



**HAL**  
open science

# Elaboration, caractérisation et étude des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes : application aux atmosphères odorantes et/ou chargées en composés organiques volatils

Laetitia Majoli

► **To cite this version:**

Laetitia Majoli. Elaboration, caractérisation et étude des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes : application aux atmosphères odorantes et/ou chargées en composés organiques volatils. Sciences de l'environnement. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005. Français. NNT : 2005EMSE0031 . tel-00790773

**HAL Id: tel-00790773**

**<https://theses.hal.science/tel-00790773>**

Submitted on 21 Feb 2013

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

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

**THESE**

Présentée par

**Laetitia MAJOLI**

Pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

**de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne  
et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne**

Spécialité : Science et Génie de l'Environnement

**ELABORATION, CARACTERISATION ET ETUDE DES  
PERFORMANCES DE NOUVEAUX ADSORBANTS HYDROPHOBES :  
APPLICATION AUX ATMOSPHERES ODORANTES ET/OU  
CHARGEES EN COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS**

Soutenue le 5 Décembre 2005 à l'Ecole des Mines d'Alès

Composition du jury

Pr. J. BOURGOIS	Ecole des Mines de Saint-Etienne	Président du Jury
Pr. P. BAUSSAND	Université Grenoble I	Rapporteur
Pr. J.-L. VIGNES	IUFM Créteil	Rapporteur
Dr. J.-L. SAUVAJOL	Université Montpellier II	Examineur
Dr. J.-M. GUILLOT	Ecole des Mines d'Alès	Directeur de Thèse (HDR)
Dr. A. EVSTRATOV	Ecole des Mines d'Alès	Encadrant
Dr. J.-F. CHAPAT	AXENS <i>IFP Group Technologies</i>	Invité

Thèse préparée au Laboratoire de Génie de l'Environnement Industriel  
A l'Ecole des Mines d'Alès

# REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier l'École des Mines d'Alès pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel (L.G.E.I) afin d'effectuer ces travaux de thèse.

Que Monsieur le Professeur Jacques BOURGOIS reçoive l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir accueillie dans la formation doctorale Science et Génie de l'Environnement de l'École de Mines de Saint-Etienne et pour avoir présidé le Jury de cette thèse.

J'exprime ma reconnaissance à Dr. Jean-Michel GUILLOT, Directeur de cette Thèse ainsi qu'à Dr. Alexis EVSTRATOV, encadrant de ces travaux, pour leur disponibilité, leurs conseils ainsi que leurs encouragements au cours de ces trois années de Recherches.

Je remercie aussi la société AXENS *IFP Group Technologies* pour m'avoir accueillie en stage au sein du Laboratoire de Contrôle et d'Analyse dirigé à l'époque par M. Claude GIOVANNONI ainsi que dans le Groupe Développement Industriel car ces périodes m'ont permis d'acquérir une expérience professionnelle qui a contribué à mon admission en tant qu'Elève-Chercheur dans l'Equipe Odeur et COV du L.G.E.I. Que la Société soit également remerciée pour son apport financier sans lequel ces travaux n'auraient pu débiter.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur Patrick BAUSSAND du Groupe de Recherche sur l'Environnement de Chimie Atmosphérique de Grenoble ainsi que le Professeur Jean-Louis VIGNES du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions de l'Université Paris XIII pour avoir accepté de juger ces travaux et d'en être les rapporteurs.

Je remercie Dr. Jean-Louis SAUVAJOL du Laboratoire Colloïdes Verres Nanostructures de l'Université Montpellier II, pour avoir accepté de participer au Jury de cette thèse.

Ma reconnaissance va aussi à Dr. Jean-François CHAPAT, Ingénieur Recherche et Développement à AXENS (GDI), pour l'expérience enrichissante qu'il m'a permis d'obtenir au cours des sept mois de stage effectués dans le cadre du DEA, ainsi que pour tout son soutien durant mes travaux de recherches de Thèse. Je tiens également à le remercier pour sa présence dans le Jury.

Mes remerciements vont aussi vers toutes les personnes qui ont contribué aux résultats de caractérisation des produits, par la mise à disposition du matériel d'analyse ainsi que par leurs précieuses explications. Je remercie ainsi : Drs. Paul JOUFFREY et Anna FRAZCKIEWICKZ du Centre Sciences des Matériaux et des Structures de l'École des Mines de Saint Etienne pour les analyses morphologiques (MEB et MET), Dr. Jean-Louis SAUVAJOL (Spectroscopie Raman), Dr. Bernard DUCOURANT du Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques (DRX), Dr. Jean GIRAUD et André BERTRAND de l'Equipe Catalyseurs d'AXENS (Microsonde X, ATD/ATG et DSC) ainsi que le Laboratoire de Contrôle et d'Analyse d'AXENS (Caractéristiques physiques). Enfin, je remercie aussi Aurélie ROUVIERE du Groupe de Recherche sur l'Environnement de Chimie Atmosphérique de Grenoble pour sa collaboration dans les tests d'adsorption effectués dans le cadre du contrat ACI-NPD 37.

Merci, à tous ceux qui par leur gentillesse et leur bonne humeur ont contribué à rendre agréable ces trois années.

Merci aussi, à mon professeur de Mathématiques de 1<sup>ère</sup> Littéraire, Michel LAZERGES qui m'a permis de regagner le secteur scientifique sans quoi je n'aurais pu réaliser ce long parcours en Chimie.

Merci enfin, à mes parents.

<b>TABLE DES MATIERES</b>
---------------------------

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>0</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>4</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>4</b>
<b>1- COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS ET COMPOSES ODORANTS.</b>	<b>4</b>
1.1- COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (C.O.V).	4
1.1.1- Origines des COV.	5
1.1.2-Nuisances sur la santé et l'environnement.	5
1.1.2.1-Risques pour la santé.	5
1.1.2.2-Contribution à la pollution photochimique et effet de serre.	6
1.1.3-Sources d'émission.	6
1.1.4- Techniques de traitement.	7
1.1.4.1-Techniques de récupération.	8
1.1.4.2-Techniques de destruction.	8
1.2- COMPOSES ODORANTS.	10
1.2.1-Définition et classification.	11
1.2.2- Origines des émissions.	11
<b>2- ADSORPTION.</b>	<b>11</b>
2.1-PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE L'ADSORPTION.	12
2.1.1-Adsorption et comportement de la matière.	12
2.1.2- Principe, matériaux et caractéristiques.	13
2.1.2.1-Adsorption et mode régénératif.	13
2.1.2.2-Matériaux et caractéristiques.	13
2.2-DIFFERENTS TYPES D'ADSORBANTS.	13
2.2.1-Charbons actifs.	13
2.2.1.1-Propriétés mécaniques.	14
2.2.1.2-Facteurs influents sur les capacités d'adsorption du charbon actif.	14
2.2.1.3-Contraintes d'utilisation.	14
2.2.1.4-Durée de vie.	15
2.2.2-Zéolithes.	15
2.2.2.1-Synthèse.	15
2.2.2.2-Propriétés et application.	16
2.2.2.3-Architecture moléculaire.	16
2.2.3-Nanomatériaux : nanostructures de carbone.	17
2.2.3.1-Synthèse.	18
2.2.3.2-Propriétés et applications.	19
2.2.3.3-Aspect morphologique et structural.	24
2.3-INTERET DES ZEOLITHES ET DES NANOTUBES DE CARBONE.	26
2.3.1-Zéolithes.	26
2.3.1.1-ZSM-5.	26
2.3.1.2-ZSM-8.	28
2.3.1.3-ZSM-11.	28
2.3.1.4-Faujasites.	29
2.3.1.5- Zéolithes A.	30
2.3.1.6-Tamis 3A, 4A et 5A.	32

2.3.1.7- Récapitulatif.	32
2.3.1.8-Adsorption: propriétés de ces structures vis-à-vis des COV.	32
2.3.2-NANOSTRUCTURES DE CARBONE.	33
2.3.2.1-Adsorption d'hydrogène.	33
2.3.2.2-Adsorption de composés organiques volatils.	34
<b>CHAPITRE II ELABORATION DE MATERIAUX AUX PERFORMANCES NOUVELLES</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>35</b>
<b>1-ELABORATION DE MATERIAUX PERFORMANTS.</b>	<b>35</b>
1.1-HYDROPHOBISATION DE SUPPORTS MINERAUX.	35
1.1.1-Silices.	35
1.1.2-Zéolithes.	36
1.1.2.1-Méthodes de synthèse.	36
1.1.2.2- Influence des conditions de traitement.	37
1.1.3 -Désalumination des zéolithes.	38
1.1.3.1-Méthodes de synthèse.	38
1.1.3.2-Influence du rapport Si/Al.	38
1.1.3.3-Conséquences de la désalumination.	39
1.2-FABRICATION DE SUPPORTS CARBONE-SILICE.	39
1.2.1-Principe.	39
1.2.2-Synthèse de matériaux hydrophobes par carbonisation directe.	40
1.2.3-Synthèse par polymérisation puis carbonisation.	41
1.2.3.1-Influence de la teneur en polymère.	41
1.2.3.2-Influence de la nature du polymère.	42
2.3-SYNTHESE DE NANOSTRUCTURES DE CARBONE SUR SUPPORTS MINERAL/METAL.	43
2.3.1-Principe de la méthode Chemical Vapour Deposition par pyrolyse catalytique.	43
2.3.2-Préparation du catalyseur.	44
2.3.3-Synthèse des nanotubes de carbone.	45
2.3.4-Influence du temps de réaction et du débit.	46
2.3.4.1-Influence du débit de N <sub>2</sub> et du débit du réactant.	46
2.3.4.2-Influence du temps de réaction.	46
2.3.5-Activité et sélectivité des catalyseurs.	47
2.3.5.1-Cas des catalyseurs monométalliques.	47
2.3.5.2-Cas des catalyseurs bimétalliques.	47
2.4- SYNTHESE DE NANOTUBES DE CARBONE SUR SUPPORTS ZEOLITHIQUES.	47
2.4.1-Influence de la préparation du catalyseur.	47
2.4.2-Influence du support catalytique sur la croissance des nanostructures de carbone.	48
2.4.3-Influence du métal de transition.	48
2.4.4-Influence du temps de réaction.	49
2.4.5-Influence de la température de réaction.	50
2.5- SYNTHESE DE NANOTUBES DE CARBONE SUR DES SUPPORTS TYPE ALUMINE ET TYPE SILICE.	50
2.5.1-Préparation du catalyseur.	50
2.5.2-Influence du support aluminique.	50
2.5.3-Influence du métal de transition.	51
2.5.4-Influence du temps de réaction.	52
2.5.5-Influence de la température de réaction.	52
<b>3- MISE EN EVIDENCE DES NANOSTRUCTURES DE LA MORPHOLOGIE.</b>	<b>53</b>
3.1- CARACTERISATION DES SUPPORTS INITIAUX.	53
3.2- CARACTERISATION DES NANOSTRUCTURES DE CARBONES OBTENUES VIA LA METHODE CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION PAR PYROLYSE CATALYTIQUE.	54
3.2.1- Support catalytique.	54
3.2.2- Nanostructures de carbone.	54
<b>BILAN</b>	<b>55</b>

<b>CHAPITRE III</b>	<b>MATERIEL ET METHODES</b>	<b>35</b>
<b>INTRODUCTION</b>		<b>57</b>
<b>1- ELABORATION DE NOUVEAUX MATERIAUX.</b>		<b>57</b>
1.1-ELABORATION DE COMPOSITES SELON LA METHODE CVD-PHNC.		57
1.1.1-Matériel		57
1.1.1.1-Conditionnement des adsorbants.		57
1.1.1.2- Mise en œuvre de la méthode CVD-PHNC.		58
1.1.2-Méthode		58
1.1.1.1- Conditionnement des supports.		58
1.1.1.2- Hydrophobisation des adsorbants par CVD-PHNC.		59
1.2-ELABORATION DE NANOSTRUCTURES DE CARBONE SELON LA METHODE CVD-PC.		59
1.2.1-Matériel		59
1.2.2-Méthode.		59
1.3-ETAPE DE SYNTHESE.		60
1.3.1-Matériel		60
1.3.1.1-Travail en atmosphère inerte		60
1.3.1.2-Choix du précurseur.		60
1.3.1.3-Adsorbants testés.		61
1.3.1.4- Utilisation de catalyseurs métalliques		61
1.3.2-Méthode		62
1.3.2.1- Elaboration de matériaux catalytiques		62
1.3.3- Paramètres opératoires relatifs aux premiers essais.		62
1.3.3.1-Détermination des paramètres.		62
1.3.3.2-Détermination de la quantité de sel de métal.		64
1.3.3.2-Détermination du volume de solution		65
1.3.3.3- Détermination de la masse de produit en fonction de la hauteur de couche h.		65
1.4-LES PLANS D'EXPERIENCES.		66
1.4.1- Principe.		66
1.4.2- Méthode.		66
1.4.2.1- Paramètres opératoires mis en jeu.		66
1.4.2.2-Etablissement d'une relation entre le toluène et l'hex-1-ène.		67
1.4.2.3-Perspectives.		68
1.4.3- Application aux adsorbants hydrophobés.		69
1.4.4- Cas des nanostructures de carbone élaborées à partir d'un précurseur organique liquide.		69
<b>2- ANALYSES QUANTITATIVES ET QUALITATIVES DES PRODUITS ISSUS DES PROCEDES CVD-PC ET CVD-PHNC.</b>		<b>70</b>
2.1- ANALYSE QUANTITATIVE.		70
2.2- ANALYSE QUALITATIVE.		72
2.5.1- Principe.		72
2.5.2- Matériel et méthode.		72
<b>3- CARACTERISATION DE LA POROSITE DES MATERIAUX.</b>		<b>72</b>
3.1-SURFACE SPECIFIQUE (B.E.T).		72
3.1.1- Matériel.		72
3.1.2- Méthode.		73
3.1.2.1-Définition et principe.		73
3.1.2.2-Principe de la théorie BET (Brunauer Emmet Teller).		73
3.1.2.3-Réalisation d'une mesure.		73
3.1.2.4-Calcul de la surface spécifique.		74
3.1.2.5-Principales caractéristiques.		75
3.2 -DETERMINATION DU VOLUME POREUX.		75
3.3-DETERMINATION DU VOLUME POREUX TOTAL.		75
3.4- REPARTITION POREUSE.		76
3.4.1-Principe.		76
3.4.2- Appareillage.		77

3.4.3- Méthode.	77
<b>4-REPARTITION METALLIQUE DES CATALYSEURS.</b>	<b>78</b>
4.1- MATERIEL.	78
4.2- METHODE.	78
<b>5- HYDROPHOBIE DES MATERIAUX.</b>	<b>79</b>
5.1- ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU A 60% DE PRESSION SATURANTE.	79
5.1.1- Matériel.	79
5.1.2- Méthode.	79
5.2- ANGLE DE MOUILLABILITE.	79
5.2.1- Principe.	80
5.2.1- Matériel et Méthode.	80
5.3- PERTE AU FEU (PAF).	81
<b>6-DETERMINATION DE LA TENEUR EN CARBONE.</b>	<b>81</b>
6.1-PRINCIPE.	81
6.2-MATERIEL ET METHODE.	81
<b>7- RESISTANCE THERMIQUE DES NOUVEAUX ADSORBANTS HYDROPHOBES.</b>	<b>82</b>
7.1- MICROCALORIMETRIE.	82
7.1.1- Principe.	82
7.1.2-Matériel et méthode.	82
7.2- ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DIFFERENTIELLE ATG/ATD.	83
7.2.1-Principe.	83
7.2.2-Matériel et méthode.	83
<b>8- INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (F.T.I.R).</b>	<b>84</b>
8.1-PRINCIPE.	84
8.2-MATERIEL ET METHODE.	84
<b>9- MORPHOLOGIE DES ADSORBANTS.</b>	<b>85</b>
9.1- MORPHOLOGIE EXTERNE DES MATERIAUX COMPOSITES.	85
9.2- MORPHOLOGIE INTERNE DES NANOSTRUCTURES DE CARBONE.	85
<b>10- DETERMINATION DES PROPRIETES DES NANOFIBRES DE CARBONE.</b>	<b>86</b>
10.1- DETERMINATION DES PROPRIETES CRISTALLINES.	86
10.2- MISE EN EVIDENCE DES PROPRIETES DES NANOFIBRES.	86
<b>10- ETUDE DES PERFORMANCES EN ADSORPTION DE COV.</b>	<b>87</b>
10.1-PRINCIPE.	87
10.2- MATERIEL.	87
10.3- METHODE.	88
<b>11- ETUDE DES PERFORMANCES EN ADSORPTION DE COMPOSES ORGANIQUES.</b>	<b>90</b>
<b><u>CHAPITRE IV ALUMINES ACTIVEES HYDROPHOBES ET ZEOLITHES</u></b>	
<b><u>HYDROPHOBES</u></b>	<b>94</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>94</b>
<b>1-CONDITIONNEMENT DES SUPPORTS.</b>	<b>94</b>
1.1-ALUMINES ACTIVEES.	95
1.1.1- Résultats.	95
1.1.2- Discussion et mécanismes réactionnels mis en jeu.	96
1.2-LES ZEOLITHES : TAMIS 13X ET TAMIS 5A.	97
1.2.1-Résultats.	97
1.2.2- Discussion.	97
<b>2-ETUDE DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES ALUMINES.</b>	<b>97</b>
2.1- METHODE DE TANABE.	97
2.2-SUPPORTS INITIAUX ET MECANISMES REACTIONNELS.	99
2.2.1- Détermination des propriétés acido-basiques initiales.	99
2.2.2- Conditionnement de la SPH 538 E : résultats et mécanismes.	100
2.3-ACIDIFICATION DE L'ALUMINE.	100
2.3.1-Acidification de l'alumine: résultats et mécanismes réactionnels.	100

2.3.2- Applications.	102
<b>3-HYDROPHOBISATION DES SUPPORTS EXISTANTS.</b>	<b>102</b>
3.1- LES ALUMINES ACTIVEES ET LES SPHERALITES.	102
3.1.1- Résultats analytiques.	102
3.1.2-Répartitions poreuses.	103
3.1.3-Volume poreux et capacité statique d'adsorption en eau.	105
3.1.3.1-Influence de la quantité massique de carbone déposée sur le volume poreux total (VPT).	105
3.1.3.2-Influence du dépôt massique de carbone déposée sur la capacité statique d'adsorption en eau $E_{0,6}^{20^{\circ}\text{C}}$ .	107
3.1.4- Détermination des constituants présents dans le milieu réactionnel.	108
3.1.4.1- Identification des produits de dégradation.	108
3.1.4.2- Suivi de la dégradation du précurseur organique réactant.	109
3.1.5- Résistance au traitement thermique.	110
3.1.5.1- Conditions d'exothermicité.	110
3.1.5.2- Quantification de la chaleur dégagée lors du chauffage.	111
3.1.6- Fonctions de surfaces des matériaux hydrophobés.	112
3.1.7-Morphologie des adsorbants minéral- carbone.	113
3.2- LES ZEOLITHES.	113
3.2.1-Mise en place d'un plan d'expériences.	113
3.2.2-Résultats analytiques.	114
3.2.3- Répartitions poreuses.	115
3.2.3.1-Tamis 13X.	115
3.2.3.2-Tamis 5A.	115
3.2.4-Surface spécifique et capacité statique d'adsorption d'eau.	116
3.2.4.1- Influence de l'hydrophobisation sur le volume poreux.	116
3.2.4.2-Influence de l'hydrophobisation sur la capacité statique d'adsorption d'eau $E_{0,6}^{20^{\circ}\text{C}}$ .	116
3.2.5- Détermination des constituants présents dans le milieu réactionnel.	117
3.2.5.1- Suivi de la dégradation du précurseur organique réactant.	117
3.2.5.2-Identification des produits de dégradation.	117
3.2.6.1- Analyse thermogravimétrique différentielle (ATD).	117
3.2.6.2- Calorimétrie à balayage différentielle (DSC).	119
3.2.7- Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR).	120
3.2.8- Morphologie des tamis 13X hydrophobés.	121
3.2.3-Conclusion.	122
<b>4-HYDROPHOBISATION DE SUPPORTS ACIDIFIES.</b>	<b>122</b>
4.1-ACIDIFICATION DE LA SPH 538 E.	122
4.1.1-Etude pH-métrique.	123
4.1.1.1-Influence de la durée de l'imprégnation.	123
4.1.1.2-Influence de la concentration de la solution d'imprégnation sur les propriétés surfaciques des adsorbants.	124
4.1.2-Characterisation des nouveaux supports.	124
4.1.2.1- Evolution de la surface spécifique en fonction de la normalité de la solution.	125
4.1.2.2-Capacité statique d'adsorption en eau.	126
4.1.2.3-Dosage des ions chlorures.	126
4.1.3-Conclusion.	127
4.2-HYDROPHOBISATION DES SUPPORTS ACIDIFIES.	127
4.3-OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRES.	128
4.3.1-Séries d'expériences.	128
4.3.2-Characterisation des adsorbants SPH 538 E Ac (0,1N/1h30).	129
4.3.2.1-Evolution de la carbonisation en fonction du temps de traitement.	129
4.3.2.2- Influence de la carbonisation sur la surface spécifique $S_{\text{BET}}$ .	130
4.3.2.3- Influence de la carbonisation sur le volume poreux $V_p$ .	130
4.3.2.4- Influence de la carbonisation sur la capacité statique d'adsorption en eau $E_{0,6}^{20^{\circ}\text{C}}$ .	131



4.3.2.5- Influence du débit d'azote sur les propriétés du matériau.	132
4.3.3- Détermination des constituants du milieu réactionnel.	134
4.3.3.1-Suivi de la dégradation du précurseur organique.	134
4.3.3.2- Identification des constituants en aval.	134
4.3.4- Comportement des matériaux au traitement thermique.	135
<b>5- TRAITEMENT DES EFFLUENTS REJETES EN AVAL DE L'UNITE DE FABRICATION.</b>	<b>136</b>
5.1- PERFORMANCES DES ADSORBANTS EXISTANTS.	137
5.1.1-Tamis moléculaires.	137
5.1.2- Charbon actif.	138
5.2- PERFORMANCES DE DISPOSITIFS MULTI-LITS.	138
5.1.1-Tamis 13X et charbon actif.	139
5.1.2-Tamis 3A et tamis 13X.	139
5.1.3- Mélange : produits existants et produits hydrophobés.	139
<b>6- APPLICATIONS DES NOUVEAUX ADSORBANTS HYDROPHOBES.</b>	<b>140</b>
6.1- CAPACITE D'ADSORPTION DES ALUMINES ACTIVEES HYDROPHOBES.	141
6.1.1- Toluène.	141
6.1.2- Alcane, alcène, espèces benzéniques et chlorés.	143
6.1.3- Régénérabilité.	144
6.2- CAPACITE D'ADSORPTION DES ZEOLITHES HYDROPHOBES.	144
6.2.1- Toluène.	144
6.2.2- Acétone.	145
6.2.3- Régénérabilité.	146
6.3- SPH 538 E ACIDIFIEES HYDROPHOBES.	146
6.3.1- Adsorption d'acétone.	146
6.3.1- Comportement à la régénération.	148
<b>CONCLUSION-APPLICATION.</b>	<b>149</b>
<b>CHAPITRE V NANOSTRUCTURES DE CARBONE</b>	<b>1050</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>150</b>
<b>1- CATALYSEURS D'OXYDE(S).</b>	<b>150</b>
1.1-CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES ADSORBANTS.	150
1.1.1- SURFACE SPECIFIQUE DES CATALYSEURS D'OXYDE(S).	150
1.1.2- POROSITE DES CATALYSEURS D'OXYDE(S).	150
1.1.3- Répartition métallique sur la surface aluminique.	152
<b>2-NANOSTRUCTURES DE CARBONE.</b>	<b>154</b>
2-1-CONSERVATION DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES APRES SYNTHESE DES NFC.	155
2.1.1- Etude des propriétés poreuses.	155
2.1.1.1-Influence de la durée de synthèse et de la température.	155
2.1.1.2- Evolution de la porosité au cours du traitement.	156
2.1.1.3- Evolution de la porosité vis-à-vis des conditions thermiques.	160
2.2- CARACTERE HYDROPHOBE DES NOUVEAUX MATERIAUX.	161
2.3- IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS EN AVAL DE L'UNITE DE FABRICATION.	162
2.4- MORPHOLOGIE DE SURFACE.	163
2.5- IDENTIFICATION DU TYPE DE NANOSTRUCTURES DE CARBONE.	165
2.5.1- Détermination du type de parois des nanostructures.	165
2.5.1.1- Mise en évidence de fibres de carbone multiparois.	165
2.5.1.2-Visualisation des structures multiparois.	172
2.5.2- Mise en évidence de l'existence de structures cristallines.	172
2.6-REGENERATION DES NANOSTRUCTURES DE CARBONE.	175
2.6.1-Nature du support catalytique.	175
2.6.2- Influence de la durée de traitement.	176
2.6.3- Influence de la température de synthèse.	177
<b>3- APPLICATIONS.</b>	<b>178</b>

3.1- ADSORPTION D'ACETONE : APPLICATION AU TRAITEMENT.	178
3.2- ADSORPTION D'ALCANES, ALCENES ET HYDROCARBURES.	180
3.3- REGENERATION DES ADSORBANTS.	181
<b>3- BILAN- PERSPECTIVES.</b>	<b>182</b>
<b>CHAPITRE VI ASPECT ECONOMIQUE</b>	<b>10583</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>183</b>
<b>1- SUPPORTS MINERAUX : ALUMINES ACTIVEES ET ALUMINE ACTIVEE ACIDIFIEE.</b>	<b>183</b>
1.1- CONDITIONNEMENT DES SUPPORTS.	183
1.1.1- Mise en place d'une installation industrielle.	183
1.1.1.1-Schéma de l'installation.	183
1.1.1.2-Principe de fonctionnement.	184
1.1.2-Matières premières et paramètres opératoires.	184
1.1.3-Evaluation des dépenses énergétiques.	185
1.1.3.1- Caractéristiques générales.	185
1.1.3.2- Quantité énergétique horaire.	185
1.1.3.3- Calcul initial.	186
1.1.3.4- Première itération.	189
1.1.3.5- Deuxième itération.	189
1.1.3.6-Cas des i <sup>èmes</sup> itérations : généralisation de la méthode.	192
2.2- HYDROPHOBISATION PAR CVD-PHNC.	195
2.2.1- Calcul de la quantité de gaz naturel pour la carbonisation.	196
2.2.2- Dimensionnement préliminaire de l'unité d'incinération catalytique.	198
2.2.4-Réalisation de l'étape d'hydrophobisation.	200
2.2.5- Bilan des quantités de matière à mettre en œuvre.	200
1.2.6-Estimation d'un prix.	200
2.3- FABRICATION DE L'ALUMINE HYDROPHOBE.	201
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>1057</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>207</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>2069</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>- 1 -</b>

<b>TABLE DES ILLUSTRATIONS</b>
--------------------------------

Figure 1.1 : Répartition régionale des émissions anthropiques de COV (CITEPA, Avril 2004).	6
Figure 1.2 : Répartition des émissions anthropiques de COV (CITEPA, Février 2004).	7
Figure 1.3: Procédés de traitement de rejets gazeux chargés en polluants : domaines d'application.	8
Figure 1.4 : Emissions de composés odorants en industrie.	11
Figure 1.5 : a- Distance entre la molécule et la surface, b- Energie potentielle en fonction de la distance.	12
Tableau 1.1 : Facteurs influents sur l'adsorption des charbons actifs.	14
Figure 1.6: Méthode de synthèse des zéolithes.	16
Figure 1.7: Dispositif mis en place par Saito et al.	21
Tableau 1.2 : Fullérène et Tenax GR : capacités d'adsorption de COV.	22
Tableau 1.3 : MWNTs, Carboxpack B et VOCARB 3000 : capacités d'adsorption de COV en atmosphère aqueuse.	23
Tableau 1.4 : MWNTs, Carboxpack B et VOCARB 3000 : capacités d'adsorption de COV en atmosphère gazeuse (0 et 70% d'humidité).	23
Figure 1.8 : Programme de chauffage utilisé pour la Chromatographie en Phase Gazeuse.	24
Figure 1.9 : Structure des NTC armchair (a), zigzag (b), et hélicoïdal (c).	24
Figure 1.10 : Enroulement d'un feuillet de graphène de manière à former un CNT.	25
Figure 1.11 : Structure de la ZSM-5.	26
Figure 1.12 : Réseau de la ZSM-5 observé selon la direction [010].	27
Figure 1.13 : Diamètre nominal des chaînes de dix atomes de la ZSM-5 (selon [010]).	27
Figure 1.14: Diamètre nominal des chaînes de dix d'atomes de la ZSM-5 (selon [100]).	27
Tableau 1.5 : Caractéristiques de la ZSM-5 avant et après adsorption.	28
Figure 1.15 : Structure de la ZSM-11.	28
Figure 1.16: Réseau de la ZSM-11 observé selon la direction [100].	29
Figure 1.17 Diamètre nominal des dix chaînes d'atomes de la ZSM-11 (selon (100)).	29
Figure 1.18 Structure du réseau de la fanjasite observé selon les directions [111] et [110].	30
Figure 1.19 Diamètre nominal de la chaîne de 12 atomes de la fanjasite (selon (111)).	30
Figure 1.20: Structure de la zéolithe A (LTA).	31
Figure 1.21: Réseau cristallin des zéolithes type A observé selon [001]	31
Figure 1.22: Diamètre nominal des chaînes de 8 atomes de la zéolithe type A selon $\langle 100 \rangle$ .	31
Tableau 1.6: Caractéristiques des zéolithes de type A.	32
Tableau 1.7: Récapitulatif des principales propriétés des zéolithes.	32
Figure 2.1: Elaboration d'une silice précipitée modifiée.	36
Tableau 2.1: Influence des conditions de traitement sur la quantité de carbone déposé.	37
Figure 2.2: Influence de la durée de la carbonisation sur la surface spécifique.	40
Figure 2.3: Influence de la polymérisation et de la carbonisation sur la surface spécifique.	41
Figure 2.4: Evolution de la surface spécifique en fonction du taux de carbone.	42
Tableau 2.2: Composition chimique de A (amidon) et de MC (méthyl-cellulose).	42
Figure 2.5: (a)-Influence de la durée de la carbonisation et de la polymérisation sur la surface spécifique	42
(b)-Evolution de la surface spécifique en fonction du taux de carbone.	42
Figure 2.6 : Montage expérimental CVD-PC.	44
Tableau 2.3: Fabrication de nanostructures de carbone : paramètres opératoires.	45
Tableau 2.4: Carbone déposé (%) pour différents débits et différents temps de réactions.	46
Tableau 2.6: Influence du support catalytique sur la qualité des fibres.	49
Tableau 2.10: Influence du catalyseur et du précurseur organique sur le taux de carbone déposé.	51
Tableau 2.13: Influence de l'interaction entre différents paramètres avec un débit d'azote constant.	53
Figure 2.7: a-Alumine activée AA 1,5-3 non modifiée, b-Zéolithe A, c-Tamis X.	53
Figure 2.9 : Répartition de particules catalytiques (Co) sur un support de Silice.	54
Figure 2.10: Nanostructures de carbone obtenues sur Co/Silice à 800°C (MEB).	54
Figure 2.11: Nanotubes élaborés sur catalyseurs Co/ alumine (a) et Fe/ alumine (b) (MEB).	54
Figure 2.12: Images MEB de nanotubes de carbone élaborés sur différents supports catalytiques.	55
Figure 2.13: Nanofibres de carbone sur catalyseurs Co-Mo (5%) observées au MEB.	55
Figure 3.1 : Installation relative au conditionnement des supports minéraux.	58
Figure 3.2 : Montage expérimental méthode Chemical Vapour Deposition via la Pyrolyse Hétérogène Non Catalytique.	58
Figure 3.3 : Montage expérimental méthode Chemical Vapour Deposition via la Pyrolyse Catalytique.	59
Figure 3.4 : Schéma du réacteur NSC (dimensionnement) et emplacement dans le four tubulaire)	60
Tableau 3.1 : Caractéristiques des supports minéraux testés.	61
Tableau 3.2: Caractéristiques des sels de métal utilisés.	61

Figure 3.5 : Méthode d'imprégnation des supports catalytiques.	62
Tableau 3.3: Paramètres opératoires relatifs à l'élaboration de nanostructures carbonées.	63
Tableau 3.4 : Paramètres opératoires relatifs aux premiers essais.	63
Tableau 3.5: Détermination de la masse d'oxyde et de sel de métal pour la synthèse de catalyseurs.	65
Tableau 3.6: Détermination du volume d'eau pour une imprégnation totale de l'adsorbant.	65
Tableau 3.7: Influence des propriétés physiques du support sur la vitesse volumique.	68
Tableau 3.8: Plan d'expériences mis en œuvre pour l'hydrophobisation des adsorbants existants.	69
Tableau 3.9: Plan d'expériences mis en œuvre pour Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	70
Conditions d'analyse :	71
Colonne : Température (four) :	71
Figure 3.6 : Chromatogrammes prélèvement en amont du réacteur (a) - en aval du réacteur (b).	71
Figure 3.7: Chromatogrammes correspondant aux analyses de précurseurs carbonés purs.	71
Figure 3.8: Angle de mouillabilité d'un liquide sur un plan solide.	80
Figure 3.9: Dépôt automatique de la goutte.	80
Figure 3.10 : Programme de chauffage N°1 (a), Programme de chauffage N°2 (b).	83
Figure 3.11 : Pastillage des adsorbants hydrophobes.	84
Figure 3.12 : Diffraction de Rayons X – Relation de Bragg.	86
Tableau 3.9 : Spectroscopie Raman - Interprétation des bandes.	87
Figure 3.13: Dispositif dynamique pour l'acquisition de courbes de perçée et de désorption.	88
Figure 3.14: Courbe de perçage dans le cas d'adsorption de COV.	88
Tableau 3.10: Conditions expérimentales utilisées pour les tests d'adsorption dynamique de COV.	90
Figure 3.15: Désorption de COV occupant le volume poreux de l'adsorbant.	90
Figure 3.16: Echantillonnage des adsorbants.	91
Figure 3.17: Schéma de la chambre de simulation.	91
Tableau 3.11: Conditions désorption thermique.	92
Tableau 3.12: Conditions chromatographiques.	92
Tableau 3.13: Paramètres de spectroscopie de masse.	92
Figure 4.1: Conditionnement de l'alumine activée.	94
Figure 4.2: Types de centres existant à la surface de l'alumine activée.	95
Figure 4.3 : Conditionnement de l'alumine activée AA 1,5-3 et de la sphérolite SPH 538 E.	95
Figure 4.4 : Diagramme des formes allotropiques de l'alumine.	96
Figure 4.5: Désorption physique des molécules d'eau (1 <sup>er</sup> palier thermique).	96
Figure 4.6: Désorption des centres acides et basiques de Brønsted (2 <sup>ème</sup> palier thermique).	96
Figure 4.7: Conditionnement du tamis 13 X.	97
Figure 4.8: Principe de caractérisation des propriétés acido-basiques de solides.	98
Figure 4.9: Etude pH-métrique des supports à l'état initial.	99
Figure 4.10: Influence de la température réactionnelle sur la désorption de sites basiques.	100
Figure 4.11: Acidification de la SPH 538 E : influence du traitement thermique sur la libération de sites LA.	101
Tableau 4.2: Résultats analytiques obtenus pour les aluminés activés hydrophobes.	103
Figure 4.12: Répartitions poreuses de AA 1,5-3 initial, AA 1,5-3-H2 et AA 1,5-3-H4.	104
Figure 4.13: Répartitions poreuses de SPH 1515 initiale, SPH 1515- H3 et SPH 1515-H4.	104
Figure 4.14: Répartitions poreuses de SPH 538 E initiale, SPH 538 E-H2 et SPH 538 E-H3.	105
Figure 4.15: Evolution du volume poreux total (VPT) en fonction du taux de carbone déposé (%C massique): cas de AA 1,5-3.	105
Figure 4.16: Evolution du VPT en fonction du taux de carbone déposé (%C massique): cas de SPH 1515.	106
Figure 4.17: Evolution du VPT en fonction du taux de carbone déposé (%C massique): cas de SPH 538 E.	106
Figure 4.18: Evolution de E <sub>0,6</sub> <sup>20°C</sup> en fonction du taux de carbone déposé.	107
Figure 4.19: Evolution de E <sub>0,6</sub> <sup>20°C</sup> en fonction du taux de carbone déposé : cas de la SPH 538 E.	108
Tableau 4.3: Identification des constituants en aval du milieu réactionnel au cours de la pyrolyse.	109
Tableau 4.4: Influence de la température sur la quantité des constituants se retrouvant en aval du mécanisme réactionnel durant la pyrolyse.	109
Tableau 4.5: Evolution de la quantité de constituants en aval en fonction du temps.	109
Tableau 4.6: Résultats des analyses thermogravimétriques.	110
Figure 4.20: Etude du comportement des sphérolites 1515 hydrophobées : SPH 1515-H1 et SPH 1515-H3	111
Tableau 4.7: Paramètres opératoires et résultats des analyses DSC.	112
Figure 4.21: Spectre FTIR de la SPH 538 E modifiée.	112
Figure 4.22: Sphérolite SPH 538 E hydrophobée.	113
Tableau 4.8: Plan d'expériences mis en œuvre pour l'hydrophobisation du tamis 13 X.	114
Tableau 4.9: Plan d'expériences mis en œuvre pour l'hydrophobisation du tamis 13 X.	114
Tableau 4.10: Résultats analytiques obtenus pour les tamis 13X hydrophobés.	114
Figure 4.23: Répartitions poreuses sur 13X, 13X-H4 et 13X-H5.	115
Figure 4.24: Evolution de la surface spécifique en fonction du taux de carbone déposé : cas du tamis 13X.	116

Tableau 4.12: Identification des constituants en sortie de réacteur.	117
Tableau 4.13: Résultats des analyses thermogravimétriques.	118
Figure 4.25: Etude du comportement des tamis 13X-H6, H7 et H8 : comparaison avec C.A G95.	118
Figure 4.26: Evaluation de la quantité de chaleur dégagée par les tamis 13X-H : influence du temps de pyrolyse et du débit du gaz de balayage sur l'exothermicité de la couche carbonée.	119
Tableau 4.14 : Caractéristiques et résultats des analyses thermogravimétriques des échantillons étudiés.	119
Tableau 4.15: Paramètres opératoires et résultats des analyses DSC sur des Tamis 13X-H.	120
Figure 4.27: Spectre infra-rouge réalisé sur tamis 13X (support initial).	120
Figure 4.28: Spectre infra-rouge réalisé sur tamis 13X hydrophobé.	121
Figure 4.29: Photographies MEB de tamis 13X hydrophobés.	121
Figure 4.30: Réaction relative à l'acidification.	123
Figure 4.31: Influence du temps de traitement sur les propriétés surfaciques.	123
Figure 4.32: Influence de la normalité de la solution de HCl sur les propriétés surfaciques.	124
Figure 4.33: Influence de la normalité de la solution de HCl sur les propriétés surfaciques.	124
Figure 4.34: Influence de la normalité et du lavage sur la surface spécifique	125
Figure 4.35: Influence de la normalité et du lavage sur l'hydrophobie.	126
Figure 4.36 : Quantité d'ions chlorures sur les supports acidifiés.	127
Figure 4.37: Réaction relative l'hydrolyse.	127
Figure 4.38: Mécanisme d'interaction avec le précurseur organique type oléfine (1 <sup>ère</sup> étape).	128
Figure 4.39: Mécanisme d'interaction avec le précurseur organique type oléfine (2 <sup>ème</sup> étape).	128
Tableau 4.18: Paramètres opératoires mis en œuvre pour l'hydrophobisation des SPH 538 E acidifiées par imprégnation de HCl.	129
Figure 4.40: Relation entre le % de carbone déposé et le temps de traitement.	129
Figure 4.41: Influence de la carbonisation sur la surface spécifique.	130
Tableau 4.19: Abaissement de la surface spécifique.	130
Figure 4.42: Influence de la carbonisation sur le volume poreux.	131
Figure 4.43: Evolution de l'hydrophobie en fonction du taux de carbone déposé.	131
Figure 4.44: Influence du débit de gaz de balayage sur l'hydrophobie du support.	132
Figure 4.45: Influence du débit d'azote sur la surface spécifique et le volume poreux.	132
Tableau 4.20: Evolution du volume poreux en fonction de la surface spécifique.	133
Figure 4.46: Relation entre le temps de carbonisation et l'hydrophobie.	133
Tableau 4.21: Evolution possible pour des adsorbants acidifiés hydrophobes.	134
Tableau 4.22: Evolution de la quantité de constituants en aval du milieu réactionnel au cours de la pyrolyse.	134
Tableau 4.23: Identification des constituants en aval du milieu réactionnel	134
Figure 4.47: Analyse thermogravimétrique comparative : charbon actif G95 et SPH 538 E acidifiées hydrophobées.	135
Figure 4.48: Analyse thermogravimétrique comparative : charbon actif G95 et SPH 538 E acidifiées hydrophobées.	135
Figure 4.49: Chaleur dégagée par les matériaux lors d'un traitement à T=600°C.	136
Tableau 4.24: Caractéristiques des principales molécules issues de la dégradation du précurseur.	137
Figure 4.50: Performances d'une unité d'adsorption en aval de l'unité de fabrication.	137
Figure 4.51: Performances d'une unité d'adsorption en aval de l'unité de fabrication.	138
Figure 4.52: Performances d'une unité d'adsorption en aval de l'unité de fabrication.	139
Figure 4.53: Performances d'une unité d'adsorption en aval de l'unité de fabrication.	139
Figure 4.54: Performances d'une unité d'adsorption en aval de l'unité de fabrication.	140
Figure 4.55 : a- Adsorption de toluène sur AA initiale et AA 1,5-3-H5 -b- Adsorption de toluène sur SPH 538 E initiale, SPH 538 E-H1 et SPH 538 E H2.	142
Figure 4.56: Adsorption de toluène sur SPH 1515 initiale et SPH 1515-H3.	142
Tableau 4.25: Capacités d'adsorption des adsorbants vis-à-vis du toluène.	143
Tableau 4.26 : Capacités d'adsorption des adsorbants vis-à-vis des COV.	143
Figure 4.57: Régénération des alumines activées.	144
Figure 4.58: Adsorption de toluène sur tamis 13X initial et tamis 13X-H4.	145
Figure 4.59: Adsorption d'acétone sur tamis 13X initial et tamis 13X hydrophobé.	145
Tableau 4.27 : Capacités d'adsorption des adsorbants vis-à-vis des COV.	146
Figure 4.60: Régénération du tamis 13X-H4 après adsorption d'acétone.	146
Figure 4.61: Adsorption d'acétone sur SPH 538 E ac-H2: Comportement de l'adsorbant au cours de 14 cycles d'adsorption- régénération.	147
Figure 4.62: Adsorption d'acétone sur SPH 538 E ac-H2: 1 <sup>er</sup> cycle et 2 <sup>ème</sup> cycle (a)	147
Tableau 4.28: Capacités massiques de la SPH 538 E Ac-H et du charbon actif.	148
Figure 4.63: Régénération de SPH 538 E ac-H2 après adsorption d'acétone.	148
Figure 5.1: Surface spécifique des catalyseurs monométalliques et bimétalliques.	150
Figure 5.2 : Porosité des catalyseurs d'oxyde monométalliques (1,5 %wt).	151
Figure 5.3: Porosité des catalyseurs d'oxyde monométalliques (2,5 %wt).	151
Figure 5.4: Porosité des catalyseurs d'oxydes bimétalliques.	151

Figure 5.5: Evolution de la porosité du catalyseur après mûrissement et séchage.	152
Figure 5.6: Répartition métallique des catalyseurs à base de Cobalt: a- $\text{Co}_x\text{O}_y$ (2,5 %wt) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; b- $\text{Co}$ (2,5 %wt) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b).	153
Figure 5.7 : Répartition métallique des catalyseurs à base de Fer: $\text{Fe}_x\text{O}_y$ (1,5 %wt) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	153
Tableau 5.1 : Répartition métallique des catalyseurs sous forme oxyde et des catalyseurs métalliques.	154
Figure 5.8: MEB : Morphologie de surface de l'alumine activée SPH 538 E et des catalyseurs.	154
Figure 5.9: Surfaces spécifiques des NSC synthétisées sur $\text{M}_x\text{O}_y$ (I ou II) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{M}_x\text{O}_y$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	155
Figure 5.10: Cas des supports catalytiques NiO (1,5 %wt) et NiO (2,5 %wt).	156
Figure 5.11: Evolution de la porosité en fonction du temps de synthèse sur $\text{Fe}_x\text{O}_y$ (1,5 %wt) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	157
Figure 5.12: Evolution de la porosité en fonction du temps de synthèse sur $\text{Fe}_x\text{O}_y$ (2,5 %wt) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	158
Figure 5.13: Evolution de la porosité en fonction du temps de synthèse sur NiO (1,5 %wt) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	158
Figure 5.14: Evolution de la porosité en fonction du temps de synthèse sur NiO (2,5 %wt) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	159
Figure 5.15: Evolution de la porosité en fonction du temps de synthèse sur $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	159
Figure 5.16: Evolution de la porosité en fonction du temps de synthèse sur $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO}$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	160
Figure 5.17: Porosité des NSC sur $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la température du milieu réactionnel.	160
Figure 5.18: Porosité des NSC sur $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO}$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la température du milieu.	161
Figure 5.19: Hydrophobie des nanostructures de carbone (test qualitatif).	161
Tableau 5.2: Détermination quantitative de l'hydrophobie des NFC élaborées sur catalyseurs monométalliques.	162
Tableau 5.3: Détermination quantitative de l'hydrophobie des NFC élaborées sur catalyseurs bimétalliques.	162
Tableau 5.4: Quantification et identification des constituants émis en aval de l'unité de pyrolyse catalytique.	162
Figure 5.21: Photos MEB - Influence des catalyseurs monométalliques sur la croissance des NFC.	163
Figure 5.22: Photos MEB - Influence des catalyseurs bimétalliques sur le développement des NFC.	163
Figure 5.23: Photos MEB - Influence des catalyseurs bimétalliques et du temps de synthèse sur la croissance des NFC.	164
Figure 5.24: Structure des nanofibres : Supports catalytiques : Co (II) (a) et FeONiO ((b) et (c)).	164
Figure 5.27: Détails de spectres Raman : a- NFC / ( $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ; b- NFC / ( $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO}$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ): influence du temps de synthèse.	167
Figure 5.28: Détails de spectres Raman des NFC / ( $\text{NiOCo}_x\text{O}_y$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ): influence du temps de synthèse.	168
Figure 5.29: Détails de spectre Raman des NFC / ( $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ): influence de la température de synthèse.	168
Figure 5.30: Détail de spectre Raman des NFC / ( $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO}$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) à 600°C et 700°C.	169
Figure 5.36: Spectres de diffraction de Rayons X – Etude de l'impact de la nature du catalyseur monométallique sur le caractère cristallin des nanofibres.	173
Figure 5.37: Spectres de diffraction de Rayons X : influence du temps de synthèse sur le caractère cristallin des nanofibres (réalisées sur $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).	174
Figure 5.38: Spectres de diffraction de Rayons X : Dépendance entre la vitesse volumique dans l'unité de fabrication et le caractère cristallin des nanofibres.	174
Figure 5.40: Analyse gravimétrique sur catalyseurs d'oxydes de type (1,5 %wt) et (2,5 wt).	175
Figure 5.41: Analyse thermique sur catalyseurs d'oxyde bi-métalliques.	176
Figure 5.42 : a- Analyse thermogravimétrique des NSC sur $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; b- Dépendance entre le temps de synthèse, l'exothermicité et la perte en masse de carbone.	176
Figure 5.43: Analyse gravimétrique sur les NSC élaborés sur $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	177
Figure 5.44: Analyse thermogravimétrique sur NSC élaborés sur $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	177
Figure 5.45 : Adsorption de cétone : influence des paramètres d'élaboration.	179
Figure 5.46: Capacité d'adsorption des nanostructures de carbone.	179
Figure 5.47: Capacité d'adsorption : cycle I et cycle II.	179
Tableau 5.5 : Capacités massiques d'adsorption des composites à base de nanofibres de carbone.	180
Tableau 5.6 : Volumes de perçage en litres des différents composites à base de nanofibres de carbone.	180
Figure 5.39: Cycle de régénération des NSC.	181
Figure 6.1: Proposition d'installation industrielle (Etape I : conditionnement du support minéral)	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 6.1: Matières premières : liste et principales caractéristiques.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 6.2: Capacités thermiques des composants de l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 6.3: Evaluation énergétique du conditionnement des alumines activées.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 6.4: Caractéristiques du gaz naturel.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 6.5: Détermination des quantités de gaz à fournir dans le cas des supports minéraux.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 6.6: Calcul des différents paramètres opératoires pour n itérations dans le cas de AA 1,5-3.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 6.7: Dépenses énergétiques lors du conditionnement des supports.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 6.8: Installation industrielle (Etape II : hydrophobisation).	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 6.9: Récapitulatif des dépenses énergétiques dû à la mise en œuvre.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 6.10: caractéristiques nécessaires au dimensionnement de la colonne de synthèse.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 6.11: Matières premières mises en œuvre pour l'hydrophobisation des supports.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 6.12: Dépenses dues à la fabrication de 1 Kg d'adsorbant hydrophobe.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 6.13: Coût du litre de précurseur organique.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 6.14: Coût de revient de la fabrication de 1 Kg de produit et prix de vente.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 6.15: Calcul des différents paramètres opératoires pour n itérations dans le cas de la SPH 538 E.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

Tableau 6.16: Calcul des différents paramètres opératoires pour n itérations dans le cas de la SPH 538 E. \_\_\_ **Erreur ! Signet non défini.**  
Tableau 6.17: Calcul des différents paramètres opératoires pour n itérations dans le cas de la SPH 1515. \_\_\_ **Erreur ! Signet non défini.**  
Tableau 6.18: Calcul des différents paramètres opératoires pour n itérations dans le cas de la SPH 1515. \_\_\_ **Erreur ! Signet non défini.**  
Tableau 6.19: Evaluation des quantités de catalyseurs à mettre en oeuvre. \_\_\_\_\_ **Erreur ! Signet non défini.**  
Tableau 6.20 : Récapitulatif des dépenses énergétiques dû à la mise en œuvre. \_\_\_\_\_ **Erreur ! Signet non défini.**  
Tableau : caractéristiques nécessaires au dimensionnement de la colonne de synthèse. \_\_\_\_\_ **Erreur ! Signet non défini.**  
Tableau 62: Dépenses dues à la fabrication de 1 Kg d'adsorbant hydrophobe. \_\_\_\_\_ **Erreur ! Signet non défini.**

**INTRODUCTION**

**GENERALE**



---

## INTRODUCTION GENERALE

Les composés organiques volatils (COV) représentent une grande partie de la pollution émise par diverses industries (chimiques et pétrochimiques en particulier). Ces COV ont une action directe et indirecte dans l'atmosphère, ce qui conduit à des impacts du point de vue environnemental :

- d'une part, ils génèrent les plus importants des polluants dont résulte le smog<sup>1</sup>.
- d'autre part, ils ont un impact sur le climat ainsi que la nature de même qu'ils affectent l'espèce humaine et animale<sup>2,3</sup>: certaines de ces composés organiques volatils s'avèrent cancérigènes pour l'homme<sup>2,3</sup>.

Compte tenu de l'importante croissance des rejets de COV à partir de la deuxième partie du XX<sup>ème</sup> siècle essentiellement due à la multiplication des industries, à l'augmentation du trafic routier et des activités domestiques, il était nécessaire, du point de vue environnemental, de limiter et de contrôler ces émissions de vapeurs organiques. C'est ainsi qu'une réelle prise de conscience, au cours de la dernière décennie, a conduit à la mise en place d'un contrôle rigoureux des émissions de COV.

Dans ce cadre-là, la directive Européenne 1999/13/CE du 11 mars 1999, relative à l'émission de COV provenant de l'utilisation de solvants, a imposé des valeurs limites pour les émissions canalisées et diffuses. Par ailleurs, des cas particuliers ont conduit soit à l'obligation de réduire ou de substituer les espèces considérées comme les plus toxiques, soit à la mise en conformité des installations existantes d'ici à 2005 dans le but de réduire les émissions de 60% d'ici à 2007<sup>4,5</sup>. Cette directive favorise ainsi un traitement à la source, par la réduction des quantités de solvants utilisées, plutôt qu'un traitement aval : elle est généralement plus efficace et préférée car elle permet d'éviter l'incinération des solvants qui conduit aux émissions de CO<sub>2</sub> ou la mise en place d'autres procédés de traitement.

Sur le plan international, la France s'est engagée dans le cadre du protocole de GÖTEBORG, à réduire ses émissions de COV d'environ 40 % entre 1999 et 2010. Cet engagement a été confirmé par la directive du 23 octobre 2001 qui fixe des plafonds nationaux d'émissions pour certains polluants atmosphériques : il impose une limite aux émissions de COV de 1 050 kt en 2010. Compte tenu des mesures réglementaires déjà décidées ainsi de l'évolution actuelle, le Centre Interprofessionnel de Techniques et d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) a conclu que ce plafond devrait être respecté<sup>6</sup>.

Aussi, la réduction des rejets de COV fait l'objet depuis 2001 d'une action nationale d'inspections des installations classées<sup>7,8,9,10</sup>. De cette manière, les principaux émetteurs industriels sont identifiés et sont contraints de mettre en oeuvre des réductions très importantes pour permettre l'abaissement des concentrations en ozone dans l'air ambiant et réduire l'impact sur la santé de ces polluants. A l'heure actuelle, 247 établissements émettant plus de 100 tonnes de COV par an sont recensés. Les réductions pour ces établissements représentent environ 20 % des émissions initiales.

Afin de remédier à ces problèmes, de nombreuses techniques existent pour effectuer ces contrôles – celles basées, d'une part sur la destruction de ces polluants, et d'autre part sur leur récupération – chacune présentant des aspects positifs et négatifs<sup>11</sup>. Parmi les techniques de récupération figurent l'absorption, la séparation membranaire<sup>12,13</sup>, la condensation et l'adsorption<sup>14</sup>. Parmi tous ces systèmes permettant le contrôle des

émissions de COV, l'adsorption apparaît comme étant le procédé le plus adapté dans le cas où les concentrations de ces rejets sont faibles (entre 0 et 1 g.Nm<sup>-3</sup>)<sup>14,15</sup>. De même, elle présente l'avantage de séparer les substances organiques du gaz rejetées puis de les concentrer pour éventuellement les recycler dans le procédé<sup>16,17</sup>. Un grand nombre de méthodes se basent sur ce principe.

Actuellement, les charbons actifs apparaissent comme étant les adsorbants les plus répandus dans les procédés de traitement des gaz contaminés par des COV<sup>18,19</sup> du fait de leur importante surface spécifique et de leur volume poreux élevé ainsi que de leur coût faible<sup>15</sup>. Toutefois, l'inflammabilité et la friabilité de ces matériaux actifs, leurs durées de vie réduites, ainsi que les difficultés rencontrées lors de leur régénération<sup>20</sup> peuvent remettre en question l'universalité de ces matériaux en tant qu'adsorbants industriels, notamment au contact de composés oxygénés où la formation de points chauds constituent des inconvénients majeurs<sup>21</sup>. Il paraît donc nécessaire de favoriser le développement et l'application d'adsorbants alternatifs dont les propriétés physico-chimiques permettraient de pallier les faiblesses du charbon actif.

Plusieurs types d'adsorbants susceptibles de pouvoir présenter de meilleures caractéristiques sinon les mêmes et pouvant donc s'avérer être des candidats potentiels ont fait l'objet de nombreux travaux de recherches depuis les années 1990. Parmi les plus étudiés, les fibres de silices mésoporeuses<sup>22</sup>, les zéolites synthétiques de type Y<sup>23</sup> mais aussi les zéolithes hydrophobées<sup>24</sup>, ainsi que des produits de "nouvelles générations" tels que les fullérènes<sup>25</sup> et les nanotubes de carbone<sup>26</sup> ainsi que des matériaux composites<sup>27</sup> ont conduit à de bonnes performances en matière de capacité d'adsorption en COV et laissent penser qu'ils constitueront rapidement des alternatives commerciales.

Le but de ce travail est donc d'élaborer de nouveaux matériaux hydrophobes sur la base de supports minéraux existants. Les résultats permettront ainsi de fixer des intervalles de valeurs pour chaque paramètre opératoire étudié, ceci afin de fabriquer ces nouveaux produits composites dans les conditions optimales. Enfin, les performances des adsorbants seront évaluées dans le cadre de mises en œuvre représentatives des conditions réelles. L'intérêt de cette étude étant de proposer de nouveaux produits capables de se substituer au charbon actif et d'ainsi ouvrir d'autres pistes de traitement. Par ailleurs, une étude économique de la faisabilité au niveau industriel.

Le manuscrit s'articulera de la manière suivante :

Le Chapitre I a pour but de prendre connaissance des origines des COV et des composés odorants ainsi que de leurs conséquences à l'échelle planétaire. Il dresse par ailleurs un inventaire des diverses techniques de destruction et de récupération de composés organiques pouvant être mises en oeuvre. Parmi les nombreuses possibilités de traitement, l'adsorption demeure le procédé le plus intéressant pour des teneurs en COV inférieures à 2 g.m<sup>-3</sup>. Enfin, les caractéristiques des adsorbants susceptibles de convenir sont rappelées.

Le Chapitre II est consacré aux méthodes d'élaboration, utilisées dans la littérature, qui seraient susceptibles de convenir afin de modifier les propriétés d'adsorbants existants de manière à leur conférer un caractère hydrophobe similaire à celui de zéolithes ou de silices hydrophobes trop coûteuses pour être commercialisées. Cette étude permettra par ailleurs de conclure quant aux influences des paramètres opératoires

listées et d'évaluer les interactions possibles entre chacun des facteurs (température, vitesse volumique, temps, concentration).

Le Chapitre III répertorie le matériel ainsi que les méthodes mis en œuvre pour l'élaboration, les caractérisations physico-chimiques et morphologiques, ainsi que pour les analyses ayant permis de tester les performances de ces nouveaux adsorbants.

Les Chapitres IV et V sont consacrés aux résultats obtenus durant les travaux de recherches qui ont été axés sur la mise en œuvre de deux techniques *Chemical Vapour Deposition* : la Pyrolyse Hétérogène Non Catalytique (PHNC)<sup>28,29,30</sup> et la Pyrolyse Catalytique (PC) (tout au long de la rédaction, le terme anglais « Chemical Vapour Deposition » sera conservé)<sup>31,32</sup>.

Le Chapitre IV présente l'étude des propriétés des supports existants ainsi que celles des nouveaux composites élaborés obtenus via la méthode *Chemical Vapour Deposition* par la voie de la Pyrolyse Hétérogène Non Catalytique (CVD-PHNC) sur la surface minérale. Une étude comparative entre les produits amorphes (alumine activées) et cristallins (zéolithes) est proposée dans ce chapitre.

Le Chapitre V aborde une autre possibilité de fabrication de matériaux hydrophobes : sur la base des supports existants, des catalyseurs sont élaborés par imprégnation d'une solution de sel(s) métallique(s). Les particules catalytiques déposées à la surface de l'alumine servent de précurseurs à la synthèse de nanostructures de carbone issues d'un procédé *Chemical Vapour Deposition* par pyrolyse catalytique (CVD-PC).

Le Chapitre VI rendra compte de la faisabilité de cette étude à l'échelle industrielle. Une installation en vue de l'élaboration de ces nouveaux produits composites sera proposée, de même qu'un procédé de régénération pour une réutilisation.

**CHAPITRE I**

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

## INTRODUCTION

Le développement industriel ainsi que les acheminements de matières premières ont accru de manière considérable la quantité de polluants émise dans l'atmosphère. Cependant, il a fallu attendre les années 1970 pour que la pollution atmosphérique soit réellement prise en considération conduisant ainsi à la décision d'orienter la prévention vers les zones les plus polluées. En 1980, la pollution est assimilée à des phénomènes à grande distance du point de vue planétaire, et la réduction des effluents est considérée comme devant atteindre le plus bas niveau. Dans cette optique, le protocole de Genève est signé par 21 états en novembre 1991, et la lutte contre l'augmentation des gaz à effet de serre est formalisée lors de la conférence de Rio de Janeiro en Juin 1992, il est décidé que ces émissions doivent être maîtrisées, et qu'une meilleure compréhension du phénomène doit être atteinte, en particulier par des études sur les cibles<sup>33</sup>.

Afin de remédier à ce problème de traitement ou de réduction, de nombreuses recherches ont été engagées permettant d'exploiter diverses techniques et d'évaluer leur viabilité. En effet, si elles demeurent facilement réalisables en laboratoire, elles sont parfois difficiles à mettre en oeuvre à l'échelle industrielle du fait de leur coût élevé.

### 1- Composés organiques volatils et composés odorants.

#### 1.1- Composés organiques volatils (C.O.V).

Les COV sont définis comme des substances organiques (à l'exclusion du méthane), contenant du carbone et de l'hydrogène, lequel pouvant être substitués par d'autres éléments chimiques appartenant aux familles des picnogènes (azote), chalcogènes (oxygène, soufre) ou halogènes (chlore, fluor). Sont exclus de cette définition les oxydes de carbone et les carbonates<sup>34</sup>. Ils se trouvent à l'état de gaz ou de vapeurs dans les conditions de fonctionnement de l'installation.

Parmi les autres définitions se rapportant aux COV, le projet de directive européenne définit ces polluants comme des composés organiques ayant une tension de vapeur supérieure ou égale à 0,01 kPa (0,1 mbar) à 293 K (20°C) qui leur permet de se manifester sous forme gazeuse dans l'atmosphère à température ambiante (le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone sont exclus de cette définition)<sup>34,35</sup> Quant à leur température d'ébullition, elle reste inférieure à 150-200°C<sup>36</sup>.

Concernant le méthane : du point de vue chimique, il appartient à la famille des COV, cependant, du fait de sa concentration relativement élevée dans l'atmosphère, de ses sources naturelles ou semi-naturelles, de sa faible toxicité ainsi que de sa contribution dans l'effet de serre, il est d'usage de le comptabiliser séparément des autres composés classés dans la famille des Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM)<sup>37</sup>.

### 1.1.1- Origines des COV.

Leur longévité et leur réactivité avec l'atmosphère sont suffisantes pour qu'ils puissent contribuer à des réactions photochimiques et intervenir dans des phénomènes de dépérissements forestiers et d'effet de serre dans une moindre proportion.

Leur origine existe principalement dans la composition des carburants, encres, colles, détachants, cosmétiques ou solvants<sup>38</sup> : ils peuvent être issus de différentes familles chimiques comme les :

- aliphatiques (pentane, hexane, heptane, essences minérales...)
- aromatiques (benzène, toluène, xylène...)
- alcools, cétones, esters (éthanol, acétone, acétate d'éthyle ...)
- chlorés (dichlorométhane, trichloroéthylène, perchloroéthylène)

Sont également considérés comme COV, les matières polymères (les plastifiants (phtalates) ainsi que les produits azotés (amines, nitriles...) et soufrés (mercaptans, sulfures) :

Ces solvants sont très employés par les industries du fait de leur grande capacité à s'évaporer après des utilisations à des fins de nettoyage, de mélange (peintures...), d'imprégnation de pigments et de nombreuses autres applications<sup>2,22</sup>. Ils trouvent aussi leurs origines dans la végétation. Ainsi, les terpènes et les pinènes, sources naturelles, se retrouvent dans l'atmosphère en quantité beaucoup plus importante que celles produites par les activités humaines et contribuent à la formation des niveaux de fond des concentrations d'ozone au sol<sup>39</sup>.

A l'échelle européenne, la répartition des émissions anthropiques est la suivante : 40% résultent de l'utilisation des solvants, 40% des transports et 20% de sources diverses : combustion, agriculture...<sup>6</sup>.

### 1.1.2-Nuisances sur la santé et l'environnement.

Certains COV sont photochimiquement réactifs dans l'atmosphère, d'autres ont des effets biologiques, ou odorants. Ils sont reconnus pour leurs effets sur la santé, leur participation à l'effet de serre ainsi qu'à la pollution photo-oxydante.

#### 1.1.2.1-Risques pour la santé.

Les solvants, présentent à des degrés divers un caractère irritant pour la peau, l'organisme ainsi que pour le système nerveux<sup>40</sup>. Certains de ces composés provoquent des irritations des yeux et peuvent entraîner des risques de cancérogenèse, mutagenèse dans le cas de certaines substances comme le benzène<sup>25,41,42</sup>. Un certain nombre peut également provoquer des nuisances olfactives pour les riverains d'installations polluantes. Dans ce cadre, l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S) a défini des valeurs guides pour les substances cancérogènes ou présentant des risques : ceci a conduit à la classification de 1500 produits sur la base de mesures physico-chimiques et d'études toxicologiques<sup>43</sup>.

Une zone d'ombre persiste cependant pour d'autres composés pour lesquels il est pratiquement impossible d'étudier la toxicologie de tous et surtout des effets combinés et donc d'imposer des normes de qualité de l'air pour chaque substance.

***1.1.2-Contribution à la pollution photochimique et effet de serre.***

La pollution photochimique désigne un ensemble de polluants formés dans la basse atmosphère (troposphère) à partir de réactions chimiques entre des composés précurseurs (NO<sub>x</sub>, COV, CO) sous l'effet du rayonnement solaire de courte longueur d'onde. L'ozone, principal polluant engendré par cette pollution est accompagné d'autres espèces aux propriétés acides et oxydantes. Les conséquences sont multiples à l'échelle naturelle puisqu'il peut perturber l'activité photosynthétique des végétaux et avoir des répercussions climatiques : il s'agit d'un gaz à effet de serre. Par conséquent, les effets peuvent être accentués par la présence d'autres polluants tels que l'oxyde de soufre et l'oxyde d'azote<sup>44</sup>.

**1.1.3-Sources d'émission.**

Les sources naturelles de COVNM, issues de la végétation et des feux de forêt sont prépondérantes à l'échelle planétaire (90% des émissions de COV), mais deviennent minoritaires dans les régions industrialisées : en France, en 1999, seuls 13,1% des émissions de COV sont d'origine biogénique, 86,9% d'origine anthropique<sup>6,45</sup>.

Au plan géographique, les émissions sont inégales suivant les régions(Figure 1.1)<sup>46</sup> : les régions Provence Alpes Côte d'Azur, Rhône Alpes et Aquitaine émettent à elles seules près de 30% de la pollution totale déclarée par les industriels en avril 2004. Ces résultats s'expliquent par l'importance des rejets issus des activités chimiques et pétrochimiques<sup>47</sup>. Quant à la pollution totale, la part de ces régions s'élève à près de 50%.

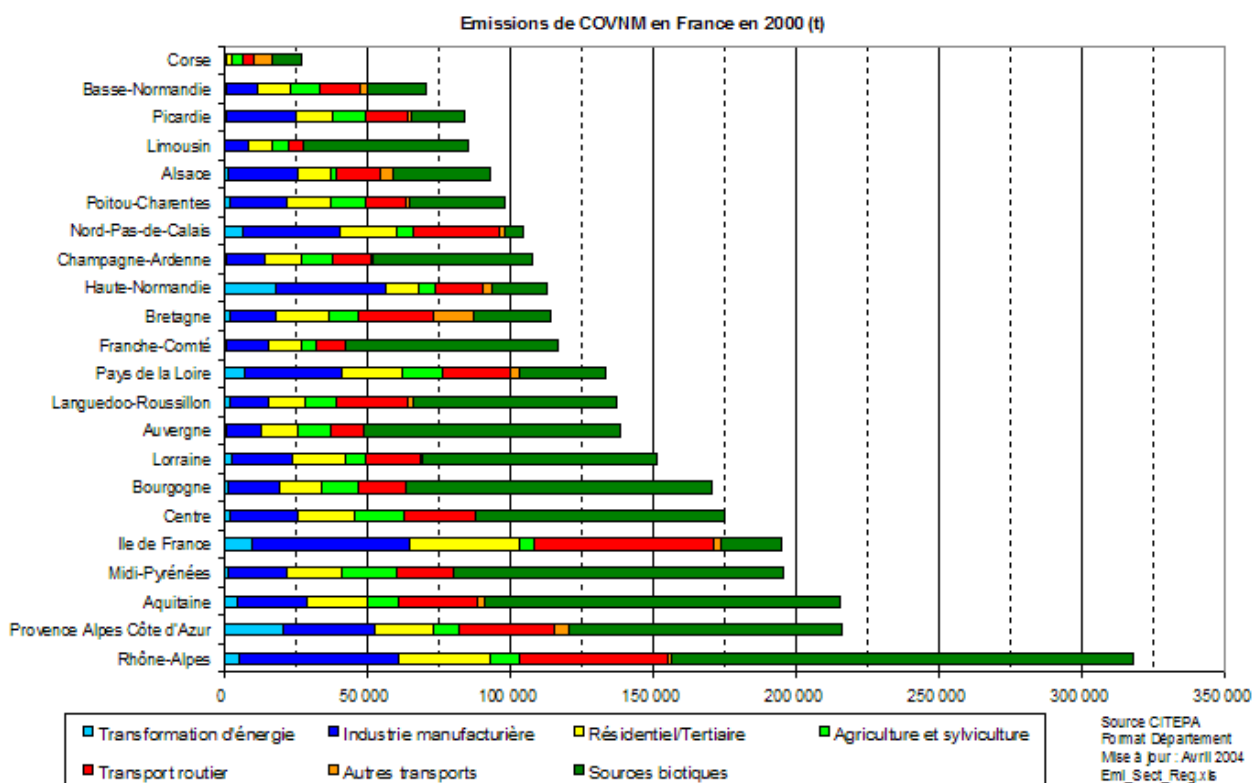
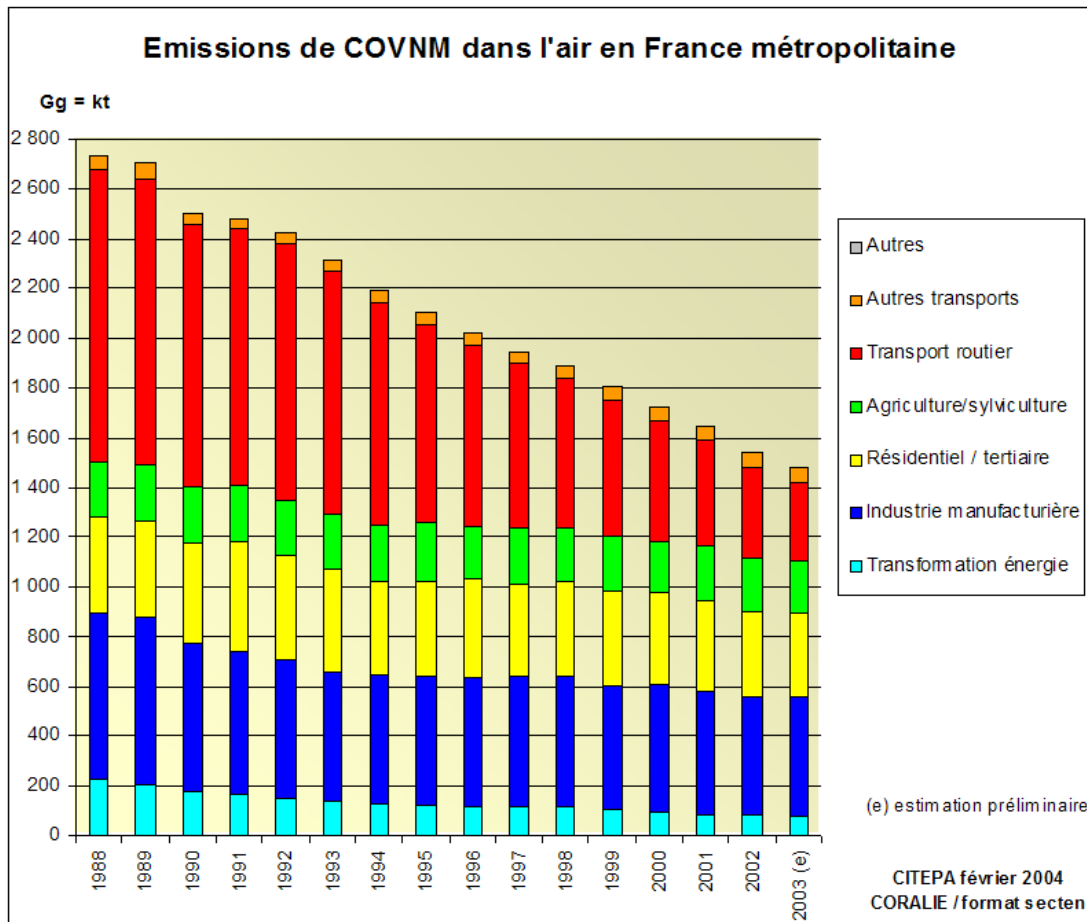


Figure 1.1 : Répartition régionale des émissions anthropiques de COV (CITEPA, Avril 2004).

D'après les résultats de l'inventaire des émissions de gaz à effet de serre en France, mis à jour par le CITEPA en Février 2004 (Figure 1.2), les émissions anthropiques de COV sont estimées à 1 542 000 tonnes en 2002. Les transports routiers (24%) et les industries utilisatrices de solvants (31%) sont les principales sources anthropiques de COV.



**Figure 1.2 : Répartition des émissions anthropiques de COV (CITEPA, Février 2004).**

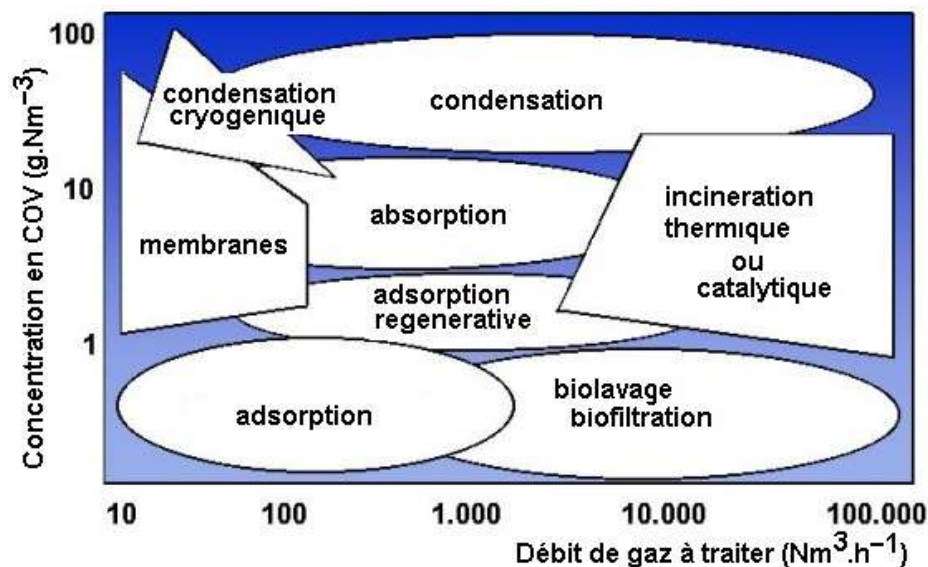
Il est possible de constater que les émissions ont diminué de 39,6% depuis 1989, ceci en raison de l'augmentation des installations de pots catalytiques rendues obligatoires sur les véhicules routiers et également grâce à des progrès significatifs dans la qualité des carburants et la technologie des motorisations. Ainsi, même si les émissions de l'industrie manufacturière, utilisatrices de solvants, se stabilisent depuis une dizaine d'années, leur proportion en France devient de plus en plus importante, au point qu'elle dépasse celle du transport depuis l'an 2000, jusqu'alors majoritaire.

#### 1.1.4- Techniques de traitement.

La première démarche dans l'examen du process industriel consiste à mettre en place une action préventive qui peut se traduire par une modification du procédé au niveau des matières premières ou de l'opération unitaire, afin d'éviter ou du moins de réduire la production de polluants. Cependant, l'action curative sur les émissions gazeuses chargées en COV est souvent requise en cas d'installations déjà existantes.

La figure 1.3 ci-après met en évidence l'existence d'un large panel de procédés permettant le traitement des rejets gazeux<sup>48</sup> :





**Figure 1.3: Procédés de traitement de rejets gazeux chargés en polluants : domaines d'application.**

Les technologies de traitement disponibles (Figure 1.3) peuvent être classées suivant différents critères :

- type d'énergie mis en jeu (thermique, chimique, biologique)
- gamme de débit et de concentration,
- procédé avec ou sans transfert,
- technologie éprouvée ou émergente,
- technique destructive ou récupératrice : cette dernière sera retenue car elle permet la valorisation des solvants en tant que matières premières. Les techniques de destruction favorisent (parfois) leur valorisation sous forme énergétique.

#### **1.1.4.1-Techniques de récupération.**

Les trois principales techniques de récupération sont :

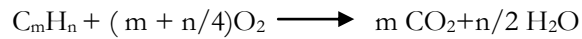
- la condensation : mécanique et/ou cryogénique, adaptée à des faibles débits d'effluents gazeux<sup>14</sup> (<1000 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) avec de fortes concentrations de solvants qui permet de récupérer les composés sans modification de composition. Ses domaines d'application : stockage d'hydrocarbures, chimie, pétrochimie, pharmacie et certaines applications de dégraissage (pulvérisation).
- l'absorption en phase liquide (par lavage à l'eau, à l'huile ou autre absorbant),
- l'adsorption qui peut se voir utiliser sous le mode destructif mais aussi certaine fois sous le mode récupérateur. Dans ce dernier cas, elle peut être réalisée sur charbon actif en grains, sur tissu de charbon actif<sup>18</sup>, sur zéolithes<sup>23,24</sup>, sur gel de silice ou silice<sup>22</sup>, sur polymères<sup>27</sup> et autres adsorbants<sup>25,26</sup>. Cette technique fera l'objet d'une partie indépendante qui sera traitée ultérieurement.

#### **1.1.4.2-Techniques de destruction.**

Les techniques de destruction sont généralement employées pour le traitement de mélanges de composés où la récupération s'avèrerait complexe, coûteuse ou sans intérêt (dans le cas de composés malodorants)<sup>34,35</sup>. Elles peuvent, par exemple, permettre la valorisation des solvants sous forme énergétique par

récupération de chaleur dégagée lors d'une oxydation. Les principales familles de techniques par destruction sont l'oxydation thermique et le traitement biologique des composés.

Oxydation thermique: il s'agit de la technique la plus utilisée consistant à transformer les effluents gazeux à l'état de molécules inorganiques telles que CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O via l'utilisation de l'oxygène de l'air en tant qu'oxydant. La réaction chimique de base pour l'oxydation des hydrocarbures C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>, est donnée par :



Elle s'opère au-delà de 750°C et son efficacité est régie par la "règle des 3 T" : température, turbulence, temps de séjour.

Parmi les techniques d'oxydation, thermiques ou catalytiques, on distingue deux familles qui se différencient par le mode de récupération d'énergie : l'oxydation thermique récupératrice et l'oxydation thermique régénérative.

Oxydation thermique récupératrice: elle est adaptée aux concentrations élevées (5 à 20 g.Nm<sup>-3</sup>) et s'applique essentiellement aux débits d'effluents inférieurs à 30 000 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> afin de limiter le dimensionnement des échangeurs thermiques. La température d'oxydation de la chambre de combustion avoisine 850°C.

Cette technique est préconisée pour des installations fonctionnant en continu et ne nécessitant pas de mises en chauffe répétées. Le rendement de récupération primaire d'énergie se limite à 60-70% si bien que la température des gaz traités à l'issue de l'échangeur peut atteindre 350°C. De cette manière, il est possible de placer un échangeur secondaire voué à la récupération partielle de l'énergie de ces gaz par l'intermédiaire d'un fluide auxiliaire.

Oxydation thermique régénérative: ce procédé est adapté à des concentrations moyennes (1 à 2 g.Nm<sup>-3</sup>) et à des débits importants (jusqu'à 300 000 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) dûs à la faible compacité de l'échangeur thermique et s'opère aux environs de 850°C. Ce système s'adapte aussi aux flux discontinus. L'efficacité peut atteindre 95% : le gaz s'échauffe jusqu'à 770°C à travers l'échangeur réfractaire (lit de type céramique en coquilles, brique ou charlotte) si bien que l'énergie à apporter dans la chambre de combustion s'en trouve diminuer, et la consommation de gaz aussi.

Oxydation récupératrice catalytique: cette technique est basée sur le même principe que celui de l'oxydation thermique récupératrice mais diffère par la présence d'un catalyseur (à base de métaux précieux ou d'oxydes métalliques supportés par des billes d'alumines) au niveau de la chambre de combustion : la réaction d'oxydation peut donc avoir lieu dans un intervalle de températures tel que 200-500°C. Ainsi, l'apport énergétique pour le système, plus faible que dans les deux cas précédent, est autotherme à des concentrations de l'ordre de 3 g.Nm<sup>-3</sup>. Cependant, le coût élevé des catalyseurs rend l'installation catalytique plus coûteuse que l'installation thermique.

Toutefois, cette technique reste intéressante pour des concentrations intermédiaires aux applications récupératrices et régénératives et, dans de bonnes conditions, l'épuration catalytique récupératrice permet d'obtenir de très bonnes performances.

Oxydation régénérative catalytique: le principe est identique à celui de l'oxydation thermique régénérative et le l'échangeur thermique est le même que celui mis en œuvre dans le cas de l'oxydation thermique régénérative. Ici,

le système est considéré comme autotherme pour une concentration en COV de l'ordre de 1 g. Nm<sup>-3</sup>. Cette technique peut être utilisée pour des très faibles concentrations de polluants dans des débits d'effluents allant jusqu'à 100 000 Nm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. Par comparaison au procédé thermique, il est ici possible de traiter les polluants à des températures plus faibles ce qui permet de réduire la production de NO<sub>x</sub> et de CO. Enfin, cette technologie permet de recueillir en aval de l'unité de traitement des rejets inférieurs à 50 mg.Nm<sup>-3</sup>.

Voie biologique: elle consiste en une dégradation de COV en CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O par des bactéries vivant en suspension dans un liquide ou déposées sur un support solide. Cette dégradation se décompose en deux étapes : l'absorption du COV dans la phase aqueuse suivie de l'oxydation.

Il est nécessaire de prendre en considération les paramètres suivants pour un bon déroulement du procédé : la température (20-40°C), la sélection de souches (en effet la littérature permet de sélectionner les souches de micro-organismes en fonction du solvant à dégrader), le degré d'humidité (85-100%), le pH et l'oxygène et enfin la présence d'éléments nutritifs.

Ce procédé, utilisé dans le traitement d'effluents liquides (traitement d'eaux usées par voie aérobie ou anaérobie) de déchets solides (compostage, traitement d'ordures ménagères), voire plus récemment dans la dépollution des sols, permet d'atteindre un rendement de dégradation supérieur à 90 % c'est-à-dire que la concentration des rejets se retrouvant en aval de l'unité de traitement reste inférieure à 150 mg. Nm<sup>-3</sup>.

Cependant les limites du traitement sont régies par les concentrations, le transfert, la réaction enzymatique, l'effet tampon du support ainsi que les produits de la réaction qui doivent être évacués pour des raisons de toxicité.

Aux techniques destructives et séparatives viennent s'ajouter d'autres techniques telles que les procédés membranaires, la photocatalyse et l'oxydation par plasma froid sont actuellement en émergence<sup>34</sup>.

Procédés membranaires: une membrane semi-perméable joue le rôle de barrière sélective et permet ainsi de pouvoir séparer les COV de l'air. Les conditions opératoires doivent tenir compte de la température, de la pression ainsi que de la vitesse du gaz de balayage.

Ce procédé peut être couplé avec la condensation, l'adsorption ou l'oxydation thermique. Son utilisation se fait avec des débits faibles voire très faibles (Figure 1.3).

Photocatalyse: le polluant est oxydé sur un catalyseur (TiO<sub>2</sub>, ZnS, ZnO, CdS supportés sur de l'alumine, de l'aluminosilicate, du verre ou de papier) sous rayonnement UV-visible.

Oxydation par plasma froid: le plasma joue les rôle de précipitateur, de producteur de rayonnement UV ainsi que de radicaux libres. Ces espèces oxydantes induisent une rupture de la liaison C-H et favorise donc la transformation du COV en CO<sub>2</sub> et en eau.

## 1.2- Composés odorants.

Parmi les COV, certains sont odorants. Il s'agit de molécules organiques ou minérales en concentration extrêmement faible mélangées à l'air<sup>48</sup>. Ces molécules ont des propriétés physico-chimiques très différentes.

