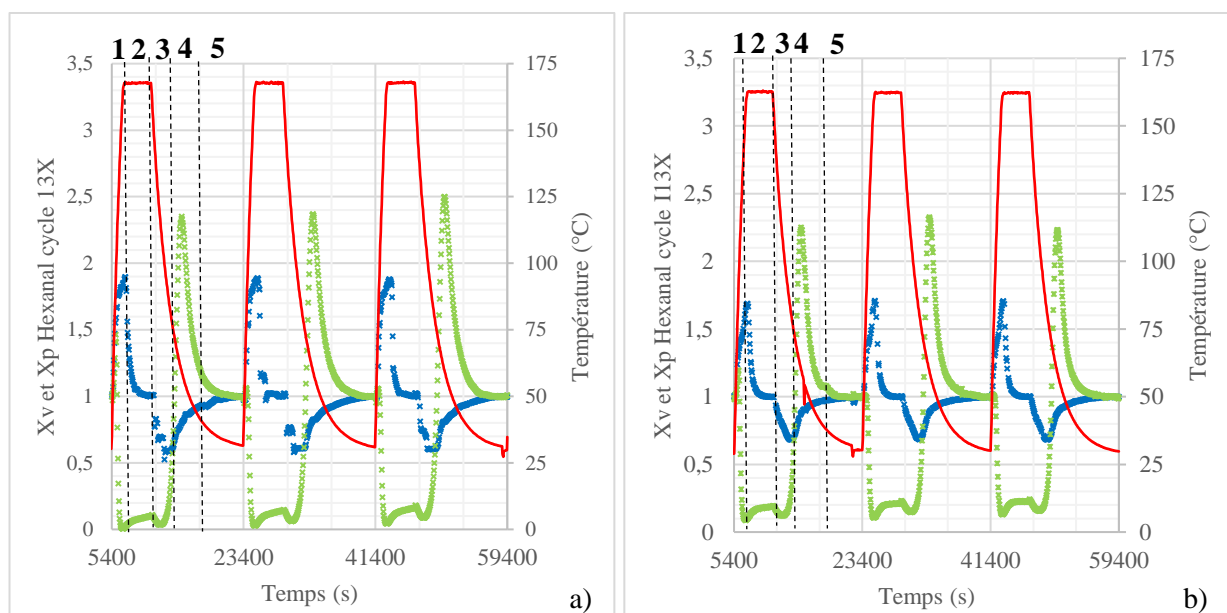


Figure 3-10 : Représentation des 3 premiers cycles pour l'hexanal sur la zéolithe 13X, a) et la I13X, b). La température est en rouge, Xv en bleu et Xp en vert.

## 4.2. Bilan matière en eau

### 4.2.1. Évolution des quantités d'eau adsorbées en absence de COV

La quantité d'eau adsorbée ou désorbée au sein du matériau est déterminée par la relation suivante :

$$q_{eau} = Q * (C_e \cdot t_{final} - \int_0^{t_{final}} C_s(t) dt) \quad \text{Équation 6}$$

Où Q est le débit total volumique moyen traversant le réacteur,  $C_e$  est la concentration d'entrée en vapeur d'eau,  $t_{final}$  est le temps défini de la phase et  $C_s(t)$  est la concentration de la vapeur d'eau en sortie à l'instant t.

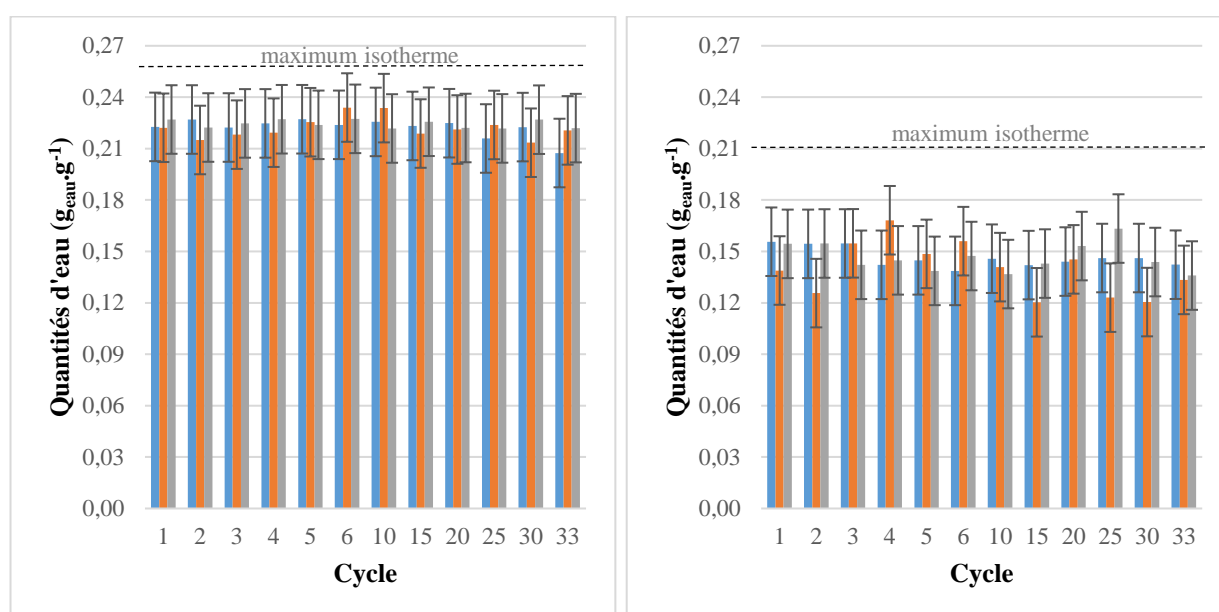


Figure 3-11 : Quantités d'eau adsorbées ( $g_{eau} \cdot g^{-1}$ ) ou désorbées avant (en bleu), pendant (en orange) et après (en gris) la phase de refroidissement durant le cyclage pour la zéolithe 13X (diagramme de gauche) et la zéolithe I13X (diagramme de droite).

Durant les cycles eau/zéolithe, en absence de COV, les quantités adsorbées et désorbées par cycle en vapeur d'eau sont sensiblement les mêmes cycle après cycle, aux incertitudes de mesure près (figure 3.11).

Les quantités d'eau adsorbées/désorbées par la zéolithe 13X sont bien plus importantes que celles adsorbées/désorbées par la zéolithe imprégnée, ce qui est en accord avec les quantités maximales adsorbables déterminées par leurs isothermes respectives dans ces conditions (respectivement pour la zéolithe 13X de  $0,26 g_{eau} \cdot g_{13X}^{-1}$  et pour la zéolithe I13X de  $0,21 g_{eau} \cdot g_{I13X}^{-1}$ ). Il faut souligner que les quantités adsorbées sont inférieures à celles déterminées à l'équilibre par les isothermes pour deux raisons. Premièrement, l'équilibre final n'est pas totalement atteint, la

température décroît lentement jusqu'à la température extérieure, mais ne l'atteint jamais. L'état final est donc pseudo-stationnaire, car la cinétique d'adsorption dépend directement de la température. Deuxièmement, comme nous l'avons expliqué précédemment, durant la préparation des réacteurs précédant le cyclage, de l'eau peut s'adsorber sur le matériau. Cependant pour pouvoir comparer les résultats entre eux, cette phase de préparation a été voulue strictement identique (déplacement avec les échantillons, ordre de remplissage et chronométré à  $15 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$ ). La température de déshydratation complète étant de  $230^\circ\text{C}$ , la phase de régénération à  $165^\circ\text{C}$  ne permet pas une régénération complète du matériau. La méthode de calcul des quantités adsorbées ne permet pas de prendre en compte la présence de cette eau résiduelle.

La quantité adsorbée/désorbée moyenne est d'environ  $0,22 \text{ g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$  pour la zéolithe 13X et de  $0,14 \text{ g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$  pour la zéolithe I13X, contre  $0,23 \text{ g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}_{\text{zéol}}^{-1}$  relevé expérimentalement (voir tableau 3.4) pour les deux types de zéolithe. L'ajout de sel  $\text{MgSO}_4$  a un effet négatif sur les quantités d'eau adsorbées. Cet effet, sans doute dû à un « bouchage » des pores du matériau, est mis en évidence avec les isothermes d'adsorption présentés dans la partie 2.2 de ce chapitre et la figure 3.2. Cependant, les quantités adsorbées par la zéolithe dopées sont très en deçà des quantités à l'équilibre déterminées précédemment. Les quantités adsorbées relevées avec l'intégration des courbes sont en effet inférieures de  $6,6 \text{ mg}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$ , soit 17% plus basses que les quantités obtenues par l'isotherme.

Cette perte de capacité d'adsorption peut être expliquée par une évolution de la zéolithe imprégnée de sels hygroscopiques. En effet, Linnow *et al.* (Linnow *et al.*, 2014) ont démontré que le sulfate de magnésium peut être hydraté de trois façons différentes : monohydraté ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), hexahydraté ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ou heptahydraté ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Cette hydratation dépend de la concentration en eau et de la température. La perte de six molécules d'eau est rapide à partir de  $150^\circ\text{C}$  et la perte des sept molécules est assurée entre  $160$  et  $230^\circ\text{C}$ . Il existe ainsi un heptahydrate, un hexahydrate et un monohydrate de sulfate de magnésium. Dans cette étude, étant donnée la pression de vapeur ( $1500 \text{ Pa}$ ), les formes possibles sont mono et hexahydraté. C'est pourquoi les quantités adsorbées sur la zéolithe I13X varient de façon un petit peu d'un cycle à un autre.

D'autre part, Donkers *et al.* (Donkers *et al.*, 2016) ont mis en évidence le fait que la formation d'eau au sein des pores ne se produit qu'au premier cycle. En effet, avec l'augmentation de la température, cette formation d'eau fissure le grain où les contraintes sont les plus fortes. L'accumulation d'eau engendre un phénomène de condensation. L'eau, sous forme liquide peut dissoudre partiellement le sel. L'eau se sature alors en sel, s'en suit une recristallisation lors de la chauffe. La fissuration du grain est alors accentuée avec l'augmentation de la température. Les

différentes fissures permettent à l'eau de s'évaporer avec moins de contraintes. Au fur et à mesure, une légère perte de sel par dissolution et entraînement au fond du réacteur ou dans le flux d'air couplée à la formation d'une croûte en surface du grain qui bouche les pores permet d'expliquer une légère baisse de la capacité d'adsorption. La littérature est en accord avec ce que nous pouvons observer, c'est-à-dire une légère baisse de la capacité d'adsorption après six cycles due à une dégradation des capacités d'adsorption de la zéolithe I13X. Un maximum de perte de l'ordre de 14% des quantités d'eau adsorbée est observé entre le premier et le quinzième cycle.

Ces résultats valident l'utilisation de la zéolithe 13X pour le stockage de chaleur puisque l'on n'observe pas de diminution notable de la quantité d'eau adsorbée au cours du cyclage, mis à part pour les premiers cycles. Cette zéolithe ne se dégrade pas malgré le cyclage intensif auquel elle est soumise.

#### 4.2.2. Évolution des quantités d'eau adsorbées en présence de COV

Bien que relativement limitée, une accumulation de COV dans la zéolithe a pu être mise en évidence lors du cyclage. Afin d'étudier son impact sur les quantités d'eau adsorbées, les bilans matière et d'énergie en eau ont été effectués et sont présentés sur la figure 3.12 pour les trois COV et les deux zéolithes.

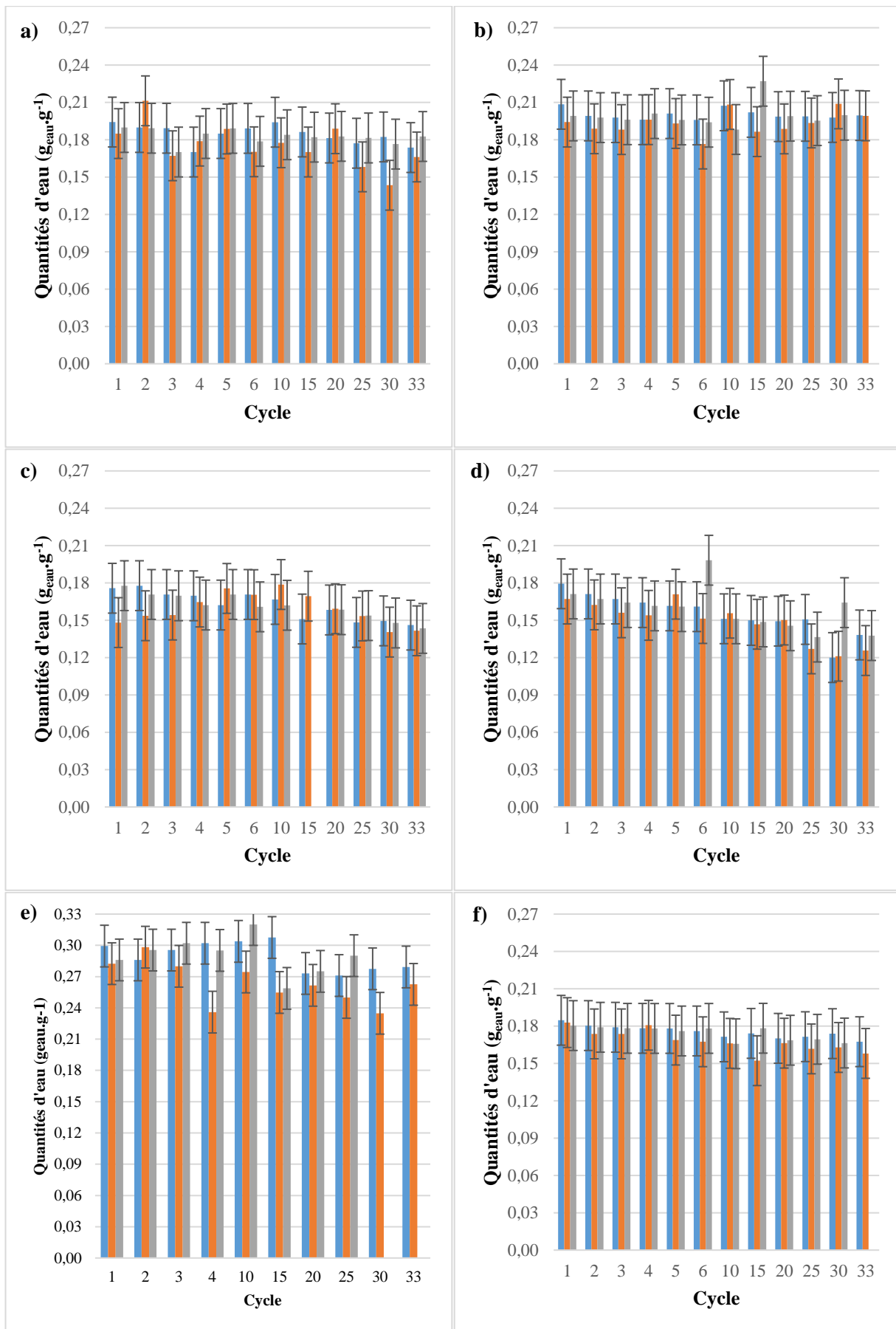


Figure 3-12 : Quantités d'eau adsorbées ( $g_{eau} \cdot g_{zéol}^{-1}$ ) ou désorbées avant (en bleu), pendant (en orange) et après (en gris) la phase de refroidissement durant le cyclage, pour la zéolithe 13X en présence de : a) toluène ; c) styrène ; e) hexanal et pour la zéolithe 113X en présence de : b) toluène ; d) styrène ; f) hexanal.



Avant toute analyse, il faut rappeler que les quantités d'eau adsorbées et désorbées peuvent être influencées par les conditions extérieures. En effet, les variations de température extérieure peuvent modifier légèrement les débits volumiques (fluctuation de la masse volumique avec la température) et par conséquent les concentrations en vapeur d'eau. Ces légères variations ont un impact sur les quantités adsorbées calculées.

- En présence de toluène

Pour le couple toluène/I13X, la quantité d'eau adsorbée/désorbée semble constante tout au long du cyclage. Par contre, les capacités d'adsorption sont supérieures à celles mesurées en absence de COV : de l'ordre de  $0,20 \text{ g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$  en présence du toluène et  $0,14 \text{ g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$  en son absence. La principale hypothèse pour expliquer cette différence est que le toluène favorise l'adsorption de l'eau, ce test doit être répété pour confirmer cette hypothèse.

Pour le couple toluène/13X, la quantité adsorbée semble diminuer lors des derniers cycles effectués. Cependant, cette diminution n'est pas significative. En prenant en compte les incertitudes de mesure, il est difficile de conclure à une désactivation de l'adsorbant.

Ces résultats sont en accord avec les bilans matière en toluène présentés dans la partie précédente, qui n'ont pas permis de mettre en évidence une accumulation significative du toluène au cours du temps.

- En présence de styrène

En présence de styrène, la quantité d'eau adsorbée diminue au cours du cyclage. Pour le couple styrène/13X, les quantités d'eau adsorbées et désorbées sont sensiblement moins importantes au cours du cyclage (environ  $0,15 \text{ g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$ ) par rapport à celles relevées pour le couple toluène/13X ( $0,17 \text{ g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$ ) pour des concentrations de vapeur d'eau en entrée identiques. La compétition de l'adsorption du styrène sur l'eau semble plus importante que celle du toluène. L'impact de la présence du styrène semble affecter les capacités d'adsorption dès les premiers cycles. Une diminution de la quantité d'eau adsorbée est mesurable à partir du dixième cycle. Le graphique ci-dessous 13 qui reporte les profils d'adsorption de l'eau sur la zéolithe 13X en présence de styrène illustre la baisse de la capacité d'adsorption entre les cycles 4, 14, 20 et 33.

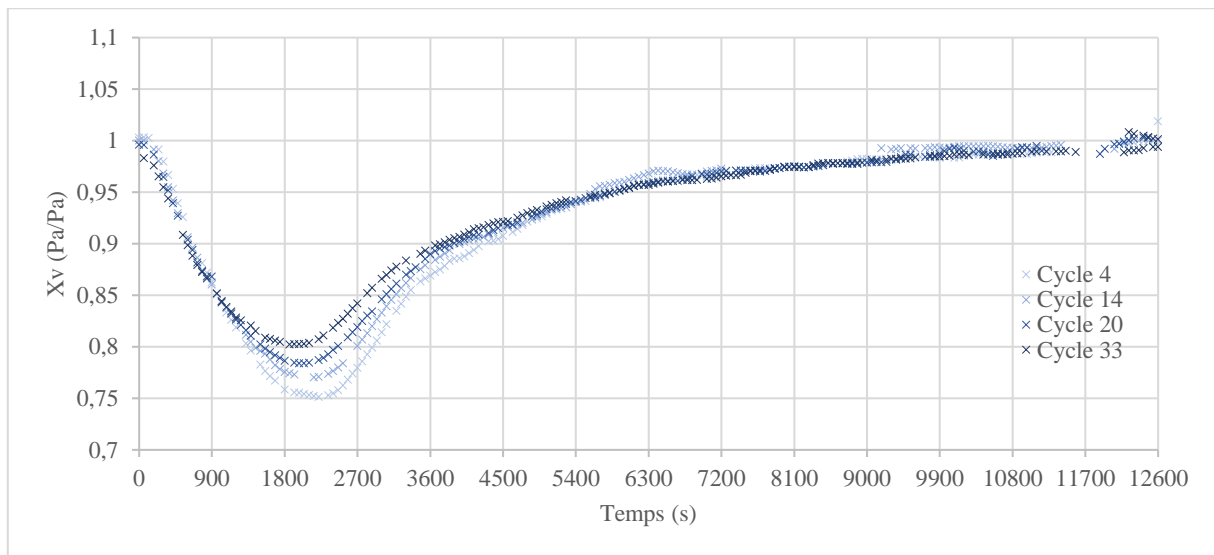


Figure 3-13 : Profil de la teneur en eau (rapport des pressions partielles de sortie/entrée) en fonction du temps pour quatre cycles (4, 14, 20 et 33) lors du cyclage du couple styrène/13X.

Comme cela a été souligné précédemment, nos conditions opératoires sont favorables à la formation de polystyrène. En effet, le styrène polymérise pour former du polystyrène. Le dépôt de polystyrène sur la zéolithe peut ensuite catalyser la réaction de polymérisation. Il peut donc y avoir une accélération de la polymérisation sur la zéolithe à chaque nouveau cycle. Cela est visible sur les courbes d'adsorption à 165°C du styrène (figure 3.13) : les quantités de styrène adsorbées diminuent de plus en plus vite au fur et à mesure des cycles au profit du polystyrène.

Les mêmes observations peuvent être faites pour le couple styrène/I13X. La désactivation paraît cependant plus nette et plus sévère. Entre le premier cycle et le dernier, la quantité d'eau adsorbée diminue de  $40 \text{ mg}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$ , quantité représentant 25 % de la quantité adsorbable initiale.

- En présence d'hexanal

Concernant le couple hexanal/I13X, il y a une légère diminution des quantités d'eau adsorbées. Pour le premier cycle, la quantité est de  $0,18 \text{ g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$ , alors que pour le 33<sup>ème</sup> cycle, elle est de  $0,16 \text{ g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Les essais réalisés avec le couple hexanal/13X sont difficilement exploitables. En effet, un problème d'acquisition de données nous a privés de certaines données expérimentales indispensables concernant l'hygrométrie de sortie. Pour pallier à ce problème, des interpolations ont été réalisées lorsque le manque de données rendait l'interprétation des résultats délicate. Aucune conclusion ne sera donc faite pour ce couple.

En conclusion, le toluène ne semble pas critique au regard d'une possible désactivation (c'est-à-dire baisse des quantités adsorbable) du matériau adsorbant, car ces tests de vieillissement ne permettent pas de mesurer une baisse forte des performances d'adsorption de vapeur d'eau au

fur à mesure du cyclage. A contrario, le styrène a tendance à diminuer les quantités adsorbées d'eau sur la zéolithe 13X d'environ 18% et sur la I13X d'environ 25%. Les résultats sur l'hexanal laissent apparaître une faible désactivation de la zéolithe I13X. Les essais réalisés avec la 13X ne sont pas concluants sur la seule base de l'étude des quantités d'eau adsorbées. L'ensemble des résultats sont cohérents avec les calculs des quantités accumulées sur les matériaux présentés dans la partie précédente.

#### 4.3. Profils de concentration en COV en condition humide

Dans l'hypothèse d'une désactivation du matériau, comme pour l'eau, une diminution des quantités adsorbées de COV doit être mesurée. Afin d'étudier cette désactivation, les figures 3.14 (phase de décharge, désorption de la vapeur d'eau en phase été) et 3.15 (phase de charge, adsorption de la vapeur d'eau en phase hiver) présentent les profils de concentration normalisée en sortie du réacteur pour différents cycles.

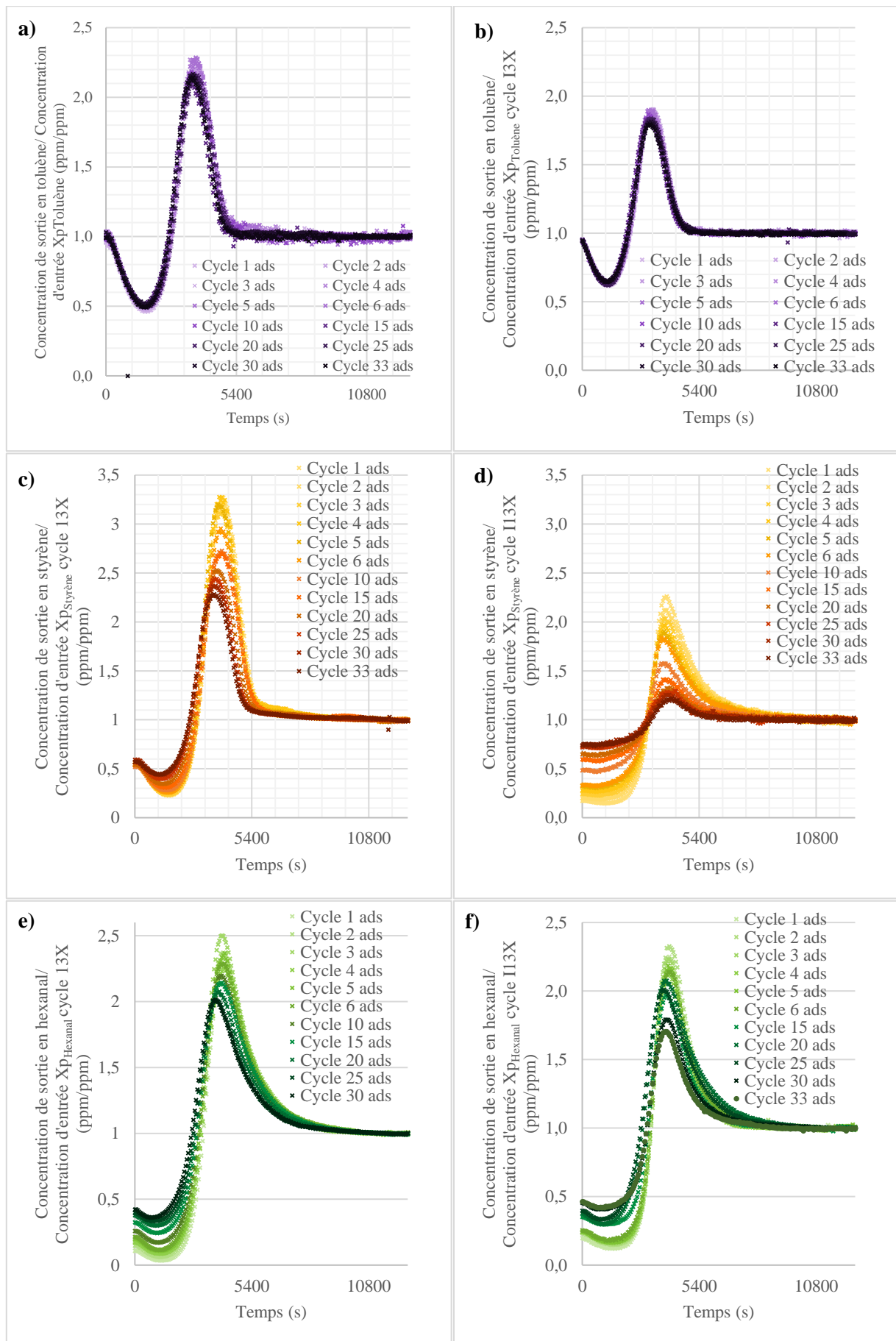


Figure 3-14 : Evolution des  $X_p$  (rapport des concentration de sortie sur celles d'entrée) en COV en fonction du temps en phase de décharge (en hiver, adsorption de la vapeur d'eau) pour la zéolithe 13X : a) toluène ; c) styrène ; e) hexanal et pour la zéolithe I13X : b) toluène ; d) styrène ; f) hexanal.

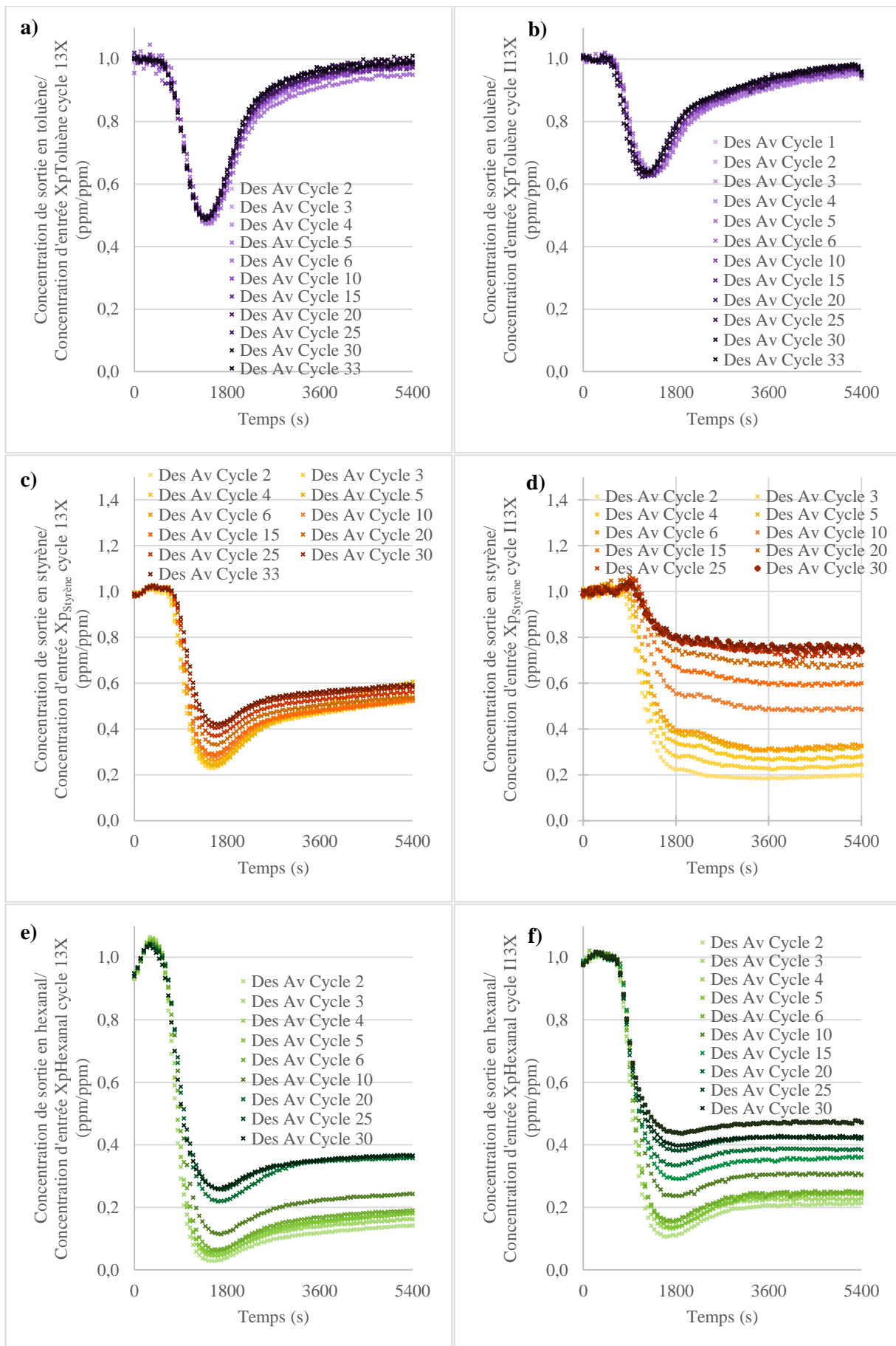


Figure 3-15 : Evolution des  $X_p$  (rapport des concentration de sortie sur celles d'entrée en COV en fonction du temps en phase de charge (en été, désorption de la vapeur d'eau) pour la zéolithe 13X : a) toluène ; c) styrène ; e) hexanal et pour la zéolithe 113X : b) toluène ; d) styrène ; f) hexanal.

- Phase de décharge (figure 3.14 phase hiver)

Pour la phase de décharge, les profils de concentration pour les zéolithes 13X et I13X sont semblables. Avant la diminution de température, le matériau est saturé à la température de la charge. Dès le début de la baisse de la température, le toluène s'adsorbe au sein de la zéolithe, jusqu'à 2580 s pour la 13X et 2100 s pour la I13X. La diminution de la température, du fait du déplacement de l'équilibre, est favorable à l'adsorption du toluène. Il peut être envisagé que l'eau ne s'adsorbe que peu tant que la température n'a pas diminué de manière significative. Lorsque la température a diminué de manière significative, l'eau s'adsorbe à nouveau, le phénomène de compétition devient alors important, entraînant la désorption du toluène. La littérature (Heymes *et al.*, 2006) admet qu'il y a un très fort déplacement de l'équilibre proche de la température d'ébullition du composé (100°C pour l'eau, 110,6°C pour le toluène, 129°C pour l'hexanal, 145°C pour le styrène à pression atmosphérique). L'eau ayant la température d'ébullition la plus faible, cela paraît logique que sa désorption soit la plus rapide.

L'équilibre est atteint après 5400 s pour la zéolithe 13X et pour 5040 s pour la zéolithe I13X. L'adsorption et la désorption sont moins importantes sur la zéolithe I13X car la surface interne disponible est moins importante que celle du matériau brut suite à l'imprégnation. Au cours des cycles, aucune diminution significative des hauteurs de pics de désorption ou adsorption ne peut être mesurée. Comme pour l'adsorption de l'eau, le toluène ne modifie pas le comportement de la zéolithe dans nos conditions de mesures.

Pour le styrène et l'hexanal, les concentrations initiales (à la fin de la phase de décharge à 5400s) sont inférieures à 1, ce qui indique que l'équilibre n'est pas atteint lors de la phase précédente. Le styrène et l'hexanal s'adsorbent aussi à 160°C. Avec la diminution de la température, l'adsorption continue jusqu'à environ 1000 s. Puis l'adsorption de l'eau provoque une nouvelle désorption du COV. Les quantités adsorbées et désorbées durant la phase de décharge diminuent au fur et à mesure des cycles pour les deux zéolithes, démontrant clairement une désactivation du matériau. Cette désactivation est particulièrement marquée pour la zéolithe I13X en présence de styrène et d'hexanal. Une explication possible est que la structure poreuse présente des pores moins grands du fait d'un remplissage partiel dû au dépôt de sel, et donc le bouchage des pores plus petits serait plus rapide en cas d'adsorption d'eau en présence de COV. Ce phénomène empêcherait l'accès des molécules d'eau aux nombreux sites disponibles à l'intérieur des pores. Ces mesures confirment la baisse de capacité d'adsorption d'eau en présence de styrène. De plus, elles affinent également les tendances observées sur la décroissance des capacités d'adsorption de l'eau en présence d'hexanal. En effet, si les évolutions observées sur ces capacités ne

permettent pas de conclure, les résultats sur l'adsorption de l'hexanal semblent clairement indiquer une désactivation du matériau.

- Phase de charge (figure 3.15 phase été)

Pour la phase de charge, quel que soit le COV, l'adsorption implique l'augmentation de la température du lit de matériau, et donc la désorption partielle des molécules d'eau. Seul le toluène sature les zéolithes 13X et I13X durant la durée de cette phase. Pour le styrène, les fortes températures sont favorables pour qu'il se polymérise sur la matrice poreuse et reste chimisorbé. Cette réaction de polymérisation est possible à partir de 30°C sur une zéolithe (Barson *et al.*, 1972). Des températures bien plus élevées sont nécessaires pour permettre la désorption du polymère issu de cette réaction. Cette réaction peut donc favoriser la disparition du styrène malgré les températures fortes.

Malgré l'augmentation du nombre de cycles, aucune modification du profil de concentration ne peut être observée pour le toluène. Au contraire, pour le styrène et l'hexanal, et sur les deux matériaux, une forte diminution des quantités adsorbées est observable. Comme pour la phase de décharge, la diminution la plus significative est associée à la zéolithe I13X.

Ces résultats sont en accord avec les quantités d'eau adsorbées, le toluène semble ne pas avoir d'impact significatif et seulement « transiter », l'adsorption de l'eau suffit à régénérer totalement la zéolithe. Par contre, le styrène et l'hexanal semblent plus problématiques. Ces deux composés s'accumulent rapidement et durablement, ce qui provoque une décroissance des quantités adsorbées d'eau au fur et à mesure des cycles. L'influence de la désactivation paraît moins importante sur la zéolithe I13X, l'imprégnation d'un sel semble protéger légèrement la zéolithe de l'empoisonnement mais celui-ci existe.

Dans la suite de l'étude, nous allons analyser de façon quantitative les pertes de surfaces internes et confirmer ces hypothèses issues du prototype de cyclage avec des analyses de surface spécifique à l'aide d'un analyseur BET.

#### 4.4. Caractérisation des matériaux avant et après cyclage

L'objectif de cette partie est d'identifier les modifications, de surface spécifique, de composition et de structure, éventuelles des matériaux de stockage conduisant à la diminution des quantités adsorbées par les zéolithes en présence de COV au cours du cyclage. Pour ce faire, des échantillons de zéolithe ont été caractérisés par adsorption d'azote (en appliquant les méthodes BET et DFT), pour quantifier les diminutions de la surface et du volume poreux. Différentes méthodes seront mises en œuvre pour analyser la chimie de surface de la zéolithe et détecter une

éventuelle adsorption de composés organiques en fonction du nombre de cycle effectué. La présence d'un composé s'accumulant à la surface des échantillons a été vérifiée par spectroscopie IR et analyse XPS. Des analyses des échantillons par WDXRF et RMN ont été effectuées pour vérifier le ratio Si/Al et l'environnement chimique afin de vérifier sur une possible désalumination ou un changement de structure de la zéolithe. Pour finir, la composition de la phase gazeuse en sortie du réacteur a été analysée par GC-MS pour les cyclages en présence de toluène, de styrène et d'hexanal. Des analyses permettant la détection de polystyrène sur la phase solide ont été effectuées.

#### 4.5. Evolutions des structures poreuses des zéolithes

Le tableau 3.8 synthétise les surfaces spécifiques et les volumes poreux des deux zéolithes, avant cyclage, après cyclage et en l'absence ou en présence de COV en condition humide .

Polluants	Nombre de cycle	13X					I13X					
		Surface BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface micropore (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface externe (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume micropore (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Nombre de cycle	Surface BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface micropore (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface externe (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume micropore (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
Eau	0	662	612	50	0,23	0,28	0	367	330	37	0,17	0,22
	1	647	602	45	0,23	0,28						
	4	670	629	40	0,24	0,28						
	33	668	620	49	0,23	0,28						
Toluène	0	662	612	50	0,23	0,28	0	367	330	37	0,17	0,22
	1	424	415	9	0,16	0,18	1	517	481	36	0,18	0,23
	5	318	272	46	0,10	0,22	5	466	433	33	0,16	0,21
	10	244	201	42	0,11	0,23	33	499	462	37	0,17	0,23
	33	179	139	41	0,07	0,17						
Styrène	0	662	612	50	0,23	0,28	0	367	330	37	0,17	0,22
	1	341	339	2	0,13	0,13	1	489	457	32	0,17	0,22
	5	331	298	34	0,12	0,24	5	430	399	31	0,15	0,21
	10	360	313	47	0,12	0,24	33	258	228	31	0,09	0,14
	33	238	196	42	0,08	0,18						
Hexanal	0	662	612	50	0,23	0,28	0	367	330	37	0,17	0,22
	5	401	346	55	0,13	0,23	1	492	457	35	0,17	0,22
	10	211	182	29	0,07	0,16	4	477	443	35	0,17	0,22
	33	179	139	41	0,07	0,17	33	439	405	35	0,15	0,19

Tableau 3-8: Synthèse de mesure des surfaces BET et des volumes issus des isothermes au diazote.

Pour la zéolithe 13X en l'absence de COV, il n'y a pas de modification significative de la surface BET et des volumes microporeux suite au cycle d'adsorption/désorption d'eau. Ces résultats peuvent également être observés sur la figure 3.16, qui présente les isothermes de N<sub>2</sub> ainsi que les distributions de taille de pores pour la zéolithe 13X, cyclée en condition humide en absence ou en présence de COV. Ces isothermes sont proches d'isothermes de type I, ce qui correspond bien aux caractéristiques d'un matériau principalement microporeux (figure 3.16 a). La distribution de taille de pores est également en accord avec la nature de notre zéolithe : la



principale porosité est centrée sur un diamètre de 0,75 nm (ultramicroporosité). Les isothermes pour la zéolithe 13X cyclée sans COV n'ont presque aucune évolution.

Il existe une différence significative entre les isothermes réalisées à partir des échantillons de zéolithe 13X cyclée en absence, d'une part, et en présence, d'autre part, de COV. Les isothermes associés (figure 3.16 a et 3.17 a) sont toutes du type I (Donohue and Aranovich, 1999) typiques des échantillons microporeux à faible surface externe, pour lesquels l'absorption d'azote limite est déterminée par l'accessibilité des micropores. Par contre, l'isotherme de type I, caractérisant la zéolithe 13X, a été remplacée par une isotherme de type IV (figure 3.16 d, g, j) après cyclage en présence d'un COV, avec une hystérésis prononcée, qui peut être associée à une condensation capillaire de l'azote dans les mésopores, et typique de nombreux adsorbants mésoporeux. Toutes les isothermes cyclées avec le toluène ont des capacités d'adsorption beaucoup plus faibles, ce qui confirme un impact, même faible, de la présence de toluène sur le matériau. Une forte diminution des volumes poreux et de la surface spécifique est constatée. Les valeurs de ces propriétés décroissent avec l'augmentation du nombre de cycles effectués. De plus, malgré une légère tendance à l'augmentation du volume ultra microporeux 13X/toluène après les premiers cycles, cette porosité décroît ensuite. Dans le cas d'une régénération partielle de l'adsorbant, des phénomènes d'encombrement stériques pourraient expliquer cette diminution.

Pour le styrène, dès le premier cycle, une baisse très forte de la capacité d'adsorption peut être observée. Cette diminution est continue avec le nombre de cycles effectués. Elle est associée à une baisse sévère de la surface spécifique (passant de 662 à 238  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  au cycle 33) et des différents volumes poreux (passant de 0,28 à 0,18  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  au cycle 33). L'ultra et la microporosité sont toutes les deux impactées par cette diminution. L'hypothèse la plus probable est que le styrène, en contact avec les sites acides de la zéolithe, polymérise, ce qui provoque un bouchage des pores. Cette hypothèse est discutée dans la section suivante.

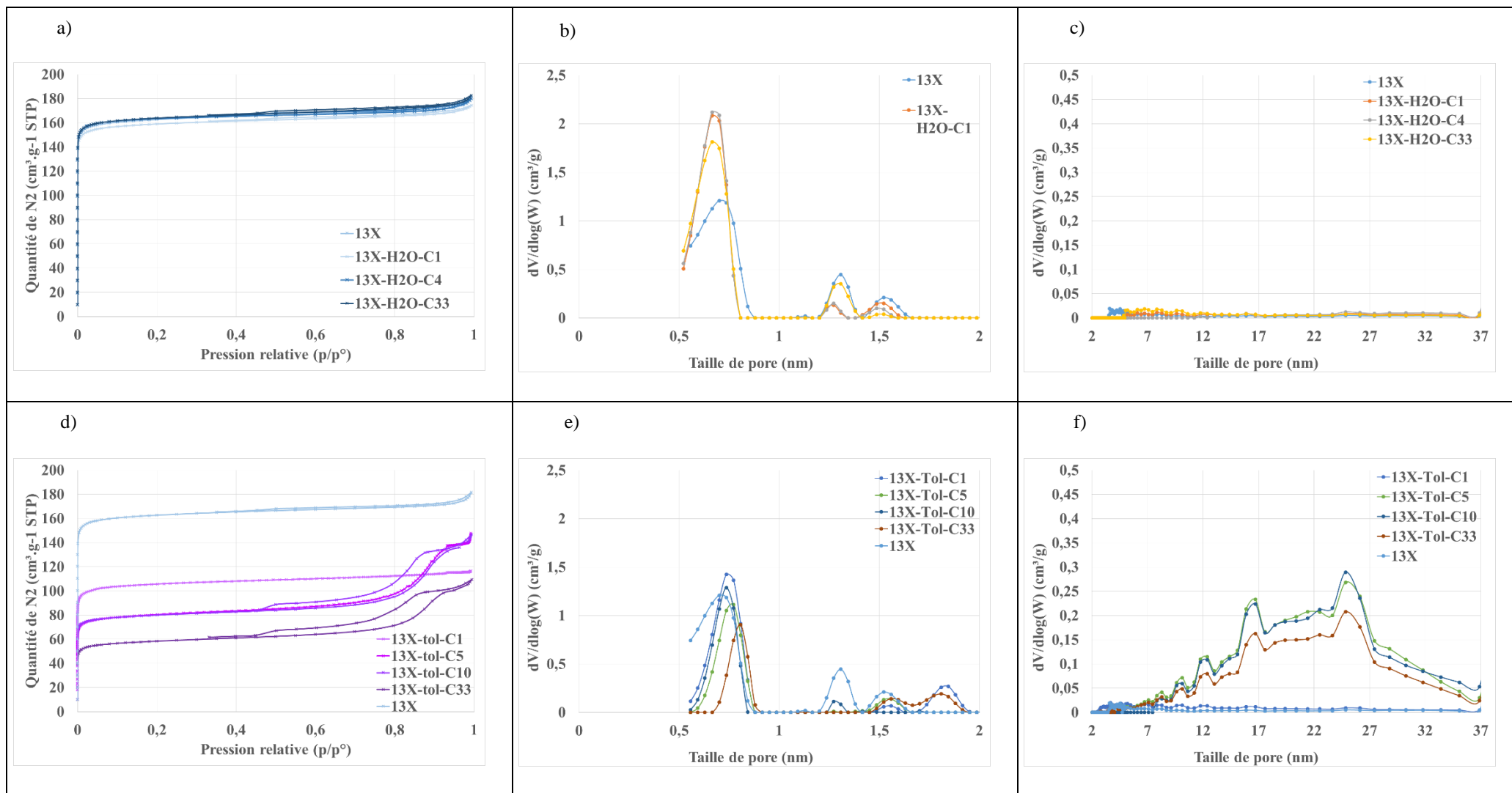
L'impact du cyclage en présence d'hexanal est également fort. La baisse des capacités d'adsorption du  $\text{N}_2$ , de la surface spécifique et des volumes poreux est rapide. Après 10 cycles, la surface spécifique passe de 662  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  à 211  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Le volume poreux total diminue de 0,28  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  à 0,16  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ . La surface spécifique et les volumes poreux après 33 cycles sont proches de ceux déterminés pour le cycle 10. L'évolution de la structure est donc principalement observée pour les 10 premiers cycles.

Pour l'ensemble des COV testés, la présence d'une forte hystérésis indique la modification de la porosité. En effet et comme le montre la figure 3.16, alors que la porosité de la zéolithe brute est exclusivement comprise entre 0,6 et 2 nm, une mésoporosité se crée au cours des cycles

d'adsorption/désorption. Ce changement de structure peut également expliquer la diminution de surface spécifique. Il est intéressant de comparer les diamètres moléculaires de chaque molécule et de facilement identifier que les molécules les plus petites sont celle qui vont entrer plus profondément et en plus grande quantité dans la matrice poreuse de la zéolithe (cf. tableau 3.9). La molécule d'eau a le diamètre le plus petit juste après il y a l'hexanal qui a un diamètre petit, cela confirme bien les tendances observer que l'hexanal s'adsorbe fortement au cœur de la matrice poreuse de la zéolithe, et ce dans les plus petits diamètres de pores.

Composés	Diamètres moléculaires (nm)
Eau	0,343
Toluène	0,568
Styrène	0,593
Hexanal	0,478

*Tableau 3-9: Tableau récapitulatif des diamètres moléculaires de l'eau, toluène, styrène et hexanal..*



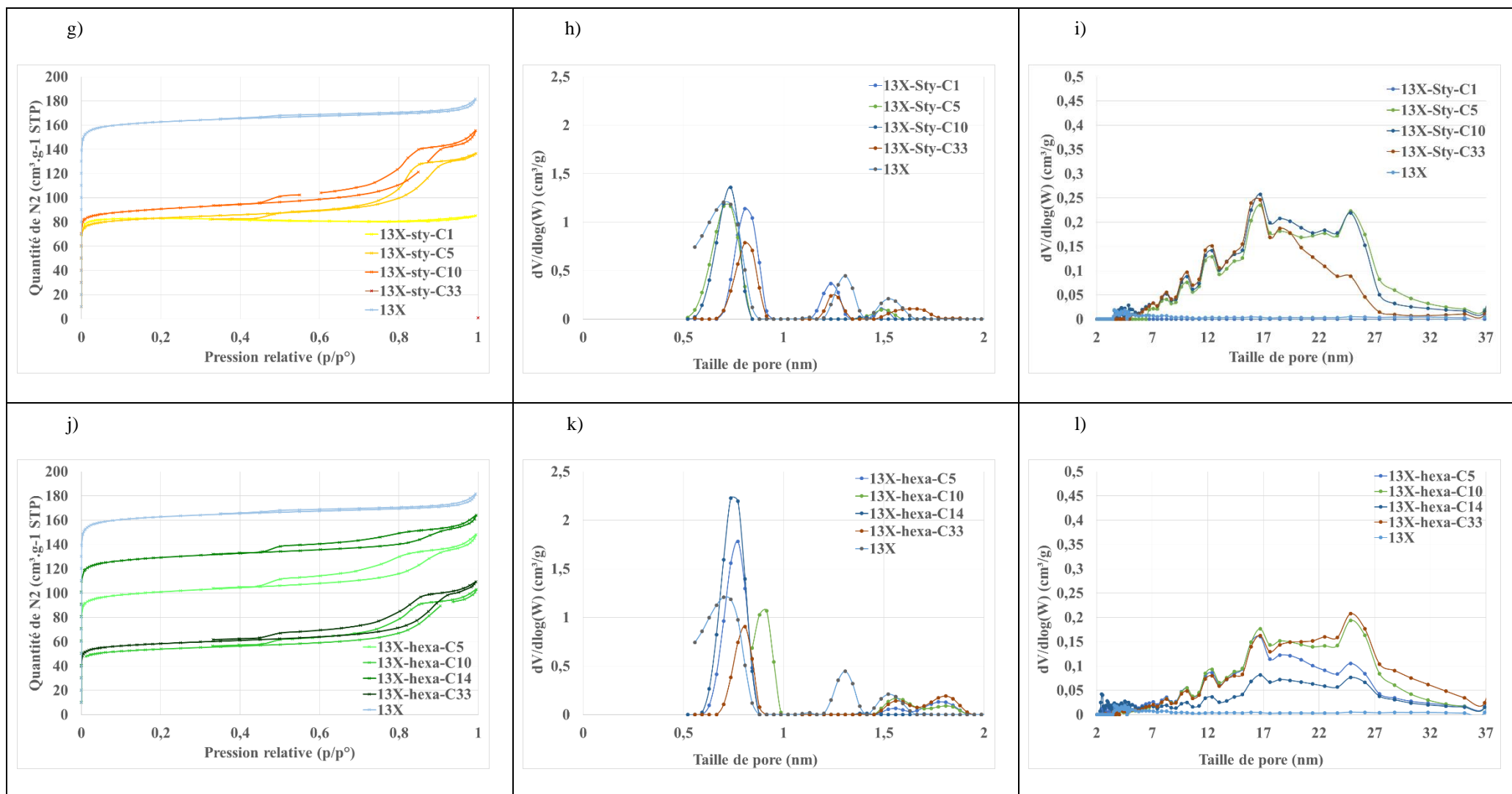
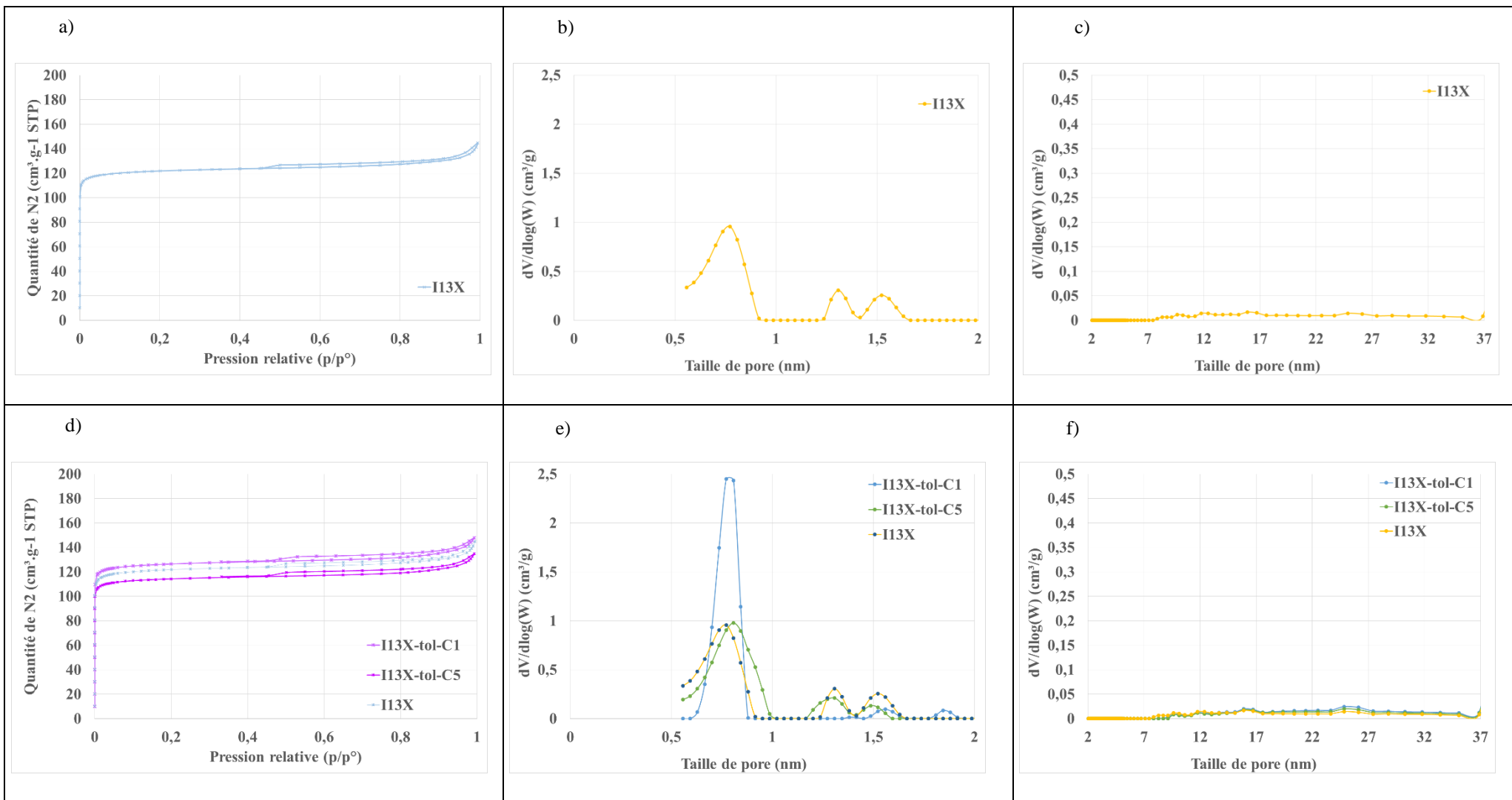


Figure 3-16 : Résultats des isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> et distribution des micropores et méso/macropores pour les échantillons de zéolithes 13X cyclés de 1 à 33 fois en présence de vapeur d'eau pure (a, b, c), de toluène (d, e, f), de styrène (g, h, i) et d'hexanal (j, k, l), respectivement. C: cycle ; STP: condition standard température et pression.



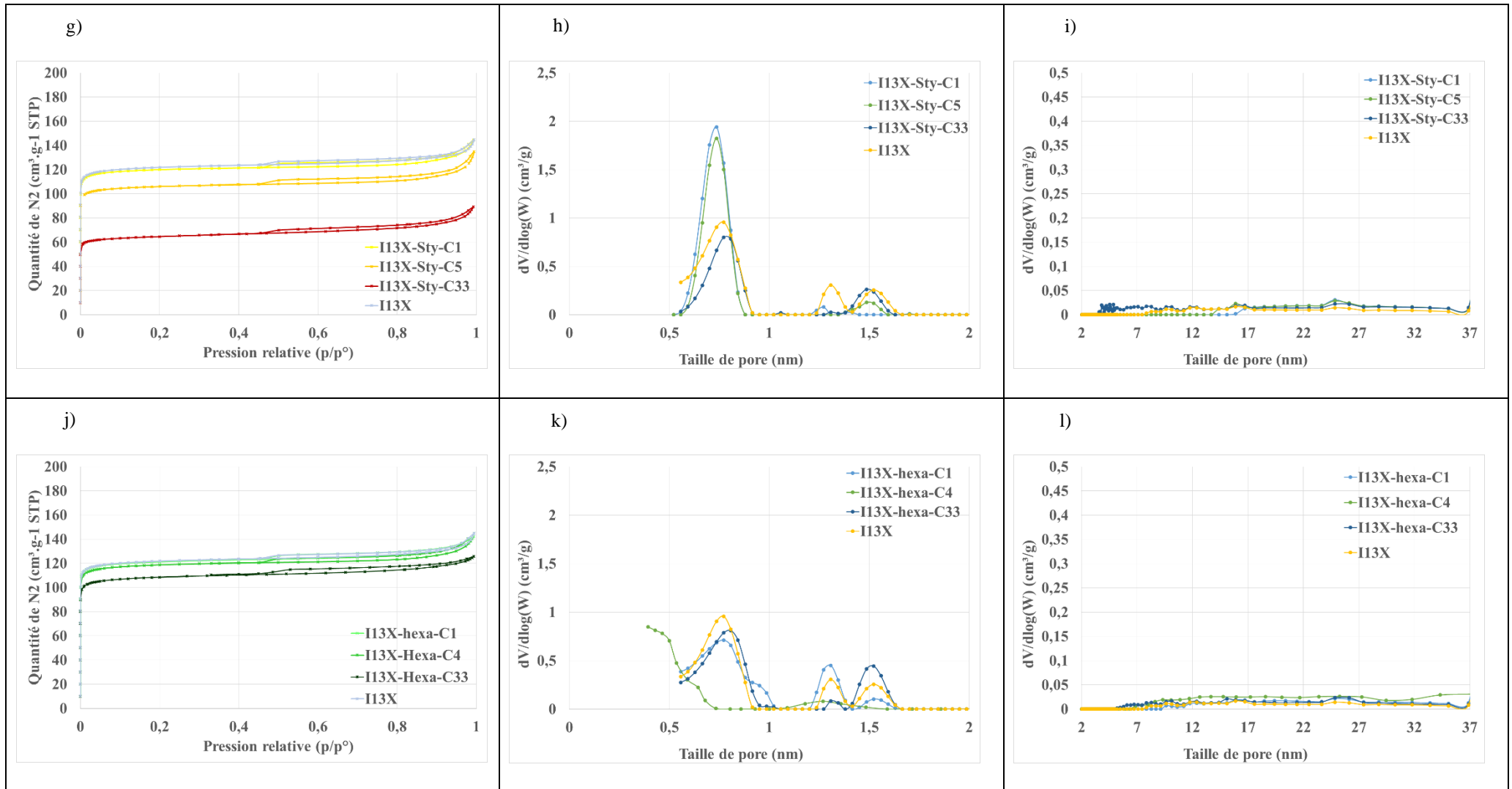


Figure 3-17 : Résultats des isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> et distribution des micropores et méso/macropores pour les échantillons de zéolithes I13X cyclés de 1 à 33 fois, l'échantillon brute (a, b, c), en présence de vapeur d'eau et de toluène (d, e, f), de styrène (g, h, i) et d'hexanal (j, k, l), respectivement. C: cycle ; STP: condition standard température et pression.

Le profil de l'isotherme de la zéolithe I13X (figure 3.17) est proche de celui de la zéolithe 13X brutes, et donc d'une isotherme de type I. Une légère hystérésis est identifiable à partir d'une pression relative égale à 0,5. Une baisse importante des quantités adsorbées, de la surface spécifique et des volumes poreux peut également être observée. Ces résultats peuvent s'expliquer par la présence du sel qui bouche l'accès à certains pores. Les volumes microporeux sont en effet moins importants (il passe exemple pour le styrène de 662 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour une zéolithe 13X brute à 238 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> au 33<sup>ème</sup> cycle tableau 3.8). En se déposant, il bouche les micropores.

Durant les essais en présence de COV l'isotherme caractéristique des échantillons brute de zéolithe 13X et I13X reste toujours de type I ce qui n'implique pas de modification majeur de la distribution poreuse. En présence de COV, une augmentation de la surface BET est systématiquement identifiable après le 1er cycle pour la zéolithe I13X. Cette augmentation peut être attribuée à plusieurs phénomènes, comme la recristallisation au sein de la matrice poreuse ou encore une probable élimination du sel durant la phase de régénération du matériau. Mais aucune information relevée des analyses ne nous informe sur la ségrégation du sel, c'est-à-dire une modification des volume poreux dû à l'effet du sel et non de la zéolithe ou des polluants. Ensuite, pour les essais avec le toluène et l'hexanal, aucune variation significative des volumes poreux et des surfaces BET ne peut être observée. Malgré cela, les analyses DFT semblent indiquer, comme pour la 13X, une diminution de la microporosité, ce qui pourrait indiquer un phénomène de bouchage. Seul le styrène entraîne des changements significatifs. La baisse de la surface BET entre les cycles est notable (de 367 à 258 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> au cycle 33). Le volume de micropore diminue également de manière importante, ce qui peut encore être associé à un phénomène de bouchage des micropores par des polymères. En présence de COV, les surfaces spécifiques finales sont plus grandes que celles mesurées pour la 13X. De plus, contrairement à la zéolithe 13X, aucune création de mésoporosité significative n'a pu être observée pour la I13X. Ces points sont discutés dans les parties 4.6.

#### 4.6. Evolutions de la composition des zéolithes et de leur chimie de surface

L'évolution des surfaces spécifiques et des volumes microporeux peut être la conséquence d'un dépôt de composés organiques sur le matériau ou de modifications structurelles (en termes de structure et de composition) de la zéolithe. Une observation visuelle simple, réamisée durant les cyclages 13X/styrène (figure 3.18), confirme la présence de tels phénomènes. En effet, un changement de couleur marqué, et évoluant avec le nombre de cycles effectués, peut être observé. Un passage de la couleur blanche (couleur caractéristique de la zéolithe brute) à une couleur noire dès le deuxième cycle en présence de styrène effectué.

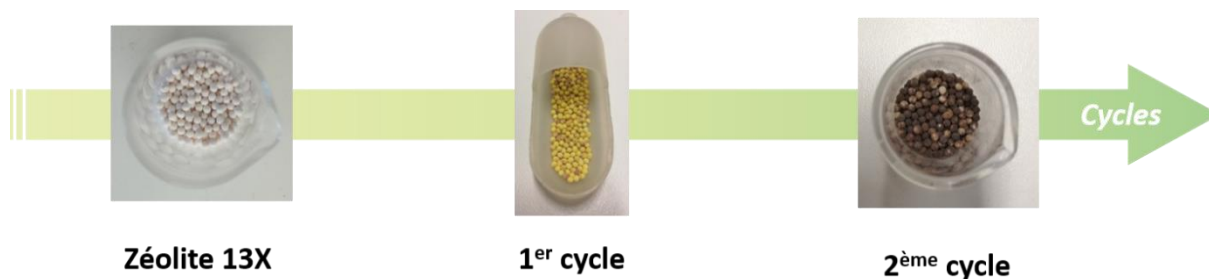


Figure 3-18 : évolution de la couleur des échantillons issus des premiers cycles au styrène en condition humide.

Les analyses XPS et FTIR (cf. figure 3.19 et annexe 2) n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de composés organiques à la surface du matériau. Les spectres FTIR obtenus en analysant les matériaux cyclés et les matériaux bruts présentent des différences minimales. Aucun pic correspondant à des groupements  $-CH_2$  et  $-CO$  (ni vibration de type stretching, ni vibration de type bending qui corresponde au vibration caractéristique d'une liaison  $-CH_2$  et  $-CO$ ) n'ont pu être identifiés (Öztürk *et al.*, 2009). De même, l'analyse des compositions atomiques de surface (XPS) n'a pas permis de mettre en évidence la présence de groupements contenant du carbone (très probablement éliminés par le traitement sous vide effectué au préalable de l'analyse XPS). Les compositions chimiques (Si et Al, déterminées par XRF) des matériaux cyclés ne diffèrent pas de manière significative de celles mesurées sur le matériau avant cyclage.

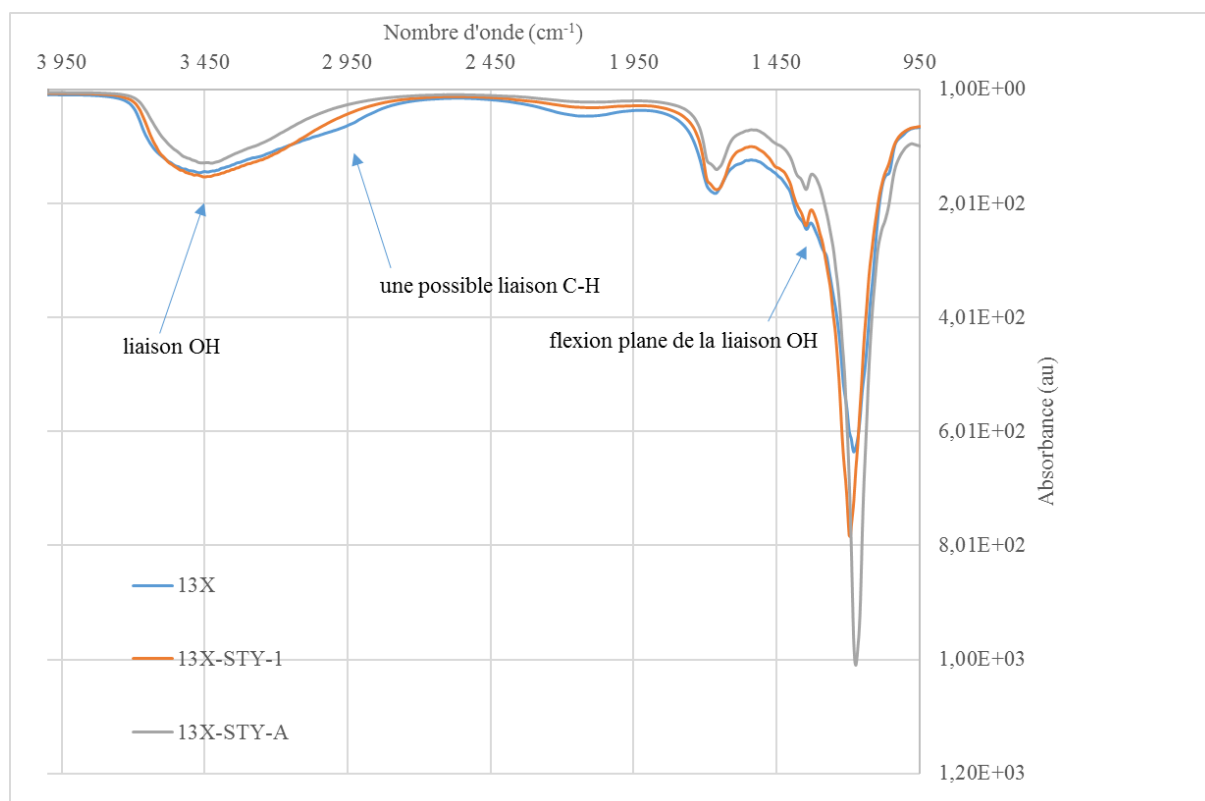


Figure 3-19 : Résultat de l'analyse FTIR sur 3 échantillons, 13X (zéolithe brute), 13X-STY-1 (zéolithe après 1 cycle en présence de styrène) et 13X-STY-A (zéolithe après 29 cycles en présence de styrène).



Pour les essais 13X/styrène, et afin de confirmer la polymérisation à la surface de la matrice poreuse de la zéolithe, une méthode d'extraction de polymère par dissolution dans une solution de THF (tétrahydrofurane), couplée à une analyse chromatographique d'exclusion stérique a été mise en œuvre. Contrairement aux précédents résultats, ces analyses ont permis de détecter la présence de polymère (cf. figure 3.20), et donc de composés organiques. En effet, les test infra-rouge non présenter aucune présence de polystyrène en surface de la zéolithe, hors avec cette méthode d'extraction par dissolution avec un solvant, le polystyrène contenu au cœur de la matrice poreuse est dissous et par analyse stérique du solvant la présence de polystyrène est validé (cf. figure 3.20)

Pour les analyses réalisées après les premiers cycles, la présence de polymères est seulement suspectée (proche des limites de détection). Après 20 cycles, la présence de polymères est faible, mais clairement identifiable. La présence, après 33 cycles, de polystyrène sur l'échantillon de zéolithe issu de l'essai styrène/air humide/13X est clairement détectée. Il faut noter, comme décrit précédemment, que la présence de polystyrène catalyse la réaction de polymérisation, ce qui peut contribuer à une accélération du phénomène de dépôt. Ces analyses sont en accord avec les hypothèses faites sur la nature du « bouchage » des micropores. Il sera important de comprendre les raisons expliquant la divergence des résultats entre les différentes méthodes (méthodes d'échantillonnage, méthode de préparation des échantillons, limites de détection, etc.)

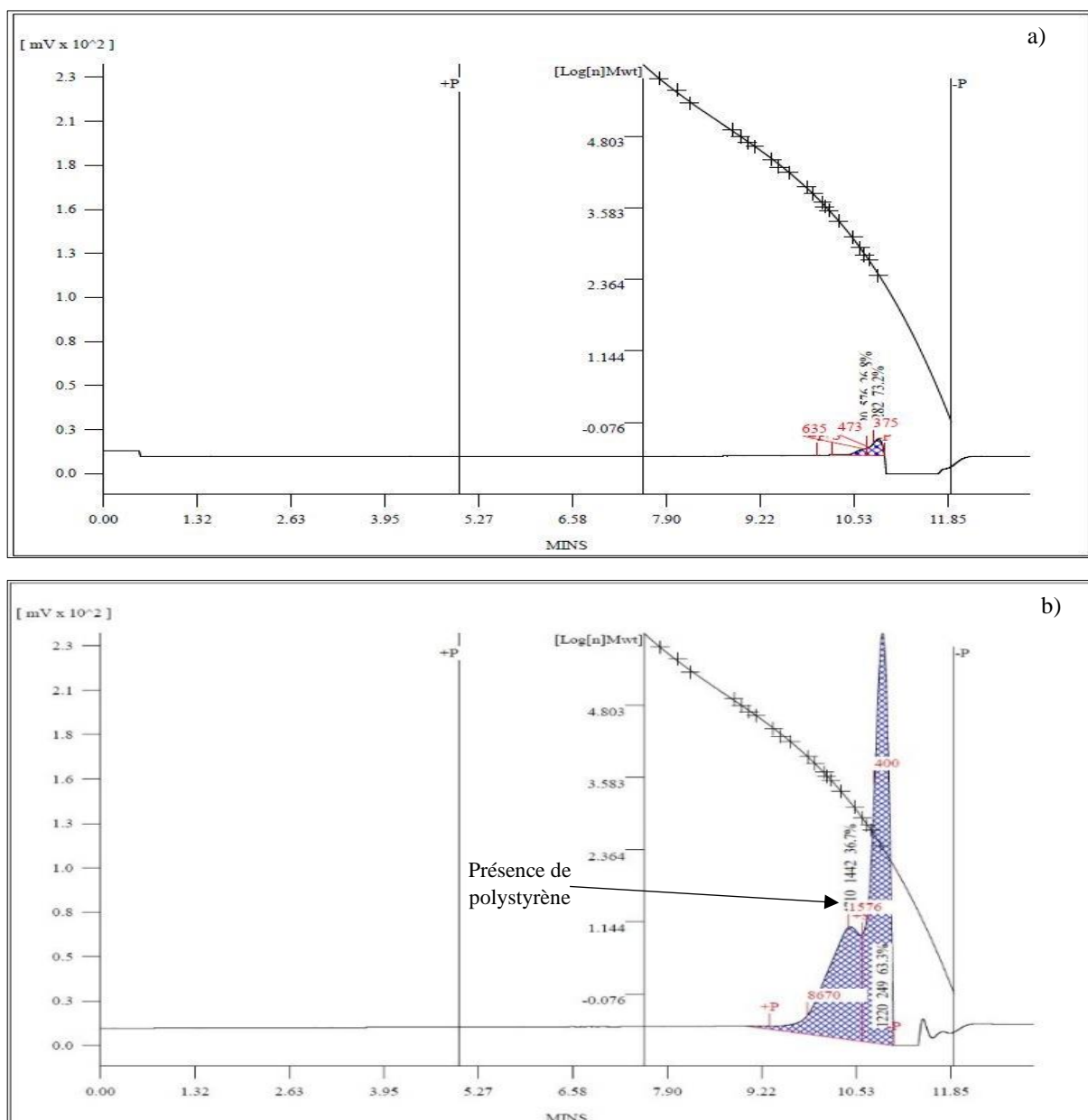


Figure 3-20 : Résultat d'analyse de la chromatographie d'exclusion stérique pour la dilution de 1 g de zéolithe 13X après 20 cycles Styrene/Air Humide courbe (a) et 33 cycles (b).

Pour compléter cette analyse, la composition de la zéolithe, en termes de ratio Si/Al a été effectué par WDXRF (Fluorescence X à dispersion de longueur d'onde). Ces analyses n'ont pas permis de mettre en avant une variation de la composition de la zéolithe avant et après cyclage, avec ou sans COV. Ici encore, ce résultat semble en contradiction avec les évolutions de surfaces spécifiques et de volume poreux mesurés pour les différents matériaux, mais si désalumination il y a, la fraction d'oxyde d'aluminium extraite de la structure zéolitique reste dans le réacteur et ne peut pas être différenciée par analyse WDXRF. Afin d'affiner cette analyse, la zéolithe n'ayant pas été cyclée et la zéolithe ayant effectuée 33 cycles en présence de toluène ont été analysées par RMN ( $^{27}\text{Al}$  NMR). Sur la figure 3.21, un pic important autour de 60 ppm est présent. Ce pic,

présent sur les deux spectres est caractéristique des atomes d'aluminium à coordination tétraédrique  $\text{Al}(\text{OSi})_4$  (Müller *et al.*, 2000). Pour la zéolithe cyclée, un pic d'intensité modérée est présent autour de 3 ppm. Ce pic confirme une désalumination car il démontre un changement de structure (réorganisation des super cages, ce qui est possible lorsque les molécules d'aluminium migrent). Ce phénomène ne peut sans doute pas être mis en évidence par WDXRF puisque, malgré un changement de structure, les quantités de silice et d'aluminium n'évolue pas au sein du matériau. Cette désalumination, qui ne semble se produire qu'en présence de COV, explique le changement de structure de la zéolithe.