### 1.2.1-Définition et classification.

L'odeur peut se définir comme la sensation causée par des substances qui stimulent les cellules sensorielles des fosses nasales. Ces molécules, disséminées dans l'air que nous respirons peuvent avoir des répercussions sur le comportement<sup>38</sup>. Les sources de ce type de composés peuvent être : **naturelles** dans le cas de la décomposition de matières organiques, ou **artificielles** : lorsqu'elles sont issues de la fermentation aérobie ou anaérobie de déchets ou de substances minérales, végétales, ou des usines chimiques, agroalimentaires...

Enfin, ils peuvent être classés selon trois catégories chimiques:

- Composés azotés** : amines aliphatiques, triméthylamine, menthylbenzopyrrole,
- Composés soufrés** : mercaptans aliphatiques, composés aromatiques, sulfures,
- Composés oxygénés** : acides, aldéhydes, cétones, esters<sup>38</sup>.

### 1.2.2- Origines des émissions.

Les émissions de produits sont canalisées ou diffuses. Les principales activités sources de nuisances olfactives sont : les émissions industrielles (effluents canalisés (cheminées), décanteurs, émissions fugitives<sup>38</sup>...) et les stations d'épuration. La matière première de ces odeurs est parfois odorante, et leurs transformations conduisent souvent à l'apparition de sous-produits volatils responsables de l'odeur. Par ailleurs, les traitements des produits fabriqués (séchage, manutention, emballage) constituent des sources possibles d'effluents gazeux odorants.

Quant aux émissions gazeuses industrielles, leur répartition est indiquée sur la figure 1.4<sup>49</sup>:

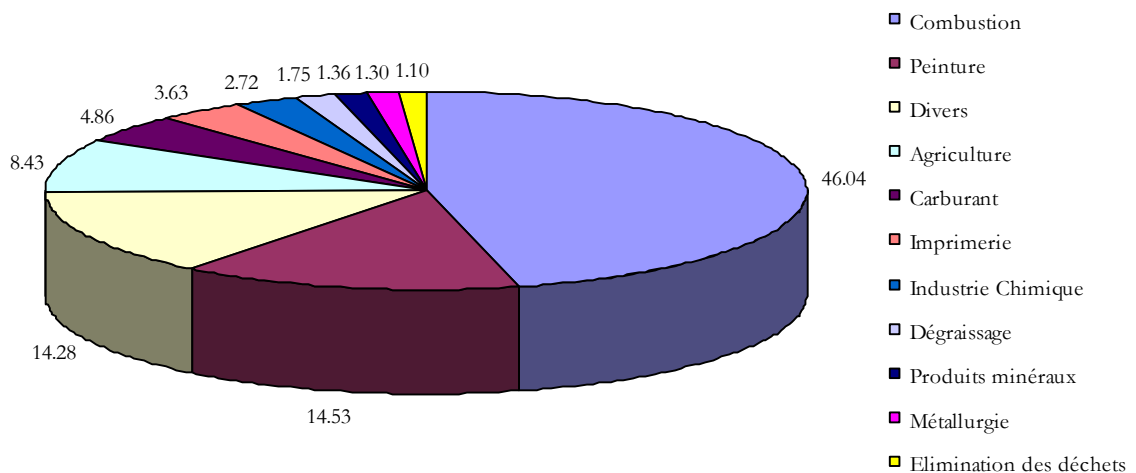


Figure 1.4 : Emissions de composés odorants en industrie.

Les composés odorants les plus fréquemment émis : les mercaptans, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> et oxygénés aldéhydes, acides, alcools.

## 2- Adsorption.

Les propriétés adsorbantes d'un solide microporeux sont créées par la résultante des forces de Van der Waals existant entre deux molécules. Ces forces attractives sont d'origines électrostatiques ou dipolaires. Comme

la répulsion aux rapprochements des orbitales atomiques s'oppose à ces forces d'attraction, il existe une distance critique correspondant au minimum d'énergie potentielle du système composé de deux molécules.

Dans le cas d'une molécule d'un fluide et d'un ensemble de molécules ou d'atomes à la surface d'un solide, la résultante des interactions conduit à la fixation à la surface du solide : il s'agit de l'adsorption. Elle se produit selon deux types de phénomènes qui dépendent de la nature de la fixation :

-la chimisorption : l'adsorption conduit à la création d'une véritable liaison covalente molécule- solide et met en jeu une chaleur adsorption généralement de l'ordre de 300-500 kJ.mol<sup>-1</sup>.

-la physisorption : la fixation est la résultante des forces d'interaction physiques, les énergies mises en jeu sont généralement beaucoup plus faibles qu'en chimisorption et plus facilement réversibles<sup>50</sup> : la chaleur d'adsorption est de l'ordre de 5 à 25 kJ.mol<sup>-1</sup>.

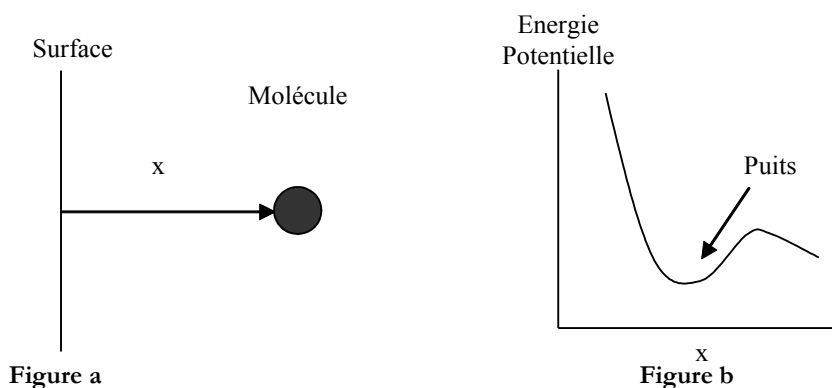
**Remarque :** les procédés de séparation de gaz sur charbon actif ou zéolithe mettent en jeu en général un phénomène de physisorption<sup>50</sup>.

## 2.1-Principales caractéristiques de l'adsorption.

Les systèmes d'adsorption sont très utilisés pour le contrôle des effluents gazeux. Typiquement, ils permettent de réduire des concentrations d'émissions dans une gamme de allant principalement de moins de 50 ppm à 2000 ppm.

### 2.1.1-Adsorption et comportement de la matière.

En considérant une molécule sur une surface, à la distance à laquelle elle se trouve normalement de la dite surface, il existe une répulsion entre les nuages électroniques dans les atomes qui forment la surface et ceux de la molécule ainsi qu'une force d'attraction nucléaire de Van der Waals. L'attraction nucléaire a un rayon d'influence très court, de façon à ce qu'il y ait une distance courte (de l'ordre du nanomètre, généralement), depuis la surface, où il existe un "puits" dans la courbe d'énergie potentielle (Figure 1.5a).



**Figure 1.5 : a- Distance entre la molécule et la surface, b- Energie potentielle en fonction de la distance.**

Les molécules ou les atomes qui arrivent dans ce puits, sont capté(e)s ou adsorbé(e)s, jusqu'à ce qu'ils puissent obtenir une énergie cinétique suffisante pour sortir du puits de potentiel (Figure 1.5b). L'énergie cinétique se convertit, alors, en énergie potentielle. Cependant, une énergie cinétique supplémentaire est nécessaire pour provoquer la désorption des molécules.

## **2.1.2- Principe, matériaux et caractéristiques.**

### **2.1.2.1-Adsorption et mode régénératif.**

Ce procédé met en jeu deux étapes : l'adsorption sur un support (charbon actif ou zéolithes) et la désorption de molécules organiques à la vapeur ou avec un gaz inerte chaud, en vue de la régénération et donc, de la récupération de ces adsorbants. Les cycles adsorption/désorption se succèdent, ce qui suppose de recourir au minimum à deux adsorbants pour traiter des gaz en continu.

Ce phénomène de surface est lié au type de porosité du support (dimensions, répartition), ainsi qu'à son affinité avec le soluté (adsorbat) testé (taux de rétention à l'équilibre) ; le transfert dans le matériau correspond donc à une diffusion dans le volume poreux par la surface interne du matériau. Les molécules sont alors retenues sur la surface de l'adsorbant, sous l'action des forces de Van der Waals<sup>51</sup>.

### **2.1.2.2-Matériaux et caractéristiques.**

Les matériaux utilisés en tant qu'adsorbant sont généralement granulaires, ou sous forme d'extrudés mais aussi de toiles, de feutres, de mousses....

Leur porosité est essentielle car elle gère et quantifie l'aptitude du matériau à effectuer un stockage sélectif. Par ailleurs, elle est directement liée à l'importance des interactions soluté- support, conditionnant de ce fait les possibilités de régénération du matériau<sup>51</sup>.

## **2.2-Différents types d'adsorbants.**

Le choix de l'adsorbant adéquat pour effectuer une séparation de gaz dépend de la structure interne des adsorbants. La différence de structure, donc des propriétés adsorbantes est simplement liée à la nature de l'adsorbant et à la différence de la méthode de préparation<sup>51</sup>.

### **2.2.1-Charbons actifs.**

Le charbon actif, obtenu par décomposition pyrolytique de bois, noix de coco, charbon, lignite, tourbe et généralement tout composé organique est historiquement le premier matériau à avoir été utilisé.

Son activation peut se faire selon les procédés suivants :

- l'activation physique, qui suit deux phases : la carbonisation à des températures relativement modérées (400 à 500°C) dont le but est d'éliminer des composés organiques dans la structure du charbon, puis, l'activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800°C conduisant à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

- l'activation chimique consistant à imprégner le charbon par des corps tels que ZnCl<sub>2</sub> ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, et à calciner le mélange. Le mécanisme d'activation des pores est assez mal connu.

La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites élémentaires de graphite. L'espace entre ces cristallites constitue la microporosité du charbon, et l'aspect aléatoire de la distribution de taille de pores rend la sélectivité du matériau très faible.

Les applications du charbon actif dans les procédés industriels sont grandes, et vont du traitement des eaux à la décoloration de liquides organiques (sucres, ...) en passant par la purification de l'air<sup>50</sup>.

### **2.2.1.1-Propriétés mécaniques.**

Le charbon actif s'avère être un matériau présentant de mauvaises propriétés mécaniques. En effet, les mesures de résistance effectuées sur des produits se présentant sous forme de granulés (GAC) ont conduit à des résultats se situant entre 10 et 50 % de friabilité<sup>52</sup>. Ce caractère induit la formation de poussières qui se sont révélées comme étant néfastes pour la santé.

### **2.2.1.2-Facteurs influents sur les capacités d'adsorption du charbon actif.**

Les performances des filtres à charbon actif dépendent de la température, ainsi que du composé à adsorber (COVs et/ou composés odorants). De même, il existe d'autres paramètres définis dans le tableau 1.1 qui ont des répercussions sur la capacité d'adsorption de ces produits<sup>52</sup>:

<b>Facteur</b>	<b>Effet</b>
<b>Température</b>	L'adsorption, phénomène exothermique, diminue l'efficacité de l'adsorption.
<b>Solubilité dans l'eau</b>	Les composants les moins solubles sont adsorbés plus facilement.
<b>Structure moléculaire</b>	Les chaînes à ramifications sont plus facilement adsorbées que les chaînes plus "droites".
<b>Masse moléculaire</b>	Les grosses molécules sont généralement mieux adsorbées que les petites.
<b>Polarité</b>	Les molécules apolaires sont plus facilement adsorbables que les molécules polaires.
<b>Saturation de la chaîne carbonée</b>	Les carbones insaturés sont plus facilement adsorbables que les carbones saturés.

**Tableau 1.1 : Facteurs influents sur l'adsorption des charbons actifs.**

Les propriétés physiques et les caractéristiques d'adsorption sont fortement dépendantes de leur fabrication. Grosso modo, leur capacité d'adsorption est plus élevée que celle des zéolithes mais sont plus sensibles à la présence d'humidité et à la température : en effet, il ne faut pas dépasser 50°C<sup>35</sup>.

Dans certains cas, il peut être nécessaire de refroidir le matériau<sup>39</sup> ou l'effluent. En effet, d'une part l'adsorbant est combustible et nécessite donc des précautions afin d'éviter des élévations locales de températures trop importantes<sup>35</sup> et d'autre part, le traitement thermique du polluant conduirait à sa volatilisation au lieu de son piégeage.

### **2.2.1.3-Contraintes d'utilisation.**

L'utilisation de ces produits entraîne de nombreux problèmes notamment en matière de régénéralité, d'inflammabilité et de réactions de polymérisation ou d'oxydation qui sont favorisées<sup>39</sup>. De plus, la concentration en composés organiques dans des gaz à traiter ne doit pas dépasser 25% de la limite basse d'explosivité car la

chaleur d'adsorption pourrait élever la température du charbon actif et ainsi provoquer la formation de points chauds.

#### **2.2.1.4-Durée de vie.**

La longévité de ces adsorbants dépend de leur application. Ainsi, sa durée de vie n'excède généralement pas six mois dans le meilleur des cas : une charge importante de polluants à traiter réclamera un remplacement de l'unité de traitement, par le fournisseur, beaucoup plus fréquente. Aussi, le coût élevé de ce matériau, inhérent à la faible durée de vie peut constituer un frein à son utilisation dans certains cas<sup>53</sup>.

#### **2.2.2-Zéolithes.**

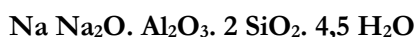
L'origine du terme zéolithe remonte au milieu du XVIII<sup>ème</sup> siècle (1756), époque à laquelle le minéralogiste suédois A. F. Cronstedt remarqua que certains minéraux semblaient fondre et bouillir lorsqu'ils étaient fortement chauffés. Il désigna ces minéraux sous le nom de zéolithes dérivé des mots grecs : zien (bouillir) et lithos (pierre). Le nom de zéolithes est lui-même dérivé de la capacité de conserver les molécules d'eau bien au-delà de la température d'ébullition : quand les molécules d'eau sont libérées de cages de zéolithes, leur température est largement supérieure à 100°C, ainsi, le cristal semble bouillir<sup>54</sup>.

La première étude remonte à 1840, lorsque Damour étudia la réversibilité de l'hydratation de ces minéraux. En 1852, Way montra la possibilité d'échange de ces substances, et, dans les années 1920-1925 de nombreuses études sur les propriétés de sorption sont réalisées. Ainsi, Mc Bain a été amené à comparer les zéolithes à de véritables tamis moléculaires.

Depuis leur développement et leur introduction dans l'industrie dans les années 1950, ces adsorbants ont été utilisés aussi bien pour le séchage que pour la purification de liquides et de gaz. Ils ont par ailleurs rendu possible le développement de procédés de séparation utilisés dans le but de récupérer des paraffines normales d'hydrocarbures à chaînes ramifiées ou cycliques. Correctement modifiés, ces matériaux ont également des propriétés catalytiques<sup>55</sup> qui dépendent de trois éléments :

- la structure cristalline régulière et la taille homogène des pores qui ne permet qu'aux molécules en-dessous d'une certaine taille de réagir, d'où le nom de "tamis moléculaires".
- la présence des groupes acides forts d'origine aprotique qui peut initier la formation de carbocations,
- la présence d'un champ électrostatique au voisinage des cations qui peut conférer une activité aux réactifs. L'activité catalytique peut donc être modulée par la nature du cation choisi.

La formule brute des zéolithes les plus connues est la suivante :



Elles se présentent sous la forme hydratée, et contiennent au moins un atome de silicium pour un atome d'aluminium.

#### **2.2.2.1-Synthèse.**

La méthode de synthèse des zéolithes, schématisée sur la Figure 1.6, résulte d'une cristallisation hydrothermique de gels aluminosilicates réactifs ou de solution dans un environnement basique<sup>56</sup>. Ces gels sont



formés en mélangeant de la silice avec une solution d'aluminate en présence d'hydrogène alcalin et/ou de bases organiques. Ils cristallisent dans un système hydrothermique fermé à une température élevée, généralement comprise entre 100 et 200°C. La pression est voisine de la pression de vapeur saturante de l'eau à ces températures. Quant au temps de cristallisation requis, il varie entre quelques heures et plusieurs jours<sup>57</sup>.

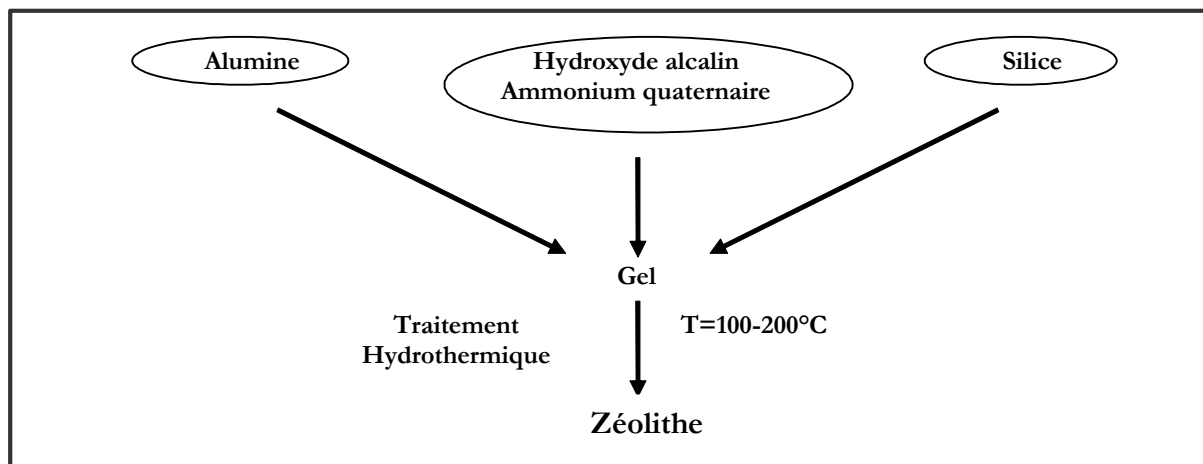


Figure 1.6: Méthode de synthèse des zéolithes.

### 2.2.2 2-Propriétés et application.

**Propriétés :** il existe trois grandes propriétés qui rendent les zéolithes importantes du point de vue technologique : leur sélectivité et leurs performances, leurs propriétés échangeuses d'ions, et leurs caractéristiques catalytiques actives<sup>58</sup>.

Les plus importantes, du point de vue commercial, sont les zéolithes A, X, Y et ZSM-5. Elles possèdent un nombre de propriétés caractéristiques important :

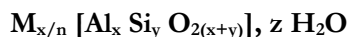
- un haut degré d'hydratation et une facilité à se déshydrater,
- une basse densité et un volume important, une fois déshydratées,
- une stabilité du réseau structural cristallin après déshydratation,
- des propriétés d'échange des cations,
- des chaînes de taille moléculaire uniforme dans les cristaux déshydratés,
- une capacité d'adsorption de composés gazeux,
- des propriétés catalytiques avec des protons  $H^+$  à changement de forme,
- des propriétés électriques particulières<sup>59</sup>.

**Application :** ces tamis moléculaires sont utilisés en tant qu'agents séchants dans les processus de séparation, comme catalyseurs et supports catalytiques dans le secteur du raffinage pétrolier ainsi que dans le cadre des traitements des eaux ainsi que des traitements d'effluents nucléaires<sup>50,60</sup>. Leurs propriétés permettent de pouvoir les utiliser dans le domaine de la récupération des COV ainsi que celle des composés odorants.

### 2.2.2.3-Architecture moléculaire.

Structurellement, une zéolithe est un assemblage de cages aluminosilicates cristallisées. La cage unitaire consiste en un assemblage de tétraèdres associant des complexes d'oxydes d'aluminium  $[AlO_4]^{5-}$  et d'oxydes de

silicium  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , et partageant les atomes d'oxygènes anioniques sont équilibrées par la présence de cations alcalins ou alcalinoterreux (Na, K, Li, Ca) et s'organisent finalement selon la formule :



L'organisation cristalline en anneaux de plusieurs tétraèdres élémentaires confère au matériau des propriétés poreuses particulières. En effet, les anneaux ont des ouvertures de taille définie jouant le rôle de barrière empêchant l'entrée dans les cages de molécules de taille trop importante. Le matériau est donc employé comme tamis moléculaire. La dimension de la cage est variable selon la taille (et donc la nature) du cation compensant la valence des tétraèdres originels.

Actuellement, plus de 120 types de structures élémentaires ont été trouvées, classées selon un code à trois lettres par l'*International Zeolite Association*<sup>50,60</sup>.

Précisément, les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés dont la structure des réseaux renferme une matrice aluminosilicate et des cavités (des pores), définies par des cages et des canaux à travers la matrice, occupées par des cations et des molécules d'eau, les deux ayant une liberté de mouvement considérable, permettant l'échange d'ions et la déshydratation réversible<sup>61</sup>.

Concernant les zéolithes hydrophobes elles peuvent être aussi fabriquées avec une taille de pore bien précise, permettant ainsi de conserver le caractère sélectif. Ces matériaux sont non inflammables, demeurent stables thermiquement et peuvent être ainsi utilisées pour l'adsorption de composés organiques. En effet, selon Takeuchi<sup>62</sup>, la présence d'eau réduirait la capacité d'adsorption du système solvant- zéolithe hydrophobe, mais la présence de vapeur d'eau n'engendrerait pas d'effet sur la cinétique d'adsorption (les résultats sont meilleurs que ceux obtenus avec les charbons actifs).

L'hydrophobie de certaines d'entre elles peut jouer un rôle important dans le phénomène d'adsorption : ces caractéristiques (stabilité thermique et hydrophobie) sont d'autant plus marquées que rapport Si/Al dans le réseau de la zéolithe est élevé<sup>56</sup>. De plus, les zéolithes hydrophobes présentent peu d'affinité avec l'eau (propriété physique utile).

Cependant, le coût d'une zéolithe hydrophobe est encore élevé. Aussi, son utilisation est économiquement limitée à des applications pour lesquelles le charbon actif ne convient pas<sup>63</sup>.

La capacité d'adsorption uniforme, la pression, la température, la concentration spécifique ainsi que le type d'adsorbant et les méthodes de désorption (dans le cas où seraient effectuées plusieurs adsorptions successives) constituent des paramètres importants qui influent sur les performances du processus d'adsorption.

### 2.2.3-Nanomatériaux : nanostructures de carbone.

Jusqu'en 1985, trois formes allotropiques du carbone étaient bien connues : le carbone amorphe, et deux formes cristallines : le graphite, très friable dont la structure n'est autre qu'un empilement de plans d'hexagones et, le diamant, qui au contraire est un solide transparent très dur et dense<sup>64,65</sup>. Le graphite se retrouve dans les fibres de carbone, très légères et résistantes. Le diamant, quant à lui, est couramment utilisé pour ses propriétés

mécaniques exceptionnelles et sa forte conductivité thermique. Ces deux formes cristallines ont révolutionné le milieu des matériaux, et, des marchés de taille conséquente sont actuellement liés à ces matériaux<sup>66</sup>.

En 1985, une nouvelle forme de matériaux carboné est découverte : le fullérène, molécule à 60 atomes de carbone disposés au sommet d'un polyèdre dont les facettes sont des pentagones et des hexagones (les mêmes que ceux du graphite)<sup>64</sup>.

Si des fibres de carbone creuses étaient déjà étudiées depuis quelques années, c'est en 1991 que le Iijima<sup>67</sup> rapportait le premier, l'observation de tubes de carbone d'un diamètre de l'ordre du nanomètre et les mettait en relation avec les fullérènes récemment découverts.

Les nanotubes de carbone (NTC), nouvelle forme allotropique du carbone, sont considérés comme une espèce unique de systèmes carbonés situés à mi-chemin entre les fibres de carbone dites "classiques" et les nouvelles formes du carbone telles que les fullérènes<sup>66</sup>. Ils ont une longueur de l'ordre de 0,5 à 10  $\mu\text{m}$  et un diamètre voisin du nanomètre<sup>64</sup>. Leur rapport longueur sur diamètre est si grand qu'ils peuvent être considérés, à l'égard de certaines propriétés, comme des structures unidimensionnelles<sup>66</sup>.

Depuis, de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques ont permis d'améliorer les méthodes de synthèse des NTC, de déterminer leur structure, de calculer et de mesurer leurs propriétés physiques<sup>68</sup>.

Il existe deux types de nanotubes de carbone : les monofeuillets (SWNT – Single Wall NanoTube) et les multifeuillets (MWNT – Multi Walls NanoTube) résultant d'un empilement concentrique de nanotubes monofeuillets. Leur longueur est de l'ordre de plusieurs micromètres et leur diamètre est respectivement de l'ordre de quelques nanomètres pour les monofeuillets et à quelques dizaines de nanomètres pour les multifeuillets<sup>66</sup>.

### ***2.2.3.1-Synthèse.***

A l'heure actuelle, de nombreuses méthodes permettent la synthèse de nanotubes : elles se décomposent en deux types :

**Méthodes physiques :** elles consistent à sublimer une anode de graphite sous des conditions spéciales telles que : pression contrôlée, présence d'un catalyseur et d'un gaz spécifique dans l'enceinte. L'énergie nécessaire à la sublimation peut être obtenue par courant, par laser, par énergie solaire...

La méthode la plus répandue est celle de l'arc électrique (méthode utilisée par Nanolegde) qui consiste à appliquer une tension pour sublimer un barreau contenant du graphite et des particules de catalyseurs métalliques. Cette technique permet de produire des quantités relativement importantes de matériaux d'une très bonne qualité structurale (très bonnes propriétés mécaniques, électriques et thermiques). Cependant, des impuretés carbonées et métalliques demeurent entre les faisceaux de nanotubes de carbone. Ces impuretés peuvent être supprimées par des processus de purification réalisés à l'aide de peroxyde d'hydrogène, acide sulfurique, acide nitrique<sup>69,70,71</sup>.

**Méthodes chimiques :** ces méthodes, qualifiées de "douces" consistent à décomposer un gaz d'hydrocarbures sur des molécules métalliques. Ce procédé permet d'obtenir des quantités plus importantes avec, cependant, un taux de défauts plus important : les propriétés sont habituellement moins importantes que pour des nanotubes élaborés par la méthode de l'arc électrique<sup>65</sup>.

**Remarque :** Certains groupes de recherche tels que celui de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA) distinguent deux types de voies pour la synthèse des nanotubes de carbone<sup>64</sup>.

-**voie haute température :** une cible est vaporisée à une température supérieure à 3000°C puis la vapeur obtenue est condensée dans un gradient de température sous atmosphère inerte d'Hélium ou d'Argon.

Pour obtenir des nanotubes multifeuillet, il faut nécessairement ajouter un catalyseur tel que Ni, Co, Fe, Y, La... ou un mélange de métaux.

Pour obtenir des nanotubes monofeuillet, la cible doit être du graphite.

Cette voie regroupe trois techniques : l'arc électrique, l'ablation Laser pulsé (Université de Houston), l'ablation Laser continu (ONERA) et l'énergie solaire (Pyrénées)<sup>64,65</sup>.

-**voie moyenne température :** un hydrocarbure (méthylène, acétylène ou méthane) est décomposé en phase vapeur à la surface de particules métalliques dans un four (500-1200°C). Les particules sont déposées soit sur un substrat, soit *in situ* par décomposition d'un organométallique. Elles sont ensuite ventilées dans le four où elles réagissent avec l'hydrocarbure. Dans tous les cas, la croissance des nanotubes poussent se fait à partir de particules métalliques<sup>64,65</sup>. Le mode de croissance dépend de la température du four: pour obtenir des nanotubes multifeuillets, une température sensiblement plus faible à celle pour les nanotubes monofeuillets est nécessaire.

**Enjeux économiques:** les enjeux liés à la production de masse de ce matériau sont colossaux. Le marché était estimé à 1,4 M\$ en 2000 et le marché potentiel en 2004 est estimé à plus de 430 M\$. La taille du marché devrait atteindre plusieurs milliards de \$ avant 2009, d'après des experts<sup>69</sup>.

### **2.2.3.2-Propriétés et applications.**

Les NTC ont présenté rapidement un intérêt, notamment grâce à leur structure qui laissait présager des propriétés exceptionnelles, et des applications très novatrices.

A l'heure actuelle, les propriétés de ce matériau permettent d'envisager plus de 60 applications dans des secteurs très variés tels que l'électronique, l'aérospatiale, le biomédical...

Ainsi, ils permettent d'améliorer considérablement les caractéristiques d'un matériau, ou d'envisager des applications révolutionnaires intimement liées à leurs propriétés telles que l'émission de champ, le stockage des molécules...<sup>69,72,73,74,75</sup>.

**Propriétés mécaniques et applications :** les études théoriques puis expérimentales ont montré d'excellentes caractéristiques mécaniques<sup>76</sup>.

Le module de Young, le coefficient de Poisson, et le comportement à la contrainte exercée sur le matériau ont été étudié sur des SWNT et MWNT par Liew et al. qui ont ainsi démontré que la résistance

mécanique dépendait du nombre de feuillets qui constituaient le matériaux. Par contre, les propriétés mécaniques sont indépendantes de la géométrie des nanostructures<sup>77,78,79,80</sup>.

Cependant, malgré leur grande rigidité, les nanostructures se rompent au-delà d'une certaine contrainte : cette observation a été faite en haute résolution au microscope électronique en transmission (MET) et immédiatement en évidence leur extraordinaire flexibilité ; la courbure semble en effet entièrement réversible jusqu'à un angle critique qui atteint  $110^\circ$  pour un tube monofeuillet<sup>68</sup>.

Au niveau des applications, le diamètre, la flexibilité ainsi que la grande rigidité de ces nanostructures a permis à Dai et al. de réaliser dès 1996 une pointe pour microscopie à champ proche résultant du collage d'un nanotube de carbone sur une pointe de microscope à force atomique (AFM).

Ces matériaux ont ainsi permis une avancée significative dans le domaine de l'imagerie. En effet, les nanotubes présentent l'avantage de répondre au phénomène de déformation élastique et donc de réduire la possibilité d'endommagement des échantillons. Pour ce faire, Wong et al.<sup>81,82</sup> ont mis au point une technique économiquement intéressante, qui consiste à greffer un nanotube sur une pointe de Microscope à Force Atomique en Silicium conduisant ainsi à créer un contraste chimique nécessaire à l'imagerie. Il s'agit d'une méthode simple à mettre en œuvre.

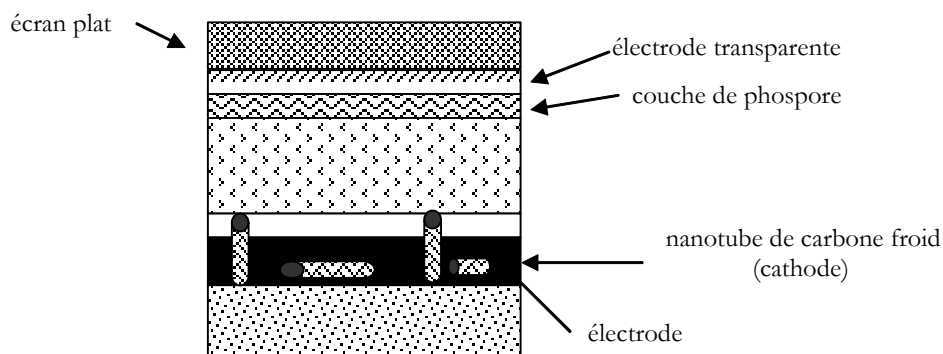
**Propriétés électriques et applications:** les nanotubes peuvent être assimilés à des semi-conducteurs ou à des conducteurs métalliques : ce facteur dépend directement des variations de l'angle de courbure qui permet de déterminer le type de nanotube (*armchair*, zigzag ou hélicoïdal) (figure 1.8). Par conséquent, leurs propriétés de conduction dépendent de leur diamètre et de la façon dont ils sont hélicoïdaux. Ainsi, les tubes *armchair* et les tubes zigzag pour lesquels l'indice  $n$  est un multiple de 3, sont des conducteurs électroniques du type métallique. De manière plus générale, ne sont des conducteurs de type métallique que les tubes pour lesquels  $(m+2n)/3$  prend une valeur entière (Figure 1.9). Si cette condition n'est pas vérifiée, les nanotubes présentent des propriétés semi-conductrices.

Dans le cas des nanotubes multifeuillets isolés, chaque tube a ses propres caractéristiques électriques pouvant lui conférer un comportement "métallique" ou pas.

Lee et al.<sup>83</sup> ont récemment montré que la résistivité peu diminuer à température ambiante par dopage au potassium ou au brome.

Enfin, dans le cas des nanotubes monofeuillets, il a été démontré que ceux-ci se comportaient comme des fils quantiques où la conduction semblait se produire par sauts d'énergie quantifiés.

L'application la plus prometteuse pourrait, cependant, être l'émission de champ émis par les nanotubes : ce phénomène a largement été étudié, et en particulier, par Saito et al.<sup>84</sup>. Pour cela, ils ont réalisé des dispositifs composés d'une cathode de nanotube de carbone et d'un écran phosphorescent, capables d'émettre dans le visible avec une brillance excellente. L'un des dispositifs est présenté sur la figure 1.7.



**Figure 1.7: Dispositif mis en place par Saito et al.**

Leurs excellentes performances permettent de les utiliser pour des applications dans le domaine de l'électronique au niveau industriel. Ces dispositifs présentent l'avantage de réclamer très peu d'énergie et sont économiquement intéressants.

Les NTC sont également utilisés en électronique moléculaire avec un transistor à effet de champ constitué d'un seul nanotube de carbone monofeuillet. Ils pourraient aussi servir à l'élaboration de diodes rectifiantes obtenues par la hétéro-jonction entre deux nanotubes de carbone de caractéristiques différentes (semi-conducteur ou métallique) à l'aide des défauts topologiques (pentagones, heptagones).

**Application électrochimique :** Baughman et al. ont étudié le comportement d'électrolytes, des liquides ioniques, dans des applications électrochimiques en présence d'électrode en nanotubes. Les résultats ont permis de démontrer que l'association de ces deux éléments était parfaitement compatibles et contribuaient à l'amélioration du système dû au bon comportement des nanotubes Ceci laisse donc envisager une utilisation de ces composites à des fins électrochimiques<sup>85</sup>.

Enfin, le stockage de l'énergie figure parmi les possibilités d'applications des nanotubes : ils pourraient être ajoutés dans la fabrication d'accumulateurs ou de piles à combustible. Ainsi, Ye et al.<sup>86</sup> ont démontré que des électrodes modifiées avec des nanotubes multifeuillettes (MWN'T) permettaient d'acquérir d'excellentes propriétés électrocatalytiques. Ces électrodes favoriseraient le développement de nouveaux détecteurs chimiques.

**Application dans le domaine aérospatial :** les nanotubes de carbone sont aussi envisagés à la NASA: cela permettrait de pouvoir acquérir un gain en poids sur les appareils. Les applications pourraient être:

- le stockage d'énergie : ces matériaux de nouvelle génération pourraient être sous forme de batteries, de cellules de carburant, de cellules solaires<sup>87</sup>,

- les systèmes respiratoires : ils viendraient ainsi se substituer au matériel actuellement employé : les réservoirs d'oxygène seraient ainsi plus légers.

- la conception de matériaux dont la résistance thermique devraient être élevée, de même qu'en tant que matériaux statique de décharge : un plastique serait capable d'absorber une charge statique à partir d'une quantité faible nanotubes ; les fenêtres ainsi que les écrans informatique seraient composés de nanotubes qui contribueraient à éliminer la charge statique ainsi que la poussière attirée au champ d'énergie<sup>88</sup>,

- les applications biomédicales : les astronautes ne seraient plus dépendant d'une communication de la terre pour leur suivi médical : l'utilisation serait donc particulièrement adaptée à des missions de longues durées qui réclament une autosuffisance de l'équipage<sup>89</sup>.

Enfin, des machines moléculaires qui ne fonctionnent pour le moment, qu'à l'état de simulation, permettraient l'application des NTC dans le domaine nanomécanique<sup>90</sup>.

**Application dans le domaine environnemental :** le comportement des nanostructures de carbones vis-à-vis d'atmosphères polluantes a été étudié. Deux types de matériaux ont servi de base : d'une part, les fullérènes et d'autre part, les nanotubes de carbone multiparois en atmosphère aqueuse et gazeuse. Les propriétés d'adsorption des fullérènes ont été comparées à celle d'un adsorbant analytique commercialisé (Tenax GR)<sup>25</sup>. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.2 :

Composé	Capacité d'adsorption (%)	
	Fullérène	Tenax GR
Benzène	92,6 ± 4,6	97,0 ± 5,0
Heptane	88,4 ± 5,8	89,5 ± 7,6
Toluène	81,0 ± 4,5	91,2 ± 4,2
Xylène(s)	78,6 ± 7,3	104,7 ± 6,6
Styrène	73,1 ± 5,9	93,8 ± 4,7
1,2- Dichlorométhane	87,5 ± 6,3	87,0 ± 7,8
Tétrachlorométhane	64,4 ± 5,0	57,2 ± 6,9
Trichloroéthylène	86,6 ± 4,6	93,6 ± 6,3
Tétrachloroéthylène	89,1 ± 7,9	83,4 ± 4,4
Chlorobenzène	83,8 ± 6,3	94,0 ± 4,0
O-dichlorobenzène	44,3 ± 8,8	43,6 ± 7,3

Tableau 1.2 : Fullérène et Tenax GR : capacités d'adsorption de COV.

*Conditions opératoires :* la concentration des composés répertoriés dans le tableau 1.2 est équivalente à 50 mg.ml<sup>-1</sup>. L'atmosphère analysée est constituée par le mélange de l'ensemble des constituants organiques : un volume V=50 µl de COV est injecté dans une atmosphère d'azote (8,2 l) à une température T= 180°C et sous une pression P= 1 bar.

Le test proprement dit d'adsorption-désorption consiste à mettre 0,4 gramme d'adsorbant dans un tube en laiton et d'y injecter 40 ml de vapeurs du mélange organique. Les déterminations ont été effectuées via la mise en œuvre du couplage GC-MS.

Le fullérène testé présente des performances comparables à celle du Tenax GR. Les résultats permettent de conclure quant à une possible utilisation pour des applications environnementales, en particulier le contrôle des rejets gazeux renfermant des constituants issus de la famille des composés organiques volatils.

Les capacités d'adsorption des nanotubes de type MWNT ont, quant à elles, étaient comparées à celle de deux autres adsorbants commerciaux : le Carbo-pack et le VOCARB 3000\* (Tableau 1.3)<sup>26</sup>:

Composé	Capacité d'adsorption (%)		
	Carbopack B	MWCNTs	VOCARB 3000
Dichlorométhane	0	88 ± 7	92 ± 14
Cyclohexane	105 ± 6	110 ± 5	98 ± 11
Trichlorométhane	98 ± 7	102 ± 5	105 ± 1
<i>n</i> - Hexane	97 ± 3	101 ± 71	99 ± 3
Benzène	107 ± 2	108 ± 5	111 ± 5
<i>n</i> - Heptane	106 ± 5	110 ± 9	99 ± 5
Toluène	101 ± 3	104 ± 4	108 ± 4
Ethyl Benzène	98 ± 2	93 ± 4	96 ± 2
<i>m</i> -Xylène	97 ± 2	95 ± 5	96 ± 2
<i>O</i> - Xylène	100 ± 3	92 ± 4	94 ± 2

Tableau 1.3 : MWNTs, Carbopack B et VOCARB 3000 : capacités d'adsorption de COV en atmosphère aqueuse.

\* Le VOCARB 3000 est un adsorbant composite : le tube comprend trois couches d'adsorbants : Carbopack B, Carboxen 1000 et Carboxen 1001.

Par ailleurs, les mêmes produits ont été testés dans deux types d'atmosphère gazeuse : la première à 0% d'humidité et la seconde à 70% d'humidité.

	Carbopack B		MWCNTs		VOCARB 3000	
	0%	70%	0%	70%	0%	70%
<i>n</i> - Pentane	96 ± 2	103 ± 5	105 ± 5	107 ± 2	110 ± 3	103 ± 3
<i>n</i> - Hexane	98 ± 3	102 ± 5	105 ± 5	106 ± 5	112 ± 2	101 ± 2
<i>n</i> - Heptane	98 ± 5	104 ± 4	103 ± 5	106 ± 5	112 ± 2	103 ± 2
Cyclohexane	94 ± 4	100 ± 5	104 ± 5	108 ± 2	111 ± 3	99 ± 2
Dichlorométhane	0	0	104 ± 4	105 ± 2	111 ± 2	109 ± 3
Trichlorométhane	97 ± 3	98 ± 4	103 ± 4	104 ± 4	109 ± 2	100 ± 2
<i>n</i> - propanol	86 ± 7	35 ± 22	100 ± 8	97 ± 6	106 ± 9	110 ± 5
<i>n</i> - butanol	94 ± 3	112 ± 6	101 ± 7	106 ± 5	112 ± 2	103 ± 2
Ethyl Acétate	96 ± 4	98 ± 5	106 ± 7	105 ± 5	102 ± 3	109 ± 2
Acétone	12 ± 5	0	110 ± 4	107 ± 3	114 ± 2	109 ± 5
Ether	97 ± 3	111 ± 4	106 ± 5	107 ± 2	112 ± 3	109 ± 2
Benzène	100 ± 4	105 ± 5	105 ± 5	106 ± 5	112 ± 2	101 ± 2
Toluène	100 ± 5	104 ± 4	103 ± 6	104 ± 6	110 ± 3	101 ± 4
Ethyl Benzène	93 ± 2	92 ± 4	85 ± 8	88 ± 5	89 ± 5	93 ± 7
<i>p</i> - xylène	92 ± 2	92 ± 3	86 ± 8	88 ± 6	90 ± 6	95 ± 7
<i>o</i> - xylène	99 ± 2	94 ± 3	82 ± 8	86 ± 6	88 ± 6	93 ± 8

Tableau 1.4 : MWNTs, Carbopack B et VOCARB 3000 : capacités d'adsorption de COV en atmosphère gazeuse (0 et 70% d'humidité).

Conditions opératoires : un volume de 0,5 µl de chacun des COV est injecté dans 100 ml

Les masses des adsorbants mises en œuvres étaient :

$$m_{\text{Carbopack B}} = 0,45 \text{ g}, m_{\text{VOCARB 3000}} = 0,45 \text{ g}, m_{\text{MWCNT}} = 0,65 \text{ g}$$



L'analyse s'effectuait dans des tubes 28,5 cm x 2,5 mm. La température de détection s'élevait à 250°C et le débit d'azote était fixé à 10 ml.min<sup>-1</sup>. Quant à la température de la colonne, elle suivait le programme défini sur la figure 1.8 :

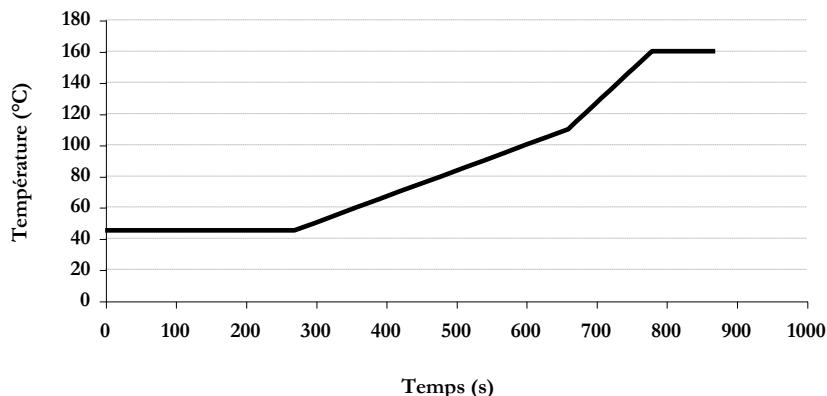


Figure 1.8 : Programme de chauffage utilisé pour la Chromatographie en Phase Gazeuse.

### 2.2.3.3-Aspect morphologique et structural.

Un nanotube de carbone monofeuillet résulte de l'enroulement d'un feuillet de graphène composé d'atomes de carbones hybridés sp<sup>2</sup> formant des hexagones et dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. Le nanotube peut être fermée à ses extrémités par une calotte composée de 6 pentagones qui, dans le cas d'un regroupement correspond aux fullérènes. L'enroulement du graphène peut être obtenu de trois façons et conduit à deux types de structures: la structure chirale (hélicoïdale (Figure 1.9c)) et les structures non chirales (*armchair* et *zigzag* (Figure 1.9 a et b))<sup>68,91</sup>.

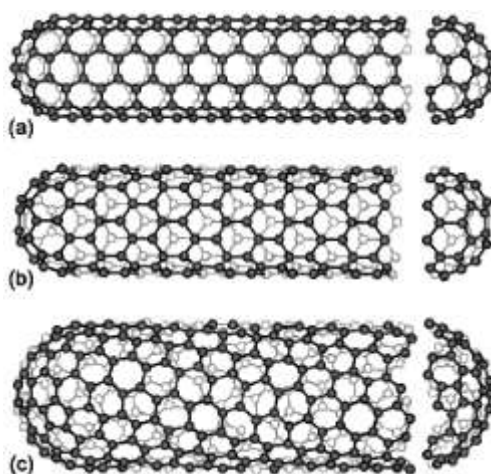


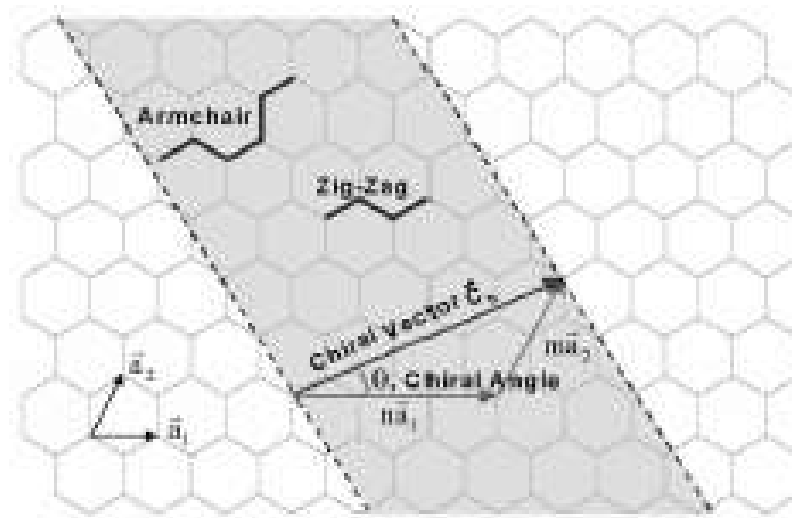
Figure 1.9 : Structure des NTC armchair (a), zigzag (b), et hélicoïdal (c).

Les nanotubes de carbone sont caractérisés par un angle  $\theta$  dit "angle d'enroulement" de la feuille de graphène. Pour les structures *armchair*, l'angle d'enroulement est  $\theta=30^\circ$ , pour les structures *zigzag* :  $\theta=0^\circ$ . Quant aux structures chirales, les valeurs sont intermédiaires telles que  $0^\circ < \theta < 30^\circ$ <sup>92</sup>.

Si l'on représente l'enroulement d'un feuillet par un vecteur exprimé à partir des indices entiers notés  $n$  et  $m$  (Figure 1.10). Le point du réseau  $(n,m)$  peut permettre la détermination du diamètre ainsi que l'hélicité du tube lorsque le feuillet de graphène est enroulé sur lui-même : dans ce cas là, les points d'origine  $(0,0)$  et  $(n,m)$  se superposent<sup>92</sup>.

Le vecteur  $(na_1, ma_2)$  permet de repérer chaque point du réseau. L'angle chiral est nul pour les tubes zigzag et vaut  $30^\circ$  pour les tubes armchair.

Chaque atome de carbone est relié dans le plan des hexagones à trois atomes voisins par des liaisons qui font entre elles des angles de  $120^\circ$ . Ces liaisons planes sont fortes et caractérisées par une distance entre atomes de  $0,142 \text{ nm}$ <sup>93</sup>.



**Figure 1.10 : Enroulement d'un feuillet de graphène de manière à former un CNT.**

La structure d'un nanotube monofeuillet est déterminée par son hélicité décrite par le couple  $(n,p)$  correspondant au vecteur circonférence  $\mathbf{C}$  du tube dans le système de coordonnées  $(\mathbf{a},\mathbf{b})$  plan du graphite c'est-à-dire le *graphène* :

$$\mathbf{C}(n,p) = n.\mathbf{a} + p.\mathbf{b}$$

Le diamètre du nanotube cylindrique peut alors être calculé à partir de l'expression suivante avec  $\mathbf{a}$  représentant le côté d'un hexagone :  $\mathbf{a} = 1,42 \text{ \AA}$ .

$$D(n,p) = \frac{a\sqrt{3}}{\pi} \sqrt{(n^2 + np + p^2)}$$

Le nombre d'atomes existant sur un nanotube de carbone dépend directement du diamètre du cylindre. Ainsi, le nombre d'atomes C par unité de longueur  $\mathbf{N}$  peut être déterminé à partir de la relation:

$$N(n,p) = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}.a^2} D(n,p)$$

Dans le cas de structures multifeuillets, Iijima évalue la distance existant entre deux plans d'hexagones à  $0,34 \text{ nm}$ , (proche de celle du graphite  $d_{002}=0,335 \text{ nm}$ )<sup>94,95</sup>. La distance interfeuillet est inversement

proportionnelle au diamètre des tubes : ce phénomène est particulièrement marqué dans les cas où le diamètre des tubes est inférieur à 15 nm<sup>96</sup>. La courbure du tube et les interactions de type Van der Waals qui s'exercent entre les feuillets successifs contribuent à ce phénomène<sup>97,98</sup>.

Le remplacement d'un hexagone du réseau par un pentagone conduit à une courbure de la surface vers l'intérieur (positive). Si la structure C<sub>6</sub> est remplacée par une structure C<sub>7</sub>, la courbure de la surface est orientée vers l'extérieur (négative)<sup>68</sup>. Si l'on introduit des pentagones, on provoque un phénomène de courbure, et au fur et à mesure de l'ajout de pentagones à la structure, on parvient dans un premier temps à la fermeture de la surface puis, après ajout de 12 pentagones, on aboutit à la formation d'un polyèdre. De même, l'introduction d'heptagones provoque un changement d'hélicité : il s'agit de défauts résultant de la transformation dite de Stone-Wales<sup>92</sup>. Dans le cas de nanotubes monofeuillets, la présence d'un pentagone et d'un heptagone provoquera une rupture.

## 2.3-Intérêt des zéolithes et des nanotubes de carbone.

### 2.3.1-Zéolithes.

Les réseaux zéolithiques sont classés selon un code topologique à trois lettres, unique, qui n'est pas reliée à la composition du matériau<sup>99</sup> mais plutôt à sa structure cristalline. Ainsi, la ZSM-5 correspond au code MFI, et la ZSM-11 au code MEL. Nous verrons pour quelles raisons la ZSM-8 n'est reliée à aucun code.

#### 2.3.1.1-ZSM-5.

*Préparation et formule chimique :* la structure cristalline de la zéolithe ZSM-5 est obtenue à partir de la combinaison d'alkoxysilanes en tant que sources de silicium et d'aluminium, de sources de métaux alcalins et de sels de tétrapropylammonium en tant qu'agents de cristallisation par réactions hydrothermiques dans un autoclave à une température comprise entre 160°C et 200°C. Il en résulte un matériau dont la surface spécifique est élevée<sup>100</sup>.

La ZSM-5 est une zéolithe hydrophobe présentant les caractéristiques requises pour pouvoir remédier aux problèmes rencontrés avec les COV et/ou les composés odorants dont la formule chimique est<sup>100</sup>:



La structure de la ZSM-5 est présentée sur la figure 1.11 <sup>101</sup>:

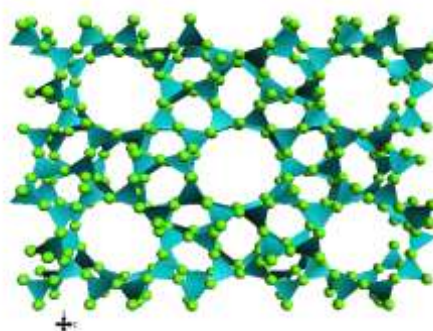
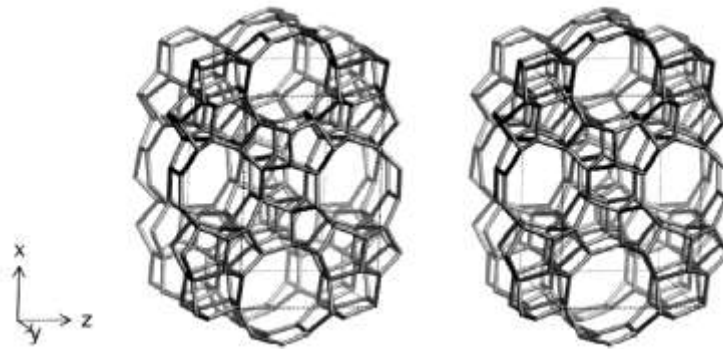


Figure 1.11 : Structure de la ZSM-5.

Aspect structural et cristallographique : si l'on observe le composé selon la direction [010] (axe y), la zéolithe se présente comme ci-dessous (Figure 1.12)<sup>60</sup>:



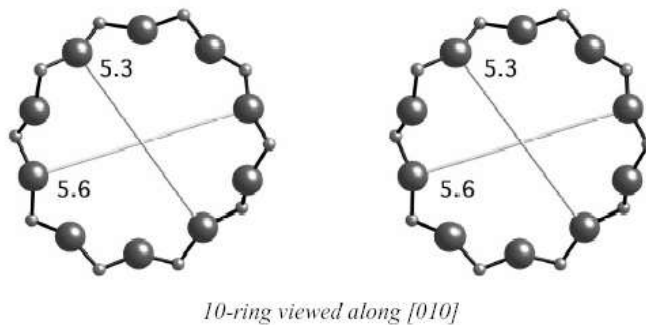
**Figure 1.12 : Réseau de la ZSM-5 observé selon la direction [010].**

Elle adopte une structure orthorhombique dont les valeurs des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont :

$$a = 20,07 \text{ \AA} ; b = 19,92 \text{ \AA} ; c = 13,42 \text{ \AA}$$

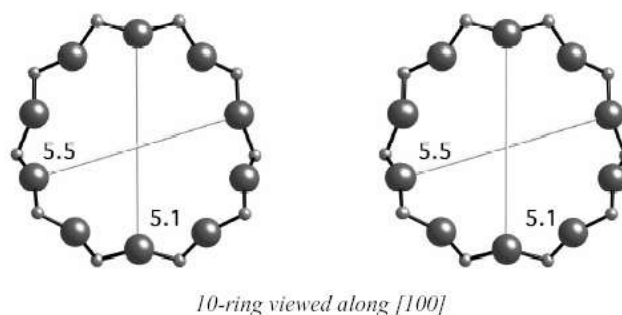
La zéolithe ZSM-5 appartient au groupe d'espace  $P_{nma}$ .

Le réseau de nanopores dans la silicalite (analogue de la ZSM-5) est composé d'un ensemble de chaînes bidimensionnelles. Le long de l'axe [010] (selon l'axe y), il y a dix chaînes d'atomes alignées ayant un diamètre nominal compris entre 5,3 et 5,6 Å (Figure 1.13)<sup>60,102</sup>.



**Figure 1.13 : Diamètre nominal des chaînes de dix atomes de la ZSM-5 (selon [010]).**

Le long de l'axe [100] (selon l'axe x), on trouve dix chaînes d'atomes disposées de manière sinusoïdale avec un diamètre nominal compris entre 5,1 et 5,5 Å (Figure 1.14).



**Figure 1.14: Diamètre nominal des chaînes de dix d'atomes de la ZSM-5 (selon [100]).**

Les sites d'adsorption importants existent dans les deux types de chaînes, les sites les plus superficiels étant aux intersections. Les puits de potentiels dans la silicalite sont approximativement de même profondeur que ceux de la ferrite<sup>103</sup>. Cependant son coût est relativement élevé comparé à celui du charbon actif.

Propriétés catalytiques : les caractéristiques de cette zéolithe varient très peu lors d'une adsorption. Seules la surface spécifique et le pourcentage de cristallinité diminuent (Tableau 1.5)<sup>104</sup>.

Paramètres	ZSM-5 avant utilisation	ZSM-5 usée
Support	ZSM-5	ZSM-5
Diamètre de la particule (cm)	0,16	0,16
Longueur de la particule (cm)	0,48	0,48
Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)	344	306
% Cristallinité (réf H-ZSM-5)	94	85

**Tableau 1.5 : Caractéristiques de la ZSM-5 avant et après adsorption.**

Les caractéristiques de la ZSM-5 usée ont déterminées après 50 cycles adsorption-désorption de trichloroéthylène, à travers un lit ayant pour hauteur 15,2 cm. La vitesse d'adsorption était de 600 h<sup>-1</sup> et celle de désorption : 297 h<sup>-1</sup>.

### 2.3.1.2-ZSM-8.

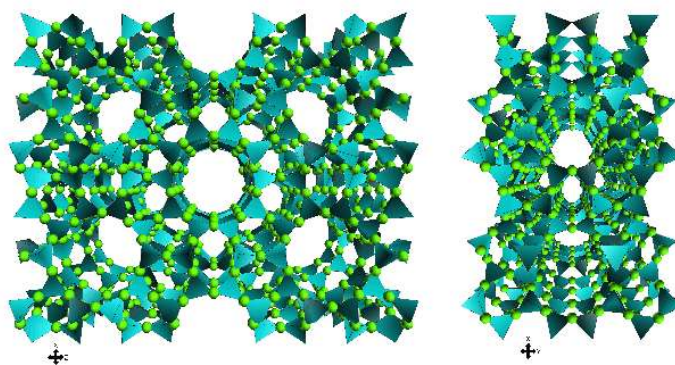
La ZSM-8 résulte d'une intercroissance de la ZSM-5 et de la ZSM-11. Par conséquent, elle n'a pas de structure propre et donc pas de code.

### 2.3.1.3-ZSM-11.

Préparation et formule chimique : Ces tamis moléculaires répondent à la formule chimique :

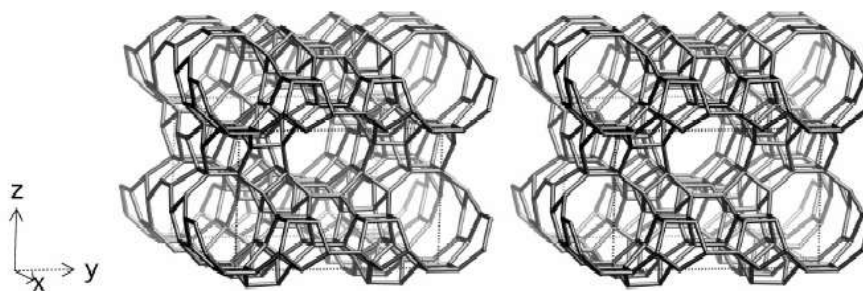


Autrement dit, il possède la même formule type, ils ne diffèrent des ZSM-5 que par le domaine de la valeur  $n^{60,101}$ .



**Figure 1.15 : Structure de la ZSM-11.**

Aspect structural et cristallographique : si l'on observe la structure (Figure 1.15) selon la direction [100] (axe x), elle se présente de la façon suivante (Figure 1.16)<sup>102</sup>:



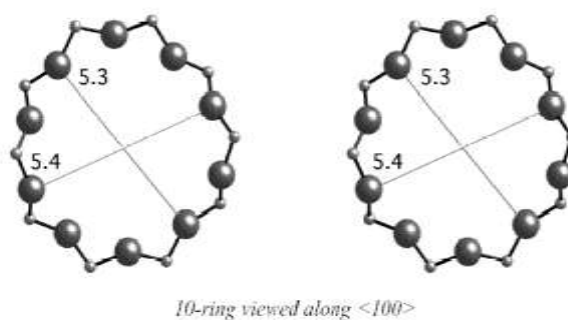
**Figure 1.16: Réseau de la ZSM-11 observé selon la direction [100].**

La structure de cette zéolithe est tétragonale, et les valeurs de ses paramètres caractéristiques  $a$  et  $c$  sont les suivantes :

$$a = 20,12 \text{ \AA} ; c = 13,44 \text{ \AA}$$

La ZSM-11 appartient au groupe d'espace  $I_{4m-2}$ .

Comme dans le cas de la ZSM-5, la ZSM-11 possède deux ensembles de chaînes bidimensionnelles, les deux possèdent dix atomes avec des diamètres nominaux allant de 5,3 à 5,4 Å (Figure 1.17).



**Figure 1.17 Diamètre nominal des dix chaînes d'atomes de la ZSM-11 (selon (100)).**

La différence entre les zéolithes ZSM-5 et ZSM-11 réside dans l'alignement de toutes les chaînes en ce qui concerne la dernière<sup>103</sup>. Ainsi, des analyses ont montré que les sites d'adsorption étaient semblables dans les deux types de chaînes. Comme dans le cas de la ZSM-5, il existe des sites d'adsorption dans les chaînes ainsi qu'aux intersections. Enfin, le puits de potentiel de la ZSM-11 est approximativement le même que celui de la ZSM-5.

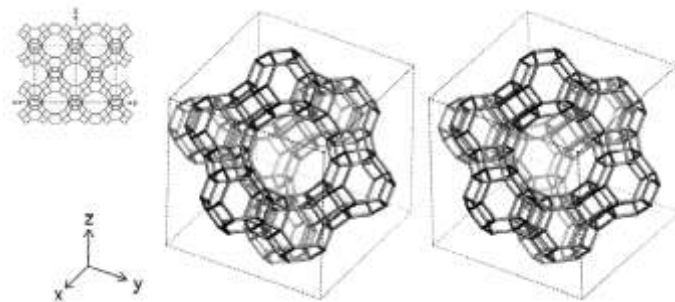
### **2.3.1.4-Faujasites.**

L'unité caractéristique de ces zéolithes est la sodalite (cubo-octaèdre régulier) ou encore cage  $\beta$  contenant 24 tétraèdres équivalents de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ .

Deux types de structures sont formés, selon la façon dont les unités de base – les sodalites – sont assemblées. Si, elles se sont assemblées par leurs faces carrées, on obtient la zéolithe A dans laquelle le rapport  $\text{Si}/\text{Al}=1$  ; lorsqu'elles se sont assemblées par les faces hexagonales, la zéolithe X, dont le rapport  $\text{Si}/\text{Al}$  est équivalent à 1,5, ou la zéolithe Y, avec  $1,5 < \text{Si}/\text{Al} < 3$  sont obtenus. Ces derniers isotopes qui sont des zéolithes synthétiques très utilisées en catalyse, présentent de larges cavités, dénommées supercages, ayant un diamètre d'environ 13 Å, et sont reliées entre elles par des ouvertures circulaires à 12 atomes de 7,4 Å de diamètre ; ils ont donc une très grande aire spécifique et des pores de géométrie fixe<sup>105</sup>.

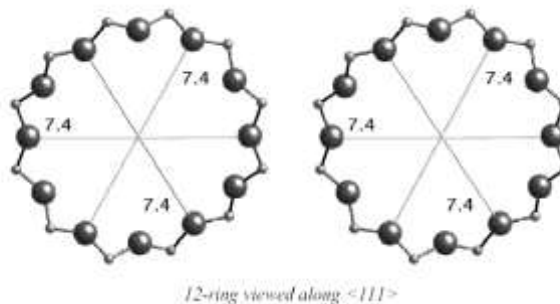
Préparation et formule chimique : la préparation de ce produit consiste à préparer deux solutions : l'une étant la dissolution de l'aluminat de sodium en milieu aqueux, l'autre celle de l'hydroxyde de potassium et de l'hydroxyde de sodium. Ces deux solutions sont par la suite mélangées. A cette préparation, est ajouté du silicate de sodium dissous dans de l'eau. La cristallisation se déroule en deux temps : une incubation à 70°C durant 3 heures, puis un séchage durant 2 heures à 95°C environ. Le mélange est ensuite dilué dans de l'eau distillée, puis filtré et lavé avec une solution de soude et enfin séché à température ambiante<sup>60</sup>.

Aspect structural et cristallographique : du point de vue cristallographique (Figure 1.18), les faujasites adoptent une structure cubique dont la valeur du paramètre  $a$  équivaut à 24,3 Å. Le groupe d'espace auquel elle appartient est  $Fd\bar{3}m$ .



**Figure 1.18** Structure du réseau de la faujasite observé selon les directions [111] et [110].

Si l'on se place selon le plan (111) (Figure 1.19), on a dix chaînes d'atomes disposées de manière sinusoïdale avec un diamètre nominal équivalent à 7,4 Å<sup>102</sup>.



**Figure 1.19** Diamètre nominal de la chaîne de 12 atomes de la faujasite (selon (111)).

### 2.3.1.5- Zéolithes A.

Préparation et formule chimique : il s'agit de zéolithes riches en alumine, au motif cristallin le plus petit, qui adoptent la formule élémentaire  $[Na_{12} (AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12}, 27(H_2O)]_8$ , (Si/Al =1). Le nombre d'atomes pour 1000Å<sup>3</sup> est 12,9.

La structure cristalline est obtenue à partir d'une solubilisation de l'hydroxyde de sodium en milieu aqueux. Cette solution est divisée en deux volumes dont l'un est mélangée à de l'aluminat de sodium et l'autre à du métasilicate de sodium. Les deux préparations sont ensuite mises en contact de telle sorte à obtenir un gel épais et homogène. La cristallisation du produit se réalise à 100°C durant 3 à 4 heures.

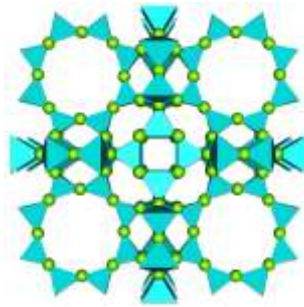


Figure 1.20: Structure de la zéolithe A (LTA).

*Aspect structural et cristallographique* : les zéolithes A cristallisent dans un système de symétrie cubique. La supercage présente un diamètre d'environ 11,4 Å et chaque ouverture circulaire est de 4,2 Å. On obtient ainsi une chaîne tridimensionnelle isotrope. Cependant la taille de l'ouverture peut se voir réduite en présence de certains cations (Figure 1.21).

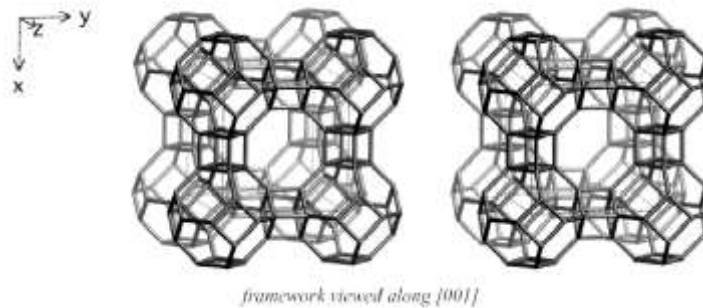


Figure 1.21: Réseau cristallin des zéolithes type A observé selon [001]

Il existe dans ces structures trois types de sites cationiques :

- les sites  $\alpha$  qui sont au centre des anneaux composés de 8 atomes d'oxygène (3 par maille). Ce sont eux qui régulent les diamètres des pores et influencent l'adsorption des gaz : il s'agit des supercages.
- les sites  $\beta$  qui sont au centre des hexagones des cages sodalites ( 8 par maille).
- les sites  $\gamma$  qui sont situés près des anneaux de quatre atomes d'oxygènes par maille, entre deux cages sodalites (12 par maille).

Il y a donc 23 sites cationiques possibles. Comme il y a 12 tétraèdres  $AlO_4$  chargés négativement, il y aura au maximum 12 cations par maille cristalline.

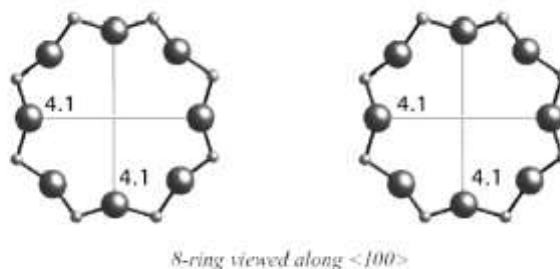


Figure 1.22: Diamètre nominal des chaînes de 8 atomes de la zéolithe type A selon <100>.

Les tamis moléculaires A sont composés d'un ensemble de chaînes unidimensionnelles selon le plan <100> (plan horizontal), huit chaînes d'atomes de diamètre équivalent à 4,1 Å sont alignés (Figure 1.22).



### 2.3.1.6-Tamis 3A, 4A et 5A.

Ces trois types de zéolithes se distinguent par la nature des cations qui les composent, de telle sorte que leurs formules chimiques sont:

- Tamis 3A : tamis potassique  $K_{12}A$ ,
- Tamis 4A : tamis sodique  $Na_{12}A$ ,
- Tamis 5A : tamis calcique  $Ca_4Na_4A$ .

A représente  $(AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12} , 27(H_2O)$

Leurs principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 1.6 ci-après :

Type de Tamis	Diamètre de pores (Å)	Sites $\alpha$	Sites $\beta$	Sites $\gamma$
Tamis 3A	3	3 $K^+$	8 $K^+$	1 $K^+$
Tamis 4A	4	3 $Na^+$	8 $Na^+$	1 $Na^+$
Tamis 5A	5	-	4 $Na^+$ , 4 $Ca^{2+}$	-

Tableau 1.6: Caractéristiques des zéolithes de type A.

### 2.3.1.7- Récapitulatif.

Les caractéristiques des différents tamis moléculaires énoncés précédemment peuvent se résumer sous la forme du tableau 1.7 suivant :

Zéolithes	Topologie	Formule	Rapport Si/Al
ZSM-5	MFI	$[Na^{+n}(H_2O)_{16} [Al_nSi_{96-n}O_{192}]-MFI$ $n < 27$ $(H_{0,32}) [Si_{95,7}Al_{0,3}O_{192}]$	10-500 319
ZSM-8	-	-	« 10-500 »
ZSM-11	MEL	$Na^{+n}(H_2O)_{16} [Al_nSi_{96-n}O_{192}]-MFI$ $n < 16$ $(H_{0,32}) [Si_{95,7}Al_{0,3}O_{192}]$	10-500
Tamis 13X	FAU	$[Na_{88}(H_2O)_{220} [Si_{104}Al_{88}O_{384}]$ $[Na_{88}] [Si_{104}Al_{88}O_{384}]$	« 1,0-1,5 » 1,18
Tamis 3A	LTA	$[K_{12} (AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12} , 27(H_2O)]_8$	1
Tamis 4A	LTA	$[Na_{12} (AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12} , 27(H_2O)]_8$	1
Tamis 5A	LTA	$[Ca_4 Na_4 (AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12} , 27(H_2O)]_8$	1

Tableau 1.7: Récapitulatif des principales propriétés des zéolithes.

### 2.3.1.8-Adsorption: propriétés de ces structures vis-à-vis des COV.

Cette structure aluminosilicate possède des pores uniformes constituant des "cages". Les structures zéolithiques se déterminent par le rapport Si/Al dans ce cristal, lorsque celui-ci se forme.

Toutes les zéolithes naturelles sont hydrophiles, elles possèdent donc une affinité chimique pour les molécules polaires telles que l'eau et, elles contiennent de l'aluminium.

Il a été constaté que la capacité des zéolithes à adsorber des COV était fonction du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'adsorption est d'autant plus efficace que le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est élevé. Par conséquent, le paramètre concerné est le taux d'aluminium qui constitue le "tamis moléculaire". Pour obtenir une zéolithe hydrophobe, facilitant le piégeage de molécules présentant le même caractère, l'une des possibilités serait de procéder à la désalumination d'une zéolithe naturelle : ceci en remplaçant les atomes d'aluminium par des atomes de silicium tout en conservant la structure cristalline. Ces structures hydrophobes n'ont d'affinité que pour les corps non polaires, tels que les COV.

Les propriétés physiques et les caractéristiques d'adsorption des zéolithes sont fortement dépendantes de leur composition<sup>106</sup>.

Elles sont en moyenne dix fois plus chères au prix de marché que le charbon actif.

### **2.3.2-Nanostructures de carbone.**

Les nanostructures de carbone peuvent présenter des propriétés exceptionnelles. En particulier, leur morphologie ainsi que leur caractère graphitique permet de prévoir une probable utilisation en tant qu'adsorbant tant dans le domaine de l'énergie que dans celui du contrôle, notamment pour l'analyse de COV<sup>26</sup>.

#### ***2.3.2.1-Adsorption d'hydrogène.***

L'hydrogène a été le premier constituant ayant servi à des tests d'adsorption dans le domaine des nanostructures de carbone. En effet, ces nouveaux matériaux trouveraient facilement leur place pour des applications dans le domaine énergétique : batteries, stockage d'énergie<sup>107</sup>.

En 2002, Michael Hirscher et al.<sup>108</sup> démontrent que les nanostructures de carbone présentent des limites pour ce type d'application. En effet, ces matériaux ne répondent pas au cahier des charges existant dans l'industrie automobile : les nanostructures de carbone présentent de hautes performances en terme de capacité d'adsorption pour des conditions opératoires (température et pression) bien précises : utilisé à haute température, le procédé de stockage est irréversible. Dans certains cas, la capacité d'adsorption de ces matériaux peut être même nulle<sup>109</sup>.

Shaijumon et al.<sup>110</sup> ont testé des nanotubes de carbone élaborés selon la méthode Chemical Vapour Deposition et ont étudié les capacités d'adsorption de leur matériaux dans les conditions suivantes : sans traitement et avec traitement acide et thermique. Les résultats ont conduit à la conclusion selon laquelle cette étape supplémentaire contribue à améliorer les performances de ces composites.

A l'heure actuelle, les résultats obtenus laissent entrevoir des propriétés intéressantes pour ce type de produits : caractéristiques des cycles de stockage améliorés, meilleure stabilité, facilité de manipulation ainsi qu'une haute conductivité et un fort potentiel. Aussi, les industries s'orientent progressivement vers l'emploi des nanostructures de carbone notamment dans la mise en œuvre de batteries Li-ion<sup>111</sup>.

---

### **2.3.2.2-Adsorption de composés organiques volatils.**

Compte tenu des excellentes propriétés en matière d'adsorption (taille et surface spécifique élevée), des nanotubes de carbone ont été étudiés pour l'adsorption de gaz ainsi que le stockage de molécules. Ainsi, des études ont été menées sur le comportement des nanotubes de carbone multiparois lors de l'adsorption de molécules organiques telles que le dodécaneol ( $C_{12}H_{25}OH$ ) et le dodécane-thiol ( $C_{12}H_{25}SH$ )<sup>112</sup>.

Par ailleurs, Chen et al.<sup>25</sup> sont parvenus à démontrer que les fullerènes étaient des matériaux présentant une forte capacité de piégeage vis-à-vis des molécules organiques par comparaison à celle d'adsorbants commerciaux tels que le Tenax GR (Cf. Tableau 1.2) : le volume de COV nécessaire pour parvenir à une percée de la couche d'adsorbants est plus élevé compte tenu de la surface spécifique élevée des fullerènes par rapport à celle du Tenax.

Dans la même optique, Li et al.<sup>26</sup> ont testés des nanotubes multiparois dans des atmosphères chargées en COV : les spécificités de ces matériaux ont permis d'obtenir des performances plus élevées que celles d'adsorbants commerciaux tels que le Carbopack B (Tableaux 1.3 et 1.4). Les analyses menées dans deux types de conditions différentes – phase gaz et phase aqueuse – ont conduit à la même conclusion : ces matériaux composites peuvent être utilisés pour le piégeage des COV.

Par conséquent, ces travaux permettent d'envisager le remplacement de certains adsorbants commerciaux par les nanomatériaux en vue d'applications environnementales.

**CHAPITRE II**

**ELABORATION DE**

**MATERIAUX AUX**

**PERFORMANCES NOUVELLES**

## INTRODUCTION

La fabrication de matériaux pouvant s'avérer efficaces pour l'adsorption de composés organiques volatils fait appel à des méthodes de carbonisation résultant de la décomposition pyrolytique d'un composé hydrocarboné à la surface de supports minéraux. Ce type de technique conduit à l'obtention d'adsorbants dits "hydrophobés" en raison de la couche carbonée déposée à la surface.

Ce chapitre permet d'effectuer un état de l'art sur les techniques susceptibles de pouvoir être mise en œuvre dans le cas où le support minéral est une silice, une alumine ou une zéolithe.

Les résultats obtenus dans la littérature seront analysés afin d'évaluer les interactions existantes entre les paramètres opératoires de fabrication.

### 1-Elaboration de matériaux performants.

Pour parvenir à l'obtention de matériaux plus performants en matière d'adsorption vis-à-vis des COV, il est nécessaire de modifier la surface des adsorbants tels que les silices, zéolithes et aluminés activées. Cette action peut être menée par la mise en place de techniques en adéquation avec les propriétés physico-chimiques des supports afin de préserver au mieux les caractéristiques des supports minéraux d'origine. De manière générale, la méthode consistera à hydrophober le support soit par le dépôt d'une couche de carbone sur l'adsorbant, soit par une désaluminisation dans le cas des aluminosilicates.

#### 1.1-Hydrophobisation de supports minéraux.

##### 1.1.1-Silices.

La préparation d'une silice hydrophobe à partir d'une silice présentant des propriétés hydrophiles a fait l'objet d'études. En effet, il s'avère que le support hydrophile possède des affinités chimiques réduites qui le rendent peu performant vis-à-vis de molécules organiques<sup>113, 114</sup>. Aussi, la modification de sa surface peut permettre d'obtenir des caractéristiques plus intéressantes : la couche de carbone confère au matériau des propriétés hydrophobes qui le rendent ainsi plus efficace pour l'adsorption de composés organiques dans le domaine du traitement des effluents gazeux<sup>115</sup> : pour y parvenir, l'influence de plusieurs types de composés chimiques tels que les alcools<sup>116</sup>, les surfactants<sup>117</sup>, ainsi que les couplages d'agents chimiques – le silane puis le titanate – et enfin, la combinaison des deux<sup>118</sup> ont fait l'objet d'expérimentations.

Ces modifications ont entraîné le changement des propriétés physico-chimiques et surfaciques du support minéral : un caractère hydrophobe a été conféré à la silice contribuant ainsi à l'augmentation de l'affinité du produit vis-à-vis de composés organiques<sup>116</sup>.

La méthode utilisée est résumée par le schéma de la figure 2.1:

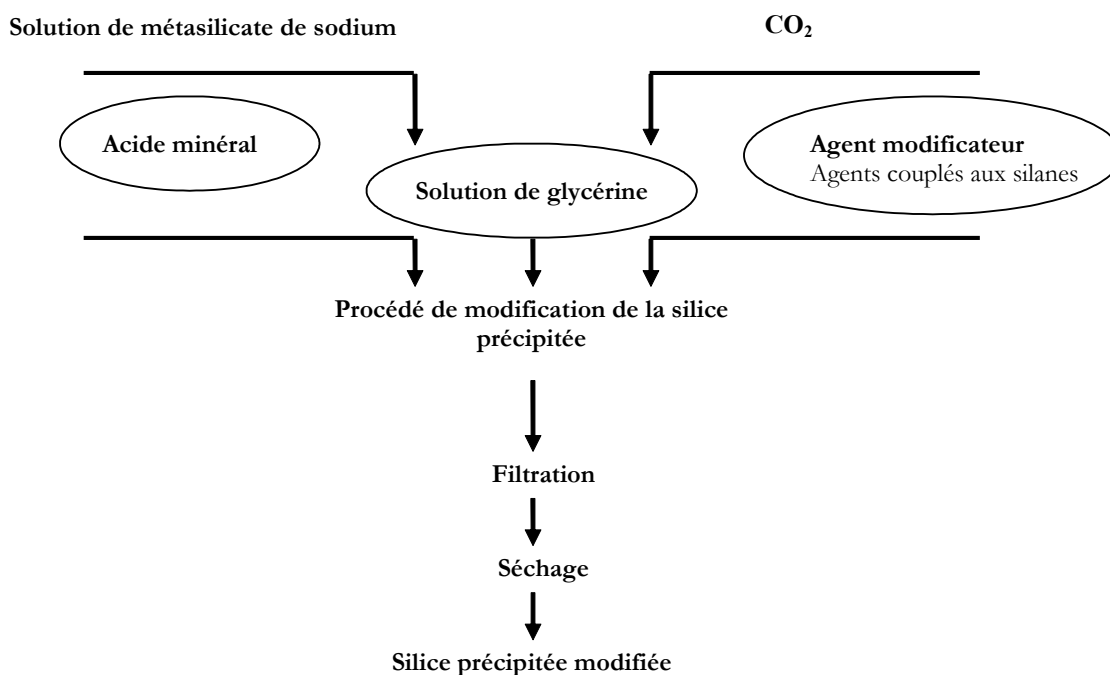


Figure 2.1: Elaboration d'une silice précipitée modifiée.

### 1.1.2-Zéolithes.

Il paraît difficile de carboniser de telles surfaces du fait de leur caractère microporeux. Cependant, Kyotani et al.<sup>119,120</sup> sont parvenus à démontrer la faisabilité : à partir d'une faujasite de type Y se présentant sous forme de poudre dont le rapport Si/Al était de 5,6, trois méthodes de mise en œuvre ont été utilisées.

#### 1.1.2.1-Méthodes de synthèse.

*Imprégnation par alcool furfurylique<sup>119,120</sup>*: le principe consiste à remplir les canaux par une solution d'alcool furfurylique (PFA). Dans un premier temps, la faujasite est séchée à 150°C durant 6 heures sous vide, puis la solution d'alcool introduite dans les canaux et cavités, à température ambiante et sous pression réduite. La pression est ensuite augmentée par ajout d'azote dans le milieu réactionnel, de manière à atteindre la pression atmosphérique. La solution ensuite homogénéisée à température ambiante est centrifugée puis filtrée. L'excès de solution se trouvant à la surface externe de la zéolithe est supprimée par lavages fait à l'aide d'une solution de mésitylène. La polymérisation de l'alcool est favorisée par un traitement thermique à 80°C durant 24 heures, puis à 150°C durant 8 heures sous atmosphère inerte. Le composite est enfin chauffée à 800°C durant 4 heures, avec une montée en température de 5°C par minute entre 700 et 800°C, toujours sous atmosphère inerte : ces conditions provoquent le phénomène de carbonisation du composite.

*Carbonisation par le propylène via la méthode Chemical Vapour Deposition<sup>119,120</sup>*: le carbone issu du précurseur organique oléfinique est déposé sur les canaux de la structure zéolithique par un procédé pyrolytique. Le support d'abord conditionné sous atmosphère inerte à haute température (700-800°C), est soumis à la carbonisation par ajout de propylène (P), balayé par un flux d'azote (flux total : 150 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>). Le dépôt de carbone est réalisé par pyrolyse hétérogène.

La troisième méthode permettant d'obtenir des zéolithes hydrophobes consiste à combiner les deux méthodes énoncées ci-après :

Imprégnation- voie Chemical Vapour Deposition<sup>119,120</sup>: le support imprégné par la même solution d'alcool est carbonisé via l'ajout du propylène (P) opéré de la même façon que précédemment. Toutefois, dans certains cas, il est nécessaire de rajouter une étape consistant à traiter le composite dans des conditions thermiques plus importantes (900°C) durant quelques heures sous atmosphère inerte.

Barata-Rodrigues et al. ont travaillé sur les mêmes supports. L'élaboration des supports zéolithe-carbone a été décomposée en deux étapes : la première reprend les méthodes de synthèse énoncées précédemment et la seconde, consiste à mélanger les composites avec une solution de HF diluée durant quelques heures suivi d'un reflux sous HCl à 60°C durant 2 heures (PFA-P-H). La solution est ensuite filtrée, lavée et séchée<sup>121</sup>.

### **1.1.2.2- Influence des conditions de traitement.**

Le tableau 2.1<sup>120</sup> permet d'évaluer l'impact de chacun des paramètres opératoires sur la quantité de carbone déposé à la surface du minéral.