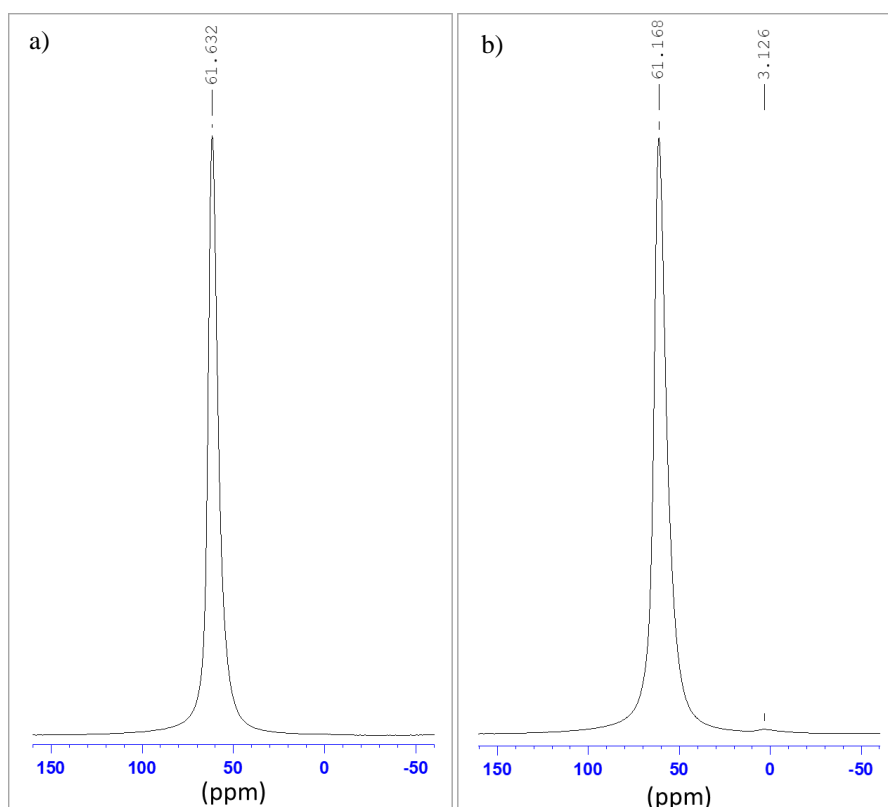


Figure 3-21 : Spectres RMN de la zéolithe 13X (a) et la zéolithe 13X après le 33ème cycles en présence de toluène (b).

#### 4.7. Analyses des sous-produits en phase gazeuse

Pour compléter notre étude, la composition de la phase gaz a été analysée par GC-MS afin de détecter des composés issus de réactions des COV sur la zéolithe. Des échantillons gazeux ont été prélevés en sortie d'un réacteur pendant le cyclage sur la prototype Cycle, à différentes températures (30°C, 100°C, 160°C) pendant le cycle 15 de l'essai toluène/air humide/13X et pendant le cycle 20 de l'essai styrène/air humide/13X. Par contre, la colonne du GC-MS mis à disposition au laboratoire n'est pas adaptée à l'analyse des aldéhydes telles que l'hexanal. Le rapport signal sur bruit est d'environ 1000 (cf. figure 3.22 et 3.24), et donc cela veut dire que la

concentration en polluant des échantillons que nous avons analysé est largement supérieur à la limite de détection du GC-MS utilisé donc une partie du signal est saturé.

En ce qui concerne le toluène, il ne semble pas y avoir de réelle influence de la température sur les sous-produits détectables en sortie du réacteur relevé lorsque nous comparons les échantillons relevés à plusieurs températures différentes (30°C, 100°C et 160, non présente dans ce manuscrit car les résultats sont peu exploitables). C'est pourquoi, seul le résultat du prélèvement effectué à 100°C est présenté en figure 3.22. Il faut noter que le détecteur sature en raison de la forte concentration en toluène contenue dans l'échantillon. Il y a présence de plusieurs composés, mais les principaux sous-produits détectés sont l'éthylbenzène (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) à 5,64 min et le benzaldéhyde (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O) à 7,10 min (coefficients d'identification importants d'une échelle allant de 0 à 1000 représentant l'intervalle de confiance des spectres de masse identifiés par rapport à ceux disponibles dans la librairie, respectivement égaux à 952-929 et 947-905).

Le benzaldéhyde peut être produit par réaction d'oxydation du toluène. La vapeur d'eau, la température, ainsi que la présence de zéolithe agissent comme catalyseur et favorisent la réaction entre l'oxygène et le toluène. Des travaux sur l'oxydation du toluène comme ceux de Du *et al.* (Du *et al.*, 2012) (cf. figure 3.22) démontrent que cette réaction est possible dans nos conditions expérimentales, mais ces conditions ne sont cependant pas optimales.

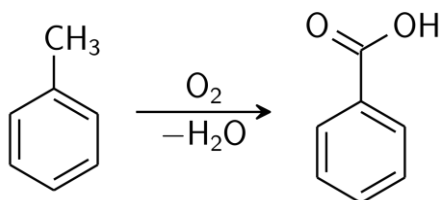


Figure 3-22 : Réaction d'oxydation par hydrolyse du toluène en benzaldéhyde.

L'éthylbenzène est également susceptible d'être produit à partir du toluène et/ou d'un cycle benzénique. Dans l'industrie chimique, il est souvent issu de l'alkylation du toluène et bien souvent la zéolithe est utilisée comme support catalytique (Bachari *et al.*, 2009). De formule C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, il est très proche du toluène. Il est présent sur les échantillons prélevés à des températures de désorption supérieures à 100°C.

Il y a donc présence d'autres composés susceptibles de se former, en quantités non négligeables dans ces conditions expérimentales au cycle 15 à 100°C. À savoir que ces composés ne perturbent que faiblement les analyses en continu sur la prototype cycle effectuée en sortie du réacteur et en entrée par l'analyseur FID pour mesurer la concentration en polluant, de par leur

composition chimique proche de celle du toluène et leur concentration beaucoup plus faible. Il existe donc potentiellement un nouveau risque si l'air en sortie du réacteur est réutilisé en injection directe dans l'habitat, de plus le phénomène de roll-over désorbe les COV à des niveaux de concentration élevé (car concentré pendant toute la phase été) ce qui peut être dangereux.

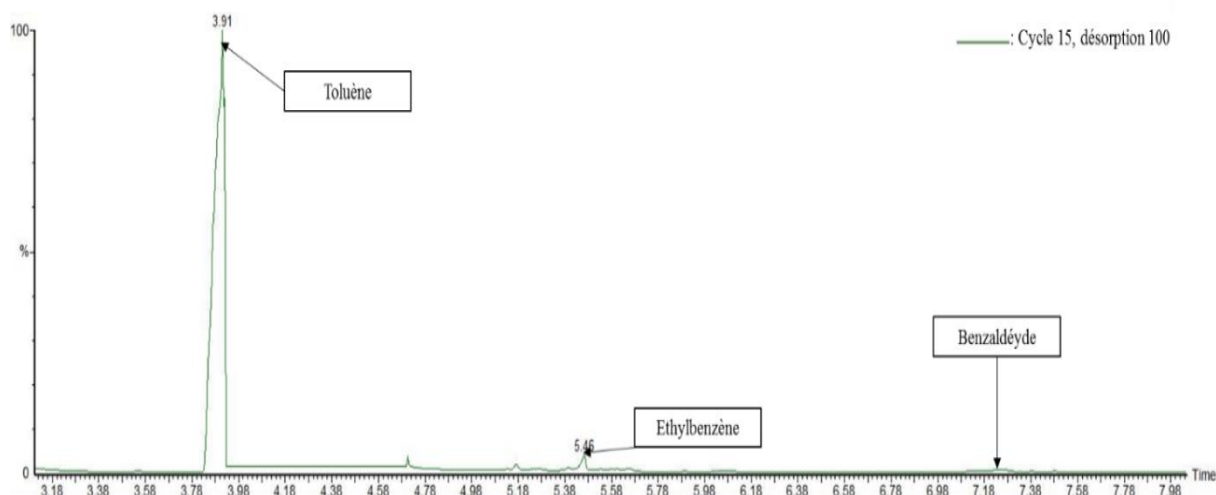


Figure 3-23 : Analyse de l'échantillon gazeux en sortie d'un réacteur pendant la montée en température à 100°C du cycle 15 pour l'essai Toluène/Air humide/13X en vert en comparaison avec une cartouche analysée dopée en toluène.

Les analyses des échantillons lors du vingtième cyclage styrène/air humide/13X (figure 3.23) permettent d'identifier la présence du styrène. Cependant, plusieurs autres espèces chimiques sont identifiées, et ce, quelle que soit la température du prélèvement. Le styrène, contrairement au toluène, est un composé réactif qui se polymérise et s'oxyde facilement. La réaction de polymérisation, lente à température ambiante, est accélérée par l'action de la lumière (tube en PTFE transparent et bullage dans une bouteille en verre transparente) et de la température (en particulier au-dessus de 70°C) (Kaczmarek *et al.*, 2008). La réaction de polymérisation est décrite par l'équation chimique de la figure 3.24, elle correspond à un assemblage d'une longue chaîne de molécule de styrène.

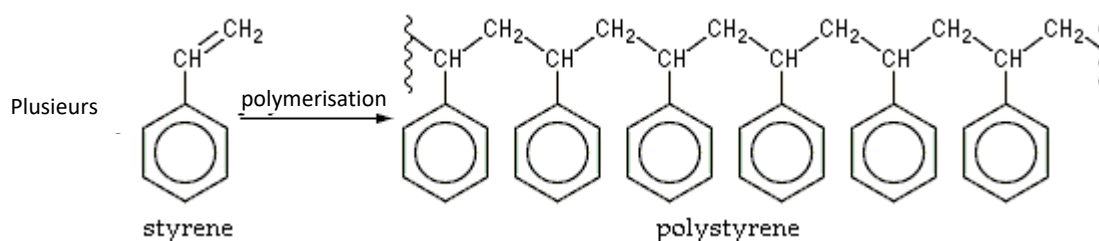


Figure 3-24 : Equation chimique de la réaction de polymérisation du styrène.

Le styrène est livré stabilisé par addition d'un inhibiteur de polymérisation, le tert-butylcatéchol, qui n'est efficace qu'en présence d'oxygène (Fiche INRS : *Styrène*, 2016). Or, pour des raisons

de sécurité, l'alimentation des dispositifs de bullage permettant la génération des COV est assurée par un flux de N<sub>2</sub>. Puis, le mélange N<sub>2</sub> et styrène avec l'air humide est effectué. L'oxydation du styrène conduit à la formation d'aldéhydes et de peroxydes qui peuvent agir alors comme catalyseurs de polymérisation. Et le tert-butylcatéchol ne joue plus son rôle d'inhibiteur de polymérisation lorsque le styrène est en contact avec la zéolithe.

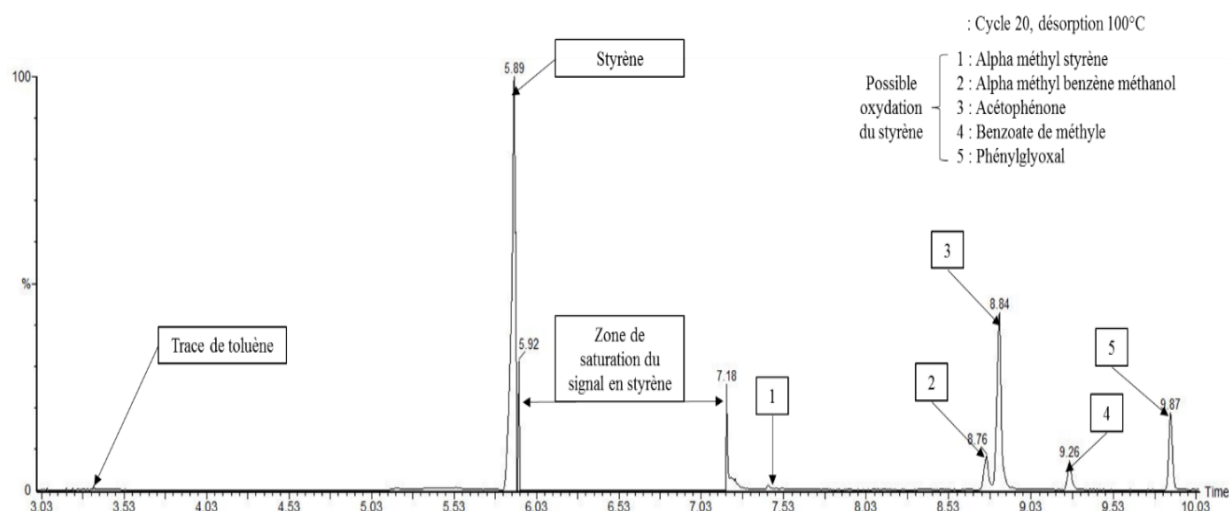


Figure 3-25 : Analyse de l'échantillon gazeux en sortie d'un réacteur pendant la phase de désorption à 100°C du cycle 20 pour l'essai Styrène/Air humide/13X en violet en comparaison avec une cartouche analysé dopé en styrène en rouge (cartouche avec dépôt d'une solution de styrène a été absorbée).

L'analyse (figure 3.25) révèle principalement la présence d'alpha méthyl styrène à 7,4 min (coefficients de confiance : 927-906) d'alpha-méthyl-benzène méthanol à 8,8 min (coefficients de confiance : 955-943) et de l'acétophénone à 8,8min (coefficients de confiance : 956-907) qui sont les composés les plus probables issus de la réaction d'oxydation entre l'oxygène et le styrène et donc confirme la présence de polystyrène.

## **5. Conclusion de l'étude expérimentale :**

Les essais mis en œuvre dans cette partie ont permis l'identification de la possible dégradation des capacités d'adsorption d'une zéolithe 13X et d'une zéolithe I13X en présence de polluants de l'air. Les premiers essais, essais statiques, mettent en évidence les capacités d'adsorption non négligeables des composés organiques retenus dans cette étude de la zéolithe. Ces capacités d'adsorption sont égales à  $32,4 \pm 2$  % pour le styrène,  $41,1 \pm 2$  % pour l'hexanal et  $18,5 \pm 2$  % pour le toluène sur la zéolithe 13X. Ces capacités sont du même ordre de grandeur que celles de l'eau, égale à 26 % en masse pour une pression relative de 0,5 à 30°C.

L'étude dynamique a mis en évidence une forte compétition entre l'adsorption de l'eau et celle des COV. Du fait de la nature hydrophile de la zéolithe et de sa concentration (très forte vis-à-vis de celle des COV), l'eau est adsorbée de façon majoritaire, les quantités d'eau adsorbées en présence de polluants sont quasiment identiques à celles adsorbées sans les COVs. Au contraire, pour les trois composés modèles, le phénomène de compétition entraîne une désorption quasi totale des COV en présence d'eau. Cette partie de l'étude a également mis en évidence que la méthode d'imprégnation de la zéolithe 13X avec du  $MgSO_4$  mise en œuvre diminue les quantités d'eau adsorbées. Pour conclure, le cyclage intensif adsorption/désorption en absence de COV ne diminue pas les quantités d'eau adsorbées et désorbées sur les deux zéolithes 13X et I13X.

Les tests de vieillissement accélérés ont permis de mettre en évidence la complexité des mécanismes compétitifs mis en jeu lors de l'adsorption des polluants. En effet, deux paramètres sensibles, agissant sur la dynamique de sorption des molécules de COV, existent. La température et la présence d'eau modifient les équilibres. L'augmentation de la température modifie l'équilibre d'adsorption de façon défavorable, mais, comme elle provoque la désorption de l'eau, elle entraîne une phase d'adsorption du COV. Au cours de ces essais, des diminutions significatives de quantités adsorbées/désorbées d'eau et de COV ont pu être observées lorsque les essais sont effectués en présence de styrène ou d'hexanal. Les concentrations mises en jeu dans cette étude permettent d'identifier le potentiel impact, mais maximise les risques par l'utilisation de concentration élevée, par contre nous aurions pu exclure un polluant de l'étude si celui-ci avait un impact faible. Cela a été envisagé pour la pollution en toluène, car son impact (diminution des quantités adsorbées d'eau) est faible sur les quantités adsorbées à chaque cycle, mais à l'aide d'une investigation plus fine comme les analyses des surface spécifique (BET) son rôle dans l'empoisonnement de la zéolithe a été constaté. Puisqu'une diminution forte des différentes surface BET on était enregistré pour chaque essais entre le 1<sup>er</sup> cycle et le 33<sup>ème</sup> cycle.

La caractérisation fine des différents adsorbants ayant effectué un nombre différent de cycles met en évidence l'impact du bouchage des pores de la zéolithe sur la diminution des quantités adsorbées d'eau au fur et à mesure du cyclage. L'analyse des isothermes d'adsorption d'azote met également en évidence la perte d'une partie du volume microporeux et la création d'un volume macroporeux qui laisse supposer à un bouchage des micropores due à la présence du COV. Il y a une diminution d'environ 25 % d'eau adsorbée entre le cycle 1 et le cycle 33 et une diminution d'environ 70 % de la surface d'échange BET. La création de la macroporosité peut être associée à une désalumination, puisque le rapport Si/Al reste inchangé (analyse WDXRF) mais une modification structurelle est enregistré par analyse RMN. Concernant le bouchage, des analyses chimiques de surface démontrent que le styrène réagit pour former du polystyrène qui

peut boucher les pores du matériau de façon durable puisque les températures mises en jeu dans le procédé ne sont pas suffisantes pour faire désorber les polymères formés.

Il existe des différences de comportement significatives entre la zéolithe 13X et la I13X. La zéolithe 13X est le matériau le plus performant pour le stockage de chaleur, les plus grande quantités d'adsorption d'eau sont mesuré par rapport à la zéolithe I13X. Le processus de déplacement des molécules polluantes avec le phénomène de roll-over permet d'éviter l'empoisonnement rapide de la zéolithe, améliorant ainsi sa durabilité. Néanmoins, au cours de plusieurs années d'utilisation, les cycles d'hydratation / déshydratation en présence de COV peuvent modifier la microstructure dans la structure de la zéolithe, en raison de phénomènes de désalumination lents et à long terme, ainsi que de la diminution de la capacité d'adsorption de l'eau. Les mesures issues des isothermes d'adsorption en  $N_2$  ont permis d'identifier l'impact des COV sur la distribution poreuse (le volume microporeux passe de  $0,23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour la zéolithe 13X brute à  $0,07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  au cycle 33 des essais en présence de toluène). Cet impact s'est avéré plus fort sur la zéolithe 13X pure, en effet une diminution des volumes microporeux et la création d'un volume mésoporeux, soulignant la présence probable d'un dépôt en surface, a été identifié. Sur les échantillons de zéolithe I13X la présence de  $MgSO_4$  semble protéger la zéolithe de la désalumination, même pour les échantillons analysés après un grand nombre de cycles (33) en présence de COV. La présence de  $MgSO_4$  n'a pas mis en évidence d'effet marqué sur la microstructure de l'échantillon, probablement parce que les COV ne peuvent pas atteindre les pores internes, en raison du blocage de l'accès des pores par le sel déposé. Nous pouvons conclure que le sel déposé ( $MgSO_4$ ) semble protéger la surface du matériau contre l'effet des polluants et qu'aucune modification microstructurale évidente n'a pu être détectée sur le composite contenant du sel.

Le choix de zéolithes pures ou composites (préparés en imprégnant les zéolithes avec divers sels, tels que  $MgSO_4$  comme dans l'échantillon I13X) en tant que matériau de stockage dans la mise en œuvre d'un dispositif de stockage de chaleur thermochimique doit ensuite être effectué non seulement en comparant la capacité de stockage de chaleur intrinsèque des matériaux mesurés dans des conditions idéales (absence de COV), mais en tenant compte de la concentration moyenne en COV dans le flux d'air qui sera utilisé dans l'installation réelle. Dans des conditions idéales, la zéolithe seule reste le meilleur choix en termes de stockage de la chaleur totale, mais l'addition d'une quantité optimisée de sels hydratés peut améliorer la durabilité du matériau de stockage et l'efficacité à long terme des systèmes de stockage de chaleur thermochimiques. Pour qu'une prise en compte des dégradations des performances dans le dimensionnement des installations soit envisageable, nous allons dans le chapitre suivant proposer un modèle physique



permettant la modélisation de ce procédé avec la prise en compte de l'impact des COV sur les quantités d'eau adsorbées/désorbées.

## **6. Bibliographie**

- Argyle, M., Bartholomew, C., 2015. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* 5, 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
- Arrigoni, A., Grillet, A.-C., Pelosato, R., Dotelli, G., Beckett, C.T.S., Woloszyn, M., Ciancio, D., 2017. Reduction of rammed earth's hygroscopic performance under stabilisation: an experimental investigation. *Building and Environment* 115, 358–367. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2017.01.034>
- Azambre, B., Westermann, A., Fingueneisel, G., Can, F., Comparot, J.D., 2015. Adsorption and Desorption of a Model Hydrocarbon Mixture Over HY Zeolite Under Dry and Wet Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C* 119, 315–331. <https://doi.org/10.1021/jp509046n>
- Bachari, K., Saadi, A., Halliche, D., Cherifi, O., 2009. Étude mécanistique de la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle en présence des catalyseurs silicates mésoporeux dopés par le zinc. *Comptes Rendus Chimie* 12, 699–705. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.09.030>
- Bae, Y.-S., Yazaydin, A.Ö., Snurr, R.Q., 2010. Evaluation of the BET Method for Determining Surface Areas of MOFs and Zeolites that Contain Ultra-Micropores. *Langmuir* 26, 5475–5483. <https://doi.org/10.1021/la100449z>
- Bales, C., Gantenbein, P., Hauer, A., Henning, H.-M., Jaenig, D., 2005. Thermal properties of materials for thermo-chemical storage of solar heat (Rapport IEA No. B2 task 32). IEA Solar Heating and Cooling Programme.
- Bales, C., Gantenbein, P., Jaehnig, D., Kerskes, H., van Essen, M., Weber, R., Zondag, H., 2008. 031 - Chemical and Sorption Storage – Results from IEA-SHC Task 32, Rapport IEA.
- Barson, C.A., Knight, J.R., Robb, J.C., 1972. The polymerisation of styrene on 13X zeolite. *British Polymer Journal* 4, 427–435. <https://doi.org/10.1002/pi.4980040506>
- Bartholomew, C.H., 2001. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* 212, 17–60. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E., 1940. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society* 62, 1723–1732. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
- Canet, X., Nokerman, J., Frère, M., 2005. Determination of the Henry Constant for Zeolite-VOC Systems Using Massic and Chromatographic Adsorption Data. *Adsorption* 11, 213–216. <https://doi.org/10.1007/s10450-005-5925-4>
- Carter, E.M., Katz, L.E., Speitel, G.E., Ramirez, D., 2011. Gas-Phase Formaldehyde Adsorption Isotherm Studies on Activated Carbon: Correlations of Adsorption Capacity to Surface Functional Group Density. *Environmental Science & Technology* 45, 6498–6503. <https://doi.org/10.1021/es104286d>
- Clausse, B., Garrot, B., Cornier, C., Paulin, C., Simonot-Grange, M.-H., Boutros, F., 1998. Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic faujasite: correlation between the thermodynamic and kinetic properties and the prediction of air cleaning. *Microporous and Mesoporous Materials* 25, 169–177. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00202-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00202-9)
- Donkers, P.A.J., Pel, L., Adan, O.C.G., 2016. Experimental studies for the cyclability of salt hydrates for thermochemical heat storage. *Journal of Energy Storage* 5, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.est.2015.11.005>
- Donohue, M.D., Aranovich, G.L., 1999. A new classification of isotherms for Gibbs adsorption of gases on solids. *Fluid Phase Equilibria* 158–160, 557–563. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00074-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00074-6)

- Donohue, M.D., Aranovich, G.L., 1998. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science* 76–77, 137–152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X)
- Du, B., Kim, S.-I., Lou, L.-L., Jia, A., Liu, G., Qi, B., Liu, S., 2012. A simple and efficient zeolite catalyst for toluene oxidation in aqueous media. *Applied Catalysis A: General* 425–426, 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.021>
- El Brihi, T., Jaubert, J.-N., Barth, D., Perrin, L., 2002. Determining Volatile Organic Compounds' Adsorption Isotherms on Dealuminated Y Zeolite and Correlation with Different Models. *Journal of Chemical & Engineering Data* 47, 1553–1557. <https://doi.org/10.1021/je025590q>
- EPA, 2019. . EPA. URL <https://www3.epa.gov/ceampubl/learn2model/part-two/onsite/estdiffusion-ext.html> (accessed 6.28.19).
- Fischer, U.R., 2009. What Is the Best Possible Heat Storage Density for a Seasonal Adsorptive Thermal Energy Storage, in: *Effstock 2009*. Presented at the International Conference on thermal energy storage, Stockholm, p. 9.
- Gantenbein, P., Brunold, S., Flückiger, F., Frei, U., 2010. Sorbtion Materials for Application in Solar Heat Energy Storage, in: *Proceedings Eurosun*. Presented at the eurosun 2010, Gratz, p. 10.
- Goldsworthy, M.J., 2014. Measurements of water vapour sorption isotherms for RD silica gel, AQSOA-Z01, AQSOA-Z02, AQSOA-Z05 and CECA zeolite 3A. *Microporous and Mesoporous Materials* 196, 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.04.046>
- Gong, R., Keener, T.C., 1993. A Qualitative Analysis of the Effects of Water Vapor on Multi-Component Vapor-Phase Carbon Adsorption. *Air & Waste* 43, 864–872. <https://doi.org/10.1080/1073161X.1993.10467169>
- Heymes, F., Demoustier, P.M., Charbit, F., Fanlo, J.L., Moulin, P., 2006. Recovery of toluene from high temperature boiling absorbents by pervaporation. *Journal of Membrane Science* 284, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.029>
- Ikrda, K., Kanemitsu, O., Shimomura, K., 1973. La courbe de percée de l'adsorption en lit fixe pour une isotherme favorable. *Chemical Engineering Science* 28, 227–239.
- IZA-structure, 2019. . IZA structure. URL <http://www.iza-structure.org/databases/>
- Jänchen, J., Herzog, T.H., Gleichmann, K., Unger, B., Brandt, A., Fischer, G., Richter, H., 2015. Performance of an open thermal adsorption storage system with Linde type A zeolites: Beads versus honeycombs. *Microporous and Mesoporous Materials* 207, 179–184. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.018>
- Kaczmarek, H., Felczak, A., Szalla, A., 2008. Studies of photochemical transformations in polystyrene and styrene–maleic anhydride copolymer. *Polymer Degradation and Stability* 93, 1259–1266. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.04.011>
- Kim, K.-J., Kang, C.-S., You, Y.-J., Chung, M.-C., Woo, M.-W., Jeong, W.-J., Park, N.-C., Ahn, H.-G., 2006. Adsorption–desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons. *Catalysis Today* 111, 223–228. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.030>
- Kirchner, S., Arenes, J.F., Cochet, C., Derbez, M., Duboudin, C., Elias, P., Gregoire, A., Jédor, B., Lucas, J.-P., Pasquier, N., Pigneret, M., Ramalho, O., 2006. Campagne nationale logements : état de la qualité de l'air dans les logements français (Campagne No. DDD/SB-2006-57), Rapport campagne nationale. CSTB/Département développement Durable Division Santé, France.
- Koopal, L.K., Riemsdijk, W.H.V., De Wit, J.C., Benedetti, M.F., 1994. Analytical isotherm equations for multicomponent adsorption to heterogeneous surfaces. *Journal of colloid and interface science* 54–60.
- Lee, D.-G., Kim, J.-H., Lee, C.-H., 2011. Adsorption and thermal regeneration of acetone and toluene vapors in dealuminated Y-zeolite bed. *Separation and Purification Technology* 77, 312–324. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.022>

- Linnow, K., Niermann, M., Bonatz, D., Posern, K., Steiger, M., 2014. Experimental Studies of the Mechanism and Kinetics of Hydration Reactions. *Energy Procedia* 48, 394–404. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.02.046>
- Lopes, F.V.S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., 2011. Activated carbon for hydrogen purification by pressure swing adsorption: Multicomponent breakthrough curves and PSA performance. *Chemical Engineering Science* 66, 303–317. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.10.034>
- Marcus, Y., 1998. The properties of solvents, Wiley series in solution chemistry. Wiley, Chichester ; New York.
- Mirth, G., Lercher, J.A., 1991. Coadsorption of Toluene and Methanol on HZSM-5 Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry A* 3736–3740.
- Moulijn, J.A., van Diepen, A.E., Kapteijn, F., 2001. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? *Applied Catalysis A: General* 212, 3–16.
- Müller, M., Harvey, G., Prins, R., 2000. Quantitative multinuclear MAS NMR studies of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 34, 281–290. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00180-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00180-8)
- Nist, n.d. . Nist database. URL <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed 6.27.19).
- N'Tsoukpoe, K.E., Liu, H., Le Pierrès, N., Luo, L., 2009. A review on long-term sorption solar energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 2385–2396. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.05.008>
- Öztürk, N., Uçun, F., Didem Muhtar, A., Bahçeli, S., 2009. Infrared and SEM analyses of polyethyleneglycol-400 adsorbed on zeolites NaA, CaA, NaX and NaY. *Journal of Molecular Structure* 922, 35–38. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.01.038>
- Pei, J., Zhang, J.S., 2012. Determination of adsorption isotherm and diffusion coefficient of toluene on activated carbon at low concentrations. *Building and Environment* 48, 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.08.005>
- Pires, E.L., Wallau, M., Schuchardt, U., 1998. Cyclohexane oxidation over rare earth exchanged zeolite Y. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 136, 69–74. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00017-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00017-X)
- Pollack, S.S., Sprecher, R.F., Frommell, E.A., 1991. Color formation in styrene—zeolite complexes. *Journal of Molecular Catalysis* 66, 195–203. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(91\)80013-S](https://doi.org/10.1016/0304-5102(91)80013-S)
- Song, W., Justice, R.E., Jones, C.A., Grassian, V.H., Larsen, S.C., 2004. Synthesis, Characterization, and Adsorption Properties of Nanocrystalline ZSM-5. *Langmuir* 20, 8301–8306. <https://doi.org/10.1021/la049516c>
- Styrène (Fiche toxicologique No. 2), 2016. , Base de données fiches toxicologiques. inrs.
- Sun, K., Xia, H., Feng, Z., Vansanten, R., Hensen, E., Li, C., 2008. Active sites in Fe/ZSM-5 for nitrous oxide decomposition and benzene hydroxylation with nitrous oxide. *Journal of Catalysis* 254, 383–396. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.01.017>
- Talu, O., Zwiebel, I., 1986. Multicomponent adsorption equilibria of nonideal mixtures. *AIChE Journal* 32, 1263–1276. <https://doi.org/10.1002/aic.690320805>
- Tao, W.-H., Yang, T.C.-K., Chang, Y.-N., Chang, L.-K., Chung, T.-W., 2004. Effect of Moisture on the Adsorption of Volatile Organic Compounds by Zeolite 13X. *Journal of Environmental Engineering* 130, 1210–1216. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2004\)130:10\(1210\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:10(1210))
- Tatsidjoudoug, P., Le Pierrès, N., Luo, L., 2013. A review of potential materials for thermal energy storage in building applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18, 327–349. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.025>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

- Vankelecom, I.F.J., De Beukelaer, S., Uytterhoeven, J.B., 1997. Sorption and Pervaporation of Aroma Compounds Using Zeolite-Filled PDMS Membranes. *The Journal of Physical Chemistry B* 101, 5186–5190. <https://doi.org/10.1021/jp962273f>
- Wang, C.-M., Chang, K.-S., Chung, T.-W., Wu, H., 2004. Adsorption Equilibria of Aromatic Compounds on Activated Carbon, Silica Gel, and 13X Zeolite. *Journal of Chemical & Engineering Data* 49, 527–531. <https://doi.org/10.1021/jc0302102>
- Whiting, G., Grondin, D., Bennici, S., Auroux, A., 2013. Heats of water sorption studies on zeolite–MgSO<sub>4</sub> composites as potential thermochemical heat storage materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 112, 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.01.020>
- Whiting, G.T., Grondin, D., Stosic, D., Bennici, S., Auroux, A., 2014. Zeolite–MgCl<sub>2</sub> composites as potential long-term heat storage materials: Influence of zeolite properties on heats of water sorption. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 128, 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.016>
- Wu, C.-Y., Chung, T.-W., Yang, T.C.K., Chen, M.-T., 2006. Dynamic determination of the concentration of volatile alcohols in a fixed bed of zeolite 13X by FT-IR. *Journal of Hazardous Materials* 137, 893–898. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.007>
- Zaitan, H., Manero, M.H., Valdés, H., 2016. Application of high silica zeolite ZSM-5 in a hybrid treatment process based on sequential adsorption and ozonation for VOCs elimination. *Journal of Environmental Sciences* 41, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.021>
- Zhao, H., Ma, J., Zhang, Q., Liu, Z., Li, R., 2014. Adsorption and Diffusion of *n*-Heptane and Toluene over Mesoporous ZSM-5 Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, 13810–13819. <https://doi.org/10.1021/ie502496v>
- Zhuang, J., Yang, G., Ma, D., Lan, X., Liu, X., Han, X., Bao, X., Mueller, U., 2004. In Situ Magnetic Resonance Investigation of Styrene Oxidation over TS-1 Zeolites. *Angewandte Chemie International Edition* 43, 6377–6381. <https://doi.org/10.1002/anie.200461113>



# Chapitre 4 - Modélisation du procédé

## **1. Introduction**

Dans cette partie, les différents modèles permettant de décrire et de simuler notre procédé d'adsorption dédié au stockage thermique sont étudiés. Le principal objectif est de permettre l'extrapolation des essais expérimentaux présentés dans le chapitre précédant afin d'étudier la possible désactivation du matériau pour des temps de fonctionnement longs.

Pour cela, les bilans d'énergie et de matière sont établis pour différents modèles d'équilibres et modèles de transferts de matière. La désactivation des matériaux adsorbants est ensuite abordée. La comparaison modèles/expériences sera présentée et permettra la validation des modèles et l'extrapolation du fonctionnement d'un stockage sur un long terme. L'étude se limitera à un seul adsorbant la zéolithe 13X.

## **2. Construction d'un modèle pour le système de stockage d'énergie par adsorption**

### 2.1. Approche générale

La modélisation des procédés de sorption nécessite la description de nombreux phénomènes physiques et physico-chimiques : le transport de l'adsorbat de la phase gazeuse vers l'adsorbant, le transport par diffusion de l'adsorbat au sein de la porosité de l'adsorbant ainsi que le processus d'adsorption, qui peut être physique ou chimique. Le processus d'adsorption peut être décrit par différents modèles d'équilibre. L'origine de ces modèles remonte au début du 20<sup>e</sup> siècle (Limousin *et al.*, 2007), notamment dans le cadre d'études de séparation d'effluents gazeux. Les premières études portant sur des modèles empiriques d'isothermes d'équilibre solide/gaz ont été menées en Allemagne par (Van Bemmelen, 1888) et Freundlich (Freundlich, 1907). Ces études reposent sur la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en phase gazeuse.

Langmuir (Langmuir, 1918), présente également un modèle qui repose sur des hypothèses de réaction. Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée. L'adsorbat forme une monocouche. Tous les sites d'adsorption sont supposés identiques et chaque site interagit avec une molécule d'adsorbat. De plus, tous les sites sont énergétiquement et stériquement indépendants de la quantité adsorbée. Une description plus approfondie des différents modèles d'équilibre sera proposée dans ce chapitre.

Dans le cas du stockage thermo-chimique, le couplage des bilans énergie et matière est indispensable pour rendre compte de l'efficacité du procédé. Il existe généralement trois approches pour modéliser les processus d'adsorption solide-gaz dans le cas du stockage de chaleur : les modèles d'état à l'équilibre, les modèles de type « Lumped-parameter » et les modèles qui consistent en la résolution spatiale en phase transitoire des équations d'équilibres de transfert de chaleur et de masse couplées (Krese *et al.*, 2018). Les modèles d'état à l'équilibre ne tiennent pas compte de la cinétique de transfert de chaleur et de masse au sein du lit d'adsorbant. Dans ces modèles, l'équilibre est supposé instantané. Bien que simples, ces modèles peuvent permettre l'obtention de résultats satisfaisants. Les modèles de type « Lumped-parameter » ou encore modèle par bloc fonctionnel, modélisent, quant à eux, les transferts globaux de chaleur et de masse entre le réacteur et l'environnement extérieur, mais considèrent le réacteur comme un volume uniforme. Cette hypothèse simplifie la description du comportement d'un système physique distribuée en le réduisant à un graphe (ou « topologie ») constitué d'éléments séparés les uns des autres, les blocs fonctionnels (souvent appelé modélisation par circuit RC dans la thermique du bâtiment par rapport à l'analogie électrique faite lors de la description du modèle physique). Par rapport aux modèles d'état à l'équilibre, ces modèles « Lumped-parameter » permettent une approximation rapide et plus précise pour dimensionner le réacteur ou simuler ses performances globales. Cependant, ils ne décrivent pas les transferts de matière et d'énergie au sein même du réacteur. Pour une simulation plus fine des transferts au sein du réacteur, il est nécessaire de résoudre spatialement les équations des bilans matière et énergie couplés, pour prendre en compte le transfert de chaleur et de masse au cours du temps à l'intérieur du réacteur (gradient de température, front d'adsorption, etc.). Leurs principaux inconvénients résident dans l'utilisation d'outils de calcul pour résoudre les équations aux dérivées partielles (temps et espace). Certaines hypothèses permettent cependant de réduire la complexité du système à résoudre. Pour résoudre ces systèmes, de nombreux paramètres caractérisant les couples adsorbat/adsorbant sont requis dont la valeur est souvent déterminée par identification.

Dans cette étude, une méthode de type résolution spatiale sera mise en œuvre. Elle se focalisera sur les phénomènes de transferts de matière. L'adsorption compétitive entre l'eau et les COV et la possible désactivation des adsorbants sera également prise en compte. À notre connaissance, aucune étude existante n'a abordé ce type de problématique pour le stockage de chaleur. Cependant, dans les domaines de la catalyse et de la séparation, de nombreux modèles de désactivation ont été développés. (Levenspiel, 1999).



## 2.2. Système et hypothèses

Le réacteur est modélisé comme un réacteur à écoulement piston avec diffusion, sans phénomène de bords.

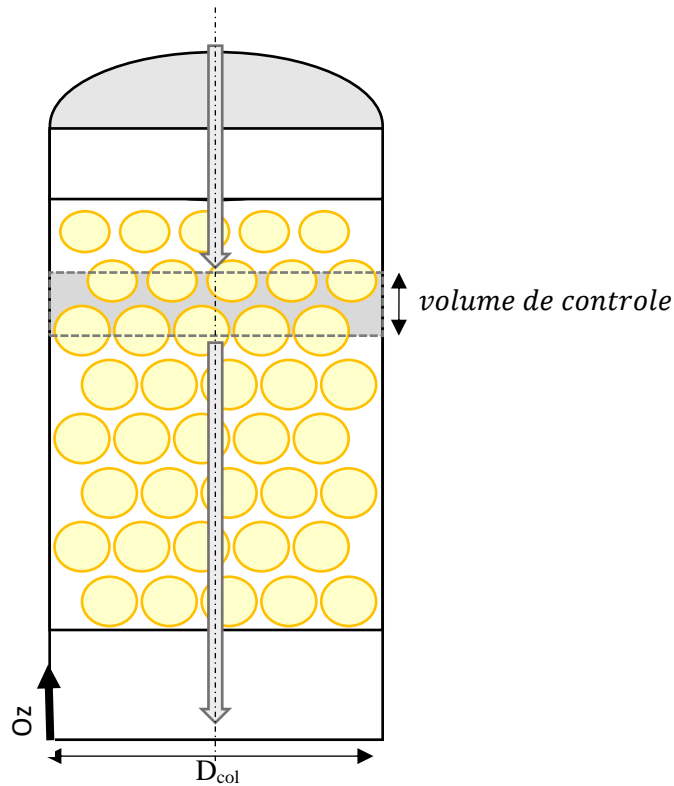


Figure 4-1 : Schéma d'un réacteur de zéolithe 13X modélisé.

On définit :

- Le nombre de Reynolds pour le calcul du Nombre de Peclet :

$$Re_{ah} = \frac{u \cdot d_p \cdot \rho_{ah}}{\mu_{ah}} \quad \text{Équation 7}$$

- Le nombre de Schmidt pour le calcul du Nombre de Peclet :

$$Sc_{ah} = \frac{\mu_{ah} / \rho_{ah}}{D_m} \quad \text{Équation 8}$$

- Le nombre de Peclet (Schweich, 2001) :

$$Pe = \frac{1}{\frac{0,3}{Re_{ah} \cdot Sc_{ah}} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_{ah} \cdot Sc_{ah}}}} \quad \text{Équation 9}$$

- Le nombre de Sherwood :

$$Sh = \frac{K_c \cdot D_c}{D_e} \quad \text{Équation 10}$$

Dans notre configuration, le nombre de Peclet est égal à 2,5. D'après la littérature (Schweich, 2001) pour ces ordres de grandeur de nombre de Peclet, la dispersion axiale existe. Il faut cependant noter qu'en raison des dimensions de notre réacteur, notamment de la faible épaisseur du lit, le temps de séjour est très faible (environ 0,7 s) ; dans ce cas la dispersion axiale sera faible. Nous la négligerons puisque ça valeur n'est que de seulement  $4.10^{-3} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Pour l'établissement des bilans de matières et énergies, plusieurs hypothèses simplificatrices seront admises :

- I. Les pertes de charge à travers le lit d'adsorbant sont négligées : elles sont estimées à 60 Pa à partir de la relation d'Ergun ;
- II. Le réacteur est adiabatique : cette hypothèse se justifie par le type de montage expérimental mis en œuvre ;
- III. La conduction dans la zéolithe est négligée, la bille de zéolithe est donc considérée comme un corps thermiquement mince ;
- IV. La conduction dans le matériau suivant l'axe Oz est négligée : cette hypothèse est justifiée par la faible surface de contact entre grains et la grande résistance de contact ;
- V. L'écoulement de l'air est unidirectionnel suivant l'axe Oz ; on note donc  $u_z = u$  ;
- VI. Le terme de réaction : il n'y a pas de création de vapeur d'eau et le terme de réaction est dû à l'hydratation-déshydratation de la zéolithe suivant la réaction :
 
$$[13X]_s + 8[H_2O]_v \leftrightarrow [13X \cdot 8H_2O]_s \quad \text{Équation 11}$$
- VII. Les phénomènes massiques d'adsorption/désorption sont faibles devant les transferts d'air ; par conséquent, le débit massique est considéré comme invariant, ce qui induit que les échanges d'eau avec le solide sont négligeable par rapport à ceux en phase gazeuse.
- VIII. Il n'y a aucune réaction chimique des COV.
- IX. Les quantités de COV adsorbées étant faibles, la contribution des énergies d'adsorption de ces composés sera négligée dans les bilans d'énergie.

### 2.3. Expressions générales

Dans cette partie, les équations de bilan matière seront présentées pour le transfert de la vapeur d'eau vers le solide. Les mêmes bilans seront effectués pour les COV. Les équations ne seront cependant pas détaillées dans cette partie.

La conservation de la masse totale, c'est-à-dire de la masse d'air et de vapeur d'eau, a pour expression en phase gaz :

$$\frac{\partial(\varepsilon_\ell \rho_{ah})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{ah} \vec{u}) = 0 \quad \text{Équation 12}$$

Où  $\rho_{ah}$  est la masse volumique de l'air humide,  $\vec{u}$  est le vecteur vitesse suivant l'axe Oz et  $\varepsilon_\ell$  est la porosité du lit de billes de zéolithe.

La conservation de la masse de vapeur d'eau a pour expression :

$$\frac{\partial(\varepsilon_\ell \rho_{ah} x_w)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{ah} x_w \vec{u}) = (1 - \varepsilon_\ell) a_g \varphi \quad \text{Équation 13}$$

Où  $x_w$  est la fraction massique de vapeur d'eau,  $\varphi$  est le flux surfacique d'eau transférée entre la phase gaz et la phase solide ; il sera un puits de matière durant la phase d'adsorption et une source durant la phase de désorption. Ce terme, dont l'expression dépend des hypothèses faites sur les transferts gouvernant la cinétique globale, sera explicité dans la suite de ce chapitre.  $a_g$  est la surface spécifique d'une bille de zéolithe, le produit  $(1 - \varepsilon_\ell) a_g$  représente la surface de la zéolithe par unité de volume de réacteur.

L'équation 13 peut être développée comme suit :

$$x_w \left( \frac{\partial \varepsilon_\ell \rho_{ah}}{\partial t} + \frac{\partial u \rho_{ah}}{\partial z} \right) + \left( \varepsilon_\ell \rho_{ah} \frac{\partial x_w}{\partial t} + u \rho_{ah} \frac{\partial x_w}{\partial z} - \rho_{ah} \frac{\partial^2 x_w}{\partial z^2} \right) = (1 - \varepsilon_\ell) a_g \varphi \quad \text{Équation 14}$$

L'échange d'eau dû au phénomène d'adsorption/désorption ne représente que quelques grammes d'eau, quantité faible par rapport à la quantité d'air sec. De ce fait, dans l'expression de la conservation de la masse totale dans l'équation 14, la variation du débit massique sera négligée (Mhimid, 1998). Le bilan matière sur la vapeur d'eau se simplifie alors comme suit :

$$\varepsilon_\ell \rho_{ah} \frac{\partial x_w}{\partial t} + u \rho_{ah} \frac{\partial x_w}{\partial z} - \rho_{ah} \frac{\partial^2 x_w}{\partial z^2} = (1 - \varepsilon_\ell) a_g \varphi \quad \text{Équation 15}$$

Par analogie, l'expression générale du bilan d'énergie en phase gaz est :

$$\frac{\partial(\varepsilon_\ell \rho_{ah} C_{v,ah} T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{ah} C_{p,ah} T \vec{u}) = h(1 - \varepsilon_\ell) a_g (\theta - T) \quad \text{Équation 16}$$

$\varepsilon_\ell \rho_{ah} C_{v,ah} T$  est l'énergie interne de l'air humide par unité de volume de réacteur,  $\rho_{ah} C_{p,ah} T$  son enthalpie,  $\theta$  est la température de la zéolithe et  $h$  le coefficient de convection air humide/zéolithe. Comme pour le bilan matière en phase gazeuse, le fait de négliger l'échange d'eau par rapport aux échanges d'air sec permet d'exprimer le bilan d'énergie sous la forme simplifiée suivante :

$$\varepsilon_\ell \rho_{ah} C_{p,ah}(T) \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon_\ell \rho_{ah} w C_{p,ah}(T) \frac{\partial T}{\partial z} = h(1 - \varepsilon_\ell) a_g (\theta - T) \quad \text{Équation 17}$$

Le bilan d'énergie en phase solide est :

$$\rho_z(1 - \varepsilon_t)\overline{C}_v \frac{\partial \theta}{\partial t} = -h(1 - \varepsilon_\ell)a_g(\theta - T) + \rho_z(1 - \varepsilon_t)\frac{dw}{dt}\Delta H_R \quad \text{Équation 18}$$

où  $\overline{C}_v$  est la capacité calorifique moyenne à volume constant de la zéolithe en phase solide,  $w$  est la quantité d'eau adsorbée sur la zéolithe ( $\text{kg.kg}^{-1}$ ),  $\Delta H_R$  est l'enthalpie d'adsorption,  $\varepsilon_t$  est la porosité totale du support (porosité du lit de zéolithe + micro et macro porosités internes de la zéolithe) et  $\rho_z$  est la masse volumique du solide (masse volumique hors porosité).  $\vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T)$  est le terme de conduction dans la zéolithe. En prenant en compte les hypothèses III et IV, nous pouvons également négliger l'énergie accumulée dans les macropores, ce dernier bilan peut se réécrire comme suit :

$$\rho_z(1 - \varepsilon_t)\overline{C}_v \frac{\partial \theta}{\partial t} = -h(1 - \varepsilon_\ell)a_g(\theta - T) + \rho_z(1 - \varepsilon_t)\frac{d\bar{w}}{dt}\Delta H_R \quad \text{Équation 19}$$

Avec  $\overline{C}_v = C_{v,z} + x_w C_{v,w}$  où  $C_{v,z}$  et  $C_{v,w}$  sont respectivement les capacités calorifiques à volume constant de la zéolithe et de l'eau vapeur.

On notera que le calcul de la vitesse interstitielle prendra en compte la tortuosité  $\tau_\ell$  du lit de bille de zéolithe. Cette vitesse a pour expression :

$$u = \frac{\tau_\ell}{\varepsilon_\ell \Omega} Q \quad \text{Équation 20}$$

Où  $\Omega$  est la section du réacteur. La tortuosité  $\tau_\ell$  sera estimée avec la relation suivante :

$$\tau_\ell = 1 - 0,41 \ln(\varepsilon_t) \quad (\text{Comiti and Renaud, 1989}) \quad \text{Équation 21}$$

## 2.4. Modèles de transfert gaz-solide

Les réactions d'hydratation et de déshydratation impliquent plusieurs étapes en série (figure 4.2) :

- diffusion à travers la couche limite entourant les particules de solide (transfert externe) ;
- diffusion au sein du solide poreux (transfert interne) ;
- adsorption physique ou chimique (eau, COV).

Suivant la nature du couple adsorbat/adsorbant et les conditions opératoires, un ou plusieurs de ces phénomènes peut gouverner la cinétique globale d'adsorption. L'étude de ces possibles phénomènes limitants fera l'objet d'une attention particulière dans nos travaux.

Dans notre cas, le matériau adsorbant présente une double porosité : en effet les billes de zéolithe sont constituées de microcristaux, qui présentent une microporosité, compactée sous forme de

bille. Les espaces entre les microcristaux constituent le second niveau de porosité (macroporosité) (cf. figure 4.2).

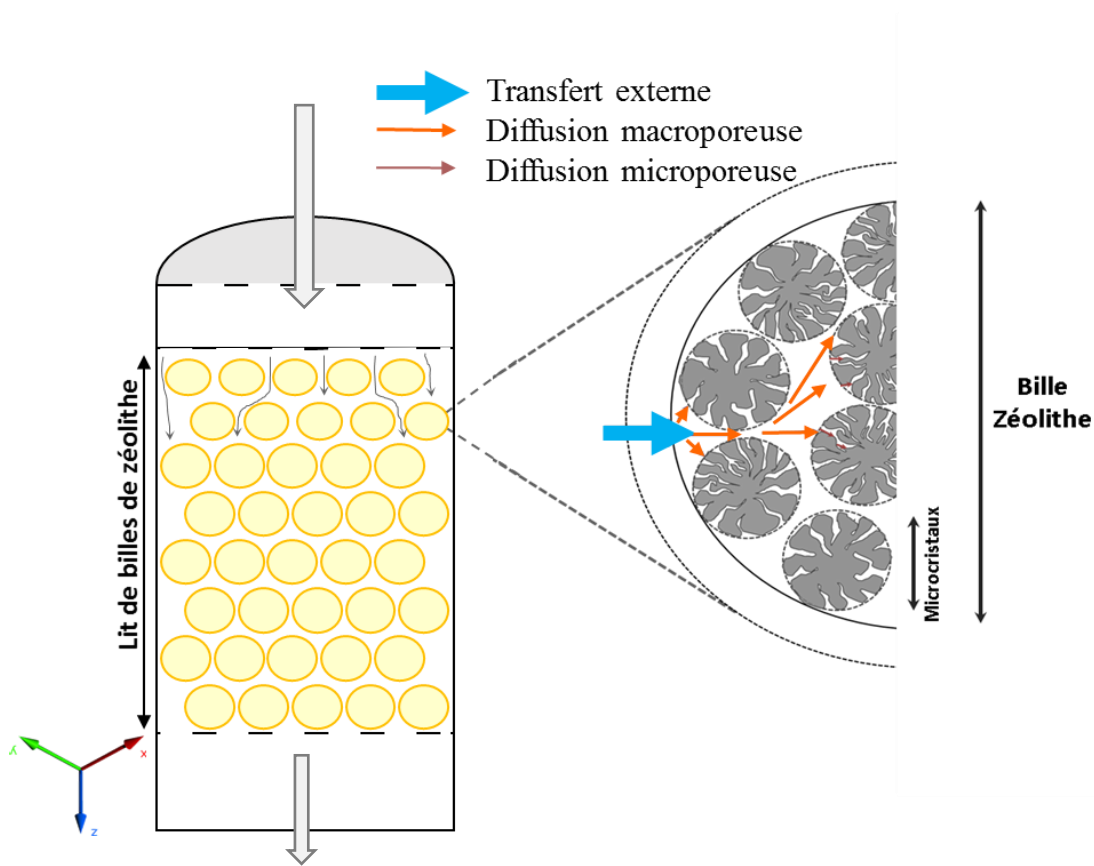


Figure 4-2 : Mécanismes de transport et d'adsorption de l'eau dans les différentes échelles de porosités d'une zéolithe.

## 2.5. Transfert externe

Le transport diffusif à travers une couche limite peut être modélisé comme le produit de la conductance de la couche limite ( $k_e$ ) par la différence entre la concentration de la phase gazeuse ( $C_w$ ) et la concentration à la surface du solide ( $C_w|_{R_p}$ ). L'expression du flux de matière  $a_g \varphi$  est :

$$a_g \varphi = -k_e a_g (C_w - C_w|_{R_p}) \quad \text{Équation 22}$$

Avec :  $C_w = \rho_{ah} x_w$

Dans le cas d'une sphère, la surface spécifique a pour expression :  $a_g = 3/R_p$ .

Dans le matériau, la vapeur d'eau est transportée par diffusion. À la surface de la bille de zéolithe, l'égalité du flux transféré de la couche limite vers la porosité du matériau peut donc s'écrire :

$$a_g \varphi = -k_e \frac{3}{R_p} (C_w - C_w|_{r_m=R_p}) = \frac{3}{R_p} D_{eff} \left. \frac{\partial C}{\partial r_m} \right|_{r_m=R_p} \quad \text{Équation 23}$$

où  $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion effectif et  $\varepsilon_m$  est la porosité interne du matériau. Dans le cas d'un matériau ayant une double porosité (macro et microporosité),  $\varepsilon_m$  sera la macroporosité.

La conductance de transfert  $k_e$  peut être estimée grâce au nombre de Sherwood (Sh), lui-même fonction des nombres de Reynolds (Re) et de Schmidt (Sc) :

$$Sh = \frac{k_e R_p}{2D_{wa}} \quad \text{Équation 24}$$

$D_m$  est le coefficient de diffusion moléculaire de l'eau dans l'air. Les nombres de Reynolds et de Schmidt ont pour expressions :

$$Re = \frac{\rho_{ah} du}{\mu_{ah}} \quad \text{Équation 25}$$

Et

$$Sc = \frac{\mu_{ah}}{D_{wa} \rho_{ah}} \quad \text{Équation 26}$$

$\mu_{ah}$  est la viscosité dynamique de l'air humide.

Différentes corrélations permettent d'évaluer la valeur du nombre de Sherwood (Wakao and Funazkri, 1978) (Brosillon *et al.*, 2001) (Kunii and Levenspiel, 1991). Dans cette étude, la relation de Wakao et Funazkri (Wakao and Funazkri, 1978) sera retenue :

$$Sh = 2 + 1,1Re^{0,6}Sc^{1/3} \text{ pour } 3 < Re < 10^4 \quad \text{Équation 27}$$

## 2.6. Diffusion macroporeuse

Le transport dans la macroporosité de la bille de zéolithe (pores ayant un diamètre supérieur à 50 nm) est un phénomène diffusif à l'échelle macroscopique. Dans ce type de pores, deux types de diffusions volumiques peuvent être distingués :

- la diffusion moléculaire ou encore diffusion de Fick, si l'on considère le milieu comme binaire ;
- la diffusion de Knudsen, diffusion se produisant lorsque les dimensions caractéristiques du système dans lequel le composé diffuse sont comparables ou inférieures au libre parcours moyen du composé. Ce phénomène permet de prendre en compte la géométrie du pore et donc les possibles interactions parois/molécules (fréquentes collisions de la particule avec la paroi du pore).

Soit  $C_M$  la concentration dans la macroporosité. Le bilan dans la phase gaz et dans la macroporosité est :

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} - \frac{1}{r_m^2} \frac{\partial}{\partial r_m} \left( r_m^2 D_{eff} \frac{\partial C_{Mw}}{\partial r_m} \right) = - \frac{(1-\varepsilon_m)}{\varepsilon_m} \rho_z \varphi \quad \text{Équation 28}$$

Dans cette équation,  $w$  est la concentration de l'adsorbat en phase solide. Elle représente la quantité de composés ayant été transféré dans les micropores de la zéolithe.  $\rho_z$  est la masse volumique de zéolithe.

Le coefficient de diffusion effectif permet la prise en compte de la diffusion moléculaire (caractérisée par le coefficient de diffusion  $D_m$ ), de la diffusion de Knudsen moléculaire (caractérisée par le coefficient de diffusion  $D_k$ ) et des propriétés du milieu poreux considéré (tortuosité  $\tau_m$  et macroporosité  $\varepsilon_m$ ). Son expression est (Schweich, 2001) :

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_m}{\tau_m} \left[ \frac{1}{D_{kw}} + \frac{1}{D_k} \right]^{-1} \quad \text{Équation 29}$$

Le coefficient de diffusion de Knudsen peut être déterminé par la corrélation de Bird (Schweich, 2001) :

$$D_{kw} = \frac{8}{3} r_0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad \text{Équation 30}$$

Le coefficient de diffusion moléculaire dépend de la molécule et du fluide dans lequel la molécule diffuse, ici le frottement de l'eau ou des molécules de polluants sur les parois des pores de la zéolithe. Cette donnée est la plus simple d'accès : de nombreuses valeurs sont disponibles dans la littérature pour les composés couramment étudiés (www.epa.gov). Il est important de noter que, comme le coefficient de Knudsen, le coefficient de diffusion moléculaire dépend de la température :

$$D_{wparois} = Cst(P)T^{3/2} \quad \text{Équation 31}$$

Sa valeur peut donc être calculée en fonction de la température à partir d'une valeur de référence.

## 2.7. Diffusion microporeuse

Le composé est transféré des macropores vers les micropores. Le transport des molécules dans ces pores est décrit suivant deux mécanismes (Shafeeyan *et al.*, 2014) :

- la résistance dite barrière (Cavenati *et al.*, 2005) est une résistance engendrée par la restriction de section formée par l'entrée du pore ;
- la diffusion de surface : dans des pores de très petites dimensions, la molécule est toujours soumise aux interactions avec la surface du matériau. Dans ce cas, le transport de l'adsorbat implique des "sauts" successifs de sites actifs en sites actifs (appelée également diffusion solide (Levenspiel, 1999) et (Ruthven, 1984). On suppose alors que la concentration dans la phase gazeuse est nulle, il n'y a pas de terme d'accumulation en phase gazeuse dans le bilan de matière microporeux. Par conséquent, aucun bilan en phase gazeuse n'est réalisé.

Les modèles de transport peuvent faire intervenir le phénomène dit « barrière », la diffusion de surface, ou être une combinaison des deux. Dans cette étude, seule la diffusion de surface sera prise en compte. Nous considérerons que la résistance microporeuse est dominante par rapport à celle de la résistance « barrière » du fait de la géométrie et de la structure des pores de la zéolithe (Shafeeyan *et al.*, 2014). Pour cette dernière, le bilan en  $r_c$  (rayon du microcristal) est :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{3}{r_c} D_\mu \left. \frac{\partial w}{\partial r} \right|_{r_c} \quad \text{Équation 32}$$

Le coefficient de diffusion microporeux  $D_\mu$  est fonction de la quantité adsorbée et de la température. La dépendance à la concentration peut également être prise en compte. L'équation de Darken (Liu *et al.*, 2011) est l'expression la plus couramment employée pour prendre en compte cette dépendance. Elle a pour expression :

$$D_\mu = D_\mu^\infty \left. \frac{d \ln(P_v)}{d \ln(n)} \right|_T \quad \text{Équation 33}$$

La dépendance à la température peut être prise en compte avec une loi de type Arrhenius :

$$D_\mu^\infty = D_\mu^0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad \text{Équation 34}$$

où  $E_d$  est l'énergie d'activation de diffusion de surface (certains auteurs la définissent comme l'énergie d'adsorption, elle est également fonction de la température).

Lorsque la résistance de diffusion de surface domine les transferts, le bilan suivant peut-être écrit :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_\mu \frac{\partial w}{\partial r} \right) \quad \text{Équation 35}$$

## 2.8. Modèle de type Linear Driving Force (LDF)

Bien que les modèles de diffusion décrits dans les paragraphes précédents permettent la description fine des processus de transport dans le matériau, ils sont associés à des systèmes d'équations complexes et coûteux en tant de calcul (Mohsen *et al.*, 2009). De ce fait, de nombreux modèles simplifiés ont été développés et sont utilisés avec succès (Shafeeyan *et al.*, 2014). Les modèles de types LDF (Linear Driving Force) sont sans aucun doute les modèles simplifiés les plus utilisés en adsorption. Ces modèles ont été proposés pour la première fois par Glueckauf et Coates (Glueckauf and Coates, 1947). Ils permettent la description des différents mécanismes de transfert en admettant que ces derniers soient proportionnels à une conductance de transfert de matière et à une différence de concentration. Il sera important de distinguer dans les paragraphes suivants les conductances partielles qui décrivent un seul mécanisme de transports, des conductances globales qui permettent, la prise en compte de plusieurs conductances en série. (Liaw *et al.*, 1979).



De nombreux auteurs ont mis en évidence la bonne adéquation entre les profils de concentrations réels dans un grain d'adsorbant et les profils obtenus avec ce type de modèle (Patton *et al.*, 2004) ; (Liaw *et al.*, 1979) ; (Yang and Doong, 1985) ; (Sircar and Hufton, 2000) ; (Do and Rice, 1986).

De nombreuses corrélations permettent l'estimation de la conductance de transfert  $k_i$  (Shafeeyan *et al.*, 2014). Les modèles LDF sont donc couramment employés du fait de leur simplicité de résolution et des résultats relativement satisfaisants qu'ils permettent d'obtenir, que ce soit dans le domaine du stockage de chaleur (Krese *et al.*, 2018) ou de la séparation en phase gazeuse (Shafeeyan *et al.*, 2014). Cependant ils sous-estiment les quantités de matières transférées aux temps courts (Brodu *et al.*, 2015).

### 2.8.1. Modèle LDF : transfert microporeux

Dans ce premier modèle, le transfert gouvernant la cinétique globale de transfert est la diffusion de surface dans les microcristaux de zéolithe. Les transferts externe et macroporeux ne sont pas limitants. La concentration dans la macroporosité est alors considérée comme homogène et égale à la concentration dans la phase gazeuse. La variation de concentration moyenne en phase solide  $\bar{w}$  a pour expression (Glueckauf, 1955).

$$\frac{d\bar{w}}{dt} = \frac{15\bar{D}_\mu}{r_c^2} (w^* - \bar{w}) \quad \text{Équation 36}$$

où  $w^*$  est la concentration moyenne en phase solide qui serait en équilibre avec la concentration dans la macroporosité, et donc dans ce cas, avec la concentration en phase gazeuse. Dans cette expression, la conductance partielle de transfert moyen microporeux a pour expression  $15\bar{D}_\mu / r_c^2$ .

Le terme source/puits en phase gazeuse vers le solide est alors:

$$(1 - \varepsilon_\ell) a_g \varphi = -(1 - \varepsilon_\ell) \rho_s \frac{d\bar{w}}{dt} \quad \text{Équation 37}$$

### 2.8.2. Modèle LDF : transfert macro-microporeux

Ce deuxième modèle permet de prendre en compte le transfert externe, le transfert macroporeux et le transfert microporeux. Comme pour le modèle microporeux, la concentration dans la macroporosité est considérée comme homogène : elle ne dépend pas de la variable spatiale  $r_m$ . Soit  $\bar{C}$  la concentration moyenne dans la phase gazeuse de la macroporosité de la zéolithe. Une conductance globale permettant de prendre en compte la résistance de transfert externe et la résistance de diffusion dans les macropores, notée  $K$ , peut être définie comme suit :

$$\frac{1}{K} = \left( \frac{R_p}{3\varepsilon_m k_{ext}} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_m D_{eff}} \right) \quad \text{Équation 38}$$

Le terme puits/source est ensuite considéré comme proportionnel à cette conductance et à la différence entre la concentration de la phase gaz à l'extérieur du grain et la concentration moyenne gazeuse dans la macroporosité :

$$(1 - \varepsilon_\ell) a_g \varphi = -(1 - \varepsilon_\ell) K (C - \bar{C}) \quad \text{Équation 39}$$

Afin de décrire l'évolution de la concentration dans la macroporosité, le bilan dans le matériau doit alors être établi :

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \rho_s \frac{d\bar{w}}{dt} = K (C - \bar{C}) \quad \text{Équation 40}$$

La variation de la quantité adsorbée aura pour expression :

$$\frac{d\bar{w}}{dt} = \frac{15\bar{D}_\mu}{r_c^2} (w^* - \bar{w}) \quad \text{Équation 41}$$

Différents modèles de type LDF permettent la prise en compte de l'ensemble des phénomènes de transfert dans un matériau présentant une double porosité. Le modèle le plus utilisé et adapté est le modèle de Glueckauf (Glueckauf, 1955) dans lequel la conductance globale de transfert est définie par :

$$\frac{1}{K'} = \frac{R_p}{3\varepsilon_m k_{ext}} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_m D_{eff}} + \frac{r_c^2}{15D_\mu} \quad \text{Équation 42}$$

L'utilisation de cette conductance globale se limite cependant à des relations d'équilibre gaz/solide linéaire, de type Henry.

## 2.9. Temps caractéristiques

Afin de déterminer le modèle LDF le plus pertinent pour la description du problème, l'estimation des temps caractéristiques relatifs à chaque phénomène de transfert permet de déterminer, s'il existe, le phénomène qui gouverne la cinétique.

Le temps caractéristique des transferts externes  $t_s$ , en coordonnée sphérique, peut être estimé à partir de l'équation 43 (Sun and Meunier, 2003) :

$$t_e = \frac{R_p}{3\varepsilon_m k_{ext}} \quad \text{Équation 43}$$

Le temps caractéristique des transferts par diffusion macroporeuse  $t_m$  est (Brosillon *et al.*, 2001):

$$t_m = \frac{R_p^2}{15\varepsilon_m D_{eff}} \quad \text{Équation 44}$$

Pour finir, le temps caractéristique des transferts par diffusion microporeuse  $t_\mu$  est (Brosillon *et al.*, 2001) :

$$t_\mu = \frac{r_c^2}{15D_\mu} \quad \text{Équation 45}$$

## 2.10. Description des modèles d'équilibre mono-constituants

De nombreux modèles permettent la description des isothermes d'équilibre solide/gaz. Parmi eux, nous pourrions distinguer les modèles empiriques (ou semi-empiriques) des modèles théoriques. Ces modèles permettent également la description d'un ou de plusieurs types d'isothermes.

Parmi les modèles théoriques très largement étudiés, le modèle de Langmuir permet la description d'une adsorption monocouche, il est donc adapté à la description des isothermes de type I. Son expression s'obtient aisément en écrivant un équilibre chimique entre l'adsorbant et l'adsorbé ; l'adsorbant est alors décrit comme possédant un nombre de sites actifs fini. Dans les modèles d'équilibre les concentrations en composés dans la phase gaz est définie d'usage par leurs pressions partielles, par définition elle est la mesure de l'activité thermodynamique des molécules de cette vapeur dans le cas du gaz parfait. Les vapeurs diffusent et réagissent selon leur pression partielle dans le mélange. L'expression de l'isotherme de Langmuir (Sun and Meunier, 2003) est :

$$w = \frac{b_l w_m P_v}{1 + b_l P_v} \quad \text{Équation 46}$$

Pour ce modèle, la dépendance à la température peut être prise en compte par le biais de relations de type Van't Hoff. La constante de Langmuir  $b_l$  dépend alors de la température et de l'énergie d'adsorption du composé sur le support. Cette constante a pour expression (Sun and Meunier, 2003) :

$$b_l = b_l^0 \exp\left(\frac{E_l}{R\theta}\right) \quad \text{Équation 47}$$

Le modèle de Sips (Sips, 1948), modèle empirique également appelé modèle de Langmuir Freundlich du fait de sa forme mathématique proche du modèle de Langmuir, est couramment utilisé dans le domaine du stockage d'énergie par adsorption (Tedds *et al.*, 2011), (Kim *et al.*, 2005). Il permet notamment d'introduire la notion d'hétérogénéité de surface. Son expression est :

$$w = \frac{w_m (b_l P_v)^m}{1 + (b_l P_v)^m} \quad \text{Équation 48}$$

Le coefficient  $m$  permet d'introduire les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Le modèle de Sips a l'avantage tout comme le modèle de Langmuir d'avoir des limites correctes pour les pressions proches de zéro ou très élevées (Hassan *et al.*, 2015) c'est-à-dire que sa description tend vers un modèle de type Henry pour les faibles pressions en adsorbat et il a une limite finie pour les fortes pressions partielles.

La seconde famille de modèles d'isotherme d'équilibre classiquement employés pour la description de l'adsorption de l'eau sur des zéolithes est issue des modèles de Dubinin-Polanyi (Hutson and Yang, 1997). Ces modèles sont basés sur une approche de remplissage de volume. Dans cette approche, la quantité adsorbée n'est fonction que d'un champ de potentiel (Polanyi, 1963). La théorie du potentiel de Polanyi démontre que l'adsorption peut être mesurée par un équilibre entre le potentiel chimique d'un gaz qui est proche de la surface de l'adsorbant et le potentiel chimique de ce gaz très éloigné de l'adsorbant. Dans ce modèle, l'attraction est due majoritairement aux forces de Van Der Waals du gaz à la surface de l'adsorbant ; cette force d'attraction est dépendante de la position de la molécule de gaz par rapport à la surface de l'adsorbant. Dans cette théorie, le gaz se comporte comme un gaz idéal jusqu'à sa saturation dans l'adsorbant (condensation). Cette propriété permet l'extrapolation de l'ensemble des isothermes aux différentes températures à partir d'une unique isotherme. Comme il n'est pas toujours aisé d'obtenir plusieurs isothermes pour un même matériau, cette famille de modèles est devenue la plus populaire dans le domaine de la modélisation du stockage d'énergie (Krese *et al.*, 2018).

Le modèle se formule comme suit :

$$w = f(A) \text{ avec } A = R\theta \ln\left(\frac{P_s}{P}\right) \quad \text{Équation 49}$$

où  $A$  est le potentiel de Polanyi. La fonction  $f$  est définie de manière empirique. Les formulations les plus employées sont les expressions :

- Le modèle de Dubinin-Radushkevich (DR) (Chen and Yang, 1994) :

$$w = w_m \exp\left(-b_d \frac{A^2}{\beta^2}\right) \quad \text{Équation 50}$$

- Le modèle de Dubinin- Astakhov (DA) (Chen and Yang, 1994) :

$$w = w_m \exp\left(-b_d \frac{A^m}{\beta^m}\right) \quad \text{Équation 51}$$

Dans ces deux expressions,  $w_m$  est la quantité maximale adsorbable,  $b_d$  une constante,  $\beta$  un paramètre de normalisation et  $m$  un paramètre lié à la distribution de taille de pores. Comme pour le modèle de Langmuir, ces modèles ne permettent que la description d'adsorption de type

I. Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne permet cependant pas la description de l'adsorption de composés à faible concentration (inconsistance thermodynamique vis-à-vis du modèle de Henry) (Chen and Yang, 1994).

Bien que les modèles précités soient couramment employés pour la description des isothermes eau/zéolithe, ceux-ci ne permettent pas la description d'isothermes de type II, III et IV. Bien que moins employé dans la littérature, le modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller) permet de décrire une adsorption multicouche, et donc les isothermes de ces types. La relation entre la quantité adsorbée  $w$  et la pression de vapeur est la suivante (Brunauer *et al.*, 1938) :

$$w = \frac{w_m c_{BET} P_v/P_s}{(1-P_v/P_s)[1-(P_v/P_s)+c_{BET} P_v/P_s]} \quad \text{Équation 52}$$

où  $w$  est la quantité adsorbée,  $w_m$  la quantité adsorbée sur la monocouche,  $P_v$  et  $P_s$  sont respectivement la pression de vapeur et la pression de vapeur saturante, et  $c_{BET}$  est la constante BET qui est définie comme suit :

$$c_{BET} = \exp\left(\frac{\Delta H_1 - \Delta H_L}{R\theta}\right) \quad \text{Équation 53}$$

où  $\Delta H_1$  est la chaleur d'adsorption de la monocouche et  $\Delta H_L$  est la chaleur d'adsorption des couches supérieures, soit l'enthalpie de vaporisation.

La principale limite du modèle BET est sa limite, égale à l'infini, lorsque la pression de vapeur tend vers l'infini. Elle peut constituer un frein réel à son utilisation, notamment pour la description de phases de désorption durant lesquelles la pression de vapeur peut être élevée et tendre vers la pression de saturation. Afin de pallier ce comportement, le modèle de BET modifié permet d'introduire un nombre de couches limité ( $m$ ). Son expression est (Cerofolini, 1972) :

$$w = \frac{w_m c_{BET} P_v/P_s}{(1-P_v/P_s)} \frac{1-(m+1)(P_v/P_s)^m + m(P_v/P_s)^{m+1}}{1-(P_v/P_s)+c_{BET} P_v/P_s [1-(P_v/P_s)^m]} \quad \text{Équation 54}$$

La dépendance à la température est associée à la constante BET. En effet, la quantité maximale adsorbable sur la monocouche et le nombre de monocouches ne dépendent que des propriétés intrinsèques du matériau. Dans cette constante, la chaleur d'adsorption et l'enthalpie de vaporisation dépendent de la température. Ces variations d'enthalpie sont connues pour l'eau : loin du point critique, l'enthalpie de vaporisation décroît linéairement avec la température (Pérez, 2017). Dans les travaux de (Staudt *et al.*, 2013), une approche simplifiée est reportée, qui consiste à utiliser une loi de type Arrhénius pour le calcul de la constante BET :

$$c_{BET} = C_{BET}^0 \exp\left(\frac{E_{ads}}{R\theta}\right) \quad \text{Équation 55}$$

Cette description ne fait cependant intervenir qu'une seule chaleur d'adsorption, hypothèse forte vis-à-vis de la construction de ce modèle.