Produit	Conditions de synthèse			Teneur en carbone (g/g de Zéolite)
	Carbonisation par PFA Température (°C)	Durée de traitement (h)	Température CVD (°C)	
P <sub>1</sub>	-	-	700	0,24
P <sub>2</sub>	-	-	800	0,62
PFA <sub>1</sub>	700	4	-	0,12
PFA <sub>2</sub>	800	4	-	0,12
PFA <sub>1</sub> – P <sub>1</sub>	700	4	700	0,30
PFA <sub>1</sub> – P <sub>2</sub>	800	4	800	0,54
PFA <sub>2</sub> – P <sub>2</sub>	800	4	800	0,62
PFA <sub>0</sub> – P <sub>1</sub>	700	0	700	0,30
PFA <sub>0</sub> – P <sub>2</sub>	800	0	800	0,65
P <sub>1</sub> -H	-	-	700	0,24
PFA <sub>0</sub> -P <sub>1</sub> -H	700	0	700	0,29

#### **Légende :**

PFA : Zéolithe imprégnée par une solution d'alcool furfurylique

P : Zéolithe préalablement conditionnée soumise à la carbonisation par ajout de propylène

PFA-P-H : Les composites obtenus par la combinaison des deux méthodes sont mélangés à une solution de HF.

#### **Tableau 2.1: Influence des conditions de traitement sur la quantité de carbone déposé.**

Quatre conclusions peuvent être tirées de ces résultats :

-le taux de carbone déposé est proportionnel à la température du traitement CVD, quel que soit le type de synthèse mis en œuvre,

-l'augmentation de la température lors d'une carbonisation réalisée uniquement par imprégnation, ne permet pas d'améliorer la qualité du produit (taux de carbone),

-la durée de traitement lors de l'imprégnation n'a aucune incidence sur la teneur en carbone du matériau,

-le mélange de ces composites par une solution aqueuse de HF n'améliore pas les propriétés de l'adsorbant modifié.

### 1.1.3 -Désalumination des zéolites.

La désalumination des zeolites conduit à l'obtention de produits hydrophobés. A l'heure actuelle, il existe trois méthodes permettant d'obtenir ces matériaux : la voie thermique, la voie chimique et la voie thermo-chimique résultant de la combinaison des deux premières<sup>122</sup>. Sa qualité dépend directement du traitement thermique ainsi que de la méthode employée.

#### 1.1.3.1-Méthodes de synthèse.

Méthode thermique : la désalumination des zéolites par voie thermique résulte de la calcination de l'hydrogène ou de composés à base d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) en présence de vapeurs et à haute température (500°C). Elle favorise la rupture des liaisons Si-OAl : les atomes Al libérés sous forme hydroxyde Al ( $\text{OH}_3$ ) permettent la formation de groupes SiOH qui viennent se positionner dans chaque site vacant du réseau. Les défauts structuraux entraînés par le départ des atomes Al sont d'abord remplis par les atomes Si qui stabilisent progressivement le réseau<sup>122</sup>. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'obtention de zéolites modérément hydrophobes (à 30-40%)<sup>123</sup>.

Méthode chimique : les zéolites hydrophobes sont obtenues à partir de la mise en œuvre d'acides minéraux ou de chélates favorisant l'extraction des atomes Al de la structure cristalline, sous forme soluble. Ainsi, les groupes hydroxyles viennent se placer dans les réseaux tétraédriques vacants. La méthode peut cependant remettre en cause la cristallinité de ces matériaux, à cause de la rigidité du traitement<sup>122,124,125</sup>.

Méthode thermo-chimique : à haute température, il est possible de substituer le réseau d'aluminium par un réseau composé uniquement d'atomes Si. Pour cela, du tétrachlorure de silicium  $\text{SiCl}_4$  est vaporisé sur le support à haute température. Ce procédé conduit à un dégagement de trichlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ <sup>122</sup>.

#### 1.1.3.2-Influence du rapport Si/Al.

Les résines à base de polymères ainsi que le charbon actif figurent parmi les adsorbants les plus utilisés dans le domaine de la pollution. Cependant, la mise en œuvre de silicalites ou de zéolites hydrophobes peuvent, elles aussi, contribuer à l'adsorption de molécules issues de la pollution organique : ainsi, les capacités d'adsorption de ces matériaux vis-à-vis de composés appartenant à la famille des phénols ont été mesurées. Ces analyses ont permis de conclure quant à l'impact du rapport Si/ Al : les adsorbants à fort taux de Si se présentent comme hydrophobes et leurs propriétés permettent de les mettre en œuvre pour l'adsorption de COV<sup>126</sup>.

Par ailleurs, leur capacité à capter un ou plusieurs polluants organiques contenus dans des effluents gazeux humides a été prouvée. Dans cette optique, Weitkamp a étudié le binaire d'adsorption d'eau et d'éthanol provenant des mélanges gazeux sur des zéolites X, Y, échangeuse de cations  $\text{Na}^+$ , ainsi que désaluminée et a ainsi démontré que la capacité d'adsorption de l'alcool dépendait directement du rapport Si/Al<sup>127</sup>. De même, il a orienté son étude sur l'hydrophobie des zéolites de type ZSM-5 ainsi que sur les faujasites désaluminées, par



adsorption compétitive de toluène et de l'eau à partir de la phase gaz : les résultats l'ont conduit à la même conclusion<sup>128</sup>.

Blocki<sup>129</sup> a comparé les performances des zéolithes hydrophobes avec celle d'un charbon actif par séparation de solvant et préconcentration et a abouti à l'hypothèse selon laquelle les zéolithes pourraient présenter une capacité de séparation supérieure ou égale à celle obtenue dans le cas du charbon actif, et ceci pour une même masse de support.

Pope<sup>130</sup> a, étudié l'adsorption d'eau sur la ZSM-5 et la silicalite et a constaté que la ZSM-5 contenait une petite quantité de sites préférentiels pour l'adsorption d'eau et que par conséquent la quantité d'eau adsorbée sur une zéolithe ZSM-5 décroissait de manière linéaire avec le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Enfin, la capacité des zéolithes ZSM-5 pour l'adsorption d'eau est connue pour décroître avec la concentration d'atomes d'aluminium dans le réseau. De même, dans une adsorption compétitive de trichloroéthylène avec l'eau, l'ajout du nombre d'atomes d'aluminium dans le réseau zéolithique contribue, un rôle déterminant dans les forces d'adsorption. L'adsorption à caractère physique donne lieu à des interactions de molécules d'adsorbant (eau + COV) avec l'adsorbant (zéolithe) qui peut être considéré par les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques. La magnitude de ces forces dépend de la nature de la polarisation de l'adsorbant et l'adsorbant. Ainsi, sur des surfaces polaires telles que celles des zéolithes échangeuses de cations, les forces électrostatiques prévalent sur les forces de Van der Waals<sup>131</sup>.

### **1.1.3.3-Conséquences de la désalumination.**

Procéder à la désalumination des zéolithes entraîne des modifications de comportement : l'abaissement de la teneur en aluminium conduit à une baisse de la teneur en cations. La stabilité thermique de ces structures croît, quant à la sélectivité de la surface elle passe d'hydrophile à hydrophobe. Ainsi, les ZSM-5 qui sont hydrophobes par définition, ne sont en aucun cas échangeuses d'ions et ne possèdent aucune propriété catalytique<sup>132</sup>.

Le rapport Si/Al est donc l'une des caractéristiques les plus importantes des zéolithes. En effet, leur charge dépend de la présence de l'aluminium dans le réseau. Il détermine aussi les propriétés en matière d'échanges d'ions et induit des sites acides potentiels<sup>133</sup>.

## **1.2-Fabrication de supports carbone-silice.**

Les adsorbants de type "carbosil" sont de plus en plus utilisés en raison non seulement de leur préparation simple à mettre en œuvre, mais aussi, de leurs propriétés surfaciques originales : ils peuvent adsorber des substances organiques comme inorganiques. Cet aspect reste particulièrement important pour une utilisation dans les procédés de récupération et de purification<sup>134</sup>.

### **1.2.1-Principe.**

Le caractère particulier des adsorbants du type carbone-minéral est dû à la combinaison des propriétés des adsorbants polaires inorganiques ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zéolithes...) qui ont une capacité à adsorber diverses

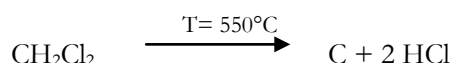
substances en raison de la nature des sites d'adsorption tels que ceux de Brønsted, ou les sites acides de Lewis, avec celles des adsorbants carbonés non polaires, l'hétérogénéité de leur surface, ou de leur structure poreuse<sup>134, 135, 136</sup>. Ils se distinguent par leurs bonnes propriétés mécaniques, meilleures que celles des charbons dits "classiques". Leurs caractéristiques dépendent du taux de carbone déposé et de leur structure chimique à la surface du support minéral<sup>137</sup>.

L'hydrophobisation de ses supports peut être réalisée par carbonisation directe du support minéral via la méthode Chemical Vapour Deposition par pyrolyse hétérogène non catalytique, ou après dépôt d'un polymère à la surface de la matrice oxyde.

### 1.2.2-Synthèse de matériaux hydrophobes par carbonisation directe.

L'élaboration peut être réalisée à partir de nombreux précurseurs organiques et dans des conditions thermiques différentes. Ainsi, des adsorbants carbone-silice ont été élaborés selon la méthode CVD par pyrolyse hétérogène à 550°C: le support est d'abord conditionné sous azote durant une heure, puis, un précurseur organique, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est injecté dans le milieu réactionnel<sup>138,139</sup>. La phase d'hydrophobisation varie de 30 minutes à 6 heures. La carbonisation terminée, la descente en température se fait sous azote.

Un tel traitement conduit à la formation d'un dépôt de carbone à la surface de l'adsorbant suivant la réaction suivante :



La quantité de carbone à déposer doit être judicieusement choisie afin d'éviter d'éventuelles formations de cluster de dépôt carboné au sein de la matrice de la silice : ceci empêcherait l'accès des pores et provoquerait une diminution partielle du volume des autres pores<sup>140</sup>.

Les analyses des produits élaborés par Lebeda et Charmas<sup>141</sup> ont conduit aux résultats présentés sur la figure 21 Il est facile de constater qu'un traitement d'hydrophobisation important contribue à un taux de carbone déposé à la surface élevé et favorise une diminution de la surface spécifique des adsorbants "carbone- minéral". Les données analytiques obtenues donnent lieu au graphe de la Figure 2.2 :

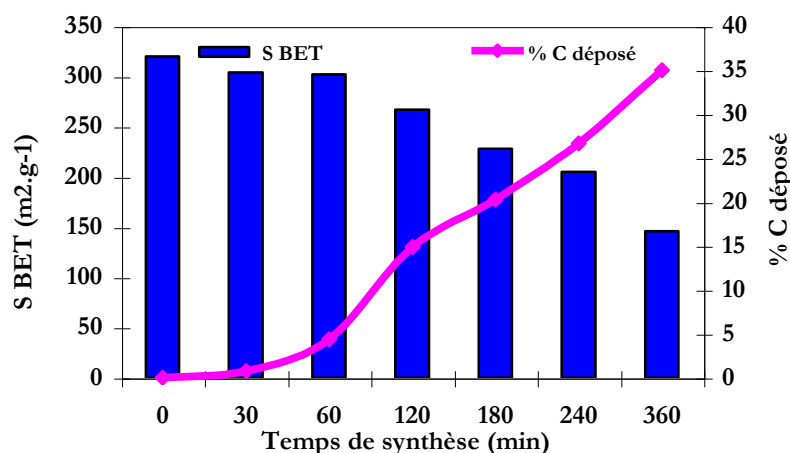


Figure 2.2: Influence de la durée de la carbonisation sur la surface spécifique.

Le taux de carbone déposé n'est pas directement fonction de la durée d'hydrophobisation. Cependant, il varie de manière linéaire au-delà de 120 minutes de pyrolyse. La surface spécifique du matériau ne baisse réellement qu'au-delà de 60 minutes. Par conséquent, un choix judicieux de la concentration et de la durée du mécanisme réactionnel s'impose : les caractéristiques physiques de l'adsorbant en dépendent.

### 1.2.3-Synthèse par polymérisation puis carbonisation.

Une autre piste a été exploitée Gun'ko et al.<sup>142</sup>. L'étude a consisté à travailler sur la base de support de silice (silice émise par la vapeur, SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub>, gel de silice et silice Degussa). Le dépôt de polymère a été réalisé de manière générale à température ambiante et dans certains cas à partir d'une solution aqueuse suivi d'un séchage à basse température. Dans d'autres cas, le polymère est déposé via un mélange avec une solution d'alcool, le tout étant chauffé à basse température durant 5 heures.

La carbonisation a été réalisée dans des conditions dynamiques, sous atmosphère inerte, selon le programme de chauffage suivant :

- montée en température : de 20°C à 500°C durant 2 heures,
- palier à 500°C durant 5 heures,
- descente en température : de 500°C à 20°C durant 1 heure.

Les surfaces spécifiques des produits ont été ensuite déterminées.

#### 1.2.3.1-Influence de la teneur en polymère.

L'imprégnation de support oxyde par un polymère, l'amidon (A), abaisse la surface spécifique : cela s'explique par l'obstruction de la structure poreuse des matériaux. Cependant, le phénomène n'est pas directement proportionnel à la teneur de la solution : il existe un palier (50% S<sub>BET</sub>) lorsque la quantité est comprise entre 20 et 30%. Par contre, une teneur de 40% diminue la surface spécifique de 60% (Figure 2.3).

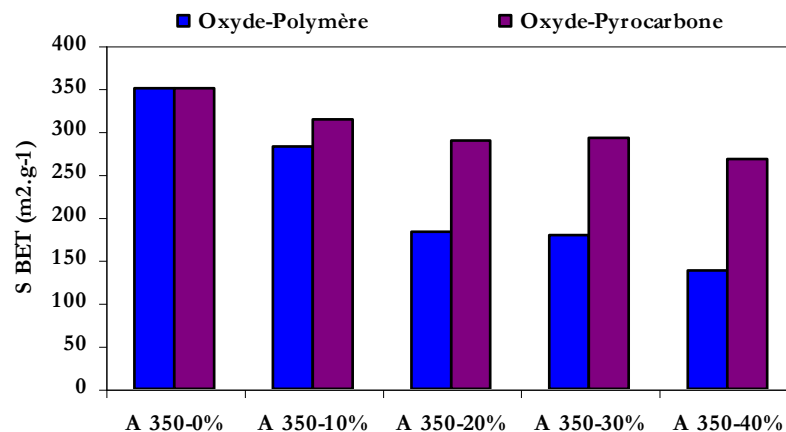


Figure 2.3: Influence de la polymérisation et de la carbonisation sur la surface spécifique.

Le traitement thermique visant à obtenir un composé pyrocarbone-oxyde augmente la surface spécifique. L'explication s'appuie sur la formule chimique de l'amidon, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> : il s'agit d'une structure composée de 40% de C, 6,7% de H et 53,3% de O en masse. La pyrolyse favorise la rupture des liaisons C-H, C-OH et C-O, et donc le volume poreux occupé par les atomes O et H est libéré (Figure 2.4).

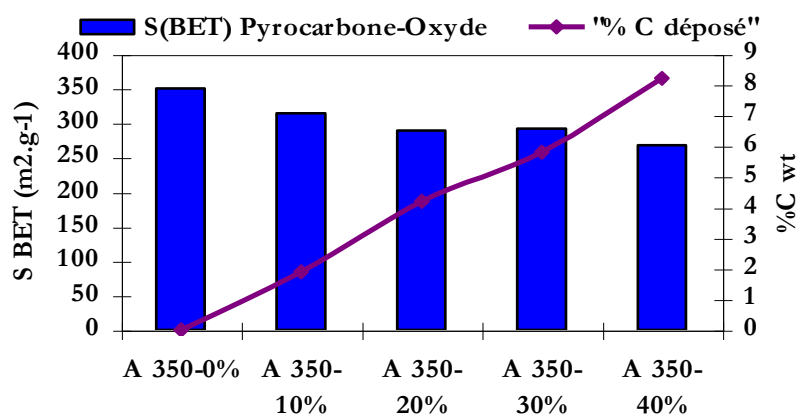


Figure 2.4: Evolution de la surface spécifique en fonction du taux de carbone.

L'évolution de la surface spécifique est directement proportionnelle à la teneur massique en carbone.

### 1.2.3.2-Influence de la nature du polymère.

Il est intéressant d'évaluer l'impact de la nature d'un polymère sur le comportement du matériau. Ainsi, Gun'ko et al.<sup>142</sup> se sont intéressés à la carbonisation de support par l'amidon (A) et la méthyl-cellulose (MC). La composition de ces deux constituants est résumée dans le tableau 2.2:

Formule	Masse molaire du monomère (g.mol <sup>-1</sup> )	% C	% H	% O
A= (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>	180	40	6,7	53,3
MC= (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>	195	43,3	7,2	49,5

Tableau 2.2: Composition chimique de A (amidon) et de MC (méthyl-cellulose).

La différence de résultats entre A 350-A et A 350-MC est due à la composition du polymère. En effet, la présence d'une forte teneur en oxygène contribue à augmenter l'encombrement stérique et, favorise donc le bouchage des pores (Figure 2.5). Cependant, une quantité en carbone plus élevée laisse entrevoir une surface spécifique plus faible dans le cas de l'utilisation du méthyl-cellulose.

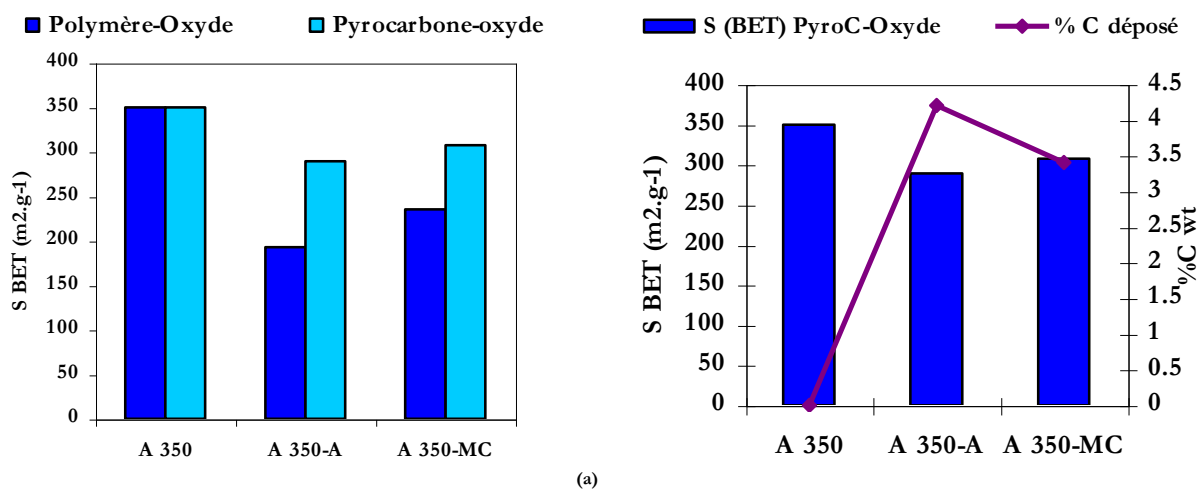


Figure 2.5: (a)-Influence de la durée de la carbonisation et de la polymérisation sur la surface spécifique (b)-Evolution de la surface spécifique en fonction du taux de carbone.

Cette hypothèse est contredite. Par conséquent, l'explication pouvant expliquer ce phénomène est le mode de fixation des atomes de carbone sur la surface minérale.

## 2.3-Synthèse de nanostructures de carbone sur supports minéral/métal.

De nombreuses méthodes ont été développées pour la synthèse des nanotubes de carbone (NTC), incluant l'arc décharge, la vaporisation Laser, la pyrolyse, et la méthode CVD utilisant le plasma ainsi que la méthode CVD thermique<sup>143</sup>. Parmi ces méthodes, les méthodes catalytiques semblent être les plus prometteuses concernant la production de nanotubes de carbone à longue échelle. En effet, le métal ou le mélange de métaux supportés sur des oxydes, ou des zéolithes sont considérés comme étant des catalyseurs actifs dans la production de nanotubes<sup>144</sup>.

La méthode CVD est une technique qui a beaucoup attiré l'attention. En effet, elle permet d'obtenir des nanostructures de carbone (nanotubes, nanofibres) qui peuvent atteindre une taille importante tout en présentant une haute pureté, une haute performance et un alignement vertical (structure d'ensemble organisée). La croissance de ces matériaux carbonés alignés verticalement (nanotubes) en atmosphère contrôlée est nécessaire pour un grand nombre d'applications<sup>145</sup>. Ainsi, cette technique présente un grand intérêt pour des productions en grande quantité conduisant à l'obtention de nanotubes de carbone monoparois (SWNTs) et/ou multiparois (MWNTs) de bonne qualité. Les produits peuvent être facilement modifiés via le catalyseur ou la source de carbone<sup>143</sup>. Cette méthode présente un avantage : elle réclame des conditions d'expérimentations faciles à mettre en œuvre et une température de réaction relativement basse. Elle est donc économiquement très intéressante pour une application industrielle<sup>146</sup>.

### 2.3.1-Principe de la méthode Chemical Vapour Deposition par pyrolyse catalytique.

Les catalyseurs supportés à base de métaux de transition ont été reconnus comme étant actifs dans la décomposition de l'acétylène et ont été testés dans la production de nanotubes MWNT à partir du méthylacétylène. Pour ce faire, des échantillons monométalliques (Co, Mo, V ou Fe) et bimétalliques (Fe, Co, ou Ni, V) ont été comparés sur la base de trois types de supports catalytiques (gel de silice, zéolithe, alumine)<sup>147</sup>. Certains métaux tels que Ni, Cu, Mn, Cr, Zn, Pt ou les mélanges constitués par ces métaux ont été essayés et, se sont avérés peu performants de par la faible quantité de nanotubes de carbone produite et leur qualité pauvre<sup>146</sup>. L'activité catalytique était caractérisée par le taux de carbone déposé, et la sélectivité de la formation de nanotubes de carbone était estimée par microscopie à transmission électronique<sup>147</sup>.

Plusieurs travaux abordent la synthèse des NTC sur des particules catalytiques, plus particulièrement, le rôle du support catalytique ainsi que la taille des particules de métal. En effet, la qualité de la source de carbone peut influencer les paramètres géométriques des nanotubes indépendamment de l'application catalytique dans la réaction de décomposition; ainsi, la pyrolyse catalytique du méthylacétylène peut fournir des informations intéressantes sur les problèmes concernant le processus élémentaire<sup>147</sup>.

Concernant le dispositif expérimental, Gommel et al. <sup>148</sup> ont élaboré des nanostructures de carbone à l'aide d'une installation dont la partie essentielle est schématisée sur la Figure 2.6 :

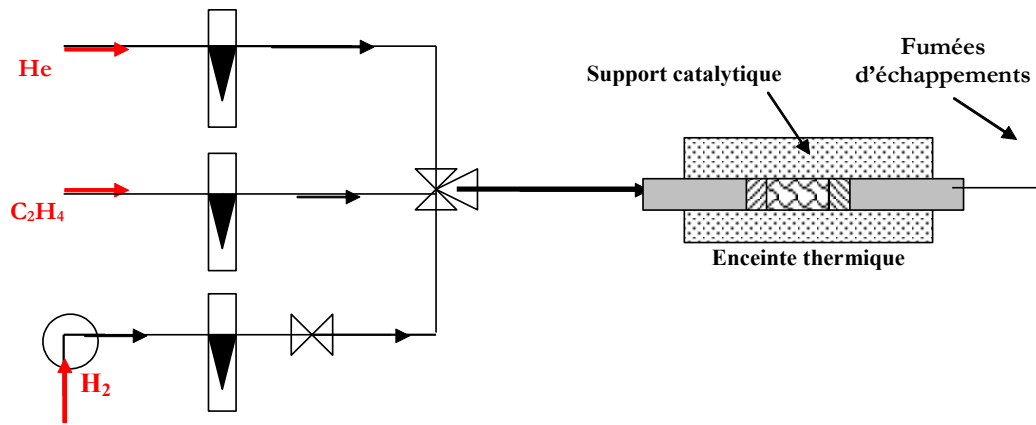


Figure 2.6 : Montage expérimental CVD-PC.

### 2.3.2-Préparation du catalyseur.

Les catalyseurs mono- ou bimétalliques supportés à base de métaux de transition doivent être préparés pour pouvoir effectuer la synthèse des nanotubes de carbone.

Hernadi et al.<sup>147</sup> ont travaillé avec des catalyseurs monométalliques à base de fer ou de cobalt, ainsi qu'avec des catalyseurs bimétalliques, Co ou Ni,V élaborés à partir des sels métalliques  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ou  $\text{V}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$  respectivement.

La préparation de ces catalyseurs est réalisée sur des zéolithes et des alumines. Dans chacun des cas, la quantité de sel de métal est dissoute dans de l'isopropanol. Après imprégnation, le solvant est évaporé sous agitation continue à 70°C.

Pour les supports de silices, la méthode par précipitation d'échange d'ions a été choisie : une quantité de métal double de celle utilisée pour l'imprégnation est dissoute dans de l'eau distillée, puis, le gel de silice, de poids connu, est ajoutée. Le pH de la suspension est alors de 7,3. Au bout de 24h, le matériau solide est filtré.

Les échantillons ainsi préparés sont séchés à 120°C et le pourcentage de métal massique déposé est 2%.

Willems et al.<sup>146</sup> préfèrent axer leur procédé de préparation sur des catalyseurs à base de Co mélangé à un autre métal tel que Fe, V, Mo. Le support utilisé peut être une alumine ou une zéolithe NaY. Les quantités de sels de métal(aux), déterminées au préalable sont dissoutes dans de l'éthanol par sonication. Puis la solution est mélangée au support sous agitation durant 30 minutes. Le solvant est ensuite éliminé à l'évaporateur rotatif. Enfin, le catalyseur est mis à sécher à l'étuve (130°C) pendant une nuit.

Lim et al.<sup>149</sup> ont élaboré des catalyseurs à partir de nitrate de cobalt ainsi que de molybdate d'ammonium de cobalt. Le sel métallique est directement dissout dans l'eau puis versée sur le support séché sous vide à 105°C<sup>150</sup>. Le catalyseur d'oxyde résulte d'une calcination à haute température, et le précurseur métallique résulte de la réduction sous  $\text{H}_2$  du catalyseur d'oxyde. Les températures de calcination et de réduction jouent un rôle important puisque les structures sont d'autant plus denses que le traitement thermique est rude. Ainsi, le réseau de fibres de nanostructures de carbones est considérablement développé si le catalyseur a été calciné et réduit à 1000°C par comparaison à celui obtenu un catalyseur calciné à 600°C et réduit à 450°C.

L'autre possibilité consiste à réduire le catalyseur sous un mélange  $\text{He}/\text{H}_2$  80/20<sup>150</sup>.

### 2.3.3-Synthèse des nanotubes de carbone.

Les principaux travaux mettant en œuvre des supports minéraux (alumine, zéolithe) pour la synthèse de nanostructures de carbone via la méthode Chemical Vapour Deposition ont été effectués par Hernadi et al.<sup>143</sup>, Fonseca et al.<sup>144</sup> et Willems et al.<sup>146</sup> Les conditions opératoires utilisées par ces groupes de recherches sont réunies dans le tableau ci-après :

ESSAI	Support	P. O.	T. (°C)	Temps min	G <sub>N2</sub> (ml.min <sup>-1</sup> )	G <sub>P.O.</sub> (ml.min <sup>-1</sup> )	Masse (mg)	Référence	
1a	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	600	60	75	10	n.d	Nagaraju <sup>144</sup>	
1b							15		n.d
1c							120		n.d
1d							15		n.d
1'a	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	600	30	75	10	n.d	Nagaraju <sup>144</sup>	
1'b							15		n.d
1'c							120		n.d
1'd							15		n.d
2a	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	600	60	75	10	n.d	Nagaraju <sup>144</sup>	
2b							15		n.d
2c							120		n.d
2d							15		n.d
2'a	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	600	30	75	10	n.d	Nagaraju <sup>144</sup>	
2'b							15		n.d
2'c							120		n.d
2'd							15		n.d
3a	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	700	60	75	10	n.d	Nagaraju <sup>144</sup>	
3b							15		n.d
3c							120		n.d
3d							15		n.d
3'a	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	700	30	75	10	n.d	Nagaraju <sup>144</sup>	
3'b							15		n.d
3'c							120		n.d
3'd							15		n.d
4a	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	700	60	75	10	n.d	Nagaraju <sup>144</sup>	
4b							15		n.d
4c							120		n.d
4d							15		n.d
4'a	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	700	30	75	10	n.d	Nagaraju <sup>144</sup>	
4'b							15		n.d
4'c							120		n.d
4'd							15		n.d
5	Zéolithe Y	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	700					Hernadi <sup>143</sup>	
6	Zéolithe 13 X	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	720	20	500	15	50	Hernadi <sup>143</sup>	
7	Al(OH) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	720	20	500	15	50	Hernadi <sup>143</sup>	
8	Silicagel	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	720	20	500	15	50	<b>Hernadi<sup>143</sup></b>	
9	Zéolithe	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	700	60	300	30	n.d	Willems <sup>146</sup>	
10	Alumine	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	700	60	300	30	n.d	Willems <sup>146</sup>	

#### Légende:

P.O. : Précurseur Organique

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: acétylène

C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>: Méthyl acétylène

T : Température

G<sub>N2</sub>: Débit d'azote (gaz de balayage)

n.d : masse non déterminée, non précisée

G<sub>H2</sub>: Débit d'hydrogène (gaz réducteur)

G<sub>PO</sub>: Débit du précurseur organique gazeux

**Tableau 2.3: Fabrication de nanostructures de carbone : paramètres opératoires.**

Nagaraju et al.<sup>144</sup> réalisent la synthèse de nanotubes dans le même type de réacteur, avec un tube de quartz dans lequel s'effectue la décomposition de l'acétylène. Après, la réaction le dépôt de carbone est évalué comme suit :

$$\% \text{ carbone déposé} = 100 * [(m_{\text{totale}} - m_{\text{catalyseur}}) / m_{\text{catalyseur}}]$$

avec :

- $m_{\text{totale}}$  : masse totale de l'échantillon après la réaction,

- $m_{\text{catalyseur}}$  : masse initiale de catalyseur.

### 2.3.4-Influence du temps de réaction et du débit.

Le temps de réaction ainsi que les valeurs du débit d'acétylène et d'azote sont des paramètres qui ont une influence non négligeable sur la qualité du produit final. Ainsi, Nagaraju, Fonseca et al<sup>144</sup>. ont effectué des comparaisons lors des essais 1, 2, 3 et 4 (Tableau 2.3). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.4. Les essais ont été effectués à 700°C sur l'alumine (P), imprégnée par une solution d'acétate de Cobalt de manière à obtenir une quantité de métal sur le support équivalente à 2,5% en poids (Essais 3 a, b, c et d – Tableau 2.3):

Métal	Débit de N <sub>2</sub> (ml.min <sup>-1</sup> )	Débit d'acétylène (ml.min <sup>-1</sup> )	Carbone déposé (%) dépendant du temps de réaction	
			30 minutes	60 minutes
Co	75	10	6,4	20,0
	75	15	8,3	21,8
	120	10	8,2	21,8
	120	15	13,2	26,8

Tableau 2.4: Carbone déposé (%) pour différents débits et différents temps de réactions.

#### ***2.3.4.1-Influence du débit de N<sub>2</sub> et du débit du réactant.***

Le tableau met en évidence l'impact du débit du gaz de balayage et du gaz réactant (acétylène) :

- au bout de 30 minutes, la quantité de carbone déposée, dans les conditions optimales, sur le support est doublée par rapport à celle obtenue pour des conditions minimales.

- une augmentation du débit du gaz réactant ou de celui du gaz de balayage engendre une quantité de carbone déposé plus élevée.

- pour un débit élevé, le dépôt de carbone s'effectuera principalement au début de l'étape de synthèse, contrairement aux petits débits, où le phénomène se déroulera plus tardivement<sup>144</sup>.

Toutefois, certaines interactions entre ces deux paramètres contribuent à diminuer la quantité de carbone déposé sur le support catalytique.

#### ***2.3.4.2-Influence du temps de réaction.***

Le temps de la réaction permet de doubler (conditions optimales), voire quadrupler la quantité de dépôt de carbone (conditions minimales) (Tableau 2.4)<sup>144</sup>.



### 2.3.5-Activité et sélectivité des catalyseurs.

#### 2.3.5.1-Cas des catalyseurs monométalliques.

Les données expérimentales obtenues dans la décomposition du méthylacétylène par comparaison à l'acétylène sur des échantillons de catalyseurs monométalliques à 720°C révèlent que le taux de carbone déposé sur les matériaux à silice figurent comme étant meilleurs les taux obtenus pour les zéolithes et les aluminés. Derrière les catalyseurs Silice/ Fe et Silice/Co, l'alumine /Co présente aussi une activité importante. Néanmoins, les analyses réalisées par MET démontre clairement qu'il existe une grande différence dans la qualité du carbone déposé. Tandis que les surfaces des échantillons de Co/alumine et Fe/zéolithe sont recouvertes de nanotubes de carbone (NTC) de manière dense, une plus petite quantité d'épaisseur ou de diamètre variables peut être observée sur les matériaux Fe/alumine et Co/zéolithe et seulement peu de nanotubes ont grandi sur les matériaux silice supportés<sup>147</sup>.

#### 2.3.5.2-Cas des catalyseurs bimétalliques.

Les catalyseurs bimétalliques Fe, Co/alumine, Fe, Co/silice, et Ni, V/silice présentent une excellente activité. Un peu moins de carbone est déposé à la surface de la zéolithe supportées et Ni, V alumine. La qualité du dépôt de carbone dépend directement du précurseur catalytique : les observations au microscope électronique montrent que les catalyseurs Fe, Co/alumine et Fe, Co/zéolithe apparaissent comme étant les meilleurs pour la production de NTC qui croissent sur la surface<sup>147</sup>.

## 2.4- Synthèse de nanotubes de carbone sur supports zéolithiques.

### 2.4.1-Influence de la préparation du catalyseur.

Hernadi et al.<sup>151</sup> ont préparé des échantillons catalytiques en faisant appel à plusieurs méthodes de préparation. Ils ont testé les zéolithes Y avec la décomposition de l'acétylène à 700°C. Le catalyseur Co/Y préparé par échange d'ion était inactif pour la formation de nanotubes de carbone, tandis que les échantillons préparés par imprégnation présentaient une haute activité.

*Explication du phénomène:* si l'on considère la taille des pores de la zéolithe Y (7,4Å), seule la formation d'un seul type de tubes dont le diamètre est plus petit que celui du C<sub>60</sub> (10,0Å) peut être attendue sur les sites où la supercage est ouverte sur la surface. Selon des calculs théoriques, la formation de petites couches uniques de fullerène n'est pas favorable du point de vue énergétique, à cause de la formation probable de coke dans une réaction parallèle et du transport des réactants qui peut être gêné très rapidement après le départ de la réaction. Par ailleurs, les échantillons Y échangeurs d'ions contiennent essentiellement du cobalt à l'intérieur des pores et leur inactivité dans la formation des nanotubes peut être prise en compte dans ces considérations.

Ainsi, les particules de Co se trouvant à la surface extérieure des échantillons imprégnés (en particulier avec la zéolithe Y) peuvent influencer l'activité. Ceci implique que les zéolithes peuvent être assimilées à des supports catalytiques. De plus, le faible volume des pores intérieurs ( par comparaison à celui de la silice présentant des pores de diamètres environ dix fois supérieurs) constitue un des avantages pour la qualité du carbone déposé : moins de carbone amorphe sera retiré durant le processus de purification des NSC.

Des catalyseurs métalliques à base de Ni, V, Ni ont été synthétisés par Konya et al.<sup>152</sup> par imprégnation de supports ZSM-5. Les teneurs en métal étaient de 5% en masse pour les catalyseurs mono-métalliques et 2,5%-2,5% dans le cas du précurseur catalytique bi-métallique. La nature du métal de transition a un impact important sur la surface spécifique du matériau comme le montre les données du tableau 2.5:

Produits	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) après synthèse de nanotubes de carbone (MWNT)
Na – ZSM-5	287,1	287,1
Ni – ZSM-5	241,3	199,6
V – ZSM-5	274,9	157,5
Ni,V – ZSM-5	266,6	167,1

**Tableau 2.5: Importance du choix du catalyseur.**

Dans le cas de la fabrication du catalyseur uniquement, il apparaît que le nickel abaisse fortement la surface spécifique et donc le volume poreux du matériau. Cependant, lorsque ce catalyseur est utilisé pour la synthèse de nanostructures de carbone multifeuillets, il contribue à ralentir le phénomène de bouchage de pores, ce qui n'est pas le cas lors de l'utilisation de catalyseurs métalliques tels que V et Ni,V.

#### **2.4.2-Influence du support catalytique sur la croissance des nanostructures de carbone.**

En appliquant la méthode de l'imprégnation, les différentes zéolithes telles que HY, NaY et ZSM-5 deviennent des supports catalytiques. Dans la formation des NTC, aucune différence significative n'a été trouvée parmi les échantillons Co/zéolithes si ce n'est que les catalyseurs Fe/Y donnent de meilleurs résultats que les Fe/ZSM-5. En prenant en considération l'impact de la préparation catalytique, aucune différence significative ne peut être obtenue entre NaY et HY car la qualité des positions échangeuses d'ions n'a pas de conséquences sur les performances catalytiques dans ce cas<sup>153</sup>. En utilisant Fe/ZSM-5, non seulement l'activité décroît de moitié par rapport à celle de Fe/Y, mais aussi la qualité graphitique du dépôt de carbone était beaucoup plus pauvre. Il apparaît que la structure du support zéolithique peut modifier l'efficacité des particules catalytiques et conduire à la différence observée entre les échantillons de Fe/Y et ceux de Fe/ZSM-5<sup>153</sup>.

#### **2.4.3-Influence du métal de transition.**

D'après les observations au microscope électronique, le support catalytique Co/zéolithe, préparé par imprégnation est capable de produire des fibres avec un diamètre extérieur d'une moyenne de 20 à 30 nm et une longueur minimale de 10 µm. Les tubes ne sont pas recouverts de carbone amorphe, et leurs parois sont bien graphitées. On observe des hélices régulières<sup>154</sup>.

L'activité du fer en tant que précurseur catalytique des NTC est cependant supérieure : la quantité en poids de carbone déposée est plus importante, et la qualité des nanotubes (degré de graphitisation) reste supérieure à celle des NTC sur cobalt<sup>154</sup>.

Le tableau 2.6 met en évidence l'importance du choix du métal de transition dans l'élaboration du catalyseur (Essai 6 – Tableau 2.3)<sup>147</sup> :

Catalyseur	Rendement (% C en masse)	Qualité des fibres
Fe/13X	19,3	+++
Co/13X	25,1	+++
Fe,Co/13X	56,0	+++
Ni,V/13X	34,1	++

**Légende:** +: fibres de qualité médiocre ++ : fibres de bonnes qualité +++ : fibres d'excellente qualité

**Tableau 2.6: Influence du support catalytique sur la qualité des fibres.**

Le mélange bimétalliques tels que Co et Fe conduit à une quantité de carbone déposé double de celle obtenue dans le cas de l'emploi d'une solution de sel à base d'un seul métal. De même, d'autres métaux de transition tels que Ni et V, même mélangés conduisent à un résultat médiocre.

Si, l'on considère maintenant, les résultats (Tableau 2.7) obtenus par Willems et al.<sup>146</sup> :

Co (% en masse)	0	1	2,5	4	5
X=Métal (% en masse)	5	4	2,5	1	0
Co-V/ Zéolithe	0	46	116	55	25
Co-Mo/Zéolithe	0	-	30	-	25
Co-Fe/Zéolithe	48	38	120	144	25

**Tableau 2.7: Carbone déposé (%) par décomposition d'acétylène sur zéolithe.**

De manière générale, les mélanges de métaux de transition améliorent considérablement la quantité de carbone déposé. Le dépôt de carbone obtenu avec un seul métal, fer ou cobalt, est plus que doublé lorsque ces deux métaux sont mélangés en quantité équivalente ou, lorsque le cobalt est mélangé au vanadium<sup>146</sup>.

Le molybdène et le vanadium seul, sont inactifs dans la production de nanotubes par décomposition de l'acétylène et l'addition de molybdène au cobalt n'améliore pas l'activité du catalyseur sur support zéolithique.

Enfin, concernant le mélange fer-cobalt, le rapport 4% Co-1% Fe apparaît comme étant plus performant qu'un mélange à isoquantité.

Dans un autre contexte, des catalyseurs bimétalliques, Co-Fe, Co-Ni, Co-V, Co-Cr et Co-Mn (2,5% en masse - 2,5% en masse), élaborés à partir de supports zéolithiques hautement résistant à la température ont été étudiés par Hiraoka et al.<sup>155</sup> dans le cadre de la synthèse de NTC bi-feuillets (DWNT). La décomposition catalytique de l'acétylène sur des particules catalytiques Co, Fe s'est avérée efficace puisqu'elle a permis d'obtenir 80% de nanotubes à caractère bi-feuillet.

#### 2.4.4-Influence du temps de réaction.

L'effet du temps de réaction est étudié lors de la décomposition de l'acétylène à 700°C sur les catalyseurs Co/Y. Le taux de carbone déposé est très faible après une minute, mais les nanotubes de carbone peuvent déjà être observés. Après 5 minutes, chaque particule catalytique est recouverte par des nanotubes.

Après 20 minutes, la quantité de nanotubes de carbone croît sans formation de carbone amorphe.

Après 30 minutes, résultat de la décomposition homogène de l'acétylène, le carbone amorphe formé et déposé se trouve non seulement sur la surface de la zéolithe mais aussi sur les parois extérieures des tubes. Ce

phénomène s'explique en partie par la désactivation des sites actifs du point de vue catalytique qui conduit à un accroissement de la surface spécifique favorable à une décomposition homogène de réactant.

### 2.4.5-Influence de la température de réaction.

Les valeurs de la limite haute de la décomposition catalytique dépendent de la nature du précurseur organique. Une augmentation de la température favorise à la formation de structures multiparois bien graphitisées. D'une part, au-delà d'une certaine température, une décomposition homogène du réactant peut se produire. A cause de problèmes mentionnés par la suite, la formation de tubes ("buckytubes") de meilleure qualité (parois bien graphitées sans dépôt de carbone amorphe) à partir de la décomposition de l'acétylène a été obtenue à 700°C lors d'une réaction de 30 minutes<sup>144</sup>.

Dans des conditions identiques, l'activité des catalyseurs est par conséquent plus faible dans la décomposition de l'éthylène et du propylène, mais la température de réaction peut dépasser les 700°C sans risques de la décomposition homogène des réactants. La température de réaction optimale pour ces précurseurs se situe entre 750°C et 800°C<sup>151</sup>.

## 2.5- Synthèse de nanotubes de carbone sur des supports type alumine et type silice.

Willems et al. se sont intéressés<sup>146</sup> à synthétiser des nanotubes de carbone sur de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) supporté de Fe ou de Co dans un premier temps, puis du mélange des deux métaux. Ils se sont surtout concentrés sur l'impact de la méthode de préparation du support sur l'activité catalytique des particules métalliques. Par ailleurs, l'étude a permis de déterminer l'impact de la température de réaction, de la quantité du flux d'hydrocarbone ainsi que celui du gaz de balayage pour une production de nanotubes de bonnes qualité et en quantité importante.

### 2.5.1-Préparation du catalyseur.

Les supports aluminiques utilisés par Willems et al. <sup>144</sup> ont été imprégnés par des solutions de sels d'acétate soit de fer ou de cobalt soit du mélange de fer et de cobalt avec une teneur en poids équivalente à 2,5% en masse de métal.

### 2.5.2-Influence du support aluminique.

Nagaraju et al.<sup>144</sup> ont évalué l'impact du support sur le taux de carbone pouvant être déposé sur le matériau. Les conditions d'expérimentation sont décrites dans le tableau 2.3 (Essais 3b et 4b).

Le tableau 2.8 regroupe les résultats obtenus :

Support	Carbone déposé (% massique) dépendant du (des) métal(aux)		
	Co	Fe	Fe-Co
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (P= amorphe)	22,2	21,4	49,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (C = cristalline)	1,5	1,8	3,7

Tableau 2.8: Influence du support aluminique sur le taux de carbone déposé.

Les performances peuvent donc être très aléatoires selon le type de produit que l'on choisit en tant que support : la composition chimique des deux alumines est différente<sup>144</sup>.

### 2.5.3-Influence du métal de transition.

Willems et al.<sup>146</sup>, ont travaillé dans cette optique en préparant des catalyseurs monométalliques et bimétalliques à partir de sels de cobalt, fer et vanadium dont la teneur en métal a été équivalente à 5% massique sur un support aluminique de type corindon, comme indiqué dans le tableau 2.8.

Les conditions expérimentales relatives à la synthèse de nanostructures de carbone sont résumées dans le tableau 2.3 (Essai 9) :

Co (% en masse)	0	1	2,5	4	5
X (% en masse)	5	4	2,5	1	0
Co-V/ Alumine	0	6	127	18	2
Co-Mo/Alumine	0	-	25	-	2
Co-Fe/Alumine	11	75	157	8	2

**Tableau 2.9: Carbone déposé (%massique) par décomposition d'acétylène sur alumine.**

X représente le deuxième métal du mélange (V, Mo, Fe).

Il est à remarquer de manière générale, que les mélanges de métaux de transition améliorent considérablement la quantité de carbone déposé (Tableau 2.9). Le dépôt de carbone obtenu avec un seul métal, fer ou cobalt, est plus que doublé en masse lorsque ces deux métaux sont mélangés en quantités équivalentes ou, lorsque le cobalt est mélangé avec le vanadium.

Le molybdène et le vanadium seul, sont totalement inactifs dans la production de nanotubes par décomposition de l'acétylène. Par contre, l'addition de molybdène au cobalt permet d'améliorer l'activité des particules catalytiques existant à la surface du support aluminique<sup>146</sup>.

Le même type d'étude a été réalisé par Hernadi<sup>147</sup> sur un autre type d'alumine  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Les catalyseurs ont été préparés à partir de sels métalliques tels que  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , et de l'acétylacétonate de vanadium (IV) de manière à obtenir des catalyseurs contenant 2% de métal. La synthèse des nanotubes de carbone est réalisée dans les conditions mentionnées dans le tableau 2.3 (Essai 7).

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 2.10:

Catalyseurs	% Carbone massique déposé		Qualité du produit	
	Méthylacétylène	Acétylène	Méthylacétylène	Acétylène
Fe/ $\text{Al}(\text{OH})_3$	8,1	9,4	++	++
Co/ $\text{Al}(\text{OH})_3$	62,6	71,2	+++	+++
Fe-Co/ $\text{Al}(\text{OH})_3$	82,3	121,0	+++	+++
Ni-V/ $\text{Al}(\text{OH})_3$	17,7	54,2	++	++

**Légende :** +: fibres de qualité médiocre ++ : fibres de bonnes qualité +++ : fibres d'excellente qualité

**Tableau 2.10: Influence du catalyseur et du précurseur organique sur le taux de carbone déposé.**

Une comparaison des résultats peut être faite par rapport à la nature du support : il existe une inversion des tendances au niveau d'une synthèse des NSC sur catalyseurs monométalliques. Ainsi, si pour une alumine de

type corindon, le taux de carbone déposé est plus important sur un support catalytique à base de cobalt que sur un catalyseur ferrique, dans le cas d'une alumine amorphe, le phénomène inverse est constaté.

Par contre, dans le cas d'une synthèse sur catalyseurs bimétalliques, la combinaison du fer et du cobalt implique un dépôt de carbone nettement plus conséquent avec une qualité optimale. Le même phénomène peut être observé dans le cas où le gaz réactant utilisé est le méthylacétylène.

#### 2.5.4-Influence du temps de réaction.

Considérant les données réunies dans le Tableau 2.11, obtenues par Nagaruja et al.<sup>144</sup> (Essais 1a et 1'a – Tableau 2.3):

Métal (aux)	Carbone déposé (%massique) dépendant du temps de réaction	
	30 minutes	60 minutes
Co	6,4	20,0
Fe	8,4	21,7
Co-Fe	14,3	28,0

**Tableau 2.11: Etude de l'impact temporel sur le taux de carbone déposé.**

La quantité de carbone déposé est fonction du temps de réaction. Ceci est dû au fait que l'acétylène passant sur le catalyseur se décompose et donne lieu à la formation de nanotubes de carbone<sup>144</sup>.

#### 2.5.5-Influence de la température de réaction.

Soient les données obtenues par Nagaruja et al.<sup>144</sup> (Tableau 2.3, Essais 1a et b, 1'a et b, 3a et b, 3'a et b) dans le cas d'une alumine amorphe  $Al_2O_3$  (P) :

Les synthèses de NSC ont conduit aux résultats suivants (Tableau 2.12)<sup>144</sup> :

Métal (aux)	Carbone déposé (%massique) Temps de réaction 30 minutes				Carbone déposé (%massique) Temps de réaction 60 minutes			
	600°C		700°C		600°C		700°C	
	10ml.min <sup>-1</sup>	15ml.min <sup>-1</sup>	10ml.min <sup>-1</sup>	15ml.min <sup>-1</sup>	10ml.min <sup>-1</sup>	15ml.min <sup>-1</sup>	10ml.min <sup>-1</sup>	15ml.min <sup>-1</sup>
Co	6,4	8,3	8,6	9,4	20,0	21,8	20,5	18,3
Fe	8,4	9,7	5,6	6,4	21,7	21,4	15,1	16,9
Co-Fe	14,3	16,4	8,6	15,3	28,0	49,5	18,5	21,7

**Tableau 2.12: Influence de la température et du débit de gaz réactant sur le taux de carbone déposé.**

La température de réaction joue un rôle important sur la qualité et la quantité de nanotubes. En effet, excepté dans le cas de catalyseurs au cobalt, une température trop élevée (800-1000°C) conduit à une diminution des performances du support catalytique. La même tendance est observée dans le cas d'une synthèse sur catalyseur ferrique et dans celui sur un catalyseur bimétallique Co-Fe, le fer apparaît donc comme étant sensible à l'impact thermique.

**Remarque :** à une température inférieure ou équivalente à 500°C, aucun catalyseur n'est actif dans la formation de nanotubes<sup>144</sup>.

Le même type de comparaison a été réalisé dans le cas d'un débit d'acétylène équivalent à 15 ml.min<sup>-1</sup>. Les influences des différents paramètres sont globalement les mêmes à l'exception du catalyseur à base de cobalt.

Si l'on s'intéresse à l'influence des interactions des différents paramètres en ayant un débit du gaz de balayage, l'azote, constant, les répercussions sur la quantité de carboné déposé peuvent se traduire comme dans le tableau 2.13:

Métal (aux)	Temps de réaction (t) = 30 min, Température traitement (T) = 600°C, Débit Azote= 75 ml.min <sup>-1</sup> , Débit Acétylène (G)= 10 ml.min <sup>-1</sup>							
	↑ t	↑ T	↑ G	↑ (t + T)	↑ (t + G)	↑ (T+ G)		↑ (t + T + G)
						30min	60min	
Co	+++	+	+	+++	+++	+	-	++
Fe	+++	-	+	+++	+++	-	-	++
Co-Fe	++	--	+	++	+++	+	-	++

### Légende :

#### Variation des paramètres opératoires :

↑ = augmentation      Temps de synthèse = t      Température de synthèse = T      Débit du gaz réactant = G

#### Qualité des fibres :

+ = taux de carbone faible (x 125-150 %massique)

- = baisse du taux de carbone (/125-150 % massique)

++ = taux de carbone moyen (x 200%)

-- = forte baisse du taux de carbone (/175-225% massique)

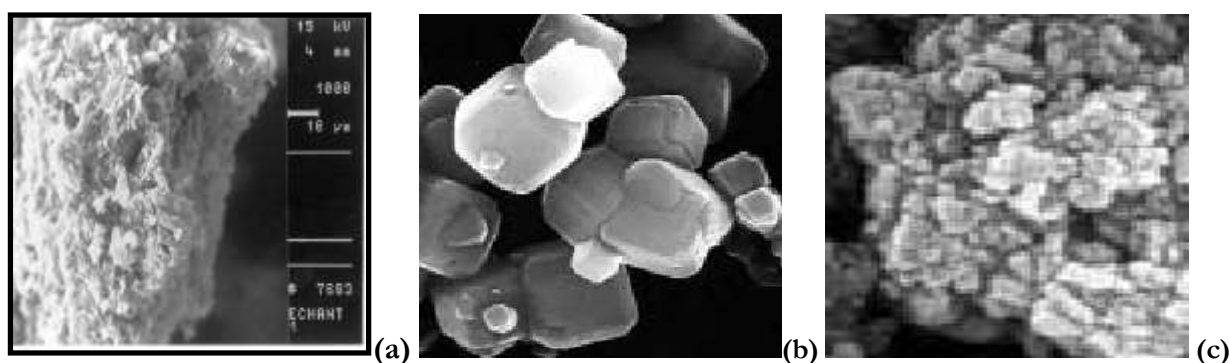
+++ = fort taux de carbone (x 300 % massique)

**Tableau 2.13: Influence de l'interaction entre différents paramètres avec un débit d'azote constant.**

## 3- Mise en évidence des nanostructures de la morphologie.

### 3.1- Caractérisation des supports initiaux.

Dans un premier temps, il paraît intéressant de connaître la morphologie surfacique du support à modifier. Deux types de supports sont étudiés : les zéolithes (cristallines) et les alumines (amorphes) (Figure 2.7).



**Figure 2.7: a-Alumine activée AA 1,5-3 non modifiée, b-Zéolithe A, c-Tamis X.**

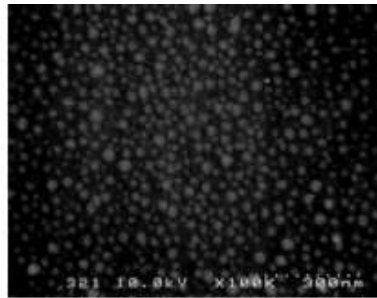
Concernant les zéolithes de type A et de type X qui seront utilisés pour l'élaboration de nouveaux adsorbants, une analyse MEB montre une régularité de structures<sup>156</sup>.

### 3.2- Caractérisation des nanostructures de carbones obtenues via la méthode Chemical Vapour Deposition par Pyrolyse Catalytique.

#### 3.2.1- Support catalytique.

L'élaboration de NSC passant par la préparation de support catalytique, il est intéressant de vérifier l'homogénéité de cette nouvelle surface qui sera aussi quantifiée par la technique de la microsonde X qui indiquera de manière plus précise la répartition métallique au sein du matériau.

Dans le cas de supports catalytiques au cobalt ou au nickel, les résultats ont été les suivants (Figure 2.9)<sup>157</sup> :



SEM image of Co catalyst particles agglomerated at 800°C.

Figure 2.9 : Répartition de particules catalytiques (Co) sur un support de Silice.

#### 3.2.2- Nanostructures de carbone.

Selon le support utilisé et des paramètres mis en oeuvre, l'obtention de nanostructures se fera de manière plus ou moins ordonnées. Dans le cas de la silice, elles seront plus ordonnées si elles ont été synthétisées sur un catalyseur à base de cobalt que sur un support catalytique à base de nickel (Figure 2.10)<sup>157</sup>.



Figure 2.10: Nanostructures de carbone obtenues sur Co/Silice à 800°C (MEB).

Dans la cas d'une synthèse de nanostructures de carbone sur catalyseur au cobalt (Figure 2.11a), la répartition est beaucoup plus diffuse que dans le cas de nanotubes ayant grossi sur des particules catalytiques de fer (Figure 2.11b)<sup>147</sup>.

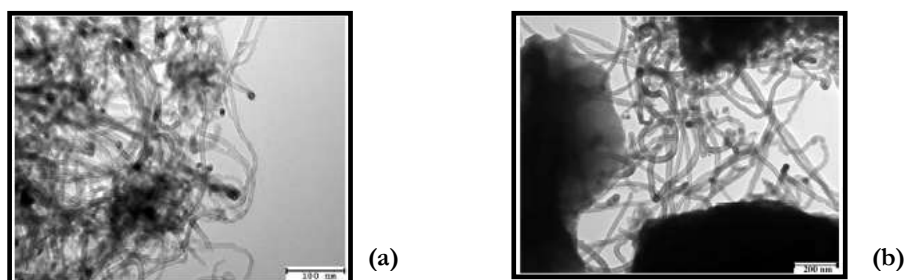


Figure 2.11: Nanotubes élaborés sur catalyseurs Co/ alumine (a) et Fe/ alumine (b) (MEB).



De même que selon les conditions thermiques appliquées lors de la fabrication du catalyseur (calcination C, réduction R), la population de NSC présentes sur le précurseur catalytique sera plus ou moins importante, et développée sur toute la surface poreuse (Figures 2.12 et 2.13)<sup>149</sup>.

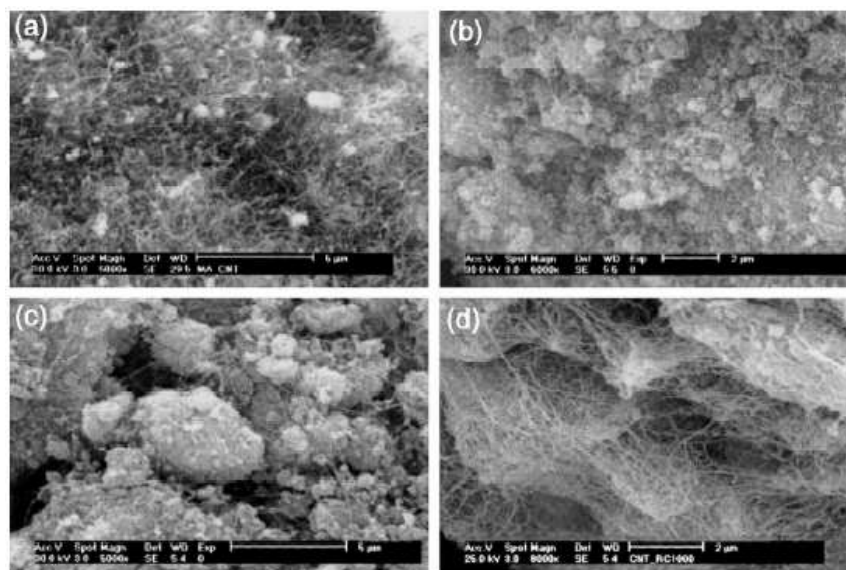


Figure 2.12: Images MEB de nanotubes de carbone élaborés sur différents supports catalytiques.  
 (a)  $Al_2O_3/Co$  -  $C600^\circ C/R450^\circ C$  - (b)  $Al_2O_3/Co$  -  $C1000^\circ C/R1000^\circ C$  -  
 (c)  $Al_{1,75}O_3Fe_{0,25}$  -  $C1000^\circ C/R1000^\circ C$  et (d)  $Al_{1,95}O_3Fe_{0,05}$  -  $C1000^\circ C/R1000^\circ C$ .

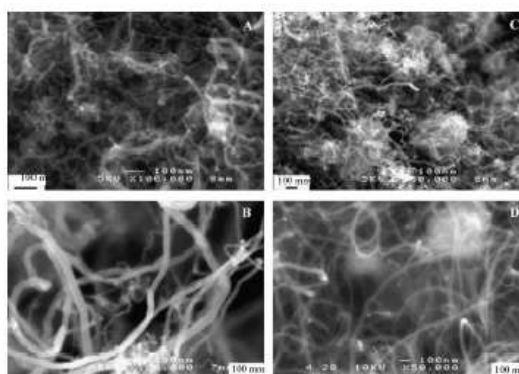


Figure 2.13: Nanofibres de carbone sur catalyseurs Co-Mo (5%) observées au MEB.

(a) et (b)  $C_2H_4$  à  $480^\circ C$  - (b) et (d) à  $600^\circ C$ .

Les autres facteurs déterminants dans la croissance des nanostructures sont la concentration ainsi que les proportions représentatives de chacun des gaz dans le mélange.

## Bilan

Des matériaux performants peuvent être élaborés à partir de diverses techniques, le point de départ étant la nature du support traité : s'agit-il d'un support minéral de type silice, alumine ou zéolite, d'un support déjà modifié par un dépôt métallique?

Dans le premier cas, l'étude bibliographique a permis de rendre compte des méthodes les plus utilisées : hydrophobisation de silices ou de zéolithes, désalumination de composés zéolithiques via la méthode thermique,

la méthode chimique ou même la combinaison des deux et enfin, fabrication de support carbone- silice par carbonisation directe ou par polymérisation suivie de l'étape de carbonisation. Les conditions thermiques sont établies entre 500 et 800°C et, le temps de traitement dépend d'abord des propriétés du support initial: un matériau de faible surface spécifique (150-300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) ne pourra accepter une forte quantité de carbone qu'au détriment de ses propriétés physiques (abaissement de la surface spécifique, perte de volume poreux). Enfin, la nature du précurseur organique apparaît comme étant l'un des facteurs déterminant dans la qualité de la couche de carbone formée à la surface du matériau existant. De manière générale, les précurseurs employés sont des alcools, des dérivés chlorés, aromatiques.

L'autre possibilité réside sur l'hydrophobisation d'un support de type métal- minéral. Après obtention d'un catalyseur mono- ou bimétallique, la décomposition pyrolytique d'un précurseur organique gazeux va favoriser la croissance de structures organisées sur le matériau. La position des particules catalytiques à l'issue du processus permettra d'établir la nature exacte du type de nanostructures élaborés.

Contrairement aux techniques d'élaborations citées dans plus haut, il est possible de déposer sur le matériau des quantités de carbone relativement élevée (de l'ordre de 20 à 30% massique) sans pour autant modifier les propriétés physiques du catalyseur. Cet avantage permet de conférer plus facilement au nouveau matériau des propriétés hydrophobe

Cependant, si un large panel de techniques a été étudié et a permis de démontrer l'intérêt de chacune des méthodes de par la conservation des propriétés du support initial dans des conditions de traitement plus ou moins définies, il n'en demeure pas moins que ces moyens d'élaboration n'ont jamais été mis en œuvre pour modifier des adsorbants en vue d'applications environnementales, particulièrement, l'analyse et le traitement de composés organiques. Or la mise en œuvre de ces procédés de fabrication permettrait, sur la base de matériaux existants, d'obtenir des produits aux propriétés intéressantes.

Aussi, les travaux de recherches qui seront entrepris tenteront d'optimiser, à partir d'alumines activées et de zéolithes, la méthode Chemical Vapour Deposition dans deux cas : la Pyrolyse Hétérogène Non Catalytique et la Pyrolyse Catalytique.

Pour que le matériau puisse être « idéal », ou encore présente des propriétés optimisées, les conditions suivantes devront conduire à trouver un compromis entre le taux de carbone massique déposé et :

- les caractéristiques physiques: surface spécifique, volume poreux en vue d'un piégeage optimal des molécules organiques,
- le caractère hydrophobe du matériau afin d'augmenter l'affinité adsorbant-adsorbat,
- la thermorésistance : le produit sera d'autant plus résistant que le couche carbonée restera fixée à la surface du support durant le traitement thermique. L'optimisation de ce paramètre conduira à la conservation des capacités initiales d'adsorption du matériau.

# **CHAPITRE III**

## **MATERIEL ET METHODES**

---

## INTRODUCTION

La fabrication de nouveaux adsorbants destinés à servir d'adsorbants, de pièges pour les composés organiques volatils ainsi que les composés odorants se décline selon deux méthodes décrites dans le Chapitre II :

- la voie Chemical Vapour Deposition par Pyrolyse Hétérogène Non Catalytique (CVD-PHNC),
- la voie Chemical Vapour Deposition par Pyrolyse Catalytique (CVD-PC),

Pour cela, il est nécessaire de mettre en œuvre deux types d'installation.

Par la suite, les produits synthétisés sont caractérisés physiquement, morphologiquement, mécaniquement et thermiquement.

Enfin, les performances de ces composites vis-à-vis de l'adsorption des composés organiques volatils et/ou des composés odorants sont estimées.

## 1- Elaboration de nouveaux matériaux.

### 1.1-Elaboration de composites selon la méthode CVD-PHNC.

Les étapes de conditionnement et de synthèse des adsorbants hydrophobes ont lieu dans un four tubulaire.

#### 1.1.1-Matériel

Les manipulations relatives à la fabrication de matériaux sur des supports aluminiques se déroulent dans un four (Thermolyne).

Durant cette étude, un autre type de four (Coffi) est utilisé. Sa vitesse de montée en température, beaucoup plus lente, constitue un atout majeur pour le conditionnement. Ceci sera explicité dans le Chapitre IV.

Pour l'élaboration des nanostructures carbonées, un four Carbolyte est utilisé.

#### 1.1.1.1-Conditionnement des adsorbants.

L'installation utilisée pour la phase de conditionnement est constituée des éléments suivants :

- un four tubulaire et un réacteur cylindrique de 70 cm de hauteur,
- air comprimé de réseau,
- un humidimètre réseau et un thermocouple sonde,

Les conduits, au départ en Teflon, seront remplacés par un matériau beaucoup plus résistant et performants, le Rilsan, matériau essentiellement utilisé dans le secteur pétrochimique. En effet, le rilsan présente l'avantage de n'adsorber aucun constituant, pas même les produits organiques.

Elle se présente comme indiquée sur la figure 3.1:

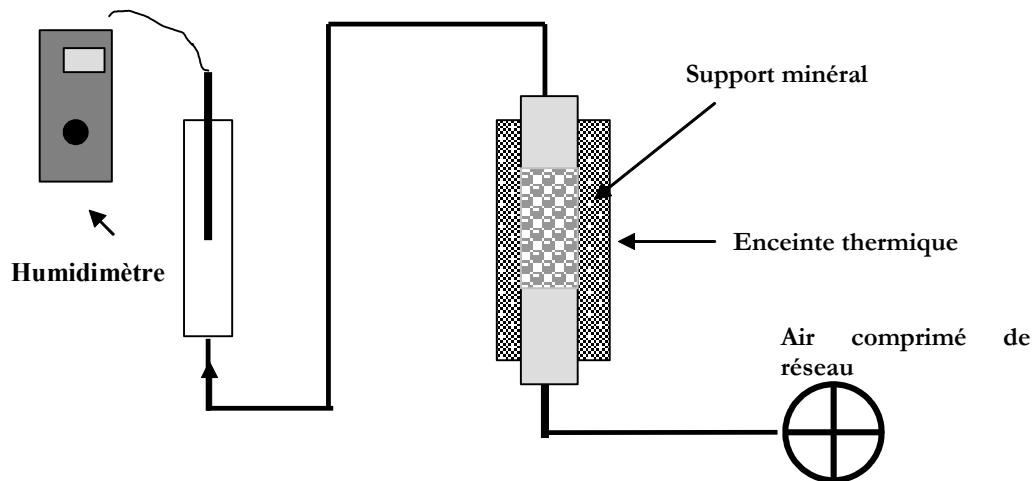


Figure 3.1 : Installation relative au conditionnement des supports minéraux.

### 1.1.1.2- Mise en œuvre de la méthode CVD-PHNC.

L'installation pour la fabrication de nouveaux adsorbants hydrophobes nécessite :

- un débitmètre (à bouchon) pour la régulation du flux du gaz de balayage (l'azote),
- un débitmètre (à bouchon) pour la régulation de l'air comprimé lors de la phase terminale du refroidissement du milieu ( $< 175^{\circ}\text{C}$ )
- un pousse-seringue (INFORS HT) servant à injecter le précurseur organique liquide dans le milieu réactionnel
- un réacteur tubulaire placé dans un four tubulaire (Thermolyne T79300)

Le schéma du montage expérimental mis en œuvre figure 3.2 :

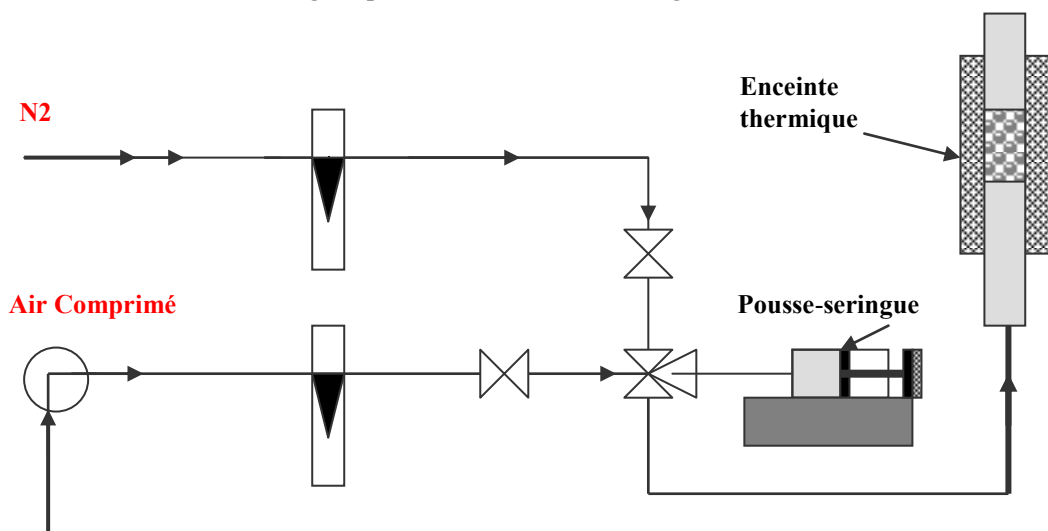


Figure 3.2 : Montage expérimental méthode *Chemical Vapour Deposition* via la Pyrolyse Hétérogène Non Catalytique.

## 1.1.2-Méthode

### 1.1.1.1- Conditionnement des supports.

L'adsorbant initial est versé dans un réacteur, placé dans le four tubulaire vertical (Thermolyne). Le conditionnement consiste à sécher le support à haute température ( $550^{\circ}\text{C}$ -  $750^{\circ}\text{C}$ ) sous flux d'air comprimé. Le

débit  $G = 1200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  est appliqué durant toute la phase de désorption. En aval, un humidimètre (Dostmann electronics P660 series) permet d'effectuer un suivi du taux d'humidité en fonction de la température réelle – température indiquée par la sonde se trouvant au cœur du réacteur.

### **1.1.1.2- Hydrophobisation des adsorbants par CVD-PHNC.**

Un précurseur organique liquide est injecté, au moyen d'un pousse-seringue, sous balayage d'azote. La décomposition pyrolytique de l'hydrocarbure sur le support est réalisée sur l'intervalle de températures 500-900°C dans le four.

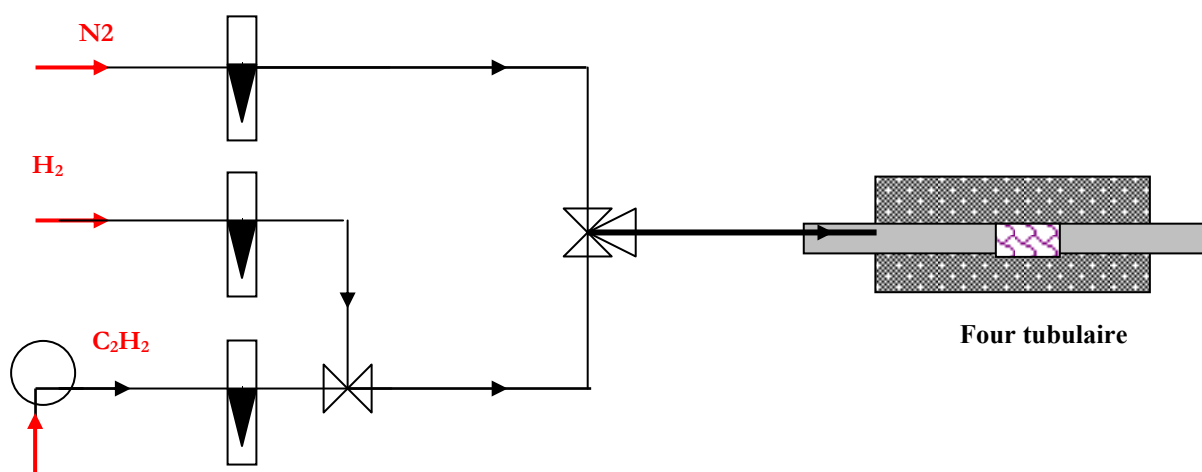
Le temps de traitement est fonction de la quantité de carbone à déposer à la surface en évitant une obstruction des pores trop important : la capacité d'adsorption en composés organiques serait réduite.

## **1.2-Elaboration de nanostructures de carbone selon la méthode CVD-PC.**

### **1.2.1-Matériel**

Le conditionnement, nécessite une installation différente de celle utilisée pour la fabrication de matériaux selon le principe CVD-PHNC (Figure 26). Toutefois, l'installation précédente a été utilisée pour la synthèse de nanostructures de carbone (NSC) à partir de précurseurs organiques liquides. Elle a ensuite été modifiée afin de procéder à l'élaboration de NSC par la voie la plus courante via l'utilisation d'un précurseur organique gazeux, l'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$  (réseau). Le montage expérimental est ici, composé de débitmètres massiques (Figure 3.3).

Il faut considérer une alumine activée imprégnée par une solution de sel métallique, qui après mûrissement, séchage et calcination, constitue un catalyseur sous forme oxyde (Méthode 1). La réduction du catalyseur d'oxyde à la forme métallique (Méthode 2).



**Figure 3.3 : Montage expérimental méthode *Chemical Vapour Deposition* via la Pyrolyse Catalytique.**

### **1.2.2-Méthode.**

Une masse de catalyseur d'oxyde est versée dans le réacteur, schématisé sur la figure 3.4, puis placé dans le four. Le catalyseur (d'oxyde ou métallique) est d'abord conditionné sous atmosphère inerte durant 1 heure.

*Méthode 1 : Synthèse de NSC sur les précurseurs d'oxydes* : le gaz de balayage, le gaz réducteur et le gaz réactant réagissent de manière simultanée avec la surface solide.

*Méthode 2 : Synthèse de NSC sur les précurseurs métalliques* : l'élaboration des nanostructures est obtenue par le contact direct du gaz réducteur, puis du gaz réactant avec la surface catalytique.

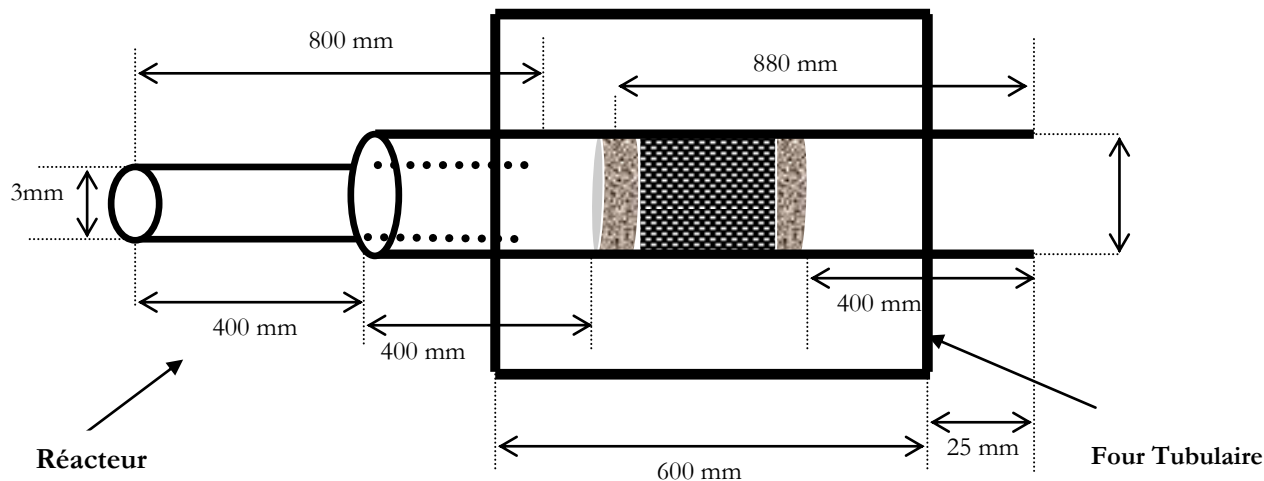


Figure 3.4 : Schéma du réacteur NSC (dimensionnement) et emplacement dans le four tubulaire)

### 1.3-Etape de Synthèse.

#### 1.3.1-Matériel

##### 1.3.1.1-Travail en atmosphère inerte

Le travail en atmosphère inerte permet un meilleur traitement de la surface minérale :

-dans le cas de la synthèse d'adsorbants hydrophobes dits "classiques", un balayage par le diazote assure une bonne répartition du précurseur carboné sur le support, préalablement conditionné sous air.

-dans le cas de la synthèse de nanostructures carbonées, la littérature considère l'argon comme particulièrement adapté de par sa haute pureté. Cependant, ces matériaux peuvent se préparer sous flux d'azote.

-enfin, l'utilisation de l'air comprimé de réseau est effectuée, en fin d'essai, lors de la phase de refroidissement du réacteur. A partir d'une température inférieure à 175°C, afin d'éviter un endommagement de la surface, l'air comprimé de réseau est utilisée.

##### 1.3.1.2-Choix du précurseur.

Au départ, le précurseur organique a été choisi en fonction de la valeur du rapport C/H qui doit tendre vers 1 dans le cas optimal : l'hydrophobisation du support minéral est d'autant plus certaine que le nombre d'atomes de carbone est élevé. Par conséquent, des molécules organiques à noyaux aromatiques sont intéressantes.

### 1.3.1.3-Adsorbants testés.

Les adsorbants minéraux qui sont hydrophobés sont des supports minéraux fournis par la Société AXENS IFP Group Technologies dont l'unité de production est basée sur le Site de Salindres (Gard). Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau 3.1.

Produits Caractéristiques	Alumines			Zéolithes	
	AA 1,5-3 Lot 01 113 12	SPH 538 E Lot 29 019 07	SPH 1515 Lot 98 223 52	Tamis 5A Lot	Tamis 13X Lot 36 030 05
Etat Physique	Solide	Solide	Solide	Solide	Solide
Forme	Billes	Extrudés	Billes	Extrudés	Extrudés
Diamètre de grains (mm)	1,5-3,0	1,1-1,3	1,4-2,2	1,6	1,6-3,2 (6,4)
Couleur	Blanc	Blanc	Blanc	Beige	Beige
Température de fusion (°C)	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000
Masse Volumique apparente (produit tassé) (Kg/m <sup>3</sup> )	831	591	641		667
Surface Spécifique (BET) (m <sup>2</sup> /g)	303 - 307	250 - 269	163 - 169	-	509
Volume poreux, $\Omega_{37A} \cdot 10^3$ (m <sup>3</sup> /Kg)	0,393 - 0,401	0,683 - 0,684	0,661 - 0,718	-	0,291
Capacité d'adsorption d'eau conditions statiques E <sub>0,6</sub> (% mas)	19,3 - 19,4	13,3 - 14,7	8,4 - 9,8	25,1	25,2

**Tableau 3.1 : Caractéristiques des supports minéraux testés.**

Les alumines activées testées possèdent une structure cristalline amorphe. Seul, les tamis moléculaires, Tamis 5A et Tamis 13X se présentent sous forme cristalline aluminosilicate.

### **1.3.1.4- Utilisation de catalyseurs métalliques**

Trois précurseurs catalytiques sont employés pour la préparation du support catalytique par imprégnation – étape préalable à la synthèse des NSC à la surface du catalyseur ainsi constituée :

- Nitrate de Fer (III) nonahydraté (ACROS),
- Acétate de Cobalt (II) tétrahydraté (ACROS),
- Nitrate de Nickel (II) hexahydraté (ACROS).

Les caractéristiques de ces produits sont détaillées dans le tableau 3.2.

Produits Caractéristiques	Nitrate de Fer (III) nonahydraté	Acétate de Cobalt (II) tétrahydraté	Nitrate de Nickel (II) hexahydraté
Formule	Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 9 H <sub>2</sub> O	Co (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , 4 H <sub>2</sub> O	Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O
Etat Physique	Solide	Solide	Solide
Forme	Cristaux	Poudre	Cristaux
Couleur	Gris	Rose-fuschia	Vert gazon
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	404,00	249,03	290,81
Densité	1,6840	-	-

**Tableau 3.2: Caractéristiques des sels de métal utilisés.**



### 1.3.2-Méthode

#### 1.3.2.1- Elaboration de matériaux catalytiques

Principe : L'élaboration de matériaux catalytiques consiste à conférer au support minéral un caractère catalytique, par le biais d'une imprégnation réalisée à partir d'une solution de sel métallique.

Les catalyseurs monométalliques sont obtenus à partir d'une solution de nitrate de fer (III) nonahydraté, d'acétate de cobalt (II) tétrahydraté, de nitrate de nickel (II) hexahydraté.

Protocole expérimental : la solution de sel de métal est d'abord dissoute dans une solution eau-alcool tel que l'éthanol ou l'isopropanol qui sert à l'imprégnation. Au bout de 24 heures le matériau solide séjourne dans une étuve à 120°C pendant une durée de 6 à 10 heures.

La technique peut être présentée sous la forme d'un schéma (figure 3.5):

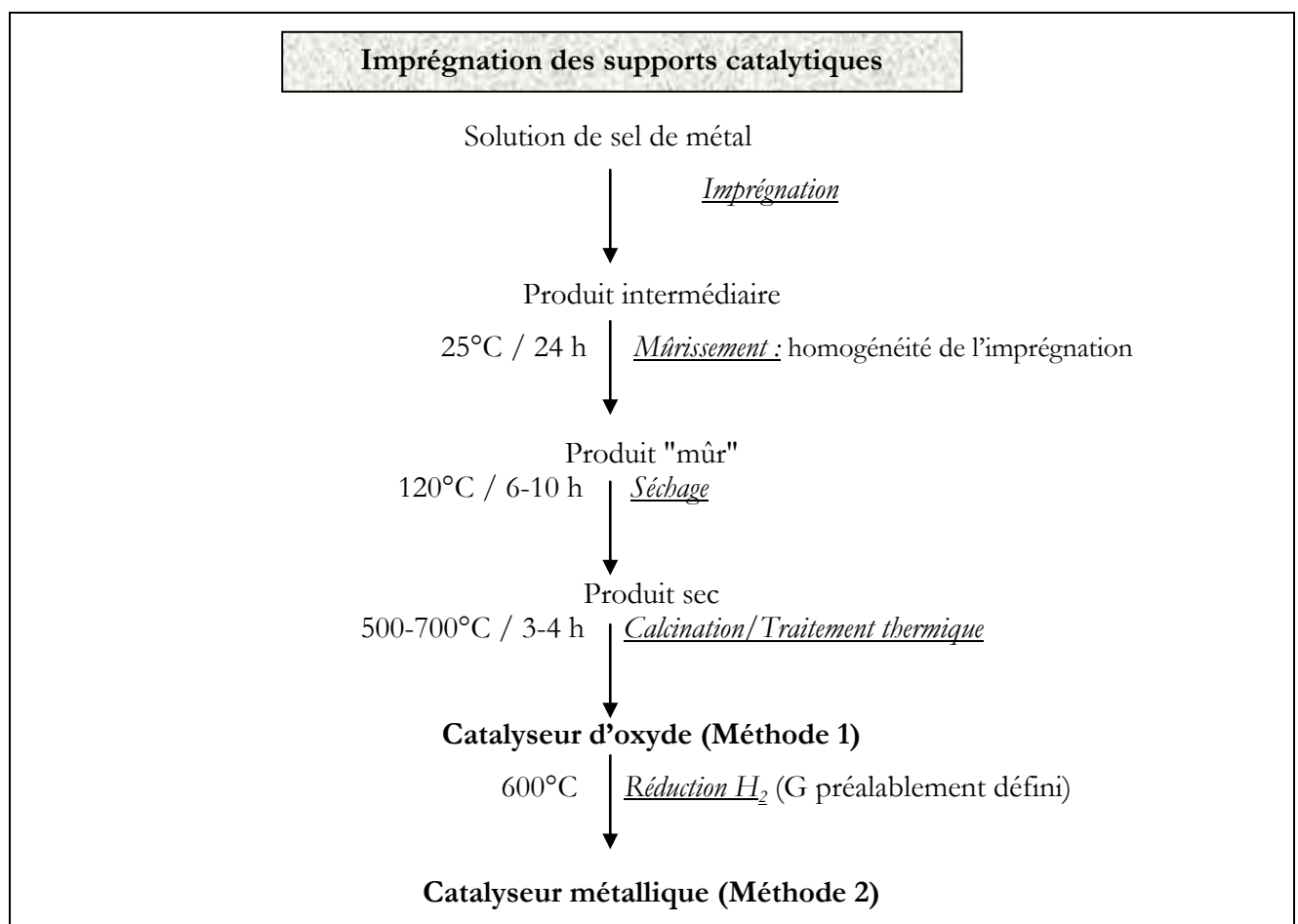


Figure 3.5 : Méthode d'imprégnation des supports catalytiques.