De nombreux autres modèles existent. Nous pouvons encore citer le modèle de Freundlich (Freundlich, 1907), couramment utilisé lorsque les sites d'adsorption sont hétérogènes et que les adsorbants présentent des pores de tailles variables :

$$w = Kf (P_v)^m \quad \text{Équation 56}$$

Où  $K$  est la constante de Freundlich et  $m$  la constante caractéristique des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant, qui est généralement inférieure à 1. Plus  $m$  est faible, plus les interactions sont faibles.

Pour conclure, de nombreux travaux se basent sur des modèles d'isothermes d'adsorption empiriques. Certains d'entre eux, sont adaptés de modèles physiques (Freundlich, 1907) (Sips, 1948), d'autres simplement des modèles mathématiques (utilisation de polynômes par exemple) (Tatsidjodoung, 2014). Le tableau 4.1 synthétise ces différents modèles. Les commentaires associés à chaque modèle dans le tableau 4.1 sont en parti issue des travaux de Do et Rice en 1986.

Modèle Isotherme	Type d'isotherme	Expression	Dépendance à la température	Commentaires
Langmuir	Monocouche Type I	$w = \frac{b_l W_m C}{1 + b_l C}$	$b_l = b_l^0 \exp\left(\frac{E}{R\theta}\right)$	Loi de Henry respectée et limite finie
Freundlich	-	$w = K(P_v)^m$		Loi de Henry non respectée et pas de limite de saturation
Sips	Type I	$w = \frac{w_m (b_s P_v)^m}{1 + (b_s P_v)^m}$	$b_s = b_s^0 \exp\left(\frac{E}{R\theta}\right)$	Loi de Henry respectée et limite finie
DR	Remplissage volumique Type I	$w = w_m \exp\left(-b_d \frac{A^2}{\beta^2}\right)$		Loi de Henry non respectée, mais limite finie
DA	Remplissage volumique Type I	$w = w_m \exp\left(-b_d \frac{A^m}{\beta^m}\right)$		Loi de Henry non respectée, mais limite finie
BET	Multicouche Type II, III et IV	$\frac{1}{w[(P_v/P_s) - 1]} = \frac{c - 1}{w_m c} \left(\frac{P_v}{P_s}\right) + \frac{1}{w_m c}$	$c = c^0 \exp\left(\frac{E}{R\theta}\right)$	Loi de Henry respectée, mais pas de limite finie
BET modifié	Multicouche Type II, III et IV	$w = \frac{w_m c_{BET} P_v}{(1 - P_v/P_s)} \times \frac{1 - (m + 1)(P_v/P_s)^m + m(P_v/P_s)^{m+1}}{1 - (P_v/P_s) + c_{BET} P_v [1 - (P_v/P_s)^m]}$	$c_{BET} = c_{BET}^0 \exp\left(\frac{E}{R\theta}\right)$	Loi de Henry respectée et limite finie

Tableau 4-1 : Modèles d'équilibre solide – gaz ; applications au domaine du stockage d'énergie par adsorption.

## 2.11. Description des modèles d'équilibre multi-constituants

L'étude de l'impact de la présence d'un COV sur les performances d'une zéolithe pour le stockage d'énergie, et donc sur les capacités d'adsorption de l'eau sur cette zéolithe, nécessite la prise en compte de la coadsorption de l'eau et du COV. Afin de modéliser de tels phénomènes, il est nécessaire d'utiliser des isothermes de mélange. Un des modèles de mélange très employé pour la description de telles isothermes est le modèle de Langmuir généralisé, qui a pour expression (Hassan *et al.*, 2015) (Sun and Meunier, 2003) :

$$w_i = \frac{W_{m,i} k_{L,i} P_i}{1 + \sum_j k_{L,j} P_j} \quad \text{Équation 57}$$

Le modèle de Langmuir généralisé se décline de manière analogue :

$$w_i = \frac{W_{m,i} k_{L,i} P_i^{m_i}}{1 + \sum_j k_{L,j} P_j^{m_j}} \quad \text{Équation 58}$$

Ce modèle ne tend pas vers un comportement de type Henry (non linéaire) pour les faibles concentrations.

D'un point de vue expérimental, il reste complexe d'obtenir les données nécessaires à l'utilisation de ces modèles (Sun and Meunier, 2003). En effet, ils nécessitent l'établissement d'isothermes de coadsorption.

## 2.12. Modèle de désactivation

Dans cette partie, un modèle permettant de décrire la diminution des capacités d'adsorption d'un matériau est proposé, il est construit par analogie aux modèles disponibles dans le domaine de la catalyse. En effet, la diminution des performances de supports réactifs est bien documentée dans ce domaine. L'article de Bartholomew (Bartholomew, 2001) décrit la désactivation d'un catalyseur comme la perte dans le temps de l'activité ou de la sélectivité catalytique. Ce problème est préoccupant et persistant dans la pratique des procédés catalytiques industriels. Il engendre des coûts de maintenance importants, c'est pourquoi beaucoup de moyens sont mis en oeuvre pour comprendre et solutionner ce problème récurrent. L'étude exhaustive des différents mécanismes de désactivation sort du cadre des présents travaux, il pourrait cependant être intéressant de poursuivre cette étude dans des recherches futures pour optimiser la modélisation du procédé.

Le phénomène de désactivation est complexe, car il est multi factoriels et dépend des conditions opératoires et des réactions mises en jeu. De ce fait, le temps de vie d'un catalyseur peut être très variable (temps de désactivation total) : il peut être de quelques secondes pour les catalyseurs de

craquage alors qu'il peut atteindre 5 à 10 ans pour les catalyseurs au fer dans la synthèse d'ammoniac.

Ce phénomène de désactivation peut être modélisé en fonction de son origine : réaction, érosion, bouchage, condensations, etc. Ces nombreux mécanismes de désactivation peuvent être regroupés en six mécanismes récapitulés dans le tableau 4.2.

Mécanisme	Type	Description
Empoisonnement	Chimique	Forte chimisorption des espèces sur les sites catalytiques, bloquant ainsi les sites pour la réaction catalytique
Encrassement	Mécanique	Dépôt physique d'espèces de la phase fluide sur la surface catalytique et dans les pores du catalyseur
Dégradation thermique	Thermique	Perte de la surface catalytique, diminution de la surface du support et des réactions actives entre la phase et le support induite par la chaleur
Formation de vapeur	Chimique	Réaction entre le gaz avec la phase catalytique pour produire un composé volatil
Réaction vapeur/solide ou solide/solide	Chimique	Réaction d'un fluide, d'un support ou d'un sous produit avec la phase catalytique pour produire une phase inactive
Abrasion/ écrasement	Mécanique	Perte de matériau catalytique due à l'abrasion
		Perte de surface interne due à l'écrasement mécanique de la particule de catalyseur

Tableau 4-2 : Récapitulatif des principaux mécanismes de désactivation catalytique (Bartholomew, 2001).

Nous supposons que la désactivation de la zéolithe est de type encrassement. En effet, les COV cumulés dans le volume poreux de la zéolithe bloquent l'accès des pores (site d'adsorption). Cette désactivation est illustrée sur la figure 4.3 : la surface spécifique (mesurée par la méthode BET) décroît de manière exponentielle au fur et à mesure que le styrène sous forme de polystyrène s'accumule dans la matrice poreuse.

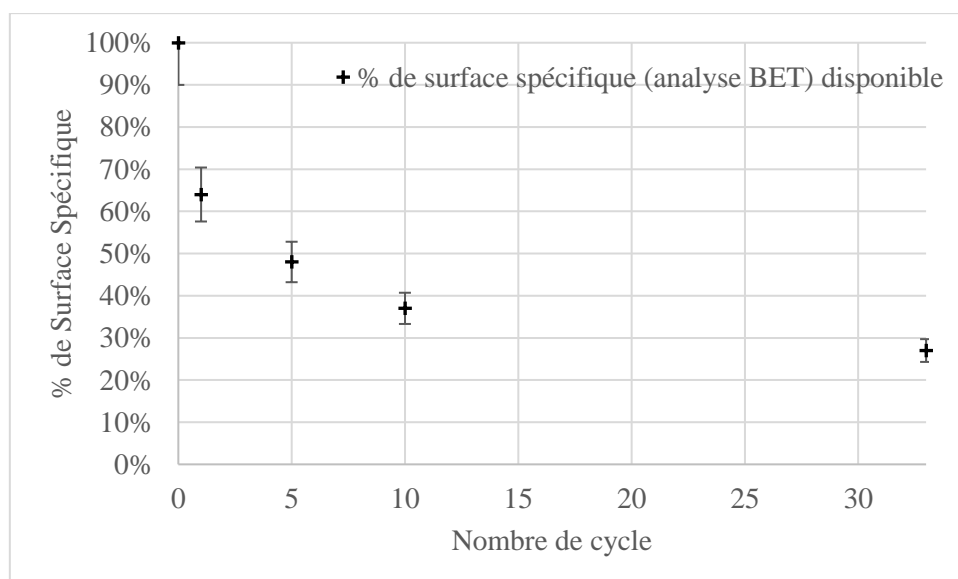


Figure 4-3 : Décroissance des surfaces spécifiques (mesurée par la méthode BET) de la zéolithe 13X pendant les essais en présence de styrène en pourcentage par rapport à la surface spécifique d'un échantillon de zéolithe bruts (chapitre 3).



Maxted (Maxted, 1951), et Butt (Butt and Petersen, 1988) définissent ce type de désactivation comme un empoisonnement de type parallèle. Dans ces travaux, il est proposé de définir le coefficient d'activité de la zéolithe comme le rapport entre le nombre de sites d'adsorption disponibles ( $S_{disponible}$ ) sur le nombre de sites d'adsorption disponible pour la zéolithe avant cyclage. Nous ferons l'hypothèse que l'évolution dans le temps du nombre de sites disponibles est proportionnelle à une constante cinétique et à la quantité de COV adsorbée :

$$\frac{dS_{disponible}}{dt} = -kd \cdot [AS] \quad \text{Équation 59}$$

Et donc

$$\frac{dW_m}{dt} = -kd \cdot [AS] \quad \text{Équation 60}$$

Nous avons donc une modification de l'équilibre dans le temps, le matériau adsorbant à l'instant  $t = 0$  s, est dit bruts, c'est-à-dire que la quantité maximale adsorbable à l'équilibre thermodynamique est disponible. Au fur à mesure des cycles, et donc des quantités de COV adsorbées, le nombre de sites occupés augmente, la capacité d'adsorption diminue.

### **3. Synthèse des bilans matière et d'énergie, résolution du système**

Le tableau 4.3 synthétise les différents modèles qui seront étudiés en fonction des limitations de transfert pris en compte. Pour la résolution, la variable d'espace  $z$  est discrétisée et les dérivées spatiales sont exprimées par des différences finies. Le système d'Équation aux Dérivées Partielles (EDP) est alors réduit à un système de  $n$  Équations Différentielles Ordinaires (EDO). Ce système est résolu par la méthode de Gear (Matlab, ODE15s). Les paramètres identifiés le sont à partir des résultats expérimentaux par une méthode des moindres carrés mettant en œuvre l'algorithme de Levenberg-Marquardt (Matlab, nlinfit). L'identification des différents paramètres des isothermes de sorption eau/zéolithe est faite par minimisation du critère des moindres carrés par la méthode de gradient réduit. Le critère, noté MC (Ayawei *et al.*, 2017), est défini par :

$$MC = \sqrt{\sum \frac{1}{N_{exp}} \frac{(q_{exp} - q_{mod})^2}{q_{exp}^2}} \quad \text{Équation 61}$$

Type de Bilan	Phase	Expression	Equation
<b>Bilans matière</b>			
Limitation microporeuse	Phase gazeuse	$\varepsilon_\ell \rho_{ah} \frac{\partial x_w}{\partial t} + u \rho_{ah} \frac{\partial x_w}{\partial z} - \rho_{ah} D_{ax} \frac{\partial^2 x_w}{\partial z^2} = -(1 - \varepsilon_\ell) \rho_s \frac{d\bar{w}}{dt}$	15 et 37
	Phase solide - micropore	$\frac{d\bar{w}}{dt} = \frac{15D_\mu}{r_c^2} (w^* - \bar{w})$	36
Limitation transfert externe - macroporeuse - microporeuse	Phase gazeuse	$\varepsilon_\ell \rho_{ah} \frac{\partial x_w}{\partial t} + u \rho_{ah} \frac{\partial x_w}{\partial z} - \rho_{ah} D_{ax} \frac{\partial^2 x_w}{\partial z^2} = -(1 - \varepsilon_\ell) \left( \frac{R_p}{3\varepsilon_m k_{ext}} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_m D_{eff}} \right)^{-1} (C - \bar{C})$	15 et 38
	Phase gazeuse - macropore	$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \rho_s \frac{d\bar{w}}{dt} = \left( \frac{R_p}{3\varepsilon_m k_{ext}} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_m D_{eff}} \right)^{-1} (C - \bar{C})$	38 et 40
	Phase solide - micropore	$\frac{d\bar{w}}{dt} = \frac{15D_\mu}{r_c^2} (w^* - \bar{w})$	36
<b>Bilans d'énergie</b>			
	Phase gazeuse	$\varepsilon_\ell \rho_{ah} C_{v,a} \frac{\partial T}{\partial t} + u \rho_{ah} C_{p,a} \frac{\partial T}{\partial z} = h(1 - \varepsilon_\ell) a_g (\theta - T)$	17
	Phase solide	$\rho_z (1 - \varepsilon_t) \bar{C}_v \frac{\partial \theta}{\partial t} = -h(1 - \varepsilon_\ell) a_g (\theta - T) + \rho_z (1 - \varepsilon_t) \frac{dw}{dt} \Delta H_R$	19

Tableau 4-3 : Récapitulatif des différents bilans matière et énergie, les conditions limites sont du type Dirichlet.

## 4. Choix et validation du choix des modèles

Dans cette partie, les différents modèles décrits dans le paragraphe précédent seront mis en œuvre pour modéliser les expériences présentées dans la chapitre 3. Cette étude se restreindra cependant à la zéolithe 13X. Les phénomènes d'adsorption/désorption étant complexes (compétition, déplacement d'équilibre du fait des variations de température), les modèles seront étudiés dans un premier temps sur les cas simples (courbe de percée monoconstituant), afin de valider pas à pas les modèles en limitant à chacune des étapes le nombre de paramètres à identifier. Les tableaux en Annexe 3 récapitulent toutes les caractéristiques et valeurs d'entrée utilisées pour modéliser le réacteur.

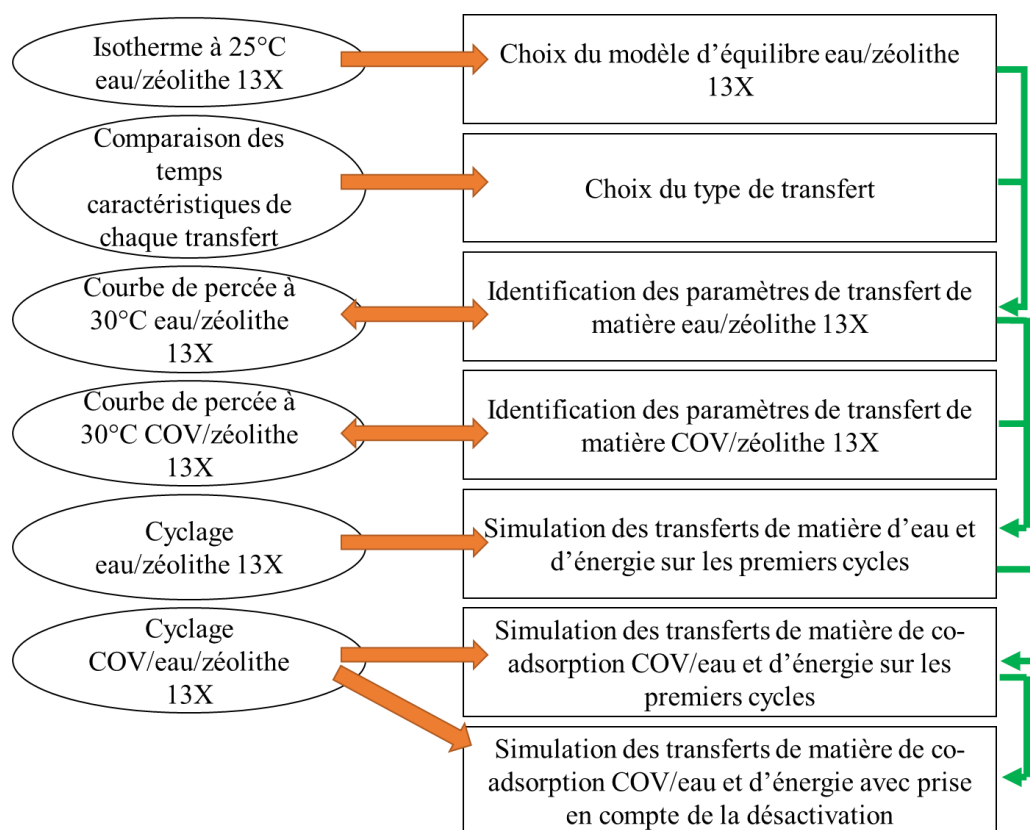


Figure 4-4 : Démarche utilisée pour effectuer le développement d'un modèle de transfert dans un système de stockage thermo-chimique.

### 4.1. Etude des modèles d'équilibre

Les paramètres de l'ensemble des modèles d'équilibre décrits dans la partie précédente ont été identifiés pour le couple eau/zéolithe à 25°C. L'énergie d'adsorption ( $E_{ads}$ ) a également été déterminée expérimentalement à l'aide du matériel disponible à l'IS2M ; elle est égale à 62160,8 J.mol<sup>-1</sup>. Les résultats de ces identifications sont présentés sur la figure 4.5 a et 4.5 b et le tableau 4.5.

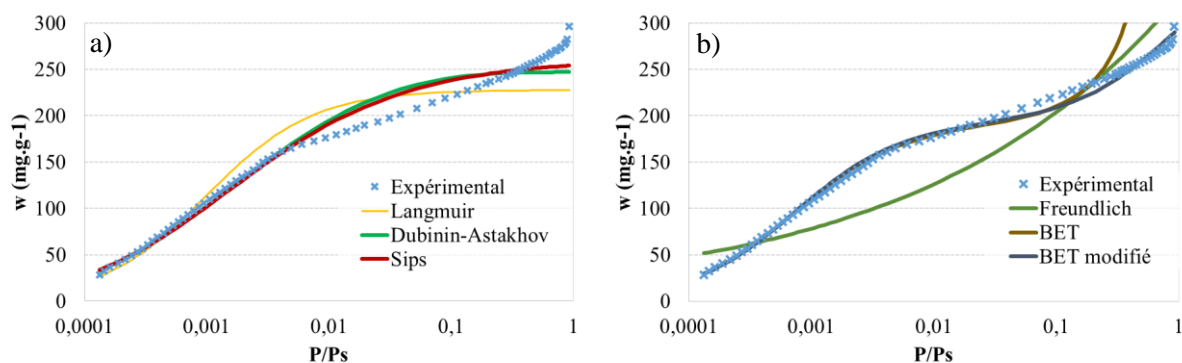


Figure 4-5 : Comparaison de l'isotherme eau/zéolithe 13X à 25°C avec différents modèles d'isotherme. La figure a regroupe les modèles d'isothermes de type I et la figure b regroupe les autres isothermes de types multicouches.

Modèles	Paramètres identifiés		Unités	Critères des moindres carrés
<b>Langmuir</b>	$E_{ads}$	62160,8	$J.mol^{-1}$	0,117
	$b_0$	$4,06.10^{-12}$	$Pa^{-1}$	
	$w_m$	228	$mg.g^{-1}$	
<b>Dubinin-Astakhov</b>	$E$	17801,95	$J.mol^{-1}$	0,075
	$m$	3,23		
	$w_m$	247	$mg.g^{-1}$	
<b>Sips</b>	$b_s$	$6,05.10^{-1}$		0,066
	$m$	$5,60.10^{-1}$		
	$w_m$	261	$mg.g^{-1}$	
<b>Freundlich</b>	$K$	$6,16.10^1$		0,239
	$m$	4,82		
<b>BET</b>	$c$	$1,39.10^3$		0,028
	$w_m$	190	$mg.g^{-1}$	
<b>BET modifié</b>	$E_{ads}$	62160,8	$J.mol^{-1}$	0,030
	$C_{BET}^0$	$2,11.10^{-12}$		
	$m$	2	nombre de couche	
	$w_m$	192	$mg.g^{-1}$	

Tableau 4-4 : Paramètres des modèles identifiés à partir de l'isotherme eau/zéolithe 13X à 25°C,  $E_{ads}$  est mesuré expérimentalement.

Trois types de comportements peuvent être observés. Le modèle de Freundlich ne décrit pas correctement l'isotherme, et cela, quelle que soit la pression de vapeur considérée (figure 4.5 b). En effet, son expression et notamment sa limite qui tend vers l'infini pour les fortes pressions de vapeur n'est pas en accord avec le comportement proche d'une isotherme de type I.

Les isothermes permettant la description d'isotherme de type I sont présentées sur la figure 4.5 a. Les modèles de Dubinin-Astakhov et de Sips sont proches, ils décrivent particulièrement bien l'isotherme pour une gamme de pression relative comprise entre 0 et 0,005. Le modèle de Langmuir décrit correctement les points expérimentaux pour les faibles pressions relatives.

Cependant, il surestime les quantités adsorbées pour des pressions relatives comprises entre 0,001 et 0,10, puis, pour la gamme de 0,10 à 1, les sous-estime.

Les modèles BET et BET modifié décrivent particulièrement bien l'isotherme pour des pressions relatives comprises entre de 0 à 0,025 d'humidité relative. Pour les pressions relatives supérieures à 0,11, le modèle BET diverge du fait de sa limite infinie quand  $P/P_s$  tend vers 1. Au contraire, le modèle BET modifié permet une description correcte de l'isotherme sur pratiquement tout l'ensemble de la gamme de pression de vapeur relative. Le nombre de couches de molécules d'eau adsorbables dans les pores de la zéolithe identifié avec le modèle BET modifié est de 2, ce qui est cohérent avec les dimensions des micropores de la zéolithe (tableau 4.5). Le tableau 4.5 synthétise les différents paramètres identifiés pour chaque modèle. Il est intéressant de noter que les paramètres identifiés obtiennent des valeurs physiquement cohérentes. Le critère de convergence est en accord avec les analyses qualitatives précédentes, les modèles permettant la meilleure identification sont dans l'ordre suivant : BET modifié  $\approx$  BET > Sips  $\approx$  Dubinin-Astakhov > Langmuir > Freundlich.

Pour compléter l'étude de ces modèles (Langmuir, Dubinin-Astokhov et BET modifié), une série d'expériences permettant la détermination des quantités adsorbées en fonction de la température a été mise en œuvre avec le prototype Percée. Les quantités d'eau adsorbables ont été déterminées pour une gamme de températures comprises entre 303 et 433 K avec l'établissement des courbes de percée pour une pression de vapeur d'eau en entrée constante et égale à 1200 Pa. Bien que ces résultats puissent présenter des incertitudes non négligeables (chapitre 3), ils permettent d'étudier la pertinence des trois modèles retenus pour des modélisations non isothermes. Comme indiqué précédemment, les modèles de Langmuir et Dubinin-Astakhov ne nécessitent pas l'identification de paramètres pour extrapoler les isothermes aux différentes températures. Ces deux modèles sont relativement proches. Ils surestiment les quantités adsorbées.

Pour modéliser l'équilibre à différentes températures avec le modèle BET modifié, il est nécessaire de déterminer l'expression de  $C_{\text{BET}}$  en fonction de la température. Comme proposé dans le paragraphe précédent, une relation de type Arrhenius est mise en œuvre pour cette modélisation. L'utilisation de cette relation permet l'obtention de résultats en accord avec les résultats expérimentaux (figure 4.6) avec les mêmes paramètres que ceux du tableau 4.6.

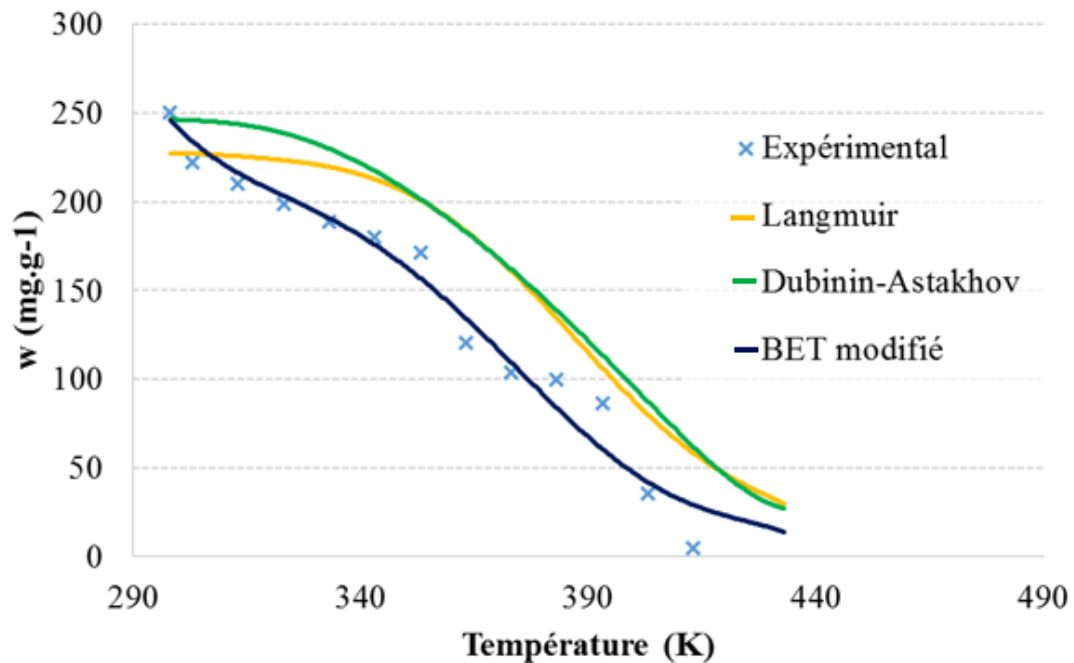


Figure 4-6 : Quantités d'eau adsorbées expérimentales et modélisées (Langmuir, Dubinin-Astakhov et BET modifié) en fonction de la température pour une pression de vapeur d'eau égale à 1200 Pa.

Le modèle BET semble donc être le plus pertinent pour modéliser des isothermes d'équilibre, ce qui est bien évidemment en partie dû à la méthodologie employée ici : un paramètre est identifié pour prendre en compte la dépendance à la température. Le modèle de Dubinin-Astakhov, qui ne nécessite pas d'identification, et le modèle de Langmuir, qui nécessite seulement une énergie d'adsorption, seront également retenus, car ils permettent l'obtention de résultats satisfaisants. De ce fait, ces trois modèles seront retenus et comparés pour la suite de cette étude.

## 4.2. Etude et validation des modèles de transfert de matière

### 4.2.1. Temps caractéristiques

Afin de déterminer si un phénomène de transport est limitant, les temps caractéristiques associés ont été estimés. Le tableau 4.6 synthétise les résultats de ces estimations réalisées pour des transferts entre la vapeur d'eau et la zéolithe 13X ; les conditions opératoires sont celles mises en œuvre sur le prototype Percée. La principale difficulté associée à cette approche réside dans la détermination de certaines propriétés de structure de la zéolithe et du coefficient de diffusion de surface. Afin de pallier cette difficulté, pour les grandeurs ne pouvant être déterminées expérimentalement, des ordres de grandeur minimum et maximum issus de la littérature ont été utilisés.

Transfert		Paramètres <sup>b</sup>	Ref.	Temps (s)
Externe <sup>a</sup>	moyen	Re = 49	Équation 25	$t_{\text{ext}} = 3,0 \cdot 10^{-3}$
		Sc = 0,62		
		Sh = 12		
		$k_e = 0,18$		
Macro <sup>a</sup>	min.	$r_0 = 20 \cdot 10^{-9}$ m	[1] et [5]	$t_{m,\text{min}} = 7,9 \cdot 10^{-2}$
		$\varepsilon_{p,m} = 0,3$	[2]	
		$\tau_{p,m} = 1,4$	[3]	
		$D_k = 7,9 \cdot 10^{-6}$ m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	Équation 30	
		$D_{\text{eff}} = 7,9 \cdot 10^{-6}$ m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	Équation 29	
	max.	$r_0 = 1 \cdot 10^{-9}$ mm	[1] et [5]	$t_{m,\text{max}} = 8,7 \cdot 10^1$
		$\varepsilon_{p,m} = 0,3$	[2]	
		$\tau_{p,m} = 1,4$	[3]	
		$D_k = 4,0 \cdot 10^{-7}$ m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	Équation 30	
		$D_{\text{eff}} = 4,0 \cdot 10^{-7}$ m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	Équation 29	
Micro	min.	$d_\mu = 1 \cdot 10^{-6}$ μm	[2]	$t_{\mu,\text{min}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$
		$\varepsilon_{p,\mu} = 0,3$	[2]	
		$D_\mu = 1 \cdot 10^{-10}$ m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	[3] et [4]	
	max	$d_\mu = 6 \cdot 10^{-6}$ μm	[2]	$t_{\mu,\text{max}} = 9,0$
		$\varepsilon_{p,\mu} = 0,3$	[2]	
		$D_\mu = 1 \cdot 10^{-12}$ m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	[3] et [4]	

*a* – Le diamètre de la bille de zéolithe est pris égal à 1,6 mm pour l'ensemble des calculs.

*b* – le coefficient de diffusion moléculaire de l'eau, est pris égale à  $2,5 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 25°C (outils EPA) ; sa valeur à la température de référence est égale à  $2,5 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> (Perry et al., 1997)

[1] (Perry et al., 1997), [2] (Sun and Meunier, 2003), [3] (Yang, 1987), [4] (Tatsidjodoung, 2014), [5] (Mitchell et al., 2012)

Tableau 4-5 : Synthèse des temps de transport caractéristiques et des valeurs minimales et maximales utilisées pour leur estimation lors des transferts entre la vapeur d'eau /zéolithe 13X

Comme attendu pour les phénomènes de transfert de matière en phase gazeuse et pour des vitesses d'air importantes, le transfert externe n'est pas limitant. Il est de plus le seul ne nécessitant pas d'hypothèse importante pour son calcul. A contrario, du fait de la grande variabilité des propriétés des matériaux et des coefficients de diffusion de surface, les temps caractéristiques de diffusion macroporeuse et de diffusion microporeuse présentent une zone de recouvrement importante. Aucun phénomène gouvernant le transfert de matière ne peut donc être déterminé *a priori* par cette approche. Seul le transfert externe peut être négligé. Une seconde approche, expérimentale, peut être mise en œuvre pour tenter d'affiner ce résultat. Elle est présentée dans le paragraphe suivant.

### 4.3. Impact de la taille de la bille de zéolithe

L'étude des phénomènes gouvernant la dynamique des transferts de matière peut également être effectuée par le biais de méthodes expérimentales. Afin de déterminer si une résistance de transfert macroporeuse existe, une série d'essais pour différents diamètres de billes de zéolithe 13X a été mise en œuvre. Pour déterminer le phénomène de transfert gouvernant la cinétique, nous nous sommes intéressés à l'évolution des courbes de percée en fonction du diamètre des billes de zéolithe. Pour ce faire, la zéolithe brute de diamètre compris entre 1,2 mm à 2 mm a été broyée et tamisée pour obtenir cinq classes granulométriques : 0,063-0,160 mm, 0,160-0,315 mm, 0,420-0,630 mm, 1,25-1,6 mm et 1,6-2,0 mm. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.7.

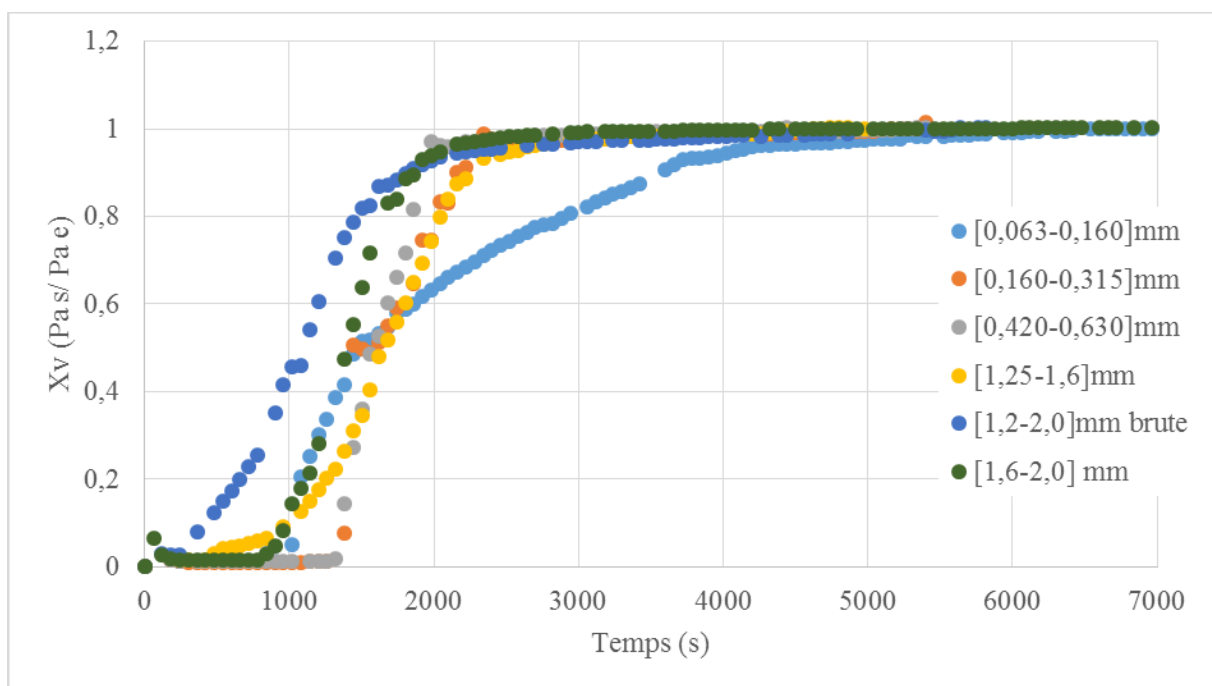


Figure 4-7 : Courbes de percée de la vapeur d'eau ( $P_v=1500\text{Pa}$ ) sur les zéolithes 13X de différentes granulométries.

Deux phénomènes peuvent être observés avec ces expérimentations. Premièrement, il y a une nette augmentation des quantités adsorbées pour les zéolithes qui ont subi un tamisage (c'est-à-dire tous les échantillons testés à l'exception de la zéolithe brute). Ce résultat reste à ce jour à expliquer.

Deuxièmement, concernant la dynamique des courbes de percée, à l'exception de la courbe de percée réalisée pour une poudre très fine (0,063-0,160 mm), les pentes des courbes de percée sont très peu modifiées avec la variation du diamètre des billes. Pour les diamètres plus faibles (notamment 0,160-0,315 mm et 0,420-0,630 mm), les pentes sont légèrement supérieures. En plus les temps de percée les plus longs sont associés aux diamètres les plus faibles, ce qui tend à



montrer que le transfert macroporeux joue un rôle dans la cinétique globale d'adsorption de l'eau. Ces résultats pourraient cependant être affinés, en réalisant ces mêmes essais pour des hauteurs d'adsorbant plus importantes par exemple.

#### 4.4. Modélisation des courbes de percée vapeur d'eau/zéolithe 13X

Les conclusions des premières analyses concernant la pertinence des modèles de transfert n'étant pas satisfaisantes, ces différents modèles sont étudiés en modélisant les courbes de percées vapeur d'eau/zéolithe 13X. Pour ce faire, les résultats obtenus avec le modèle de transferts exclusivement microporeux (figure 8 a) et celui prenant en compte les transferts micro et macroporeux sont présentés sur la figure 8 b. Les trois modèles d'équilibre sélectionnés, à savoir Langmuir, Dubinin-Astokhov et BET modifié, sont mis en œuvre. La modélisation est réalisée pour un essai dynamique avec pour une pression de vapeur d'eau égale à 1450 Pa, une température de 25°C et un lit composé de 1 g de zéolithe 13X. Ces modélisations permettent également, dans la configuration la plus simple réalisée dans notre étude, d'identifier le coefficient de diffusion de surface, et certaines caractéristiques du lit d'adsorbant telles que la porosité (annexe 3), données non accessibles expérimentalement dans le cadre de cette étude.

Tous les modèles d'équilibre prenant en compte des transferts exclusivement microporeux décrivent de manière satisfaisante la courbe de percée, quel que soit le modèle d'équilibre (figure 8 a). Bien que le modèle d'équilibre de BET modifié soit légèrement plus précis que ceux de Langmuir et Dubinin-Astakhov, les différences sont faibles. Les coefficients des moindres carrés (cf. tableau 4.6) sont respectivement égaux à 0,31, 0,33 et 0,30 pour les modèles de Dubinin-Astakhov, de Langmuir et BET modifié. Le modèle BET modifié semble le plus pertinent pour cette modélisation. Les cinétiques d'adsorption pour les temps courts sont légèrement surestimées avec ce modèle de transfert, les temps de percée sont surestimés.

La prise en compte des transferts micro et macroporeux ne permet pas d'améliorer la modélisation de la courbe de percée expérimentale (coefficient des moindres carrés de 2,7 pour les trois modèles d'équilibre) (cf. tableau 4.6). Bien au contraire, la percée est instantanée, la fuite d'eau en sortie du réacteur à un niveau élevé (proche de 50% (cf. figure 4.8 b) de la pression de vapeur d'entrée). La limite du modèle LDF pour la description des phénomènes sur les temps courts a déjà été mise en avant dans la littérature (Sun and Meunier, 2003) ; (Yang, 1987). En effet, dans ce type de modèle, nous supposons que les transferts de diffusion dans la macroporosité ne dépendent que d'une concentration moyenne dans le matériau et d'une résistance moyenne au transfert. Or, lorsque le matériau est déshydraté, cette résistance est très faible, voire inexistante, pour les couches extérieures du matériau. Au fur et à mesure que les

couches extérieures du matériau se charge en eau, la résistance globale augmente, la vapeur d'eau doit diffuser dans la macroporosité pour atteindre des microcristaux non saturés.

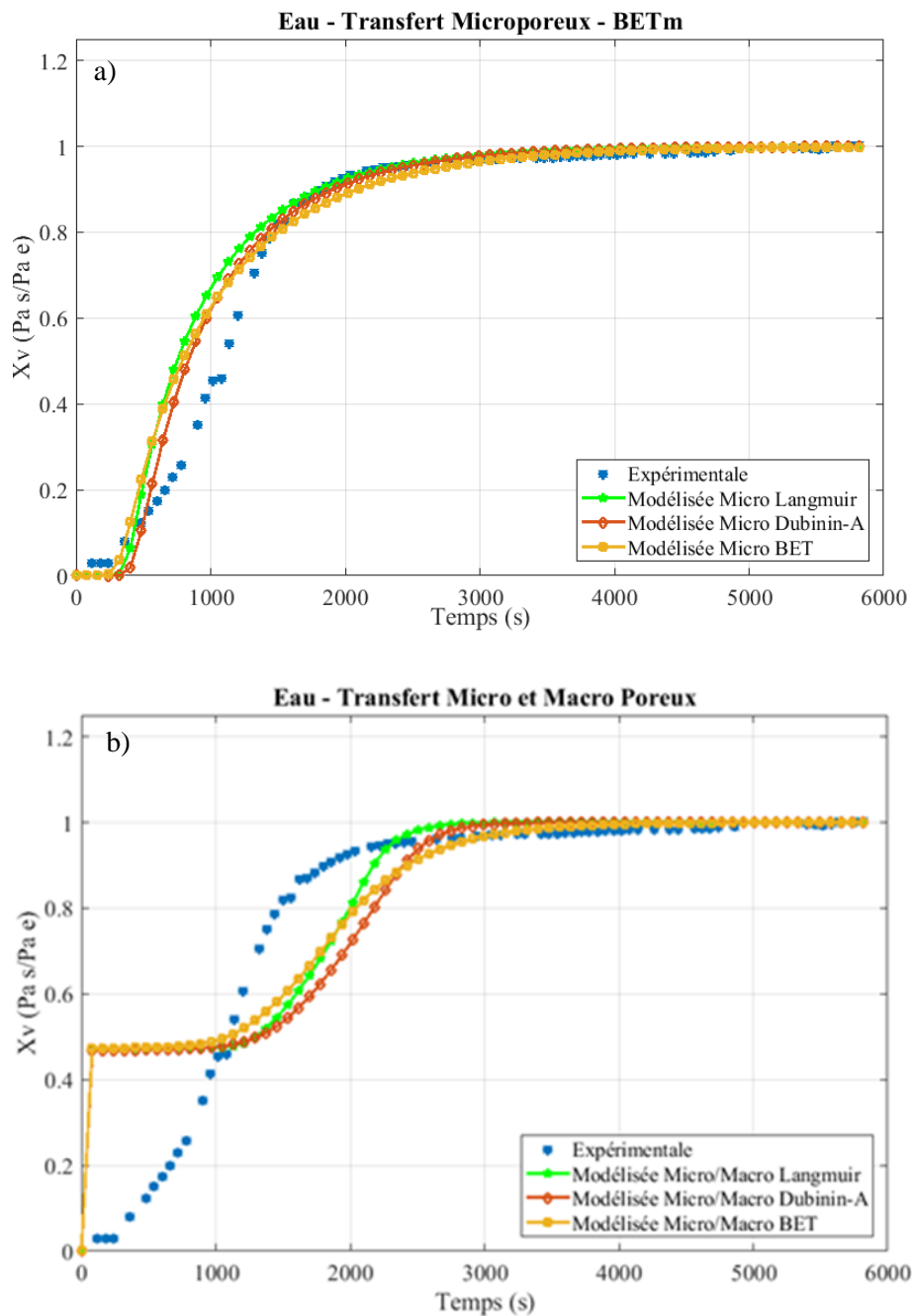


Figure 4-8 : Courbes de percée expérimentales et modélisées pour la vapeur d'eau sur la zéolithe 13X : a – modélisation des transferts microporeux ; b – modélisation des transferts macro et microporeux ; modèles d'équilibre de Langmuir, Dubinin-Astakhov et BET modifié ; conditions opératoires 1450 Pa d'eau et 25°C.

Dans la littérature la prise en compte de ce « taux de charge » prend diverses formes, la plus courante proposée par (Khalighi *et al.*, 2012) qui utilise un nombre de Biot pour pondérer la résistance macroporeuse. Dans cette étude, nous proposons de considérer la résistance

macroporeuse proportionnelle au rapport entre la concentration massique dans le solide et la concentration à l'équilibre. Ce coefficient, que nous nommerons pour la suite de l'étude taux de charge (Schweich, 2001), sera noté A et a pour expression :

$$A = \frac{\bar{w}}{w^*} \quad \text{Équation 62}$$

Lorsque le taux de charge est pris en compte, l'expression du bilan dans la macroporosité devient alors :

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \rho_s \frac{d\bar{w}}{dt} = \left( \frac{R_P}{3\varepsilon_m k_e} + A \cdot \frac{R_P^2}{15\varepsilon_m D_e} \right)^{-1} (C - \bar{C}) \quad \text{Équation 63}$$

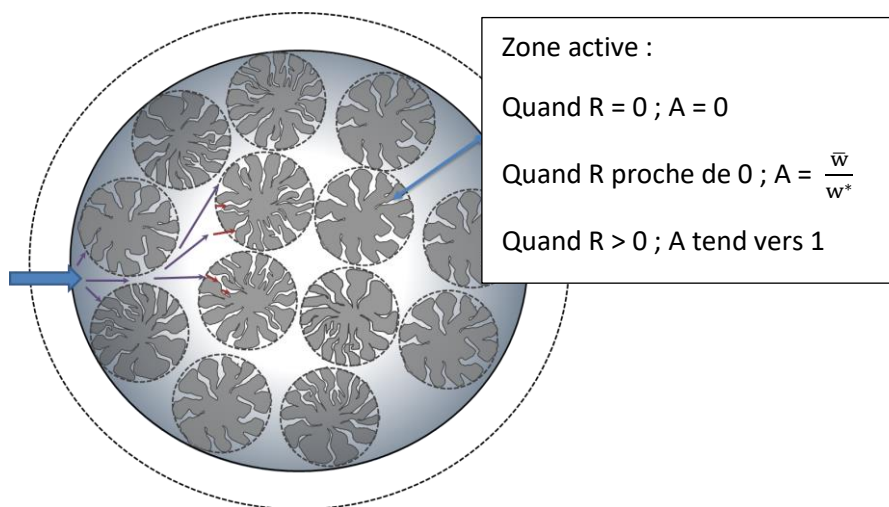


Figure 4-9 : Courbes de percée

La prise en compte de ce taux de charge (figure 4.9 et 4.10) permet d'améliorer considérablement les résultats du modèle prenant en compte le transfert dans la macroporosité. Il permet également d'obtenir de meilleurs critères de convergence que ceux obtenus avec le modèle microporeux. Ici encore, le choix du modèle d'équilibre n'a que peu d'impact (Dubinin-Astakhov > Langmuir > BET modifié, avec respectivement comme critère des moindres carrés égaux à 0,15; 0,15 et 0,17 respectivement pour les modèles de Dubinin-Astakhov, Langmuir et BET modifié (tableau 4.7).

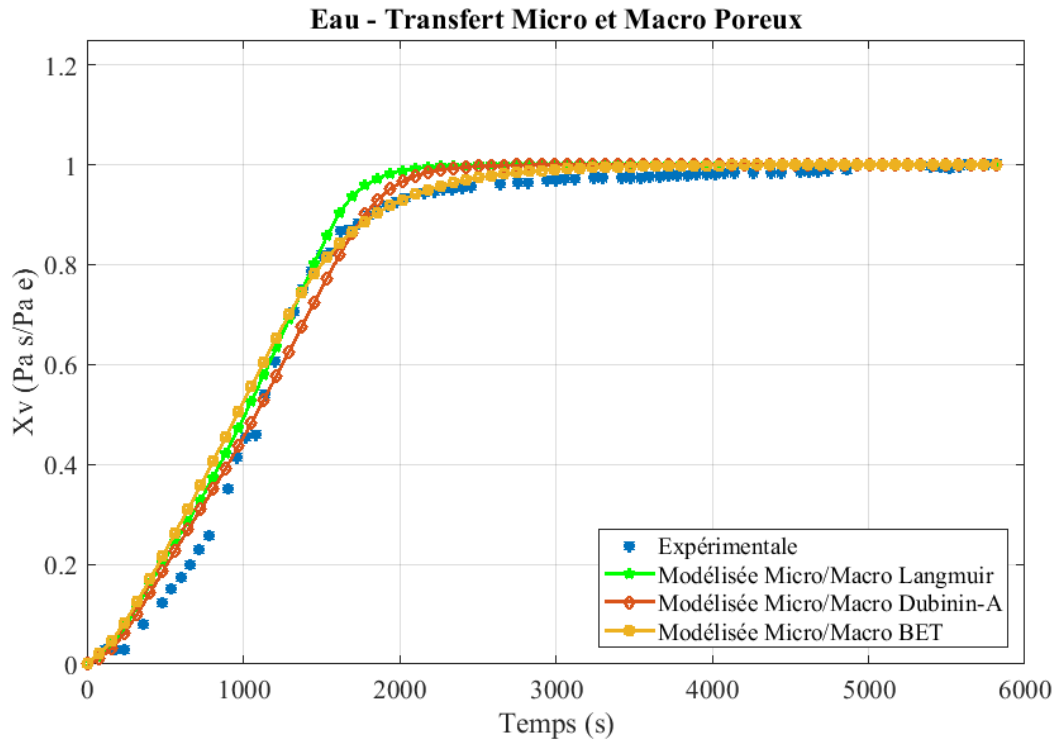


Figure 4-10 : Courbes de percée expérimentales et modélisées pour la vapeur d'eau sur la zéolithe 13X : modélisation des transferts macro microporeux avec prise en compte du taux de charge ; modèles d'équilibre de Langmuir, Dubinin-Astakhov et BET modifié ; conditions opératoires 1450 Pa d'eau et 25°C.

Pour conclure, les coefficients de diffusion de surface sont identifiés à  $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour toutes les modélisations, valeur cohérente par rapport aux valeurs données dans la littérature.

Modèles	Paramètres identifiés		Unités	Critères des moindres carrés		
	Macro/microporeux			Microporeux	Macro/microporeux avec $P_{ercQ}$	Macro/microporeux
<b>Général</b>	$D_{e,eau}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	-	-	-
<b>Langmuir</b>	$E_{ads}$	62160,8	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,33	0,15	2,69
	$b_0$	$4,06 \cdot 10^{-12}$	$\text{Pa}^{-1}$			
	$w_m$	228	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$			
<b>Dubinin-Astakhov</b>	$E$	17801,95	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,31	0,15	2,67
	$m$	3,23				
	$W_m$	247	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$			
<b>BET modifié</b>	$E_{ads}$	62160,8	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,3	0,17	2,70
	$C_{BET}^0$	$2,11 \cdot 10^{-12}$				
	$m$	2	nombre de couche			
	$w_m$	192	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$			

Tableau 4-6 : Paramètres des différents modèles pour la simulation des courbes de percée vapeur d'eau/zéolithe 13X à 25°C et 1450 Pa d'eau..

#### 4.5. Validation du choix du modèle et identification des constantes pour les COV

Comme pour la vapeur d'eau, il est nécessaire d'évaluer la pertinence des modèles de transfert et d'identifier les paramètres caractérisant les transferts des trois COV choisis. Le modèle de transfert prenant en compte les transferts exclusivement microporeux et celui prenant en compte des transferts macroporeux et microporeux sont donc comparés. Le modèle d'équilibre utilisé sera celui de Langmuir. La littérature (Brosillon *et al.*, 2001) montre en effet que l'adsorption des COV sur une zéolithe est bien représentée par ce modèle, car elle suit une isotherme de type I. Les capacités d'adsorption maximales déterminées avec les expériences en réacteur fermé seront utilisées. Pour ces modélisations, les propriétés de structure de la zéolithe identifiées pour l'adsorption de la vapeur d'eau sont conservées. Outre les coefficients de diffusion de surface, il sera également nécessaire d'identifier les constantes cinétiques de Langmuir pour chaque COV. Les résultats des modélisations sont présentés sur la figure 4.11 a et b et les paramètres associés identifiés dans le tableau 4.8.

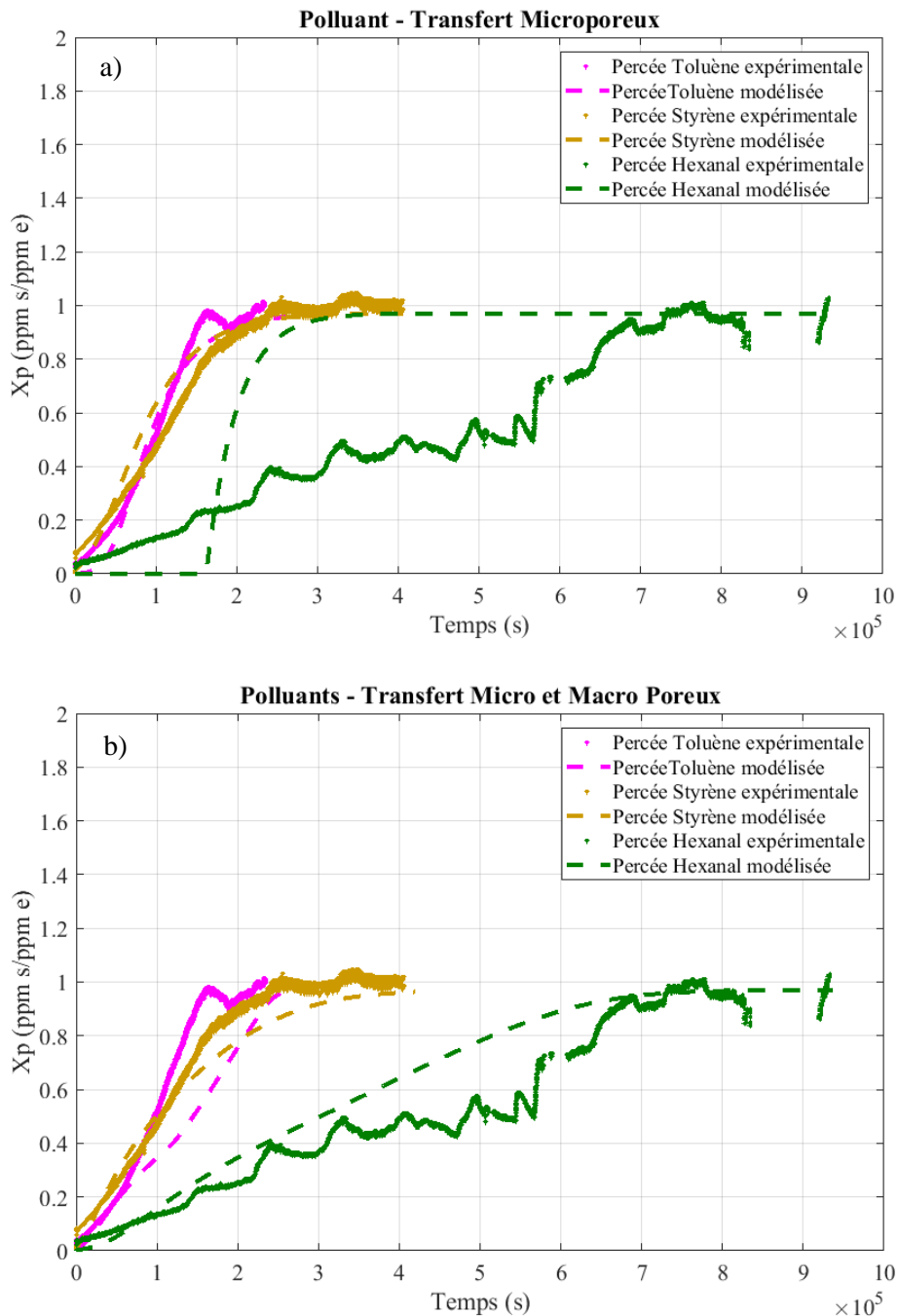


Figure 4-11: modélisation des courbes de percée du toluène, du styrène, et de l'hexanal sur la zéolithe 13X ; a - modèle de transferts microporeux, b- modèle de transferts micro et macro poreux avec prise en compte du taux de charge ; équilibre d'adsorption de type Langmuir.

Le modèle de transfert exclusivement microporeux est satisfaisant pour représenter les courbes de percée du toluène et du styrène. Par contre, les résultats pour l'hexanal ne sont pas satisfaisants. En effet, la cinétique d'adsorption très lente de l'hexanal ne peut être modélisée par ce modèle. Le critère des moindres carrés obtenu pour le styrène est de 0,21, il est pour le toluène de 0,41 et égale à 1,05 pour l'hexanal. Les points expérimentaux sont assez dispersés du fait des différentes fluctuations des paramètres opératoires pendant l'expérience comme expliquée au chapitre 3, ce qui explique les valeurs élevées des critères des moindres carrés.

La prise en compte du transfert dans la macroporosité et du taux de charge permet une nette amélioration de la description des cinétiques d'adsorption, tout particulièrement pour l'hexanal. Néanmoins, une sous-estimation des quantités adsorbées pour l'hexanal est constatée, alors que pour le styrène et le toluène, les quantités adsorbées sont surestimées. Les critères des moindres carrés permettent d'apprécier l'apport de la prise en compte des transferts micro et macroporeux et du taux de charge : ils sont de 0,15 pour le styrène, 0,19 pour le toluène et 0,46 pour l'hexanal, ce sont des résultats acceptables. Ce modèle sera donc retenu pour la modélisation du procédé en conditions de cyclage de notre procédé, c'est-à-dire l'utilisation du modèle micro et macroporeux avec taux de charge couplé au modèle de Langmuir pour les COV.

Modèles de Langmuir	Paramètres identifiés		Unités	Critères des moindres carrés macro/microporeux	Critères des moindres carrés microporeux
Généraux	$D_{e,COV}$	$5.10^{-15}$	$m^2.s^{-1}$	-	-
	$E_{d,COV}$	$2.10^4$	$J.mol^{-1}$		
Toluène	$E_{ads}$	9000	$J.mol^{-1}$	0,15	0,41
	$b_0$	2	$Pa^{-1}$		
	$W_m$	19	$mg.g^{-1}$		
Styrène	$E_{ads}$	18300	$J.mol^{-1}$	0,19	0,21
	$b_0$	0,32	$Pa^{-1}$		
	$W_m$	32	$mg.g^{-1}$		
Hexanal	$E_{ads}$	17000	$J.mol^{-1}$	0,46	1,05
	$b_0$	0,005	$Pa^{-1}$		
	$W_m$	70	$mg.g^{-1}$		

Tableau 4-7 : Paramètres du modèle d'équilibre de Langmuir pour l'adsorption des COV.

## **5. Modélisation du procédé**

Les différents paramètres et propriétés identifiés dans la partie précédente, sur des cas simples d'adsorption en mono-constituant, sont retenus pour la modélisation du procédé en conditions de cyclage. Contrairement aux cas précédents, lors des cycles, la température d'entrée de l'air varie entre la phase été et la phase hiver. De plus, durant ces essais, l'air contient également un COV, il y a donc adsorption compétitive. Pour mener à bien cette dernière partie de l'étude, il conviendra donc, dans un premier temps, de mettre en œuvre un nouveau modèle d'équilibre prenant en compte la compétition entre composés (COV/eau). Cette dernière sera effectuée seulement pour l'équilibre du COV qui est fortement impacté par l'adsorption et la désorption de vapeur d'eau. Au contraire, la présence de COV à faible concentration n'a aucun impact mesurable durant les cycles, donc pour le modèle d'équilibre de la vapeur d'eau le modèle de Dubinin-Astakhov et de BET modifié sera utilisé avec les mêmes paramètres qu'identifiés dans le tableau 4.5 à l'aide de l'isotherme. Dans un second temps, les cycles complets seront modélisés.

## 5.1. Modélisation des courbes de percée COV/zéolithe 13X en présence de vapeur d'eau

Le modèle de Langmuir généralisé permet de prendre en compte la compétition d'adsorption entre plusieurs composés, ici l'eau et le COV. Dans la théorie de Langmuir généralisé (Kapoor *et al.*, 1990), les paramètres utilisés, à savoir la constante de Langmuir et l'énergie d'adsorption, sont ceux identifiés en corps pur. Dans les modélisations suivantes, ce modèle sera donc utilisé pour calculer les équilibres COV/zéolithe en présence d'eau. Pour l'eau, les relations déterminées dans les paragraphes précédents seront conservées (pas d'impact des COV sur l'adsorption de l'eau).

Les figures 4.12 a, b et c présentent les résultats des simulations effectuées avec le modèle prenant en compte les transferts exclusivement microporeux. Le phénomène de roll-over est bien représenté. Les proportions ne sont cependant pas respectées, c'est-à-dire que les quantités adsorbées et désorbées ne sont pas égales entre la simulation et l'expérience. La dynamique est différente, les courbes simulées ont une cinétique d'adsorption plus rapide que les courbes expérimentales. De plus, les dynamiques d'adsorption sont différentes : les courbes de percée modélisées présentent des cinétiques d'adsorption rapides : les profils de concentration en sortie sont raides. Cela laisse penser qu'il existe un phénomène de transfert macroporeux non décrit par le modèle microporeux, et que les transferts macroporeux ont un rôle important dans les mécanismes de transfert d'adsorption des COV comme observé pour les courbes de percée en COV seul. De plus, les paramètres issus de la littérature ou identifiés mériteraient d'être mesurés pour améliorer la précision du modèle.

La simulation est ensuite réalisée en modélisant les mécanismes de transfert micro et macroporeux et représentée sur les figures 4.12 d, e et f. La prise en compte des transferts macroporeux et du taux de charge permet d'améliorer la modélisation. En effet, pour les courbes de percée toluène/vapeur d'eau/13X et styrène/vapeur d'eau/13X, les dynamiques sont bien décrites avec ce modèle. Seules les quantités adsorbées/désorbées ne peuvent être représentées de manière précise.

En ce qui concerne l'hexanal, la prise en compte des transferts macroporeux ne permet pas un gain important que ce soit pour la description de la dynamique des phénomènes d'adsorption ou pour le calcul des quantités adsorbées et désorbées. Comme pour les courbes de percée en hexanal seul, il manque des données expérimentales nécessitant d'autres essais avec des conditions opératoires contrôlées et avec plus de précision.



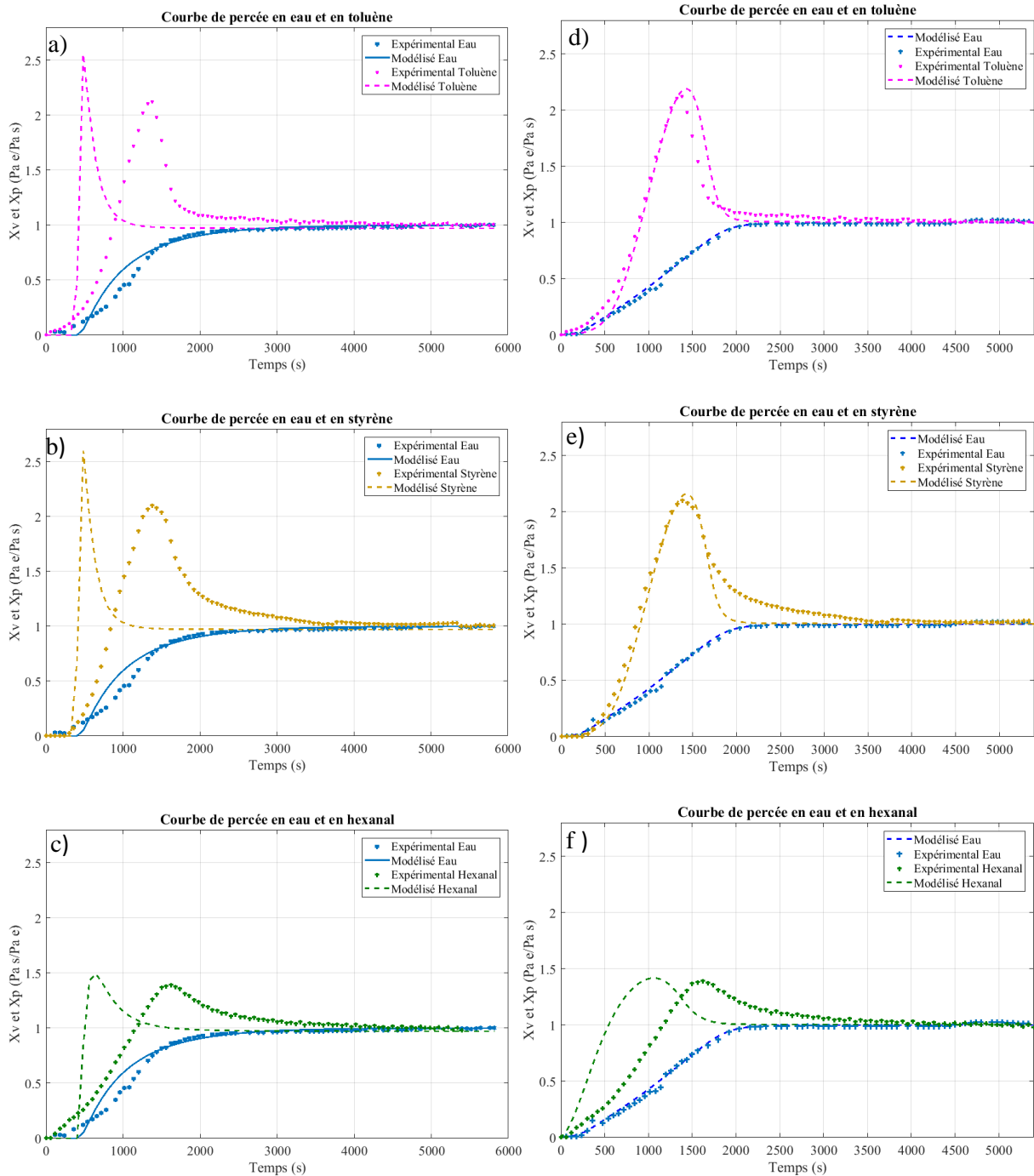


Figure 4-12 : Courbes de percée du mélange air humide et COV ( a) toluène ; b) styrène ; c) hexanal) avec le modèle microporeux et ( d) toluène, e) styrène, f) hexanal) pour le modèle micro et macroporeux.

Pour conclure, la modélisation des phénomènes de compétition entre l'adsorption de la vapeur d'eau et l'adsorption des COV démontre qu'elle est bien plus sensible au modèle de transfert mis en œuvre que la modélisation de ces mêmes phénomènes en mono-constituant (vapeur d'eau ou COV). Le modèle microporeux permet de représenter de manière satisfaisante les courbes de percée de la vapeur d'eau, du toluène et du styrène seul. Par contre, il ne permet pas de représenter les cinétiques d'adsorption des COV en présence de vapeur d'eau. La cinétique d'adsorption est trop rapide. Au contraire, avec la prise en compte des transferts macroporeux et

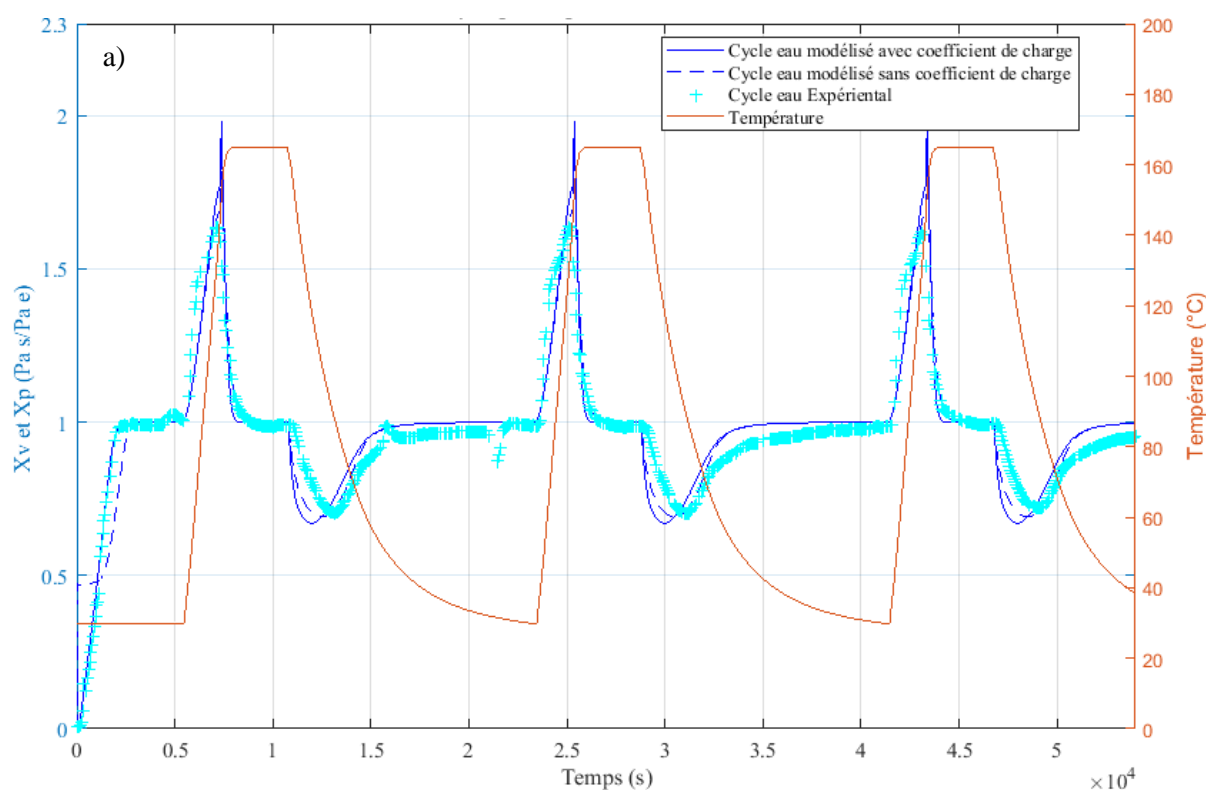
le taux de charge du matériau adsorbant, le modèle permet, pour ces deux COV, de décrire de manière très satisfaisante les cinétiques d'adsorption.

## **6. Simulation des cycles**

Les modélisations précédentes ont permis d'identifier l'ensemble des paramètres permettant la modélisation des cycles. Seule la dépendance des équilibres d'adsorption des COV à la température devra être identifiée dans cette partie. Ces résultats ont également permis de mettre en évidence la nécessité de prendre en compte le transfert macroporeux pour décrire de manière satisfaisante les phénomènes de compétition. Dans un premier temps, les trois premiers cycles adsorption/désorption, durant lesquels la désactivation du matériau n'est pas significative, seront modélisés pour identifier si un modèle d'équilibre vapeur d'eau/zéolithe 13X est plus pertinent. Dans un second temps, les énergies d'adsorption nécessaires à la description de la dépendance des équilibres d'adsorption des COV à une température considérée seront identifiées. Pour finir, une suggestion de la modélisation de la désactivation du matériau adsorbant sera réalisée.

### **6.1. Cycle vapeur d'eau/zéolithe 13X**

La modélisation des trois premiers cycles adsorption/désorption prenant en compte les transferts micro et macroporeux et mettant en œuvre les modèles d'équilibre de Dubinin-Astakhov et de BET modifié est présenté sur la figure 4.13.



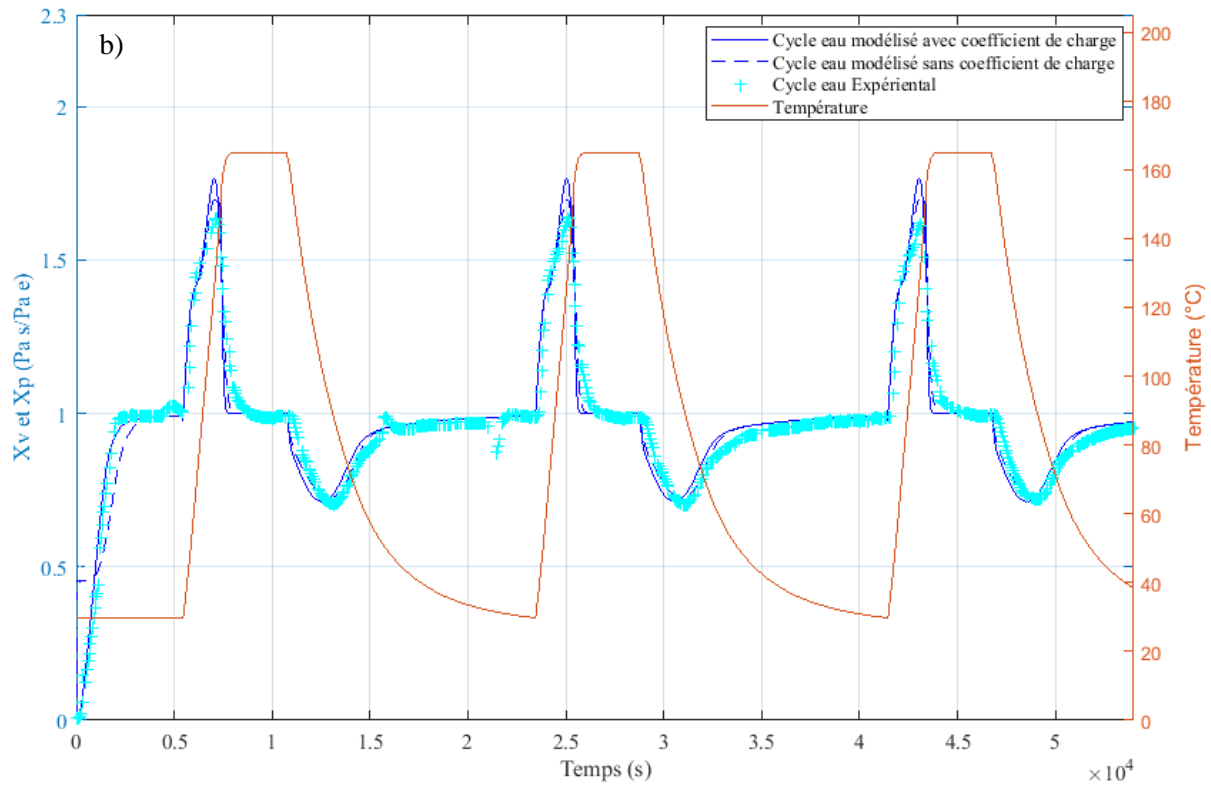


Figure 4-13 : Modélisation du rapport des concentrations (entrée/sortie,  $X_v$ ) de la vapeur eau en sortie de réacteur en fonction du temps durant 3 cycles pour : a) – le modèle de Dubinin Astakhov avec et sans coefficient de charge ; b) - le modèle de BET modifié avec et sans coefficient de charge.