### 1.3.3- Paramètres opératoires relatifs aux premiers essais.

#### 1.3.3.1-Détermination des paramètres.

Une liste des paramètres opératoires à fixer a été dressée :

Première étape : fabrication des catalyseurs :

- Support minéral : nature, quantité,...

- Sel de métal : nature, quantité,...
- Adjuvant de dissolution : nature, volume, ..., (si c'est le cas),

Deuxième étape : synthèse de nanostructures carbonées.

- Température T,
- Gaz réactant : nature, débit, vitesse volumique
- Gaz de balayage : nature, débit, vitesse volumique
- Gaz réducteur : nature, débit, vitesse volumique
- Durée de traitement,

**Remarque :** pour l'étape nécessaire à l'élaboration des catalyseurs (Tableau 3.3), les paramètres opératoires à mettre en œuvre se basent sur les résultats de l'étude bibliographique (Cf. Chapitre II), notamment pour le choix

Etape	Paramètres Opératoires	Produit	Nature	Quantité	Remarques
Préparation du Catalyseur	<i>Support Minéral</i>	SPH 538 E	Extrudés Solide	30,00 g	Dans un premier temps, le produit ne sera pas broyé pour cause de pertes de charges.
	<i>Sel de Métal</i>	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Poudre Solide	3,15 g	Densité : non disponible
		$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Cristaux Solide	5,30g	Densité : non disponible
		$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cristaux Solide		
<i>Adjuvant de dissolution</i>	<u>Ethanol</u>	Alcool Liquide	A définir (quelques gouttes)	La dissolution favorise une répartition plus homogène des particules catalytiques sur le support.	

des sels métalliques.

**Tableau 3.3: Paramètres opératoires relatifs à l'élaboration de nanostructures carbonées.**

Au niveau de la synthèse des NSC, les paramètres opératoires seront choisis en s'appuyant sur la littérature en fonction des supports catalytiques élaborés, par la suite. L'élaboration de NSC à partir de précurseurs organiques liquides tient compte de la densité des produits (Tableau 3.4).

Synthèse de Nanostructures	<i>Catalyseurs</i>	$\text{Co} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Solide	m (g)	Analyses au MEB
		$\text{Fe} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Solide	m (g)	Analyses au MEB
	<i>Température (°C)</i>	-	-	600-750	
	<i>Débit de Gaz de Balayage (ml.min<sup>-1</sup>)</i>	Azote N <sub>2</sub>	Gaz	15	
		Argon Ar	Gaz	15	
	<i>Concentration de précurseur Organique réactant (g.m<sup>-3</sup>)</i>	Hex-1-ène C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Liquide	200,00	Densité : 0,6731 Masse Molaire : 84 g. mol <sup>-1</sup>
	<i>Débit de Gaz réactant (ml.min<sup>-1</sup>)</i>	Acétylène	Gaz	-	Densité : 0,906 Masse Molaire : 26,04 g. mol <sup>-1</sup>
<i>Durée de traitement (min)</i>	-	-	15 à 30 (Hex-1-ène)		

**Tableau 3.4 : Paramètres opératoires relatifs aux premiers essais.**

### 1.3.3.2-Détermination de la quantité de sel de métal.

L'élaboration de nanostructures de carbone (NSC) passe par la fabrication de catalyseurs hétérogènes en métal (aux) tel(s) que Co, Fe ou Co/Fe. Une méthode d'imprégnation susceptible de convenir a été décrite plus haut, et doit permettre d'aboutir à l'obtention de catalyseurs métalliques de bonne qualité.

Hypothèses : Les solutions de sels utilisées – acétate de Cobalt (II) tétrahydraté et nitrate de Fer (III) nonahydraté – peuvent conduire chacun à la formation de deux types d'oxydes :  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  respectivement. Cependant, les conditions expérimentales favorisent les formes plus réduites : les oxydes doivent être favorables à la forme oxydante et prédominantes.

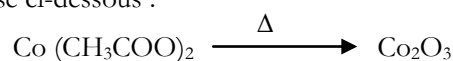
Si l'on passe par les sels solubles, les conditions oxydantes sont régies par une température élevée T et par une temps de réaction t relativement long, de l'ordre de 4 heures : ceci permet d'aboutir à des formes finales du type  $\text{Me}_2\text{O}_3$  où Me est le métal.

Dans le cas des poudres d'oxydes, après imprégnation, il existe une conservation des formes moins oxydées.

Remarque : la quantité de métal déposée peut être vérifiée et quantifiée par adsorption atomique.

Calcul de la masse de sel à mettre en œuvre :

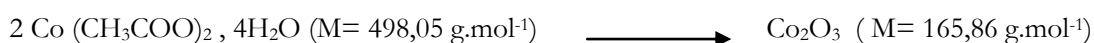
Soit le mécanisme schématisé ci-dessous :



Le catalyseur obtenu doit présenter la composition massique suivante :

$$\left. \begin{array}{l} 2,5 \% \text{ en masse Co} \\ 97,5 \% \text{ en masse } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} 100 \% \text{ en masse Co/ } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$$

Le but est de fabriquer une quantité de catalyseur m équivalente à 30,00 grammes. La quantité de sel à utiliser peut être déterminée de la manière suivante :



Par conséquent, la quantité d'oxyde à peser :

$$\text{Masse d'oxyde} = \% \text{ en masse Co} * (\text{M} (\text{Co}_2\text{O}_3) / (2 * \text{M} (\text{Co})))$$

La masse d'oxyde est équivalente à 3,5181 grammes.

La masse de sel de métal nécessaire à l'imprégnation de 30,00 grammes d'alumine activée SPH 538 E correspond à 3,17 grammes :

$$m = (\text{M} (2 \text{ Co} (\text{CH}_3\text{COO})_2) * 0,3 * m_{\text{oxyde}}) / \text{M} (\text{Co}_2\text{O}_3)$$

Remarque : concernant la détermination de la quantité de sel de fer nécessaire à l'élaboration d'un catalyseur Fe/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la méthode de calcul est rigoureusement la même. Les valeurs sont résumées dans le tableau 3.5.

Catalyseurs	Teneur en métal (% en masse)	Masse d'oxyde (g)	Masse de sel de métal (g)
Co/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	2,1108	1,9015
Co/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	3,5180	3,1692
Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	2,0730	3,2553
Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	3,4550	5,4255
Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	2,1132	2,2290
Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	3,5219	3,7141
Co/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,25	1,7590	1,5846
Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,25	1,7275	2,7128
Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,25	1,7610	1,8571

**Tableau 3.5: Détermination de la masse d'oxyde et de sel de métal pour la synthèse de catalyseurs.**

### ***1.3.3.2-Détermination du volume de solution***

La quantité de sel de métal qui vient d'être déterminée doit être dissoute dans un volume d'eau distillée auquel est rajouté un volume d'alcool permettant une dissolution plus facile du sel de métal.

La première possibilité consiste à immerger la masse d'alumine activée dans un volume suffisant. Seulement, une partie de la solution de sel de métal risque de ne pas être adsorbée par la masse en question.

La deuxième possibilité, plus rigoureuse, consiste à évaluer la quantité liquide nécessaire et suffisante pour saturer et imprégner l'adsorbant en totalité. Pour cela, il a été utile de mettre en œuvre un protocole simple consistant à évaluer le volume d'eau permettant de saturer une masse d'adsorbant équivalente à 1,50 grammes dans un premier temps puis à 5,00 grammes dans un second temps, cette dernière étape permettant de vérifier la reproductibilité malgré le facteur d'échelle. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.6 ci-dessous:

Adsorbants	Masse (g)	V <sub>H2O</sub> (ml)	V <sub>H2O</sub> (nombre de gouttes)
SPH 538 E	1,50	1,5 ± 0,05	47
SPH 538 E	1,50	1,45 ± 0,05	46
SPH 538 E	5,00	5,1 ± 0,05	159
SPH 538 E	5,00	5,0 ± 0,05	160

**Tableau 3.6: Détermination du volume d'eau pour une imprégnation totale de l'adsorbant.**

Pour procéder à l'imprégnation d'une masse d'adsorbant  $m$  équivalente à 30,00 grammes, il est nécessaire d'élaborer une solution (eau + alcool) de volume 30,00 ml. La quantité d'alcool étant fixée à 10%.

### ***1.3.3.3- Détermination de la masse de produit en fonction de la hauteur de couche $h$ .***

La hauteur de couche est un des facteurs non négligeables car elle est déterminante dans la qualité du produit obtenu. Il faut élaborer de nouveaux adsorbants parfaitement homogènes : les conditions opératoires requises doivent être identiques en tout point  $h_i$  constitué par la hauteur  $h$  de la couche, en particulier, en terme de distribution thermique. La quantité de produit à traiter ne doit donc pas être excessive afin que la position de la couche de support soit située au centre du milieu réactionnel. Le calcul qui détermine ce paramètre est :

$$h \text{ (mm)} = \frac{\text{Volume apparent de la masse de produit } V \text{ (mm}^3\text{)}}{\text{Aire de la section du réacteur } A \text{ (mm)}} = \frac{(m \text{ (mg)} / V_{\text{apparent}} \text{ (mg}\cdot\text{mm}^{-3}\text{)}) \cdot 10^3}{\pi \cdot R^2}$$

Lors du dimensionnement de notre réacteur, le cas où la hauteur de couche maximale serait  $h_{\text{max}} < 80,00$  mm a été retenu. Le diamètre du réacteur (Figure 3.4) et le volume apparent du produit (Tableau 3.1) sont aussi déterminants. Les conditions opératoires doivent tenir compte de ce critère défini tel que :

$$m \text{ (Me / } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{)} \leq m_{\text{max}}$$

$$m \text{ (Me / } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{)} \leq 1,8196 \text{ grammes}$$

De cette manière, le catalyseur est exposé à des conditions thermiques quasiment homogènes sur toute la hauteur du lit : les conditions seront donc optimales.

Les tests mettent en œuvre une masse de précurseur catalytique équivalente 1,50 grammes : la hauteur de couche atteint 65,94 mm.

## 1.4-Les plans d'expériences.

L'intérêt de mettre en place un plan d'expériences réside en le fait que la possibilité de conclure quant à l'influence de certains paramètres est extrêmement rapide. Si les techniques du Simplexe et du Carré Latin peuvent s'avérer faciles à mettre en œuvre lorsque l'étude est réalisée sur trois paramètres, elles deviennent plus complexes dès lors que quatre ou cinq paramètres sont mis en jeu. Ici, quatre paramètres vont pour l'hydrophobisation d'alumines activées (acidifiées) et de zéolithes. Dans le cas des nanostructures, l'influence relative à cinq paramètres sera étudiée.

### 1.4.1- Principe.

Dans le cas des supports hydrophobés « classiques », un plan d'expériences ayant déjà conduit à de bons résultats dans le cadre d'un autre type d'étude au sein du Laboratoire a été fait. Pour ce faire, une matrice de Doelhart est mise en œuvre<sup>158</sup>. Le tableau est rempli à partir d'une part des valeurs moyennes de chacun des paramètres considérés avec un écart-type, et d'autre part à partir des coefficients figurant dans le plan d'expériences.

### 1.4.2- Méthode.

#### 1.4.2.1- Paramètres opératoires mis en jeu.

Il est nécessaire d'évaluer l'impact des paramètres qui vont être utilisés : quatre paramètres opératoires seront optimisés :

- la **température**  $T_{II}$ , température relative à la deuxième étape,
- la **concentration**  $C^H$ , concentration relative à la deuxième étape,
- le **temps de séjour**  $\tau_{II}$  correspond à la hauteur de couche par rapport à la vitesse s'exprime en  $s^{-1}$ .

-la *vitesse volumique de gaz*  $V_{II}$  ou le *débit de gaz* existant lors de l'étape II  $G_{II}$ , sachant que les deux variables sont reliées par la relation suivante :

$$V_{II} = G_{II} / V$$

avec :

- $G_{II}$  = la vitesse volumique du gaz exprimée en  $m^3 \cdot h^{-1}$ ,
- $V$  = la quantité d'adsorbant exprimée en  $m^2$ ,
- $V_{II}$  = la quantité de phase gazeuse qui passe par unité d'adsorbant exprimée en  $h^{-1}$ .

**Remarque :**  $V$ ,  $G$  et  $\tau$  sont trois paramètres liés : la hauteur est directement proportionnelle à la quantité de produit.

La température du milieu réactionnel : elle constitue l'un des facteurs les plus importants et influe sur la qualité de la carbonisation de la surface du support aluminique. Aussi, la température moyenne est fixée à  $600^\circ C$  ( $873,15 K$ ). Dans le cas des adsorbants acidifiés, il a été choisi de travailler avec  $\Delta T = 30^\circ C$ .

La concentration : la détermination de la concentration limite permet de se conformer aux critères imposés par la méthode *Chemical Vapour Infiltration* (CVI) : la valeur seuil à ne pas franchir est  $C = 250 g \cdot m^{-3}$  avec une pression variant entre 100 et 5000 Pa. ( $1 atm = 1,013 \cdot 10^5 Pa$ ). Ceci amène au calcul du pourcentage volumique correspondant à la quantité de gaz remplacée par un corps étranger :

$$100 / 1,013 \cdot 10^5 \approx 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ c'est-à-dire } 10^{-1} \% \text{ volumique}$$

avec : unité du % volumique :  $g \cdot m^{-3}$

#### 1.4.2.2-Etablissement d'une relation entre le toluène et l'hex-1-ène.

##### Cas du toluène :

Soit une concentration équivalente à  $C = 30,00 mg \cdot m^{-3}$ , ce qui correspond à une teneur de 7,844 vpm ( $7,844 \cdot 10^{-6}$ ) c'est-à-dire  $7,844 \cdot 10^{-4} \% vol.$  de produit dans la phase gazeuse. Par conséquent, 0,1% vol correspondra à une concentration  $C = 3,80 \cdot 10^3 mg \cdot m^{-3}$  en toluène. De même, une concentration de  $C = 1,00 mg \cdot m^{-3}$  correspondra à 0,26 vpm (ou encore  $0,26 \cdot 10^{-4} \% vol.$ ).

##### Rapport entre le toluène et l'hexène :

Si l'on considère les densités volumiques de chacun des solvants organiques :

$$d_{Toluène} = 0,868 g \cdot cm^{-3} \text{ et } d_{Hexène} = 0,673 g \cdot cm^{-3}$$

Le rapport conduit à la relation :

$$Q_{Toluène} / Q_{Hexène} = 0,868 / 0,673 = 1,29 \text{ c'est-à-dire } Q_{Toluène} = 1,29 Q_{Hexène}$$

Par conséquent, à  $C = 1,29 mg \cdot m^{-3}$  correspondra à 0,26 vpm (ou encore  $0,26 \cdot 10^{-4} \% vol.$ ). Les masses molaires de ces deux constituants étant:

$$M_{Toluène} = 92 g \cdot mol^{-1} \text{ et } M_{Hexène} = 84,16 g \cdot mol^{-1}$$

Le rapport des masses molaires conduit à :

$$M_{Toluène} / M_{Hexène} = 92 / 84,16 = 1,095 \text{ c'est-à-dire } Q_{Toluène} = 1,095 Q_{Hexène}$$

**Cas de l'hexène :**

On a vu que  $1\text{mg.m}^{-3} = 0,26\text{ vpm} = 0,26.10^{-4}\text{ \% vol}$ , pour que ce même volume soit pris par l'hexène, il faut que sa concentration soit :

$$1,0\text{ mg.m}^{-3} * 1,095 = 1,095\text{ mg.m}^{-3}$$

Or, travailler dans les conditions limites revient à travailler à :  $C_{0\text{hexène}} = 250\text{ g.m}^{-3}$  qui correspond à :

$$1\text{mg.m}^{-3}\text{ correspond à } 0,26.10^{-4}\text{ \% vol}$$

$$250\ 000\text{ mg.m}^{-3}\text{ correspond à } 59,1.10^{-1}\text{ \% vol}$$

Par conséquent, on a 5,91% vol en vapeur d'hexène et 94,09% vol en azote  $\text{N}_2$ . Les limites sont donc légèrement dépassées car CVI = [ 0,1-5,0] % vol.

**1.4.2.3-Perspectives.**

Les concentrations utilisées pour réaliser l'hydrophobisation de supports acidifiés se situent entre  $C_{\text{min}} = 0,5\text{ g.m}^{-3}$  et  $C_{\text{max}} = 4,5\text{ g.m}^{-3}$  avec  $\Delta C = 1\text{ g.m}^{-3}$ . Par conséquent, les valeurs suivantes seront testées :

$$C = 0,5\text{ g.m}^{-3}, 1,5\text{ g.m}^{-3}, 2,5\text{ g.m}^{-3}, 3,5\text{ g.m}^{-3}\text{ et } 4,5\text{ g.m}^{-3}$$

**Vitesse volumique.**

Dans un premier temps, il faut considérer un débit moyen tel que :  $G(\text{N}_2) = 100\text{ ml.min}^{-1}$  (quantité de gaz utilisé pour sécher la surface) avec une masse d'adsorbant, dans le réacteur, équivalente à 15,00 grammes. Soit :

$$V = \text{quantité de produit} / \text{densité apparente de produit (Tableau 3.1)} = q/d$$

Dans les conditions standard :  $T_1 = 25^\circ\text{C}$ . La vitesse volumique a pour expression :

$$VII_{\text{conditions standard}} (\text{min}^{-1}) = G(\text{N}_2) / V$$

Dans le cas où la température du milieu réactionnel  $T_2$  ( $^\circ\text{C}$ ), l'expression de la vitesse volumique sera donc:

$$VII_{\text{milieu réactionnel}} (\text{min}^{-1}) = VII_{\text{conditions standard}} (\text{min}^{-1}) * [(T_2 + 273,15) / (T_1 + 273,15)]$$

**Perspectives :**

G II (standard) prendra pour valeur :

$$G_{\text{moy}} = 100\text{ ml.min}^{-1}.$$

Avec  $\Delta G = 30\text{ ml.min}^{-1}$ .

Les déterminations dans le cas de chacun des adsorbants ont été faites et figurent dans le tableau 3.7 ci-après.

Produits	Masse de produit (g)	Masse volumique apparente ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	Débit GII ( $\text{ml.min}^{-1}$ )	Vitesse volumique VII ( $20^\circ\text{C}$ ) ( $\text{h}^{-1}$ )	Vitesse volumique VII ( $600^\circ\text{C}$ ) ( $\text{h}^{-1}$ )
AA 1,5-3	15,00	831	70	232,68	681,75
			100	332,41	973,96
SPH 1515	15,00	641	70	179,48	525,88
			100	256,40	751,25
SPH 538 E	15,00	591	70	165,48	484,86
			100	236,4	692,65
Tamis 13X	15,00	667	70	186,76	547,21
			100	266,80	781,72

Tableau 3.7: Influence des propriétés physiques du support sur la vitesse volumique.

La vitesse volumique VII imposée au milieu réactionnel est directement liée à la masse volumique apparente de l'adsorbant. Pour un même débit de gaz, la vitesse volumique de l'azote est plus élevée dans le cas de la carbonisation du support AA 1,5-3 que dans celui de l'alumine activée AA 1,5-3.

De même, VII est d'autant plus élevé que la température du milieu est importante.

### 1.4.3- Application aux adsorbants hydrophobés.

Le plan d'expériences a été établi à partir du tableau 3.8 ci-dessous, composés de coefficients relatifs à chacun des paramètres mis en jeu lors de l'étude :

N° Essai	Concentration C (g.m-3)	Température T (°C)	Débit G (ml.min-1)	Temps $\Delta\tau$ (min)
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3	-1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4	0,5000	0,8660	0,0000	0,0000
5	-0,5000	-0,8660	0,0000	0,0000
6	0,5000	-0,8660	0,0000	0,0000
7	-0,5000	0,8660	0,0000	0,0000
8	0,5000	0,2887	0,8165	0,0000
9	-0,5000	-0,2887	-0,8165	0,0000
10	0,5000	-0,2887	-0,8165	0,0000
11	0,0000	0,5774	-0,8165	0,0000
12	-0,5000	0,2887	0,8165	0,0000
13	0,0000	-0,5774	0,8165	0,0000
14	0,5000	0,2887	0,2041	0,7906
15	-0,5000	-0,2887	-0,2041	-0,7906
16	0,5000	-0,2887	-0,2041	-0,7906
17	0,0000	0,5774	-0,2041	-0,7906
18	0,0000	0,0000	0,6124	-0,7906
19	-0,5000	0,2887	0,2041	0,7906
20	0,0000	-0,5774	0,2041	0,7906
21	0,0000	0,0000	-0,6124	0,7906

**Tableau 3.8: Plan d'expériences mis en œuvre pour l'hydrophobisation des adsorbants existants.**

Ce tableau permet d'obtenir rapidement des résultats concernant l'influence des paramètres en un nombre réduits d'expériences : les résultats des essais de la seconde moitié du tableau sont prévisibles grâce aux premiers.

### 1.4.4- Cas des nanostructures de carbone élaborées à partir d'un précurseur organique liquide.

Ici, le plan d'expériences (Tableau 3.9) est établi sur la base de l'étude bibliographique réalisée. Une adaptation des paramètres utilisés dans le cas de l'utilisation d'un précurseur gazeux (acétylène) au cas du précurseur organique liquide (hex-1-ène).

La masse de catalyseur métallique Co/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mise en œuvre équivaut à 500 mg et le débit du gaz de balayage (N<sub>2</sub>) est de 750 ml.min<sup>-1</sup>.



N°Essai	Concentration (g.m <sup>-3</sup> )	Température (°C)	Temps (min)
1	30	650	15
2	60	650	15
3	30	650	30
4	90	650	60
5	60	650	60
6	30	650	60
7	90	650	15
8	90	750	60
9	60	750	60
10	30	750	60
11	90	650	30
12	60	650	30
13	90	750	30
14	90	750	30
15	30	750	30
16	90	750	15
17	60	750	15
18	30	750	15

Tableau 3.9: Plan d'expériences mis en œuvre pour Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les résultats obtenus doivent conduire aux premières conclusions concernant l'influence des paramètres.

## 2- Analyses quantitatives et qualitatives des produits issus des procédés CVD-PC et CVD-PHNC.

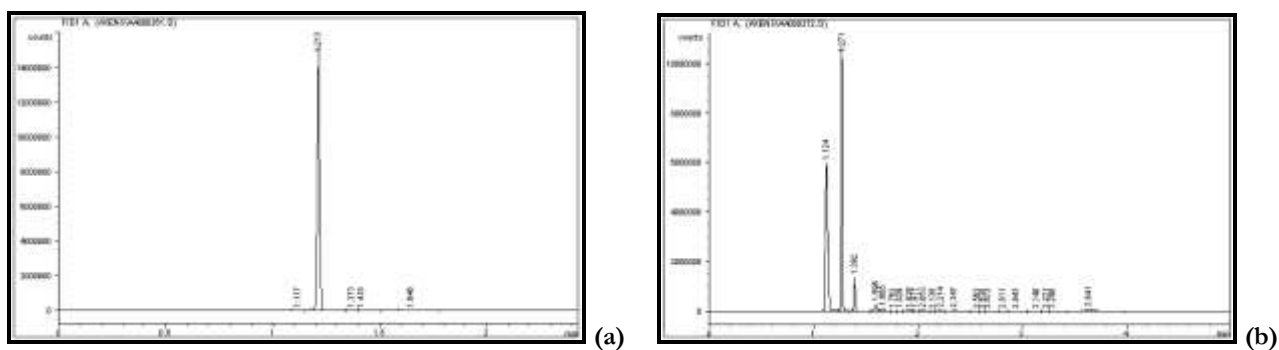
Durant la fabrication des supports hydrophobés, l'évolution de la dégradation du précurseur organique est suivie : cela permet de quantifier les teneurs de chacun des constituants se retrouvant en aval au cours du temps ainsi que de les identifier.

### 2.1- Analyse quantitative.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique de séparation sur la colonne et d'analyse des composés moléculaires thermostables, à l'état de gaz. La méthode s'applique donc aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition dans l'injecteur : il s'agit de la seule méthode sélective en phase gazeuse pour l'analyse d'hydrocarbures.

**Méthode :** Pour effectuer les analyses chromatographiques de gaz en amont et en aval, un chromatographe spécifique aux analyses en phase gazeuse Hewlett Packard 5890 A Series II est utilisé. Le principe consiste à prélever en amont du réacteur, comme en aval, un volume équivalent à 1ml de "gaz", à l'aide d'une seringue *Hamilton*. Ainsi, le nombre de constituants se trouvant à l'entrée ou à la sortie du réacteur peut être analysé.

La figure 3.6 montre le chromatogramme obtenu dans le cas de l'hex-1-ène. Le temps de rétention caractéristique est équivalent à  $1,215 \pm 0,02$  minutes. L'aire totale du pic affecté à l'hex-1-ène est proportionnelle à la concentration de produit mise en œuvre.

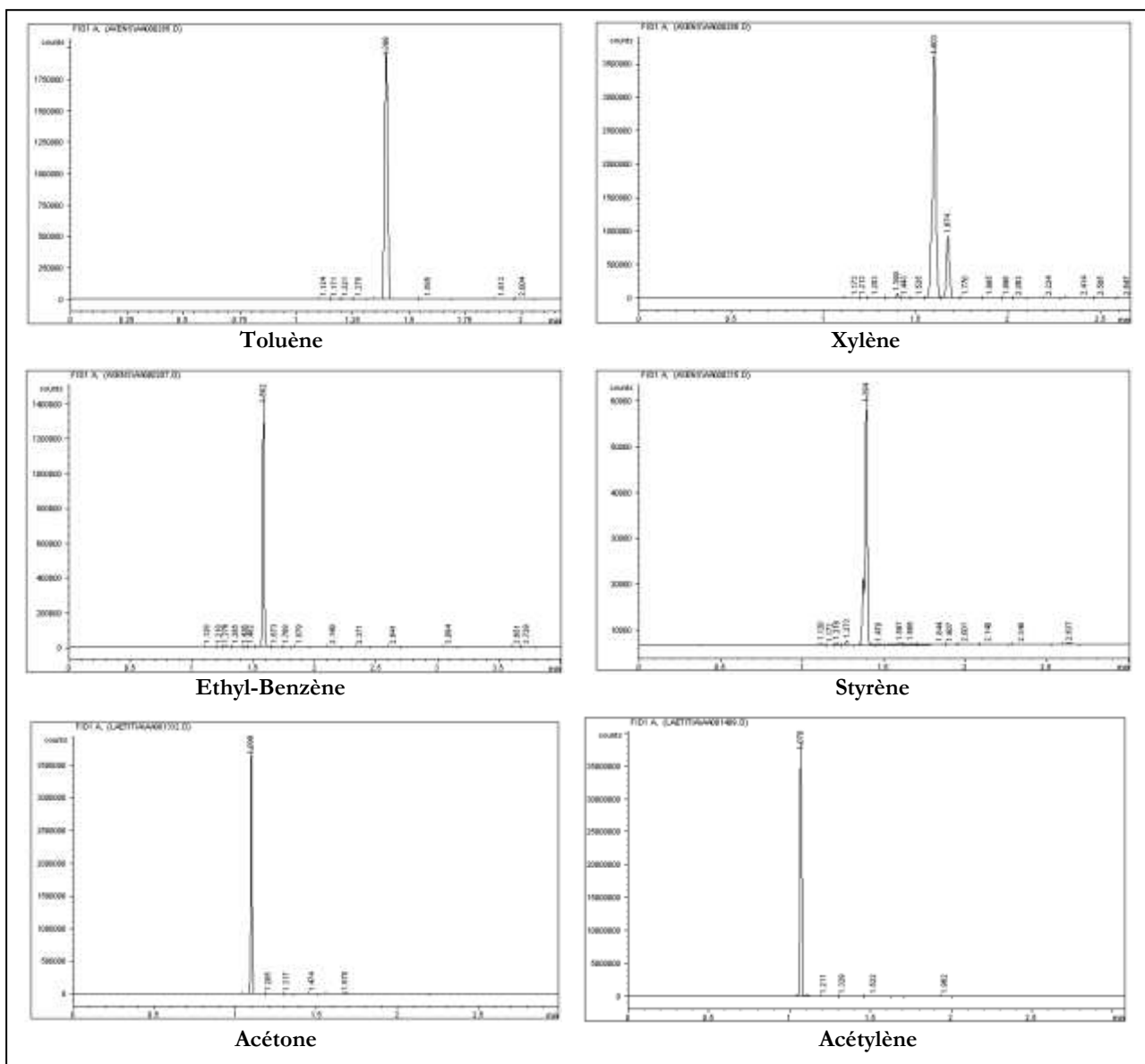


**Conditions d'analyse :**

Colonne :                      Température (four) :

**Figure 3.6 : Chromatogrammes prélèvement en amont du réacteur (a) - en aval du réacteur (b).**

Par ailleurs, des analyses chromatographiques sur des produits purs permettent d'évaluer les temps de rétention de certains constituants susceptibles de pouvoir être retrouvés en aval du réacteur (figure 29b) :



**Figure 3.7: Chromatogrammes correspondant aux analyses de précurseurs carbonés purs.**

---

## 2.2- Analyse qualitative.

### 2.5.1- Principe.

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer des structures moléculaires. Le spectromètre de masse est couplé avec une unité de chromatographie en phase gazeuse. On a ainsi une association entre une méthode séparative et une méthode d'identification qui va permettre d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces.

### 2.5.2- Matériel et méthode.

L'appareil utilisé est un spectromètre de masse PERKIN ELMER Q-mass 910.

Méthode : un volume d'effluents est prélevé sur des adsorbants de type TENAX et/ou CARBOXEN. De manière générale, ce volume est équivalent à 10 ml. Ensuite, la désorption de ces tubes de prélèvement est effectuée. Pour éviter d'atteindre la saturation, et afin d'obtenir des résultats facilement interprétables, l'ajout d'un split en amont ainsi que d'un split en aval sont nécessaires.

Le spectrogramme obtenu est ensuite analysé, sachant que pour chaque pic, une gamme de molécules – susceptibles de répondre aux caractéristiques détectées – est proposée avec un pourcentage de probabilités affecté pour chacune d'entre elles.

## 3- Caractérisation de la porosité des matériaux.

### 3.1-Surface spécifique (B.E.T).

La connaissance de la surface spécifique, est de grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide (extrudés ou billes), quels que soient les domaines d'application. Elle contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci est en présence d'autres matériaux : la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux.

Les résultats des analyses permettent ainsi d'apprécier la qualité de la hydrophobisation du support existant ainsi que celle du précurseur catalytique.

#### 3.1.1- Matériel.

L'appareillage permettant la détermination de la surface spécifique est un ASAP 2400 de Micromeritics. Il constitue un ensemble homogène composé d'un module de dégazage à douze postes indépendants seulement pour la température, et, d'un module d'adsorption/désorption à six postes de mesure.

Les phases d'adsorption et désorption sont entièrement automatisées et pilotées par logiciel sur micro-ordinateur. Il faut aussi compter avec les gaz réactifs : l'hélium qualité N55, l'azote liquide, l'azote gaz de qualité R.

### 3.1.2- Méthode.

#### **3.1.2.1-Définition et principe.**

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Le phénomène d'adsorption se manifeste lorsque l'un gaz est mis au contact d'un corps solide, une partie des molécules d'adsorbat disparaît de la phase gazeuse pour se fixer à la surface du solide. Suivant la nature des liens entre les atomes superficiels du solide et les atomes du gaz adsorbé, on distingue :

- la physisorption où les forces d'interaction sont les forces de Van der Waals,
- la chimisorption où il y a formation de liens entre les atomes où molécules adsorbés.

Le principe physique, basé sur l'adsorption de gaz (en général, l'azote) à basse température, permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre ou de solide, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce aux forces de Van der Waals à la surface de la poudre ou du solide; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser; elles se manifestent toujours à des températures basses, quelque soient la nature chimique des corps en présence<sup>159</sup>.

#### **3.1.2.2-Principe de la théorie BET (Brunauer Emmet Teller).**

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET -1938)<sup>159</sup>. Elle permet, à partir des résultats de la porosimétrie à azote, de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé.

La méthode consiste à injecter un volume  $V_i$  d'azote gazeux, jusqu'à une pression  $P_0$ , dans une enceinte contenant l'échantillon et dont la température se situe aux alentours de  $-196^\circ\text{C}$ , température proche de celle de condensation de l'azote. Par conséquent, il va s'adsorber sous forme liquide à la surface de la poudre. Ce phénomène engendre une diminution de la pression d'azote dans l'enceinte jusqu'à une pression d'équilibre  $P_i$ .

Une fois l'équilibre atteint, un volume  $V_2$  d'azote est injecté, jusqu'à obtenir à nouveau la pression  $P_0$ . Une fois l'équilibre en pression atteint, après adsorption du gaz sur l'échantillon, on a la pression  $P_j$ .

L'étude se poursuit selon ce modèle jusqu'à ce que la pression d'équilibre après adsorption soit égale à la pression  $P$  elle-même<sup>160</sup>.

#### **3.1.2.3-Réalisation d'une mesure.**

La quantité d'échantillon introduite dans la cellule est telle que la surface de l'échantillon est comprise entre 40 et 60  $\text{m}^2$ .

Préparation et dégazage de l'échantillon : le but est d'évacuer les molécules d'eau ou de CO<sub>2</sub> existant dans la structure poreuse de l'échantillon en procédant à un dégazage de l'échantillon sous vide et à température appropriée. Pour des adsorbants (billes ou extrudés) de granulométrie inférieure à 2,36 mm, le dégazage se fait sur le produit de masse  $m_1$  tel quel. La durée de dégazage est fonction du produit. Après le dégazage, la nouvelle masse  $m_2$  est notée. On en déduit ainsi, la masse  $m_s$  de l'échantillon mise en œuvre qui se calcule :

$$m_2 - m_1 = m_s \text{ (g)}$$

Mesures d'adsorption d'azote : l'échantillon est préparé, placé sur un porte-échantillon puis immergé dans un bain réfrigérant (azote liquide) contenu dans le dewar. Les cellules sont ensuite équipées des manteaux poreux qui permettent de maintenir constant le niveau d'azote liquide autour de la cellule. Le volume mort est déterminé à l'aide de l'hélium.

Injection de l'adsorbat: la méthode classique utilise l'azote.

L'isotherme d'adsorption prend en compte uniquement les pressions relatives comprises entre 0 et 1 mais l'intervalle des pressions relatives comprises entre 0 et 0,3 -domaine de validité de l'équation BET (sous forme linéaire)- est suffisant pour la détermination de la surface spécifique.

#### **3.1.2.4-Calcul de la surface spécifique.**

Le calcul de surface spécifique est basé sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de : définir la quantité de gaz adsorbé, calculer l'aire de la monocouche formée et donc connaître la surface spécifique du solide<sup>159</sup>.

En général le domaine de linéarité ne s'étend pas au-delà d'une pression relative de 0,3. Le volume de gaz nécessaire pour recouvrir le solide d'une couche monomoléculaire permet alors de calculer la surface spécifique  $S$  (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) de l'échantillon :

où :

$$S = \frac{1}{m} N * a_s * \frac{V_m}{VM}$$

$m$  : masse de l'échantillon,

$N$  : nombre d' Avogadro,

$a_s$  : aire effectivement occupée par une molécule d'adsorbat ( $a_s = 0,162 \text{ nm}^2$ )

$VM$  : volume molaire de l'adsorbat (azote) ( $VM= 22\ 414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ )

Les valeurs de surface d'une molécule de gaz sont connues.

$$S = \frac{1}{m} X 4,35 V_m$$

Remarque : la molécule d'azote est caractérisée par une surface de 16,2 A<sup>2</sup>, celle du Krypton de 20,2 A<sup>2</sup> et celle de l'argon de 16,6 A<sup>2</sup>... (molécules les plus courantes). Ces valeurs étant données pour une température de 77 K.

### **3.1.2.5-Principales caractéristiques.**

La physisorption est un phénomène réversible présentant les caractéristiques suivantes:

- elle s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement structurel sur la surface,
- elle peut conduire à une couverture de l'adsorbant par plus d'une couche, ce qui permet la mesure du volume poreux,
- à haute température, elle n'a pas lieu (ou pour ainsi dire pas) : la préparation de surfaces suffisamment propres pour la réalisation de mesures précises est donc plus simple,
- l'énergie d'activation étant inexistante, l'équilibre d'adsorption physique est rapidement atteint à l'exception de l'adsorption dans les petits pores où la diffusion peut limiter la vitesse d'adsorption,
- elle **est entièrement réversible** : l'adsorption et la désorption peuvent être étudiées simultanément,
- les molécules adsorbées ne sont pas limitées à des sites particuliers et sont libres de couvrir toute la surface<sup>161,162</sup>.

## **3.2 -Détermination du volume poreux.**

L'adsorption complète permet de connaître une caractéristique supplémentaire: le volume total poreux de l'échantillon ; et, le phénomène inverse, la désorption, donne accès à la distribution poreuse de ce même échantillon<sup>159</sup>.

## **3.3-Détermination du volume poreux total.**

Cette détermination permet de mesurer le volume total des pores de diamètre inférieur à 8 µm à l'aide d'un pycnomètre à mercure. Trois réactifs sont utilisés : du mercure tridistillé, de la graisse Apiezon qualité N et du dégraissant.

$$VPT = \frac{1}{dgr} - \frac{1}{DAb}$$

Le volume poreux total (VPT) est donné par la formule :

Pour calculer le VPT, il faut donc connaître la densité absolue (DAb) et la densité de grain (dgr). La DAb est déterminée pour chaque type de produit au pycnomètre à hélium.

Mesure de la densité de grain (dgr) : Avant la mesure, le produit à tester est versé dans une éprouvette, puis est pesé au mg près : sa masse est m.

La détermination du volume de produit à tester est réalisée en deux temps : tout d'abord, les différentes parties du pycnomètre sont isolées (position neutre), une première lecture de la hauteur de mercure H<sub>1</sub> est faite. Ensuite, le solide est immergé dans le mercure sous une pression absolue d'environ 1,8 kg/cm<sup>2</sup> (pression atmosphérique (760 mm Hg) plus la hauteur de la colonne de mercure entre le point médian de l'échantillon et le ménisque (620 mm Hg en moyenne)) ce qui correspond à la pénétration du mercure à travers les pores de diamètre supérieur à 8 µm environ. Ceci correspond à la deuxième lecture de la hauteur de mercure H<sub>2</sub>. Le volume de produit est donné par la formule :

$$V_2 = S * (H_1 - H_2)$$

Par différence avec le volume de l'éprouvette vide, on détermine le volume apparent du produit à tester, soit

$$V = V_1 - V_2.$$

La densité de grain est donnée par :

$$d_{gr} = P / V$$

### 3.4- Répartition poreuse.

La porosimétrie au mercure permet de déterminer la répartition du volume des pores des adsorbants.

#### 3.4.1-Principe.

Lorsqu'un liquide non mouillant (mercure) pénètre dans un capillaire de rayon « r », la force qui s'oppose à sa pénétration est donnée par la formule :

$$2\pi * r * \gamma * \cos \theta$$

avec :

$\gamma$  : tension superficielle,

$\theta$  : angle de contact du liquide avec la paroi.

Si l'on force en appliquant au liquide une pression P, le capillaire se remplit dès que :

$$\pi r^2 * P = 2\pi r * \gamma * \cos \theta$$

c'est-à-dire :

$$P = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{Loi de Kelvin})$$

Cette équation est utilisée pour la mesure de répartition des pores en assimilant les pores à des capillaires cylindriques. Tout accroissement de la pression à une valeur correspondant à P entraîne une pénétration du mercure dans les pores de rayon r.

Cette loi dans le cas d'un liquide non mouillant et de pores cylindriques est exprimée par l'équation de Washburn :

$$D = - (1/P) 4 \gamma \cos \theta$$

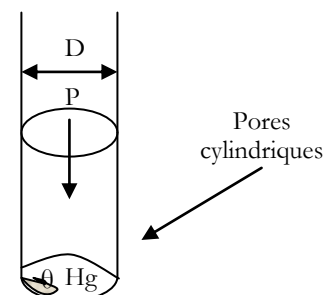
avec :

D : diamètre des pores,

P : pression appliquée,

$\gamma$  : tension de surface,

$\theta$  : angle de contact



L'équation de Washburn permet donc de relier le diamètre des pores à la pression appliquée. En mesurant le volume de mercure ayant pénétré dans les pores pour une pression donnée, il sera possible d'établir la relation entre le diamètre et le volume des pores.

En faisant la mesure à différentes pressions, la relation entre le diamètre des pores et le volume de ces pores peut être établie. Les résultats sont exprimés en terme de répartition poreuse (REP) où le diamètre des pores est porté en abscisse et volume cumulé des pores en ordonnée.

Dans le cas des adsorbants étudiés l'angle de contact du mercure est de  $\theta = 141^\circ$ .

La valeur de la tension superficielle du mercure est de  $\gamma = 485 \text{ dynes.cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

### 3.4.2- Appareillage.

Les analyses de répartitions poreuses ont été effectuées à l'aide d'un porosimètre à mercure Autopore III modèle 9400 comprenant :

- un module à quatre postes effectuant dégazage, remplissage de mercure et points de mesure en basse pression,
- un module à deux postes effectuant : les points de mesures en haute pression,
- un micro-ordinateur.

A cela s'ajoutent les réactifs : du mercure tridistillé, de l'huile haute pression Micromeritics, de la graisse Apiezon H ainsi que du Forane 141 B pour nettoyage des porosimètres.

### 3.4.3- Méthode.

Conditionnement des produits : les adsorbants sont conditionnés au minimum deux heures à  $300^\circ\text{C}$ .

Masse de l'échantillon mise en œuvre : la masse de produit est fonction de du volume poreux du produit. En fait, la masse de l'échantillon est égale à :

avec :

$$M_g = \frac{100 * 0,65}{VPT} * V_{mm}$$

$V_{mm}$  : volume maximum mesurable dans la cellule ( $V_{mm} = 1,057$ ),

VPT : volume poreux total en  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ,

$M_g$  : masse d'échantillon à mettre en œuvre,

Expression des résultats : elle est donnée par le rapport d'analyse qui comprend :

- le volume total introduit  $\text{ml. g}^{-1}$ ,
- la surface totale  $\text{m}^2. \text{g}^{-1}$ ,
- le diamètre médian des pores  $\mu\text{m}$ ,
- la surface moyenne des pores  $\mu\text{m}$ ,
- le relevé diamètre des pores / volume introduit ainsi que la courbe correspondante (répartition poreuse)
- le diamètre médian par volume.

L'erreur relative sur une mesure isolée est de  $E = \pm 1,8\% - 2,2\%$  et sur la méthode analytique :  $E = \pm 0,3\% - 0,4\%$ .



## 4-Répartition métallique des catalyseurs.

Une microsonde électronique est un microscope électronique à balayage équipé de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) et muni d'une régulation de courant. Il est adapté à la microanalyse X de matériaux solides : cette technique non destructive permet de déterminer la concentration des éléments présents dans un volume de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . Elle s'effectue par référence à des témoins. L'échantillon analysé et les témoins doivent présenter un état de surface parfaitement plan.

Cependant, elle reste incomplète pour les petites surfaces notamment poreuses : elle est donc semi- quantitative.

On note R le coefficient de répartition de telle sorte que :

- $R < 1$  correspond à une répartition « en cuvette » (moins importante au centre) ou « en oreilles » (très accentuée aux extrémités),

- $R > 1$  est représentatif d'une courbe de répartition « en dôme ».

### 4.1- Matériel.

Pour la préparation de l'échantillon, une meule MECAPOL P220V Presi est employée pour façonner les extrudés qui sont ensuite métallisés avec un appareil Baltec- CED 030. L'analyse est faite par une microsonde électronique CAMECA SX 50 (AXENS IFP Group Technologies) équipée de :

- quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) avec cristaux conventionnels ou multi couches,

-d'un spectromètre à sélection d'énergie (EDS) Tracor,

-d'un piège à azote liquide et d'une fuite d'air, limitant la contamination sur les échantillons, pour une analyse plus juste des éléments légers.

### 4.2- Méthode.

Préparation: un cylindre creux comporte sur l'une de ses faces un scotch double face. Le tout est collé sur une plaque de manière à faire coïncider le cylindre et les trous de la plaque. Le scotch est ensuite percé et les extrudés placés dans chacun des trous. Ensuite, une résine époxy résultant du mélange poudre- liquide (1/2 dose de poudre Citofix + 1 dose de Citofix liquide) est coulée. Les échantillons préparés sont mis à l'étuve 4 heures.

Meulage: une force de 2 daN est exercée sur les échantillons. Sous un certain débit d'eau, les matériaux sont meulés avec un papier de grains 1200  $\mu$  pendant 2 minutes puis 4000  $\mu$  pendant 2 minutes puis enfin par une feutrine afin d'obtenir une surface plane. Le produit est ensuite séché.

Métallisation: elle vise à déposer du carbone à la surface de l'échantillon, sous vide, de manière à éliminer toutes les charges électriques pouvant perturber les bombardements.

Une couche de laque d'argent est ajoutée, ceci afin de créer un contact avec le porte- échantillon.

## 5- Hydrophobie des matériaux.

### 5.1- Adsorption de vapeur d'eau à 60% de pression saturante.

Il s'agit de déterminer la quantité d'eau fixée – adsorption physique et adsorption permanente – par l'alumine activée où le tamis moléculaire dans une atmosphère où la pression de vapeur d'eau est égale à 60% de la pression de vapeur saturante pour une température donnée. La technique sera uniquement mise en œuvre dans le cadre des travaux de recherches rapportés dans le Chapitre IV.

#### 5.1.1- Matériel.

La liste des appareillages nécessaires est la suivante :

- une pompe à palette,
- un dessiccateur à vide, appelé enceinte d'adsorption,
- un pèse- filtre à couvercle coiffant,
- un four de réactivation à 300°C,
- une armoire thermostatée,
- des pinces de laboratoires,

Une solution aqueuse de bromure de sodium pur cristallisé avec présence de cristaux en excès sera utilisée.

Enfin, le degré hygrométrique de l'atmosphère au-dessus d'une telle solution est de 59,5 % à 15°C et 57,0 % à 30°C

#### 5.1.2- Méthode.

Une masse de 2 grammes de produit est placée dans une atmosphère où la pression de vapeur d'eau est égale à 60 % de la pression de vapeur saturante pour une température de 20°C. Cette pression est obtenue au dessus d'une solution aqueuse saturée de bromure de sodium, maintenue à 15°C. L'équilibre est atteint plus rapidement en éliminant l'air de l'enceinte.

Expression des résultats : la valeur  $E_{0,6}^{20^\circ\text{C}}$  est déterminée à partir de la relation suivante :

$$E_{0,6}^{20^\circ\text{C}} = \frac{(P_2 - P_1) \times 100}{(P_1 - P_0)}$$

avec :

- $P_0$ : le poids du pèse-filtre vide,
- $P_1$  : le poids avant l'adsorption,
- $P_2$  : le poids après l'adsorption,

### 5.2- Angle de mouillabilité.

Ce deuxième type de test permettant l'évaluation de l'hydrophobie du matériau sera uniquement mise en œuvre dans le cadre des travaux de recherches faisant l'objet du Chapitre V.

### 5.2.1- Principe.

La mouillabilité caractérise l'aptitude qu'aura le liquide à s'étaler sur la plus grande surface possible lorsqu'on le déposera sur le solide. Elle est quantifiable par la détermination de l'angle de contact  $\theta$  que fait une goutte de liquide avec la surface du solide. L'étalement du liquide n'est parfait que si l'angle de contact est nul. Ainsi, la mouillabilité du matériau est bonne pour  $\theta < 60^\circ$  <sup>163</sup>.

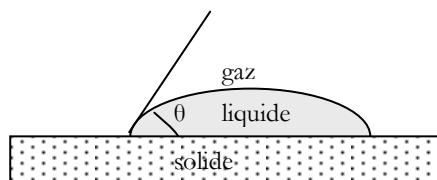


Figure 3.8: Angle de mouillabilité d'un liquide sur un plan solide.

L'angle de contact (Figure 3.8) dépend de trois tensions interfaciales  $\gamma_{LS}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{GS}$ , agissant sur la ligne de contact entre les phases solide (s), liquide (l) et gazeuse (g). En se plaçant à l'équilibre, les forces parallèles à la surface s'annulent. De là, découle la relation suivante :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}}$$

L'hydrophobie sera appréciée à la valeur du coefficient de mouillabilité  $K_w$ . Ce paramètre est défini par l'équation :  $K_w = \cos \theta$ . Ainsi :

- $K_w = 1$  correspond à la mouillabilité parfaite : le matériau aura un caractère hydrophile,
- $K_w = -1$  correspond à l'absence de mouillabilité : le matériau aura un caractère hydrophobe<sup>164</sup>.

### 5.2.1- Matériel et Méthode.

L'appareil utilisé pour la réalisation des mesures est un goniomètre Digidrop modèle R&D de la marque GBX.

Préparation de la pastille : les produits élaborés se présentent sous forme d'extrudés qui ne peuvent être manipulables pour cette analyse. Par conséquent, il faut conférer au produit une autre surface : pour cela, la technique du pastillage est utilisé. Les NSC sont broyés finement puis mis sous la pastilleuse durant 10 minutes sous une pression de 9 bars.

Mesure de l'angle de contact : pour la détermination des angles, le mode cinétique est utilisé. Le volume de la goutte déposée sur le matériau est de  $4\mu\text{L}$  : la figure 3.9 montre les trois temps de l'expérimentation<sup>165</sup>. Le résultat représente la moyenne de la valeur de l'angle gauche AG et de celle de l'angle droit AD. Trois gouttes sont déposées sur chacun des adsorbants : ceci permet d'avoir des données plus pertinentes.



Figure 3.9: Dépôt automatique de la goutte.

L'erreur relative de la mesure est de  $\pm 0,2^\circ$  avec la méthode ADSA.

### 5.3- Perte au feu (PAF).

Si dans le cas de matériaux élaborés selon la méthode CVD-PHNC, il est possible d'élaborer 15 à 16 grammes de produits modifiés, dans le cas de la synthèse de nanostructures de carbone (CVD- PC), l'installation ne permet de fabriquer que des petites quantités (2,5-3,5 grammes). Aussi, en raison des conditions opératoires requises pour le test  $E_{0,6}^{20^\circ\text{C}}$ , la technique de l'angle de mouillabilité a été employée. Dans un premier temps, la morphologie externe de l'adsorbant (extrudés) n'a pas permis d'opérer correctement. Il a été alors procédé au pastillage du produit mais les propriétés à dominante hydrophobe n'ont pas conduit à l'obtention de pastilles compactes. Par conséquent, une autre technique, plus simple de mise en œuvre a été choisie : la perte au feu (PAF).

Le principe de la perte au feu consiste à verser l'échantillon – la totalité de la masse de produit obtenue – dans un creuset en quartz de masse connue, de peser l'ensemble (échantillon + creuset), puis de placer ce dernier dans une étuve (WTB Binder) à  $120^\circ\text{C}$  durant 3 heures. A la sortie de l'étuve l'échantillon est directement pesé, et la perte de masse correspond à l'hydrophilie existante dans le composite.

Le taux d'hydrophobie du matériau est calculé de la manière suivante :

$$\% \text{ hydrophobie} = 100 - [(m_{\text{initiale}} - m_{\text{finale}}) / m_{\text{finale}}] * 100$$

Avec :

$m_{\text{initiale}}$  : masse de produit avant la Perte au Feu

$m_{\text{finale}}$  : masse de produit restante après 3H00 à  $120^\circ\text{C}$ .

## 6-Détermination de la teneur en carbone.

### 6.1-Principe.

Le principe de cet appareil réside en une oxydation à haute température en présence d'oxygène du carbone contenu dans l'échantillon auquel on ajoute un fondant métallique.

Le dioxyde de carbone formé est détecté et mesuré à l'aide d'une cellule constituée d'une source infra-rouge qui correspond à l'émetteur et un détecteur infra-rouge qui correspond au récepteur. Ce composé absorbe l'énergie infra-rouge à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{CO}_2} = 7400 \text{ nm}$ .

La quantité d'énergie infra-rouge est proportionnelle à la quantité de carbone dans l'échantillon à analyser.

### 6.2-Matériel et méthode.

Matériel: l'appareil utilisé est un four LECO

Étalonnage: le déroulement est le suivant : sur le canal de calibration 2, on évalue la quantité de carbone et de soufre d'un creuset contenant :

$$2,0 \text{ g W} + 0,2 \text{ g Sn} + 1 \text{ anneau étalon de masse } 1,0 \text{ g}$$

Un bon étalonnage conduit aux résultats :

$$\% \text{C} = 0,399 \pm 0,003$$

$$\%S = 0,0108 \pm 0,0007$$

avec une tolérance admise de :

en C :  $\pm 0,00002$  ppm

en S :  $\pm 18$  ppm.

Ces mesures sont réitérées cinq fois.

Détermination des blancs : la manière de procéder est la même mais on substitue à l'anneau étalon du fer :

$$2,0 \text{ g W} + 0,2 \text{ g Sn} + 1,0 \text{ g Fe}$$

La valeur doit être inférieure à 0,02 pour le carbone et le soufre.

Deux mesures sont effectuées : elles servent à faire la moyenne pour la teneur en carbone et en soufre.

Les échantillons : le passage des échantillons est opéré de la même manière avec :

$$2,0 \text{ g W} + 0,2 \text{ g Sn} + 1,0 \text{ g Fe} + m_{\text{échantillon}}$$

La masse de l'échantillon est tout à fait aléatoire, mais il est préférable de peser pour un même échantillon une masse voisine pour les deux mesures à effectuer.

Les résultats : lorsque la combustion est terminée, les données sont affichées. Ces résultats correspondent à la teneur en carbone et en soufre de la somme « fondants + échantillon ».

Calcul de la teneur en carbone total sur l'échantillon tel quel (tq):

$$\text{Valeur moyenne du C} - \text{Valeur moyenne du C}_{\text{fondant}} = \% \text{ C}_{\text{total}} / \text{tq}$$

Remarque : dans le cas des matériaux élaborés selon la méthode CVD-PC (nanostructures de carbone), le taux de carbone sera déterminé à partir des analyses thermogravimétriques ATG (Cf. § 7.2).

## 7- Résistance thermique des nouveaux adsorbants hydrophobes.

### 7.1- Microcalorimétrie.

La calorimétrie a été utilisée pour évaluer le comportement du matériau vis-à-vis du traitement thermique. Cette étude a permis ainsi d'évaluer les risques d'inflammabilité de la couche dans le cas de la régénération du produit.

#### 7.1.1- Principe.

Dans l'enceinte thermique S, deux corps A et B sont placés. Le corps A, corps calorimétrique, a des propriétés connues, par conséquent, il sert de référence. Le corps B constitue le système à étudier. Les deux systèmes échangent l'énergie. L'enceinte S peut éventuellement échanger de l'énergie avec un thermostat T (le laboratoire par exemple)<sup>166</sup>.

#### 7.1.2-Matériel et méthode.

Quelques milligrammes de support broyé sont scellés dans un creuset. Le creuset percé est placé dans la chambre thermique d'un calorimètre Mettler DSC-20. Les conditions thermiques consistent en une rampe de température allant de 50°C à 600°C à raison de 10°C par minute. Les échantillons sont testés sous air : le débit est de 20 ml.min<sup>-1</sup>.

But: Elle nous permettra d'étudier la surface du produit hydrophobe, en procédant à une étude microcalorimétrique qui permettra d'obtenir des renseignements afin d'évaluer les affinités des surfaces initiales et modifiées à des composés sondes hydrophiles et hydrophobes tels que l'eau, les alcools, les solvants organiques...

## 7.2- Analyse thermogravimétrique différentielle ATG/ATD.

### 7.2.1-Principe.

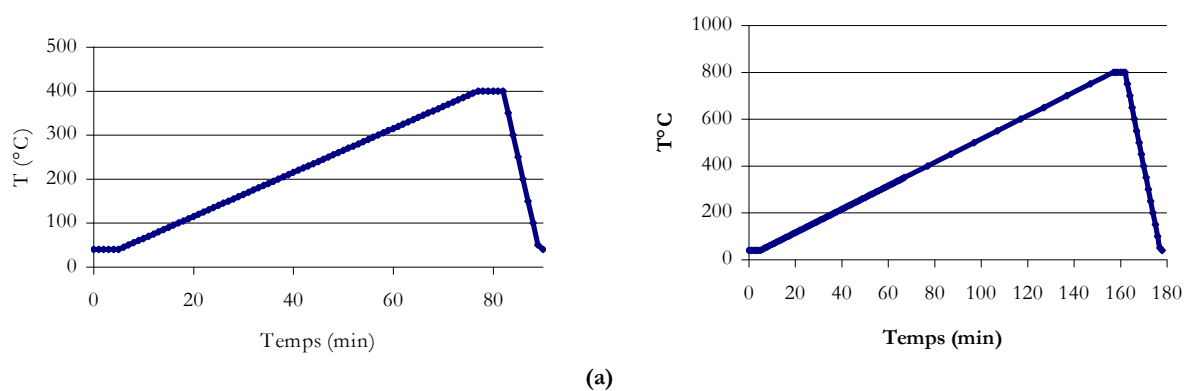
L'analyse thermogravimétrique consiste à évaluer une perte de masse en fonction de la température de traitement. Cette étude permet de suivre le comportement du produit modifié en fonction de la température et de proposer des conditions limites de traitement. Ici, l'évolution de la perte de masse en eau ainsi que celle en carbone au cours du programme de chauffage sera évaluée.

### 7.2.2-Matériel et méthode.

Un appareillage de marque SETARAM TGA 92 est utilisé : l'ensemble thermogravimétrique TGA 92 se compose de la thermobalance et du contrôleur CS 92 : une balance, une enceinte thermique, un circuit de gaz (Argon Air products), une "puissance" ainsi que d'un ordinateur PC 92 ainsi que d'une imprimante.

Deux types de procédures sont mis en œuvre sur des échantillons modifiés remplissant le cahier des charges imposés lors de la mise en place de l'étape "Optimisation des paramètres opératoires de l'étape d'hydrophobisation".

La première procédure consiste à étudier l'évolution du comportement du produit sur un intervalle de température situé entre 40°C et 400°C (Figure 3.10 (a)).



**Figure 3.10 : Programme de chauffage N°1 (a), Programme de chauffage N°2 (b).**

La deuxième procédure permettra de compléter les résultats obtenus lors de la première et nous permettront d'évaluer à quel stade la dégradation du produit s'avère extrêmement importante (Figure 3.10 (b)).

Dans le cas des matériaux élaborés selon la méthode CVD-PC, les résultats d'analyses thermogravimétriques (ATG) seront exploités pour la détermination du taux de carbone déposé lors de la synthèse.

## 8- Infra-rouge à transformée de Fourier (F.T.I.R).

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via les détections des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes sur le matériau.

### 8.1-Principe.

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon. La détection des vibrations des liaisons chimiques entre deux atomes permet l'analyse des fonctions chimiques.

Ainsi, une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde correspondant aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui la constituent.

La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde  $\lambda$  conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Le spectre obtenu représente  $I/I_0 = f(\tau)$  avec  $I$  = intensité absorbée,  $I_0$  = intensité initiale,  $\tau$  nombre d'onde =  $1/\lambda$  exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  <sup>167</sup>.

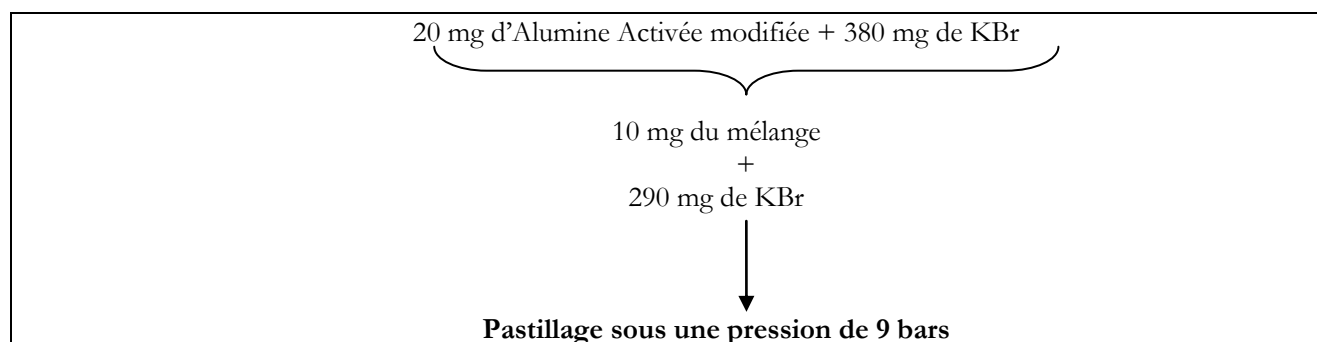
### 8.2-Matériel et méthode.

Le travail se déroule en deux étapes : tout d'abord l'étape de pastillage des échantillons, à l'aide d'une pastilleuse de marque SPECAC, avant d'en effectuer les analyses Infra-Rouge par Transformée de Fourier sur un appareil de marque PERKIN ELMER *Spectrum One* avec le logiciel SPECTRUM v. 3.01.

Pastillage : la méthode de pastillage se déroule en deux temps : l'élaboration de la pastille de KBr, d'une part, le pastillage du produit à analyser, d'autre part.

Le bromure de potassium KBr est placé dans une étuve à une température équivalente à 105°C. Une masse de 0.300 mg est nécessaire pour la fabrication de la pastille qui sera effectuée avec une pastilleuse sous une pression de 9 bars durant 10 minutes.

La pastille de produit, quant à elle répond au protocole suivant (figure 3.11) – sachant qu'elle composée de 5 % de produit pur :



**Figure 3.11 : Pastillage des adsorbants hydrophobes.**

Analyse F.T.I.R : la pastille est directement placée sur un porte-échantillon qui lui-même est placé dans le compartiment à échantillon. Une analyse de la pastille de KBr sert de référence.

## 9- Morphologie des adsorbants.

L'analyse de l'état de la surface est particulièrement intéressante et indispensable pour venir confirmer l'existence de nouvelles structures dans les cas des NSC. Cependant, cela permet aussi de connaître l'influence des divers traitements sur les transformations morphologiques des matériaux.

### 9.1- Morphologie externe des matériaux composites.

La morphologie externe des échantillons sera déterminée par des analyses microscopiques réalisées au moyen d'un microscope à balayage électronique (MEB) de marque JEOL JSM 6500 F, à l'Ecole des Mines de Saint- Etienne (Loire).

Avant d'entreprendre une observation, les échantillons subissent une métallisation de la surface de l'élément à analyser. La préparation se décompose en deux étapes : la métallisation et la métallisation par pulvérisation.

La métallisation : permet une meilleure conservation des échantillons et élargit considérablement le champ des objets observables à l'aide de la microscopie électronique à balayage. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone transparente aux électrons.

Elle constitue la dernière étape de la préparation de l'échantillon avant son observation. Le métal choisi est l'or, car il s'agit d'un élément chimiquement inerte, stable, facile à évaporer, et bon émetteur d'électrons.

La métallisation par pulvérisation : dans l'enceinte, le métal à déposer sur l'échantillon constitue la cathode du système et, l'échantillon à couvrir, l'anode. On fait entrer de l'argon pur dans l'enceinte. La différence de potentiel existant entre les deux électrodes ionise le gaz pur de l'enceinte. Les ions positifs de l'argon sont projetés vers la cathode. Les atomes métalliques qui sont arrachés puis projetés dans toutes les directions, se précipitent alors sur l'échantillon. De cette manière on peut déposer une couche d'or de manière uniforme.

### 9.2- Morphologie interne des nanostructures de carbone.

Le but de l'analyse consiste à identifier qualitativement le type de fibres greffées à la surface du catalyseur : s'agit-il de structures monoparoï ou multiparoï ? Existe-t-il en canal central ? Quelle est la position des plans cristallins ?

Pour connaître la morphologie interne des fibres, la microscopie à transmission électronique (MET) est une technique particulièrement adaptée. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope TEM Philips CM 200, à l'Ecole des Mines de Saint- Etienne.

La réalisation de ces microscopies réclame un compromis entre la morphologie du matériau composite (extrudé) et les conditions opératoires (nécessité d'une surface plane). Pour ce faire, les échantillons sont préparés en suspension : les fibres de carbone sont retirées de la surface de l'extrudé puis, recueillies dans une suspension



d'éthanol. Une goutte de la préparation est prélevée à l'aide d'une micropipette puis déposée sur une plaquette. L'échantillon est alors placé dans la chambre du microscope puis analysé.

## 10- Détermination des propriétés des nanofibres de carbone.

### 10.1- Détermination des propriétés cristallines.

La nature du carbone des composites à base de nanofibres peut être connue à partir d'une diffraction de rayons X (DRX) réalisée sur l'échantillon. Le spectre conduira à l'identification des phases cristallisées existantes dans les nanofibres obtenues décomposition pyrolytique de l'acétylène.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Philips. Les diffractogrammes sont enregistrés avec la radiation correspondant à l'anticathode de cuivre  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda = 0,15401 \text{ nm}$ ).

L'interprétation des résultats est faite à partir de la relation de Bragg qui repose sur le principe suivant (figure 3.12):

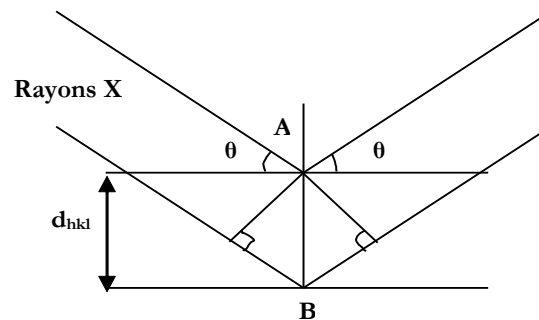


Figure 3.12 : Diffraction de Rayons X – Relation de Bragg.

La loi de Bragg rend compte des conditions de diffraction d'une onde électromagnétique par les électrons des atomes ou des ions. La différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans réticulaires doit être un multiple entier pour que les rayons issus de la source restent en phase après la diffraction de manière à ce que soit observée une intensité diffractée non nulle. La relation de Bragg a pour expression :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda \text{ avec } \lambda < 2 d_{hkl}$$

La raie de diffraction caractérisant la famille de plans (hkl) ne sera observable que dans le cas où elle vérifiera la loi de Bragg.

Le spectre obtenu indique donc les propriétés d'organisation du matériau via les éléments suivants :

- la valeur de  $d_{hkl}$  dépendant des paramètres de la maille, des indices h, k et l, ainsi que du mode de réseau,
- les intensités des raies dépendant du contenu atomique de la maille : nature et positions des atomes.

### 10.2- Mise en évidence des propriétés des nanofibres.

Les principales caractéristiques des nanofibres de carbone auront été déterminées à partir des diffractogrammes de rayons X mais aussi, à partir de la microscopie à transmission électronique. Une autre technique permettra de venir confirmer les résultats ayant trait à la structure générale du matériau: la spectroscopie Raman. En effet, cette technique, non destructive, conduit à l'identification du type de structures existantes (nanofibres mono- ou multiparois) ainsi qu'à la nature du carbone qui compose les nanofibres.

Les spectres ont été obtenus avec un spectromètre SPECTRA PHYSICS 2000. La source d'excitation utilisée est de l'argon ionisé dont la longueur d'onde est  $\lambda = 514,5$  nm. Les analyses se sont portées sur le domaine 100 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Domaine exprimé en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bande	Interprétation
100 - 500	RBM (Basse fréquence)	L'existence de signaux sur ce domaine est caractéristique de nanostructures de carbone monofeuillets.
1300 - 1400	Bande D	Cette bande correspond aux vibrations de déformation. Elle apparaît dès qu'il existe des structures microcristallines plutôt organisées. La bande D reste interdite dans le cas d'un graphite « parfait ».
1500 - 1700	Bande G	Elle traduit l'existence de plans graphitiques.
2500 - 2700	Bande 2*D	La bande traduit les désordres structuraux
2800 - 3000	Bande (D+G)	Combinaison du pic relatif au désordre de structure (D) avec celui du graphite (G)

**Tableau 3.9 : Spectroscopie Raman - Interprétation des bandes.**

Le tableau 3.9 répertorie les principaux éléments que peut comporter un spectre Raman.

## 10- Etude des performances en adsorption de COV.

### 10.1-Principe.

Il s'agit de suivre l'évolution de l'adsorption d'un composé organique volatil envoyé dans le milieu réactionnel au moyen d'un pousse-seringue, jusqu'à saturation de la masse de captation hydrophobe. Il est ainsi possible de déterminer le seuil de percée caractéristique à l'adsorbant pour un COV donné. Ce suivi conduit à la connaissance de la capacité d'adsorption du produit élaboré. Avant de procéder à une réutilisation du produit, une régénération de la masse à température modérée (120-150°C) est nécessaire. Le nombre de cycles adsorption –régénération que peut faire le produit sans voir sa capacité d'adsorption diminuer traduit les performances en matière d'adsorption ainsi que la résistance de la couche carbonée lors de la régénération du matériau.

### 10.2- Matériel.

Pour procéder à l'étude de la capacité d'adsorption des meilleurs adsorbants élaborés, il a été nécessaire de mettre en place une installation de Laboratoire, comprenant : une colonne et un volume tampon, deux débitmètres, un humidimètre, un pousse-seringue et une sonde de température (TESTO).

Le suivi de la concentration en composé organique volatil est réalisé à l'aide d'un détecteur portable FID (Flame Ionisation Detection) COSMA Graphic 730 auquel est relié un dispositif informatique : le montage est présenté sur la figure 3.13 (Rapport contrat AXENS-EMA).

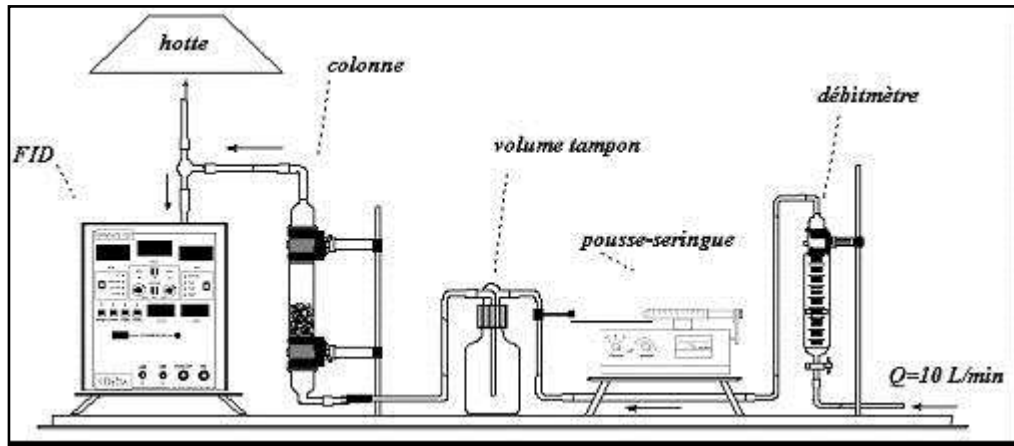


Figure 3.13: Dispositif dynamique pour l'acquisition de courbes de percée et de désorption.

### 10.3- Méthode.

Adsorption de COV : 10 grammes d'adsorbant sont placés dans un réacteur tubulaire en verre borosilicaté. La valeur  $C_0$  qui va être injectée dans le milieu réactionnel est fixée préalablement. La valeur moyenne de  $C_0$  est déterminée par la relation :

$$C_0 = \frac{\sum_{i=0}^{i=n} C_i}{n}$$

Dès que la valeur moyenne  $C_0$  est fixée, le cycle d'adsorption consistant à mettre en contact direct le précurseur organique avec la surface carbone-minéral peut être déclenché. L'acquisition des données est faite au moyen d'un ordinateur. Les données enregistrées conduiront au tracé de la courbe de percée  $C_i / C_0 = f(\text{temps})$  dont l'allure est présentée sur la figure 3.14.

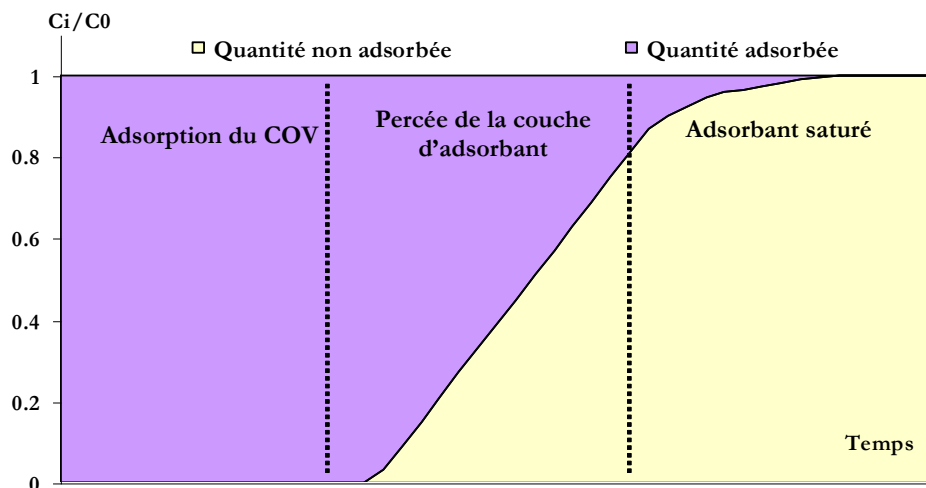


Figure 3.14: Courbe de percée dans le cas d'adsorption de COV.

Le matériau est considéré comme saturé dès que la percée a atteint la valeur  $C/C_0 = 0,8$  soit 80% de percée. Cependant, pour des applications industrielles la valeur de saturation est vue à la baisse : à partir de  $C/C_0 = 0,5$  (50% de percée). Le matériau hydrophobe sera donc d'autant plus hydrophobe que la couche sera percée tardivement.

**Détermination de la capacité massique d'adsorption :** La capacité massique d'adsorption de l'échantillon est déterminée par la méthode des trapèzes pour une percée équivalente à  $P/100$  avec  $0 < P < 100$ .

L'expression de la **capacité d'adsorption du matériau entre  $t_i$  et  $t_{i+1}$**  peut s'écrire de la manière suivante :

$$\text{Capacité d'adsorption (\%)} = \left[ \left[ \frac{P}{100} * (t_{n+1} - t_n) \right] - \frac{[(C_i/C_0)_n + (C_i/C_0)_{n+1}] * (t_{n+1} - t_n)}{2} \right] * 100$$

$$\text{Capacité d'adsorption (\%)} = \left[ (t_{n+1} - t_n) * \frac{P/100 - [(C_i/C_0)_n + (C_i/C_0)_{n+1}]}{2} \right] * 100$$

Par conséquent, la **capacité d'adsorption totale** pour  $P\%$  de percée aura pour expression :

$$\text{Capacité totale d'adsorption (\%)} = \frac{\sum_{i=0}^{i=n} [(t_{i+1} - t_i) \frac{P/100 - [(C/C_0)_i + (C/C_0)_{i+1}]}{2}]}{(t_{i+1} - t_0)} * 100$$

Ces résultats peuvent s'exprimer en terme de **capacité massique d'adsorption** : en mg de COV par gramme d'adsorbant.

Soient :

- $C_0$ , la concentration de COV (exprimée en  $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) envoyée dans l'unité d'adsorption,
- $G$ , le débit du gaz de balayage (exprimée en  $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )
- $V_{\text{vol}}$ , la vitesse volumique (exprimée en  $\text{h}^{-1}$ )
- $V$ , le volume d'adsorbant (ml)
- $d$ , la densité volumique de l'adsorbant ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ou  $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ )

Dans un premier temps, il faut déterminer la quantité de COV envoyée dans le milieu réactionnel à l'instant  $t$  :

$$m_{\text{COV}} (\text{mg}) = [(C_0 / 10^3) * ((G * 60) / 10^6)] * t$$

D'où la capacité massique d'adsorption :

$$C_{\text{massique}} (\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}) = m_{\text{COV}} / m_{\text{adsorbant}} = m_{\text{COV}} / (V * d_{\text{adsorbant}})$$

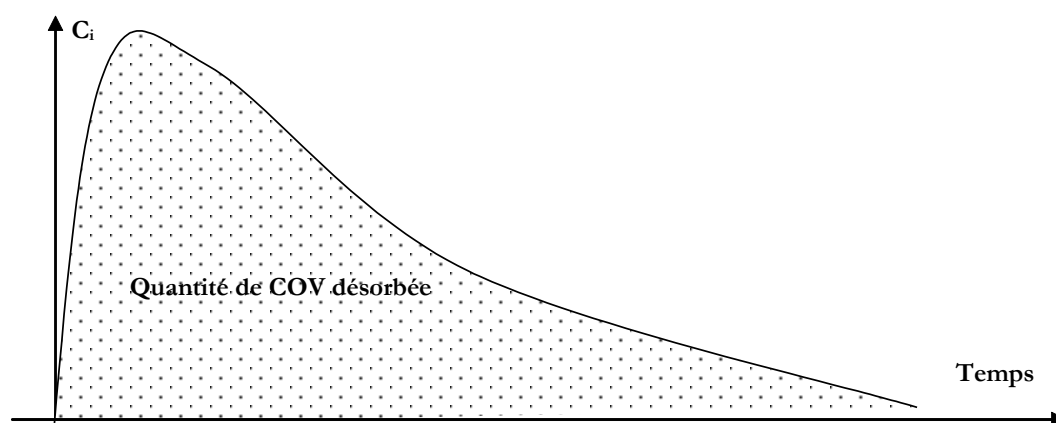
$$C_{\text{massique}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = C_{\text{massique}} (\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}) * 10^3$$

Les conditions de tests sont répertoriés dans le tableau 3.10 ci-après.

Adsorbants	AA-H / SPH 1515	Tamis 13X-H	SPH 538 E Ac-H	Nanostructures de carbone
Paramètres	SPH 538 E-H			
COV	Toluène (Acros)	Toluène (Acros)	Acétone (Acros)	Acétone (Acros)
$C_0$ (g. m <sup>-3</sup> )	1,0	1,0	0,7	0,7
G (L. h <sup>-1</sup> )	60	60	21,0	20,0
V <sub>vol</sub> (h-1)	28 600	28 600	2 333	11 000
V <sub>adsorbant</sub> (ml)	21	21	9,0	11,8

**Tableau 3.10: Conditions expérimentales utilisées pour les tests d'adsorption dynamique de COV.**

Régénération des adsorbants : pour le matériau puisse subir un nouveau cycle d'adsorption, une régénération sera nécessaire (figure 3.15). Elle permet de libérer le volume poreux du composite qui est saturé en composé organique.



**Figure 3.15: Désorption de COV occupant le volume poreux de l'adsorbant.**

De manière générale, cette opération dure entre 120 minutes et 200 minutes. La température de traitement est fixée à 200°C. Quand la valeur  $C/C_0$  tend vers 0, le produit est considéré comme totalement régénéré. La figure 3.15 présente l'allure générale de la courbe  $C_i = f(\text{temps})$  représentant le suivi de la régénération à l'aide du FID (Flame Ionisation Detector) COSMA Graphic 730.

## 11- Etude des performances en adsorption de composés organiques.

La méthode d'analyse décrite ci-après a été mise en place par le Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique (GRECA) à Grenoble.

Le but est de déterminer les volumes de perçage des matériaux élaborés. Les adsorbants sont testés vis-à-vis de composés organiques volatils appartenant à différentes familles chimiques : alcanes (hexane, octane), alcène (octène), aromatiques (toluène, éthylbenzène, xylène), chlorés (trichloroéthylène, tétrachloroéthylène) et terpènes (l'alpha pinène, limonène).

Les tests analytiques se décomposent en deux étapes<sup>168</sup> : l'échantillonnage des adsorbants et le suivi analytique.

Echantillonnage : 200 mg d'adsorbant (composites à base de nanostructures de carbone ou Tenax) sont introduits dans un tube en acier inoxydable. Le lit constitué par l'adsorbant est « compilé » à l'aide de deux grilles de maintien (Figure 3.16).

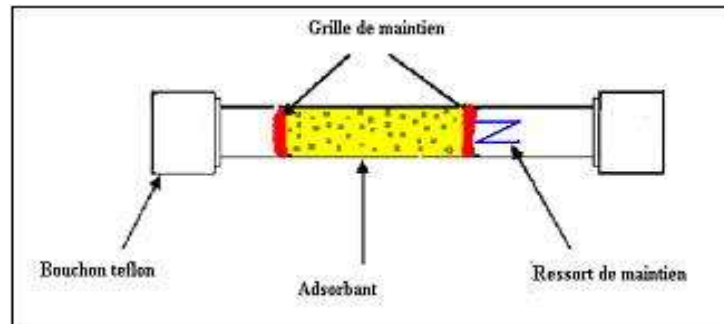


Figure 3.16: Echantillonnage des adsorbants.

Après chaque utilisation, les cartouches sont régénérées thermiquement dans un four réglé à 300°C sous flux d'azote durant une à deux heures. La régénération terminée, les cartouches sont fermées par des bouchons Téflon étanches et placées dans un réfrigérateur à 4°C.

Conditions expérimentales et suivi analytique : une atmosphère standard contenant les différents COV a été réalisée dans une chambre de simulation atmosphérique de 200 L. Les conditions opératoires mises en œuvre sont les suivantes :

- Concentrations des espèces de l'ordre du ppm,
- Volume injecté: 1,5  $\mu$ L,
- Débit d'échantillonnage: 0,1L/min débit constant,
- Température : 20-21°C
- Humidité relative :  $\varphi < 20$  % H.R.

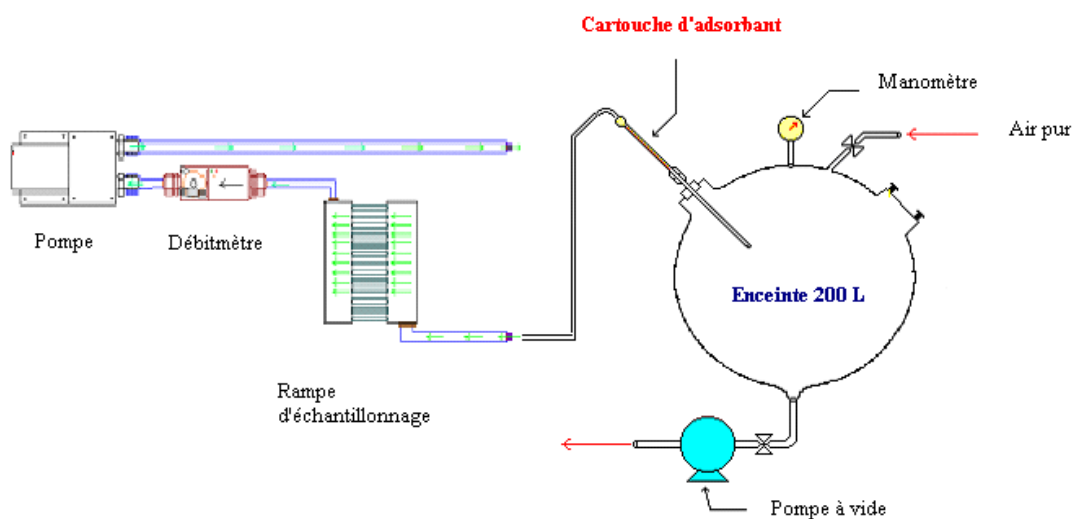


Figure 3.17: Schéma de la chambre de simulation.

Les cartouches d'adsorbants étudiés sont reliées à la chambre de simulation (Figure 3.17), puis montées en série des cartouches d'échantillonnages contenant du Tenax. L'échantillonnage est réalisé à l'aide d'un système de prélèvement automatique *Smart Automatic Sample System* (SASS). L'analyse des cartouches est faite à l'aide d'un ATD (désorbeur thermique) couplé à un GC/MS Perkin Elmer.

Les différentes conditions expérimentales sont données dans les tableaux 3.11, 3.12 et 3.13 ci dessous.

Paramètres	Conditions expérimentales
Température de désorption	300°C
Durée de désorption	10 min
Piège secondaire	Adsorbant : Tenax 60/80 Mesh Flash thermique -30° à 300°C Maintient piège à 300°C pendant 5min

**Tableau 3.11: Conditions désorption thermique.**

Eléments	Caractéristiques des programmes
Programmation en température du four	50°C pendant 5min 5°C/min jusqu'à 125°C 250°C pendant 5min
Colonne chromatographique	SGE Longueur 50 m diamètre 330 µm
Gaz chromatographique	Hydrogène, Débit : 1 mL/min

**Tableau 3.12: Conditions chromatographiques.**

Paramètres	VALEURS
Balayage en masse (M/Z)	<b>35-350</b>
Scan time	0,5 s
Interscan delay	0,03 s
Impact Electronique	70 eV
Température Source	180°C
Durée de l'analyse	20 min

**Tableau 3.13: Paramètres de spectroscopie de masse.**

#### **Détermination des volumes de perçage :**

L'objectif de ces essais est de déterminer les volumes de perçage des différents composites, dans le but de tester leur efficacité par rapport à un adsorbant commercial couramment utilisé : le Tenax.

Le volume de perçage est défini comme le volume du mélange d'une atmosphère passant à travers l'adsorbant, au delà duquel l'adsorption de l'espèce n'est plus quantitative. Il dépend notamment de la température d'adsorption, de la concentration et du débit du flux gazeux.

---

Le flux gazeux contenant les composant organiques volatils passe ainsi par la cartouche contenant le composite puis par celle contenant le Tenax. La valeur du volume de perçage est obtenue lorsqu'un composé est détecté sur le Tenax : la cartouche de composite est saturée et ne retient plus ce composé.

#### **Détermination des volumes de perçage :**

Si les nanofibres de carbone adsorbent efficacement les composés organiques volatils, il est indispensable de réaliser des tests de désorption de manière à évaluer la restitution quantitative des composés piégés pour valider ces nouveaux matériaux en tant qu'éventuel adsorbant analytique.

Pour ce faire, le travail systématiquement conduit sur deux cartouches d'adsorbant (A et B) montées en parallèle, a nécessité les conditions expérimentales suivantes :

- concentrations des espèces de l'ordre du ppm,
- volume injecté : 1,5  $\mu$ L,
- débit d'échantillonnage : 0,1 L/min débit constant,
- durée d'échantillonnage : 10 min.

La durée de prélèvement des échantillons fixée doit être en accord avec les volumes de perçages précédemment déterminés ( $t < t_{\text{perçage}}$ ).

La détermination du taux de restitution en COV de l'adsorbant, la cartouche de prélèvement est désorbée plusieurs fois successivement (durée de désorption de 10 min).



# **CHAPITRE IV**

## **Alumines activées hydrophobes et zéolithes hydrophobes**

## INTRODUCTION

Le chapitre II a permis de mettre en avant l'une des techniques d'élaboration les plus utilisées, permettant de déposer du carbone à la surface d'adsorbants minéraux : la méthode Chemical Vapour Deposition via la Pyrolyse Hétérogène Non Catalytique. Ce procédé de fabrication se décompose en deux étapes : le conditionnement de l'adsorbant et son hydrophobisation. La technique réclame une maîtrise des paramètres opératoires, notamment la température du milieu réactionnel, le débit du gaz de balayage ainsi que la concentration du précurseur organique permettant la modification du support.

Cependant, ce type de modification ne permet pas d'optimiser le procédé de Pyrolyse Hétérogène Non Catalytique : ainsi une augmentation de la température du lit induit une transformation du phénomène de pyrolyse qui devient alors homogène. Par ailleurs le débit de gaz ainsi que la concentration de précurseur se doivent d'être maîtrisés afin de limiter le coût de fabrication.

Ce chapitre permettra d'évaluer l'importance de ces critères ainsi que de conclure quant à l'impact des propriétés du support. Ainsi, une solution alternative à la fabrication dite "classique" conduira à l'optimisation des propriétés chimiques du milieu réactionnel.

Les performances des échantillons hydrophobes aux propriétés optimisées seront évaluées dans les conditions dynamiques.

### 1-Conditionnement des supports.

Afin de pouvoir hydrophober les supports minéraux (alumines activées, zéolithes), il est nécessaire d'entreprendre un traitement de la surface auparavant. Cette étape consiste en un conditionnement thermique qui induit la désorption des molécules H<sub>2</sub>O (Figure 4.1).

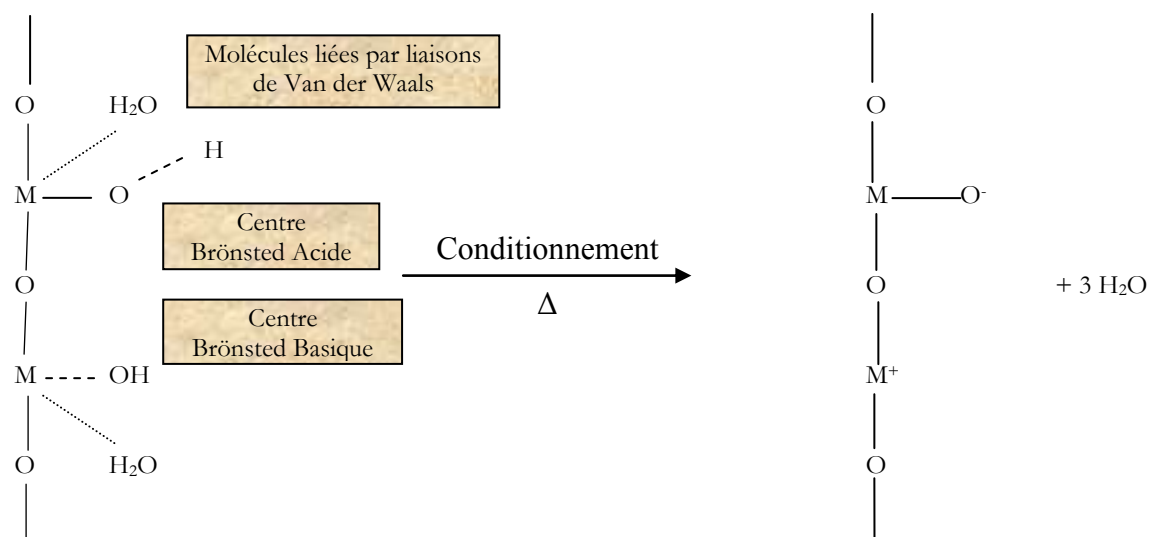


Figure 4.1: Conditionnement de l'alumine activée.

Ainsi, l'élimination des centres secondaires issus des interactions des sites de type Lewis avec l'atmosphère va permettre à la surface minérale de retrouver ses propriétés initiales et favorisera ainsi la fixation des chaînes carbonées qui constitueront la couche hydrophobe à la surface du support.

### 1.1-Alumines activées.

Sur la surface secondaire d'une alumine activée, trois types de centres existant peuvent être distingués (Figure 4.2) :

- les molécules d'eau adsorbées physiquement (fixées par les liaisons de Van der Waals (VdW)),
- les sites basiques de Brönsted (BB)

et les sites acides de Brönsted (AB).

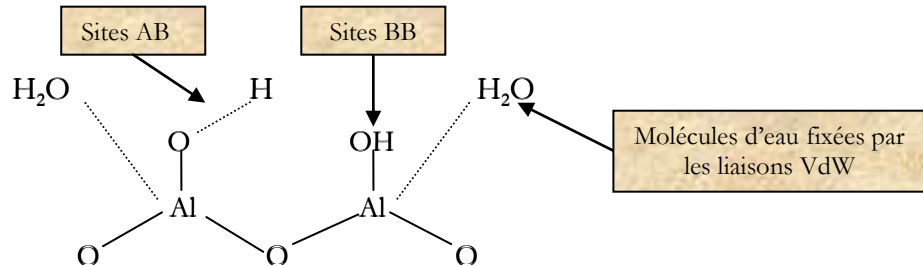


Figure 4.2: Types de centres existant à la surface de l'alumine activée.

Le traitement thermique de la surface implique : la désorption des formes moléculaires de l'eau adsorbée selon le principe de physisorption et la transformation des sites Brönsted – centres actifs secondaires, formes ioniques – en sites de Lewis, centres actifs initiaux.

Le conditionnement des supports implique la désorption d'un certain nombre de sites, voire de la totalité. La température du milieu réactionnel constitue un facteur déterminant lors du déroulement de cette étape. Durant toute la durée de l'étape un suivi du taux d'humidité  $\varphi$  (humidité relative H.R) en fonction de la température du milieu est effectué.

#### 1.1.1- Résultats.

L'évolution du taux d'humidité  $\varphi$  en fonction de la température de traitement ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ) a été réalisée sur deux alumines activées : AA 1,5-3 et SPH 538 E. Les résultats sont reportés sur la figure 4.3 : deux paliers bien distincts, d'une durée plus ou moins longue, sont mis en évidence.

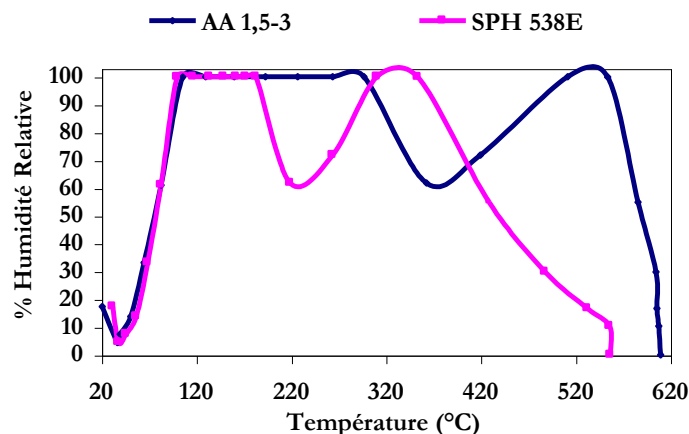


Figure 4.3 : Conditionnement de l'alumine activée AA 1,5-3 et de la sphérolite SPH 538 E.

Les courbes obtenues traduisent la présence de deux formes d'adsorption de vapeur d'eau :

*Premier palier* : il traduit le phénomène de désorption physique (physisorption) dû au départ des molécules d'eau fixées à la surface du support par des liaisons faibles de type Van der Waals.

*Deuxième palier* : il correspond à la désorption chimique des centres basiques de Brönsted et acides de Brönsted.

*Remarque* : le conditionnement d'une alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ne peut être effectuée à des températures supérieures à  $800^\circ\text{C}$ - $850^\circ\text{C}$  (Figure 4.4).

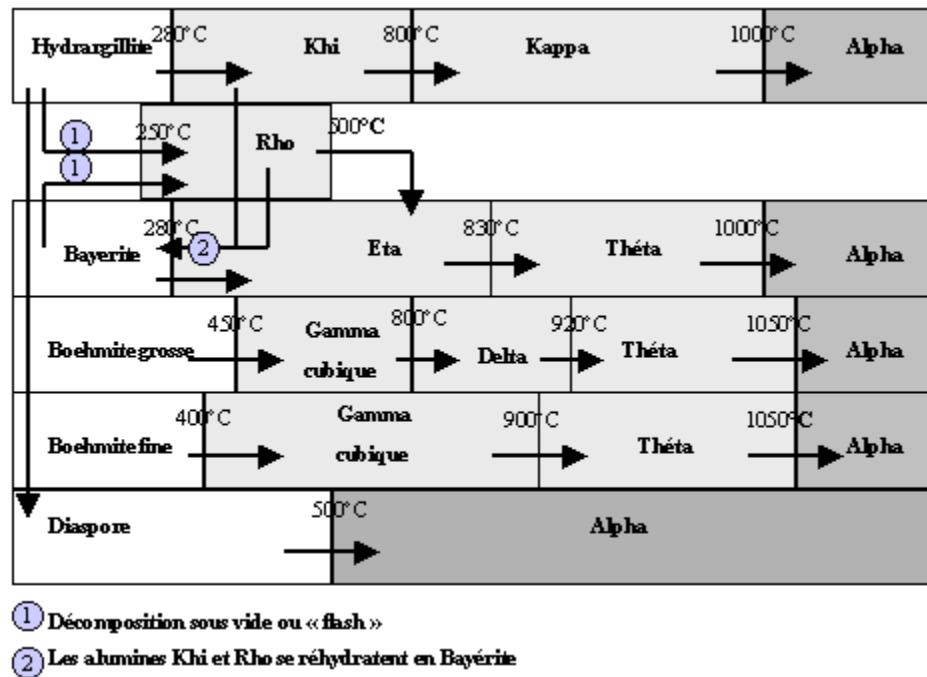


Figure 4.4 : Diagramme des formes allotropiques de l'alumine.

### 1.1.2- Discussion et mécanismes réactionnels mis en jeu.

Les phénomènes observés peuvent être expliqués à partir de la description de la surface de l'adsorbant (Figures 4.5 et 4.6) : elle est composée de molécules d'eau liées à la surface du support aluminique par des liaisons de type Van der Waals, de sites basiques de Brönsted (BB) ainsi qu'acides de Brönsted (AB).

Lorsque le support minéral est conditionné, les réactions présentées sur les figures 4.5 et 4.6 entrent en jeu :

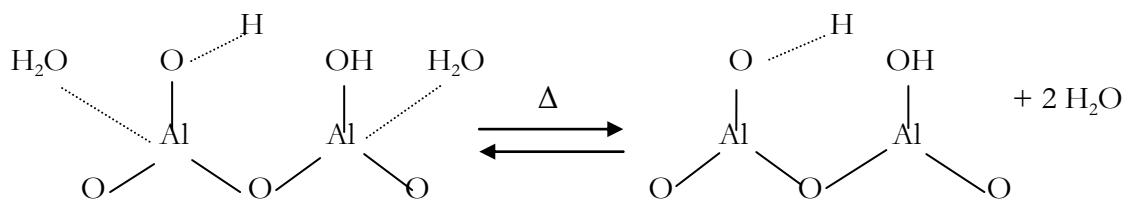


Figure 4.5: Désorption physique des molécules d'eau (1<sup>er</sup> palier thermique).

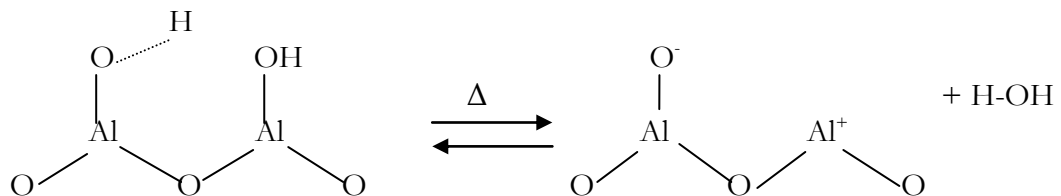


Figure 4.6: Désorption des centres acides et basiques de Brönsted (2<sup>ème</sup> palier thermique).

Le conditionnement de l'alumine activée conduit à l'obtention d'une surface aprotone favorable à l'existence d'interactions entre le support aluminique et les chaînes carbonées provenant des précurseurs organiques.

## 1.2-Les zéolithes : tamis 13X et tamis 5A.

Les zéolithes ou « tamis moléculaires » sont des adsorbants présentant une structure parfaitement cristalline, composée de cavités et de canaux dans lesquels viennent se fixer les molécules adsorbées de manière sélective.

### 1.2.1-Résultats.

Dans le cas du tamis 13X, le phénomène de désorption est totalement différent de celui observé dans §1.1.1. comme l'indique le graphe de la Figure 4.7, ci-après :

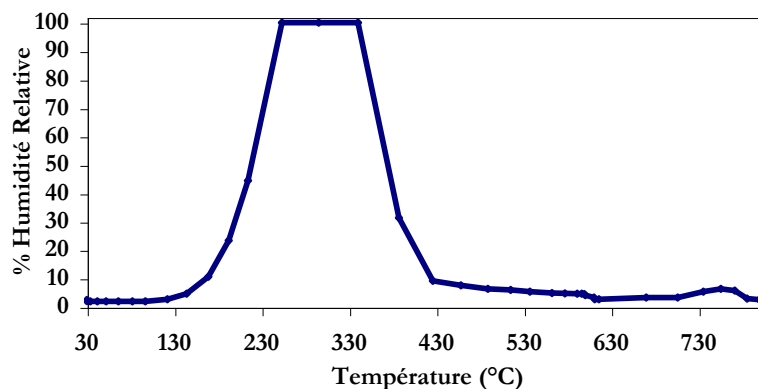


Figure 4.7: Conditionnement du tamis 13 X.

Ici, seul un palier est observable sur un intervalle de températures plus élevées – entre 230°C et 410°C – que celui qui s'est manifesté dans le cas des alumines. Par ailleurs, le taux d'humidité dans le milieu réactionnel reste inférieur à 10% jusqu'à  $T = 165^{\circ}\text{C}$ . Enfin, l'apparition d'un très faible palier est à noter vers 730°C.

### 1.2.2- Discussion.

L'apparition tardive du premier palier thermique s'explique par la structure poreuse de la zéolithe (microporeuse) qui est bien distincte de celle de l'alumine  $\gamma$  (essentiellement mésoporeuse). Ici, les molécules d'eau se logent dans les micropores. L'extraction des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  réclame une énergie importante à fournir : le traitement thermique doit être plus fort que pour les alumines. Il existerait donc sur les surfaces cristallines qu'une seule forme d'adsorption.

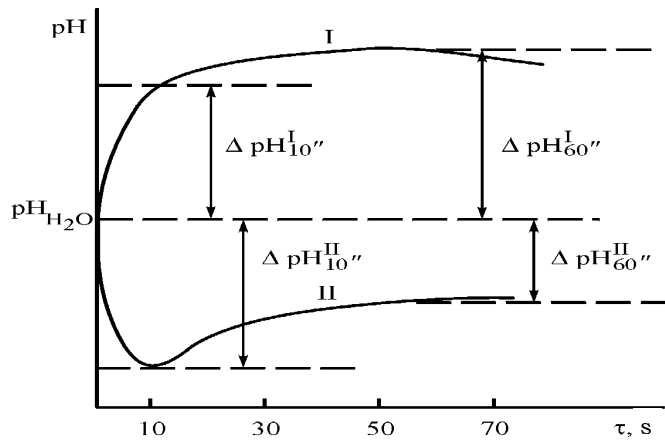
Le deuxième palier, s'explique par les restrictions stériques qui freinent la désorption des molécules hydrophiles existant dans le cœur structural de la masse : celles-ci exigent donc un apport énergétique plus élevé. Par ailleurs, l'aire peu élevée du palier démontre que les structures zéolithiques sont quasiment dépourvues de sites chimiques forts.

## 2-Etude des propriétés acido-basiques des alumines.

### 2.1- Méthode de Tanabé.

Avant de mettre en place une mise en œuvre pour la fabrication d'adsorbants hydrophobes, une étude des propriétés acido-basiques des supports par pH-métrie s'impose. Elle est effectuée dans le cas des alumines activées et des sphérolites (AA 1,5-3, SPH 538 E, SPH 1515).

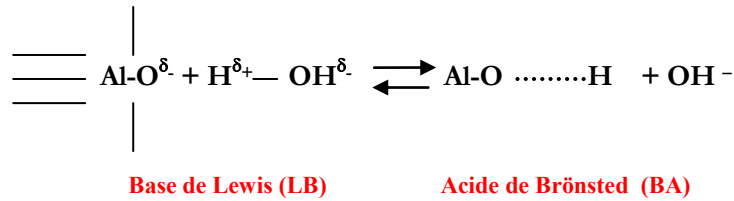
Afin de déterminer les propriétés des alumines initiales ainsi que celle des alumines acidifiées, une méthode analytique, décrite par Tanabé<sup>169</sup>, a été mise en place : son principe est présenté de manière schématique sur la figure 4.8.



**Figure 4.8: Principe de caractérisation des propriétés acido-basiques de solides.**

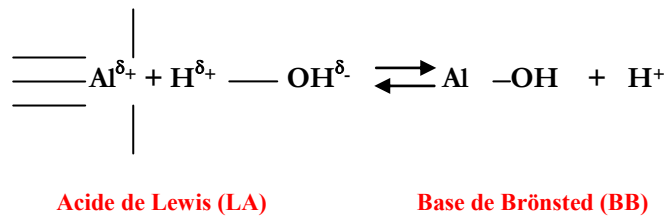
Le principe consiste à suivre l'évolution du pH en fonction du temps dans un milieu réactionnel hétérogène solide-eau. Deux types de modifications peuvent se produire :

- un changement du pH au cours du temps dit "positif" ( $pH_{\text{système}} > pH_{H_2O}$ ) met en évidence l'existence d'une quantité majoritaires de sites LB à la surface de l'alumine. Ainsi, la hausse de pH s'explique par la réaction acido-basique :



Les sites basiques de Lewis ( $\text{Al-O}^{\delta-}$ ) se transforment en site acide de Bronsted ( $\text{Al-O} \dots\dots\dots \text{H}$ ) : le milieu réactionnel est donc enrichi en anions hydroxyle.

- un changement du pH au cours du temps dit "négatif" ( $pH_{\text{système}} < pH_{H_2O}$ ) traduit la présence de sites LA en quantité majoritaire issus de la transformation chimique qui conduit à l'acidification du milieu réactionnel :



- dans le cas où il existe une **stabilité relative du pH au cours du temps** ( $pH_{\text{système}} \approx pH_{H_2O}$ ,  $\Delta\tau \rightarrow \infty$ ), le phénomène correspond à une faible charge de la surface d'échantillon en sites d'adsorption forts (LA, LB). Ce type de fluctuations de la courbe pH- métrique aux environs de  $pH_{H_2O}$  est récurrente dans le cas de produits cristallins (zéolithes, alumines cristallisées, etc.), c'est-à-dire des surfaces ne disposant pas de forts défauts structuraux.

## 2.2-Supports initiaux et mécanismes réactionnels.

### 2.2.1- Détermination des propriétés acido-basiques initiales.

L'évolution du pH en fonction du temps conduit aux résultats présentés dans la figure 4.9:

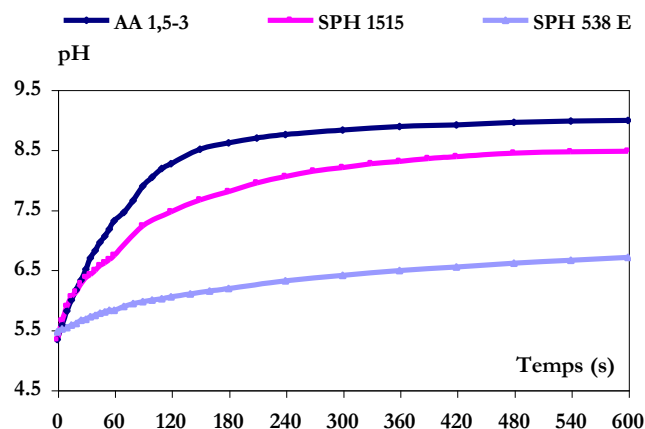


Figure 4.9: Etude pH-métrique des supports à l'état initial.

L'alumine activée AA 1,5-3 ainsi que les sphéralites –SPH 538 E et SPH 1515 – présentent un caractère basique plus ou moins marqué. Une partie de l'explication peut résider sur le fait que ces produits ont subi un dopage en soude NaOH. Ainsi, AA 1,5-3 qui manifeste une forte basicité a été fortement dopé (Tableau 4.1). Les sphéralites, quant à elles, possèdent un caractère basique moins marqué, mais, cependant non négligeable dans le cas de la SPH 1515. Il s'avère que les spécificités fournies par AXENS *IFP Group Technologies* (Chapitre III-Tableau 3.1) viennent confirmer cette observation :

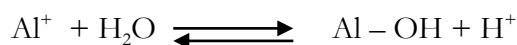
Adsorbants	Quantité NaOH (ppm)
AA 1,5-3	3572
SPH 1515	782
SPH 538 E	148

Tableau 4.1: Quantité de soude présente sur les supports.

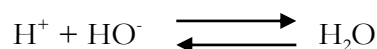
La surface des supports étudiés présente donc des impuretés en Na<sub>2</sub>O résultant du dopage de l'alumine. En milieu aqueux, ces sites réagissent avec l'eau, donnant ainsi lieu à la création de sites Brönsted Acide (BA), selon l'équation chimique:



Cependant, des centres Lewis Acide (LA) minoritaires vont aussi réagir aussi selon le mécanisme suivant pour donner lieu à des sites Brönsted Basiques (BB):

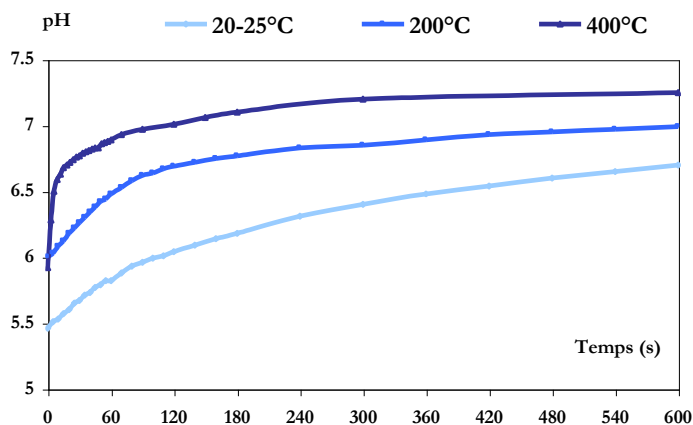


Enfin, la réaction d'autoprotolyse de l'eau est aussi mise en jeu :



### 2.2.2- Conditionnement de la SPH 538 E : résultats et mécanismes.

L'objectif de l'étude est d'évaluer l'influence du traitement thermique sur les propriétés acido-basiques du support. Pour cela, deux programmes de chauffage ont été effectués : à 200°C et 400°C. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 4.10.

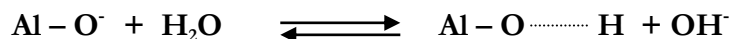


**Figure 4.10: Influence de la température réactionnelle sur la désorption de sites basiques.**

Les courbes montrent que le caractère basique se manifeste d'autant plus que la température de conditionnement est élevée. Le chauffage de l'adsorbant provoque la libération de protons  $H^+$  issus des groupes OH des sites BA pour donner lieu à la formation de sites LB. La quantité de ces sites est, par conséquent, fonction des conditions thermiques imposées.



Le produit, une fois traité, est mis en réaction avec de l'eau distillée, selon la réaction chimique :



Un traitement thermique plus important contribue à l'augmentation du nombre de sites BB. En fait, le résultat obtenu pour  $T = 400^\circ C$  induit une augmentation de la valeur de  $\Delta pH$  qui correspond à la "basicité totale" de l'adsorbant.

### 2.3-Acidification de l'alumine.

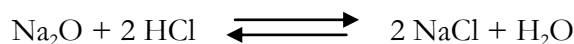
De manière générale, il est possible de renverser les propriétés acido-basiques de supports aluminique par la mise en œuvre d'une technique simple consistant à effectuer une acidification "contrôlée" qui induit ainsi un renforcement des propriétés Acide de Lewis des supports initiaux.

#### 2.3.1-Acidification de l'alumine: résultats et mécanismes réactionnels.

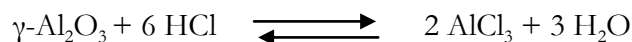
Dans le cas de supports à caractère basique, il est possible d'inverser les propriétés acido-basiques du support présentant la plus faible quantité d'impuretés sodées (SPH 538 E), et d'étudier l'influence du traitement thermique.

L'acidification de l'alumine a été réalisée par imprégnation de l'adsorbant par une solution d'acide chlorhydrique de normalité 0,1 N durant 1H30 : ce traitement permet ainsi de neutraliser les impuretés en  $Na_2O$  selon le mécanisme suivant:

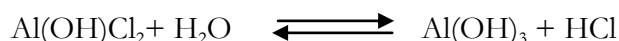
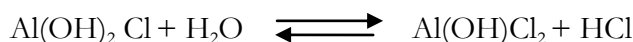




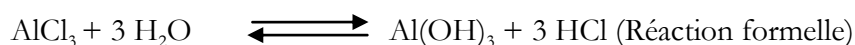
Parallèlement, une couche de trichlorure d'aluminium se forme à la surface du support aluminique :



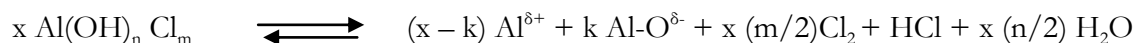
L'acide chlorhydrique (acide fort) neutralise partiellement le support par la formation du sel de trichlorure d'aluminium. Celui-ci peut se décomposer par hydrolyse partielle des produits de neutralisation accompagnée de la formation de sels basiques sous l'action de l'eau :



Ou encore:



Les produits intermédiaires, de même que le trichlorure d'aluminium sont des éléments peu thermorésistant puisque leur destruction est effective à des températures relativement modérées (200°C). En revanche, les températures plus élevées favorisent la disparition des sels et la création de nouveaux sites actifs de Lewis selon la réaction :



L'acidification du support minéral contribue donc à inverser ses propriétés surfaciques: une alumine comprenant une quantité prédominante de sites LB, à l'origine, possède après imprégnation acide une majorité de sites LA. Par conséquent, ce traitement favorise une augmentation de la réactivité acido-basique de la surface. Par ailleurs, la figure 4.11 met en évidence l'influence du traitement thermique sur support modifié par acidification (SPH 538 E Ac).

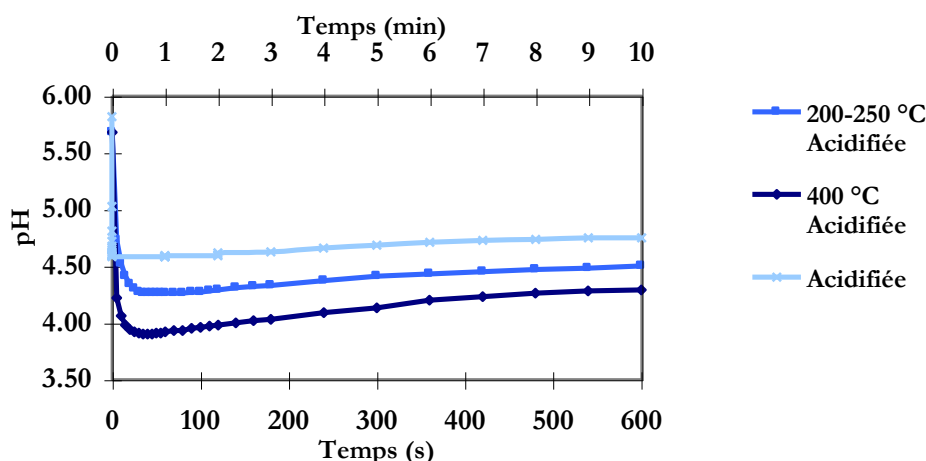
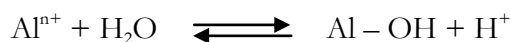


Figure 4.11: Acidification de la SPH 538 E : influence du traitement thermique sur la libération de sites LA.

Le traitement thermique de SPH 538 E Ac provoque une rupture des liaisons Al-Cl engendrées par le sel de trichlorure d'aluminium, accompagnée d'un dégagement de chlore :



Ceci conduit à la création de nouveaux sites LA prédominants. En présence d'eau, le support réagit selon le mécanisme:



Le conditionnement de l'alumine provoque aussi la rupture des liaisons Al-OH constituées par les sites BB.

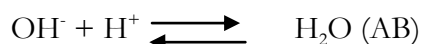


Une courbe relative à une alumine présentant un caractère majoritairement acide de Lewis se décompose en deux parties:

-Une zone OA (partie décroissante de la courbe  $\text{pH} = f(t)$ ) correspondant à une forte diminution de la valeur de pH, selon une cinétique extrêmement rapide. La réaction mise en jeu étant :



-Une zone OB (partie croissante de la courbe  $\text{pH} = f(t)$ ) correspondant à une réaugmentation progressive de la valeur de pH selon une cinétique très lente. Sur cette partie, il se produit un phénomène de neutralisation des sites LA et, parallèlement, une neutralisation des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ :



### 2.3.2- Applications.

L'inversion des propriétés surfaciques de ce type d'alumine peut ainsi contribuer à l'intensification des procédés pyrolytiques et également à la création de nouveaux produits actifs pouvant être utilisés en tant qu'agents de séchage de gaz aux capacités de dessiccation élevé.

## 3-Hydrophobisation des supports existants.

La partie concernant la simple hydrophobisation des supports existants – AA 1,5-3, SPH 1515 et SPH 538 E – s'inscrit dans le cadre d'un contrat entre la Société AXENS IFP *Group Technologies* et l'Ecole des Mines d'Alès. Par souci de confidentialité, le plan d'expériences regroupant tous les paramètres opératoires utilisés pour la mise en œuvre ne sera pas dévoilé. Seuls les résultats analytiques seront présentés et des conclusions sur l'efficacité de ces nouveaux adsorbants hydrophobes seront exploitées. La deuxième partie traitant de la carbonisation de tamis moléculaires sera développée de façon plus détaillée.

### 3.1- Les alumines activées et les sphéralites.

#### 3.1.1- Résultats analytiques.

Les supports aluminiques ont été hydrophobés selon le principe de la méthode "Chemical Vapour Déposition" par pyrolyse hétérogène non catalytique (CVD-PHNC). Dans le cas des résultats analytiques présentés dans le Tableau 4.2 ci-après, le précurseur organique ayant servi à la carbonisation des supports minéraux est un hydrocarbure linéaire insaturé, l'hex-1-ène,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . Tous ces essais ont été réalisés avec la même concentration en précurseur.

Les résultats figurant dans le tableau 4.2 permettent de tirer un certain nombre de conclusions de l'effet de l'hydrophobisation sur trois types de support : AA 1,5-3, SPH 1515 et SPH 538 E.

**Alumine Activée 1,5-3 (N°Lot : 011312)**: Mésoporeuse et microporeuse, elle supporte difficilement le traitement : une faible quantité de carbone déposée contribue à diminuer la surface spécifique de près de 33%. La quantité de carbone déposé à la surface de l'alumine (5% de C massique) induit un abaissement de la capacité statique d'adsorption en eau qui permet ainsi de conférer au matériau des propriétés hydrophobes. Or, remplir la condition d'hydrophobie implique l'endommagement de la structure morphologique. L'alumine activée AA 1,5-3 apparaît donc comme étant peu appropriée à la modification de ses propriétés d'adsorption initiales.

**Sphéralite SPH 1515 (N°Lot :9822352)**: Il est possible de déposer un taux de carbone massique plus élevé sur la surface de la SPH 1515 que sur l'alumine activée AA 1,5-3 (Tableau 4.2) en dépit de son volume poreux qui est moins important. Cependant, la capacité statique d'adsorption en eau est peu modifiée par la carbonisation : ceci s'explique par la faible hydrophilie du matériau initial en comparaison avec AA 1,5-3.

Adsorbants	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V (37A) ml.g <sup>-1</sup>	V (100A) ml.g <sup>-1</sup>	V (0,1µm) ml.g <sup>-1</sup>	V (1µm) ml.g <sup>-1</sup>	E <sub>0,6</sub> <sup>20°C</sup> %massique	C % massique
<b>AA 1,5-3</b>	<b>303</b>	<b>0,393</b>	<b>0,087</b>	<b>0,037</b>	<b>0,022</b>	<b>19,4</b>	<b>0,0</b>
AA 1,5-3-H1	206	0,369	0,075	0,028	0,016	10,8	7,2
AA 1,5-3-H2	207	0,378	0,085	0,034	0,020	14,3	5,6
AA 1,5-3-H3	209	0,392	0,083	0,032	0,018	13,2	5,2
AA 1,5-3-H4	218	0,394	0,094	0,030	0,016	14,1	3,6
AA 1,5-3-H5	144	0,409	0,264	0,036	0,022	5,8	5,9
<b>SPH 1515</b>	<b>169</b>	<b>0,718</b>	<b>0,514</b>	<b>0,168</b>	<b>0,098</b>	<b>8,4</b>	<b>0,0</b>
SPH 1515-H1	143	0,618	0,511	0,154	0,095	5,2	7,1
SPH 1515-H2	160	0,626	0,457	0,156	0,096	6,7	6,3
SPH 1515-H3	161	0,618	0,456	0,157	0,096	6,5	6,6
SPH 1515-H4	214	0,668	0,482	0,165	0,103	8,3	2,4
SPH 1515-H5	161	0,624	0,454	0,159	0,099	6,9	6,4
<b>SPH 538 E</b>	<b>250</b>	<b>0,684</b>	<b>0,341</b>	<b>0,009</b>	<b>0,003</b>	<b>13,3</b>	<b>0,0</b>
SPH 538 E-H1	242	0,644	0,325	0,010	0,002	11,4	7,4
SPH 538 E-H2	256	0,599	0,293	0,009	0,002	11,7	7,0
SPH 538 E-H3	248	0,676	0,342	0,011	0,003	13,1	2,1
SPH 538 E-H4	265	0,638	0,331	0,011	0,002	12,4	4,9
SPH 538 E-H5	236	0,600	0,318	0,010	0,003	8,8	9,2

**Tableau 4.2: Résultats analytiques obtenus pour les alumines activées hydrophobes.**

**Sphéralite SPH 538 E(N°Lot :2901907)**: Le mode de fabrication de la SPH 538 E, c'est-à-dire sa mise en forme – gel d'alumine sous forme d'extrudés – peut être à l'origine de la conservation de la surface spécifique ainsi que de celle du volume poreux, après hydrophobisation de ce support: pour une masse de carbone déposée relativement élevée, les critères correspondant à ceux d'un matériau "optimisé" sont respectés. Cependant, les valeurs relatives à l'hydrophilie restent encore élevées. Un dépôt de carbone semble avoir moins d'impact sur les propriétés surfaciques (surface spécifique, volume poreux) de la sphéralite SPH 538 E.

### 3.1.2-Répartitions poreuses.

La répartition poreuse de l'alumine hydrophobées (H) AA 1,5-3 -H par décomposition pyrolytique du précurseur carboné est représentée sur la figure 4.12. Le graphe met en évidence un léger déplacement de la

population de pores dans le cas où le taux de carbone n'excède pas 5% massique. Au-delà, la population de pores dont les diamètres sont compris entre 0,007 et 0,012 microns disparaît.

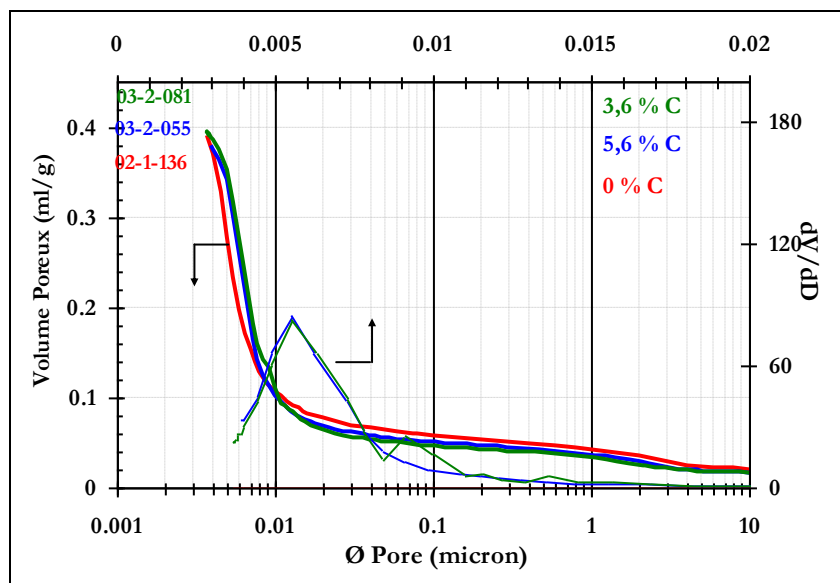


Figure 4.12: Répartitions poreuses de AA 1,5-3 initial, AA 1,5-3-H2 et AA 1,5-3-H4.

L'évolution du volume poreux  $V_p$  en fonction de la quantité de carbone déposée à la surface de l'adsorbant montre qu'un léger dépôt carboné à la surface induit une obstruction des micropores dans un premier temps. Toutefois, si la surface spécifique du matériau hydrophobe ne respecte pas l'un des critères relatifs au produit "optimisé" du fait d'une diminution de la surface spécifique  $S_{BET}$  de près de 33,33%, il n'en demeure pas moins que le volume poreux parvient à être épargné ( $V_p(37\text{\AA})_{AA\ 1,5-3\ \text{initiale}} = 0,393\ \text{ml.g}^{-1}$  et  $V_p(37\text{\AA})_{AA\ 1,5-3-H1} = 0,369\ \text{ml.g}^{-1}$ ).

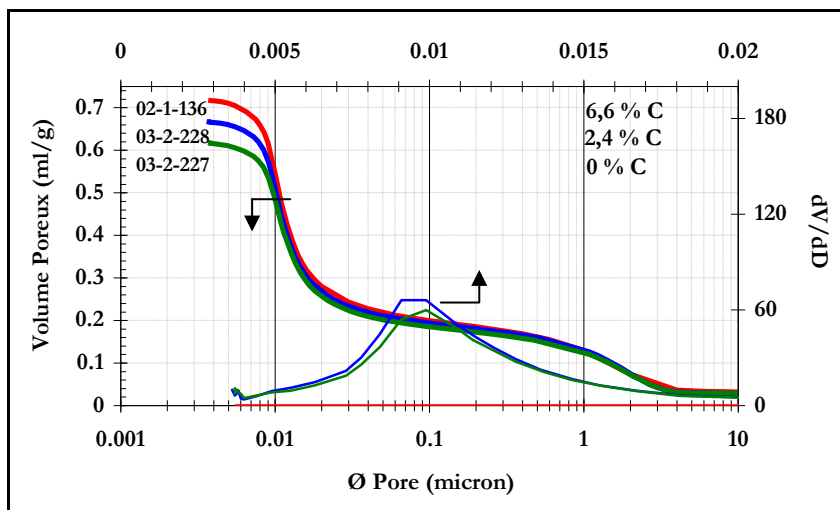


Figure 4.13: Répartitions poreuses de SPH 1515 initiale, SPH 1515-H3 et SPH 1515-H4.

La répartition poreuse de la sphérolite SPH 1515 (figure 4.13) met en évidence l'obstruction des micropores due à la carbonisation qui représente 2,4% de C massique. Par ailleurs, la population poreuse comprise entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  semble peu affectée par ce phénomène.

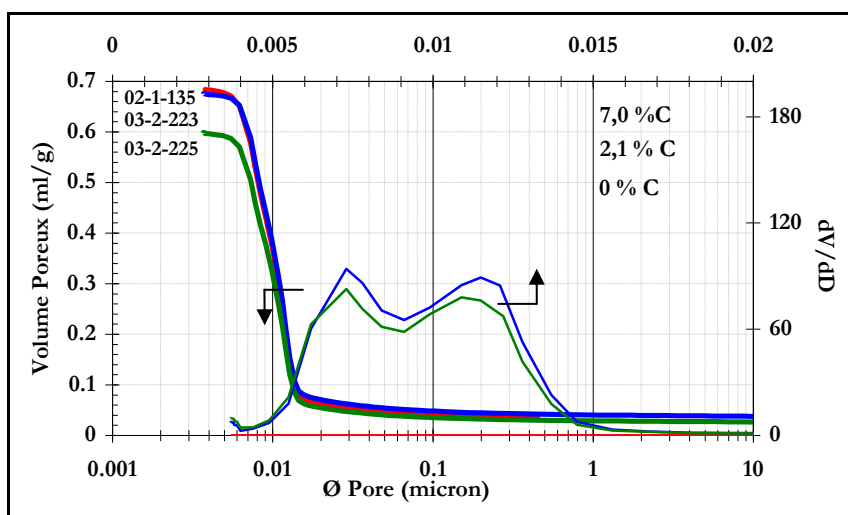


Figure 4.14: Répartitions poreuses de SPH 538 E initiale, SPH 538 E-H2 et SPH 538 E-H3.

D'après la figure 4.14, la population microporeuse des sphéralites SPH 538 E hydrophobes ne diminue qu'à partir d'un taux de carbone déposé supérieur à 2 % massique. Ainsi, il est possible de constater qu'entre 2,1 % C massique et 7 % C massique, la population poreuse diminue. Cependant, les pores constituant l'adsorbant appartiennent à la même famille que celle du support initial. Ce résultat peut apporter des informations sur le processus de déposition du carbone qui consisterait en une répétition de la surface du support minéral existant.

### 3.1.3-Volume poreux et capacité statique d'adsorption en eau.

#### 3.1.3.1-Influence de la quantité massique de carbone déposée sur le volume poreux total (VPT).

Le dépôt carboné contribue au phénomène de bouchages de pores : il a fallu tenir compte de ce fait afin que le matériau puisse conserver ses propriétés tout en augmentant une affinité pour les molécules organiques (hydrophobes).

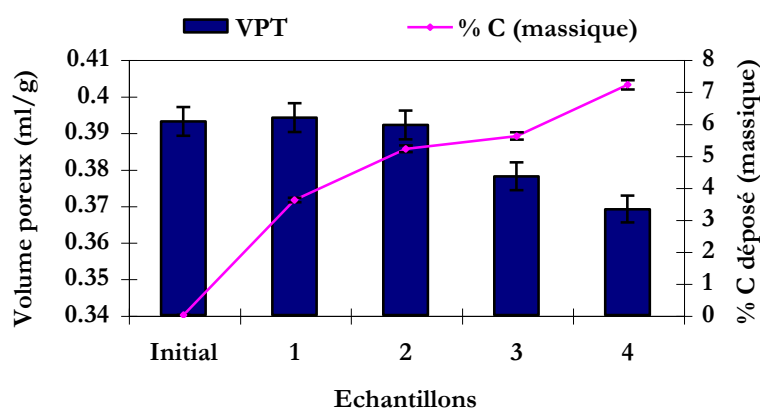


Figure 4.15: Evolution du volume poreux total (VPT) en fonction du taux de carbone déposé (%C massique): cas de AA 1,5-3.

Dans le cas de l'alumine activée AA 1,5-3 5 (Figure 4.15), le taux de carbone qui peut être déposé est relativement faible : la valeur limite doit être fixée au niveau inférieur de 5% massique : au-delà, les pores seront bouchés. Les propriétés poreuses de AA 1,5-3 constituent donc un obstacle puisqu'elles ne permettent pas de conférer au support un caractère hydrophobe marqué.

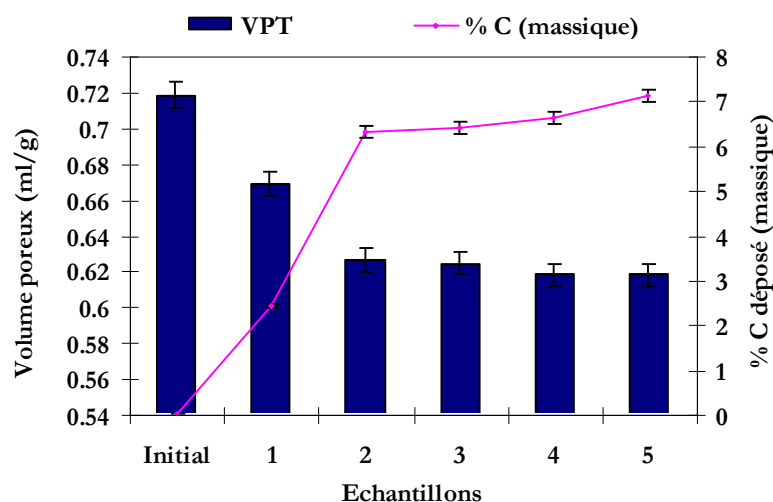


Figure 4.16: Evolution du VPT en fonction du taux de carbone déposé (%C massique): cas de SPH 1515.

Pour la sphérolite SPH 1515 (Figure 4.16), la même relation existe. Le taux de carbone limite est voisin de celui de AA 1,5-3. Cependant, la surface spécifique ne représente que 50% de celle de AA 1,5-3 en renfermant deux fois plus de pores de taille inférieure à 37 Å : la carbonisation provoque donc un bouchage rapide des micropores.

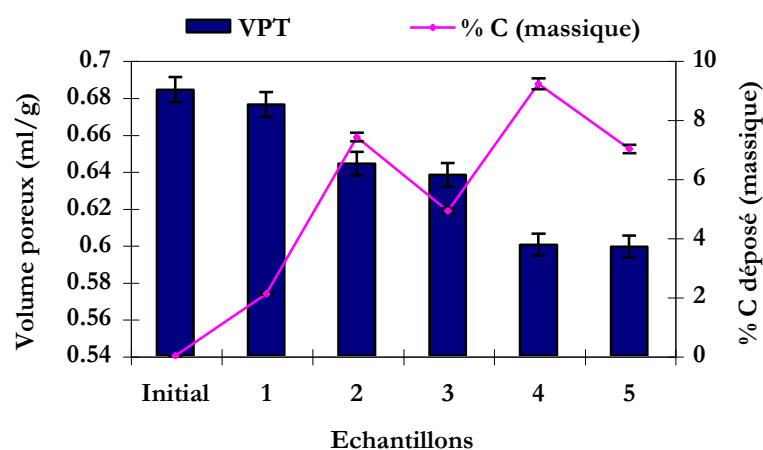


Figure 4.17: Evolution du VPT en fonction du taux de carbone déposé (%C massique): cas de SPH 538 E.

La même conclusion peut être faite quant à la sphérolite SPH 538 E (Figure 4.17).

**Remarque :** La conclusion n'est valable que pour le précurseur organique étudié : d'autres précurseurs organiques ont été testés dans le cadre du contrat AXENS IFP Group Technologies – Ecole des Mines d'Alès (2002-2003) : « Etude de l'hydrophobisation d'adsorbants minéraux » [Convention de recherche N° 94.0085000 du 01/07/2002 entre ARMINES et AXENS S.A. établie pour la période du 01/07/2002 au 31/12/2003]. Ces tests ont donné lieu à des résultats plus pertinents avec un dépôt de carbone plus élevé tout en conservant les propriétés physiques. Par souci de confidentialité vis-à-vis de la Société AXENS, les données ne peuvent figurer dans cette partie du chapitre.

**Mise en équation des résultats expérimentaux:** l'analyse des résultats obtenus dans le cadre de l'hydrophobisation de chacun des supports conduit à la conclusion selon laquelle il existe une relation entre le

volume poreux total du matériau hydrophobé et la quantité de carbone déposée. Dans les trois cas, la relation qui a été établie est une équation polynomiale de degré 3.

**AA 1,5-3 :**

$$VPT_{\text{final}} = -0,00002 \mathbf{x}^3 + 0,0013 \mathbf{x}^2 - 0,005 \mathbf{x} + VPT_{\text{initial}}$$

**SPH 1515 :**

$$VPT_{\text{final}} = -0,0001 \mathbf{x}^3 - 0,0031 \mathbf{x}^2 - 0,0022 \mathbf{x} + VPT_{\text{initial}}$$

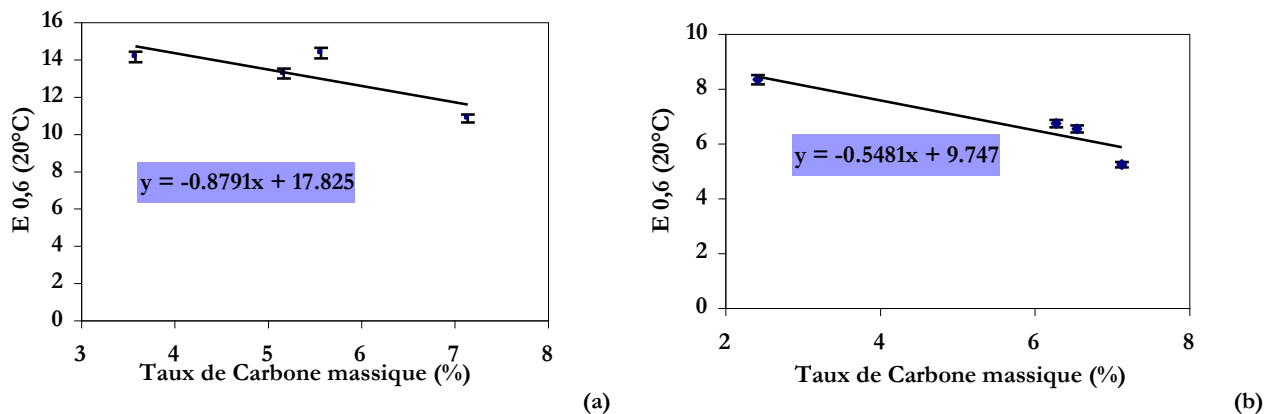
**SPH 538 E :**

$$VPT_{\text{final}} = -0,0009 \mathbf{x}^3 + 0,0096 \mathbf{x}^2 - 0,0385 \mathbf{x} + VPT_{\text{initial}}$$

où  $\mathbf{x}$  représente le taux de carbone déposé lors du procédé pyrolytique.  $\mathbf{x}$  est exprimé en % massique.

**3.1.3.2-Influence du dépôt massique de carbone déposée sur la capacité statique d'adsorption en eau  $E_{0,6}^{20^\circ\text{C}}$ .**

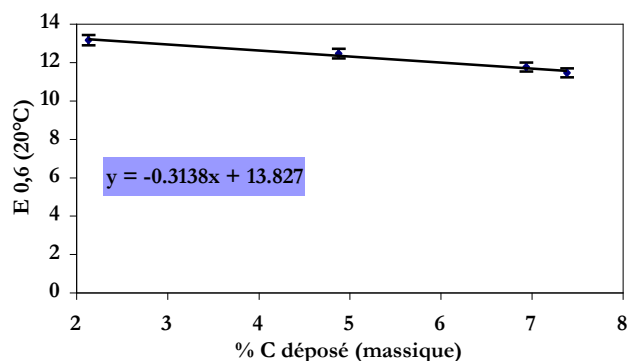
L'influence de la masse de carbone déposée à la surface du support aluminique se traduit de manière linéaire vis-à-vis de l'hydrophobie du matériau acquise lors de la pyrolyse hétérogène, comme l'indique la figure 4.18:



**Figure 4.18: Evolution de  $E_{0,6}^{20^\circ\text{C}}$  en fonction du taux de carbone déposé.  
a- cas de AA 1,5-3, b- SPH 1515.**

Dans le cas de AA 1,5-3, dont la capacité statique d'adsorption en eau initiale  $E_{0,6}^{20^\circ\text{C}}$  est très élevée (19,4%), la carbonisation contribue de façon très importante à l'hydrophobisation du matériau. Pour parvenir à une hydrophobisation convenable (hydrophilie de 5% ou moins), il serait nécessaire de déposer à la surface 15% massique de carbone, ce qui impliquerait un bouchage de pores. Par conséquent, l'adsorbant perdrait ses propriétés de piégeage de molécules organiques.

Contrairement à AA 1,5-3, SPH 1515, dont la valeur initiale  $E_{0,6}^{20^\circ\text{C}}$  est équivalente à 8,4% massique, acquiert des propriétés hydrophobes à faible vitesse (Figure 4.18b). En effet, un dépôt de carbone de 7,4% massique contribue à diminuer la capacité d'adsorption en eau jusqu'à 5,2 % massique qui se traduit par l'abaissement du caractère hydrophile est de près de 63% avec parallèlement une conservation de la surface spécifique.



**Figure 4.19: Evolution de  $E_{0,6}^{20°C}$  en fonction du taux de carbone déposé : cas de la SPH 538 E.**

Les mêmes remarques que celles formulées dans le cas de la SPH 538 E existent (Figure 4.19): le matériau acquiert un caractère hydrophobe lentement. A 7,4% massique de carbone déposé, l'hydrophilie n'arrive pas en dessous de 11%.

**Mise en équation des résultats expérimentaux:** les équations consécutives au phénomène de carbonisation des adsorbants sont les expressions suivantes :

**AA 1,5-3 :**

$$E_{0,6}^{20°C}_{\text{modifié}} = -0,8791 \mathbf{x} + 17,825$$

$$E_{0,6}^{20°C}_{\text{modifié}} = -0,8791 \mathbf{x} + E_{0,6}^{20°C}_{\text{initial}}$$

**SPH 1515 :**

$$E_{0,6}^{20°C}_{\text{modifié}} = -0,3138 \mathbf{x} + 19,323$$

$$E_{0,6}^{20°C}_{\text{modifié}} = -0,3138 \mathbf{x} + E_{0,6}^{20°C}_{\text{initial}}$$

**SPH 538 E :**

$$E_{0,6}^{20°C}_{\text{modifié}} = -1,9702 \mathbf{x} + 13,827$$

$$E_{0,6}^{20°C}_{\text{modifié}} = -1,9702 \mathbf{x} + E_{0,6}^{20°C}_{\text{initial}}$$

où  $\mathbf{x}$  représente le taux de carbone déposé à la surface du support aluminique.  $\mathbf{x}$  est exprimé en % massique.

### 3.1.4- Détermination des constituants présents dans le milieu réactionnel.

#### **3.1.4.1- Identification des produits de dégradation.**

Les méthodes de caractérisation mises en œuvre (Chromatographie en Phase Gazeuse et Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse) ont permis de pouvoir identifier les composés organiques qui provenaient de la réaction pyrolytique.

L'identification de ces constituants est présentée sous la forme d'un tableau récapitulatif (Tableau 4.5).



Temps de rétention (min)	Identification des constituants
1,215	Hex-1-ène
1,262	Benzène
1,384	Toluène
1,586	Ethyl-Benzène
1,665	Styrène
3,641	Naphtalène

**Tableau 4.3: Identification des constituants en aval du milieu réactionnel au cours de la pyrolyse.**

### 3.1.4.2- Suivi de la dégradation du précurseur organique réactant.

Les chromatogrammes figurant en Annexe, mettent en évidence deux aspects :

- le nombre de constituants issus du procédé pyrolytiques,
- l'influence de la température du milieu réactionnel lors de la phase dite d'hydrophobisation.

Le tableau 4.3 permet de comparer les résultats des analyses chromatographiques dans des conditions thermiques différentes.

A une température  $T=520^{\circ}\text{C}$ , le précurseur organique est présent en grande quantité en aval du réacteur. Une autre analyse à  $T=580^{\circ}\text{C}$  montre que le pic relatif au précurseur organique a disparu : l'influence de la température sur la qualité de la couche de carbone déposée au cours de la pyrolyse est démontrée. Ainsi, pour une température inférieure au seuil  $T=570^{\circ}\text{C}$ , les conditions ne favorisent ni la dégradation du précurseur organique, ni la fixation de chaînes carbonées à la surface du support aluminique.

Temps de rétention (min)	Aire du pic (u.c) ( $520^{\circ}\text{C}$ )	Aire du pic (u.c) ( $580^{\circ}\text{C}$ )
Hex-1-ène	6,43 E06	-
Benzène	9,70 E06	9,13 E06
Toluène	5,26 E05	3,14 E05
Ethyl-Benzène	9,56 E05	1,33 E05

**Tableau 4.4: Influence de la température sur la quantité des constituants se retrouvant en aval du mécanisme réactionnel durant la pyrolyse.**

**Unité :** u.c = unité chromatographique

La dégradation de l'hydrocarbure conduit à la formation de sept constituants dont trois en quantités majoritaires. La quantité des constituants se retrouvant en aval évolue au cours du temps (tableau 4.4).

Temps de rétention (min)	Aire du pic (u.c) (100 minutes)	Aire du pic (u.c) (120 minutes)
Hex-1-ène	-	-
Benzène	3,60 E06	9,51 E06
Toluène	2,18 E05	1,33 E06
Ethyl-Benzène	5,60 E04	3,42 E05
Styrène	1,13 E05	1,74 E05
Naphtalène	1,20 E05	1,57 E05

**Tableau 4.5: Evolution de la quantité de constituants en aval en fonction du temps.**

Cette évolution est fonction du déroulement de l'hydrophobisation : les constituants dont les temps de rétention correspondent à 1,133 min et à 1,262 min, sont des produits de dégradation majoritaire qui apparaissent dès le début du phénomène de carbonisation. Cette tendance se confirme sur la durée.

### 3.1.5- Résistance au traitement thermique.

#### *3.1.5.1- Conditions d'exothermicité.*

L'étude de la résistance des nouveaux matériaux vis-à-vis d'un traitement thermique de l'adsorbant a été réalisée par analyse thermogravimétrique différentielle (ATD) et a conduit à la détermination de la perte en masse en carbone et en eau adsorbée. Les caractéristiques physiques des échantillons étudiés sont répertoriées dans le Tableau 4.6. Le charbon actif G95 (C.A G95) a été testé à titre de comparaison.

Pour cette analyse, le programme de chauffage à N°1 cité dans le Chapitre III-2.8.2 a été mis en place. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 34.

-  $T_{\text{seuil}}(\text{H}_2\text{O})$  = Température maximale (°C) correspondant à la désorption de molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ .

-  $T_{\text{seuil}}(\text{C})$  = Température maximale (°C) correspondant à la désorption des atomes de carbone C.

Adsorbants	Palier T (°C)	Perte en masse totale, (%)	Perte en masse $\text{H}_2\text{O}$ , (%)	Perte en masse C (%)	$T_{\text{seuil}}(\text{H}_2\text{O})$ (°C)	$T_{\text{seuil}}(\text{C})$ (°C)
<b>C.A G95</b>	<b>600</b>	<b>98</b>	<b>4,00</b>	<b>96,00</b>	<b>&lt; 200</b>	<b>&gt; 200</b>
<b>SPH 538 E-H5</b>	400	5,75	4,50	1,25	< 260-270	> 270
<b>AA 1,5-3-H5</b>	400	2,75	2,20	0,55	< 200	> 200
<b>SPH 1515-H1</b>	400	1,75	1,20	0,55	< 300	> 300
<b>SPH 1515-H3</b>	400	3,30	2,75	0,55	< 300	> 300
<b>SPH 1515-H1</b>	650	8,40	1,20	7,20	< 300	> 300
<b>SPH 1515-H3</b>	800	9,20	2,75	6,45	< 300	> 300

**Tableau 4.6: Résultats des analyses thermogravimétriques.**

Les données recueillies conduisent aux conclusions suivantes :

***SPH 538 E-H:*** l'échantillon hydrophobé présente un taux de carbone massique de 9,23 %. La perte en masse de 5,75 % pour un traitement à 400°C justifie la bonne résistance du matériau : le départ d'éléments carbonés de la surface ne s'effectue qu'au-delà de 260-270°C : les atomes de carbone sont donc bien fixés à la surface du matériau, ceci d'autant plus que la perte en masse de carbone représente 1,25% environ. De tels résultats laissent présager d'un bon comportement à la régénération. Par ailleurs, il est à signaler que la désorption des molécules d'eau physisorbées se déroule jusqu'à 260-270°C : la perte en masse est d'environ 4,5%. Par conséquent, ce résultat mettant en évidence l'existence de sites hydrophiles confirme la valeur  $E_{0,6^{20^\circ\text{C}}}$  mesurée.

***AA 1,5-3-H:*** la perte équivaut à 2,75 % massique en eau environ. Ce résultat avoisine celui obtenu dans le cas de la SPH 538 E traitée à l'hex-1-ène. Le dépôt carboné n'est réellement endommagé qu'à partir de  $T=400^\circ\text{C}$  (%C(massique)= 0,55%).

Le programme de chauffage N°2 défini dans le Chapitre III-7.2.2 (Figure 3.10a), aussi été mis en œuvre, les résultats présentés dans le tableau 4.6 ci-dessus mène à l'analyse suivante :

***SPH 1515-H:*** à 500°C, le produit a perdu environ 9,2% en masse. Le matériau présente cependant une bonne thermorésistance jusqu'à 300°C : ceci correspond à l'intervalle de températures durant lequel se produit la désorption physique des molécules d'eau.

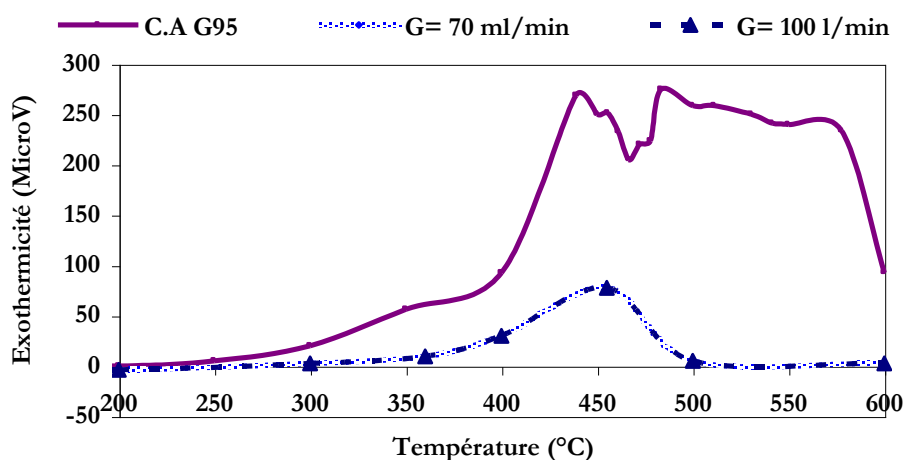
***AA 1,5-3-H:*** pour une montée en température avec palier à 400°C, le support minéral- carbone présente un bon comportement vis-à-vis du traitement thermique. Cependant, il apparaît comme étant préférable de procéder à une régénération sous une température maximale de 200°C.

***SPH 538 E-H:*** ce produit renferme 9,23% de carbone et présente un nombre de sites hydrophiles encore important.

Par ailleurs, il a été possible de suivre l'évolution en fonction de la température du caractère exothermique des échantillons.

Avant d'interpréter les résultats, il est nécessaire de bien insister sur le fait que ces recherches sont menées dans le cadre d'un éventuel remplacement du charbon actif pour des applications bien précises (adsorption de composés oxygénés, notamment). Par conséquent, cela implique que l'unité de charbon actif dont la teneur massique en carbone approxime les 100% serait remplacée par une unité d'alumine hydrophobée dont la teneur massique en carbone pourrait s'élever jusqu'à 10%.

L'étude comparative avec le charbon actif G95 consiste donc à évaluer le comportement des adsorbants au sein d'une même unité (Figure 4.20).



**Figure 4.20: Etude du comportement des sphéralites 1515 hydrophobées : SPH 1515-H1 et SPH 1515-H3**

L'influence du débit de gaz de balayage lors de la carbonisation du support minéral ne semble pas avoir des répercussions majeures sur l'inflammabilité de la couche de carbone. Ainsi, les alumines activées hydrophobées apparaissent comme des matériaux thermorésistants : ils présentent donc des caractéristiques particulièrement intéressantes en comparaison avec le charbon actif.

### **3.1.5.2- Quantification de la chaleur dégagée lors du chauffage.**

Afin d'approfondir l'étude précédente, une analyse calorimétrique a été effectuée afin d'évaluer le dégagement d'énergie qui pourrait être produit lors de la régénération de l'adsorbant. Ceci permettrait donc de déterminer les limites de températures pour la régénération de ces composites en vue d'assurer la sécurité.

Le programme de chauffage mis en place pour mener cette analyse est présenté dans le Chapitre III - 7.2.2 (Figure 3.10). Les matériaux analysés sont les suivants :

- AA 1,5-3 : produits H3 et H5
- SPH 1515 : produits H1 et H3
- SPH 538 E : produits H1 et H6,

Les caractéristiques figurent dans le tableau 4.2.

Les résultats obtenus au cours d'un traitement thermique dont le palier est fixé à 600°C figurent dans le tableau 4.7 ci-après :

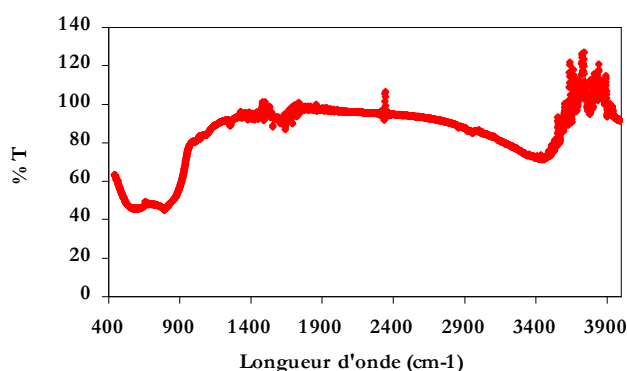
Adsorbants	N°Essai	Masse produit (mg)	T <sub>min</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Pic thermique (°C)	ΔH (J.g <sup>-1</sup> )	ΔH exothermicité (mJ)
C.A G95	-	8,77	30	600	414,7	4075,4	22415
SPH 538 E-H6	09102002	8,37	30	600	488,2	1344,1	1125
AA 1,5-3-H5	25042003	10,02	30	600	459,4	1001,0	10030
AA 1,5-3-H3	16052003	14,23	30	600	475,3	935,0	13331
SPH 1515-H3	17062003	5,62	30	600	465,1	1250,2	7026
SPH 1515-H1	09092003	6,92	30	600	470,8	1356,8	9389

**Tableau 4.7: Paramètres opératoires et résultats des analyses DSC.**

Ces résultats permettent de conclure quant à une réaction fortement exothermique dans le cas des alumines activées de type sphéralite : ce comportement peut être lié à la "faible" basicité de celles-ci comparativement à celle de l'alumine activée AA 1,5-3 (Cf. Chapitre IV-2.1.1).

### 3.1.6- Fonctions de surfaces des matériaux hydrophobés.

Tous les produits analysés étant des alumines activées, l'analyse d'un spectre suffira à la mise en évidence des liaisons existantes (Figure 4.21).



**Figure 4.21: Spectre FTIR de la SPH 538 E modifiée.**

La région située entre 400 et 850 cm<sup>-1</sup> constitue une large bande due d'une part aux vibrations de déformations (400-500 cm<sup>-1</sup>) et d'autre part aux vibrations de torsion (500-850 cm<sup>-1</sup>) des liaisons Al-O du support aluminique<sup>170</sup>. Une vibration correspondant au groupement moléculaire Al-O-Al figure vers 900 cm<sup>-1</sup><sup>171</sup>.

Vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ , une bande de vibration de déformation des molécules H-O-H est observable. Enfin, la large bande comprise  $2600\text{ cm}^{-1}$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$  est due d'une part, à l'existence de liaisons C-H fixés à la surface après carbonisation de l'adsorbant, et d'autre part aux vibrations de déformation des liaisons AlO-H<sup>172</sup> et Al-OH.

### 3.1.7-Morphologie des adsorbants minéral- carbone.

Une analyse (par microscopie à balayage électronique) du support après hydrophobisation a mis en évidence l'état de la surface poreuse de la SPH 538 E : l'hydrophobisation du support ne modifie pas l'aspect du produit. La carbonisation ne contribue donc pas à améliorer les caractéristiques des parois poreuses : elle implique seulement une « répétition » de la structure comme le montre la photographie (Figure 4.22).

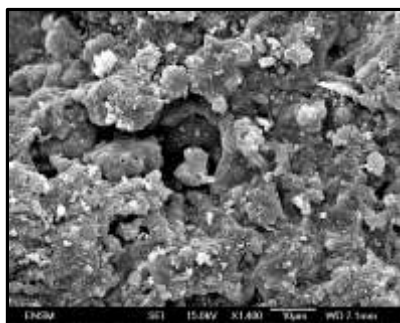


Figure 4.22: Sphérolite SPH 538 E hydrophobée.

## 3.2- Les zéolithes.

Concernant les zéolithes, deux types ont été testés : le Tamis 13X et le Tamis 5A. Le même tableau d'expériences a été mis en place, de manière à comparer les performances et à déterminer l'influence de la structure cristalline sur la capacité d'adsorption d'un COV (le toluène) ainsi que sur l'évolution du phénomène de bouchage de pores.

### 3.2.1-Mise en place d'un plan d'expériences.

Afin de favoriser un dépôt de carbone plus important, la pyrolyse est réalisée à faible débit. Les paramètres opératoires relatifs à chacun des essais sont répertoriés pour le Tamis 13X (N° Lot : 3603005) et le Tamis 5A (N° Lot : 3607001) respectivement, dans les tableaux 4.8 et 4.9 ci-après.

#### Tamis 13X :

Au niveau des paramètres thermiques, des essais ont été effectués à haute température en tenant compte des résultats obtenus lors du conditionnement de l'alumino-silicate (Cf. Figure 4.6). Les résultats démontreront que ces conditions sont défavorables à une bonne conservation de la structure poreuse, des tamis 13X hydrophobés (tamis 13X-H).

Adsorbants	Température T (°C)	Temps $\Delta\tau$ (min)	Débit G (ml.min-1)
Tamis 13 X-H1	750	200	70
Tamis 13 X-H2	750	300	70
Tamis 13 X-H3	600	100	70
Tamis 13 X-H4	600	200	70
Tamis 13 X-H5	600	300	70
Tamis 13 X-H6	600	100	100
Tamis 13 X-H7	600	200	100
Tamis 13 X-H8	600	300	100

**Tableau 4.8: Série d'expériences mis en œuvre pour l'hydrophobisation du tamis 13 X.**

Les séries d'expériences présentés dans les tableaux 4.8 et 4.9 ont été mis en place pour une masse d'adsorbant  $m=15,00$  grammes et une concentration en précurseur organique  $C_0= 190,35$  g.m<sup>-3</sup>.

#### Tamis 5A :

N° Essai	Température T (°C)	Temps $\Delta\tau$ (min)	Débit G (ml.min-1)
Tamis 5A-H1	600	200	70
Tamis 5A-H2	650	200	70
Tamis 5A-H3	750	240	70
Tamis 5A-H4	750	180	70
Tamis 5A-H5	850	240	70
Tamis 5A-H6	850	180	70

**Tableau 4.9: Série d'expériences mis en œuvre pour l'hydrophobisation du tamis 13 X.**

### 3.2.2-Résultats analytiques.

A la différence des alumines activées, il n'est pas possible de déterminer la capacité statique d'adsorption en eau de façon classique. En effet, cette étude nécessite une régénération à 500°C (au lieu de 300°C dans le cas des alumines activées et des sphéralites): ceci provoquerait la dégradation de la couche carbonée déposée au cours de l'hydrophobisation. Par conséquent, une analyse du nouveau produit dans de telles conditions ne présente aucun intérêt.

#### Tamis 13X :

Supports	$S_{BET}(m^2/g)$	V (37A)	V (100A)	V (0,1 $\mu$ m)	V(1 $\mu$ m)	$E_{0,6}^{20^\circ C}$	% C
Tamis 13 X	509	-	-	-	-	25,2	0,0
Tamis 13 X-H1	419	0,471	0,299	0,238	0,022	PAF	4,55
Tamis 13 X-H2	399	0,455	0,294	0,232	0,018	PAF	6,34
Tamis 13 X-H3	504	0,530	0,311	0,251	0,034	PAF	5,70
Tamis 13 X-H4	507	0,544	0,331	0,266	0,029	PAF	9,46
Tamis 13 X-H5	490	0,525	0,305	0,204	0,021	PAF	10,5

**Tableau 4.10: Résultats analytiques obtenus pour les tamis 13X hydrophobés.**

*Légende :* PAF= Perte Au Feu

Les tamis 13X- H6, H7 et H8 n'ont pas conduit à des analyses physiques du fait d'une inhomogénéité de surface : comme dans le cas des alumines activées, un débit du gaz de balayage (azote) trop élevé contribue à un

bouchage rapide des pores du tamis ainsi qu'à un dépôt de carbone sur la couche d'adsorbant non uniforme en lit fixe (Tableau 4.10).

#### **Tamis 5A :**

Les tamis 5A n'ont pas été analysés du fait des mauvais résultats obtenus : il n'a jamais été possible d'obtenir un matériau carboné à la surface et ce, quelque soit la durée de la pyrolyse. Cependant la quantité de carbone déposée reste inférieure à 6% massique quelle que soit la durée du traitement pyrolytique.

L'impossibilité de parvenir à une carbonisation homogène de la surface est très vraisemblablement lié à la porosité de la zéolithe. Ainsi, les tamis 5A présentent une population de pores de plus petits diamètres que celle des tamis 13X. Par conséquent, la carbonisation de cette surface s'avère délicate.

Pour renforcer cette hypothèse, des essais ont été effectués dans le cas des tamis 3A et ont permis de la confirmer.

### **3.2.3- Répartitions poreuses.**

Les tamis disposent de structures microporeuses. Par conséquent, l'hydrophobisation de ces adsorbants implique une plus forte probabilité d'obstruction des pores que dans le cas des alumines. Cependant, les résultats analytiques démontrent que l'hypothèse n'est pas vérifiée : le dépôt carboné à 600°C atteint aisément 10% avec conservation du volume poreux.

#### **3.2.3.1-Tamis 13X.**

Les courbes  $V_p = f(\varnothing_{\text{pores}})$  (Figure 4.23) démontrent qu'une augmentation du taux de carbone contribue à l'accroissement du volume poreux. Cette observation reste cependant surprenante. L'hypothèse permettant d'expliquer le phénomène serait une modification du support zéolithique par effet externe. Ainsi, la décomposition pyrolytique du précurseur organique conduirait à la formation de structures carbonées à l'extérieur des cages. La confirmation ne pourra être apportée que par étude microscopique.

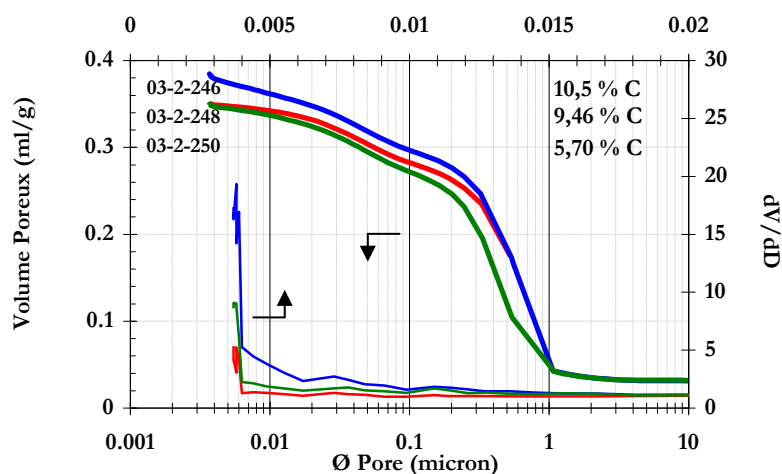


Figure 4.23: Répartitions poreuses sur 13X, 13X-H4 et 13X-H5.

#### **3.2.3.2-Tamis 5A.**

Compte tenu de la taille des pores ( $<5 \text{ \AA}$ ), il a été impossible d'étudier la répartition poreuse à cause des limites de l'appareillage utilisé. Aux vues de la mauvaise qualité des produits, les caractérisations physico-chimiques ne s'avéraient pas nécessaires.

### 3.2.4-Surface spécifique et capacité statique d'adsorption d'eau.

#### 3.2.4.1- Influence de l'hydrophobisation sur le volume poreux.

Les essais effectués à  $600^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  permettent d'évaluer l'impact thermique sur la surface spécifique et le volume poreux. Des essais sur des durées de traitement importantes ont conduit à la détermination d'une durée seuil permettant d'éviter l'obstruction des micropores, et donc, l'abaissement de la surface spécifique et du volume poreux (Figure 4.24).

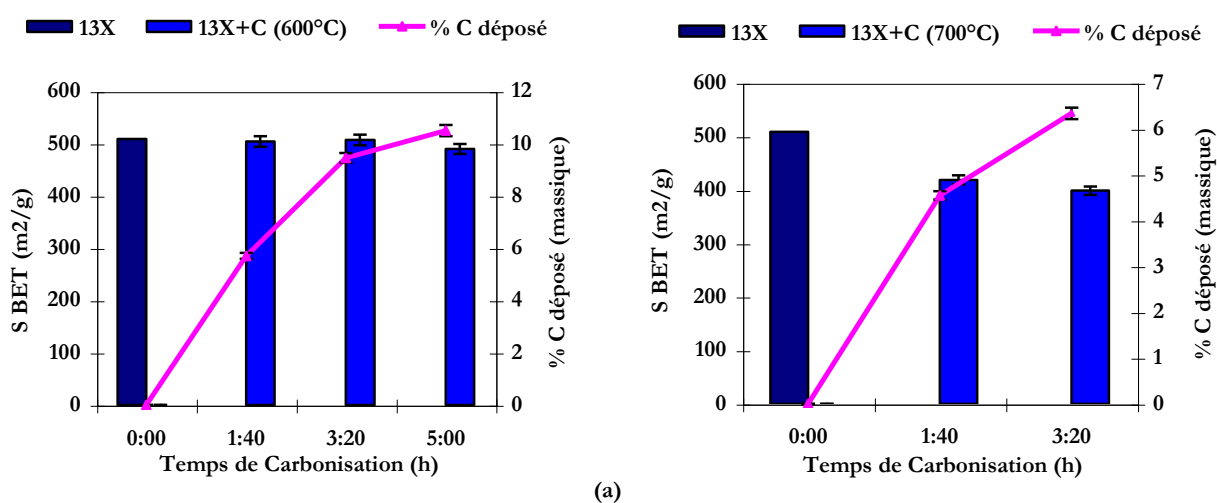


Figure 4.24: Evolution de la surface spécifique en fonction du taux de carbone déposé : cas du tamis 13X.

A  $600^\circ\text{C}$  (Figure 4.23a), il est possible de déposer 10 %massique de carbone sur le support microporeux, normalement sensible à ce phénomène. Malgré ce, la surface reste inchangée et un dépôt supérieur à 10%massique ne conduit qu'à un abaissement de la surface équivalent à  $15 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Il y a donc conservation totale de la surface jusqu'à 10%massique de carbone. Cependant, cette faible variation peut laisser penser qu'au-delà de 5h00 de traitement, les pores sont rapidement obstrués.

A plus haute température, c'est-à-dire  $T=700^\circ\text{C}$  (Figure 4.23b), les zéolithes hydrophobées présentent encore une haute surface spécifique élevée. Cependant, un fort traitement thermique contribue plus rapidement à l'obstruction des micropores et abaisse d'autant le volume poreux : les pores sont obstrués par la carbonisation dès la première étape de la décomposition pyrolytique du précurseur organique.

#### 3.2.4.2-Influence de l'hydrophobisation sur la capacité statique d'adsorption d'eau $E_{0,6}^{20^\circ\text{C}}$ .

L'impact de la carbonisation sur la valeur de  $E_{0,6}^{20^\circ\text{C}}$  des supports devrait être évaluée via un traitement thermique à  $300^\circ\text{C}$  au lieu de  $500^\circ\text{C}$  habituellement. Par conséquent, le départ du dépôt carboné se trouvant à la surface du tamis moléculaire est évident : pour cette raison, les analyses n'ont pas été effectuées.



### 3.2.5- Détermination des constituants présents dans le milieu réactionnel.

#### 3.2.5.1- Suivi de la dégradation du précurseur organique réactant.

L'étude chromatographique a permis de déterminer les temps de rétention des principaux constituants se retrouvant en aval de l'unité de fabrication lors de la décomposition pyrolytique du précurseur organique. Par ailleurs, des similarités existant entre les supports zéolithiques et les supports aluminiques ont pu être constatées.

La quantification du nombre de constituants présents en aval du milieu réactionnel a conduit aux résultats résumés dans le tableau 4.12.

Durant la première phase de carbonisation, la dégradation du précurseur est très importante. Cependant des traces de précurseur subsistent. Il est aussi possible de remarquer la formation de deux produits majoritaires, qui sont identifiés par GC-MS.

De même, il est à noter qu'au cours de la pyrolyse il se produit une inversion des quantités des deux constituants majoritaires : le premier produit issu de la dégradation disparaît au profit d'une quantité importante d'hex-1-ène en aval.

Ces observations laissent penser que l'hydrophobisation du support zéolithique est achevée, ou tout du moins que la fixation de chaînes carbonées à la surface n'est plus possible.

Par ailleurs, il apparaît que les deux constituants majoritaires se retrouvent en proportion équivalente tout au long de processus pyrolytique. Le temps de rétention de ces constituants se situent à  $t = 1,121$  min et  $t = 1,288$  min (Hex-1-ène et Benzène respectivement).

#### 3.2.5.2-Identification des produits de dégradation.

La caractérisation par GC-MS a permis d'identifier les constituants majoritaires (tableau 4.12).

Temps de rétention (min)	Nom du constituant
1,268	Benzène
1,390	Toluène
1,577	Styrène
1,646	Méthyl-Ethyl Benzène
3,641	Naphtalène

**Tableau 4.12: Identification des constituants en sortie de réacteur.**

#### 3.2.6.1- Analyse thermogravimétrique différentielle (ATD).

Pour cette analyse, le programme de chauffage N°1 proposé dans le Chapitre III-2.8.2 a été mis en place. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.13.