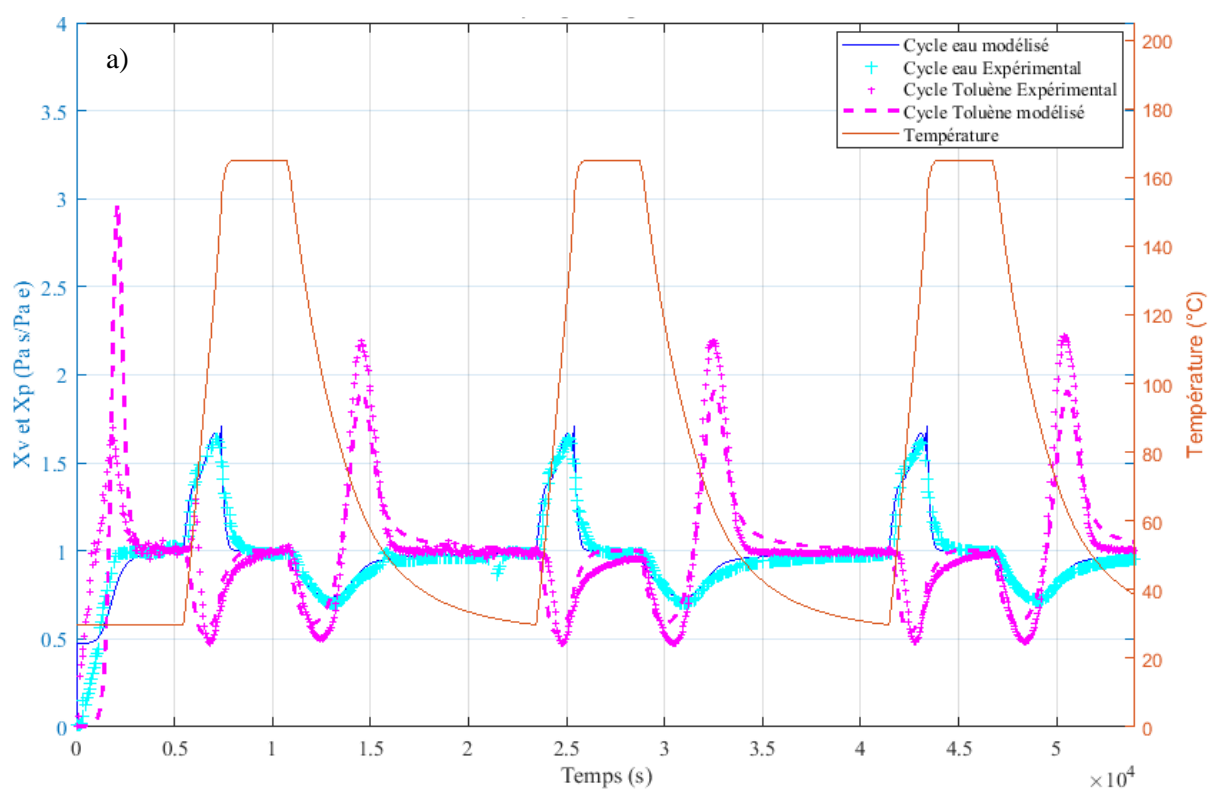
Quelle que soit la phase considérée (adsorption ou désorption), le modèle de BET modifié permet d'obtenir des résultats sensiblement meilleurs que le modèle de Dubinin-Astakhov. En effet, pour le modèle de Dubinin-Astakhov, il existe un décalage assez important lorsque la température dans les réacteurs diminue (entre 10800 s et 16200 s pour le 1<sup>er</sup> cycle) : l'adsorption de l'eau est trop rapide. La surestimation de ce modèle d'équilibre des quantités adsorbées à l'équilibre pour une température peut expliquer ce phénomène. A contrario, le modèle BET modifié a une meilleure description des quantités adsorbées à l'équilibre d'eau sur la zéolithe 13X en fonction de la température par rapport au modèle de Dubinin Astakhov. Cette phase est donc naturellement mieux décrite. Ce résultat n'est cependant pas surprenant : le modèle BET modifié est ajusté avec une expérience supplémentaire, qui permet la prise en compte de la température.

À l'exception de la première adsorption, le taux de charge semble dégrader les résultats des modélisations quel que soit le modèle d'équilibre considéré. L'impact est cependant relativement limité ce qui pourrait être dû à la régénération partielle de l'adsorbant pour ces gammes de température : à l'exception de la première adsorption, une résistance au transfert dans les macropores existe systématiquement.

Pour le cyclage, nous pouvons donc nous affranchir du taux de charge. En conséquence, le modèle BET modifié sera retenu pour la dernière partie de cette étude.

### 6.2. Cycle vapeur d'eau/zéolithe 13X en présence de COV

Les modèles de BET modifié pour la vapeur d'eau et de Langmuir généralisé pour les COV ont été mis en œuvre pour modéliser le cyclage en présence de COV résolvant les bilans matières et énergies du tableau 4.3. Les résultats sont présentés en figure 4.14. Les seuls paramètres identifiés sont les paramètres manquants pour la description de l'équilibre d'adsorption du COV, à savoir les coefficients  $b_0$  et  $E_0$  du modèle de Langmuir généralisé.



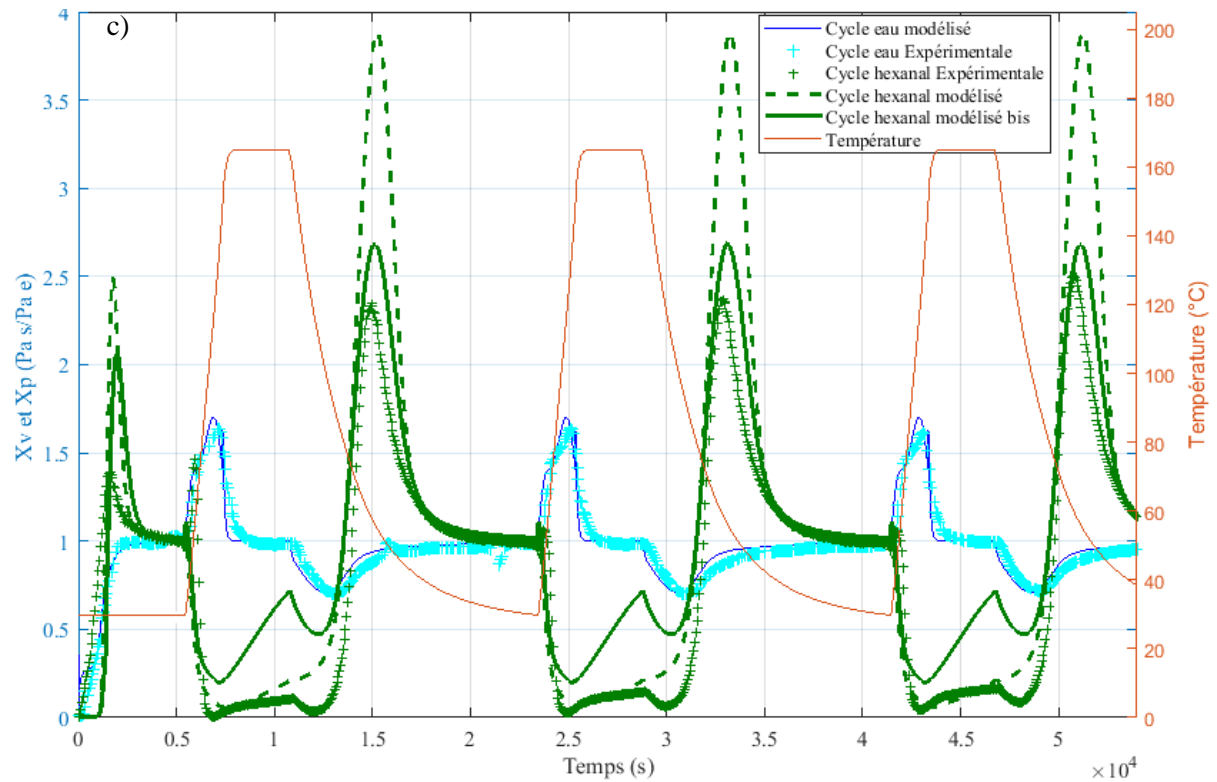
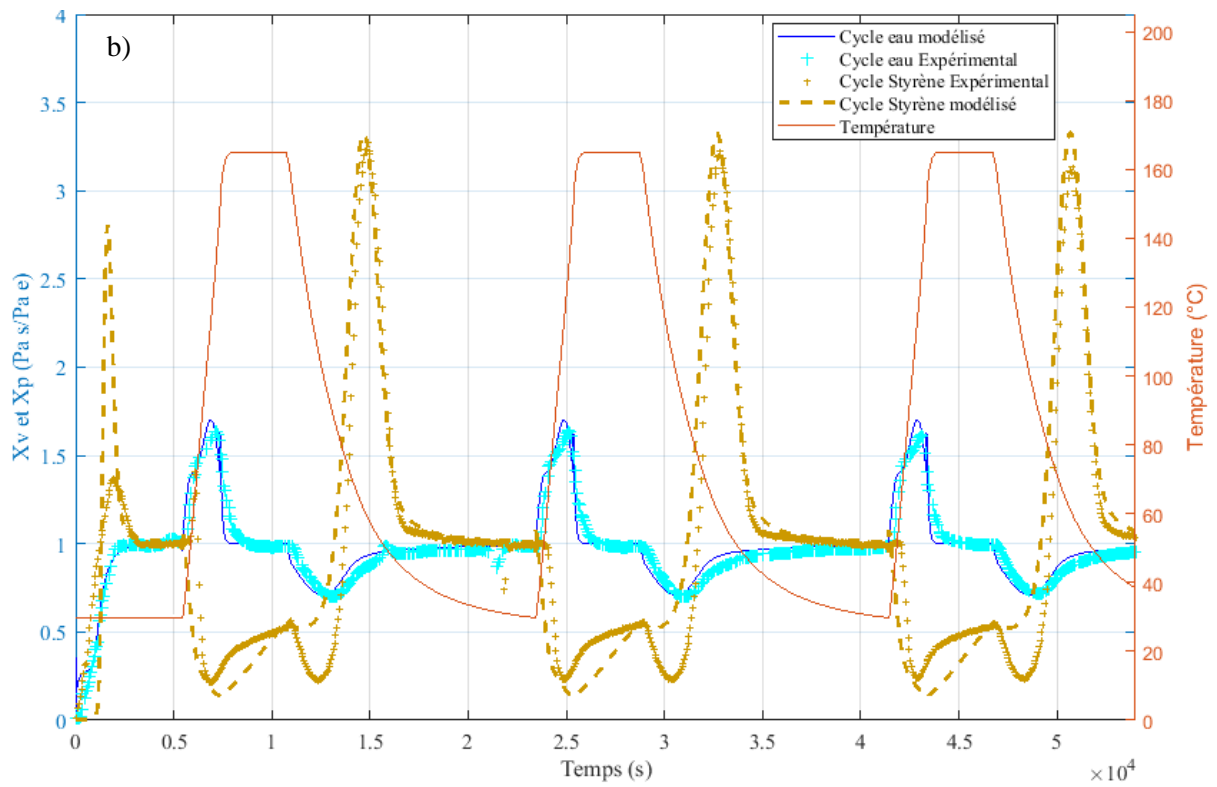


Figure 4-14 : Modélisation des rapports des concentrations entrée/sortie de la vapeur eau ( $X_v$ ) et du COV ( $X_p$ ) en fonction du temps durant 3 cycles (a : toluène ; b : styrène ; c : hexanal).

Comme constaté sur la figure 4.14, la modélisation des cycles permet d'obtenir une bonne description des différents phénomènes d'adsorption/désorption des COV malgré une surestimation des quantités désorbé et une sous estimations des quantités adsorbé, à savoir :

- la réadsorption du COV lors de la montée en température (entre 5400 s et 7200 s pour le 1<sup>er</sup> cycle), l'augmentation de température provoque la désorption de l'eau et ainsi libère le volume poreux pour l'adsorption du COV ;
- l'adsorption du COV lors de la diminution de température, et cela malgré l'adsorption de la vapeur d'eau ;
- la désorption du COV du fait de l'adsorption compétitive et donc du déplacement de l'équilibre COV/zéolithe en présence d'eau ;

Les phénomènes de compétition sont donc bien représentés par le modèle. Cependant, pour le toluène (figure 4.14 a), les quantités adsorbées/désorbées modélisées ne sont pas en accord avec les quantités mesurées expérimentalement : le modèle sous-estime ces quantités. Le premier paramètre pouvant être à l'origine de ceci est la quantité adsorbable maximale déterminée par les essais en réacteur fermé (chapitre 3). Cette mesure aurait mérité d'être répétée, dans un air totalement sec et avec un minimum de manipulation comme déjà souligné lors de la présentation de ces résultats. La cinétique modélisée lors de la phase de désorption du toluène est également plus lente que la cinétique expérimentale, les quantités adsorbables à l'équilibre sont sûrement mal décrites par le modèle (surestimations des quantités à l'équilibre).

Pour le styrène (figure 4.14 b), l'adsorption lors de la diminution de la température (entre 10800 s et 13000 s pour le 1<sup>er</sup> cycle) est assez mal décrite. Une identification trop imprécise des coefficients de l'équation d'équilibre de Langmuir généralisé peut être à l'origine de ceci. Les phénomènes de compétition, en fonction de la température, seraient alors mal décrits. De plus, la réaction de polymérisation du styrène, mise en évidence expérimentalement, n'est pas prise en compte dans le bilan matière. Cela pourrait là encore expliquer une mauvaise identification des paramètres d'équilibre d'adsorption. Il est également intéressant de se questionner sur la pertinence de l'utilisation du modèle de Langmuir étendu, et l'utilisation d'un autre modèle d'équilibre de coadsorption qui permettrait de prendre en compte les phénomènes réactifs.

La figure 4.14 c) représente les trois cycles modélisés en présence d'hexanal. Pour ce COV, deux séries de paramètres identifiés ont été retenues. La première série de paramètres (figure 4.14 c), cycle hexanal modélisé\*) est identifiée sur l'ensemble des trois cycles, c'est-à-dire sur

l'ensemble des étapes d'adsorption/désorption. D'un point de vue qualitatif, les profils de concentration de sortie modélisés sont en accord avec les profils expérimentaux. L'ensemble des phénomènes d'adsorption/désorption sont bien modélisés. Cependant, les quantités adsorbées durant la phase été sont très largement sous-estimées. L'hexanal est un composé réactif et peu stable. Comme pour le styrène, il est possible qu'à de fortes températures (ici, 165°C), il réagisse ou se dégrade. Le fait de ne pas prendre en compte de terme réactionnel pourrait être à l'origine de cette sous-estimation. Cette sous-estimation peut être problématique puisque la modélisation de la désactivation se base sur le calcul des quantités adsorbées. Dans notre cas, la désactivation pourrait donc être sous-estimée. Pour pallier cette limitation, une seconde série de paramètres a été identifiée (figure 4.14 c), cycle hexanal modélisé). Cette dernière permet de mieux modéliser les quantités d'hexanal adsorbées. En contrepartie, les comportements sont légèrement moins bien représentés et les quantités désorbées modélisées sont très supérieures aux quantités mesurées.

Nous pouvons conclure que le modèle représente le cyclage du toluène de façon correcte, mais il sous-estime légèrement les quantités adsorbées et désorbées. Quantitativement, le modèle décrit les transferts du styrène, mais pourrait être amélioré en prenant en compte la modélisation des mécanismes réactionnels pour la description fine de la réadsorption à 165°C. Comme pour la courbe de percée en condition sèche, l'hexanal est le composé le plus complexe à modéliser.

Pour répondre à la problématique générale, dans la partie suivante une proposition de la prise en compte d'une désactivation au fur à mesure des cycles est proposée pour décrire l'impact de la pollution au styrène. Le styrène est sélectionné, car il a présenté lors du cyclage la plus forte diminution de la quantité d'eau adsorbée et se polymérise.

## **7. Modélisation de la désactivation de la zéolithe 13X, étude du styrène**

Avec l'étude des différents cycles réalisée dans le chapitre 3, nous avons pu identifier une baisse des quantités adsorbées d'eau et de styrène, induite par l'accumulation de ce dernier au sein de la matrice poreuse. À chaque cycle, les quantités de COV adsorbées/désorbées diminuent. Cette diminution s'explique en partie par une forte diminution des surfaces et volumes poreux du matériau.

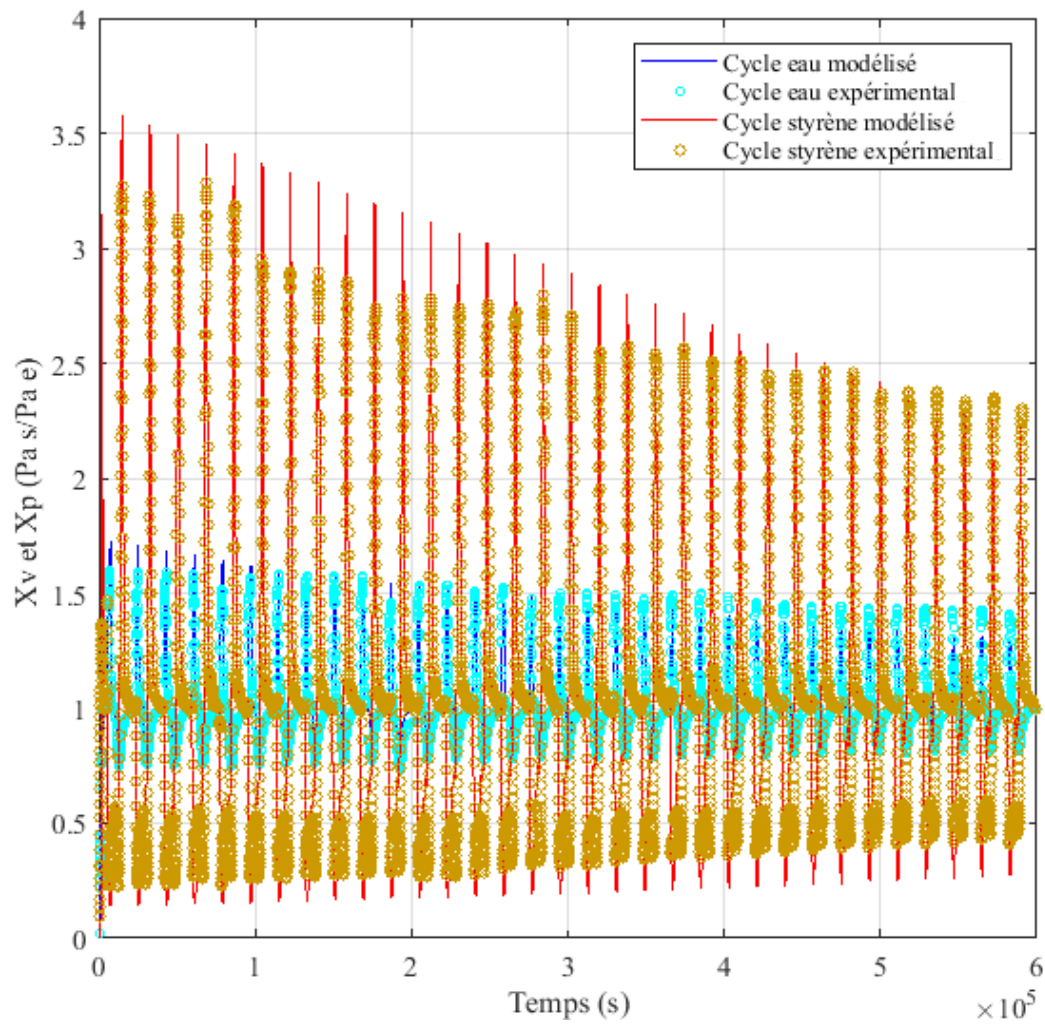
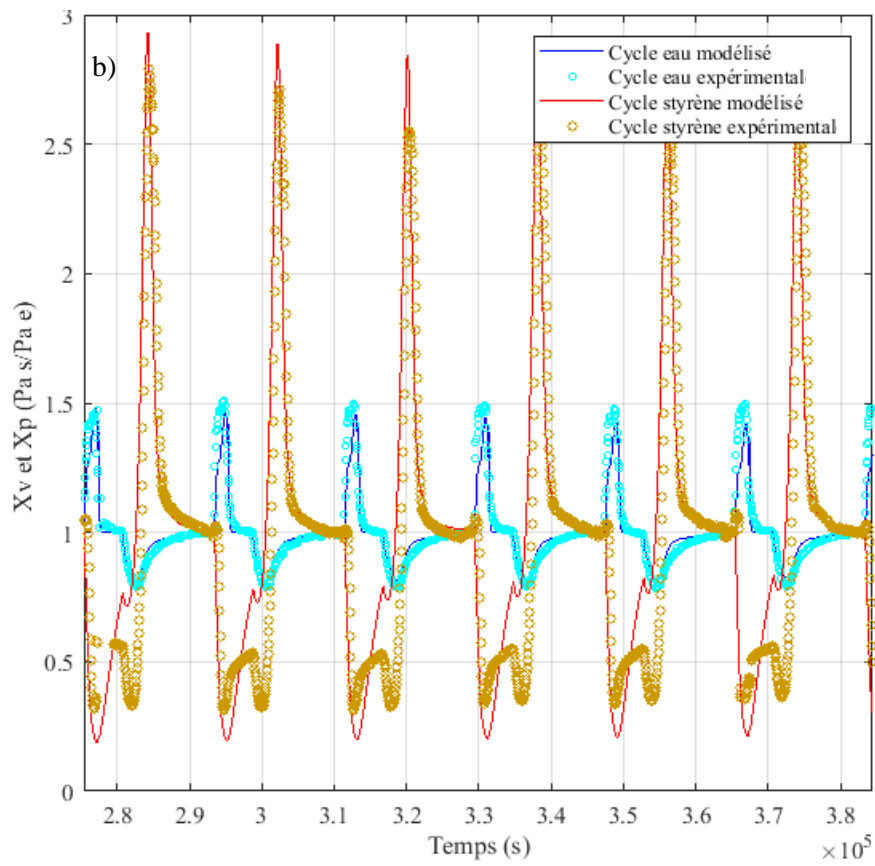
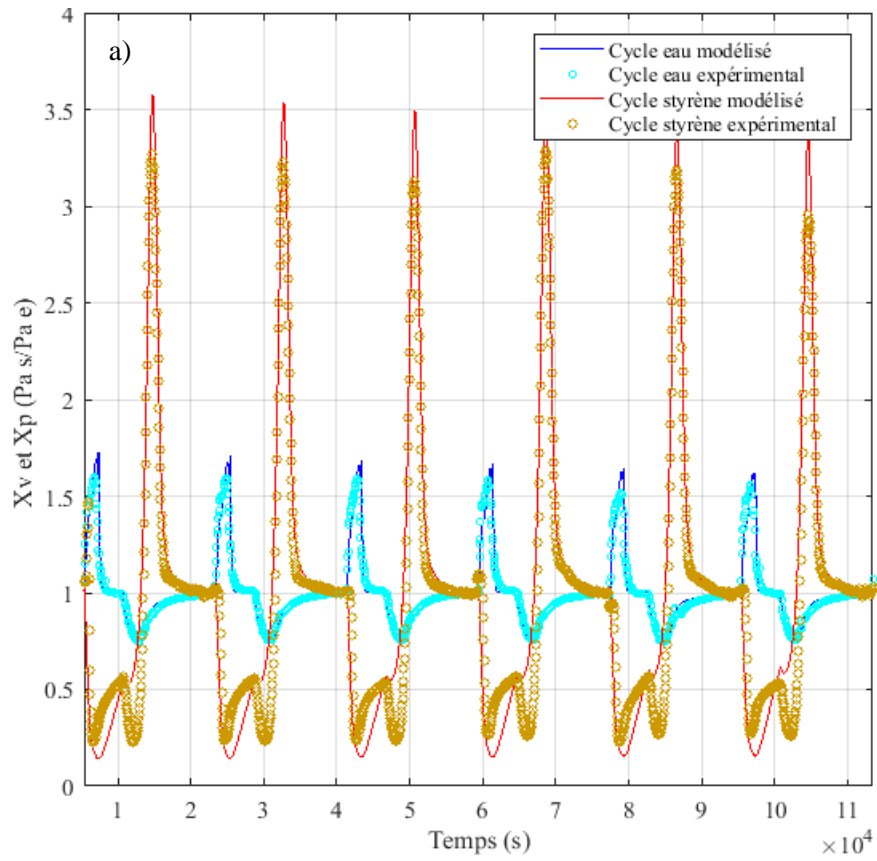


Figure 4-15 : simulation de 33 cycles du rapport des concentrations (entrée/sortie,  $X_v$ ) de la vapeur eau et du styrène en sortie du réacteur de zéolithe 13X en fonction du temps.





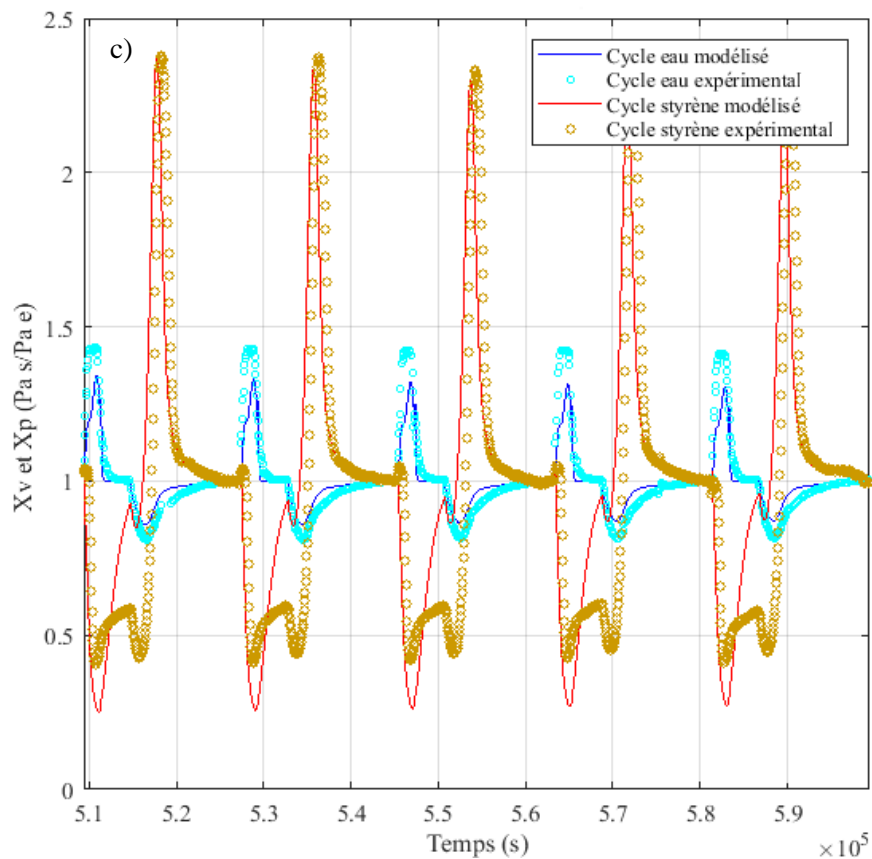


Figure 4-16 : simulation des cycles : a 1 à 6 ; b : 15 à 20 et c : 25 à 33 ; du rapport des concentrations (entrée/sortie,  $X_v$ ) de la vapeur eau et du styrène en sortie du réacteur de zéolithe 13X en fonction du temps.

La figure 4.15 présente la modélisation de l'ensemble du cyclage (33 cycles) alors que la figure 4.16 ne retrace que quelques cycles : cycles 1 à 6 (figure 4.16 a), cycles 15 à 20 (figure 1.16 b) et cycles 28 à 33 (figure 4.16 c). La valeur du coefficient de désactivation ( $k_d$ ) a été prise égale à  $3,75 \cdot 10^{-4} \cdot s^{-1}$ . Cette valeur conduit à une légère sous-estimation de la désactivation pour les premiers cycles, et, au contraire, une surestimation pour les derniers cycles,

Il sera intéressant de mettre en œuvre le modèle pour le toluène et l'hexanal. D'autres types de désactivation (en série par exemple (Levenspiel, 1999) ) pourraient également être étudiés.

## **8. Conclusion sur la modélisation**

Comme le suggère la littérature, de nombreux modèles d'isotherme d'équilibre permettent de décrire de manière correcte l'équilibre vapeur d'eau zéolithe. Le modèle de Dubinin-Astakhov permet d'obtenir un modèle avec une dépendance à la température avec l'identification des paramètres sur une seule isotherme. Cependant, dans notre cas, il surestime les quantités adsorbées, plus particulièrement lors des phases de désorption, avec l'augmentation des températures. Le modèle de Langmuir est simple et permet également, sous réserve de connaître l'énergie d'adsorption, de décrire l'évolution des équilibres à partir d'une seule isotherme. Il a cependant exactement les mêmes limites que le modèle de Dubinin-Astakhov pour la modélisation du système étudié. Pour conclure, le modèle de BET modifié est le modèle permettant la meilleure représentation de l'isotherme vapeur d'eau/zéolithe. Il est cependant plus complexe. La dépendance de l'équilibre à la température n'est que peu étudiée, de plus, elle nécessite plusieurs isothermes pour être modélisée. Dans notre étude, cette dépendance est prise en compte sous la forme d'une loi de type Arrhenius. Le modèle ainsi obtenu permet la meilleure description des cycles adsorption/désorption.

L'étude des cinétiques d'adsorption (courbes de percée) a mis en évidence que les modèles prenant en compte exclusivement la diffusion microporeuse peuvent suffire pour la représentation des transferts de vapeur d'eau. Au contraire, les modèles incluant les diffusions macroporeuse et microporeuse ne permettant pas de décrire les dynamiques d'adsorption, notamment la dynamique sur des temps courts. Cette limitation peut être levée en pondérant la résistance de transfert macroporeuse par un taux de charge. En utilisant ce taux de charge, les modélisations prenant en compte l'ensemble des phénomènes diffusifs permettent l'obtention de meilleurs résultats que ceux obtenus avec la seule description de la diffusion microporeuse. Il est également nécessaire d'utiliser un modèle macro-microporeux pour décrire l'adsorption lente de l'hexanal. La différence entre les deux types de modélisation est également significative pour la modélisation des cyclages en présence de COV, alors que des résultats satisfaisants peuvent être obtenus avec les modèles macro-microporeux pour l'adsorption de la vapeur d'eau et des COV, le modèle microporeux ne permet pas de décrire les cinétiques de désorption des COV. Le modèle de Langmuir étendu permet de représenter de manière qualitative la compétition entre l'adsorption de COV et l'adsorption avec la vapeur d'eau.

Nous avons abouti à la modélisation de plusieurs cycles avec la prise en compte de la désactivation de manière simple. Elle donne de premiers résultats acceptables, qui permettent d'extrapoler des résultats expérimentaux issus des courbes de percée. Il sera intéressant de

travailler sur les aspects énergétiques du procédé : le modèle proposé pourra être utilisé pour simuler le fonctionnement d'un procédé de stockage réel, avec prise en compte de cette désactivation et pour des conditions opératoires proches de celles rencontrées dans un environnement réel. Ces simulations pourront permettre d'estimer les pertes en terme énergétique dû à la présence de COV dans l'air.

## **9. Bibliographie**

- Aguerre, R.J., Suarez, C., Violaz, P.E., 1989. New BET type multilayer sorption isotherms Part1: theoretical derivation of the model. *LWT-Food Science and technology* 22.
- Auerbach, S., Carrado, K., Dutta, P., 2003. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203911167>
- Ayawei, N., Newton Ebelegi, A., Wankasi, D., 2017. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, Creative Commons Attribution License, 2017, 11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Bartholomew, C.H., 2001. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* 212, 17–60. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)
- Bot, M.L., Bouzaza, A., Martin, G., Venot, S., 1996. Kinetics of Styrene Adsorption by Activated Carbon Fibers. *Environmental Technology* 17, 819–829. <https://doi.org/10.1080/09593330.1996.9618409>
- Brodu, N., Sochard, S., Andriantsiferana, C., Pic, J.-S., Manero, M.-H., 2015. Fixed-bed adsorption of toluene on high silica zeolites: experiments and mathematical modelling using LDF approximation and a multisite model. *Environmental Technology* 36, 1807–1818. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1012181>
- Brosillon, S., Manero, M.-H., Foussard, J.-N., 2001. Mass Transfer in VOC Adsorption on Zeolite: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves. *Environmental Science & Technology* 35, 3571–3575. <https://doi.org/10.1021/es010017x>
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Butt, J.B., Petersen, E.E., 1988. *Activation, deactivation, and poisoning of catalysts*. Academic Press, San Diego.
- Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., 2005. Upgrade of Methane from Landfill Gas by Pressure Swing Adsorption. *Energy & Fuels* 19, 2545–2555. <https://doi.org/10.1021/ef050072h>
- Cerofolini, G.F., 1972. Multilayer adsorption on heterogeneous surfaces. *Journal of low temperature physics* 6, 473–486.
- Chauveau, R., Grévillet, G., Marsteau, S., Vallières, C., 2013. Values of the mass transfer coefficient of the linear driving force model for VOC adsorption on activated carbons. *Chemical Engineering Research and Design* 91, 955–962. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.09.019>
- Chen, S.G., Yang, R.T., 1994. Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations. *Langmuir* 10, 4244–4249. <https://doi.org/10.1021/la00023a054>
- Comiti, J., Renaud, M., 1989. A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drop measurements : application to beds packed with parallelepipedal particles. *Chemical Engineering Science* 44, 1539–1545.
- Cussler, E.L., 2009. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, 3rd ed. ed. Cambridge University Press, Cambridge ; New York.
- Do, D.D., 1998. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*, Series on chemical engineering. Imperial College Press, London.
- Do, D.D., Rice, R.G., 1986. Validity of the parabolic profile assumption in adsorption studies. *AIChE Journal* 32, 149–154. <https://doi.org/10.1002/aic.690320118>
- Dubinin, M.M., 1960. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chemical Reviews* 60, 235–241. <https://doi.org/10.1021/cr60204a006>

- EPA, n.d. . EPA. URL <https://www3.epa.gov/ceampubl/learn2model/part-two/onsite/estdiffusion-ext.html> (accessed 6.27.19).
- Freundlich, H., 1907. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 57U. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Glueckauf, E., 1955. Theory of chromatography. Part 10.—Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Trans. Faraday Soc.* 51, 1540–1551. <https://doi.org/10.1039/TF9555101540>
- Glueckauf, E., Coates, J.I., 1947. 241. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1315. <https://doi.org/10.1039/jr9470001315>
- Guisnet, M., Pinard, L., 2014. Catalyse hétérogène: désactivation et régénération des catalyseurs. *Techniques de l'ingénieur, Procédés chimie-bio-agro-Opération unitaires. Génie de la réaction chimique.*
- Hassan, H.Z., Mohamad, A.A., Alyousef, Y., Al-Ansary, H.A., 2015. A review on the equations of state for the working pairs used in adsorption cooling systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45, 600–609. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.008>
- Hutson, N.D., Yang, R.T., 1997. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation. *Adsorption* 3, 189–195. <https://doi.org/10.1007/BF01650130>
- Kapoor, A., Ritter, J.A., Yang, R.T., 1990. An extended Langmuir model for adsorption of gas mixtures on heterogeneous surfaces. *Langmuir* 6, 660–664. <https://doi.org/10.1021/la00093a022>
- Khalighi, M., Farooq, S., Karimi, I.A., 2012. Nonisothermal Pore Diffusion Model for a Kinetically Controlled Pressure Swing Adsorption Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51, 10659–10670. <https://doi.org/10.1021/ie3004539>
- Kim, M.-B., Ryu, Y.-K., Lee, C.-H., 2005. Adsorption Equilibria of Water Vapor on Activated Carbon and DAY Zeolite. *Journal of Chemical & Engineering Data* 50, 951–955. <https://doi.org/10.1021/je0495684>
- Krese, G., Koželj, R., Butala, V., Stritih, U., 2018. Thermochemical seasonal solar energy storage for heating and cooling of buildings. *Energy and Buildings* 164, 239–253. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.12.057>
- Kunii, D., Levenspiel, O., 1991. *Fluidization engineering*, 2. ed. ed, Butterworth-Heinemann series in chemical engineering. Butterworth-Heinemann, Boston.
- Kuznik, F., Gondre, D., Johannes, K., Obrecht, C., David, D., 2019. Numerical modelling and investigations on a full-scale zeolite 13X open heat storage for buildings. *Renewable Energy* 132, 761–772. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.118>
- Langmuir, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40, 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- LeVan, M.D., Carta, G., Yon, C.M., 1997. Adsorption and Ion Exchange, in: *Energy*, Academia.Edu. p. 66.
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical reaction engineering*, 3rd ed. ed. Wiley, New York.
- Liaw, C.H., Wang, J.S.P., Greenkorn, R.A., Chao, K.C., 1979. Kinetics of fixed-bed adsorption: A new solution. *AIChE Journal* 25, 376–381. <https://doi.org/10.1002/aic.690250229>
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22, 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
- Liu, X., Vlught, T.J.H., Bardow, A., 2011. Predictive Darken Equation for Maxwell-Stefan Diffusivities in Multicomponent Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 10350–10358. <https://doi.org/10.1021/ie201008a>

- Maxted, E.B., 1951. The Poisoning of Metallic Catalysts, in: *Advances in Catalysis*. Elsevier, pp. 129–178. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60106-6](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60106-6)
- Mhimid, A., 1998. Theoretical study of heat and mass transfer in a zeolite bed during water desorption: validity of local thermal equilibrium assumption. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 41, 2967–2977. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(98\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(98)00010-6)
- Mitchell, S., Michels, N.-L., Kunze, K., Pérez-Ramírez, J., 2012. Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales. *Nature Chem* 4, 825–831. <https://doi.org/10.1038/nchem.1403>
- Mohsen, S., Shohreh, F., Ali, V., 2009. Mathematical modeling of single and multi-component adsorption fixed beds to rigorously predict the mass transfer zone and breakthrough curves. *Chemical Engineering* 28, 25–44.
- Myers, A.L., 2002. Thermodynamics of adsorption in porous materials. *AIChE Journal* 48, 145–160. <https://doi.org/10.1002/aic.690480115>
- Myers, A.L., Prausnitz, J.M., 1965. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal* 11, 121–127. <https://doi.org/10.1002/aic.690110125>
- Patton, A., Crittenden, B.D., Perera, S.P., 2004. Use of the Linear Driving Force Approximation to Guide the Design of Monolithic Adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design* 82, 999–1009. <https://doi.org/10.1205/0263876041580749>
- Pérez, J.-P., 2017. *Thermodynamique, fondements et applications*, Masson. ed, Collection 8.
- Polanyi, M., 1963. The potential theory of adsorption. *Science* 141, 1010–1013.
- Ruthven, D.M., 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes*, Wiley-Interscience publication. John Wiley and Sons.
- Ryu, Y.K., Lee, S.J., Kim, J.W., Lee, C.-H., 2001. Adsorption Equilibrium and Kinetics of H<sub>2</sub>O on Zeolite 13X. *Chemical Engineering* 18, 525–530.
- Schweich, D., 2001. *Génie de la réaction chimique*. Tec & Doc.
- Shafeeyan, M.S., Wan Daud, W.M.A., Shamiri, A., 2014. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Research and Design* 92, 961–988. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.018>
- Sips, R., 1948. On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics* 16, 490–495. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>
- Sircar, S., 2007. Recent Developments in Macroscopic Measurement of Multicomponent Gas Adsorption Equilibria, Kinetics, and Heats. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 2917–2927. <https://doi.org/10.1021/ie0601293>
- Sircar, S., Cao, D.V., 2002. Heat of Adsorption. *Chemical Engineering & Technology* 25, 945–948. [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(20021008\)25:10<945::AID-CEAT945>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-4125(20021008)25:10<945::AID-CEAT945>3.0.CO;2-F)
- Sircar, S., Hufton, J.R., 2000. Intraparticle adsorbate concentration profile for linear driving force model. *AIChE Journal* 46, 659–660. <https://doi.org/10.1002/aic.690460325>
- Sircar, S., Myers, A.L., 1973. Surface potential theory of multilayer adsorption from gas mixtures. *Chemical Engineering Science* 28, 489–499.
- Staudt, P.B., Kechinski, C.P., Tessaro, I.C., Marczak, L.D.F., de P. Soares, R., Cardozo, N.S.M., 2013. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET model. *Journal of Food Engineering* 114, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.07.016>
- Sun, L.-M., Meunier, F., 2003. *Adsorption - Aspects théoriques*. Techniques de l'ingénieur.
- Tatsidjodoung, P., 2014. *Procédé de stockage d'énergie solaire thermique par adsorption pour le chauffage des bâtiments: Modélisation et Simulation numérique (Manuscrit de thèse)*. Université de Grenoble, LOCIE, Chambéry.
- Tedds, S., Walton, A., Broom, D.P., Book, D., 2011. Characterisation of porous hydrogen storage materials: carbons, zeolites, MOFs and PIMs. *Faraday Discussions* 151, 75. <https://doi.org/10.1039/c0fd00022a>

- Van Bemmelen, J.M., 1888. Über die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde. *Landwirtsch. Vers. Stn.* 35, 69–136.
- Villiermaux, J., 1982. *Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs.* Tec-Doc Lavoisier.
- Wakao, N., Funazkri, T., 1978. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. *Chemical Engineering Science* 33, 1375–1384. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85120-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)85120-3)
- Yang, R.T., 1987. *Gas separation by adsorption processes.* Butterworths, Boston.
- Yang, R.T., Doong, S.J., 1985. Gas separation by pressure swing adsorption: A pore-diffusion model for bulk separation. *AIChE Journal* 31, 1829–1842. <https://doi.org/10.1002/aic.690311109>
- Zhang, L.Z., 2000. A Three-Dimensional Non-Equilibrium Model for an Intermittent Adsorption Cooling System. *Solar Energy* 69, 27–35.