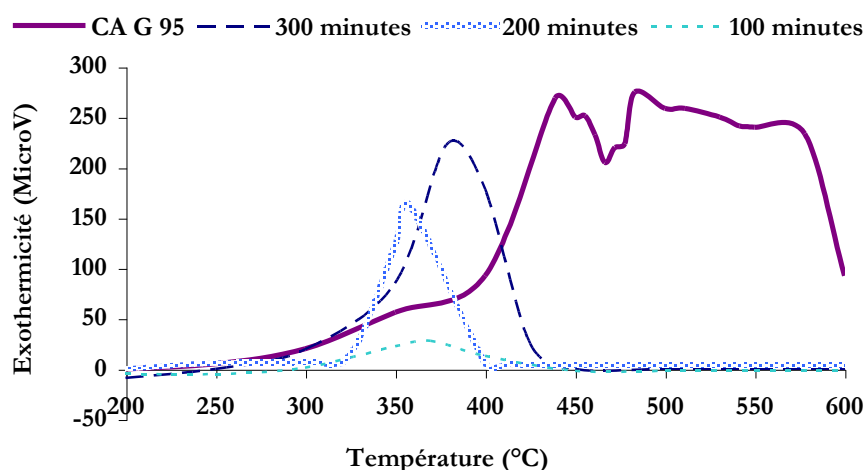
- $T_{\text{seuil}}(\text{H}_2\text{O})$  = température maximale ( $^{\circ}\text{C}$ ) correspondant à la désorption de molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- $T_{\text{seuil}}(\text{C})$  = température maximale ( $^{\circ}\text{C}$ ) correspondant à la réaction des atomes de carbone C avec le milieu.

Sous Air :

Produits	Palier (T°C)	Perte en masse totale (%)	Perte en masse H <sub>2</sub> O (%)	Perte en masse % C	T <sub>seuil</sub> (H <sub>2</sub> O) °C	T <sub>seuil</sub> (C) °C
C.A G95	600	98,00	4,00	94,00	< 200	> 200
Tamis13X	1000	8,00	6,90	1,10	< 300	> 300
Tamis13X-H4	600	13,75	0,25	13,50	<250	> 250
Tamis13X-H6	600	5,06	2,06	3,00	< 325	> 325
Tamis13X-H7	600	10,89	0,33	10,56	< 225	> 225
Tamis13X-H8	600	15,42	1,88	13,54	< 280	> 280

**Tableau 4.13: Résultats des analyses thermogravimétriques.**

Le comportement des tamis 13X hydrophobés vis-à-vis du traitement thermique se traduit par une forte exothermicité (figure 4.25). Seul le tamis 13X-H6, carbonisé pendant une durée réduite possède des propriétés intéressantes : ce produit peut ainsi être rapproché des alumines activées hydrophobées.

**Figure 4.25: Etude du comportement des tamis 13X-H6, H7 et H8 : comparaison avec C.A G95.**

Légende : 13X-H6 = pyrolyse de 100 minutes ; 13X-H7 = pyrolyse de 200 minutes ; 13X-H8 = pyrolyse de 300 minutes

Le fait de doubler le temps d'hydrophobisation (13X-H6 et 13X-H7) contribue à accroître de manière exponentielle ses propriétés en terme d'inflammabilité : ce phénomène s'explique par le taux élevé de carbone déposé sur la surface zéolithique (10-11% massique) résultant de la fixation plus ou moins stable des chaînes carbonées issues de la décomposition pyrolytique. Ainsi, le produit résultant d'une pyrolyse de 300 minutes présente un comportement similaire à celui du charbon actif.

Une étude calorimétrique a permis d'évaluer la quantité d'énergie dégagée dans les conditions définies sur la figure 3.10 du Chapitre III 7.2.2. Les résultats présentés sur la figure 4.25 démontrent que l'effet calorifique est nettement inférieur à celle fournie par le charbon actif.

Le graphe de la figure 4.26 laisse penser qu'il existe un compromis entre la durée de traitement de la surface et le débit de gaz de balayage (azote). Ainsi, le faible débit permet de mieux traiter le support minéral via une quantité de carbone déposé élevée: la quantité de chaleur dégagée ne varie que très peu entre l'échantillon traité durant 60 minutes

et celui traité durant 180 minutes. En revanche, un balayage plus rapide du milieu réactionnel augmente le caractère instable de la couche de carbone : la fixation des chaînes carbonée sur la surface zéolithique est moins bien réalisée.

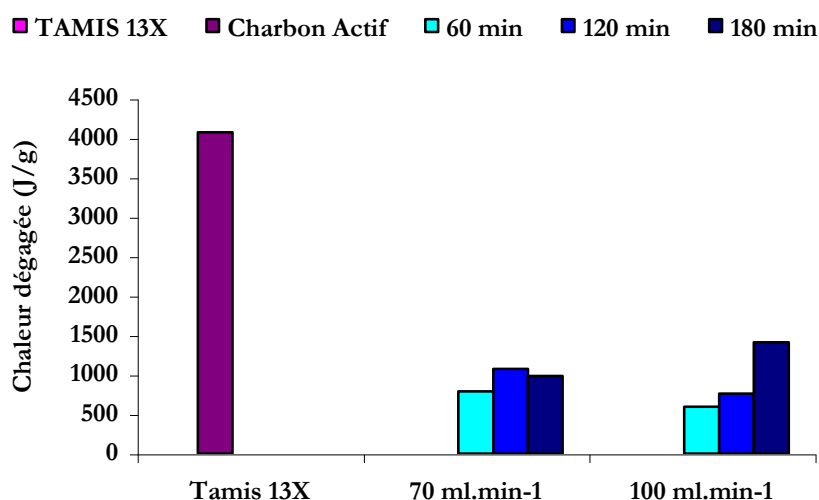


Figure 4.26: Evaluation de la quantité de chaleur dégagée par les tamis 13X-H : influence du temps de pyrolyse et du débit du gaz de balayage sur l'exothermicité de la couche carbonée.

Sous atmosphère d'air, le phénomène observé présente un caractère exothermique. Sous atmosphère argon, le phénomène est inverse puisqu'il s'agit d'endothermicité. L'adsorbant présentait les caractéristiques résumées dans le tableau 4.14 et le traitement thermique imposé à l'échantillon a donné les résultats ci-après :

Adsorbants	
Caractérisation	Tamis 13 X-H1
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	419
% C (massique)	4,6
Palier ( $T^{\circ}C$ )	1000
Aspect final	Gris
Perte en masse totale (%)	8,00
Perte en masse $H_2O$ (%)	6,90
Désorption $H_2O$ ( $^{\circ}C$ )	< 300
Perte en masse (% C)	1,10
Départ des atomes C	> 300

Tableau 4.14 : Caractéristiques et résultats des analyses thermogravimétriques des échantillons étudiés.

Les tamis moléculaires hydrophobés sont plus résistants lorsqu'ils sont élaborés à  $600^{\circ}C$  comparativement aux les alumines activées hydrophobées. Ceci dû à leur structure cristalline, régulière et dépourvue de défauts, contrairement aux supports aluminiques, amorphes. Les atomes de carbone sont apparemment moins bien fixés sur la surface zéolithique que sur la surface aluminique.

### ***3.2.6.2- Calorimétrie à balayage différentielle (DSC).***

Les caractéristiques physico-chimiques et les capacités de résistance des échantillons testés sont répertoriées dans le tableau 4.15 ci-après :

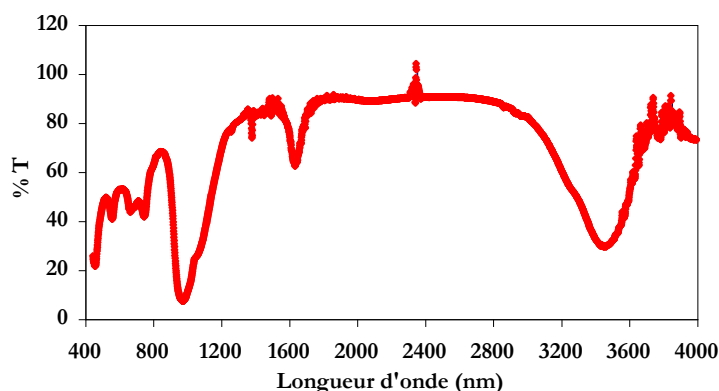
Caractérisation	Adsorbants		
	Tamis 13 X-H1	Tamis 13 X-H3	Tamis 13 X-H4
$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	419	504	507
% C (massique)	4,55	5,70	9,46
Masse de produit (mg)	10,16	2,51	20,04
$T_{\text{min}}$ (°C)	30	30	30
$T_{\text{max}}$ (°C)	600	600	600
Pic de température (°C)	425,9	491,2	400,1
$\Delta H$ (J.g <sup>-1</sup> )	984,3	630,1	1647,4
$\Delta H_{\text{Exo}}$ exothermicité (mJ)	10000,0	1581,6	400,1

**Tableau 4.15: Paramètres opératoires et résultats des analyses DSC sur des Tamis 13X-H.**

Une carbonisation réalisée à haute température (700°C) entraîne la formation d'une couche carbonée sur le support zéolithique plus réactive avec une exothermicité très élevée. Dans le cas d'une modification du support dans des conditions thermiques moyennes (600°C), l'exothermicité du matériau est plus faible. Cependant, le produit se décomposera d'autant plus rapidement que le taux de carbone massique fixé à la surface sera élevé.

### 3.2.7- Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR).

Une analyse infra-rouge a permis de mettre en évidence les liaisons existantes sur le support initial.



**Figure 4.27: Spectre infra-rouge réalisé sur tamis 13X (support initial).**

Le spectre du support à l'état initial (Figure 4.27) indique l'existence de sites OH ainsi que de sites H<sub>2</sub>O. En effet, une bande isolée entre 3200 et 3500 cm<sup>-1</sup> due aux vibrations de déformation est observable. Une autre bande située entre 1630 et 1660 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de torsion des molécules H-O-H. La région comprise entre 900 et 1200 cm<sup>-1</sup> traduit l'existence des liaisons Si-O-Si des aluminosilicates<sup>173</sup>. Par ailleurs, une large bande existe entre 400 et 900 cm<sup>-1</sup> et se décompose de la manière suivante :

- entre 400 et 500 cm<sup>-1</sup>: il s'agit de vibration de torsion des liaisons Al-O,
- entre 650 et 850 cm<sup>-1</sup> d : il s'agit des vibrations de déformation des liaisons Al-O.

L'hydrophobisation du tamis 13X contribue à masquer certaines de ces liaisons par la couche de carbone qui est déposée à la surface. Une analyse d'un tamis 13X-H a conduit au spectre de la figure 4.28.

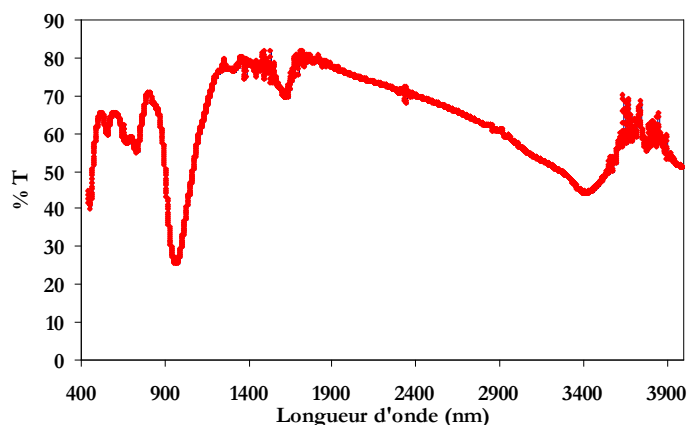


Figure 4.28: Spectre infra-rouge réalisé sur tamis 13X hydrophobé.

Ainsi, le nouveau matériau semble encore présenter des propriétés hydrophiles (aux environs de  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) en quantités moindres par comparaison avec le matériau initial. Les vibrations de déformation dues aux sites hydroxyles sont moins marquées. Vers  $1150\text{ cm}^{-1}$ , la petite bande peut correspondre à l'existence de liaisons Si-O-C.

### 3.2.8- Morphologie des tamis 13X hydrophobés.

L'élaboration d'adsorbants hydrophobes par la méthode Chemical Vapour Deposition (CVD) via la pyrolyse hétérogène consiste à déposer du carbone en respectant la « géographie » du matériau. L'analyse microscopique des supports hydrophobes reste particulièrement intéressante du fait des résultats obtenus.

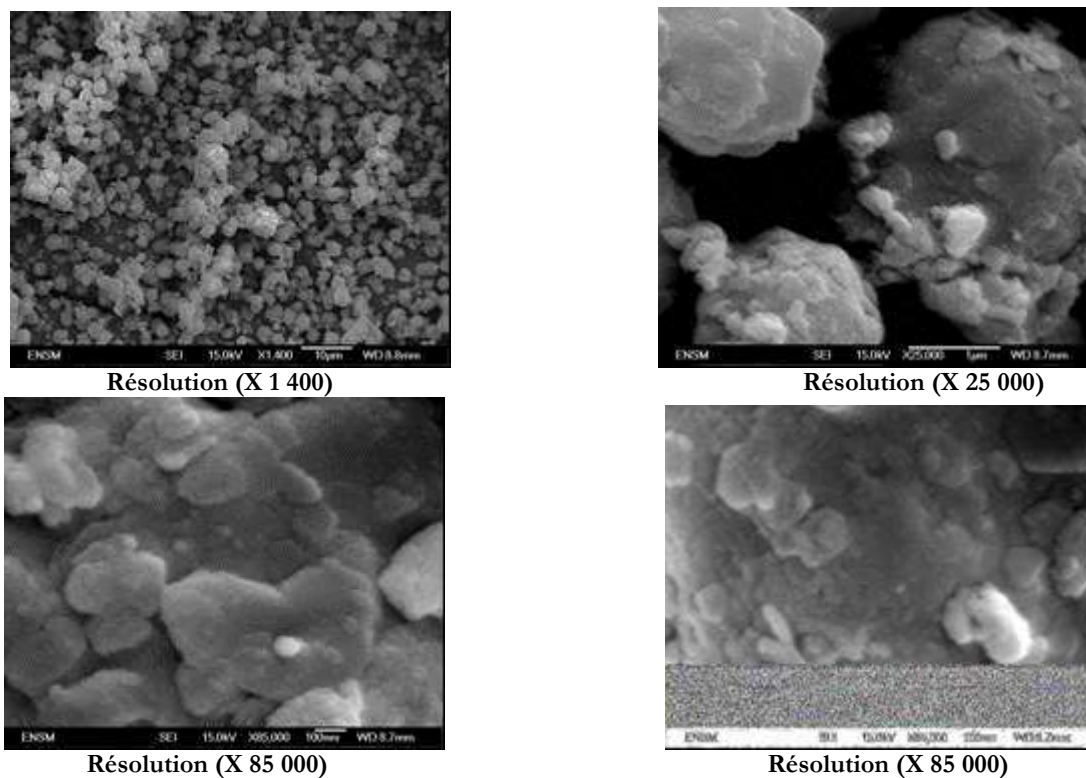


Figure 4.29: Photographies MEB de tamis 13X hydrophobés.

Les observations réalisées au MEB démontrent que les caractéristiques des supports initiaux (surface spécifique, volume poreux) ont été conservées malgré le dépôt carboné massif équivalent à 10%. Pourtant, la logique aurait voulu que cette surface spécifique soit considérablement abaissée du fait de la composition microporeuse du matériau.

Sur le premier cliché (figure 4.29), le phénomène de carbonisation par pyrolyse hétérogène est caractérisé par une répétition de la surface initiale : le résultat obtenu est semblable à celui du tamis 13X non modifié (Cf. Chapitre II). Une analyse plus approfondie rend compte de l'existence d'une certaine régularité de la structure : un "revêtement" quadrillé dû très vraisemblablement au dépôt carboné. Le fait que la surface spécifique et le volume poreux soient conservés en dépit de 10% massique de carbone, conduit à émettre une hypothèse sur le phénomène de croissance qui pourrait s'être déroulé selon un mécanisme de croissance externe de structures de carbone.

### **3.2.3-Conclusion.**

En dépit d'une structure microporeuse qui laissait envisager une détérioration importante de la structure poreuse de la zéolithe, les conditions opératoires imposées ont permis de démontrer la faisabilité de la technique pour ce type de matériau. Les modifications de surface ont permis de conserver la surface spécifique ainsi que le volume poreux en déposant une quantité de carbone équivalente à 10% massique.

Par ailleurs, les analyses thermogravimétriques mettent en évidence une exothermicité inférieure à celle du charbon actif ainsi qu'une thermorésistance du matériau jusqu'à 300°C. La vitesse volumique est un facteur influent : l'exothermicité du Tamis 13X-H est directement proportionnel à la vitesse volumique du gaz.

Enfin, les études morphologiques des surfaces ont rendu compte d'une répartition homogène de la couche carbonée.

## **4-Hydrophobisation de supports acidifiés.**

Au début de ce chapitre, l'intérêt de modifier la nature chimique des sites existant à la surface de l'alumine a été démontré. Parmi les alumines étudiées (AA 1,5-3 SPH 538 E, SPH 1515), la SPH 538 E présente la plus faible basicité de Lewis. Ses caractéristiques permettent d'envisager l'altération des propriétés acido-basiques de sa surface en vue de l'obtention d'un nouvel adsorbant prometteur.

### **4.1-Acidification de la SPH 538 E.**

Dans cette partie, le phénomène d'acidification de la SPH 538 E en vue de son hydrophobisation est développé de manière détaillée.

Cette alumine a été choisie pour son caractère basique peu marqué : les propriétés surfaciques sont donc plus facilement modifiables. La réaction (Figure 4.30) mise en jeu lors du traitement est :

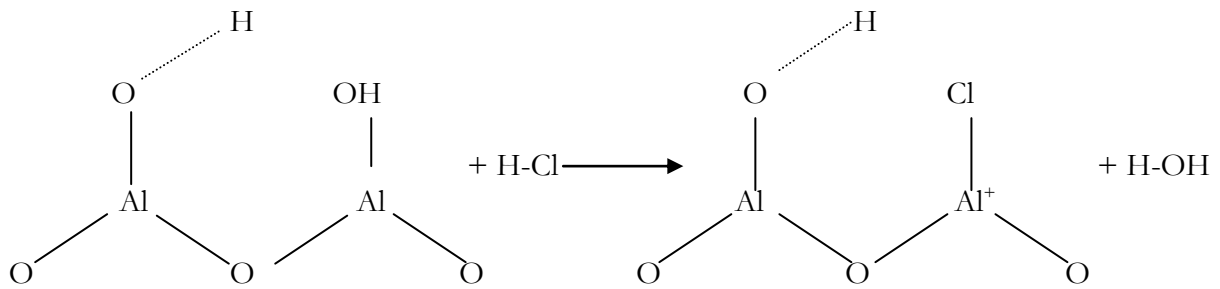


Figure 4.30: Réaction relative à l'acidification.

L'acidification du support a été réalisée selon la méthode de l'imprégnation par une solution d'acide chlorhydrique HCl de normalité N pendant une durée t. La méthode de Tanabé, déjà décrite en début de Chapitre (§ 2.1) a été ainsi mise en œuvre.

#### 4.1.1-Etude pH-métrique.

L'étude pH-métrique a pour objectif d'évaluer l'influence de la durée de l'imprégnation et la concentration de la solution d'acide sur les caractéristiques poreuses du matériau.

##### 4.1.1.1-Influence de la durée de l'imprégnation.

Les résultats obtenus pour un échantillon imprégné par une solution de HCl de normalité 0,001 N, démontrent que la durée du traitement joue un rôle important sur les propriétés acides Lewis conférées au support.

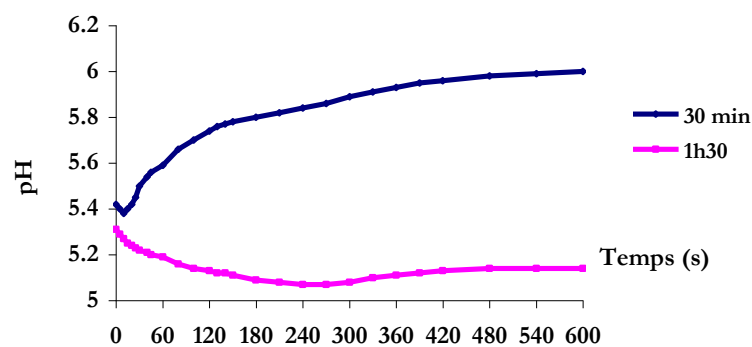
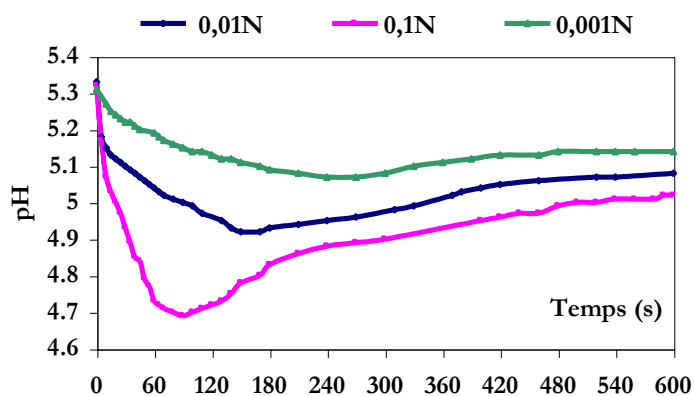


Figure 4.31: Influence du temps de traitement sur les propriétés surfaciques.

Une imprégnation de 30 minutes permet d'inverser les propriétés acido-basiques du support de manière peu significative (Figure 4.31) : au bout de quelques dizaines de secondes, les propriétés initiales réapparaissent. En revanche, un traitement de 1h30 minutes implique la création d'une quantité de sites acides du type Lewis plus importante et donc le caractère acide de la surface de l'alumine est plus fort. Par conséquent, dans le cas d'une solution d'acide très diluée, la période d'acidification devra être relativement longue.

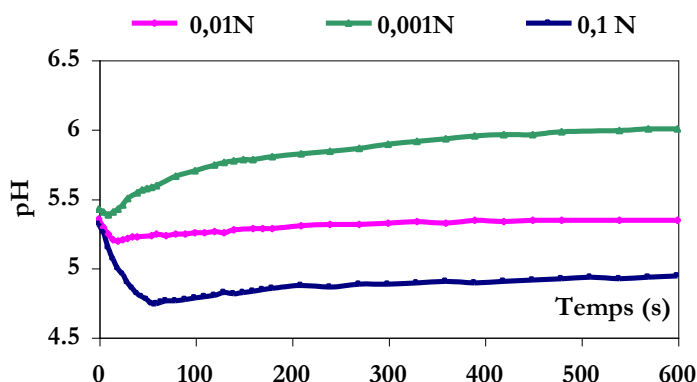
#### **4.1.1.2-Influence de la concentration de la solution d'imprégnation sur les propriétés surfaciques des adsorbants.**

La concentration (ou la normalité N) de la solution acide contribue à la formation d'un nombre plus ou moins important de sites acides à la surface du support aluminique. Les courbes pH-métriques (figures 4.32 et 4.33) permettent de mettre en évidence les modifications apportées par le traitement.



**Figure 4.32: Influence de la normalité de la solution de HCl sur les propriétés surfaciques.**

Quelle que soit la normalité de la solution d'acide chlorhydrique, l'imprégnation de 1h30 (Figure 4.32) apporte des propriétés surfaciques acides fortement marquées.



**Figure 4.33: Influence de la normalité de la solution de HCl sur les propriétés surfaciques.**

Les résultats obtenus ci-dessus, permettent d'établir un classement par acidité croissante :

$$\text{SPH 538 E (0,001N)} < \text{SPH 538 E (0,01N)} < \text{SPH 538 E (0,1N)}$$

L'acidification suivie du lavage a aussi été réalisée. L'influence du traitement acido-basique sera interprétée au niveau des résultats: en terme de surface spécifique, de volume poreux et de capacité statique d'adsorption en eau.

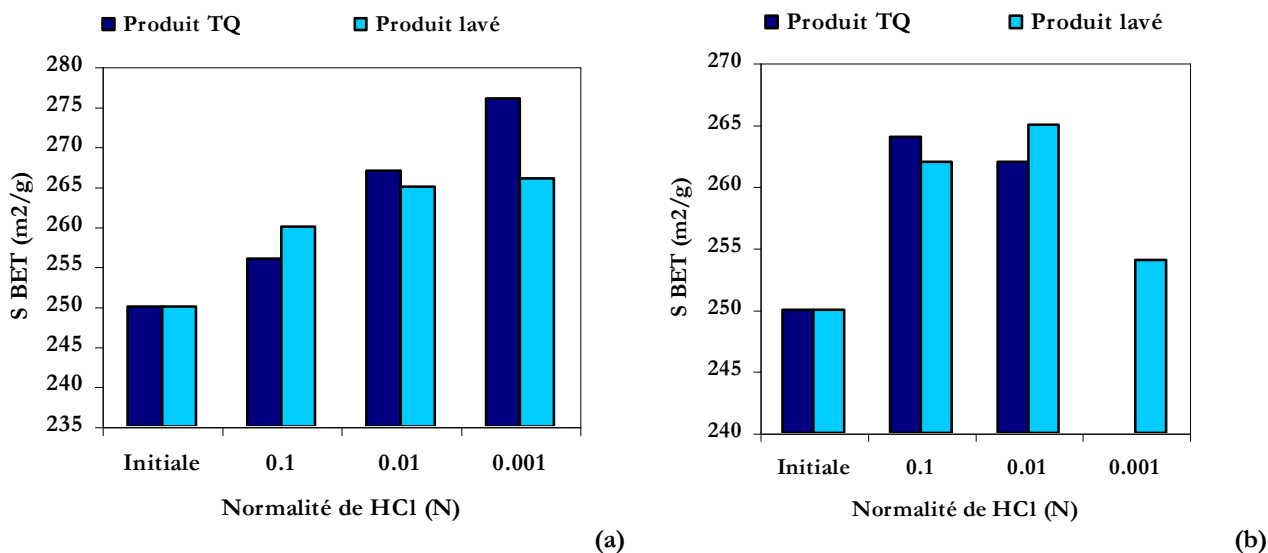
#### **4.1.2-Caractérisation des nouveaux supports.**

Les traitements acido-basiques réalisés sur la SPH 538 ont permis d'obtenir une surface présentant une prédominance de sites acides de Lewis par inversion des propriétés acido-basiques. Il faut donc évaluer l'impact de ce traitement au niveau des caractéristiques physico-chimiques.



#### 4.1.2.1- Evolution de la surface spécifique en fonction de la normalité de la solution.

Les alumines modifiées ont une surface spécifique supérieure à celle de la SPH 538 E. Les résultats après imprégnation de 1h30 (Figure 4.34a) et 30 minutes (Figure 4.34b) mettent en évidence les conséquences du traitement.



**Figure 4.34: Influence de la normalité et du lavage sur la surface spécifique.**

**Légende :** produit TQ = produit Tel Quel (Alumine SPH 538 E), ceci correspond au produit initial (non lavé) ; produit lavé = SPH 538 E –Ac ayant subit des lavages par eau distillée.

Cependant, il apparaît qu'une solution acide diluée est plus favorable à l'augmentation de la valeur de  $S_{BET}$ . Par exemple, le traitement de la sphéralite 538 E par une solution de HCl de normalité 0,001N, sans lavage, permet de relever la surface de 20%.

Le lavage des échantillons conduit aux mêmes observations, le phénomène reste cependant moins marqué : les produits élaborés par des solutions de normalités 0,01N et 0,001N possèdent une surface spécifique équivalente. Le procédé permettant d'accroître le porosité du matériau ne reste donc valable que dans le cas où les concentrations en acide fort sont relativement importantes ( $> 0,01N$ ). Il est donc possible de proposer une concentration seuil de la solution d'acide au-dessous de laquelle les modifications physico-chimiques ne peuvent être efficaces du fait de l'étape de lavage.

Dans le cas de la SPH 538 E acidifiée par une solution d'acide de normalité 0,1N durant 30 minutes, le comportement est différent. Dès que la normalité de la solution d'acide chlorhydrique devient trop faible, la surface spécifique du matériau diminue tout en restant supérieure à celle du produit initiale.

**Hypothèse :** dans le cas d'une imprégnation de 90 minutes par une solution de HCl de normalité 0,0001N, la surface spécifique sera plus faible que celle obtenue lors d'un traitement à 0,001N.

**Conclusion :** La surface spécifique sera d'autant plus élevée dans le cas d'une solution d'imprégnation acide très diluée que le temps de traitement sera important.

L'augmentation de la surface spécifique s'explique par la modification de la structure poreuse : un déplacement de la population poreuse vers des diamètres plus importants se produit.

#### 4.1.2.2-Capacité statique d'adsorption en eau.

La sphérolite SPH 538 E présente un taux d'hydrophilie 13,3 %. Le traitement de la surface contribue à augmenter cette capacité d'adsorption (Figure 4.35). Le lavage du support abaisse le caractère hydrophile par comparaison aux supports acides tels quels. L'écart  $\Delta [(E_{0,6}^{20^\circ\text{C}})_{\text{Tel Quel}} - (E_{0,6}^{20^\circ\text{C}})_{\text{Produit lavé}}]$  est fonction de la concentration de la solution de HCl. Ainsi, une sphérolite acidifiée par HCl à 0,001N sera plus hydrophobe que le support initial.

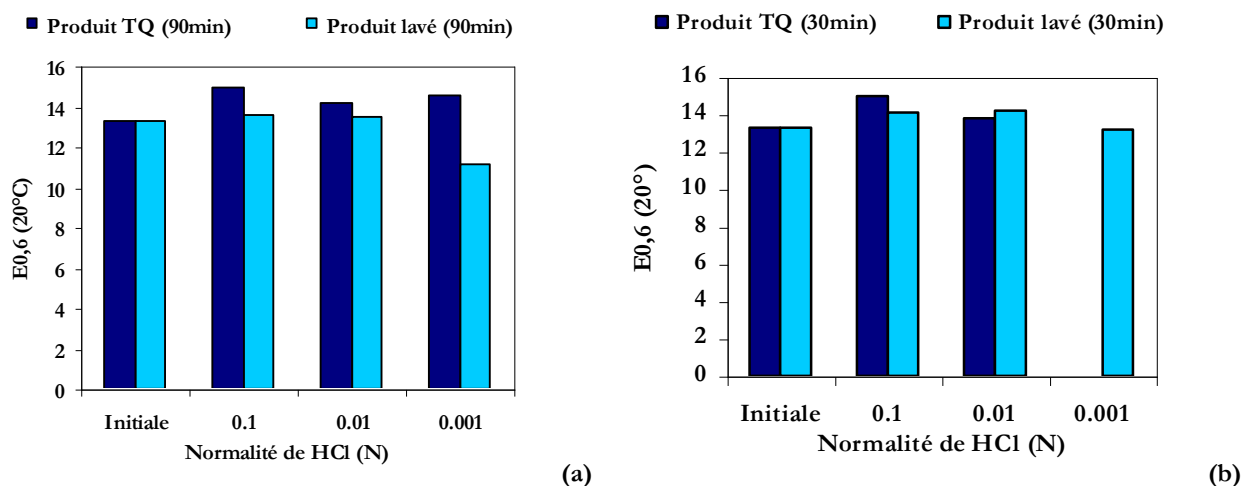


Figure 4.35: Influence de la normalité et du lavage sur l'hydrophobie.

**Légende :** Produit TQ = SPH 538 E-Ac ; Produit lavé = SPH 538 E-Ac ayant subi un lavage à l'eau distillée

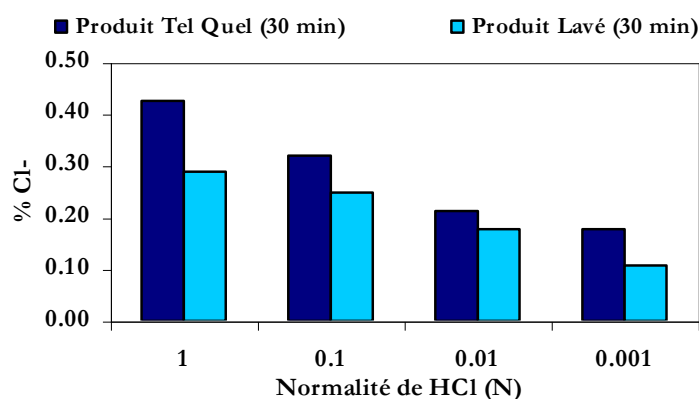
Il est possible d'établir une relation entre la capacité d'adsorption en eau et la surface spécifique : l'acidification modifie la structure poreuse de telle sorte que la population poreuse se déplace vers des pores de tailles plus importantes.

Le même phénomène peut être observé dans le cas d'un traitement de 30 minutes. L'écart  $\Delta [(E_{0,6}^{20^\circ\text{C}})_{\text{Tel Quel}} - (E_{0,6}^{20^\circ\text{C}})_{\text{Produit lavé}}]$  demeure cependant moins important que précédemment. L'explication de ces résultats est le nombre de sites acides de Lewis ayant pu être créés sur un temps réduit.

Le traitement acido-basique non suivi de lavages, conduit à des capacités d'adsorption en eau sensiblement équivalentes sur des produits tels quels que sur des produits lavés.

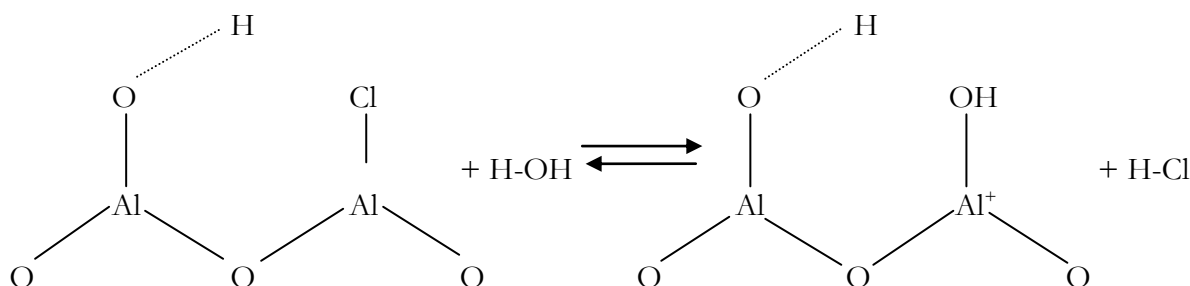
#### 4.1.2.3-Dosage des ions chlorures.

Le chlore présent sur les supports acidifiés engendre des problèmes environnementaux. Pour parer à tout problèmes il est nécessaire d'évaluer la quantité d'ions chlorures que renferment la SPH 538 E acidifiée. Dans le cas d'un adsorbant traité durant 30 minutes, avec ou sans lavage, les déterminations conduisent à l'histogramme (Figure 4.36) ci-après :



**Figure 4.36 : Quantité d'ions chlorures sur les supports acidifiés.**

Le support acidifié par une solution HCl de normalité 1N contient 0,4% de Cl<sup>-</sup>. Le lavage (4 lavages) permet d'abaisser la quantité d'ions de 32% par comparaison au produit n'ayant subi que l'imprégnation acide. Dans le cas d'une imprégnation par HCl (0,001 N), le lavage conduit à une diminution de près de 39% en ions Cl<sup>-</sup>. En effet, lors du lavage il se produit la réaction suivante (figure 4.37):



**Figure 4.37: Réaction relative l'hydrolyse.**

Le sel formé à la surface de l'alumine, se transforme sous l'action de H-OH selon une réaction d'hydrolyse (Cf. Chapitre IV.2.1.3).

#### 4.1.3-Conclusion.

La traitement de la surface aluminique par imprégnation d'une solution d'acide chlorhydrique conduit à une modification de la structure poreuse des adsorbants en contribuant au développement de leur surface spécifique et à l'augmentation de leur volume poreux total (VPT). Par ailleurs, la création de sites supplémentaires de type Lewis acide engendre une augmentation des propriétés hydrophiles du matériau.

L'objectif d'un tel traitement est de pouvoir intensifier le dépôt de carbone résultant de la décomposition pyrolytique du précurseur organique.

## 4.2-Hydrophobisation des supports acidifiés.

Les alumines « acidifiées » SPH 538 E-Ac (alumines ayant subi un traitement acido-basique) présentent des propriétés physico-chimiques optimisées par rapport à la sphéralite SPH 538 E d'origine. Ces nouvelles caractéristiques permettent d'envisager un meilleur comportement à l'hydrophobisation compte tenu du fait que

les sites acides de Lewis sont plus favorables à un traitement par pyrolyse hétérogène non catalytique que les sites basiques de Lewis. Par conséquent, la fixation de chaînes carbonées issues d'hydrocarbures, à la surface de l'adsorbant sera plus facilement réalisable. Cette modification se traduira par le mécanisme réactionnel suivant dans le cas d'un alcène utilisé comme précurseur carboné (figures 4.38 et 4.39):

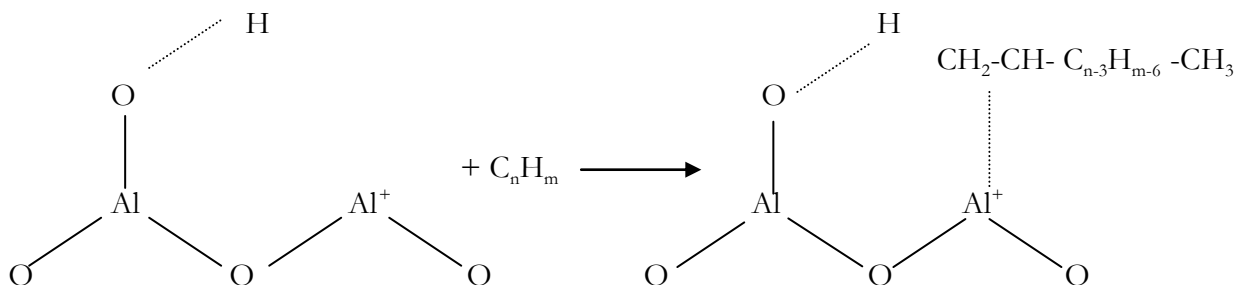


Figure 4.38: Mécanisme d'interaction avec le précurseur organique type oléfine (1<sup>ère</sup> étape).

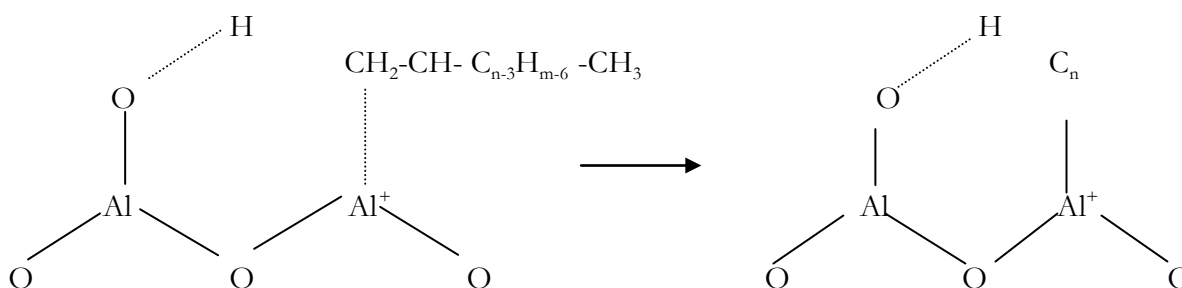


Figure 4.39: Mécanisme d'interaction avec le précurseur organique type oléfine (2<sup>ème</sup> étape).

L'autre avantage réside sur la surface spécifique et le volume poreux qui sont plus élevés : cela offre la possibilité de déposer plus de carbone à la surface. Cependant, il faut tenir compte du fait que le matériau présente un caractère plus hydrophile que SPH538 E (figure 4.34) et que la désorption des molécules H<sub>2</sub>O sera par conséquent beaucoup plus longue. Néanmoins, il sera possible de comparer la facilité à hydrophober un support acidifié à celle de la SPH 538 E existante.

### 4.3-Optimisation des paramètres opératoires.

Comme dans le cas de l'hydrophobisation des supports existants, un plan d'expériences a été mis en place pour les premiers essais. Les premiers résultats ont conduit à une optimisation rapide des paramètres opératoires.

#### 4.3.1-Séries d'expériences.

Le tableau 4.18 ci-après regroupe tous les essais réalisés dans les conditions suivantes:

- Concentration en précurseur organique :  $C_0 = 190, 35 \text{ g.m}^{-3}$ ,
- Température du milieu réactionnel :  $T = 700^\circ\text{C}$ ,
- Masse d'adsorbant :  $m = 15,00 \text{ g}$ .

Essai	Imprégnation			Temps (min)	Débit (ml.min <sup>-1</sup> )
	Normalité N	Temps (min)	Lavage		
SPH 538 E AcH 1	0,1	90	non	200	70
SPH 538 E AcH 2	0,1	90	oui	45	70
SPH 538 E AcH 3	0,1	30	oui	120	70
SPH 538 E AcH 4	0,1	30	non	60	70
SPH 538 E AcH 5	0,1	30	non	180	70
SPH 538 E AcH 6	0,01	90	oui	60	70
SPH 538 E AcH 7	0,01	90	oui	120	70
SPH 538 E AcH 8	0,1	90	non	45	70
SPH 538 E AcH 9	0,1	90	non	60	70
SPH 538 E AcH 10	0,1	90	non	120	70
SPH 538 E AcH 11	0,1	90	non	180	70
SPH 538 E AcH 12	0,1	90	non	120	100

Tableau 4.18: Paramètres opératoires mis en œuvre pour l'hydrophobisation des SPH 538 E acidifiées par imprégnation de HCl.

#### 4.3.2- Caractérisation des adsorbants SPH 538 E Ac (0,1N/1h30).

L'analyse s'est effectuée de la même manière que dans la première partie de l'étude. Ici, les adsorbants modifiés SPH 538 E-Ac présentent, avant la carbonisation, des propriétés physico-chimiques plus intéressantes que celles des supports minéraux existants SPH 538 E. Les résultats présentés ci-après proviennent de l'hydrophobisation de la SPH 538 E Ac (0,1N/90 min) sans lavage.

##### 4.3.2.1-Evolution de la carbonisation en fonction du temps de traitement.

Après traitement de la surface par décomposition pyrolytique du précurseur carboné pour des durées différentes, il a été possible de rendre compte de l'évolution du processus d'hydrophobisation au cours du temps. L'élaboration des produits a conduit à apporter un dépôt carboné indiqué sur la figure 4.40.

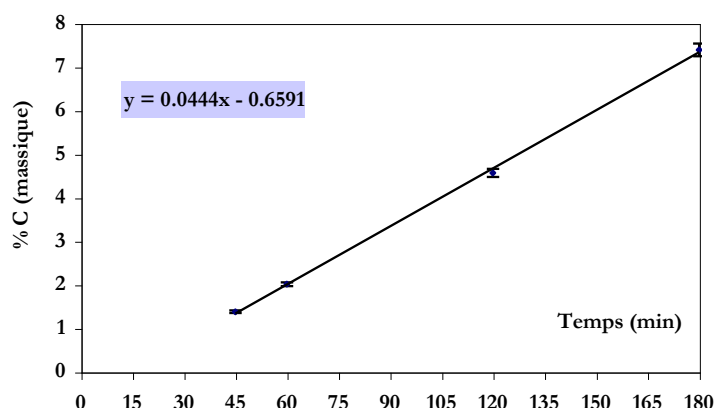


Figure 4.40: Relation entre le % de carbone déposé et le temps de traitement.

Le pourcentage de carbone massique déposé varie linéairement en fonction du temps. Ainsi, il est possible d'établir une relation empirique entre ces deux paramètres dans le cas du produit SPH 538 E Ac (0,1N/1h30) telle que :

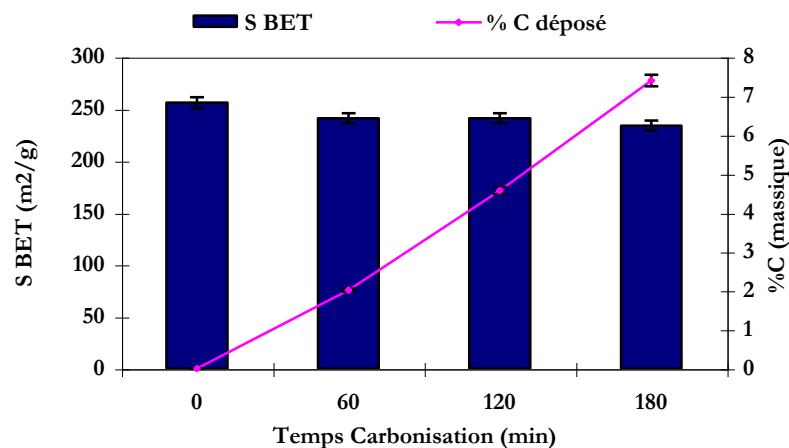
$$\%C \text{ massique} = 0,0444 * t - 0,6591$$

où  $t$  est la durée de la carbonisation de l'adsorbant, exprimée en minutes.

*Remarque :* par la suite, il sera démontré que le phénomène de bouchage de pores se manifeste de manière plus complexe. En effet, il n'est pas proportionnel au taux de carbone déposé.

#### **4.3.2.2- Influence de la carbonisation sur la surface spécifique $S_{BET}$ .**

Le support à modifier présente une surface spécifique initiale équivalente à  $256 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Le traitement pyrolytique d'une durée de 180 minutes abaisse cette valeur à  $234 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , soit une diminution de 8,6% (Figure 4.41).



**Figure 4.41: Influence de la carbonisation sur la surface spécifique.**

Ainsi, les alumines acidifiées (SPH 538 E-Ac) sont capables de supporter un long traitement contrairement au cas de l'alumine existante n'ayant subi aucun traitement préalable (SPH 538 E). Il est intéressant de traduire ces résultats en terme de pourcentage (Tableau 4.19):

Temps de traitement (min)	% C (massique) déposé	Abaissement de $S_{BET}$ (%)
0	0	0
60	2,0	5,9
120	4,6	5,9
180	7,4	8,6

**Tableau 4.19: Abaissement de la surface spécifique.**

Il apparaît que le bouchage des pores s'effectue rapidement et se manifeste de façon plus intensive en début du processus plutôt qu'en milieu et fin de processus (180 minutes). Cependant, la baisse de surface spécifique reste inférieure à 10% pour 3 heures de traitement.

#### **4.3.2.3- Influence de la carbonisation sur le volume poreux $V_p$ .**

Le volume poreux suit la même évolution que la surface spécifique (Figure 4.42):

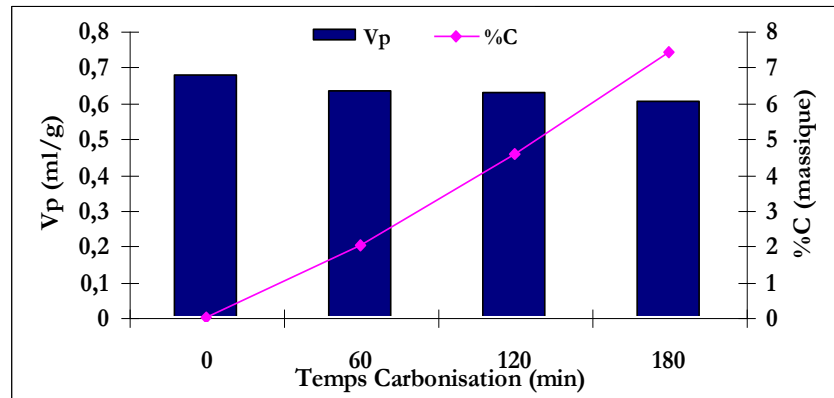


Figure 4.42: Influence de la carbonisation sur le volume poreux.

La diminution de la surface spécifique durant la carbonisation est due au bouchage des pores notamment durant la première heure où s'effectue la décomposition pyrolytique.

Par conséquent, un traitement de 60 minutes de ce type de support conviendrait donc mieux, et permettrait ainsi une optimisation des conditions d'élaboration du produit. Cependant, il faut étudier le caractère hydrophobe des surfaces modifiées pour confirmer cette hypothèse.

#### 4.3.2.4- Influence de la carbonisation sur la capacité statique d'adsorption en eau $E_{0,6}^{20^{\circ}\text{C}}$ .

Le caractère hydrophobe est fonction de la quantité de carbone déposée et par conséquent de la durée de la carbonisation. En effet, il existe une relation linéaire entre la capacité statique d'adsorption et le pourcentage massique de carbone déposé (Figure 4.43), telle que :

$$E_{0,6}^{20^{\circ}\text{C}} = -0,5188 * \%C + 14,612$$

c'est-à-dire :

$$E_{0,6}^{20^{\circ}\text{C}} = -0,5188 * \%C + (E_{0,6}^{20^{\circ}\text{C}})_{\text{initial}} \text{ (SPH 538 E Ac (0,1N/1h30))}$$

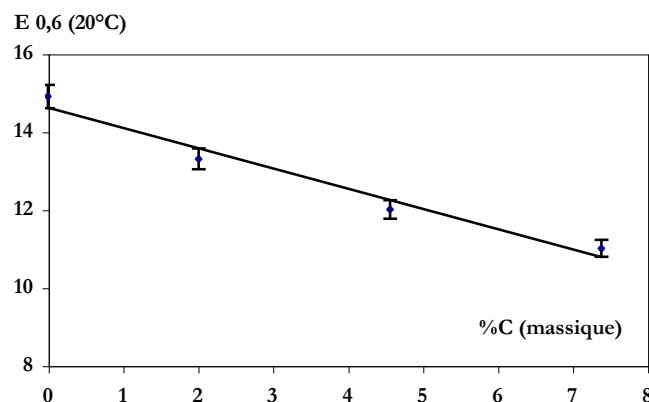


Figure 4.43: Evolution de l'hydrophobie en fonction du taux de carbone déposé.

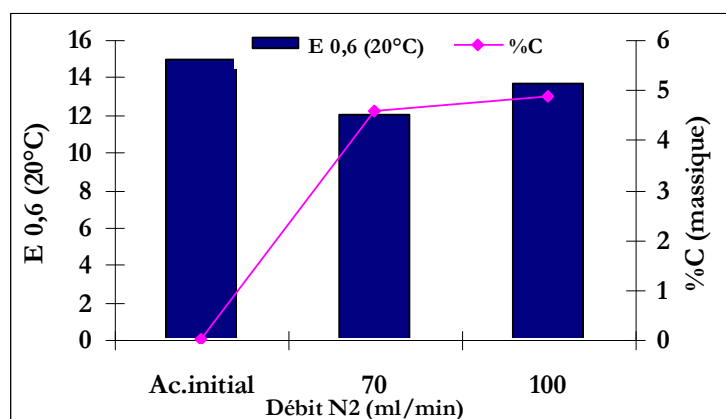
Par conséquent, un traitement de 60 minutes ne suffit pas à conférer des propriétés hydrophobes suffisamment fortes. Compte tenu du faible abaissement de la surface spécifique à 180 minutes, les conditions opératoires de cet essai peuvent être considérées comme optimales. Dans ce contexte, il reste à évaluer les capacités d'adsorption- régénération de ce produit vis-à-vis des COV.

#### **4.3.2.5- Influence du débit d'azote sur les propriétés du matériau.**

Un même support traité dans les mêmes conditions opératoires, excepté pour le débit du gaz de balayage présente une hydrophobie inférieure. La vitesse volumique de l'azote dans le milieu réactionnel constitue un facteur important. Les résultats mettent en évidence l'impact de ce paramètre opératoire sur le caractère hydrophobe du matériau ainsi que sur sa porosité.

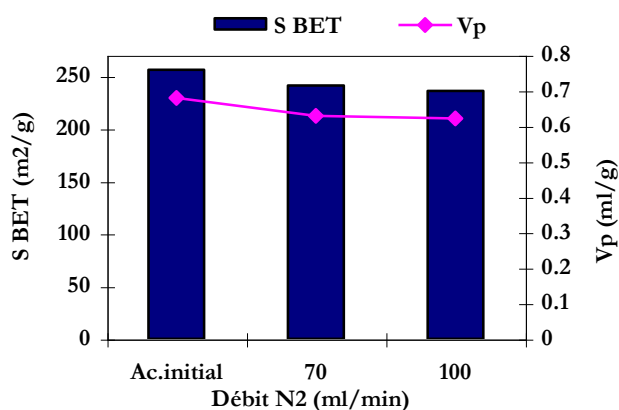
**Influence sur l'hydrophobie du matériau :** le débit d'azote est équivalent à 100 ml.min<sup>-1</sup> au lieu de 70 ml.min<sup>-1</sup> et le support est carbonisé durant 120 minutes (Figure 4.44).

Une augmentation du débit d'azote engendre une diminution du caractère hydrophobe du support aluminique acidifié et ceci malgré un taux de carbone déposé à la surface plus élevé : une vitesse volumique plus importante impliquera que le précurseur organique ne pourra pas se déposer à la surface aussi facilement que dans le cas d'un plus faible débit. Par conséquent, la fixation du squelette carboné sera moins évidente et se traduira par un taux de carbone massique plus faible. Ainsi, le caractère hydrophobe sera plus difficile à acquérir.



**Figure 4.44: Influence du débit de gaz de balayage sur l'hydrophobie du support.**

Du point de vue des propriétés physiques, les conséquences se traduisent sur la surface spécifique et le volume poreux (Figure 4.45).



**Figure 4.45: Influence du débit d'azote sur la surface spécifique et le volume poreux.**

Il existe une faible diminution de la surface spécifique de même que du volume poreux lors de l'augmentation de la vitesse volumique du gaz vecteur.



Par contre, quelques conclusions par rapport au mécanisme de remplissage des pores peuvent être dressées d'après les données répertoriées dans le tableau 4.20.

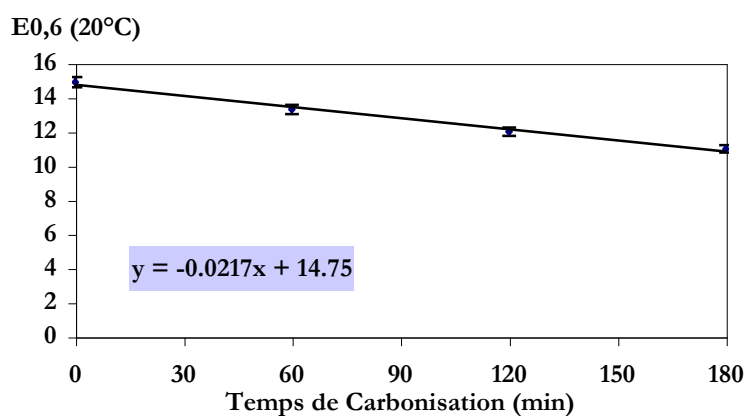
Débit N <sub>2</sub>	V 37 Å (ml.g <sup>-1</sup> )	V 100 Å (ml.g <sup>-1</sup> )	V 0,1µm (ml.g <sup>-1</sup> )	V 1µm (ml.g <sup>-1</sup> )
Support SPH 538 E-Ac 0 ml.min <sup>-1</sup>	0,679	0,350	0,010	0,003
70 ml.min <sup>-1</sup>	0,629	0,320	0,000	0,000
100 ml.min <sup>-1</sup>	0,622	0,328	0,009	0,003

**Tableau 4.20: Evolution du volume poreux du support après hydrophobisation en fonction de la surface spécifique.**

Un débit élevé ne permet pas de répartir le carbone de manière uniforme sur l'ensemble de la surface de l'adsorbant. Ce phénomène se traduit par des bouchages de pores localement importants, ainsi le carbone va se déposer massivement dans les cavités à diamètres de pores élevés, tel que :  $37 \text{ \AA} < \varnothing < 0,1\mu\text{m}$ . L'observation est à mettre en comparaison avec le cas d'un faible débit de balayage : si le dépôt de carbone est moins important, il n'en demeure pas moins que l'ensemble des pores est recouvert de carbone.

**Conséquences de la durée du traitement acido-basique du support sur l'hydrophobisation du matériau.**

Les résultats analytiques interprétés ci-dessus démontrent que l'adsorbant est d'autant plus hydrophobe que le taux de carbone à la surface du support acidifié est important. Par conséquent, ce paramètre opératoire dépend directement de la durée de la pyrolyse. Le graphe ci-après (Figure 4.46) met en évidence cette relation :



**Figure 4.46: Relation entre le temps de carbonisation et l'hydrophobie.**

Du point de vue empirique, cette relation se traduit par l'équation suivante :

$$E_{0,6}^{20^\circ\text{C}} = -0,0217 x + 14,75$$

Compte tenu des erreurs relatives de mesure, l'approximation conduit à :

$$E_{0,6}^{20^\circ\text{C}} = -0,0217 x + (E_{0,6}^{20^\circ\text{C}})_{\text{initiale}}$$

La durée d'hydrophobisation peut donc être déterminé en fonction des caractéristiques que l'opérateur souhaite conférer au matériau. Le taux de carbone devant être déposé à la surface pourrait être préalablement estimé (Tableau 4.21):

$E_{0,6}^{20^{\circ}\text{C}}$	Temps d'hydrophobisation (min)	% Carbone massique
9,5	240	9,8
8,2	300	12,3
6,9	360	14,8
5,6	420	17,3
4,3	480	19,8
2,2	540	24,0

Tableau 4.21: Evolution possible pour des adsorbants acidifiés hydrophobes.

### 4.3.3- Détermination des constituants du milieu réactionnel.

#### 4.3.3.1-Suivi de la dégradation du précurseur organique.

Les prélèvements menés en aval du lit ont conduit aux résultats reportés dans le tableau 4.22 ci-dessous :

Temps de rétention (min)	Aire du pic (u.c) (20 min)	Aire du pic (u.c) (60 min)	Aire du pic (u.c) (120 min)	Aire du pic (u.c) (180 min)
1,060	1,02 E06	6,10 E05	5,94 E05	3,51 E05
1,157	2,16 E03	1,10 E03	2,74 E03	
1,212	4,79 E05	4,16 E05	8,35 E05	3,31 E05
1,335	1,23 E05	5,35 E04	6,71 E04	4,51 E04
1, 531	6,32 E03	3,12 E03	3,65 E03	1,69 E04
1,586	1,35 E03	3,14 E03	3,00 E03	9,99 E03

Tableau 4.22: Evolution de la quantité de constituants en aval du milieu réactionnel au cours de la pyrolyse.

Au cours de la procédure de carbonisation, les quantités de chacun des constituants sont variables. Le constituant ayant le temps de rétention 1,219, est celui dont la diminution est la plus importante (60%). Le produit dont le temps de rétention est équivalent à 1,060 min (acétone) est le produit de dégradation majoritaire.

#### 4.3.3.2- Identification des constituants en aval.

Les produits de dégradation se retrouvant en aval sont répertoriés dans le tableau 4.23.

Temps de rétention (min)	Nom du constituant
1,060	Acétone
1,157	Hex-1-ène
1,219	Benzène
1,335	Toluène
1, 531	Ethyl-Benzène
1,586	Styrène

Tableau 4.23: Identification des constituants en aval du milieu réactionnel

Etant donné que les travaux de recherches sont réalisés dans le but de proposer des alternatives au traitement des rejets gazeux en vue d'une éventuelle application industrielle, il est nécessaire de trouver des solutions permettant de récupérer les effluents se dégageant en aval de l'unité de fabrication des matériaux hydrophobes. Pour ce faire, une unité doit être placée en aval de dispositif de fabrication. Cette possibilité sera étudiée dans le paragraphe 5 de ce chapitre.

#### 4.3.4- Comportement des matériaux au traitement thermique.

Une évaluation du comportement des matériaux vis-à-vis du traitement thermique entre 200°C et 600°C permet de constater que les nouveaux matériaux présentent des qualités comparables à celles des alumines activées hydrophobées n'ayant pas subi de traitement acido-basique. Les résultats présentés sur la figure 4.47 mettent en évidence leur très faible exothermicité. Apparemment, ces produits (SPH 538 E-AcH) demeurent moins inflammables que les précédents produits proposés (AA 1,5-3-H ; SPH 1515-H ; SPH 538 E-H). Par comparaison au charbon actif G95, les SPH 538 E –AcH s'avèrent être des candidats potentiels au remplacement du charbon actif, notamment dans le cadre d'application à l'adsorption de composés oxygénés.

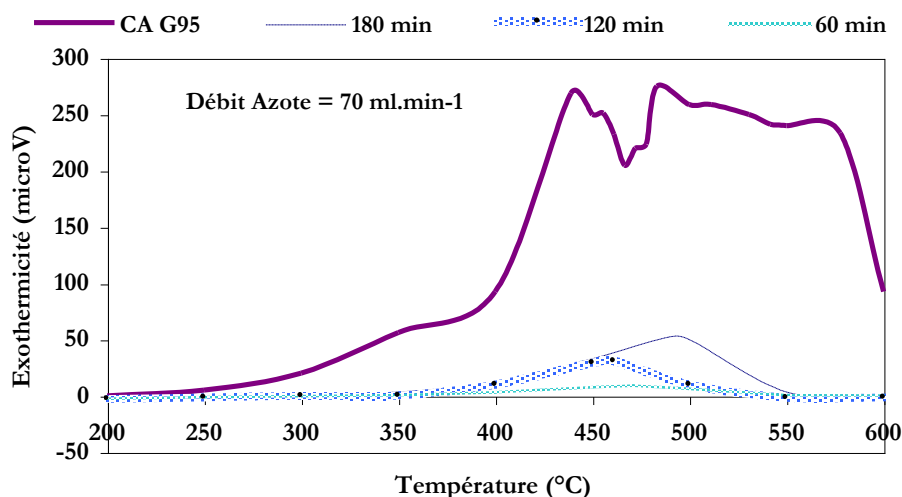


Figure 4.47: Analyse thermogravimétrique comparative : charbon actif G95 et SPH 538 E acidifiées hydrophobées.

Les courbes représentant l'évolution de l'exothermicité au cours d'un traitement thermique effectué sur l'intervalle  $200 < T (^{\circ}\text{C}) < 600$  pour des échantillons hydrophobés sous un flux de  $\text{N}_2$  plus élevé ( $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  au lieu de  $70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) rendent compte d'une réactivité plus importante des SPH 538 E-AcH. Ce comportement se traduit par une légère augmentation de la capacité d'inflammabilité (Figure 4.48). Cependant, ils n'en restent pas moins des adsorbants prometteurs : il existe un facteur 5 entre l'exothermicité de charbon actif G95 et celle des SPH 538 E-AcH.

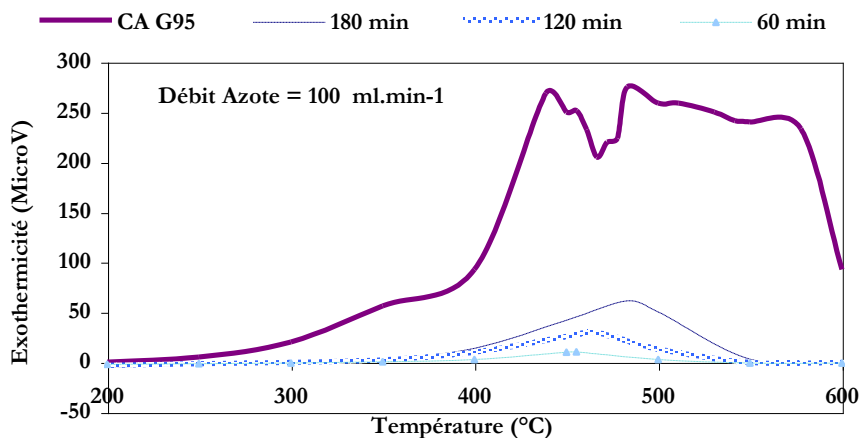
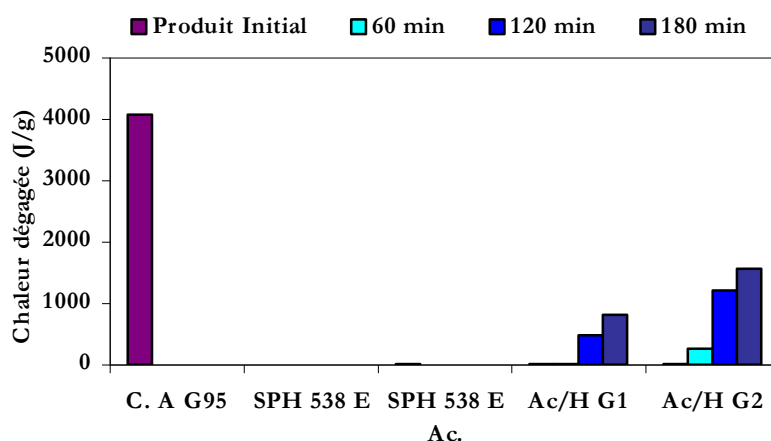


Figure 4.48: Analyse thermogravimétrique comparative : charbon actif G95 et SPH 538 E acidifiées hydrophobées.

L'étude calorimétrique de ces matériaux permet d'exprimer la quantité de chaleur dégagée par ceux-ci lors d'un traitement thermique effectué à 600°C comme indiqué dans le Chapitre III 2.3.2. Les analyses ont conduit à la mise en œuvre de l'histogramme présenté sur la figure 4.49 ci-dessous.



**Figure 4.49: Chaleur dégagée par les matériaux lors d'un traitement à T=600°C.**

**Légende :** G1 = 70 ml.min<sup>-1</sup> ; G2 = 100 ml.min<sup>-1</sup>

Les temps de pyrolyse pour la fabrication de ces échantillons s'élèvent à 60, 120 et 180 minutes.

Les résultats conduisent aux conclusions suivantes :

- un adsorbant hydrophobe dégagera d'autant plus de chaleur lors d'un traitement thermique que la durée de la carbonisation aura été longue,
- un matériau hydrophobe sera d'autant plus réactif à la température que le débit de carbonisation aura été important,

Par conséquent, pour préserver un support minéral-carbone de toute inflammabilité lors de la régénération il est nécessaire que celui-ci ait été élaboré dans des conditions opératoires à faible vitesse volumique.

## 5- Traitement des effluents rejetés en aval de l'unité de fabrication.

Les analyses – chromatographie en phase gazeuse et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse – ont démontré que l'élaboration de ces nouveaux matériaux engendrait une émission non négligeable de produits issus de la dégradation du précurseur organique en aval de l'unité de fabrication.

Compte tenu du contexte dans lequel s'inscrivent ces travaux de recherches, des solutions doivent être apportées pour le traitement de ces polluants.

Dans un premier temps, une unité d'adsorption comprenant un produit existant (Charbon actif, Tamis 13X, AA 1,5-3, SPH 1515 et SPH 538 E) a été placée en aval. Un suivi de l'adsorption de ces produits de dégradation a été effectué par une étude Chromatographique en phase gazeuse, selon le protocole décrit dans le Chapitre III. Les performances des adsorbants « existants » et/ou hydrophobés:

- charbon Actif G95 (Carbio 12)

- tamis 13 X (Axens *IFP Group Technologies*)
- tamis 3A (Prolabo)
- tamis 3A (Axens)
- mélange d'adsorbants

ont ainsi été étudiées.

### 5.1- Performances des adsorbants existants.

Les produits de dégradation résultant de la fabrication de tels matériaux ont été, dans chacun des cas, caractérisés par la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Pour pouvoir capter ces molécules en aval de l'installation, il est nécessaire de connaître les propriétés de ces molécules et, notamment leur diamètre cinétique. Le tableau 4.24 regroupe ces données :

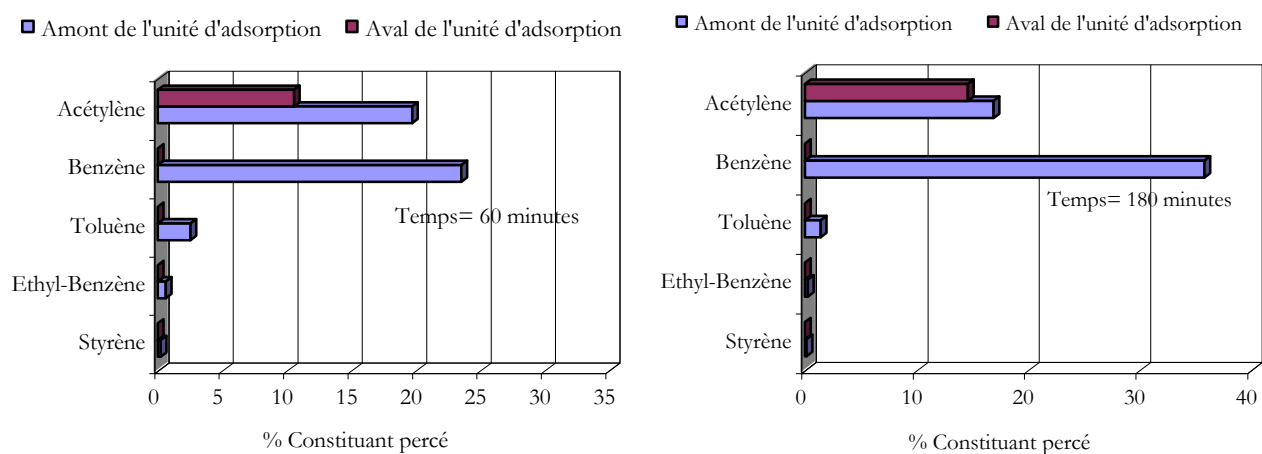
Molécules	Formule chimique	Diamètre cinétique (Å)*	Structure chimique
Acétylène	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,4	Linéaire insaturée
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6,8	Aromatique saturée
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	6,7	Aromatique saturée
Ethyl-Benzène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	> 6,7	Aromatique saturée
Styrène	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	> 6,7	Aromatique insaturée

**Tableau 4.24: Caractéristiques des principales molécules issues de la dégradation du précurseur.**

\* données issues de SLOVSIT

#### 5.1.1-Tamis moléculaires.

Les résultats obtenus sont résumés sur la figure 4.50. L'analyse chromatographique réalisée en amont et en aval de l'unité d'adsorption permet de constater que les produits de dégradation aromatiques sont adsorbés de manière quasi-totale. La capacité d'adsorption des tamis 13X pour ce type de molécules est importante puisque ces produits n'existent pas en aval après 180 minutes de traitement. Par contre, l'acétylène ne parvient pas à être piégées efficacement.



**Figure 4.50: Performances d'une unité d'adsorption en aval de l'unité de fabrication.**

Dans le choix de l'adsorbant à utiliser, il faut tenir compte du fait que le produit de type C<sub>2</sub> est majoritaire au début du processus de carbonisation. Au bout de 45 minutes de traitement, le produit majoritaire est le benzène. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement en matière d'adsorption d'autres matériaux tels que le charbon actif ou encore les alumines vis-à-vis de ces rejets gazeux.

### 5.1.2- Charbon actif.

L'étude a conduit à des résultats qui sont présentés sur la figure 4.51 ci-dessous.

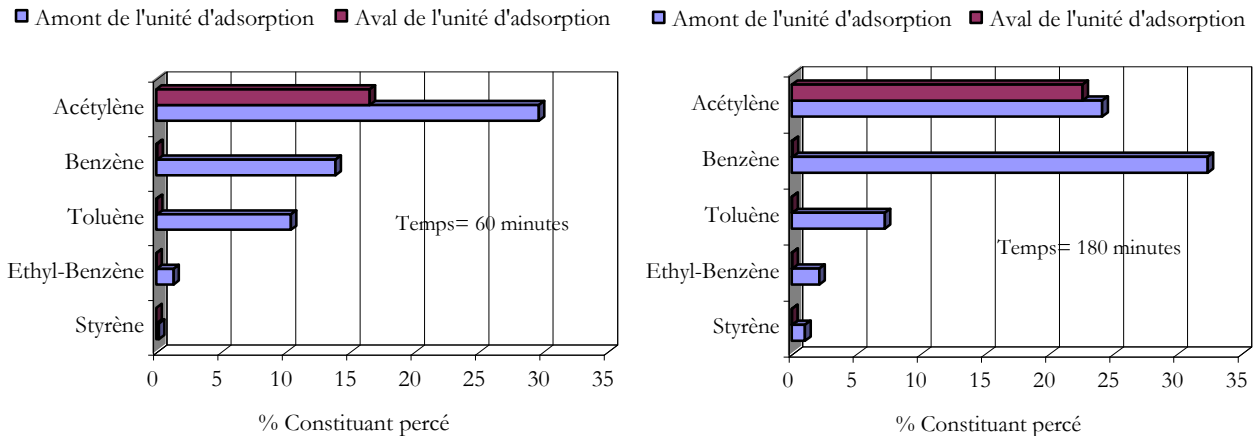


Figure 4.51: Performances d'une unité d'adsorption en aval de l'unité de fabrication.

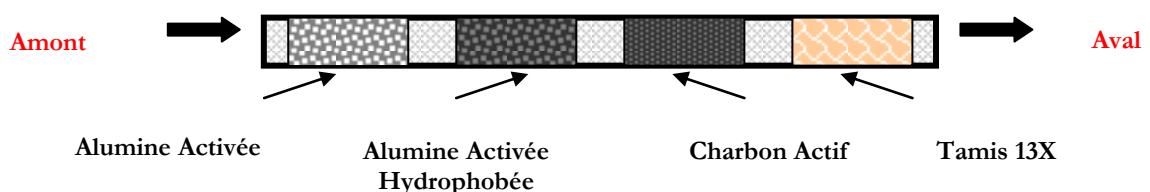
Lors de la première heure de traitement, ce matériau présente des limites puisqu'il se sature rapidement, et devient inutile pour la captation d'acétylène au bout de trois heures. Par conséquent, son utilisation ne peut être envisagée pour une telle application.

**Conclusion :** les résultats, présentés ci-dessus, mettent en évidence des performances limitées pour des adsorbants universels pour l'adsorption de COV en quantité importante sur une durée relativement longue. Il est donc nécessaire de se pencher sur des solutions plus pertinentes telles que l'élaboration d'unité à base de plusieurs supports permettant de palier les problèmes de rejets rencontrés.

## 5.2- Performances de dispositifs multi-lits.

Les dispositifs étudiés sont de trois types :

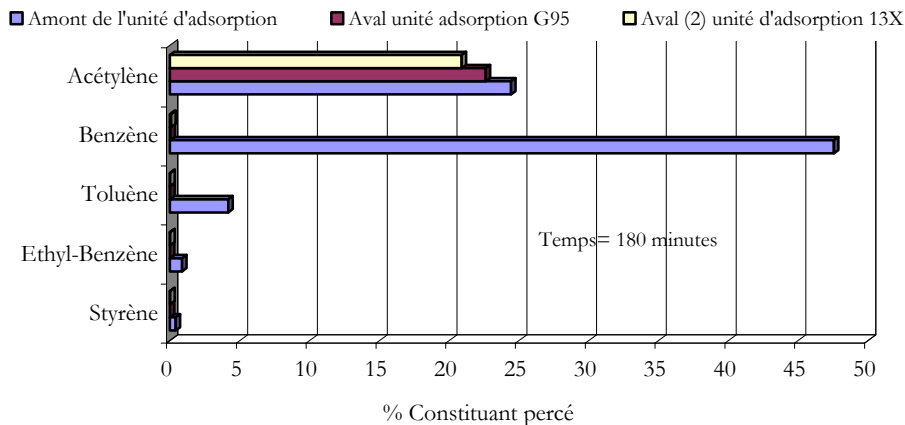
- une unité de charbon actif suivie d'une unité de tamis 13X,
- une unité de tamis 13X suivie d'une unité de tamis 3A,
- une unité résultant d'un mélange d'alumines activées suivie d'une unité charbon actif – tamis 13X:



Ce dernier dispositif présente l'avantage d'évaluer les propriétés d'adsorption apportées par des alumines activées hydrophiles régénérées et hydrophobes.

### 5.1.1-Tamis 13X et charbon actif.

L'unité d'adsorption charbon actif- tamis 13X est insuffisante pour remédier aux rejets : le dispositif confère aux deux adsorbants les mêmes capacités d'adsorption. L'histogramme de la figure 4.52 démontre l'inefficacité du composite : plus de 20% du produit de dégradation est encore largué dans l'atmosphère.

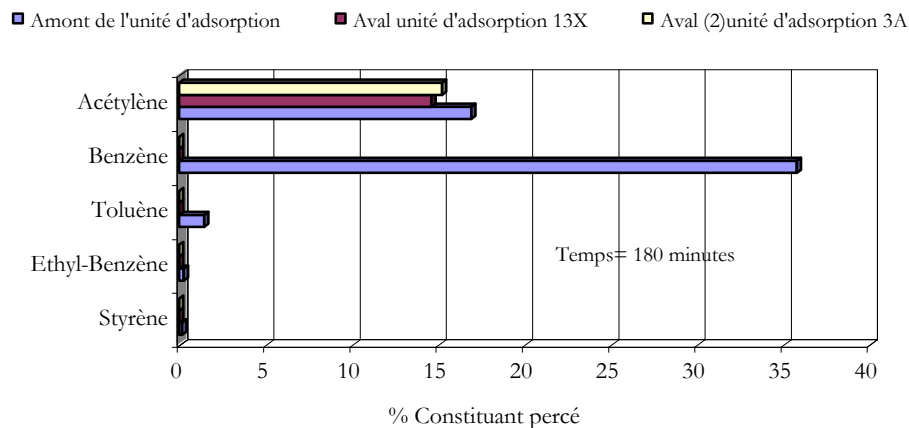


**Figure 4.52: Performances d'une unité d'adsorption en aval de l'unité de fabrication.**

Par conséquent, une solution envisageable serait la combinaison de deux tamis en tenant compte des affinités de ces adsorbants ainsi que des diamètres cinétiques des molécules qui doivent être captées.

### 5.1.2-Tamis 3A et tamis 13X.

L'association de tamis type FAU (13X) et LTA (5A) ne contribue à aucune amélioration.



**Figure 4.53: Performances d'une unité d'adsorption en aval de l'unité de fabrication.**

Comme le montre la Figure 4.53 Le tamis 3A ne capte aucune molécule de produit C<sub>2</sub>.

La combinaison de deux supports ne satisfait pas, il est donc intéressant d'étudier les avantages que peut apporter une unité à base d'alumines activées.

### 5.1.3- Mélange : produits existants et produits hydrophobés.

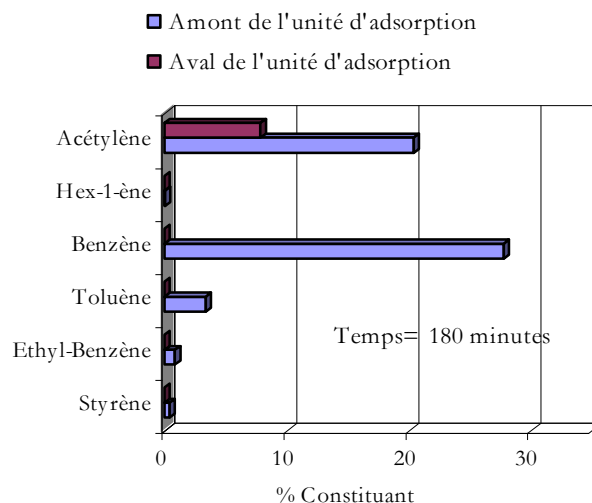
La composition mise en place en aval du dispositif de fabrication a été le suivant :

- AA 1,5-3 régénérée
- SPH 1515 hydrophobée

- SPH 1515 régénérée
- SPH 538 E hydrophobée
- SPH 538 E régénérée

suiivi de l'unité tamis 13X-charbon actif G95.

Cette installation a conduit aux résultats expérimentaux résumés sur la Figure 4.54 ci-dessous.



**Figure 4.54: Performances d'une unité d'adsorption en aval de l'unité de fabrication.**

L'unité d'adsorption permet ainsi de ne larguer dans l'atmosphère que 5% des polluants : elle adsorbe près de 80% de ces produits au lieu de 20% dans le cas des autres adsorbants. L'apport de la première unité (produits hydrophobes élaborés dans le cadre de la thèse) est donc primordial pour contrôler le taux de rejets de ces polluants.

**Conclusion :** les études menées jusqu'ici ont permis de conclure quant à un bon comportement de structure composite basée sur la combinaison d'alumines activées, de tamis 13X, de charbon actif et de matériaux hydrophobes. Cependant, une fois saturée, ces unités doivent être soumise à la régénération ce qui conduit à la même problématique. Une autre solution plus intéressante, permettant de remédier à ce point serait la mise en place d'une unité catalytique.

## 6- Applications des nouveaux adsorbants hydrophobes.

Cette partie du chapitre concerne l'étude des performances des adsorbants ayant rempli tous les critères du cahier des charges fixé au début. Ces résultats permettront de comparer les performances de ces nouveaux adsorbants avec le charbon actif.

Pour ce faire, l'étude du comportement à l'adsorption des nouveaux produits s'est déclinée en deux phases :

- l'étude des propriétés d'adsorption en mode dynamique avec la mise en œuvre de deux molécules sondes : le toluène  $C_7H_8$  et l'acétone  $C_3H_6O$  représentative des composés oxygénés. En effet, ce composé s'avère



être incompatible avec le charbon actif : la régénération du matériau après adsorption d'acétone provoque un phénomène exothermique qui se traduit par l'inflammation de la couche d'adsorbant.

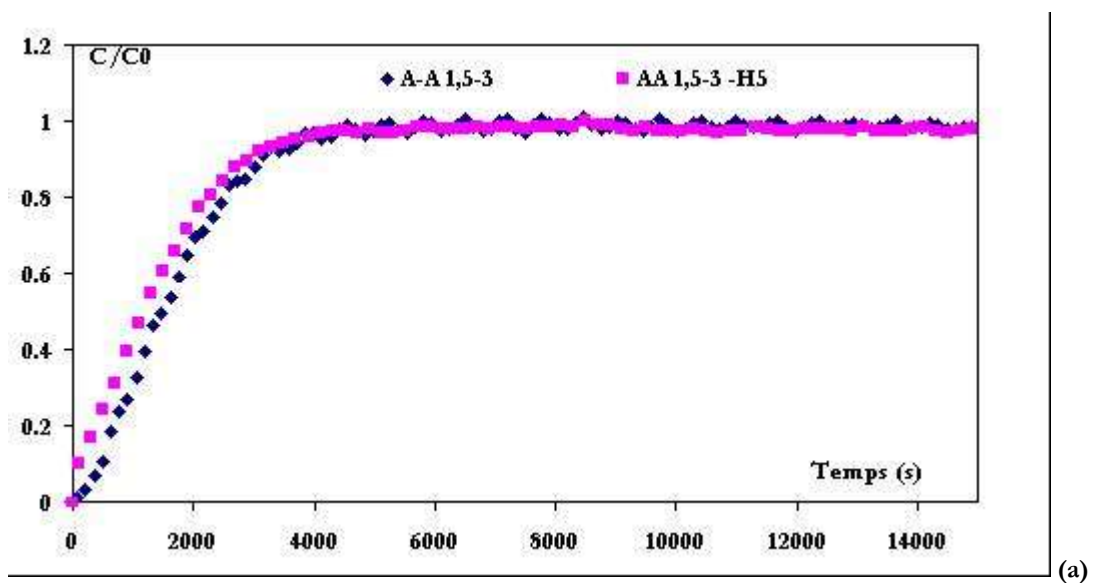
- L'étude des propriétés d'adsorption en mode dynamique pour de faibles teneurs en polluants organiques: ces analyses ont été réalisées au Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique de Grenoble (GRECA).

## 6.1- Capacité d'adsorption des alumines activées hydrophobes.

### 6.1.1- Toluène.

Les résultats présentés sur les figures 4.55 correspondent à des analyses qui ont été réalisées dans les conditions expérimentales suivantes :

- Masse de produit : 15,00 grammes,
- Hauteur de couche : 3 cm,
- Vitesse volumique : 28 600 h<sup>-1</sup>,
- Débit d'air : 10 L.min<sup>-1</sup>,
- Concentration en toluène : 1,0 g.m<sup>-3</sup>.



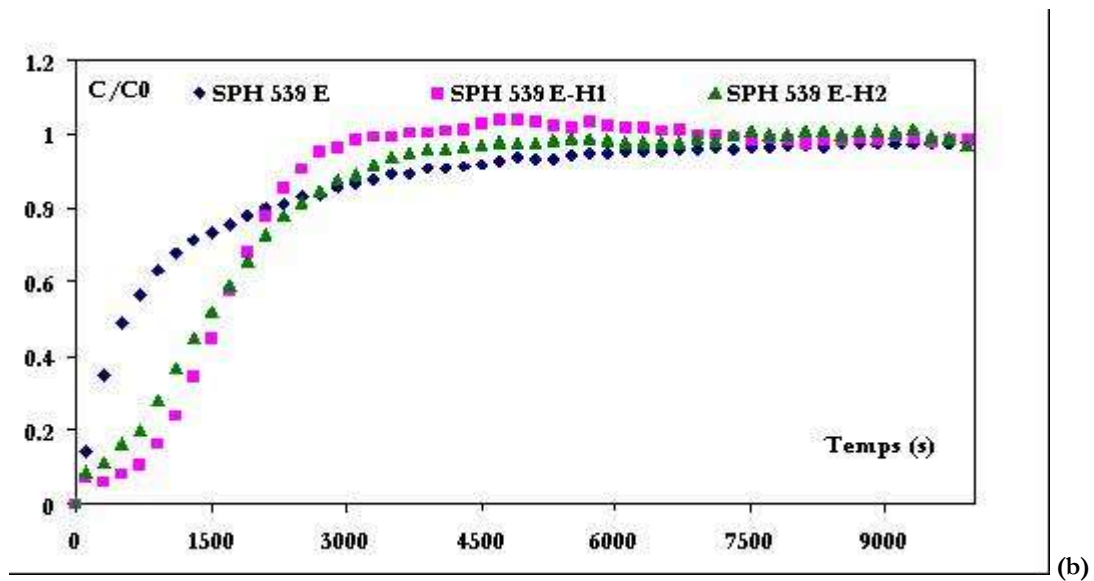


Figure 4.55 : a-Adsorption de toluène sur AA initiale et AA 1,5-3-H5 –b- Adsorption de toluène sur SPH 538 E initiale, SPH 538 E-H1 et SPH 538 E H2.

Si la couche d'adsorbant est immédiatement percée dans le cas de l'alumine activée AA 1,5-3-H5, le phénomène est retardé dans le cas de la mise en œuvre de produits tels que la SPH 538 E-H1 et la SPH 538 E-H2 : ceci peut s'expliquer par une valeur de la capacité statique d'adsorption en H<sub>2</sub>O ( $E_{0,6^{20^{\circ}\text{C}}}$ ) moins élevée. Toutefois, les performances de ces produits n'apparaissent pas satisfaisantes.

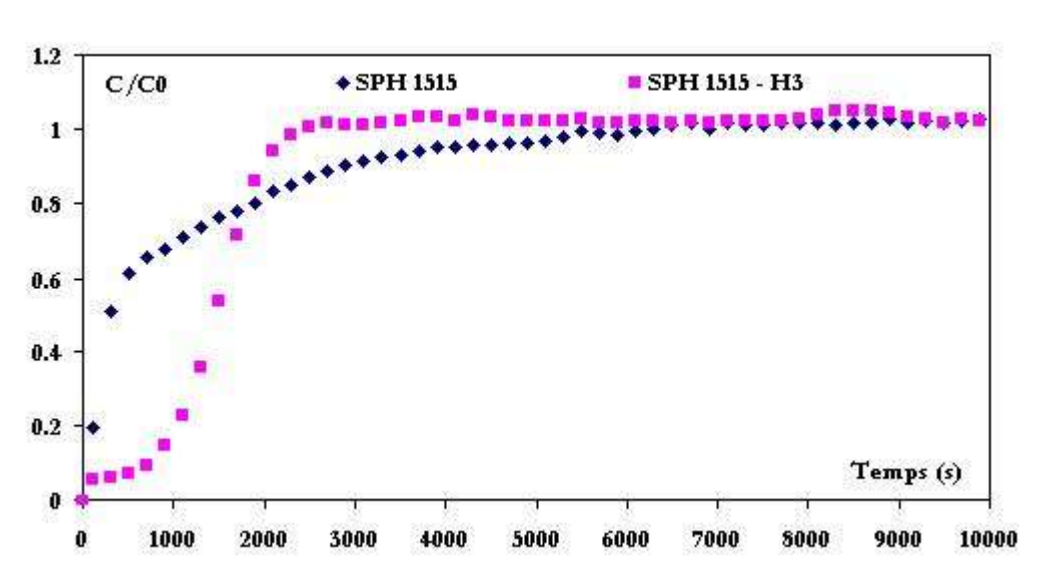


Figure 4.56: Adsorption de toluène sur SPH 1515 initiale et SPH 1515-H3.

Comme dans le cas des SPH 538 E hydrophobes, la SPH 1515-H3 (Figure 4.56), manifeste les mêmes propriétés d'adsorption vis-à-vis du toluène. Les capacités d'adsorption de ces produits, exprimées en mg.g<sup>-1</sup>, pour les taux de percées à 10%, 20% et 100% ont été reportées dans le tableau 4.25.

Adsorbants	Capacités d'adsorption, Q (mg.g <sup>-1</sup> )		
	10% percée	20% percée	100% percée
AA 1,5-3	1	4	18,3
AA 1,5-3-H5	1	3	18,4
SPH 1515	→ 0	1	10,1
SPH 1515-H3	5,2	9,2	15,3
SPH 538 E	→ 0	1	15,3
SPH 538 E-H1	5,2	9,1	17,3
SPH 538 E-H2	1	5	19,3
Charbon Actif G95	146	207	275

Tableau 4.25: Capacités d'adsorption des adsorbants vis-à-vis du toluène.

Pour que ces adsorbants hydrophobes puissent présenter des performances intéressantes, il faudrait que les capacités d'adsorption des produits soient conservées tout au long d'une série de cycles d'adsorption-régénération. Cependant, ces résultats n'ont pas été obtenus au cours de l'étude de ces produits. Par conséquent, ils ne constituent aucun intérêt industriel.

**Remarque :** un produit remplissant le cahier des charges et élaborés à partir d'un autre précurseur organique a montré d'excellentes propriétés vis-à-vis de l'adsorption de molécules de toluène, avec la même capacité d'adsorption au bout de 11 cycles de régénération. Les résultats ne peuvent être présentés par souci de protection industrielle.

### 6.1.2- Alcane, alcène, espèces benzéniques et chlorés.

Les résultats présentés ci-dessous ont été fournis par le GRECA. Les mêmes adsorbants ont été testés dans d'autres conditions et mis en condition sous un autre type d'atmosphère. Les COV ayant servi de molécules sonde ont été des alcanes, des aromatiques essentiellement.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.26 :

COV	Volume de perçage (L) pour la masse mise en jeu		
	AA 1,5-3-H5	SPH 538 E-H2	SPH 1515-H3
Toluène	1,2	2,1	0,5
Ethyl benzène	2,3	> 4	1
Hexane	0,5	0,8	0,2
Octane	> 4	> 4	1,7
Tetrachloréthylène	1	1,7	0,3
Limonène	> 4	> 4	> 4

Tableau 4.26 : Capacités d'adsorption des adsorbants vis-à-vis des COV.

#### Conditions expérimentales :

Masse de produit : 250 milligrammes ; concentration en espèces ~ 1 ppm ; volume injecté = 1,5 µl ;

Température = 20-21°C ; Humidité < 20% H.R. ; Débit d'échantillonnage : 0,1 L.min<sup>-1</sup> à débit constant

L'adsorbant SPH 538 E-H2 possède les meilleures capacités de rétention et, la sphérolite SPH 1515-H3 apparaît comme étant la moins performante. Quant à l'alumine activées hydrophobée AA 1,5-3 –H5, elle

présente un comportement intermédiaire. Par conséquent, les résultats conduisent à une classification de ces matériaux telle que :

$$\text{SPH 1515-H3} < \text{AA 1,5-3 -H5} < \text{SPH 538 E-H2}$$

L'adsorbant hydrophobe le plus efficace vis-à-vis de la captation de COV étant la SPH 538 E-H2.

### 6.1.3- Régénérabilité.

La réutilisation de l'adsorbant implique une régénération du matériau de manière à désorber la quantité d'effluents captée par celui-ci. Pour ce faire, il est nécessaire de chauffer la couche à une température proche de 200°C sous flux d'air continu.

Le suivi du processus de désorption décrit sur la figure 4.57 permet de décomposer la régénération de l'adsorbant hydrophobe en deux étapes :

- une première étape extrêmement rapide (< 10 minutes) qui correspond à la desorption des molécules organiques captées dans les pores « périphériques » du matériau,
- une deuxième étape beaucoup plus lente (> 45 minutes) qui permet de désorber les molécules se trouvant dans les pores les plus internes de l'alumine.

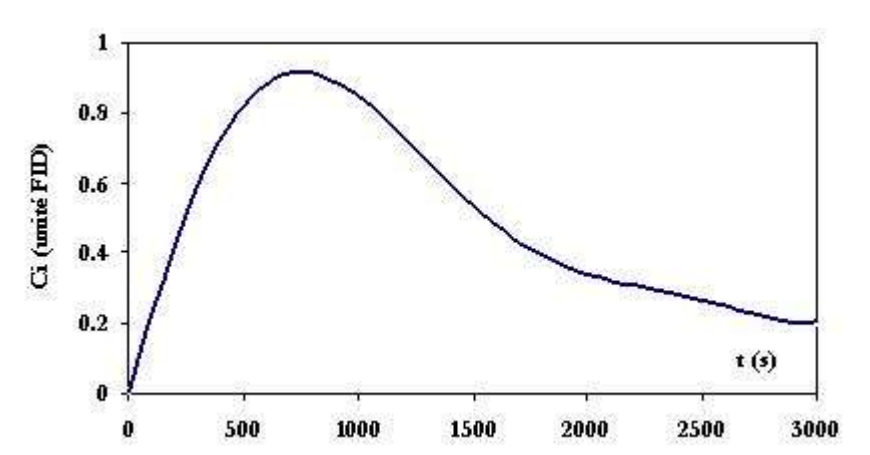


Figure 4.57: Régénération des alumines activées.

Conditions expérimentales : Température = 200°C ± ; Temps = fonction de la désorption des molécules organiques ; Masse de produit = 10 grammes.

## 6.2- Capacité d'adsorption des zéolithes hydrophobes.

### 6.2.1- Toluène.

La même étude que celle réalisée sur les alumines activées a été effectuée sur les zéolithes. Leur comportement lors de l'adsorption du toluène s'avère plus mauvais que dans le cas du support initial (Figure 4.58).

En effet, la couche de zéolithe 13X-H4 est aussitôt percée par le toluène.

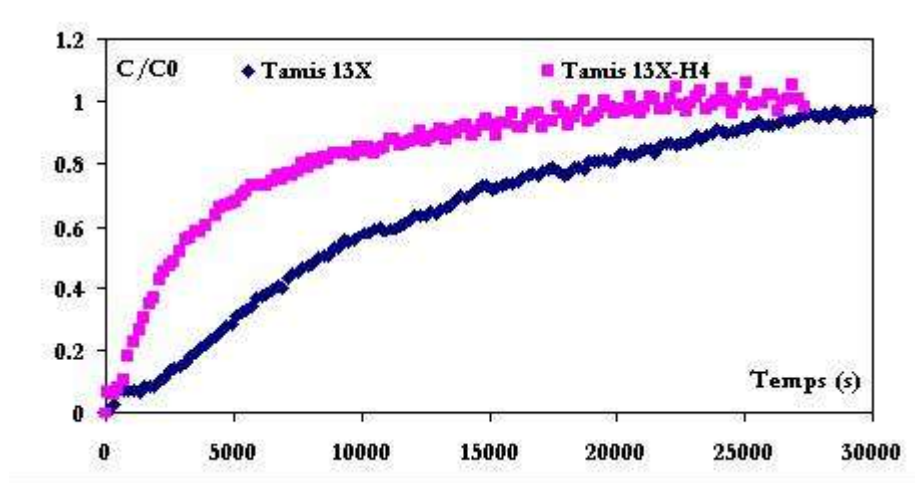


Figure 4.58: Adsorption de toluène sur tamis 13X initial et tamis 13X-H4.

Les manipulations ont été réalisées selon les conditions opératoires décrites ci-après :

- Masse de produit : 15 grammes,
- Hauteur de couche : 3 cm,
- Vitesse volumique : 28 6000 h<sup>-1</sup>,
- Débit d'air : 10 L.min<sup>-1</sup>,
- Concentration en toluène : 1,0 g.m<sup>-3</sup>.

### 6.2.2- Acétone.

Le même adsorbant testé pour l'adsorption d'acétone présente un comportement plus intéressant que dans le cas du toluène (Figure 4.59). Cependant, le deuxième cycle d'adsorption n'est pas aussi efficace que le premier.

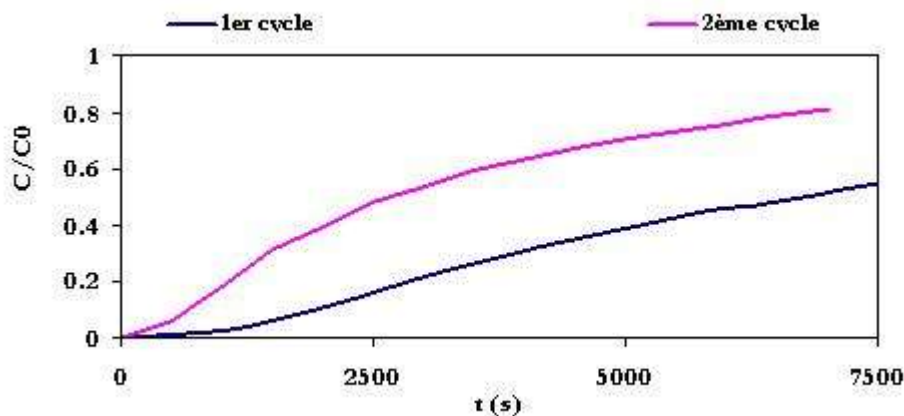


Figure 4.59: Adsorption d'acétone sur tamis 13X initial et tamis 13X hydrophobé.

Si l'on ramène les résultats obtenus dans le cas du toluène et de l'acétone en mg de COV adsorbé par mg de tamis 13X-H4, le rapport de capacité entre le nouvel adsorbant et le charbon actif met en évidence les faibles performances de cet adsorbant (Tableau 4.27). Toutefois, le support initial s'avère meilleur que le charbon actif dans le cas de l'adsorption d'acétone par unité de surface spécifique.

N°essai	Capacités d'adsorption, Q mg.g <sup>-1</sup>			Rapport G95/13X-H
	10% percée	20% percée	100% percée	20% percée
Tamis 13X-Toluène	19,8	35,1	122	5,89
Tamis 13X-Acétone	2,97	4,24	10,04	2,42
Tamis 13X-H4-Toluène	5,2	9,1	54	22,74
Tamis 13X-H4- Acétone	1,53	2,24	-	4,58
G95- Toluène	146	207	275	-
G95- Acétone	9,53	10,26	14,76	-

Tableau 4.27 : Capacités d'adsorption des adsorbants vis-à-vis des COV.

### 6.2.3- Régénérabilité.

La régénération des tamis hydrophobée est facilement réalisable à 200°C (Figure 4.60). Cependant un deuxième cycle d'adsorption conduit à des résultats de moins bonne qualité. La principale raison de ce comportement est dû à son comportement vis-à-vis du traitement thermique. En effet, l'étude thermogravimétrique a permis de mettre en évidence la forte exothermicité de l'adsorbant dès 200°C. Par conséquent, le départ des molécules carbonées est amorcé avant ce qui endommage le caractère hydrophobe de l'adsorbant et réduit donc ses capacités d'adsorption.

Le produit a été régénéré dans les mêmes conditions que celles décrites au paragraphe § 6.1.4. La désorption s'est déroulée selon la courbe présentée sur la Figure 4.60.

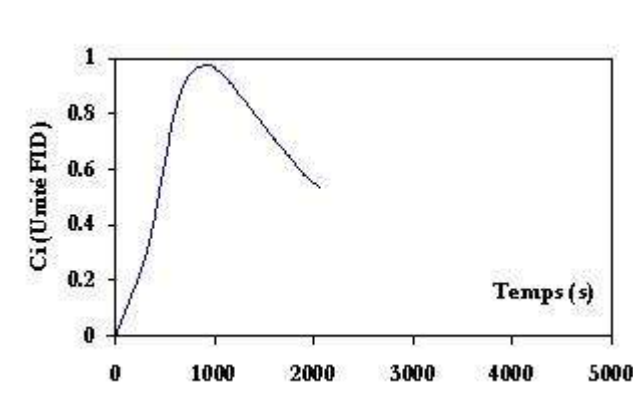


Figure 4.60: Régénération du tamis 13X-H4 après adsorption d'acétone.

## 6.3- SPH 538 E acidifiées hydrophobes.

### 6.3.1- Adsorption d'acétone.

Le meilleur produit appartenant au lot alumines acidifiées hydrophobés SPH 538 E Ac-H a fait l'objet d'une étude en adsorption d'acétone (Figure 4.61). Les résultats obtenus en captation de COV ont permis de réaliser quatorze cycle d'adsorption.

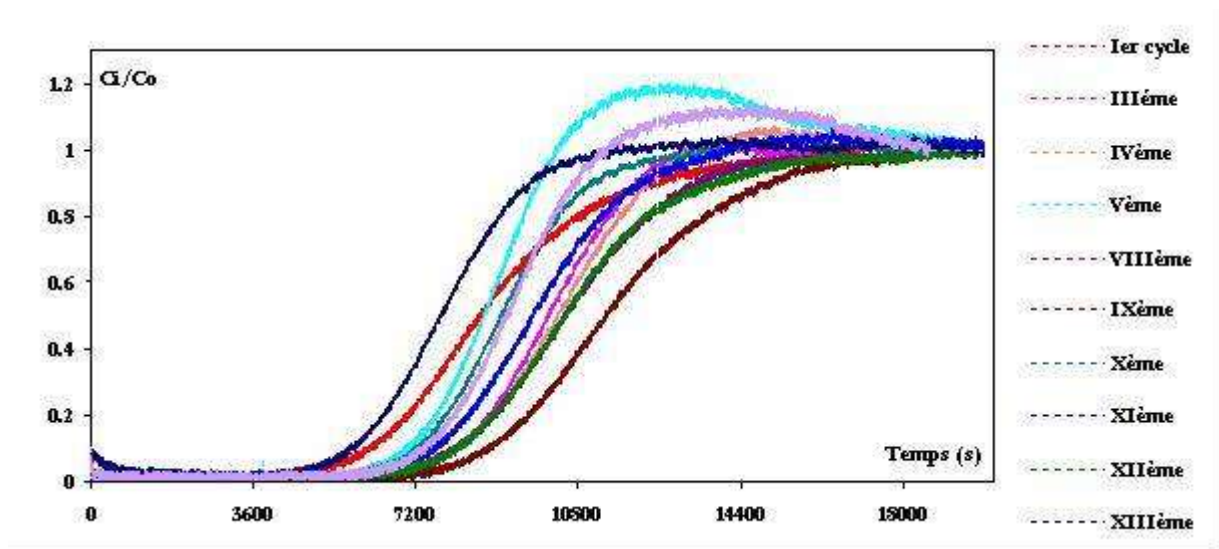


Figure 4.61: Adsorption d'acétone sur SPH 538 E ac-H2: Comportement de l'adsorbant au cours de 14 cycles d'adsorption- régénération.

**Conditions expérimentales :**

Masse de produit :  $9,00 \pm 0,01$  grammes ; Hauteur de couche =  $9,00 \pm 0,01$  cm,  
 Vitesse volumique :  $2\ 333\ h^{-1}$  ; Débit d'air =  $350\ ml.min^{-1}$  ; Concentration en toluène :  $0,7\ g.m^{-3}$ .

Le produit conserve ses propriétés adsorbantes : au bout de quatorze cycle, le produit SPH 538 E Ac-H présente les mêmes performances. Il est ainsi possible de constater que la régénération du matériau ne détériore pas la couche de carbone déposée à la surface du support aluminique et provoque une désorption totale des molécules organiques préalablement adsorbées.

Une étude plus approfondie permet d'évaluer les performances du produit en quatre points : 10%, 20%, 50% et 100% de percée (Figure 4.62)

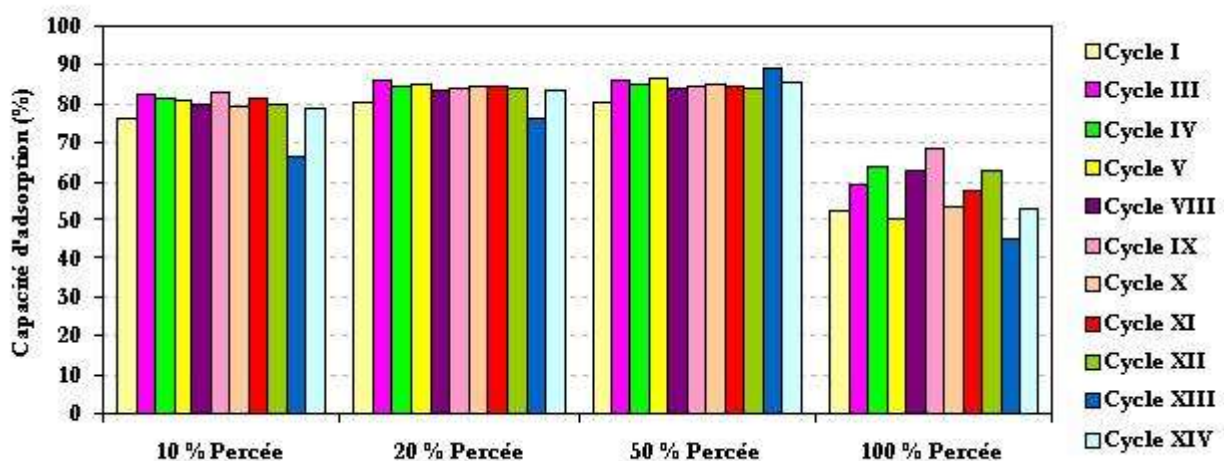


Figure 4.62: Adsorption d'acétone sur SPH 538 E ac-H2: 1<sup>er</sup> cycle et 2<sup>ème</sup> cycle (a)

L'histogramme démontre que le produit hydrophobé présente une capacité d'adsorption en acétone de près de 83% jusqu'à 50% de percée. Ces résultats ont été traduits en terme de capacité massique (Tableau 4.28):

	Capacité d'adsorption en acétone (mg.g <sup>-1</sup> )			
	10% percée	20% percée	50% percée	100% percée
Cycle I	2,797	3,188	3,928	7,718
Cycle III	3,689	4,018	4,629	7,718
Cycle IV	3,689	4,063	4,703	7,718
Cycle V	3,185	3,466	3,945	7,718
Cycle VIII	3,702	4,078	5,203	7,718
Cycle IX	3,987	4,460	4,139	7,718
Cycle X	3,271	3,571	4,464	7,718
Cycle XI	3,457	3,797	4,786	7,718
Cycle XII	3,695	4,068	3,525	7,718
Cycle XIII	2,600	2,941	3,525	7,718
Cycle XIV	3,326	3,658	4,202	7,718
Charbon Actif G90	2,940	3,579	4,912	7,722

Tableau 4.28: Capacités massiques de la SPH 538 E Ac-H et du charbon actif.

Le premier cycle d'adsorption d'acétone permet de rendre compte des hautes performances de la SPH 538 E Ac-H2 compte tenu de sa surface spécifique (< 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Cet adsorbant peut donc constituer une alternative à l'emploi du charbon actif.

Il est à noter que les résultats ont été obtenus pour un volume de 9 ml soit 5,89 grammes dans le cas de la SPH 538 E-Ac et 2,7 grammes dans le cas du charbon actif.

Remarque : Il faut garder à l'esprit que le Charbon Actif présente une surface spécifique équivalente à 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

### 6.3.1- Comportement à la régénération.

Les résultats en adsorption sont expliqués par la quantité de composé organique désorbée lors de la régénération (Figure 4.63): la SPH 538 E Ac-H parvient à être totalement régénérée à 200°C.

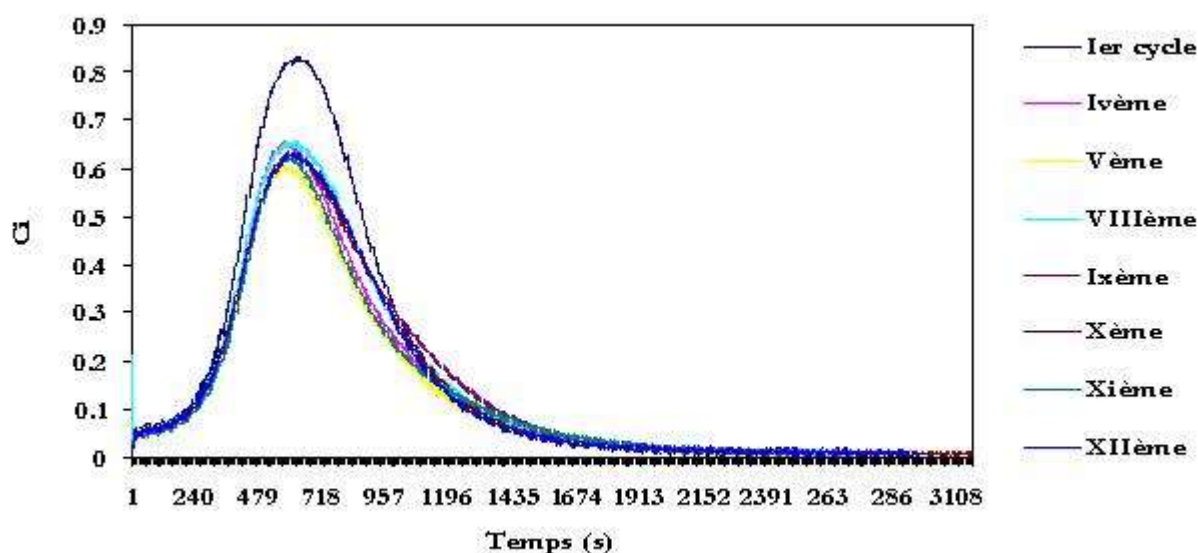


Figure 4.63: Régénération de SPH 538 E ac-H2 après adsorption d'acétone.

L'adsorbant présente donc un comportement constant en adsorption-régénération. Par conséquent, il demeure intéressant dans le domaine de la captation de molécules organiques telles que les cétones.



## Conclusion-Application.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont mis en évidence la faisabilité de l'hydrophobisation de supports minéraux par la méthode Chemical Vapour Deposition par Pyrolyse Hétérogène Non Catalytique. Les paramètres opératoires ont été optimisés pour chacun des supports et le cahier des charges respectés. Les tests d'analyses thermiques (Figure 4.64) ont conduit à la classification de ces matériaux par exothermicité croissante :

SPH 538 E ac-H < AA-H < Tamis 13X < Charbon actif.

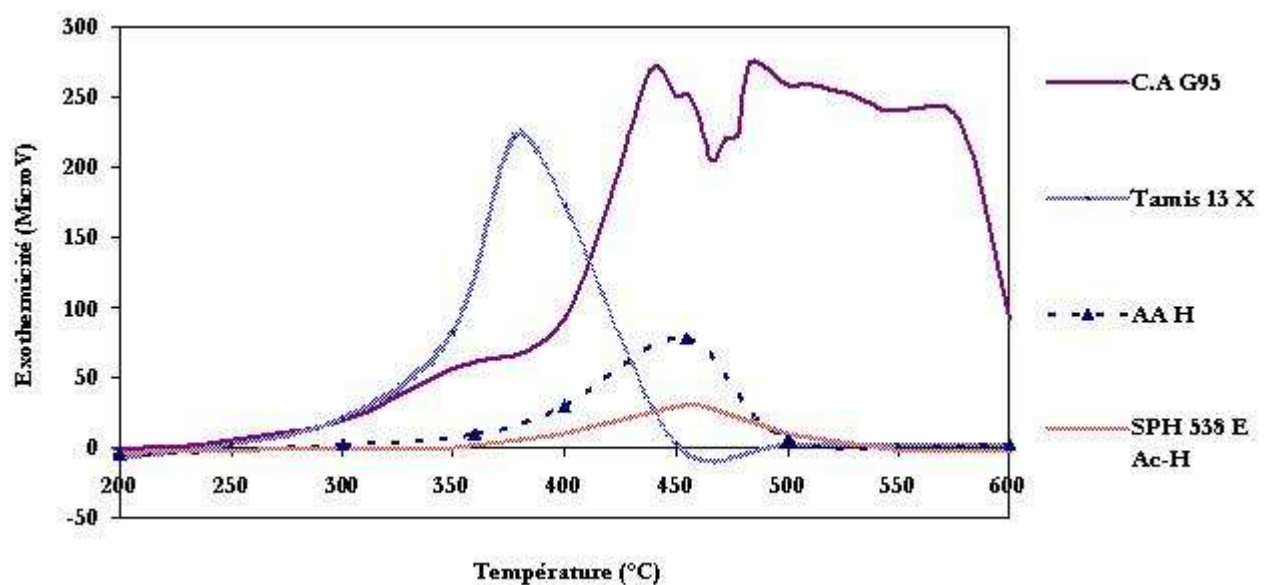


Figure 4.64: Comportement vis-à-vis du traitement thermique d'adsorbants hydrophobes.

Les alumines activées acidifiées hydrophobées présentent non seulement l'avantage d'être facilement régénérables du fait de leur résistance thermique mais aussi performantes dans le domaine de l'adsorption de cétone (Figures 4.59 et 4.60). Ces résultats permettent donc proposer une alternative intéressante au remplacement du charbon actif.

Dans ce chapitre, la carbonisation de ces supports a été réalisée de manière à conserver la surface spécifique et le volume poreux des supports originaux en déposant les molécules de carbone par répétition d'une surface « accidentée ».

Une autre solution existe et consiste à conserver les propriétés physiques de catalyseurs par la mise en œuvre de la technique Chemical Vapour Deposition par Pyrolyse Catalytique : les structures élaborées seront des fibres de carbone.

**CHAPITRE V**  
**NANOSTRUCTURES de**  
**CARBONE**

## INTRODUCTION

Le chapitre est composé de deux parties : la première est consacrée à la caractérisation des catalyseurs d'oxydes monométalliques et bi-métalliques élaborés sur la base d'un support minéral : la sphérolite SPH 538 E ; la seconde partie traitera des propriétés des nanostructures de carbone élaborées sur les surfaces catalytiques via la méthode "Chemical Vapour Deposition" par Pyrolyse Catalytique.

Les analyses de Diffraction de Rayons X ainsi que de Raman démontreront qu'il est possible d'inverser les propriétés cristalline, à l'inverse des matériaux synthétisés dans le Chapitre IV.

Par ailleurs, il sera possible d'évaluer l'impact de la nature du support catalytique.

Enfin, une étude des performances des meilleurs échantillons permettra de déterminer le domaine d'application de ce nouveau type d'adsorbant.

## 1- Catalyseurs d'oxyde(s).

### 1.1-Caractéristiques physiques des adsorbants.

#### 1.1.1- Surface spécifique des catalyseurs d'oxyde(s).

Les surfaces spécifiques des catalyseurs d'oxyde (figure 5.1) se trouvent légèrement inférieures à celle du support SPH 538 E initiale (0% wt). La perte de surface varie entre 4 % ( $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO}$ ) et 16 % ( $\text{Co}_x\text{O}_y$ , 2,5 %wt). Concernant les catalyseurs de type bi-métalliques, ceux-ci présentent des valeurs de surface voisine de celle du matériau vierge.

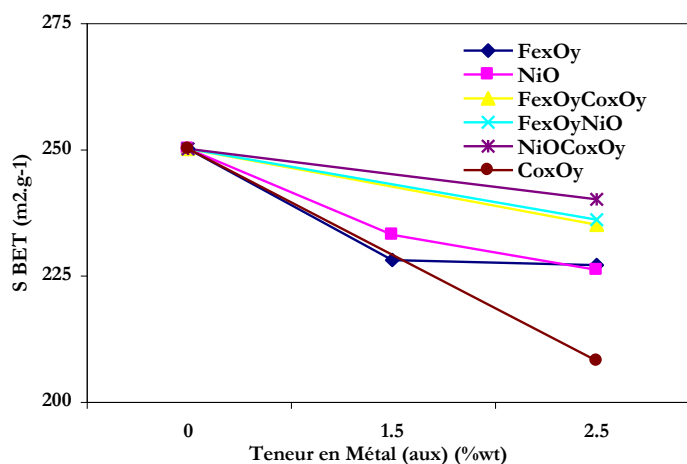


Figure 5.1: Surface spécifique des catalyseurs monométalliques et bimétalliques.

L'utilisation des catalyseurs bi-métalliques en tant que supports pour la synthèse des nanostructures de carbone semble donc plus favorable pour assurer la conservation des propriétés physiques.

#### 1.1.2- Porosité des catalyseurs d'oxyde(s).

La distribution poreuse a été évaluée pour chacun de ces produits. Les analyses ont conduit aux résultats présentés dans les figures 5.2, 5.3 et 5.4.

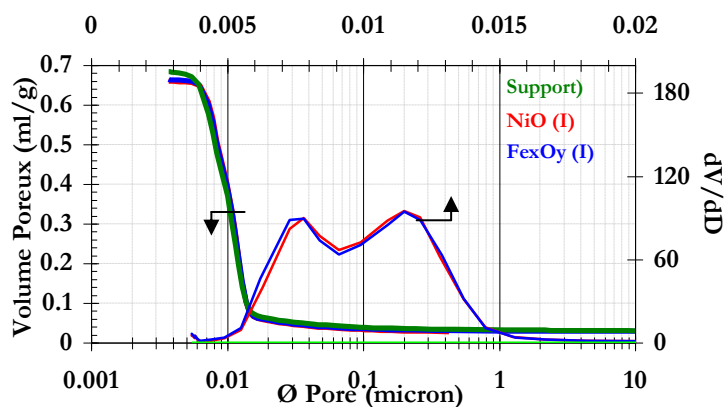


Figure 5.2 : Porosité des catalyseurs d'oxyde monométalliques (1,5 %wt).

Les figures 5.2 et 5.3 démontrent que le traitement de la surface de l'alumine par la solution de sel métallique – quelque soit la nature du métal – conduit à la conservation de la structure initiale due au dépôt homogène des particules catalytiques (évolution de  $dV/dD$  en fonction du diamètre des pores  $\varnothing$ ).

La teneur en métal de la solution de sel métallique n'engendre pas de modification du volume poreux ainsi que de la distribution poreuse puisque les populations poreuses des catalyseurs d'oxyde un taux de métal de 1,5 %wt (figure 5.2) sont rigoureusement identiques à celles des catalyseurs ayant une teneur en métal de 2,5 %wt (figure 5.3).

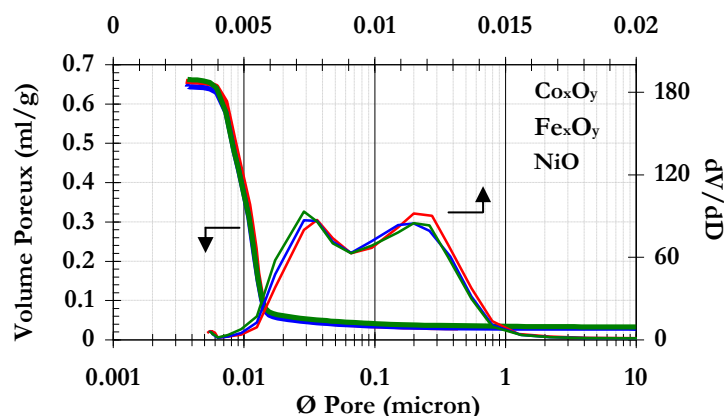


Figure 5.3: Porosité des catalyseurs d'oxyde monométalliques (2,5 %wt).

Dans le cas des catalyseurs bi-métalliques, un comportement analogue se produit (Figure 5.4).

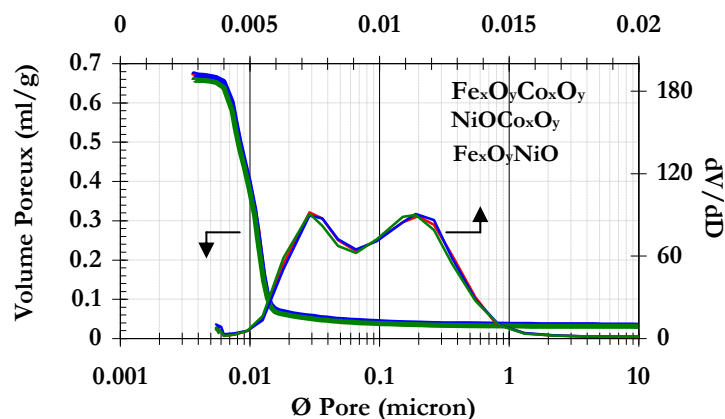


Figure 5.4: Porosité des catalyseurs d'oxydes bimétalliques.

Les résultats obtenus démontrent que l'imprégnation catalytique suivie des étapes de mûrissement, séchage et calcination n'entraînent pas de modifications manifestes des caractéristiques physiques (surface spécifique, volume poreux et répartition poreuses) de la SPH 538 E.

Les remarques faites dans le cas de l'élaboration de catalyseurs monométalliques restent valables : la nature du métal n'a aucun impact sur le volume poreux.

De manière générale, la synthèse de nanostructures de carbone est réalisée sur des catalyseurs métalliques qui sont issus de la réduction sous  $H_2$  des catalyseurs sous forme oxyde. La figure permet de conclure quant à l'influence de l'étape de réduction.

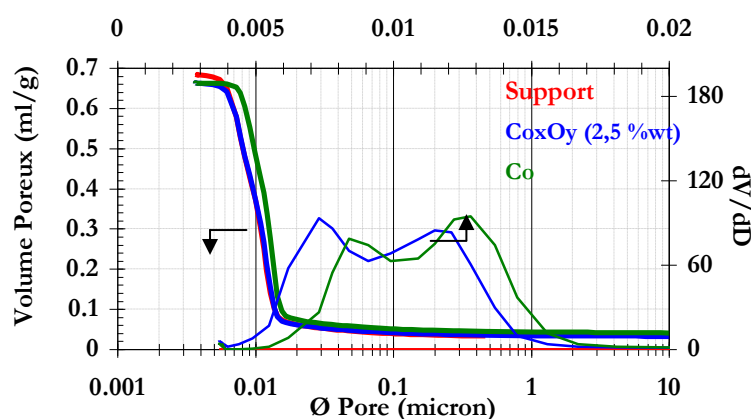
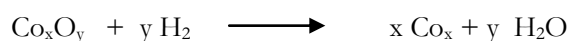


Figure 5.5: Evolution de la porosité du catalyseur après mûrissement et séchage.

Cette phase complémentaire (réduction du catalyseur sous forme oxyde) n'abaisse pas le volume poreux. Cependant, elle contribue au déplacement de la population poreuse initiale vers une population de pores aux diamètres plus importants. Ce résultat est dû au phénomène d'exothermicité provoqué par la réduction dont le mécanisme réactionnel mis en jeu est le suivant :



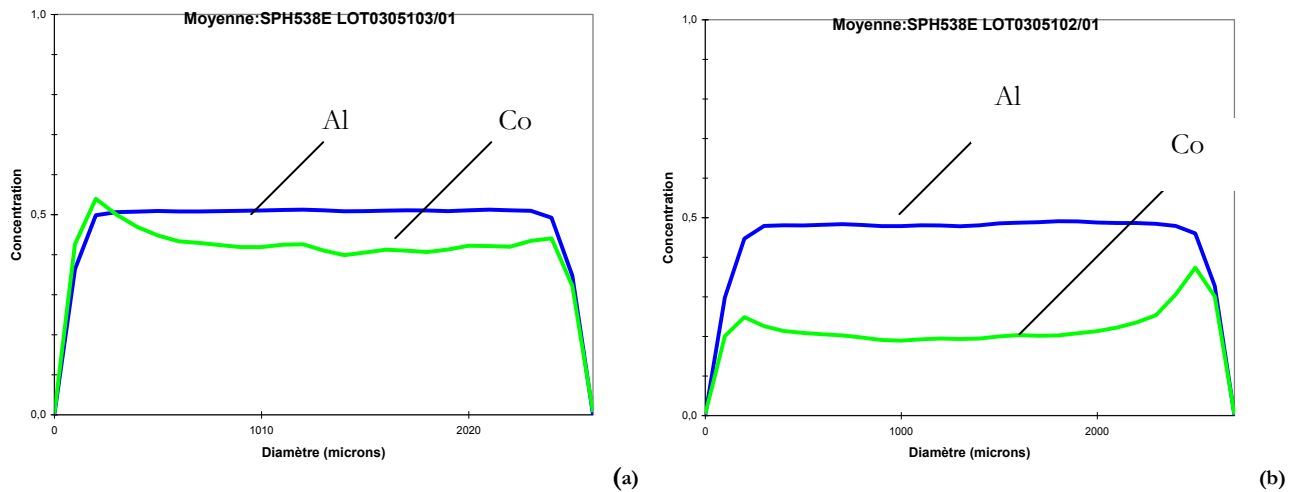
La réduction est réalisée à une température de 600°C. Le phénomène exothermique, engendré par cette étape, conduit à augmenter considérablement à l'instant  $t$  la température du milieu réactionnel, notamment au niveau de la couche de produit. Ainsi, à cet instant, la température dépasse la température limite de traitement de l'alumine  $\gamma-Al_2O_3$ . Le déplacement de la population poreuse traduit un phénomène de transition de phase de l'alumine à  $\gamma$  vers une phase  $\delta$ .

**Conclusion :** Compte tenu des conditions de traitement imposées par les caractéristiques de l'alumine  $\gamma-Al_2O_3$ , il convient de se limiter à la fabrication de catalyseur d'oxyde sur lesquelles il sera possible de faire croître des nanofibres de carbone.

### 1.1.3- Répartition métallique sur la surface aluminique.

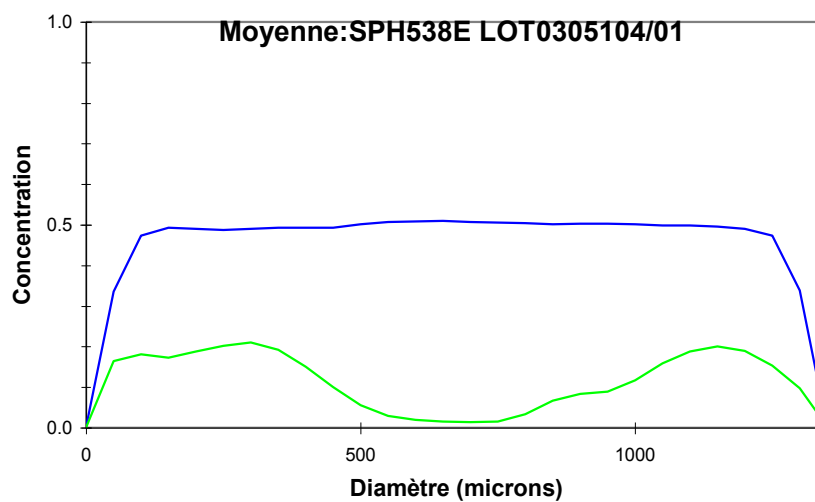
Une analyse au microsonde X a permis d'étudier la répartition du cobalt sous forme oxyde  $Co_xO_y$  ainsi que celle de sa forme métallique  $Co$  sur la surface de l'alumine  $\gamma-Al_2O_3$ (SPH 538 E). Les courbes de répartition

métalliques sont présentées sur la figure 5.6 et le Tableau 5.1 dresse le récapitulatif des mesures effectuées via cette analyse.



**Figure 5.6: Répartition métallique des catalyseurs à base de Cobalt: a- $\text{Co}_x\text{O}_y$  (2,5 %wt)/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; b-  $\text{Co}$  (2,5 %wt)/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (b).**

La répartition du cobalt adopte un profil en cuvette qui est donné par le coefficient de répartition R. Dans le cas de  $\text{Co}_x\text{O}_y$ :  $R = 0,85$  : la répartition est assez homogène ; dans celui de  $\text{Co}$  :  $R=0,94$  la répartition peut être considérée comme homogène. La teneur en Co déterminée sur le catalyseur sous forme oxyde équivaut à 2,5 %wt (Tableau 5.1). Par conséquent, ces résultats permettent de démontrer que la méthode d'impregnation mise en place peut être considérée comme bien maîtrisée. Cette teneur ramenée à 2,3 %wt dans le cas du catalyseur métallique.



■ Al 100%      ■ Fe 10%

**Figure 5.7 : Répartition métallique des catalyseurs à base de Fer:  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  (1,5 %wt)/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .**

Contrairement au cas des catalyseurs à base de Cobalt, la répartition métallique du Fer sur la surface aluminique est plus difficile à réaliser du fait des propriétés de ce métal. L'analyse au Microsonde met en évidence une répartition avec un profil en cuvette dont le coefficient de répartition est 0,71 quant au taux de métal il s'élève à 1,6 % (Tableau 5.1).

Elément	CONCs	CONC	C MIN	C MAX	R	D
<b>Catalyseur sous forme oxyde <math>Fe_xO_y/\gamma-Al_2O_3</math></b>						
Al	48.8 %	49.5 %	42.8 %	51.3 %	1.02	5.6 %
Fe	1.6 %	1.3 %	0.13 %	2.6 %	0.71	36.5 %
<b>Catalyseur sous forme oxyde <math>Co_xO_y/\gamma-Al_2O_3</math></b>						
Al	47.1%	47.7%	35.9%	49.3%	1.02	3.5%
Co	2.5%	2.3%	1.9%	4.0%	0.85	16.9%
<b>Catalyseur métallique <math>Co/\gamma-Al_2O_3</math></b>						
Al	50.4%	50.7%	43.9%	51.5%	1.01	2.8%
Co	2.3%	2.2%	2.0%	2.9%	0.94	14.4%

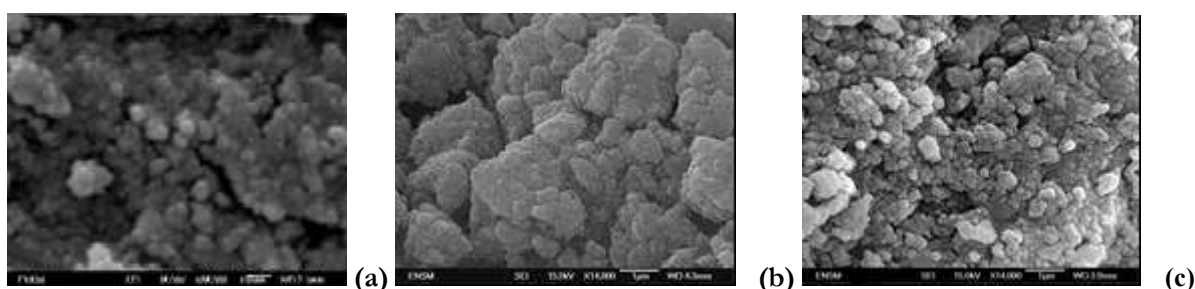
Avec :

- CONCs :** moyenne des concentrations pondérées par la surface du disque creux dont l'épaisseur est le pas d'analyse et le rayon la distance du centre au point d'analyse; ce paramètre permet d'estimer la teneur moyenne dans un EXTRUDE
- CONC :** moyenne des concentrations
- R :** coefficient de répartition (=1 bonne répartition, <1 profil en cuvette, >1 profil en dôme)
- D :** dispersion autour de la moyenne

**Tableau 5.1 : Répartition métallique des catalyseurs sous forme oxyde et des catalyseurs métalliques.**

#### Morphologie de surface des catalyseurs monométalliques et bimétalliques.

Une étude de la morphologie des catalyseurs monométalliques (Figure 5.8a) et bi-métalliques (Figure 5.8b) permet de rendre compte de l'existence de caractéristiques externes similaires dues au dépôt métallique effectué à la surface de l'alumine  $\gamma-Al_2O_3$ .



**Figure 5.8: MEB : Morphologie de surface de l'alumine activée SPH 538 E et des catalyseurs.**

- (a)- Alumine activée SPH 538 E – catalyseur de type I et II (ex: NiO (II)) –  
 (b)- catalyseur de type bi-métallique (ex :  $Co_xO_y$ , NiO) - (c)

Les photographies mettent en évidence les propriétés formulées dans § 1.1.2 : l'imprégnation de l'alumine activée par une solution de sel métallique conduit à une conservation de la morphologie surfacique du support. Ces résultats confirment qualitativement l'hypothèse, formulée précédemment, selon laquelle la fixation des particules catalytiques sur le support aluminique s'effectue par répétition de la surface. Les caractéristiques poreuses initiales du matériau sont ainsi conservées.

## 2-Nanostructures de carbone.

Le mécanisme de croissance des nanofibres de carbone (NFC) selon la méthode "Chemical Vapour Deposition" se décompose en trois étapes<sup>174</sup> :

- la **décomposition de l'acétylène  $C_2H_2$**  à la surface des particules catalytiques déposées sur  $\gamma-Al_2O_3$ .

- la **diffusion des atomes de carbone** issus de la décomposition de l'élément hydrocarboné pour provoquer un phénomène dit de « nucléation »
- la **précipitation des atomes de carbone** à l'interface des nanoparticules donnant lieu à la formation de nanofibres de carbone (NFC).

Comme dans le Chapitre IV, l'influence de la température de synthèse, du temps de traitement, de la nature du support ainsi que de la vitesse volumique a été étudiée.

Les caractéristiques poreuses ont été étudiées sur les échantillons homogènes dont les propriétés hydrophobes peuvent s'avérer suffisantes en vue de leur mise en contact prolongée et/ou répétée avec des atmosphères chargées en espèces organiques.

Dans ce chapitre, d'autres méthodes de caractérisations ont été mises en œuvre du fait de l'existence de structures cristallines.

## 2-1-Conservation des caractéristiques physiques après synthèse des NFC.

Les caractéristiques de ces nouveaux adsorbants ont été déterminées : de cette manière, il a été possible de connaître l'influence de la nature du support catalytique sur la qualité du matériau et de proposer des conditions opératoires idéales permettant de répondre au cahier des charges fixé.

### 2.1.1- Etude des propriétés poreuses.

#### 2.1.1.1-Influence de la durée de synthèse et de la température.

Les surfaces spécifiques des matériaux élaborés ont conduit aux résultats présentés sur la Figure 5.9 qui mettent en évidence l'existence de deux phases dans l'élaboration des nouveaux matériaux composites:

- première phase : entre 0 et 30 minutes,
- deuxième phase : entre 30 et 60 minutes.

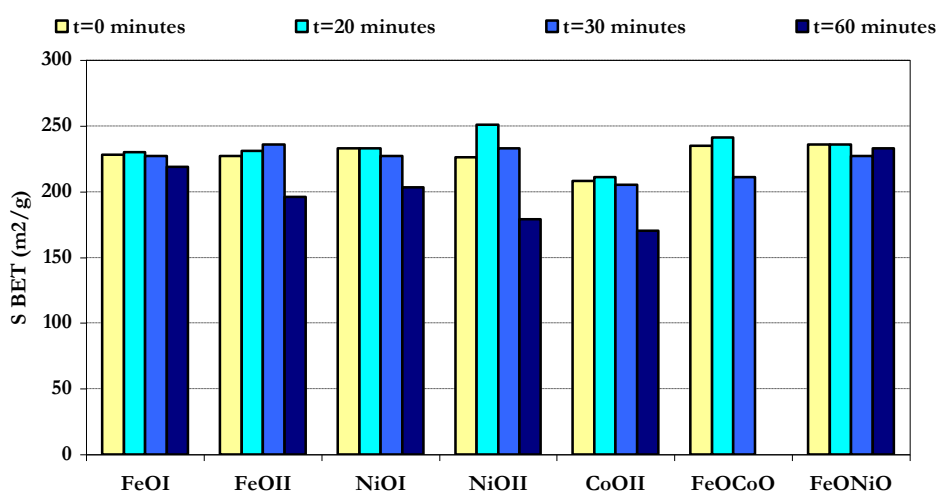


Figure 5.9: Surfaces spécifiques des NSC synthétisées sur  $M_x O_y$  (I ou II)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $M_x O_y M_x' O_{y'}$  / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Légende :

$M = \text{Fe, Ni}$  et  $M' = \text{Co, Ni}$ ,

I = 1,5 %wt en métal M ou M' et II = 2,5 %wt en métal M ou M'



La première phase de la décomposition pyrolytique de l'acétylène permet de conserver la surface spécifique existante sur le support catalytique (de l'ordre de 200 à 225 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). En revanche, la deuxième partie de la synthèse engendre une perte de surface de 3 % (cas de Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (1,5 %wt)) à 30 % (cas de Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>).

Les catalyseurs monométalliques à base de Fe ou Ni, ayant une teneur en métal de 1,5 %wt apparaissent comme des supports limitant la perte de surface. Les données concernant la mise en œuvre du catalyseur bimétallique Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>NiO/γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> confirme cette propriété.

En revanche, les supports catalytiques à base de Co contribuent à l'accélération de la perte de surface (cas de Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (2,5 %wt)). Cette influence se retrouve lors de son association avec Fe : la surface spécifique est alors abaissée d'environ 30 %.

Les résultats s'expliquent de la manière suivante : au cours de la première partie de la pyrolyse catalytique, se produit la formation de germes de nanostructures, puis la croissance des nanofibres dont les longueurs restent faibles après 30 minutes de traitement. Dans la deuxième partie du procédé, la croissance des nanofibres dans les cavités poreuses du support est accélérée et provoque ainsi une obstruction progressive de la matrice poreuse qui se traduit par une diminution de la surface spécifique.

Une étude approfondie a été effectuée dans le cas de la synthèse de nanofibres sur des supports catalytiques à base de Ni. La figure 5.10 met en évidence une évolution linéaire de la perte de surface spécifique au cours du temps (entre 20 et 60 minutes). Le comportement reste cependant plus marqué dans cas de NiO à 2,5 %wt : le développement des structures carbonées est rapide du fait d'une teneur en métal plus élevée.

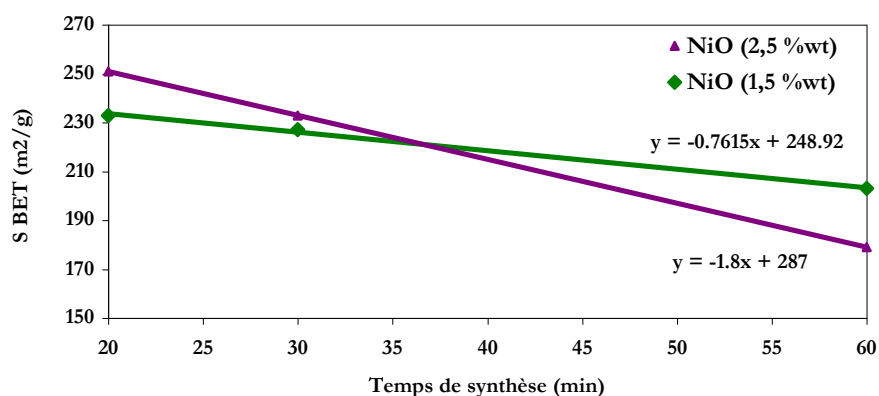


Figure 5.10: Cas des supports catalytiques NiO (1,5 %wt) et NiO (2,5 %wt).

Le graphique présenté sur la figure ci-dessus montre par ailleurs qu'il existe un point "critique" qui apparaît après environ 35 minutes de synthèse. En ce point, l'obstruction de certaines cavités poreuses résultant de la croissance progressive des nanofibres de carbone conduit à une surface spécifique équivalente (de l'ordre de 225 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) entre des composites obtenus à partir d'un support NiO (1,5 %wt) et ceux élaborés à partir de NiO (2,5 %wt).

### **2.1.1.2- Evolution de la porosité au cours du traitement.**

Une étude sur la répartition poreuse des composites à base de nanofibres de carbone a été effectuée : chaque type de support catalytique a été pris en considération. Les données ont permis de déterminer l'influence de la température du milieu réactionnel ainsi que celle de la durée de synthèse sur les caractéristiques poreuses des nouveaux matériaux.

Cas des nanofibres de carbone synthétisées sur des catalyseurs monométalliques.

Les figures 5.11 et 5.12 montrent que les propriétés physiques dépendent de la durée de synthèse quelque soit la teneur en métal du support catalytique.

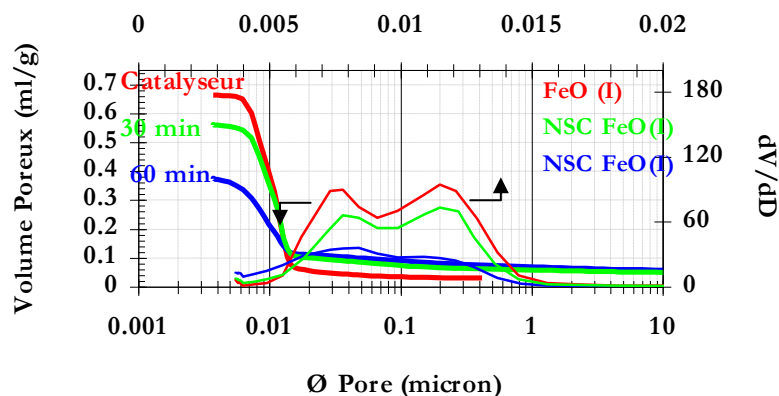
Dans le cas de  $\text{Fe}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1,5 % wt), deux phases sont à distinguer : une première correspondant à une temps de synthèse compris entre 0 et 30 minutes et, une seconde attribuée à la deuxième partie de la pyrolyse catalytique entre 30 et 60 minutes.

Lors de la première phase de traitement, la perte de volume est faible :

$$V_p (\text{support catalytique}) = 0,67 \text{ ml.g}^{-1} ; V_p (30 \text{ minutes}) = 0,57 \text{ ml.g}^{-1}$$

Les résultats s'expliquent par le mécanisme de croissance des nanofibres de carbone décrit dans le § 2.1.1.1. : la première phase du traitement permet la formation des germes qui deviennent des nanofibres 20 minutes après le début de la synthèse. Par conséquent, les structures sont de faibles tailles après 30 minutes.

Au cours de la deuxième phase, le développement rapide des nanofibres de carbone engendre une perte plus conséquente du volume poreux ( $V_p (\text{support catalytique}) = 0,38 \text{ ml.g}^{-1}$ ).



**Figure 5.11: Evolution de la porosité en fonction du temps de synthèse sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  (1,5 %wt)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .**

L'étude de la répartition poreuse au sein des matériaux peut être faite à partir de l'établissement des courbes  $dV/dD = f(\text{Ø})$ .

L'allure des courbes  $dV/dD$  ( $\text{Fe}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1,5 % wt)) à  $t = 0$  minute et  $dV/dD$  ( $\text{Fe}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1,5 % wt)) à  $t = 30$  minutes sont identiques. Les matériaux sont essentiellement composés de pores ayant des diamètres compris entre 0,01 et 1 micron. La superposition de ces deux courbes permet de confirmer le mode de croissance déjà supposé dans § 2.1.1.1. : la répartition des germes de nanofibres s'effectue de manière homogène sur la surface catalytique.

Entre  $t = 30$  minutes et  $t = 60$  minutes, une migration des populations de pores de diamètres compris entre 0,01 et 1 micron vers des pores de diamètres inférieurs à 0,1 micron a lieu. Ce déplacement est dû à l'obstruction progressive des cavités poreuses provoquées par l'augmentation de taille des nanofibres.

L'évolution des caractéristiques poreuses au cours de la pyrolyse catalytique apparaît plus marquée lorsque le support catalytique présente une teneur en métal (Fe) plus élevée (2,5 %wt) (Figure 5.12). En effet, le nombre de particules métalliques existant à la surface de l'alumine est plus conséquent et induit un nombre de nanofibres de carbone plus élevé que dans le cas où le catalyseur utilisé est  $\text{Fe}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1,5 % wt).

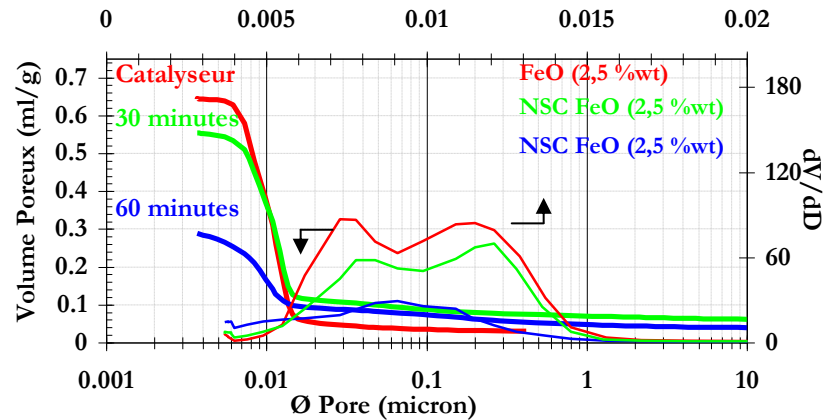


Figure 5.12: Evolution de la porosité en fonction du temps de synthèse sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  (2,5 %wt)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Les volumes poreux sont moins élevés que dans le cas précédent :

$$V_p(\text{support catalytique}) = 0,66 \text{ ml.g}^{-1}; V_p(30 \text{ minutes}) = 0,56 \text{ ml.g}^{-1}; V_p(60 \text{ minutes}) = 0,29 \text{ ml.g}^{-1}$$

Les courbes de répartitions poreuses  $dV/dD = f(\varnothing)$  (Figure 5.12) indiquent un comportement similaire à celui observé dans le cas de  $\text{Fe}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1,5 % wt) (Figure 5.11). Cependant, au cours de la première partie de la synthèse, les pores de diamètres compris entre 0,01 et 0,1 micron constituent une population minoritaire contrairement au début du procédé. Au-delà de 30 minutes, les diamètres de pores s'affaiblissent vers des tailles inférieures à 0,1 micron.

L'augmentation de la teneur en métal favorise la croissance des fibres : l'obstruction des cavités est donc plus importante. Par conséquent, il existe une relation directe entre le caractère métallique du support et la durée de la pyrolyse.

La même étude portant sur des composites élaborés à partir de catalyseurs à base de Ni est présentée sur les figures 5.13 et 5.14. Le mécanisme de croissance diffère de celui existant dans le cas des supports catalytiques à base de Fe.

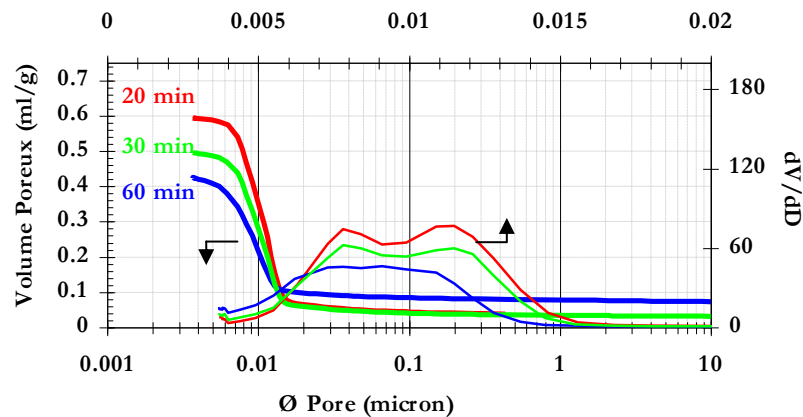


Figure 5.13: Evolution de la porosité en fonction du temps de synthèse sur  $\text{NiO}$  (1,5 %wt)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Les volumes poreux déterminés sont les suivants :

- Cas de  $\text{NiO}$  (1,5 %wt)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figure 5.13):

$$V_p(\text{support catalytique}) = 0,66 \text{ ml.g}^{-1}; V_p(20 \text{ minutes}) = 0,59 \text{ ml.g}^{-1}; V_p(30 \text{ minutes}) = 0,49 \text{ ml.g}^{-1}; \\ V_p(60 \text{ minutes}) = 0,43 \text{ ml.g}^{-1}$$

- Cas de  $\text{NiO}$  (2,5 %wt)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figure 5.14):

$$V_p(\text{support catalytique}) = 0,66 \text{ ml.g}^{-1}; V_p(20 \text{ minutes}) = 0,59 \text{ ml.g}^{-1}; V_p(30 \text{ minutes}) = 0,49 \text{ ml.g}^{-1}; \\ V_p(60 \text{ minutes}) = 0,41 \text{ ml.g}^{-1}$$

Le comportement similaire existant entre les composites élaborés sur NiO (1,5 %wt)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO (2,5 %wt)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, notamment au cours de la phase de germination est confirmé par ces résultats. Les données relatives au volume poreux mettent en évidence un développement plus rapide des nanofibres de carbone que dans le cas de l'utilisation de supports catalytiques à base de Fe. En revanche, la croissance devient plus modérée entre 30 et 60 minutes et permet ainsi de limiter la perte de volume poreux et de mieux conserver les populations de pores aux diamètres compris entre 0,01 et 1 micron. Ce comportement est aussi notable dans le cas où la teneur en Ni équivaut à 2,5 %wt (Figure 5.14).

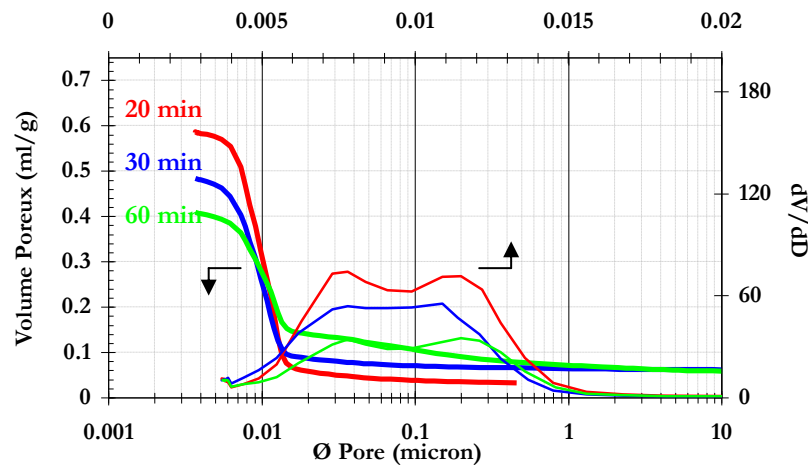


Figure 5.14: Evolution de la porosité en fonction du temps de synthèse sur NiO(2,5 %wt)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Cas des nanofibres de carbone synthétisées sur des catalyseurs bimétalliques : Les comportements observés dans le cas de composites élaborés sur catalyseurs bimétalliques diffèrent du cas de ceux obtenus à partir de catalyseur monométalliques.

Dans le cas de Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 5.15), la formation du matériau se déroulent essentiellement au cours de la première partie du processus catalytique ( $V_p$  (support catalytique) = 0,67 ml.g<sup>-1</sup>). L'association de Fe Co contribue donc à accélérer le mécanisme de croissance tout en préservant les populations poreuses existant dans le catalyseur ( $dV/dD = f(\emptyset)$ ).

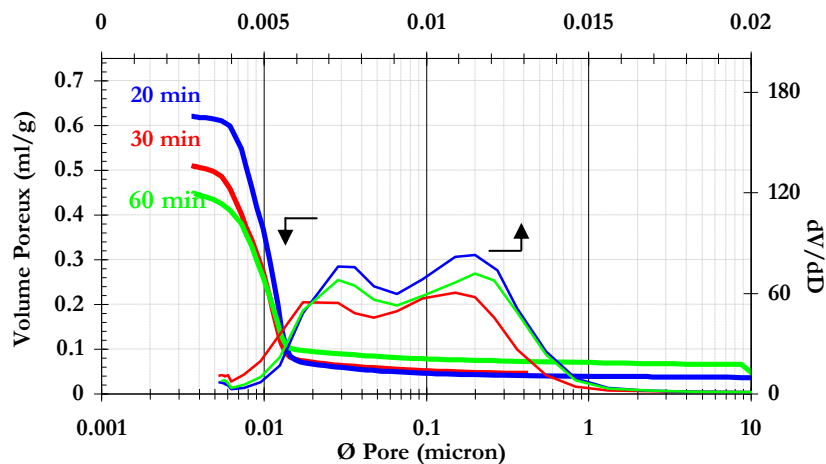


Figure 5.15: Evolution de la porosité en fonction du temps de synthèse sur Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les déterminations menées dans le cas de composites à base de Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>NiO / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 5.16) indiquent une baisse régulière du volume poreux au cours du temps ( $V_p$  (support catalytique) = 0,66 ml.g<sup>-1</sup>).

Cependant, les cavités poreuses s'obstruent beaucoup plus facilement que dans le cas de  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Le produit élaboré est un matériau composé de faibles populations de pores dont les diamètres se situent entre 0,01 et 1 micron.

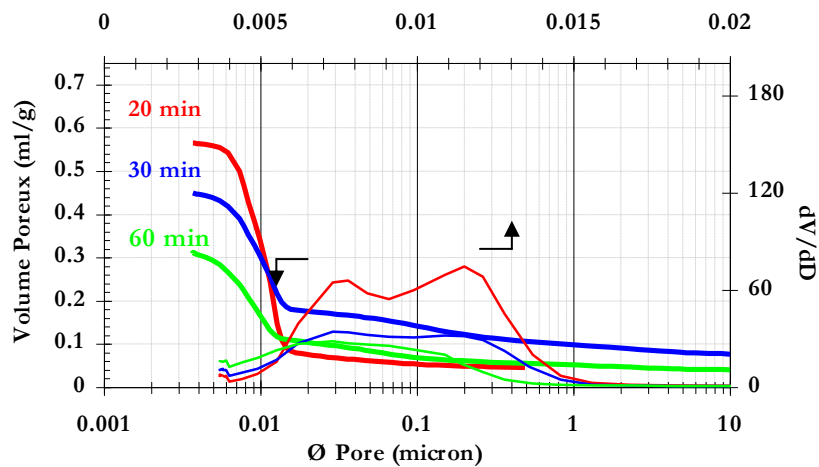


Figure 5.16: Evolution de la porosité en fonction du temps de synthèse sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Aux vues de ces résultats, l'utilisation de  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en tant que support catalytique apparaît comme étant la plus appropriée pour une application dans le domaine de l'adsorption.

### 2.1.1.3- Evolution de la porosité vis-à-vis des conditions thermiques.

Selon le même principe, l'influence de la température du milieu réactionnel sur l'évolution de la porosité a été étudiée sur des échantillons dont les nanofibres de carbone ont été élaborées sur les catalyseurs d'oxyde bimétalliques  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (temps de synthèse = 60 minutes).

Les résultats présentés sur les figures 5.17 et 5.18 démontrent que le traitement à 700°C induit un abaissement du volume poreux plus important qu'à 600°C.

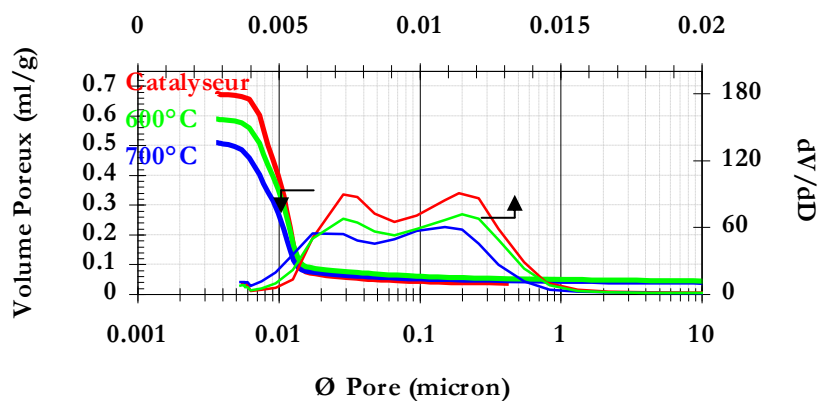


Figure 5.17: Porosité des NSC sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y \text{Co}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température du milieu réactionnel.

Les mesures de volumes poreux déterminés sont :

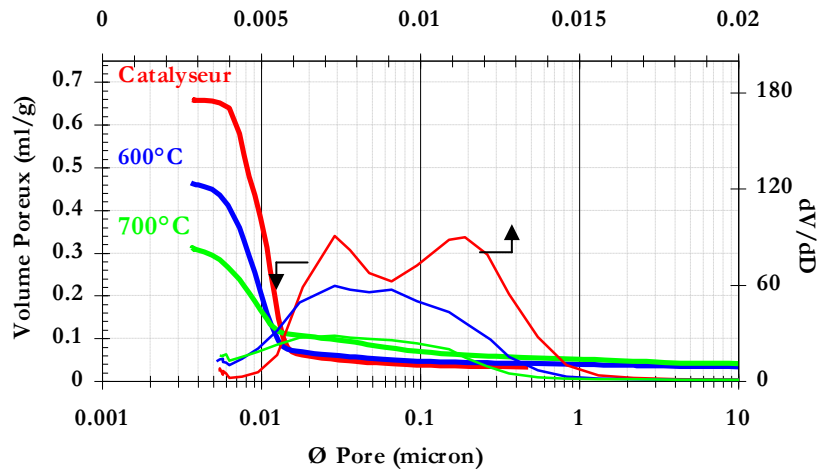
- Cas de  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figure 5.17):

$$V_p \text{ (support catalytique)} = 0,67 \text{ ml.g}^{-1} ; V_p (600^\circ\text{C}) = 0,58 \text{ ml.g}^{-1} ; V_p (700^\circ\text{C}) = 0,50 \text{ ml.g}^{-1}$$

- Cas de  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figure 5.18):

$$V_p \text{ (support catalytique)} = 0,66 \text{ ml.g}^{-1} ; V_p (600^\circ\text{C}) = 0,59 \text{ ml.g}^{-1} ; V_p (700^\circ\text{C}) = 0,49 \text{ ml.g}^{-1}$$

Ces données indiquent une sensibilité plus importante au traitement thermique dans le cas de  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que dans le cas de l'association de Fe avec Co.



**Figure 5.18: Porosité des NSC sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température du milieu.**

Les renseignements fournis par les volumes poreux sont confirmés par les courbes de répartition poreuse  $dV/dD = f(\varnothing)$ . Dans le cas des composites NFC-  $\text{Fe}_x\text{O}_y$   $\text{Co}_x\text{O}_y$  / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure 5.17), les populations sont identiques après un traitement à 600°C et 700°C. Au contraire, dans le cas des matériaux NFC-  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  NiO / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure 5.18), les populations poreuses sont considérablement affaiblies et tendent vers celles obtenues dans le cas de la mise en œuvre de catalyseurs monométalliques.

La pyrolyse catalytique à 700°C entraîne un développement important des nanofibres de carbone dans les cavités poreuses.

**CONCLUSION:** En dépit d'une baisse de volume poreux résultant d'un développement important des nanofibres dans le cas de la pyrolyse catalytique à 700°C, il est peu possible de travailler en dessous car une température plus faible ne favoriserait pas un développement de fibres de carbone performantes pour l'adsorption de composés organiques.

**Remarque:** il n'a pas été possible de réaliser cette étude avec les catalyseurs monométalliques en raison de matériaux non homogènes en sortie du réacteur. Par ailleurs, des essais à 500°C ont conduit à l'obtention de matériaux de très mauvaise qualité : la température s'avère être trop faible pour la synthèse de NFC<sup>175</sup>.

## 2.2- Caractère hydrophobe des nouveaux matériaux.

Les propriétés hydrophobes des nouveaux matériaux ont d'abord été déterminées à partir des résultats obtenus grâce à la mise en œuvre d'un test qualitatif décrit dans le Chapitre III. La figure 5.19 met en évidence les observations.



**Figure 5.19: Hydrophobie des nanostructures de carbone (test qualitatif).**

Par ailleurs, des tests quantitatifs effectués (Tableaux 5.2 et 5.3) confirment les observations faites lors des tests qualitatifs : les matériaux élaborés présentent un caractère hydrophobe.

Support catalytique	Temps de synthèse (min)	Taux d'hydrophobie (%)	
		1,5 %wt	2,5 %wt
Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	-	95,85
	30	-	97,90
	60	-	99,16
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	99,97	99,98
	30	99,97	99,97
	60	100,00	99,99
NiO / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	99,97	99,98
	30	99,99	99,98
	60	99,99	99,96

**Tableau 5.2: Détermination quantitative de l'hydrophobie des NFC élaborées sur catalyseurs monométalliques.**

A l'exception des matériaux composites NFC-Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les taux d'hydrophobie se situent entre 99,95 et 100 %. Les résultats relatifs support catalytique à base de Co peuvent s'expliquer par une répartition non homogène des nanofibres dans les cavités poreuses permettant ainsi à certaines molécules hydrophiles de venir se loger dans des pores.

Support catalytique	Temps de synthèse (min)	Taux d'hydrophobie (%)
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	99,99
	30	99,96
	60	99,98
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NiO / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	99,99
	30	99,99
	60	99,97

**Tableau 5.3: Détermination quantitative de l'hydrophobie des NFC élaborées sur catalyseurs bimétalliques.**

Dans le cas de la mise en œuvre de catalyseurs bimétallique les taux se situent aussi entre 99,95 et 100%. Le tableau laisse apparaître une hydrophobie quasi maximale dès 20 minutes de traitement. Ce comportement démontre que les germes de nanofibres suffisent pour conférer ces propriétés au matériau.

### 2.3- Identification des constituants en aval de l'unité de fabrication.

La mise en œuvre des échantillons cités ci-dessus a déjà permis d'effectuer une analyse quantitative et qualitative sur la nature des produits gazeux issus du procédé de fabrication. Les résultats analytiques chromatographiques sont regroupés dans le Tableau 5.4.

Temps de rétention (min)	Aire du pic en aval (u.c)	Nom du constituant
1,068	1,87 E07	Acétylène
1,211	7710	Benzène
1,327	174	Toluène
1,372	46	Méthyl-Benzène
1,572	530	Styrène

**Tableau 5.4: Quantification et identification des constituants émis en aval de l'unité de pyrolyse catalytique.**

## 2.4- Morphologie de surface.

Les nanofibres de carbone élaborées présentent une morphologie qui diffère selon le support catalytique mis en œuvre (Figure 80a).

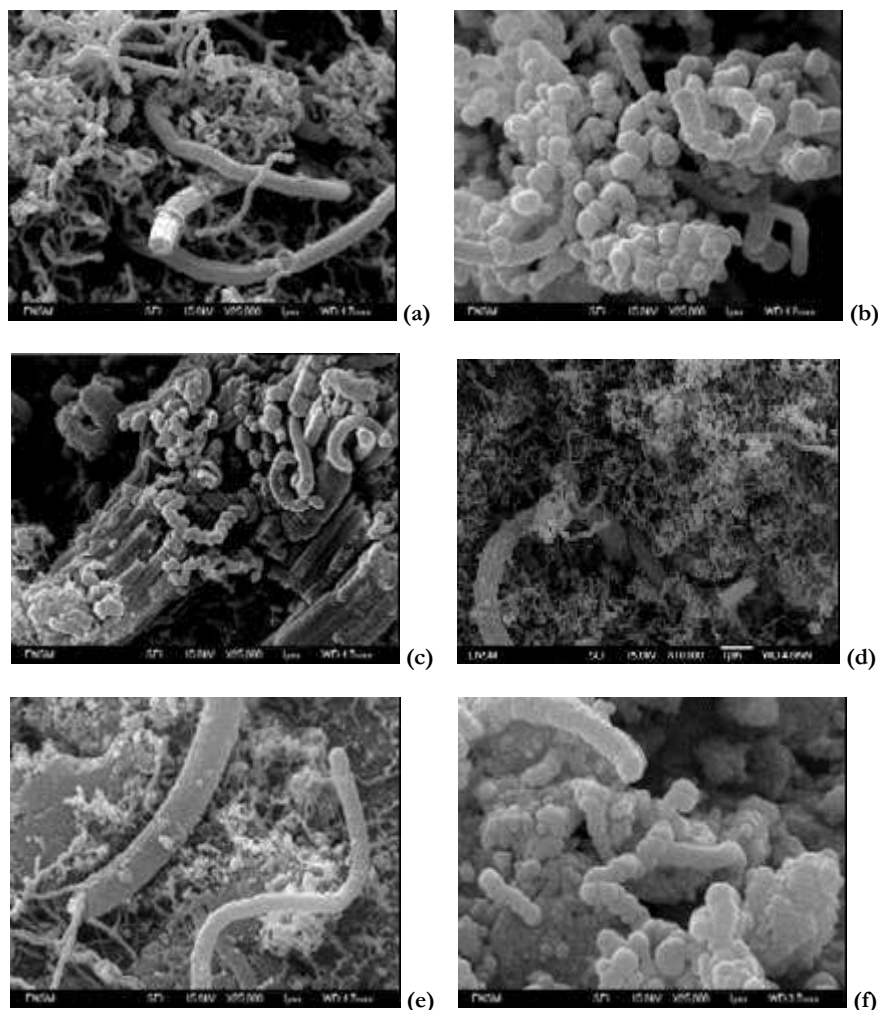


Figure 5.21: Photos MEB - Influence des catalyseurs monométalliques sur la croissance des NFC.

*a- NSC sur  $\text{Co}_x\text{O}_y$  (1,5 %wt) /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , b- NSC sur  $\text{Co}_x\text{O}_y$  (2,5 %wt) /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , c- NSC sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  (1,5 %wt) /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , d- NSC sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  (2,5 %wt) /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , e- NSC sur  $\text{NiO}$  (1,5 %wt) /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , f- NSC sur  $\text{NiO}$  (2,5 %wt) /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .*

Dans le cas d'une pyrolyse réalisée sur  $\text{Co}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1,5 %wt et 2,5 %wt), le mode de croissance des structures est sensiblement le même : les CNF adoptent une géométrie hélicoïdale. Leurs diamètres n'excèdent pas 200 nm. En revanche, dans le cas de la synthèse sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1,5 %wt), les nanostructures forment des "fagots fibreux". Dans le cas des catalyseurs dont la teneur en métal équivaut à 2,5 %wt, un mélange des deux types de morphologie est observable.

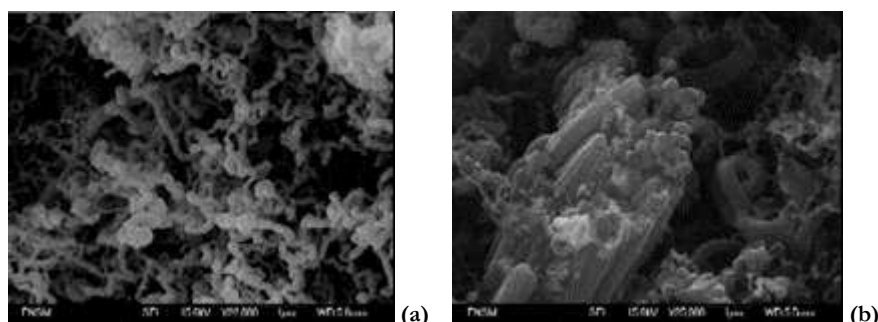


Figure 5.22: Photos MEB - Influence des catalyseurs bimétalliques sur le développement des NFC.

*a- NSC sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y \text{Co}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , b- NSC sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y \text{NiO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .*



Par ailleurs, les analyses réalisées les supports bimétalliques permettent de rendre compte de l'impact de leur composition en effet, dans le cas de l'association de  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , les structures en "fagots" sont prédominantes (Figure 5.22b), tandis que dans le cas de  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{Co}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , les structures s'apparentent à celles observées sur la Figure 5.22a.

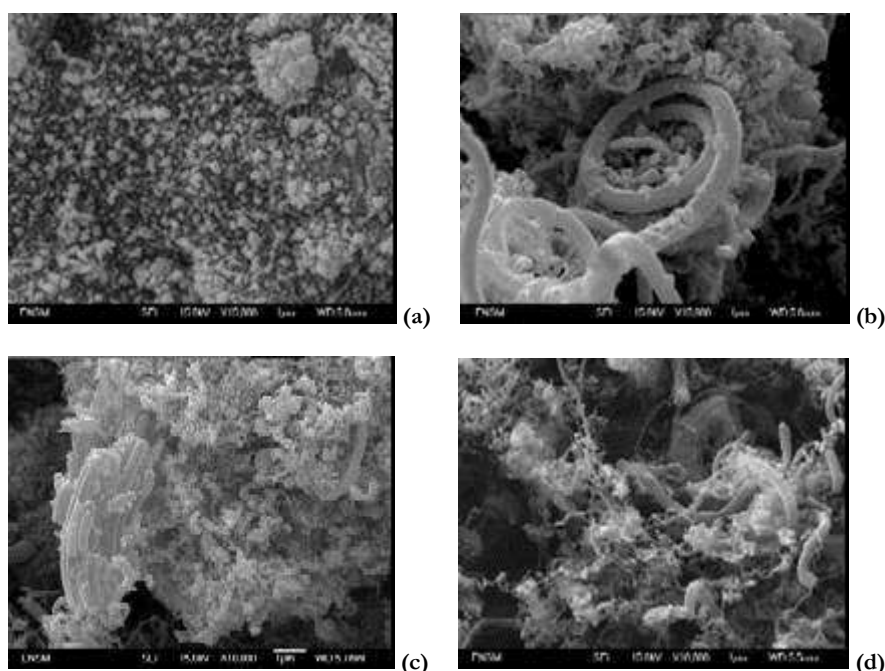


Figure 5.23: Photos MEB - Influence des catalyseurs bimétalliques et du temps de synthèse sur la croissance des NFC.

*a- NSC sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{Co}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20 minutes), b- NSC sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{Co}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (60 minutes), c- NSC sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20 minutes), d- NSC sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (60 minutes).*

Enfin, il est possible décomposer la croissance des nanofibres en deux étapes :

- la première phase de synthèse donne lieu à un processus de "germination" des nanostructures, point de départ de la croissance (Figure 5.23 (a) et (c)),
- la deuxième phase est la croissance proprement dite des fibres de carbone : leur longueur est fonction de la durée de la pyrolyse (Figure 5.23 (b) et (d)).