# Conclusion générale et perspectives

## Conclusion générale

Dans le contexte actuel de réduction des gaz à effets de serre, la valorisation de système solaire thermique pour une utilisation dans le bâtiment est indissociable d'une solution de stockage pour permettre de répondre au déphasage entre les périodes de fort rayonnement solaire et celle de besoin. Cependant, ces systèmes de stockage, pour être compétitifs, doivent être robustes afin de maintenir leur efficacité sur la durée de vie du bâtiment, c'est-à-dire plusieurs dizaines d'années. L'objectif de cette thèse était donc d'étudier l'impact des polluants de l'air sur la dégradation des performances d'un système de stockage par adsorption. Nous allons à travers cette conclusion effectuer la synthèse de ce document.

Dans le chapitre 1, nous avons opté pour un système ouvert par adsorption intégré à une ventilation double flux qui peut être utilisé dans un bâtiment neuf, existant ou en réhabilitation. Parmi les systèmes ouverts par adsorption, la revue bibliographique a permis d'orienter notre choix vers l'étude du couple adsorbant/adsorbat : zéolithe/eau. Trois matériaux adsorbants sont ressortis des études comme étant performants, la zéolithe ZSM5, la zéolithe 13X et la zéolithe 13X imprégnée de 15% masse de sel  $MgSO_4$  (notée I13X).

L'étude de la composition des ambiances intérieures et extérieures à l'habitat a permis d'identifier les composés présents en quantité importante et ayant une interaction connue avec le couple zéolithe/eau. Le procédé est supposé se trouver en milieu urbain dense avec une forte pollution intérieure et extérieure. Les sept composés modèles sélectionnés initialement pour l'étude étaient le toluène, le styrène, le tétrachloroéthylène, l'hexaldéhyde, l'acétaldéhyde, le dioxyde d'azote et le dioxyde de soufre. Pour des soucis techniques, le  $NO_2$  et le  $SO_2$  ont été retirés de l'étude. La pollution particulaire, quant à elle, a été exclue de l'étude, car l'ajout d'un filtre haute performance de type H13 (peu énergivore) ajouté au filtre de type G4 habituellement installé dans les VMC permet de s'affranchir de cette pollution.

Ce manuscrit permet d'apporter des réponses à la problématique de l'impact de la pollution de l'air sur les performances d'un système ouvert de stockage de chaleur solaire par adsorption.

Une première étude réalisée en conditions statiques a permis de déterminer la quantité maximale adsorbable de chaque composé modèle sur les différents adsorbants. Il en est ressorti une adsorption minimum/maximum pour la zéolithe ZSM5 de  $0,206 \text{ g}_{\text{acétaldéhyde}} \cdot \text{g}^{-1} / 0,632 \text{ g}_{\text{styrène}} \cdot \text{g}^{-1}$ , pour la zéolithe 13X de  $0,185 \text{ g}_{\text{toluène}} \cdot \text{g}^{-1} / 0,410 \text{ g}_{\text{hexanal}} \cdot \text{g}^{-1}$ , pour la zéolithe I13X de  $0,110$

$\text{g}_{\text{toluène}} \cdot \text{g}^{-1} / 0,421 \text{ g}_{\text{hexanal}} \cdot \text{g}^{-1}$ . Ces résultats confirment que les composés modèles sélectionnés s'adsorbent en quantité importante sur les trois zéolithes ; le risque de vieillissement prématuré est donc réel s'ils ne se désorbent pas.

Pour connaître précisément les propriétés d'adsorption de l'eau sur les zéolithes choisies, une isotherme à 25°C a tout d'abord été réalisée puis des courbes de percée vapeur d'eau/zéolithe à 1450 Pa de pression partielle de vapeur d'eau à 25°C. Les résultats ont permis de déterminer les valeurs adsorbables à l'équilibre dans ces conditions et pour chaque matériau, soit 0,2  $\text{g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$  pour la zéolithe ZSM5, 0,26  $\text{g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$  pour la zéolithe 13X, et 0,21  $\text{g}_{\text{eau}} \cdot \text{g}^{-1}$  pour la zéolithe I13X. Les courbes de percée ont également permis de déterminer les temps de saturation. Ces derniers sont inférieurs à une heure, ce qui démontre une nouvelle fois la grande affinité des matériaux sélectionnés avec l'eau. La zéolithe 13X a été définie comme la plus performante en raison de la plus grande quantité d'eau adsorbable, ce qui permet de limiter la suite de l'étude à une seule zéolithe, la zéolithe 13X et d'effectuer une comparaison avec son homologue imprégné, la zéolithe I13X.

Les courbes de percée en présence d'un composé modèle, en air sec et en air humide, ont été effectuées avec la zéolithe 13X. Dans cette partie, pour des raisons techniques, seul trois composés modèles ont été sélectionnés à savoir le toluène, le styrène et l'hexanal ; ils sont nommés COV. Les courbes de percée en condition sèche, ont révélé des temps de saturation bien plus longs que ceux mesurés en condition humide. En effet, il a fallu un minimum de deux jours pour obtenir la percée du toluène (temps plus petit) atteigne la percée. Les fortes différences entre les temps de percée informent sur la forte compétition possible d'adsorption entre les composés.

Les phénomènes de compétition entre l'eau et les COV ont été quantifiés à l'aide des courbes de percée en coadsorption avec la vapeur d'eau. Ces courbes ont mis en évidence le phénomène dit de roll-over, défini par la désorption des COV provoquée par l'adsorption simultanée de la vapeur d'eau sur la zéolithe. Ce phénomène apparaît pour les trois COV. Le bilan matière effectué ne permet pas de quantifier une accumulation de COV sur la zéolithe, la vapeur d'eau provoquant la désorption totale des COV préalablement adsorbés.

Pour une compréhension plus fine des phénomènes, un prototype de vieillissement accéléré (le prototype Cycle) a été développé. Une première série de cyclage entre la température ambiante (environ 25°C représentant la phase hiver du procédé de stockage) et une haute température (environ 165°C représentant la phase été) a été réalisée avec les zéolithes 13X, I13X et de l'air humide. L'analyse des quantités d'eau adsorbées et désorbées a montré qu'il n'y a pas

d'évolution de leurs quantités, peu importe le nombre de cycles effectués en vapeur d'eau pure (33 cycles effectués). Les capacités d'adsorption lors du cyclage sont inférieures de 17% en moyenne par rapport à l'équilibre défini par l'isotherme. Une des principales causes identifiées est que la zéolithe n'est jamais régénérée complètement lors de ce cyclage, car la température de la phase été n'est pas assez élevée sachant que la température de séchage complet est estimée à 230°C. De plus, les quantités adsorbées/désorbées de vapeur d'eau sur la zéolithe imprégnée à 15% de sel MgSO<sub>4</sub> sont plus faibles que la zéolithe 13X. Cette baisse des quantités adsorbées sur la zéolithe I13X est due à la réduction de la surface de zéolithe disponible provoquée par le dépôt du sel.

Pour l'étude du vieillissement de l'adsorbant en présence de COV, le même cyclage intensif en température (25°C/165°C) a été fait en présence de chaque composé avec l'air humide sur les zéolithes 13X et I13X. Les résultats ont révélé une compétition forte entre l'eau et les COV. Le principal facteur de désorption des polluants (avant la montée en température) est l'adsorption d'eau et inversement dès que l'eau se désorbe le polluant s'adsorbe. Cela révèle l'accumulation du COV dans la matrice poreuse, et ce principalement pendant les phases de variations de température, à savoir quand l'eau n'est adsorbée qu'en faible quantité. Les quantités d'eau échangées pendant les cycles ont peu évolué en présence du toluène, ce qui laisse croire à une absence d'accumulation de celui-ci dans la matrice poreuse. En présence de styrène et d'hexanal, une forte décroissance des quantités d'eau adsorbées est apparue au fur à mesure des cycles (baisse d'environ 25 % par rapport à la quantité adsorbable initiale). L'étude de la concentration des polluants à la sortie du réacteur pendant les cyclages confirme la baisse des échanges de matière (eau ou COV) en présence de styrène et d'hexanal au fur à mesure des cycles. Enfin, le toluène est le seul composé à avoir atteint un équilibre avec la zéolithe à 165°C, les deux autres COV continuent à s'adsorber tant que l'eau ne s'est pas adsorbée en quantité suffisante pour les désorber.

Des échantillons de zéolithe retirés du cyclage régulièrement grâce au fonctionnement de 24 réacteurs en parallèle ont été caractérisés. Des analyses BET ont permis de valider l'impact fort de ces COV, car une baisse significative des surfaces a été mesurée. A titre d'exemple, la surface BET d'un échantillon de zéolithe 13X pendant le cyclage au styrène passe de 662 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> avant l'essai à 238 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> au 33e cycle. L'observation des distributions poreuses a mis en évidence le développement d'une macroporosité et le bouchage de l'ultra- et micro-porosité pour la zéolithe 13X. L'impact est moindre, voire quasi inexistant, sur la zéolithe I13X.

Pour compléter ces investigations, les analyses XPS et FTIR concluent qu'aucune différence significative n'est constatée sur la composition élémentaire des échantillons entre un échantillon

de zéolithe 13X cyclé et un non cyclé. L'analyse par chromatographie liquide des échantillons cyclés en présence de styrène démontre la formation de polystyrène sur les zéolithes à partir du 20<sup>e</sup> cycle. Ceci permet de conclure sur l'existence d'une réaction de polymérisation du styrène au sein du volume poreux de la zéolithe 13X. Les analyses RMN des échantillons cyclés en présence de toluène ont confirmé l'impact faible du toluène. Cette analyse conclut sur une désalumination possible de la zéolithe en présence de COV avec une modification de la structure zéolithique sans évolution du ratio Si/Al.

Par ailleurs, une modélisation d'un réacteur a pu être proposée. Pour ce faire, différents modèles d'isothermes ont été comparés à l'isotherme expérimentale afin de choisir le modèle le plus pertinent. L'isotherme expérimentale était représentée par le modèle de BET modifié. Pour la suite de l'étude numérique, le modèle BET modifié et celui de Dubinin-Astakhov ont été utilisés. En effet, le modèle de Dubinin-Astakhov représente l'isotherme expérimentale de façon acceptable et a l'avantage d'intégrer une dépendance à la température sans l'ajout de nouveaux paramètres à déterminer. Pour simuler les courbes de percée en COV pur, le modèle d'équilibre de Langmuir s'est également avéré acceptable. Les paramètres manquants pour modéliser l'équilibre vapeur d'eau/zéolithe 13X pour ces trois modèles ont été identifiés avec l'isotherme expérimentale et les résultats vérifiés sur les essais de courbes de percée. Ceci a permis de modéliser des courbes de percée en coadsorption COV/vapeur d'eau sur la zéolithe 13X avec des résultats qualitativement corrects. Puis, le cyclage vapeur d'eau/zéolithe 13X fut modélisé sur trois cycles, et le modèle BET a alors démontré la meilleure correspondance avec l'essai expérimental par rapport au modèle de Dubinin-Astakhov. Ceci a amené à simuler trois cycles de coadsorption COV/vapeur d'eau sur la zéolithe 13X. La modélisation permet de simuler correctement les transferts de toluène, mais elle manque de précision pour décrire correctement l'adsorption/désorption du styrène et de l'hexanal.

Les 33 cycles ont été enfin simulés dans les mêmes conditions que les essais menés sur le prototype en présence de styrène responsable de la désactivation de la zéolithe 13X, avec une bonne correspondance des résultats simulés et expérimentaux. L'intégration de la décroissance des quantités adsorbées/désorbées mesurées au fur à mesure de chaque cycle a été prise en compte avec le cumul des quantités adsorbées de polluants au sein la zéolithe 13X.

En conclusion, les matériaux zéolithe se révèlent être une bonne option pour les systèmes de stockage ouverts par adsorption même en présence d'un air pollué avec du toluène, du styrène ou de l'hexanal. En effet, en phase hiver, la forte affinité de ce matériau avec l'eau permet la régénération de la zéolithe en provoquant la désorption de ces COV adsorbés pendant la phase été. Néanmoins, avec les années d'utilisation, les cycles d'hydratation / déshydratation en

présence de polluants peuvent entraîner une modification de la microstructure du réseau interne constituant la zéolithe, provoqué par des phénomènes de désalumination lente et à long terme, ainsi qu'une diminution conséquente de la capacité de l'adsorption d'eau. L'impact s'est avéré plus sévère sur les zéolithes brutes par rapport à la zéolithe imprégnée d'un sel de  $MgSO_4$  qui a agi comme une protection en surface du matériau, car aucune forte modification microstructurale n'a été relevée. Les importantes concentrations utilisées dans cette étude par rapport à une installation réelle permettent de confirmer d'un possible impact. Ces travaux confirment que la prise en compte d'une concentration moyenne de polluant dans un système de stockage ouvert doit être considérée pour son dimensionnement.

## **Perspectives**

Ces travaux de recherche apportent une meilleure compréhension des différents phénomènes de compétition entre l'eau et les polluants de l'air dans un système de stockage thermochimique par adsorption, mettant en œuvre un couple air humide/zéolithe 13X et zéolithe 13X imprégnée de 15 % de sel  $MgSO_4$ . Ils permettent de prendre en compte la dégradation des performances de l'adsorbant zéolithe dans le dimensionnement des procédés de stockage solaire par adsorption. Néanmoins, plusieurs travaux de recherche pourraient être proposés afin d'améliorer la compréhension du procédé et l'impact de la désactivation du support.

Tout d'abord, des expériences complémentaires pourraient être menées afin d'obtenir des courbes de percée COV/zéolithe en absence d'eau pour des concentrations d'entrée plus stables et moins importantes, ainsi que des temps de manipulation plus longs, permettant d'atteindre la saturation du matériau. Pour ce faire, une régulation du flux de matière d'entrée avec du matériel plus adapté et une thermorégulation complète du prototype pourrait être mise en œuvre. En ce qui concerne les cyclages, la répétition de plusieurs essais permettrait de valider les comportements singuliers observés, par exemple pour l'adsorption/désorption de l'eau en présence d'hexanal. Un protocole d'échantillonnage prenant en compte les possibles hétérogénéités du matériau (en fonction de la position dans le réacteur) devrait être défini. Cela permettrait d'assurer une plus grande répétabilité pour la caractérisation des matériaux. Il serait également intéressant d'effectuer des essais pour plusieurs COV en mélange, afin d'étudier la compétition entre eux et en présence de vapeur d'eau. De tels essais permettraient de se rapprocher de conditions réelles. D'autres familles de polluants pourraient également être testées comme le  $NO_2$  et le  $SO_2$ .

Les courbes de percées vapeur d'eau/zéolithe, COV/zéolithe et vapeur d'eau/zéolithe en présence de COV devraient être effectuées à différentes températures, débits et différentes concentrations. Ces données expérimentales permettraient d'étudier la validité du modèle. La détermination de plusieurs isothermes à différentes températures pour l'eau et pour chaque COV permettrait de définir un modèle d'équilibre plus précis en fonction de la température pour chaque COV. Ces expériences permettraient également de faire une étude plus exhaustive des modèles de coadsorption, en comparant, par exemple, le modèle de Langmuir généralisé à un modèle de type IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory). Il faudrait évidemment prendre en compte d'autres phénomènes physiques dans la description de l'adsorption des COV, notamment des réactions chimiques (comme celle de polymérisation du styrène) et de dégradation des composés chimiques formés (comme la dégradation thermique du polystyrène). Le taux de charge défini dans le chapitre 4, proposé en première approximation, pourrait être amélioré pour

une description plus fine des transferts dans le grain. Dans les équations de bilan énergétique, il serait intéressant de valider l'hypothèse du corps thermiquement mince. En effet, la zéolithe n'est pas un bon conducteur thermique. Pour finir sur les aspects de modélisation, la modélisation avec d'autres matériaux comme, par exemple, la zéolithe I13X reste à faire. Cette dernière peut cependant s'avérer complexe puisqu'elle devrait prendre en compte l'évolution des quantités de  $\text{MgSO}_4$  déposées sur le matériau.

Outre ces aspects théoriques, il serait nécessaire de faire une étude approfondie des conséquences énergétiques de la baisse des capacités d'adsorption des matériaux. Pour ce faire, il serait nécessaire de simuler les cycles adsorption/désorption à l'échelle d'une installation adaptée pour les besoins en chaleur d'un habitat et pour des temps de fonctionnement longs (une année au minimum). Il faudrait alors utiliser un scénario météo pertinent et des concentrations en COV représentatives de celles rencontrées dans les environnements réels. Cela permettrait d'évaluer le réel impact de la pollution sur la pertinence du procédé. Pour finir, il pourrait être intéressant, dans ces conditions, d'étudier l'apport de l'utilisation d'un modèle détaillé (macro-microporeux avec modèle de BET modifié) vis-à-vis d'un modèle plus simple (microporeux avec modèle de Dubinin-Astakhov, par exemple) en termes de stockage et déstockage d'énergie.





# ANNEXE 1 : Résultats des isothermes (méthode analyseur) adsorption/désorption pour les trois zéolites

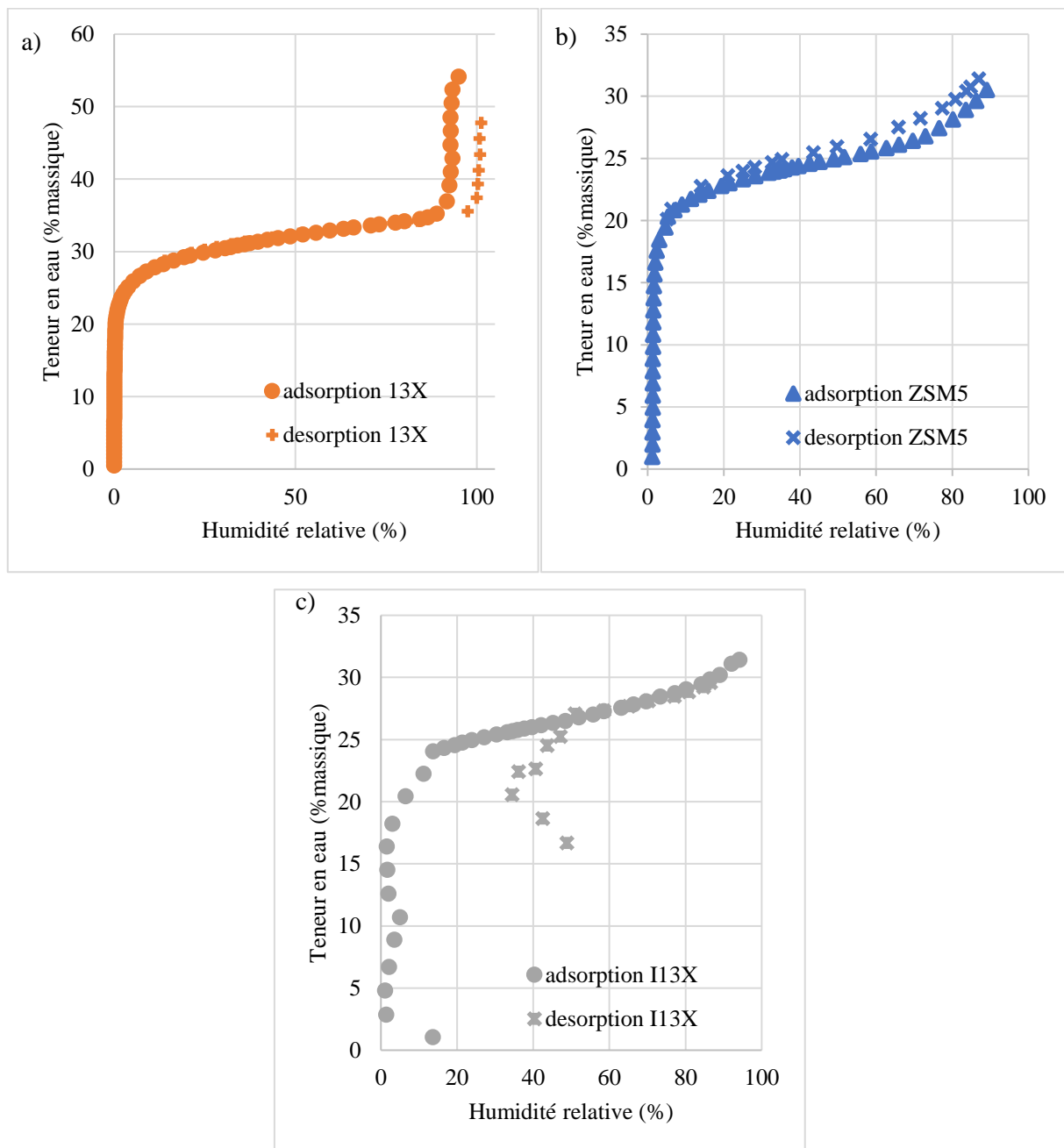


Figure 0-1 : Représentation des isothermes (méthode analyseur) adsorption/désorption pour la zéolithe 13X figure a ; ZSM5 figure b et I13X figure c.

Ces isothermes en vapeur d'eau sont mesurés à 25 °C, en utilisant l'analyseur de caractérisation de surface a3Flex de Micrometrics instrument. Elles sont présentées ici en complément de la figure 3.2 du chapitre 3 partie 2.2 pour permettre une meilleure visualisation de la phase de désorption. En effet il est plus facilement identifiable que toutes ces isothermes de types IV comportant des différences notables comme notamment une hystérésis bien présente sur la zéolithe 13X et la ZSM5. L'hystérésis est présente dans la phase de condensation capillaire de l'eau dans les pores de la zéolithe. Ce retard de désorption est principalement dû à une non-réversibilité thermodynamique. Les principales causes sont les restrictions des parois étroites des pores et la formation d'un ménisque par la phase condensée de l'eau dans les pores, ce qui exerce une force supplémentaire de surface du liquide (pression) qui freine le processus de désorption. En ce qui concerne la zéolithe I13X les différents points de désorption relevés dans la gamme d'humidité relative de 50 à 30 % sont inexplicables et il faudrait refaire l'analyse pour confirmer cette tendance.

# ANNEXE 2 : Résultats des analyses FTIR pour les échantillons de zéolithe 13X pollués

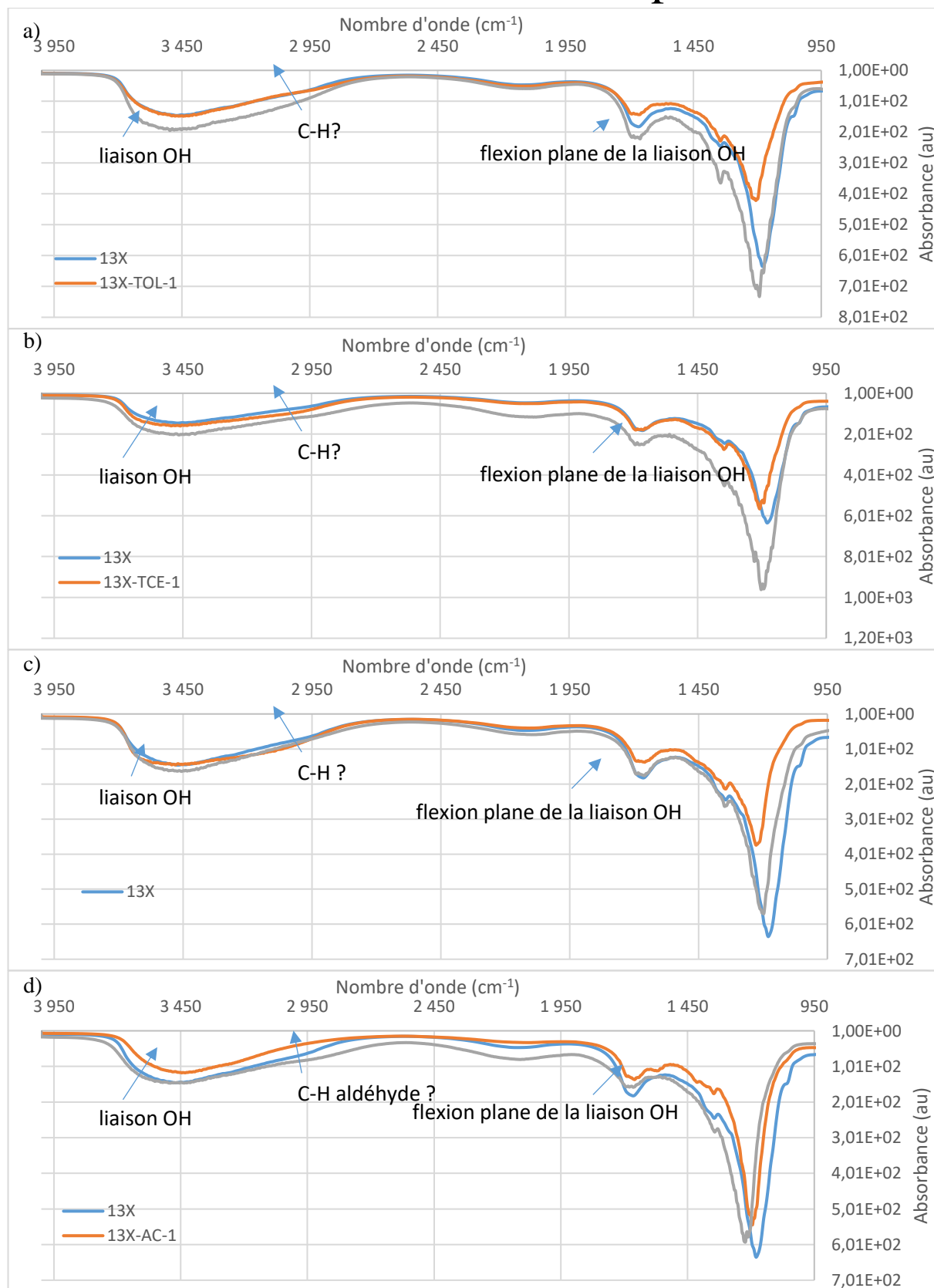


Figure 0-1 : Représentation des résultats FTIR pour les échantillons pollués en vapeur : de toluène figure a ; de tétrachloroéthylène figure b ; d' hexanal figure c et d' acétaldéhyde figure d.

Les analyses FTIR ont pour objectif d'analyser les surfaces d'échantillons sans traitement préalable, ceci permet d'identifier les susceptibles modifications de surface, par exemple un bouchage des pores en surface par un polluant. Dans le chapitre 3 partie 4.6 nous avons présenté les résultats en présence de styrène pour plusieurs cycles en comparaison de l'échantillon brut. Nous présentons ici, les autres résultats d'analyses sont présentés, ils confirment la conclusion effectuée dans la partie 4.6, aucune modification n'est identifiable, et ce pour tous les composés testés sur la zéolithe 13X. Nous pouvons conclure en vue de cette étude que ce type d'analyses n'est pas pertinent.

## ANNEXE 3 : Les différentes données utilisées pour la modélisation

Conditions opératoires		
Température de référence	300	K
Température opératoire	300	K
Pression opératoire	$1,01.10^5$	Pa
Température de référence coefficient de diffusion moléculaire	298,15	K

Propriétés de l'air		
Masse molaire	0,029	kg.mol <sup>-1</sup>
Chaleur sensible (Cp)	1000	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Chaleur sensible (Cv)	287	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Masse volumique	1,18	kg.m <sup>-3</sup>
Viscosité dynamique	$1,83.10^{-5}$	Pa.S

Propriétés de l'eau		
Masse molaire	0,018	kg.mol <sup>-1</sup>
Chaleur sensible (Cp)	4180	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Masse volumique	1000	kg.m <sup>-3</sup>
Viscosité dynamique	$1,00.10^{-3}$	Pa.S
Pression partielle en entrée	1450	Pa
Concentration en entrée	0,0105	kg.m <sup>-3</sup>
Fraction massique	$8,88.10^{-3}$	kg.kg <sup>-1</sup>
Pression de saturation	$3,50.10^3$	Pa
Coefficient diffusion moléculaire de référence	$2,50.10^{-5}$	m <sup>2</sup> .S <sup>-1</sup> (www3.epa.gov)
Coefficient de diffusion de surface	$2,50.10^{-13}$	m <sup>2</sup> .S <sup>-1</sup> (Yang, 1987)
Coefficient de dispersion axial	$4.10^{-3}$	m <sup>2</sup> .S <sup>-1</sup>
Energie diffusion de surface	$2,00.10^4$	J.mol <sup>-1</sup> (Shafeeyan et al., 2014)

<b>Propriétés des Polluants</b>		
Coefficient diffusion moléculaire de référence	$2,50.10^{-5}$	$m^2.S^{-1}$ (www3.epa.gov)
Coefficient de diffusion de surface	$1,00.10^{-12}$	$m^2.S^{-1}$ (Yang, 1987)
Energie diffusion de surface	$2,00.10^4$	$J.mol^{-1}$ (Shafeeyan et al., 2014)
Toluène		
Masse molaire	0,0910	$kg.mol^{-1}$
Concentration en entrée	69,0	Pa
Styrène		
Masse molaire	0,1042	$Kg.mol^{-1}$
Concentration en entrée	100,0	Pa
Hexanal		
Masse molaire	0,1002	$kg.mol^{-1}$
Concentration en entrée	99,0	Pa

Propriétés de la zéolithe 13X		
Diamètre moyen des particules	$1,60 \cdot 10^{-3}$	m
Diamètre des microcristaux	$1,00 \cdot 10^{-6}$	m (Sun and Meunier, 2003)
Rayon des macropores	$5,00 \cdot 10^{-7}$	m (Sun and Meunier, 2003)
Rayon des micropores	$5,00 \cdot 10^{-10}$	m (Sun and Meunier, 2003)
Porosité du lit	0,52	-
Porosité macroporeuse	0,30	-
Porosité microporeuse	0,30	-
Porosité total hors intracristalline	0,66	-
Porosité total	0,56	-
Tortuosité du lit	1,11	-
Tortuosité macroporeuse	1,40	(Sun and Meunier, 2003)
Tortuosité microporeuse	2,00	(Sun and Meunier, 2003)
Masse volumique apparente du lit	620,00	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Masse volumique apparente de la particule	1291,67	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Masse volumique apparente de la zéolithe	1845,24	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Surface spécifique	3750	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
Aire de couche	1800	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
Chaleur sensible	836	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Energie d'adsorption	62160,8	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{eau}}$
Caractéristique du réacteur		
Masse de zéolithe	$1,00 \cdot 10^{-3}$	kg
Diamètre de la colonne	0,0109	m
Section de la colonne	$9,33 \cdot 10^{-5}$	$\text{m}^2$
Volume de zéolithe dans la colonne	$1,61 \cdot 10^{-6}$	$\text{m}^3$
Hauteur du lit de zéolithe	0,0173	m
Débit d'entrée de l'air	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$\text{Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Vitesse d'approche	0,18	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Vitesse dans le support	0,38	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Propriétés caractéristiques des transferts		
Coefficient de Diffusion moléculaire de l' eau	2,56.10 <sup>-5</sup>	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> (Perry et al., 1997)
Coefficient de Diffusion de knudsen de l'eau	7,96.10 <sup>-6</sup>	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> (Perry et al., 1997)
Coefficient de Diffusion effective l'eau	7,96.10 <sup>-6</sup>	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> (Perry et al., 1997)
Coefficient de Diffusion moléculaire du polluant	2,56.10 <sup>-5</sup>	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> (Perry et al., 1997)
Coefficient de Diffusion de knudsen du polluant	3,54.10 <sup>-6</sup>	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> (Perry et al., 1997)
Coefficient de Diffusion effective du polluant	3,54.10 <sup>-6</sup>	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> (Perry et al., 1997)
Nombre de Reynolds, vérification Wakao	48,59	- (Wakao and Funazkri, 1978)
Nombre de Schimdt	0,62	- (Wakao and Funazkri, 1978)
Nombre Sherwood, Wakao	11,63	- (Wakao and Funazkri, 1978)
Coefficient de transfert externe (kf - Wakao)	0,19	m.s <sup>-1</sup> (Wakao and Funazkri, 1978)
Nombre de Peclet Axial	2,46	- (Edwards et Richardson 1968 et Wen et Fan 1975)
Nombre de Reynolds, diffusion Axial	20,03	- (Edwards et Richardson 1968 et Wen et Fan 1975)
Coefficient de diffusion Axial	3,13E-04	- (Edwards et Richardson 1968 et Wen et Fan 1975)
Nombre de Peclet massique	30,02	- (Edwards et Richardson 1968 et Wen et Fan 1975)

Tableau 0-1 : Récapitulatif des propriétés utilisées dans les différentes modélisations du chapitre 4.

Les tableaux ci-dessus synthétisent les différentes valeurs utilisées pour la modélisation des courbes de percée et des cyclages. Ils ont été définis pour la plus grande partie par la littérature, pour d'autres par mesure expérimentale et ceux non disponibles par identification sur les essais de courbes de percée.



## **Bibliographie des annexes**

- Edwards, M.F., Richardson, J.F., 1968. Gas dispersion in packed beds. *Chemical Engineering Science*, Pergamon 23, 109–123.
- EPA, 2019. . EPA. URL <https://www3.epa.gov/ceampubl/learn2model/part-two/onsite/estdiffusion-ext.html> (accessed 6.28.19).
- Perry, R., Green, D.W., Maloney, J., 1997. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Mc Graw Hill. ed, Perry green.
- Shafeeyan, M.S., Wan Daud, W.M.A., Shamiri, A., 2014. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Research and Design* 92, 961–988. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.018>
- Sun, L.-M., Meunier, F., 2003. Adsorption - Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*.
- Wakao, N., Funazkri, T., 1978. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. *Chemical Engineering Science* 33, 1375–1384. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85120-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)85120-3)
- Wen, C.-Y., Fan, L.-T., 1975. *Models For Flow Systems And Chemical Reactors*, Technology and Engineering. ed, Dekker.
- Yang, R.T., Doong, S.J., 1985. Gas separation by pressure swing adsorption: A pore-diffusion model for bulk separation. *AIChE Journal* 31, 1829–1842. <https://doi.org/10.1002/aic.690311109>