### Morphologie d'une nanofibre :

Comme le montre la figure 5.24, la croissance des NFC se fait en hélice quelque soit le support catalytique.



Figure 5.24: Structure des nanofibres : Supports catalytiques : Co (II) (a) et FeONiO ((b) et (c)).

Les photos (b) et (c) mettent en évidence un phénomène de développement en enveloppe et les feuilletts apparaissent de manière successive.

**CONCLUSION:** A une résolution de X10 000, il est possible de se rendre compte que les CNF diffèrent par leurs tailles : l'étude comparative des morphologies des matériaux élaborés démontrent que la croissance de ces structures dépend directement de la nature des particules catalytiques. En effet, la taille ainsi que la composition chimique des particules catalytiques de  $M_xO_y/\gamma-Al_2O_3$  et  $M_xO_y-M_xO_y/\gamma-Al_2O_3$  influent sur les diamètres de fibres ainsi que sur leurs propriétés structurales telles que leur degré de graphitisation<sup>174</sup>.

## 2.5- Identification du type de nanostructures de carbone.

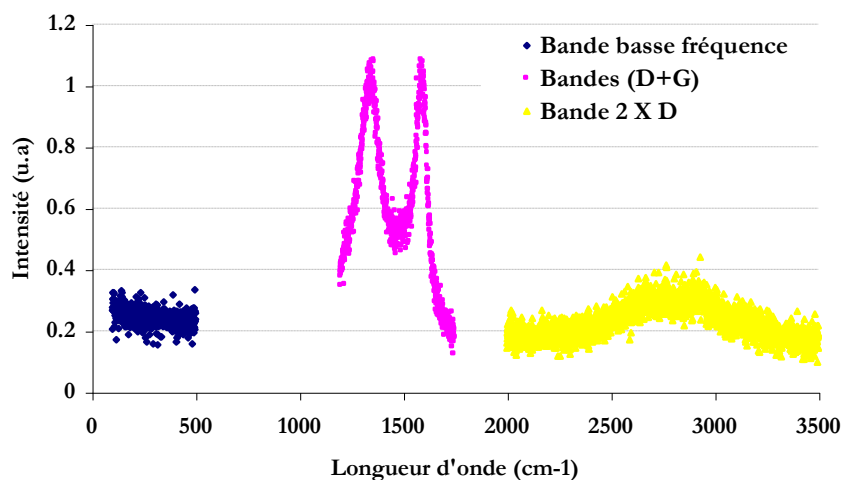
Afin de pouvoir caractériser plus précisément le type de nanostructures élaborées, trois types d'analyses ont été mis en œuvre : l'analyse par diffusion Raman de la lumière, la Diffraction de rayons X (DRX) et la microscopie à effet tunnel (MET).

### 2.5.1- Détermination du type de parois des nanostructures.

#### *2.5.1.1- Mise en évidence de fibres de carbone multiparois.*

Une analyse par diffusion Raman sur une large zone de fréquences correspondant en nombre d'ondes à l'intervalle  $100 - 3500\text{ cm}^{-1}$  permet d'identifier le type des nanostructures (nanofibres) de carbone qui ont été synthétisées. La figure 5.25 présente les résultats obtenus de manière générale sur l'ensemble des analyses effectuées.

**Remarque :** toutes les analyses ont été effectuées avec  $\lambda = 514,5\text{ nm}$ .



**Figure 5.25: Mise en évidence de la nature des nanofibres de carbone à partir de spectres Raman.**

De manière générale, les spectres révèlent la présence de trois bandes entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$  :

- entre  $100$  et  $500\text{ cm}^{-1}$ , aucun signal n'est détecté : cette observation traduit l'absence d'un mode basse fréquence.

Ce résultat permet de conclure quant à l'inexistence de structures carbonées de type monoparoi.

- entre  $1300$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ , une large bande D, interdite dans le cas de graphite dit "parfait", mais qui se manifeste dès qu'il existe des structures microcristallines plutôt mal organisées. Ces défauts structuraux qui apparaissent à la surface des NFC (Nanofibres de Carbone - NFC) traduisent une importante distorsion des feuillets de graphite au sein des fibres<sup>176,177</sup>.

- vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ , une bande G relative aux vibrations tangentielles. Cette bande signale aussi que les nanofibres de carbone greffées à la surface du catalyseur oxyde sont constituées de plans graphitiques.

L'intensité relative de la bande G par rapport à la bande D est d'autant plus élevée que le temps de synthèse des nanostructures est court. Ce phénomène peut être expliqué par une tendance à l'"amorphisation" des éléments carbonés pour des durées de traitement trop importante.

- entre  $2500\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ , une large bande d'intensité moins forte que celle de la bande D ou G apparaît. Si l'on se reporte à l'étude Raman réalisée par T. Luo et al, il apparaît que cette bande comprend réellement deux signaux :

- la bande  $2xD$  vers  $2700\text{ cm}^{-1}$ ,
- la bande  $(D+G)$  vers  $3000\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à une combinaison du pic relatif au graphite G et de celui du mode désordre D.

#### **a- Influence de la teneur en métal du support catalytique :**

L'influence de la teneur en métal du support catalytique est déterminée à partir du rapport  $R = I(D)/I(G)$ . Les résultats présentés ci-dessous (Figure 5.26) démontrent que les positions des bandes D et G sont indépendantes du taux d'oxyde de métal déposé à la surface de l'alumine ( $1,5\% \text{ wt} < 2,5\% \text{ wt}$ ).

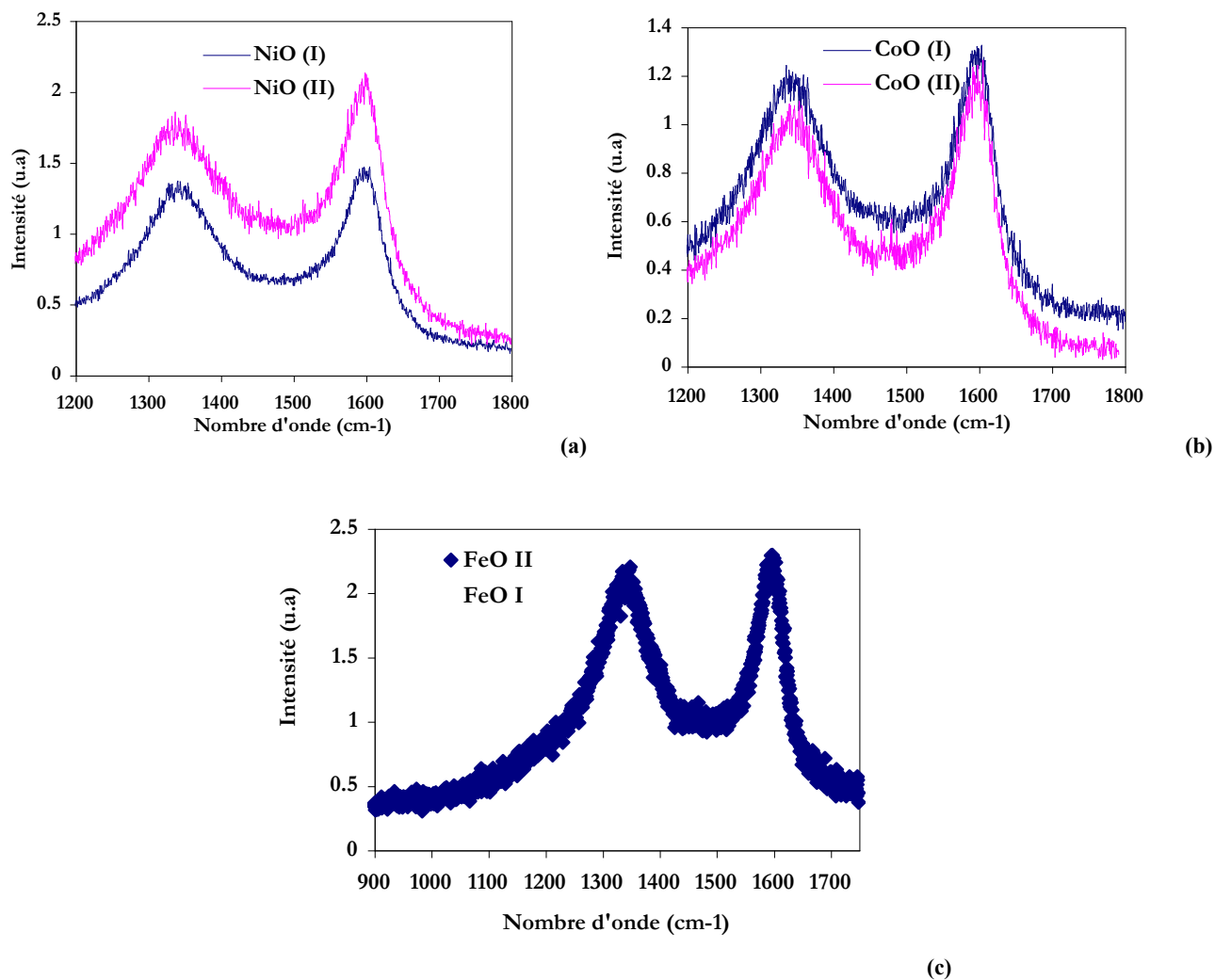


Figure 5.26: Détails de spectres Raman obtenus sur des NSC élaborés sur catalyseurs monométalliques.

## 2- Influence de la nature du métal:

La nature du métal influe sur la qualité des nanostructures de carbone greffées sur le support catalytique. Dans le cas de Co (Figure 5.26 (b)) comme dans celui de Fe (Figure 5.26 (c)), les spectres démontrent qu'il n'existe aucune sensibilité au niveau de la position des bandes. En ce qui concerne les composites élaborés à partir d'un catalyseur à base de Ni (Figure 5.26 (a)), le taux de particules métalliques déposées apparaît déterminant dans l'obtention de structures mieux organisées.

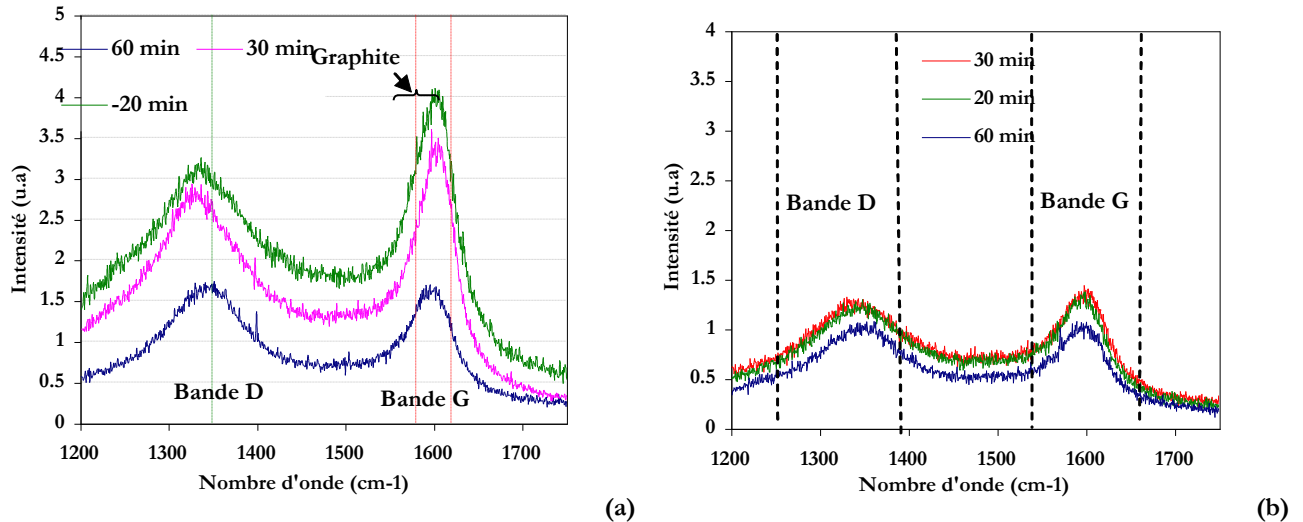


Figure 5.27: Détails de spectres Raman : a- NFC/( $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ; b- NFC/( $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ): influence du temps de synthèse.

Il est possible d'évaluer le désordre existant dans les nanofibres de carbone (NFC) par détermination du rapport  $R = I(D)/I(G)$ . Ainsi, par rapport à ce critère, les NFC élaborées sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figure 5.27a) et  $\text{NiOCoxO}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figure 5.28) possèdent une structure cristalline mieux organisées que dans le cas de  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figure 5.27b).

Cependant, les hypothèses formulées dans le cas de la fabrication de nanostructures sur des catalyseurs sous forme oxyde de type monométallique sont confirmées par le spectre obtenu dans le cas de  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  : la présence d'oxyde de Ni est responsable de l'apparition de défauts structuraux qui se traduit par un rapport R voisin de 1 (Figure 5.27 (b)).

## 3- Influence du temps de synthèse :

La mise en œuvre du catalyseur sous forme oxyde  $\text{NiOCoxO}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figure 5.28) semble contribuer à la formation de nanofibres de carbone dont l'organisation structurale évolue peu au cours du temps. Pour des temps de synthèse de 20 et 30 minutes, le rapport R tend vers 1. Au-delà, ce rapport diminue. La position de la bande G évolue au cours du temps en se déplaçant vers les basses fréquences. Il existe donc une modification de la structure cristalline du graphite. Au bout de 80 minutes, R est inférieur à 1.

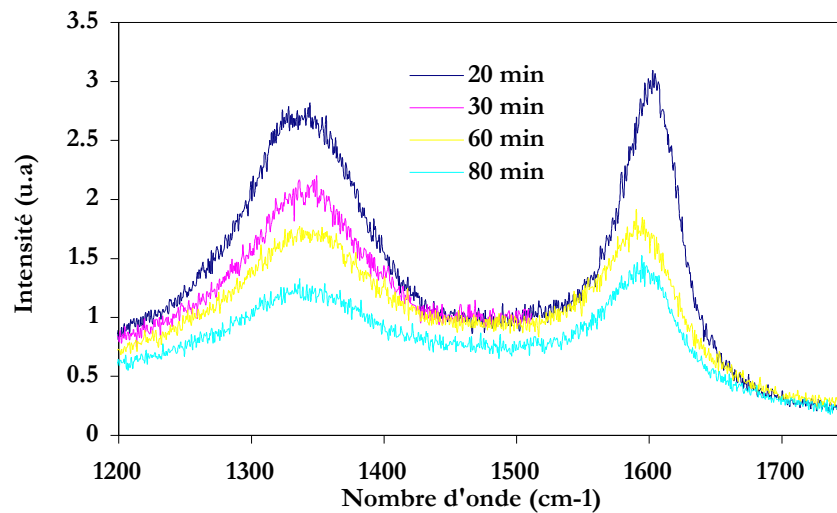


Figure 5.28: Détails de spectres Raman des NFC/(NiOCoxOy /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): influence du temps de synthèse.

#### 4- Influence de la teneur en métal du support catalytique :

L'intensité relative de la bande G par rapport à la bande D est directement influencée par la température d'élaboration (Figure 5.29).

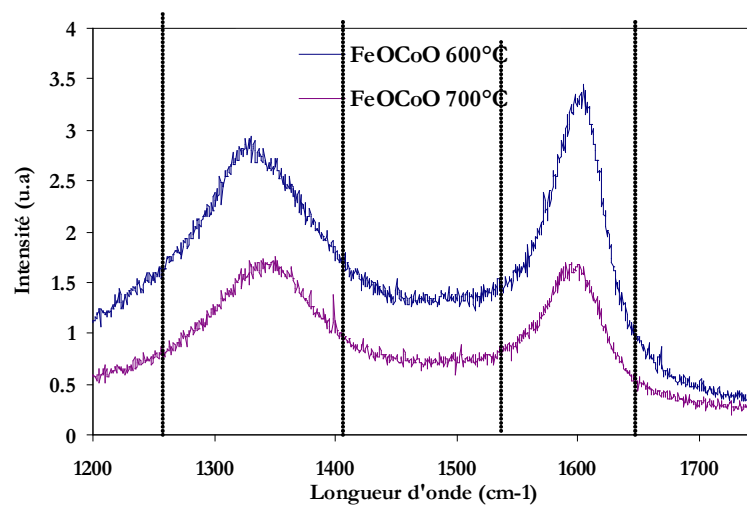


Figure 5.29: Détails de spectre Raman des NFC/ (FexOyCoxOy /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): influence de la température de synthèse.

Lorsque le produit est élaboré à 600°C, le rapport R reste inférieur à 1. La synthèse des nanofibres de carbone à 700°C engendre une augmentation de R. Par conséquent, le traitement à haute température défavorise la formation de structures cristallines correctement organisées.

Dans le cas des composites NFC- FexOyNiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 5.30), le même phénomène peut être observé. La présence de Ni dans la composition du catalyseur conduit à une atténuation de l'effet de la température du milieu réactionnel sur les intensités des bandes entre 600°C et 700°C. Par conséquent, le choix de la température de traitement importe peu dans ce cas.

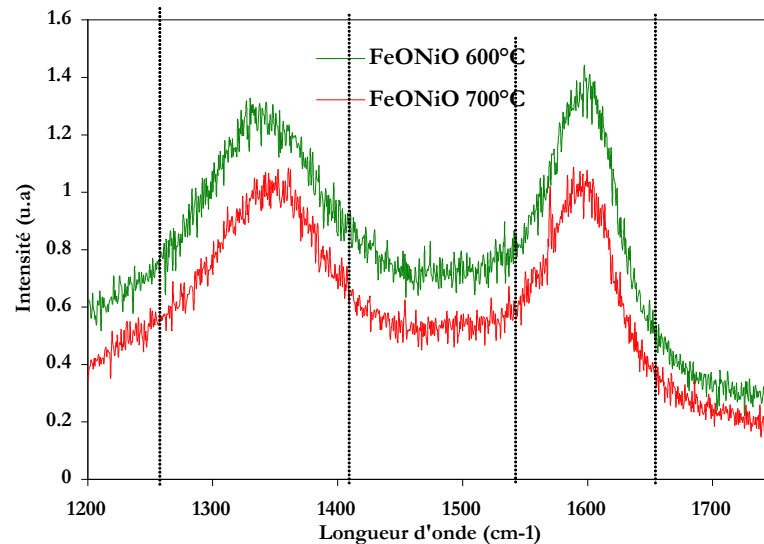


Figure 5.30: Détail de spectre Raman des NFC/(Fe<sub>x</sub> O<sub>y</sub> NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 600°C et 700°C.

### Analyse des résultats en terme de défauts structuraux et nature des phases carbonées :

Ferrari et Robertson<sup>178</sup> sont parvenus à réaliser une interprétation détaillée de spectres Raman dans le cas de composés présentant des carbones de natures différentes ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ). Les conclusions peuvent être tirées à partir des positions des bandes D et G ainsi que du rapport R (Figure 5.31).

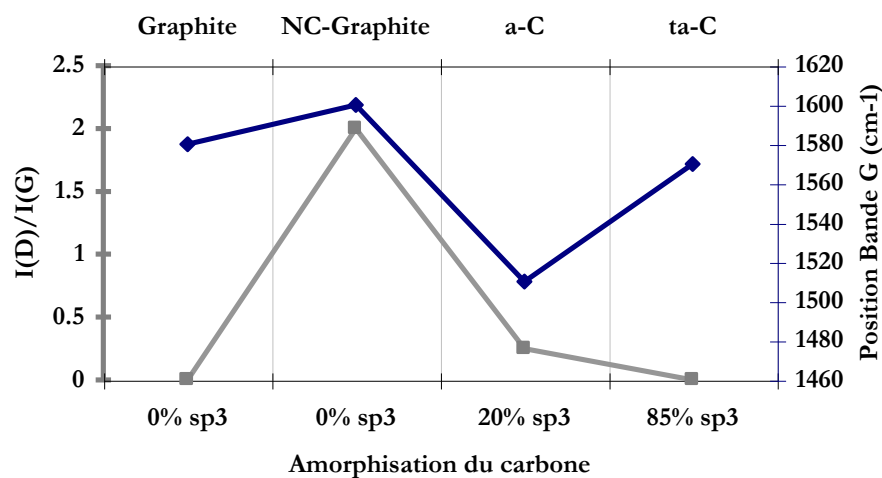


Figure 5.31: Caractérisation des structures carbonées à partir de la position du pic G et de la valeur de R (d'après la publication de Robertson et Ferrari).

Ils montrent que pour passer du caractère graphitique (cristallin) à un état amorphe du carbone, trois stades sont observés :

**Stade 1 :** structure graphite vers structure nanocristalline de graphite :

- Le pic relatif à la bande G se déplace entre 1581 et 1600 cm<sup>-1</sup>,
- Le pic relatif à la bande D apparaît et le rapport R augmente.

**Stade 2 :** structure nanocristalline de graphite vers carbone amorphe hydrogéné (*a-C*):

- Le pic de la bande G décroît de 1600 à 1510 cm<sup>-1</sup>,
- La relation  $I(D)/I(G) = C(\lambda) / L_a$  n'est plus vérifiée,

- Le rapport R tend vers 0,
- Il existe une augmentation de la dispersion de la bande G.

**Stade 3:** carbone amorphe hydrogéné vers structure à empilement tétraédrique de carbone (*ta-C*):

- Le pic relatif à la bande G croît entre 1510 et 1570  $\text{cm}^{-1}$  (ou 1630  $\text{cm}^{-1}$ ),
- Le rapport R est très faible et peut être égale à 0,
- La dispersion du pic relatif à la bande G est détectée.

### Détermination du rapport R :

Le rapport R défini comme  $R = I(D)/I(G)$ , conduit à une évaluation de la taille des cristallites (longueur de corrélation)  $L_a$ .

- Ferrari et Robertson<sup>178</sup> ont mis en évidence l'existence d'une relation entre R,  $L_a$  et  $C(\lambda)$  définie selon :

$$R = I(D)/I(G) = C(\lambda)/L_a$$

- Knight et White<sup>179</sup> ont prouvé, quant à eux, que la taille des cristallites  $L_a$  dépendait directement du rapport R et obéissait à l'équation :

$$L_a = 4,4 / R = 4,4 / (I(D)/I(G))$$

Avec :

- $L_a$  exprimée en nm,
- $I(D)$  et  $I(G)$  exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ ,
- $C(\lambda)$  exprimé en nm.

**Remarque :** Les calculs ont conduit à la conclusion selon laquelle les deux relations concordaient totalement : la détermination de la valeur de  $L_a$  à partir des deux expressions conduit sensiblement au même résultat.

### Caractérisation des nanofibres de carbone à partir des données Raman.

**1-Position :** la position des bandes D et G apparaît comme étant indépendante de la température de synthèse (Figure 5.34)<sup>179,180</sup>. De même, la figure 5.32, ci-après, met en évidence la position des pics D et G pour chacun des échantillons étudiés. Ces positions sont indépendantes du temps de synthèse et donc de la quantité de carbone déposé à la surface du support catalytique.

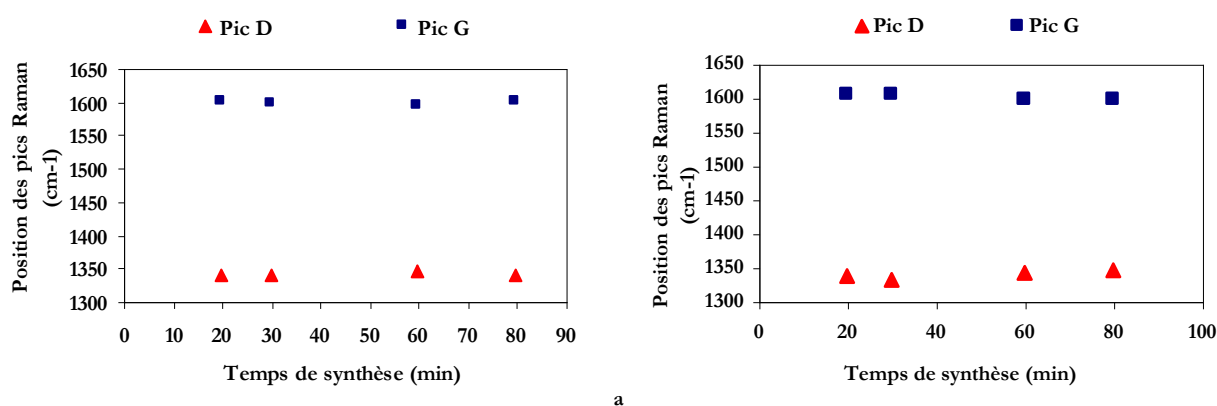


Figure 5.32: Positions des pics D et G dans le cas des spectres réalisées sur a-NSC- $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et b-NSC- $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

**2-Largeur :** il a été aussi possible d'étudier l'impact de la durée de la pyrolyse catalytique sur la largeur des bandes D et G. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.33.

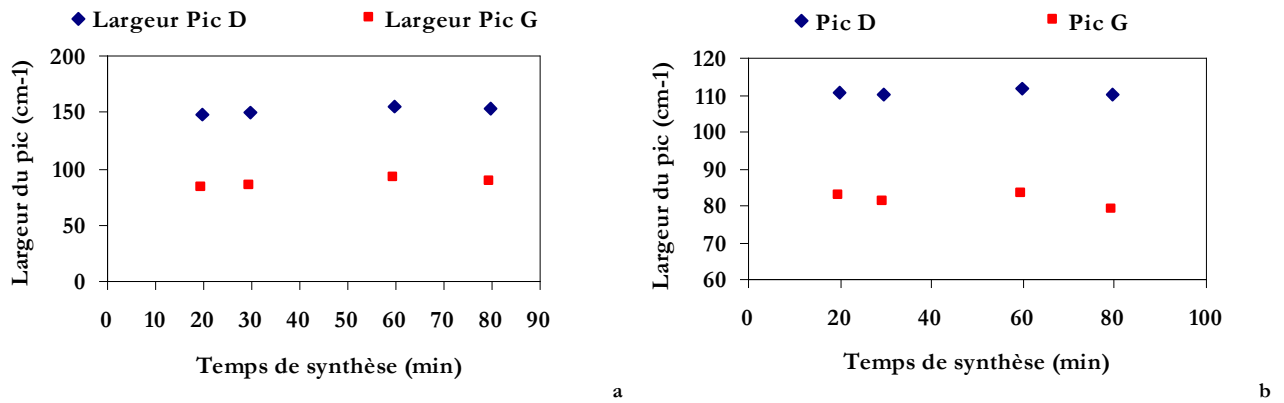


Figure 5.33: Largeur des bandes D et G dans le cas de spectres réalisés sur a-NSC-  $Fe_xO_yCo_xO_y'/\gamma-Al_2O_3$  et b-NSC-  $Fe_xO_yNiO/\gamma-Al_2O_3$ .

La largeur des pics D et G varie légèrement au cours de la durée du traitement. Les comportements semblent ne pas être les mêmes suivant les catalyseurs : la nature cristalline du matériau change au fur et à mesure de la synthèse, et, certaines parties de la nanofibres ont tendance à s’amorphiser.

**Caractère graphitique des produits synthétisés :**

Le caractère graphitique peut être apprécié à partir du rapport R tel que  $R = I_D/I_G$ . En effet, les tailles des cristallites  $L_a$  – l’organisation des plans de carbone à l’intérieur des feuillets multiparois – est directement en rapport avec la valeur de R. La relation suivante relie R et  $L_a$  :

$$L_a \text{ (nm)} = 4,4 / R$$

Cette relation permet d’évaluer la longueur de cohérence et donc la taille moyenne des plans de carbone avant que ceux-ci ne rencontrent un défaut. Les valeurs de ces paramètres ont été calculées pour des nanostructures de carbone élaborées sur  $Fe_xO_yCo_xO_y'/\gamma-Al_2O_3$  et  $Fe_xO_yNiO/\gamma-Al_2O_3$ . Les calculs ont conduit aux graphiques présentés sur la figure ci-après. Les résultats démontrent que la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la durée de la pyrolyse catalytique.

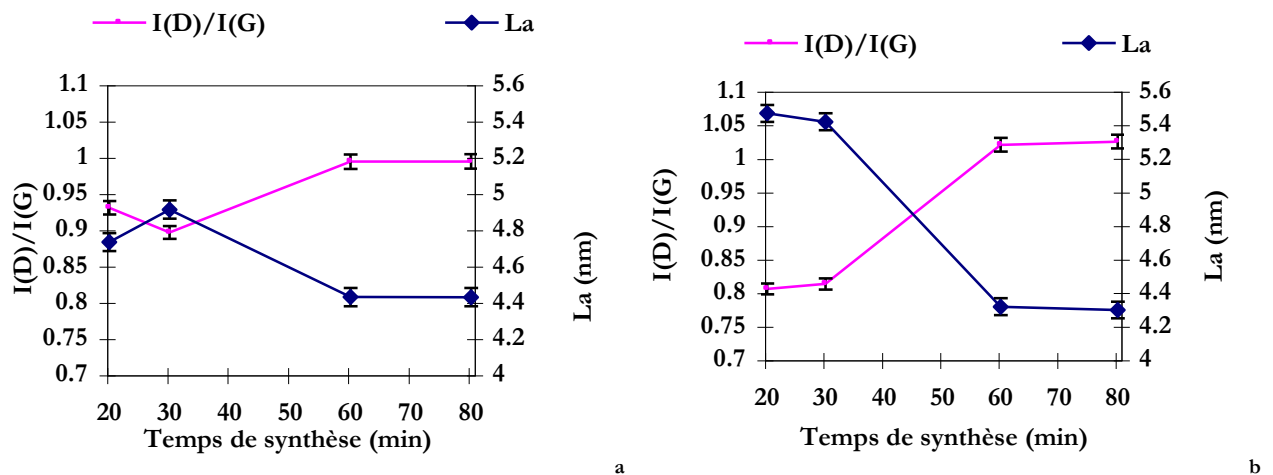


Figure 5.34 : Relation rapport I(D)/I(G)- taille des cristallites en fonction du temps de synthèse.

Ce phénomène peut être expliqué par le rapport R. R est voisin de 1 au bout de 80 minutes de traitement : la quantité de défauts cristallins croît avec le temps et traduit la transformation des structures cristallines en structures amorphes due à un excès de carbone à la surface du catalyseur oxyde.

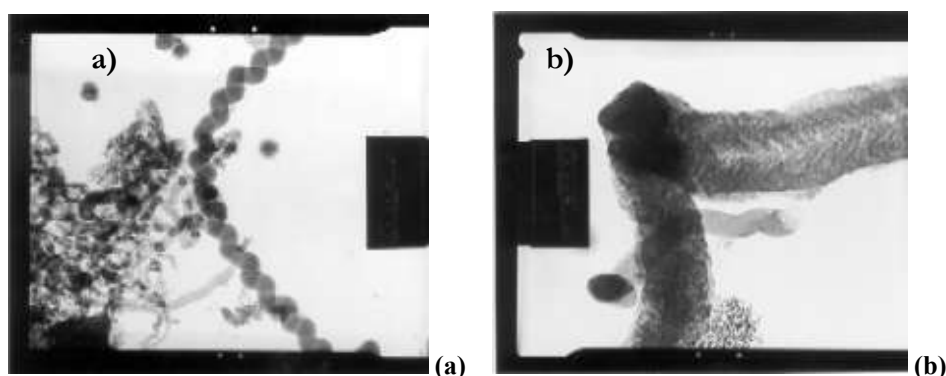


Dans le cas de  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la taille des cristallites est aussi inversement proportionnelle au rapport R des intensités tel que  $R = I(D) / I(G)$ .

La relation  $L_a \text{ (nm)} = 4,4 / R$  permet d'évaluer les tailles des cristallites de graphites entre 4,3 et 5,5 nm. Il est à noter que  $L_a$  diminue avec le temps de synthèse. En effet, plus la durée de la pyrolyse catalytique est longue, plus les fibres présentant un caractère cristallin au départ vont avoir tendance à "s'amorphiser". Cette hypothèse est confirmée par le rapport R qui indique une augmentation de défauts structuraux en fonction du temps de synthèse.

### ***2.5.1.2-Visualisation des structures multiparois.***

La microscopie électronique à transmission (MET) permet de visualiser la structure interne des nanostructures de carbone ainsi que de mieux déterminer leur mode de croissance (Figure 5.35).



**Figure 5.35 : Images MET : a) vue générale - b) détail.**

La photo de la figure 5.35 a) met en évidence la présence de structures hélicoïdales de type "nanocoils". Ces structures ont déjà été signalées par les photographies réalisées via des analyses au microscope à balayage électronique (cf. le paragraphe 4.3). Il est à noter que les particules catalytiques servant à la croissance des nanostructures de carbone se retrouvent à l'extrémité de ces dernières en fin de croissance (comportement typique pour la croissance des structures de type multiparois avec la formation d'un canal central (cf. la photo la figure 5.35 (b)). La photo 5.35 (b) manifeste également une superposition parfaite des plans cristallins en confirmant donc l'appartenance de ces structures au type « graphite ».

### **2.5.2- Mise en évidence de l'existence de structures cristallines.**

Les différents spectres de diffraction X réalisées sur des nanostructures de carbone élaborées sur des supports catalytiques monométalliques (Figure 5.36) mettent en évidence le développement de structures type graphite lors de la synthèse.

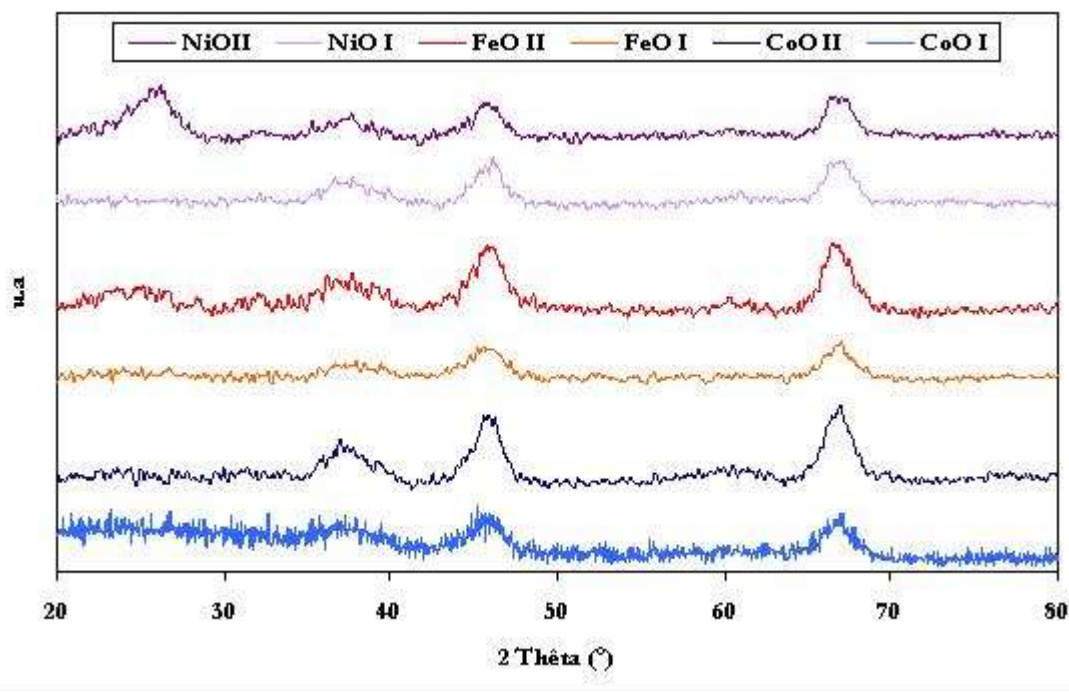


Figure 5.36: Spectres de diffraction de Rayons X – Etude de l'impact de la nature du catalyseur monométallique sur le caractère cristallin des nanofibres.

Quelque soient les teneurs en métal du support catalytique utilisé, deux pics prédominent. L'interprétation des spectres indique que les pics situés à  $2\theta = 26^\circ$ ,  $2\theta = 46^\circ$  et  $2\theta = 67^\circ$  correspondent respectivement au plan (003), (012) et (0012) du graphite de type 3R. Par conséquent, la présence de graphite signalée par les spectres de diffusion Raman (§ 2.5.1.1.) est confirmée. Dans la zone  $\theta = 35-40^\circ$ , il existe un pic qui pourrait être attribué plan (101) du même type de graphite (3R) : ce pic serait légèrement déplacé par rapport au diffractogramme de référence : l'origine pourrait être la préparation la préparation de la lame.

La présence de désordres structuraux signalés par la bande D sur les spectres Raman s'explique par la présence d'un dépôt carboné pour lequel l'orientation des plans cristallins peut différer. Le réseau adopte une structure hexagonale dans tous les cas, mais les plans de symétrie diffèrent.

De même, il est possible de conclure quant à l'impact temporel tel que présenté sur la figure 5.37.

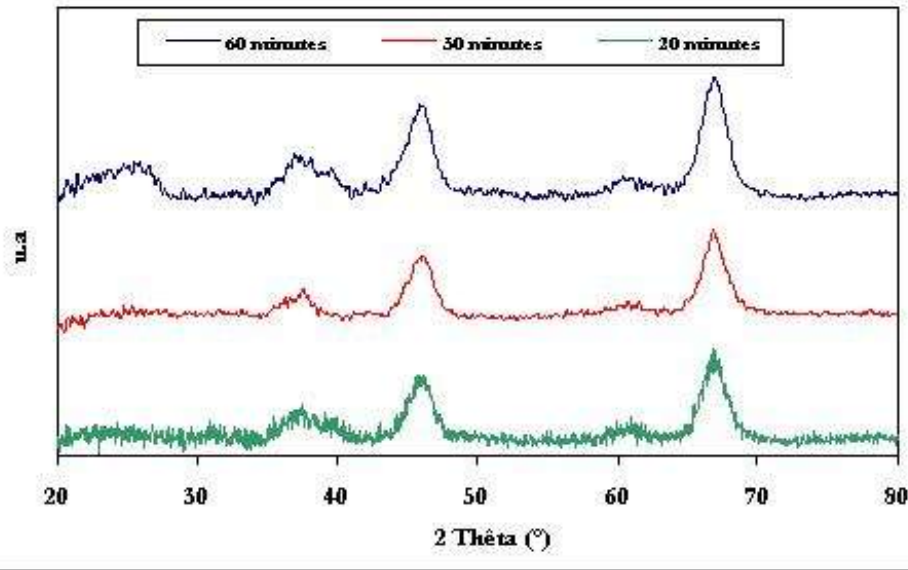


Figure 5.37: Spectres de diffraction de Rayons X : influence du temps de synthèse sur le caractère cristallin des nanofibres (réalisées sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Quelle que soit la durée de synthèse des nanofibres de carbone, les trois principaux pics relatifs au graphite 3R existent. L'intensité de ces pics est d'autant plus marquée que la durée de la pyrolyse catalytique est longue. Au bout d'une heure de synthèse, le pic situé à  $2\theta = 26^\circ$  apparaît. Les spectres démontrent que l'état cristallin du matériau croît au cours du temps.

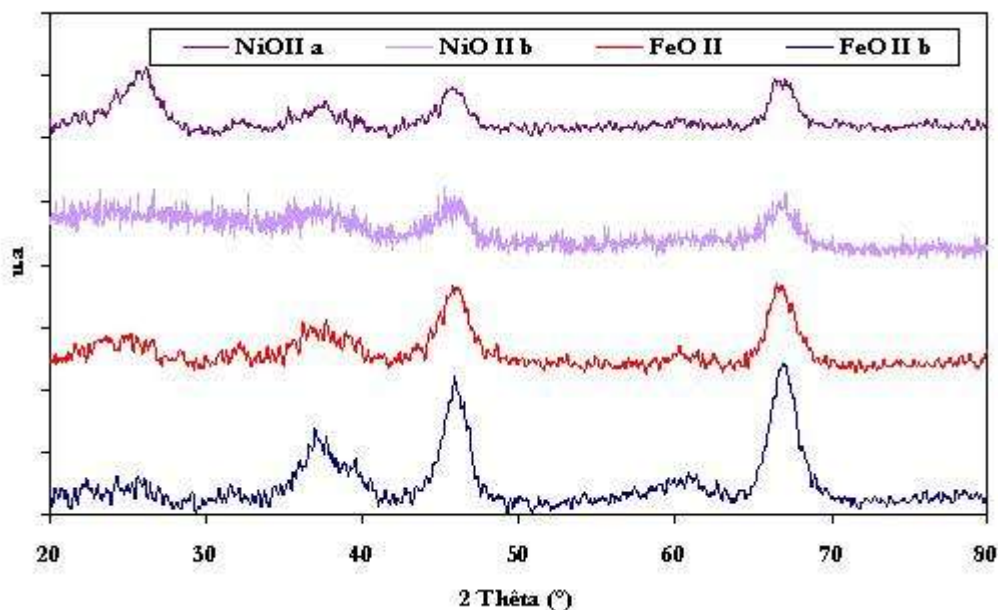


Figure 5.38: Spectres de diffraction de Rayons X : Dépendance entre la vitesse volumique dans l'unité de fabrication et le caractère cristallin des nanofibres.

La figure 5.38 démontre que la vitesse volumique peut influencer sur le caractère cristallin des fibres. L'impact dépend de la nature du support catalytique. Les structures seront d'autant plus ordonnées que la vitesse du gaz de balayage et celles des gaz réactant et réducteur seront faibles : ce phénomène est observable dans le cas de Fe. Cependant pour Ni, le phénomène semble inversé.

Les nanofibres de carbone adopte par conséquent un système hexagonal.

## 2.6-Régénération des nanostructures de carbone.

Le comportement des matériaux vis-à-vis du traitement thermique a été étudié : les analyses ATD/ATG ont ainsi permis de définir les valeurs seuil en vue de la régénération de ces produits et de connaître la quantité de carbone déposée sur les échantillons.

### 2.6.1-Nature du support catalytique.

Les résultats obtenus montrent que sous air, entre 350°C et 650°C (Figure 5.39), les adsorbants sont soumis à un phénomène exothermique traduisant l'inflammation des fibres de carbone : cet intervalle de température contribue à la détérioration du matériau et donc à la perte du caractère hydrophobe qui lui a été conféré lors du traitement CVD-PC.

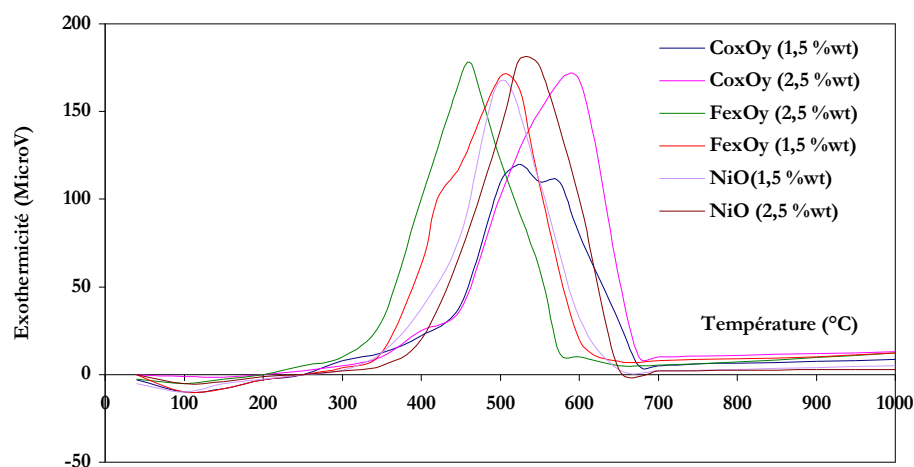


Figure 5.39: Analyse thermique sur catalyseurs d'oxyde monométalliques de type (1,5 %wt) et (2,5 %wt).

D'après ces résultats, les composites à base de nanofibres de carbone peuvent être classés par ordre résistance thermique croissante:

$$\text{NiO}(2,5 \text{ %wt}) > \text{Fe}_x\text{O}_y (2,5 \text{ %wt}) > \text{Co}_x\text{O}_y (2,5 \text{ %wt}) > \text{Fe}_x\text{O}_y (1,5 \text{ %wt}) > \text{NiO}(1,5 \text{ %wt}) > \text{Co}_x\text{O}_y (1,5 \text{ %wt})$$

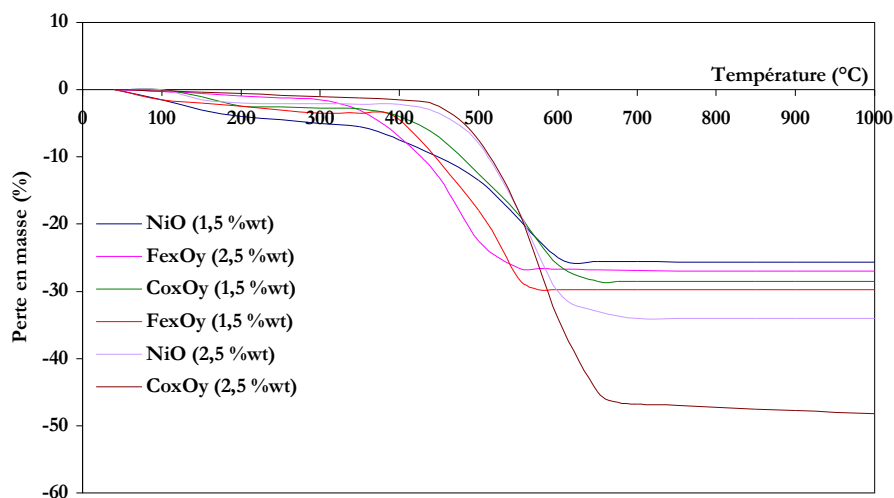


Figure 5.40: Analyse gravimétrique sur catalyseurs d'oxydes de type (1,5 %wt) et (2,5 wt).

En ce qui concerne la perte en masse Figure (5.40), qui correspond au départ des fibres carbonées des matériaux hydrophobes. Les NSC élaborés sur les catalyseurs d'oxyde à faible teneur en métal (1,5 %wt) perdent lors du traitement thermique entre 25 et 30% en masse tandis que ceux de type 2,5 %wt perdent entre 25 % et 50 %.

Le classement qui peut-être dressé à partir du graphe ci-dessus est le suivant (perte de masse croissante):

$$\text{NiO}(1,5 \text{ \%wt}) < \text{Fe}_x\text{O}_y (2,5 \text{ \%wt}) < \text{Co}_x\text{O}_y (1,5 \text{ \%wt}) < \text{Fe}_x\text{O}_y (1,5 \text{ \%wt}) < \text{NiO}(2,5 \text{ \%wt}) < \text{Co}_x\text{O}_y (2,5 \text{ \%wt})$$

Les mêmes analyses ont été faites pour les catalyseurs d'oxyde bimétalliques (Figure 5.41) : les matériaux présente une thermorésistance supérieure à celle des NSC sur catalyseurs dont la teneur en métal est 1,5 %wt à l'exception de  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO}$ .

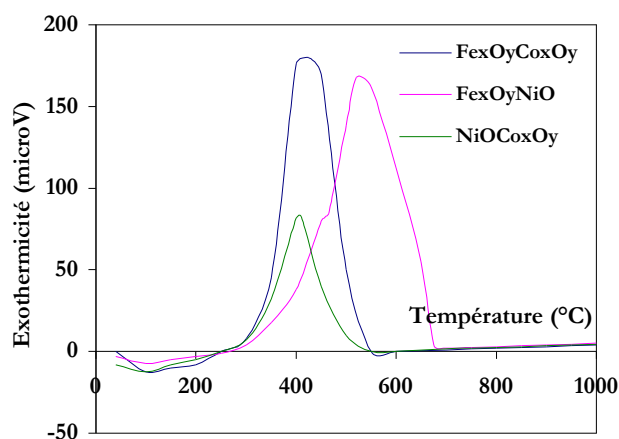


Figure 5.41: Analyse thermique sur catalyseurs d'oxyde bi-métalliques.

Les trois courbes permettent de comprendre l'influence de chacun des oxydes de métal mis en jeu. Ainsi,  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  confère aux matériaux une perte de thermorésistance à l'inverse de  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . et  $\text{NiOCo}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cette observation est confirmée par le résultat de l'analyse thermique obtenu dans le cas de nanofibres synthétisées sur  $\text{NiOCo}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pour lesquelles l'exothermicité reste inférieure à 100  $\mu\text{V}$ .

### 2.6.2- Influence de la durée de traitement.

La thermostabilité des matériaux dépend directement de la durée de la pyrolyse catalytique (Figure 5.42).

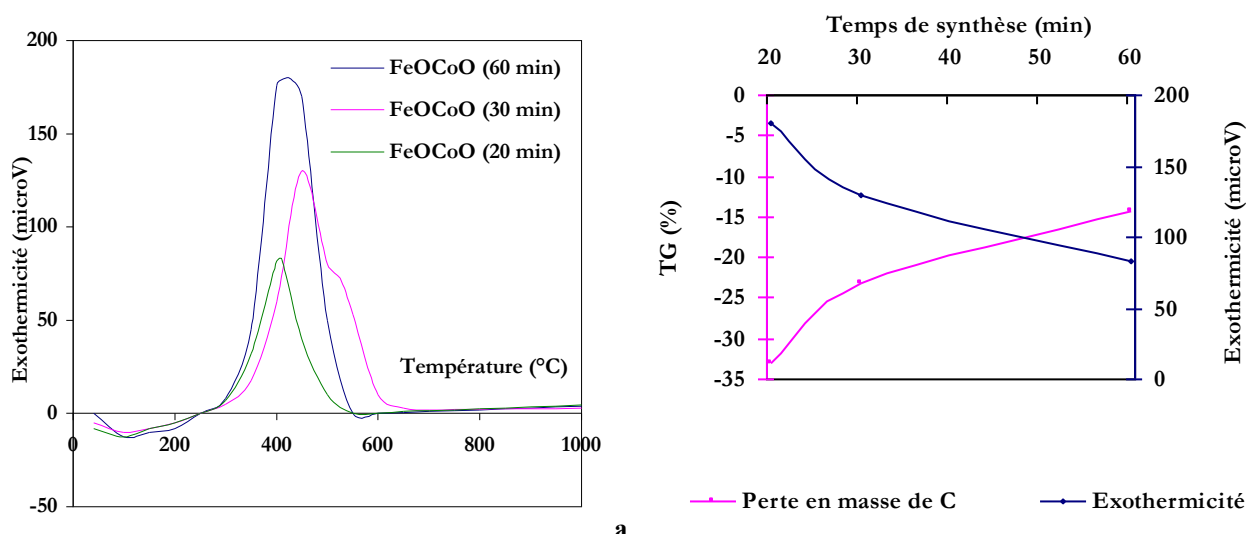


Figure 5.42 : a- Analyse thermogravimétrique des NSC sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ; b- Dépendance entre le temps de synthèse, l'exothermicité et la perte en masse de carbone.

Les résultats thermogravimétriques démontrent que le phénomène d'exothermicité est lié à la quantité de carbone déposée à la surface du catalyseur d'oxyde (Figure 5.42 b) : ces résultats mettent en évidence une évolution qui peut être qualifiée de « logarithmique ».

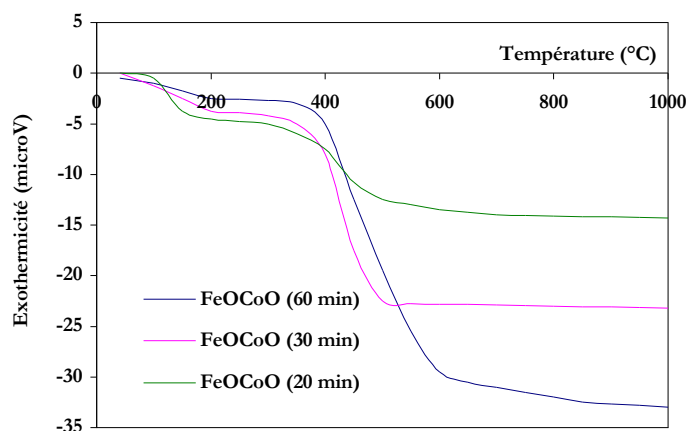


Figure 5.43: Analyse gravimétrique sur les NSC élaborés sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Il est à noter que le départ des fibres carbonées (60 minutes) est plus lent que dans le cas des germes de nanofibres (20 minutes) (Figure 5.43).

### 2.6.3- Influence de la température de synthèse.

La température n'influe pas sur la température du début de phénomène exothermique : la température d'inflammabilité de la couche s'élève à 300°C (Figure 5.44).

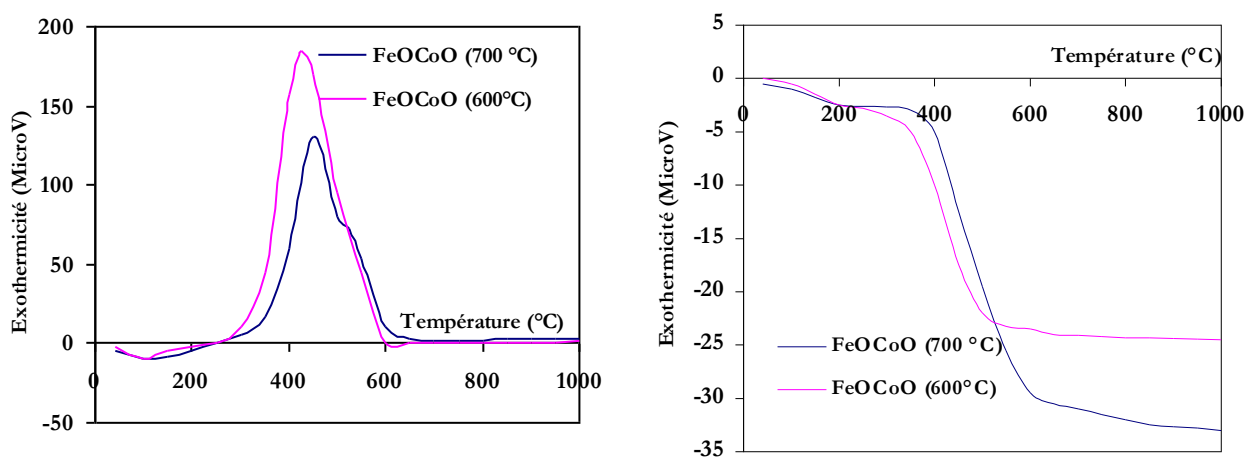


Figure 5.44: Analyse thermogravimétrique sur NSC élaborés sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Co}_x\text{O}_y / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La synthèse à haute température favorise la formation d'un dépôt carboné dont la possibilité d'inflammation est plus élevée que celle obtenue dans le cas où la pyrolyse catalytique s'effectue à 600°C. Cependant, en dépit de la quantité de carbone plus importante à 700°C qu'à 600°C, le processus de détérioration des nanofibres n'est véritablement entamé qu'à 400°C : dans le cas de la pyrolyse catalytique à 600°C le processus démarre après 370°C.

**CONCLUSION :** Les nanofibres de carbone élaborées sur des catalyseurs d'oxydes bi-métalliques présentent une meilleure thermorésistance que celles élaborées sur des catalyseurs monométalliques (1,5 %wt et 2,5 %wt).

Cependant, ces matériaux étant destinés à l'adsorption de composés organiques, c'est-à-dire de molécules dont la température d'évaporation n'excède pas 160°C, leur régénéralité à 200°C sous air n'engendrera pas d'inflammation de la couche de carbone : le matériau réutilisé pour la captation de molécules organiques présentera les mêmes propriétés.

Les résultats présentés ci-dessus sont caractéristiques des NSC synthétisées en lit fixe. Dans le cas où ce type de produit serait élaboré en lit fluidisé : le taux de carbone issu de la décomposition de  $C_2H_2$  déposé à la surface du catalyseur serait d'environ 30% supérieur. Ce mode de fabrication pourrait améliorer la résistance thermique des CNF<sup>181</sup>.

### 3- Applications.

#### 3.1- Adsorption d'acétone : application au traitement.

Les meilleurs produits composites ont été testés pour l'adsorption d'acétone dans deux conditions différentes : la première a consisté à utiliser la même atmosphère que celle utilisée dans le cas des alumines activées et des zéolithes hydrophobes, celle-ci se rapprochant des conditions existant dans le domaine du traitement des effluents. Une seconde atmosphère a permis d'évaluer les capacités d'adsorption des nanostructures de carbone pour un milieu où la concentration en composé organique était beaucoup plus faible. Les résultats conduiront à sélectionner l'application la plus adéquate pour ce type d'adsorbants.

Les courbes présentées sur la figure 5.45 ont permis d'étudier l'influence des paramètres de fabrication sur le comportement des produits. Les manipulations ont été réalisées selon les conditions opératoires décrites ci-après :

- Masse de produit : 1,0 grammes,
- Hauteur de couche : 11,5 cm,
- Vitesse volumique : 2 333 h<sup>-1</sup>,
- Débit d'air : 10 L.min<sup>-1</sup>,
- Concentration en toluène : 0,7 g.m<sup>-3</sup>.

Parmi les échantillons composites NFC-Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élaborés, les meilleurs ont été choisis. Ils ont été notés de la façon suivante :

- NSC 3 : 700°C, 52,5 ml.min<sup>-1</sup>(acétylène), 120 ml.min<sup>-1</sup>(acétylène), 75 minutes,
- NSC 4 : 650°C, 42,5 ml.min<sup>-1</sup>(acétylène), 120 ml.min<sup>-1</sup>(acétylène), 60 minutes,
- NSC 6 : 700°C, 42,5 ml.min<sup>-1</sup>(acétylène), 100 ml.min<sup>-1</sup>(acétylène), 60 minutes,
- NSC 7 : 700°C, 52,5 ml.min<sup>-1</sup>(acétylène), 100 ml.min<sup>-1</sup>(acétylène), 60 minutes.

Entre l'échantillon NSC 3 et NSC 7, seule la durée de traitement diffère : l'évolution  $C_i/C_0=f(t)$  met en évidence la faible capacité d'adsorption de NSC 3 dû à un bouchage important des cavités poreuses.

L'échantillon NSC 6 a été élaboré à 700°C et NSC 4 à 650°C : les conclusions qui ont été tirées lors dans la première partie de ce chapitre sont confirmées par les résultats d'adsorption : une température trop faible contribue à accélérer le phénomène d'obstruction des pores.

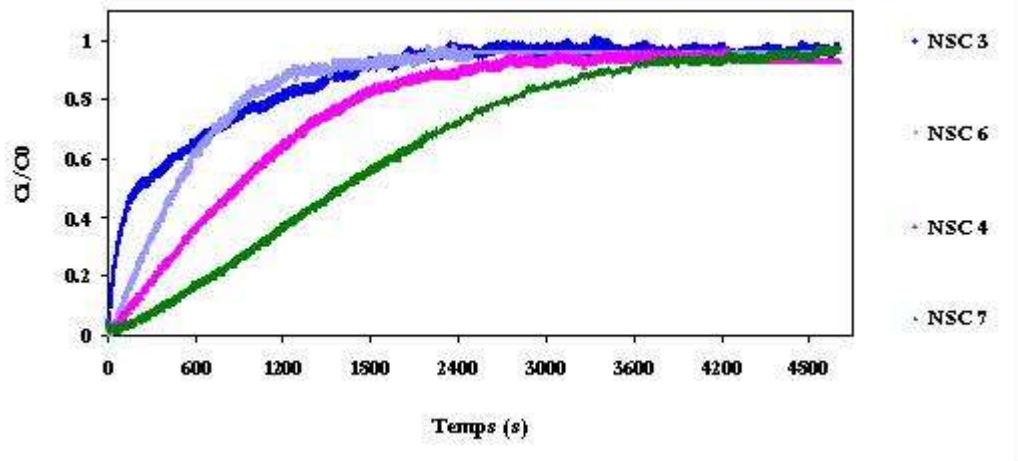


Figure 5.45 : Adsorption de cétone : influence des paramètres d'élaboration.

Aux vues de la Figure 5.45, le meilleur compromis se trouve dans une synthèse de nanostructures de carbone réalisée à 700°C, durant une heure.

Une étude plus détaillée a conduit à la détermination des capacités d'adsorption en quatre points de la courbe (Figure 5.46).

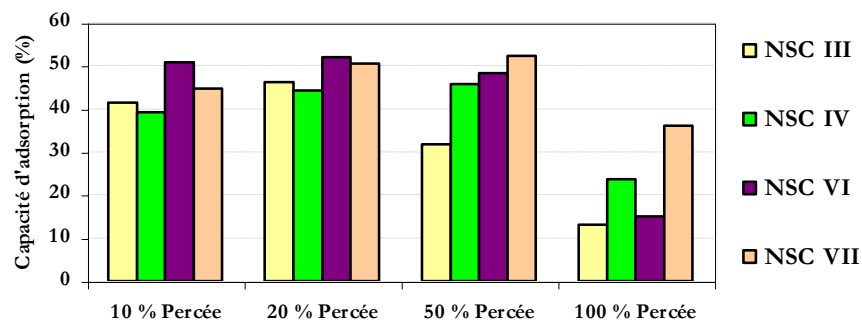


Figure 5.46: Capacité d'adsorption des nanostructures de carbone.

Seuls les composés NSC VI et VII présentent une capacité d'adsorption « constante » jusqu'à 50% de percée. Cependant, il est noter que NSC VII adopte un comportement particulier : sa capacité d'adsorption en acétone croît jusqu'à atteindre 53% pour 50% de percée.

Par ailleurs, ce type d'adsorbant conserve ses propriétés adsorbantes après régénération (Figure 5.47).

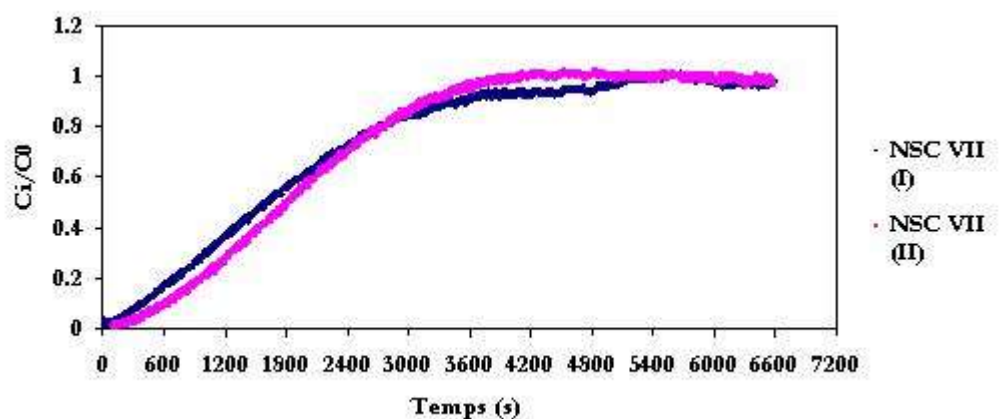


Figure 5.47: Capacité d'adsorption : cycle I et cycle II.



Les résultats faibles pour une mise en œuvre dans le domaine du traitement (Tableau 5.4), laissent présager de bons résultats pour des applications analytiques.

	Capacité massique d'adsorption (mg.g <sup>-1</sup> )			
	10 % de percée	20 % de percée	50 % de percée	100 % de percée
NSC III	0,122	0,250	0,654	3,619
NSC IV	0,018	0,031	0,176	3,619
NSC VI	0,074	0,130	0,342	3,619
NSC VII	0,284	0,512	1,154	3,619
Tenax Carboxen				

Tableau 5.5 : Capacités massiques d'adsorption des composites à base de nanofibres de carbone.

### 3.2- Adsorption d'alcane, alcènes et hydrocarbures.

L'objectif des analyses est de déterminer les volumes de perçage pour les adsorbants composites ayant répondu aux critères imposés en matière de porosité, d'hydrophobie et de thermostabilité, ceci, dans le but d'évaluer leurs performances par rapport à un adsorbant commercial tel que le Tenax.

**Rappel :** Le volume de perçage est défini comme le volume du mélange d'une atmosphère passant à travers l'adsorbant, au delà duquel l'adsorption de l'espèce n'est plus quantitative ; il dépend de la température d'adsorption, de la concentration ainsi que du débit du flux gazeux.

#### Conditions expérimentales :

- concentrations des espèces de l'ordre du ppm,
- volume injecté : 1,5 µL,
- débit d'échantillonnage : 0,1 L/min débit constant,
- température : 20-21 °C,
- humidité : < 20% H.R.
- 

	TENAX	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> 1,5 %wt	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> CoxO <sub>y</sub>	NiOCoxO <sub>y</sub>	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NiO	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> NiO	NiO	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> CoxO <sub>y</sub>
		60/700°C	60/700°C	60/700°C	60/700°C	30/700°C	60/700°C	60/600°C
Toluène	0.85	11.2	2.8	<0.7	<10	<0.7	2.8	2.1
Ethylbenzène	1	11.2	4.2	<0.7	<10	0.7	4.2	1.4
Xylène	1.2	11	4.9	<0.7	<10	<2	4.2	-
Hexane	0.3	4.9	<0.7	-	0.7	0.7	0.7	<0.7
Octane	0.5	10.5	5.2	0.7	-	0.7	4.9	2.8
Trichloroéthylène	0.5	4.6	<0.7	0.7	9.8	0.7	<0.7	2.1
Tétrachloroéthylène	0.6	7	2.5	0.7	9.8	0.7	2.8	2.1
α-pinène	0.8	10.9	2.1	0.7	11.9	0.7	2.8	2.1
Limonène	>20	>17	6.3	0.7	14	0.7	2.8	4.9
Octène	0.5	10.6	6.3	0.7	-	0.7	4.9	2.8

Tableau 5.6 : Volumes de perçage en litres des différents composites à base de nanofibres de carbone.

Les volumes de perçages des composites à base de nanofibres de carbone sont plus élevés que ceux du Tenax. Il existe, cependant, des produits pour lesquels l'efficacité reste médiocre.

En effet, dans le cas de pour les nanostructures de carbone élaborées sur  $\text{NiOCo}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , les volumes de perçages sont très faibles et, dans tous les cas il n'excède pas 0,7 Litres. Les résultats obtenus conduisent à placer ces deux types de produits comme moins performant que le Tenax.

Deux hypothèses peuvent expliquer ces résultats : soit d'une faible capacité d'adsorption soit une mauvaise interprétation des résultats. En effet, pour la détermination du volume de perçage, il faut observer sur le chromatogramme (aire = f(volume)) une augmentation brutale de l'aire chromatographique : ce phénomène n'a pu être observé : l'aire chromatographique augmente régulièrement dès le début des prélèvements. Par conséquent, le volume de perçage a été choisi dès le premier point de prélèvement :  $V_p < 0,7$  Litres.

Pour s'assurer du résultat, une deuxième manipulation serait nécessaire pour vérifier s'il existe ou non une augmentation plus brutale de l'aire pour des volumes de prélèvement bien supérieurs. Ceci n'est cependant pas réalisable dans une enceinte de 200L en raison du trop grand volume prélevé par rapport au volume de l'enceinte : il existerait alors une trop grande variation de la concentration des composés.

En ce qui concerne les autres produits composites, il est évident que les volumes de perçages obtenus sont plus importants que ceux du Tenax, ce qui se traduit par une meilleure efficacité d'adsorption de ces nanostructures de carbone. Le composite NFCs sur  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (1,5 %wt) conduit aux meilleurs résultats avec des volumes de perçage pouvant être jusqu'à 20 supérieurs à ceux mesurés dans le cas du Tenax.

### 3.3- Régénération des adsorbants.

Les nanostructures de carbone se régénèrent facilement (Figure 87) et rapidement. De plus, les conditions thermiques utilisées favorisent la conservation de la structure des fibres carbonées.

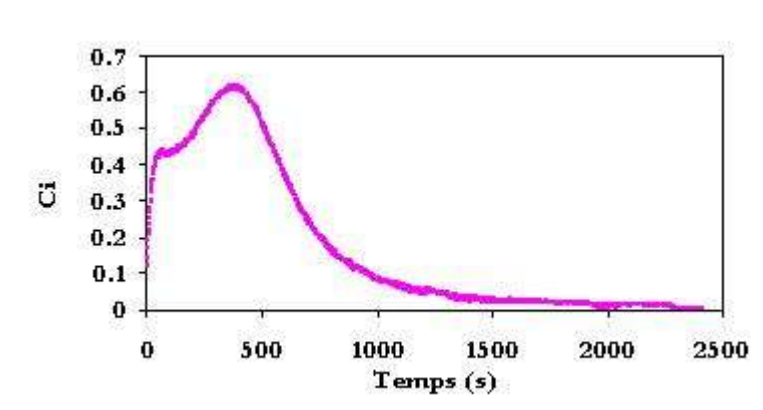


Figure 5.39: Cycle de régénération des NSC.

Le résultat confirme donc les indices fournis par l'analyse thermique différentielle.

---

### 3- Bilan- Perspectives.

Ce chapitre a permis de démontrer la totale faisabilité de la technique Chemical Vapour Deposition via la Pyrolyse Catalytique. En effet, il a été possible d'élaborer des composites « catalyseur-nanofibres de carbone » présentant une hydrobie comprise entre 99,95 et 100 % pour la majorité des échantillons. En dépit d'un dépôt de carbone pouvant aller jusqu'à 30% massique, les matériaux présentant des caractéristiques poreuses proches de celles de la SPH 538 E existante, à l'exception des catalyseurs à base de Cobalt.

Les nanofibres de carbone synthétisées possèdent un caractère cristallin qui se traduit par la présence de graphite. L'existence de cristallinité au sein des composites permet de renforcer les caractéristiques mécaniques des matériaux. Par ailleurs, les analyses thermiques ont démontré une parfaite thermorésistance de ces matériaux jusqu'à 350°C.

Enfin, les tests d'adsorption permettent d'envisager une commercialisation de certains de ces produits en vue d'applications analytiques : les capacités d'adsorption pouvant être jusqu'à 20 fois plus élevées que celles du Ténax.

**CHAPITRE VI**  
**ASPECT ECONOMIQUE**

## INTRODUCTION

Dans les Chapitres IV et V, les caractéristiques physico-chimiques des nouveaux adsorbants hydrophobes ont été présentées. Les échantillons aux propriétés les plus adéquates vis-à-vis du piégeage des composés organiques volatils ont été testés à l'aide d'un test d'adsorption dynamique (décrit dans le Chapitre III). Les analyses ont démontré que ces produits pouvaient être des « candidats potentiels » en vue d'un remplacement du charbon actif au niveau de certains traitements – avec les alumines activées hydrophobées – comme sur le plan analytique – avec les nanostructures de carbone. Par conséquent, il apparaît intéressant pour clore ces travaux d'évaluer leur coût de production à l'échelle industrielle. Les travaux ayant été réalisés selon un procédé dit « à lit fixe », l'étude économique se basera sur cette technique.

### 1- Supports minéraux : alumines activées et alumine activée acidifiée.

L'hydrophobisation des supports existants étudiés résulte d'une succession de 2 étapes :

- **Etape I : conditionnement de l'alumine activée :** les équations chimiques mises en jeu durant ce traitement ont été traitées dans le Chapitre IV (§ 1.1.2)

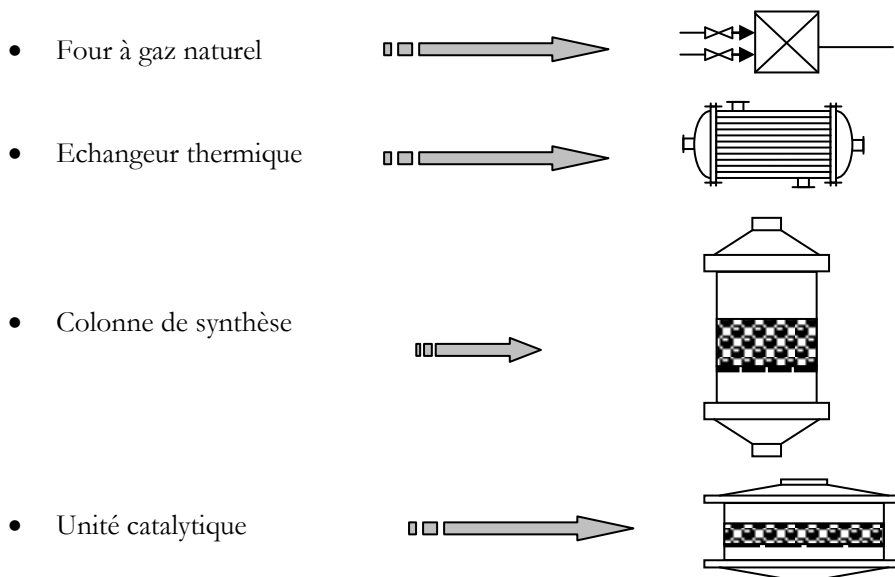
- **Etape II : hydrophobisation de l'alumine activée conditionnée :** le principe est la carbonisation selon la méthode CVD via la pyrolyse hétérogène non catalytique. Les mécanismes réactionnels ont été présentés dans le Chapitre IV (§ 4.2).

#### 1.1- Conditionnement des supports.

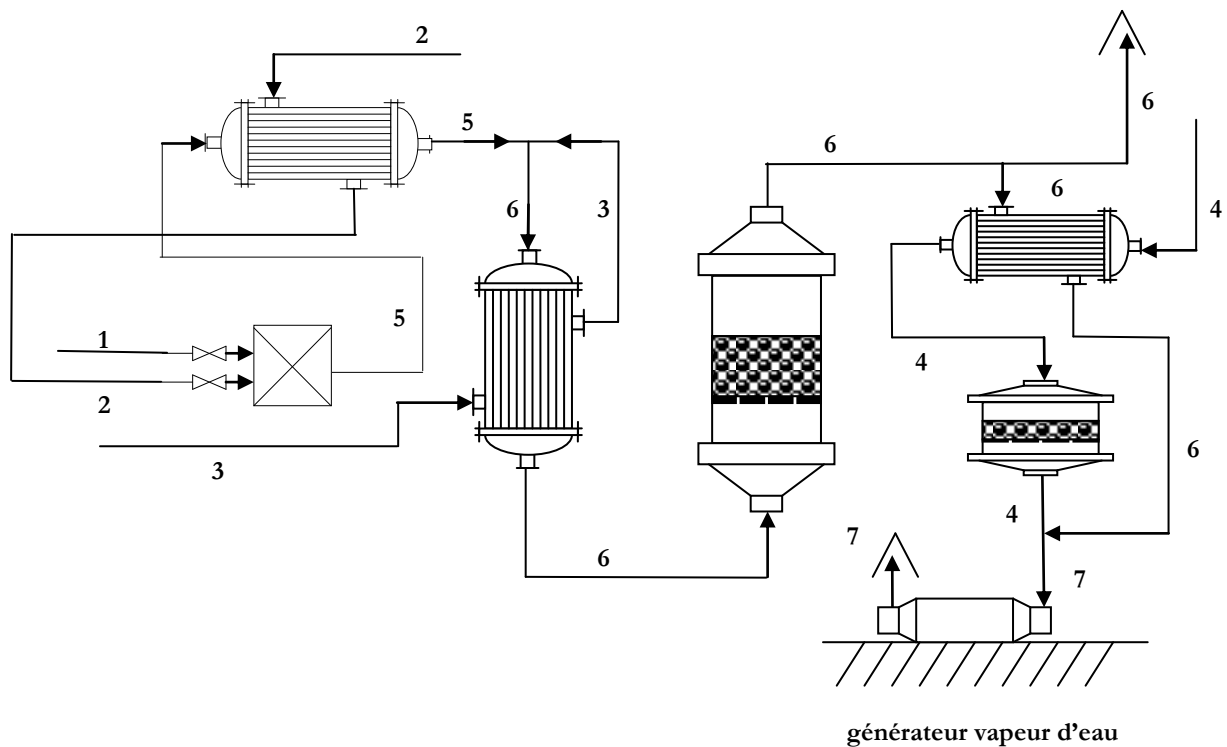
##### 1.1.1- Mise en place d'une installation industrielle.

###### 1.1.1.1-Schéma de l'installation.

L'installation est composée des éléments suivants :



L'installation industrielle pouvant être mise en œuvre pourrait s'articuler de la manière suivante :



- 1- Gaz naturel – 2- Air (alimentation du four) – 3- Air (gaz porteur) – 4- Air (alimentation de l'unité catalytique) – 5- Gaz d'échappement en aval du four – 6- = 3 + 5 – 7- = 6 + 4.

Figure 6.1: Proposition d'installation industrielle (Etape I : conditionnement du support minéral)

### 1.1.1.2-Principe de fonctionnement.

La colonne de synthèse contient une couche d'alumine hydrophile. Le conditionnement de l'adsorbant est réalisé à une température de 600°C, sous flux d'air comprimé 2, dans un four alimenté en gaz naturel 1.

Le gaz d'échappement 5 est diffusé avec un débit insuffisant. Aussi, de l'air 3, chauffée par l'échangeur thermique doit être amenée. Le débit de gaz obtenu en amont de la colonne de synthèse 6 résultera donc de la combinaison de 3 et 5 qui favorisera la réaction dans la colonne.

En aval, les rejets gazeux seront – selon leur nature – rejetés directement dans l'atmosphère. Dans le cas contraire, ils passeront préalablement dans un générateur de vapeur d'eau.

### 1.1.2-Matières premières et paramètres opératoires.

Les caractéristiques des supports et les paramètres opératoires de l'étape I sont listés dans le tableau :

Matière première	$E_{0,6}^{20^\circ\text{C}}$ (% massique)	Densité apparente (Kg.m <sup>-3</sup> )	Masse (Kg)	V <sub>support</sub> (m <sup>3</sup> )	Température (°C)	Durée (min)
Support						
AA 1,5-3	19,4	831	300	0,361	600	60
SPH 1515	8,4	591	300	0,508	600	60
SPH 538 E	13,3	641	300	0,468	600	60
SPH 538 E	13,3	641	300	0,468	600	180

Tableau 6.1: Matières premières : liste et principales caractéristiques.

A cette liste, il faut ajouter les matières gazeuses telles que le gaz naturel et l'air comprimé.

### 1.1.3-Evaluation des dépenses énergétiques.

#### 1.1.3.1- Caractéristiques générales.

En tenant compte du fait que les alumines activées ont une teneur en eau comprise entre 8,4 et 19,4 % en masse, il est possible de déterminer les capacités thermiques des composants du conditionnement (Tableau 6.2)

Composé	Température (°C)	Capacité thermique (KJ.Kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Capacité thermique (KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	0,879	-
	600-700	1,103	-
	1200	1,327	-
H <sub>2</sub> O	20	4,190	-
	1200	2,120	-
H <sub>2</sub> O <sub>Vapeur</sub>	600	2,110	38,000
Air	20	-	29,000
	600	-	31,000

**Tableau 6.2: Capacités thermiques des composants de l'alumine  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

D'autres caractéristiques rentrent en considération dans cette évaluation :

- chaleur latente d'évaporation de l'eau :  $L_{H_2O} = 2260 \text{ KJ.Kg}^{-1}$ ,
- capacité calorifique du gaz naturel :  $Q_{CH_4} = 33\,950 \text{ KJ.m}^{-3}$ ,
- débit d'air : à 25°C :  $G_{air} = 1050 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ ,

Enfin, les pertes énergétiques de l'enceinte thermique sont estimées à 5%.

**Remarques :** afin de simplifier les calculs, les hypothèses suivantes seront admises:

- toutes les matières primaires rentreront dans le processus à une température de 20°C,
- la température dans la zone réactionnelle est 600°C,
- les échangeurs thermiques ne seront pas pris en compte dans les calculs,
- les pertes de charges dans les canalisations seront négligées.

#### 1.1.3.2- Quantité énergétique horaire.

Les déterminations sont effectuées à partir des relations thermodynamiques suivantes :

1- Energie fournie : à 20°C:

$$Q \text{ (fournie)} = m.C.T$$

Avec : Q: quantité d'énergie (KJ)

m: masse de support minéral (Kg)

C: capacité thermique (KJ.Kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

T: température du milieu réactionnel (K)

2- Energie perdue : à 600°C et 700°C

$$Q \text{ (perdue)} = m.C.T$$

3- Bilan énergétique:

$$\Delta Q = Q \text{ (perdue)} - Q \text{ (fournie)}$$

Le système n'étant pas totalement adiabatique : les pertes d'énergie s'élèvent à 5% :

$$Q_{\text{pertes énergies}} = \Delta Q * (5/100)$$

Par conséquent, le bilan énergétique correspondra à  $\Delta Q_{\text{réel}}$  :

$$\Delta Q_{\text{réel}} = \Delta Q + Q_{\text{pertes énergies}}$$

Les capacités statiques d'adsorption en eau étant différentes, chacune des aluminés activées sera considérée.

Composé	Domaine thermique (°C)	Quantité d'énergie fournie (Kj)	Quantité d'énergie perdue (Kj)	Bilan énergétique (Kj)	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	[20, 700]	26 207 (NSC)	85 539 (NSC)	59 332 (NSC)	
	[20, 600]	62 358 (1)	233 066 (1)	170 708 (1)	
		66 997 (2)	250 402 (2)	183 405 (2)	
		70 862 (3)	264 848 (3)	193 986 (3)	
		65 708 (4)	245 587 (4)	179 879 (4)	
$\text{H}_2\text{O}$	[20,100[	71 241 (1)	90 683 (1)	19 442 (1)	
		49 132 (2)	62 540 (2)	13 408 (2)	
		30 708 (3)	39 088 (3)	8 380 (3)	
		55 273 (4)	70 357 (4)	15 084 (4)	
	100			131 080 (1)	131 080 (1)
				90 400 (2)	90 400 (2)
				56 500 (3)	56 500 (3)
				101 700 (4)	101 700 (4)
	]100, 600]	90 683 (1)	106 856 (1)	16 173 (1)	
		62 540 (2)	73 694 (2)	11 154 (2)	
		39 088 (3)	46 059 (3)	6 971 (3)	
		70 357 (4)	82 906 (4)	12 549 (4)	
	<b>TOTAL</b>		<b>224 282 (1)</b>	<b>561 685 (1)</b>	<b>337 403 (1)</b>
			<b>178 669 (2)</b>	<b>477 036 (2)</b>	<b>298 367 (2)</b>
			<b>140 658 (3)</b>	<b>406 495 (3)</b>	<b>265 837 (3)</b>
		<b>191 338 (4)</b>	<b>500 550 (4)</b>	<b>309 212 (4)</b>	
		<b>62 299 (NSC)</b>			
		$\Delta Q_{\text{réel}}$	<b>354 273 (1)</b>		
			<b>313 285 (2)</b>		
			<b>279 129 (3)</b>		
			<b>324 673 (4)</b>		

(1) AA 1,5-3 ; (2) SPH 538 E ; (3) SPH 1515 ; (4) SPH 538 E Ac.

**Tableau 6.3: Evaluation énergétique du conditionnement des aluminés activées.**

### ***1.1.3.3- Calcul initial.***

*1- Calcul de la quantité de gaz naturel à utiliser :* il ne peut être déterminé car la quantité d'air à ajouter dans le débit total est inconnue. Cependant, la quantité minimale d'air qui doit être fournie dans l'enceinte thermique, afin de brûler la quantité minimale de gaz naturel, peut être déterminée : le bilan énergétique (Tableau 6.3) permet d'en estimer la valeur.



$$\Delta Q_{\text{min à fournir}} = \Delta Q_{\text{réel}}$$

$$\Delta Q_{\text{réel}} (\text{AA 1,5-3}) = 354\,273 \text{ KJ}$$

$$\Delta Q_{\text{réel}} (\text{SPH 538 E}) = 313\,285 \text{ KJ}$$

$$\Delta Q_{\text{réel}} (\text{SPH 1515}) = 279\,129 \text{ KJ}$$

$$\Delta Q_{\text{réel}} (\text{SPH 538 Ac}) = 324\,673 \text{ KJ}$$

De cette manière, le débit de gaz naturel nécessaire peut être déterminé:

$$G_{\text{min de gaz I}} = \Delta Q_{\text{min à fournir}} / Q_{\text{CH}_4}$$

$$G_{\text{min de gaz I}} (\text{AA 1,5-3}) = 10,44 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

$$G_{\text{min de gaz I}} (\text{SPH 538 E}) = 9,23 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

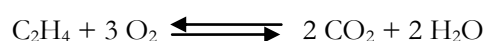
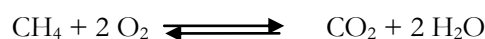
$$G_{\text{min de gaz I}} (\text{SPH 1515}) = 8,22 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

$$G_{\text{min de gaz I}} (\text{SPH 538 E Ac}) = 9,56 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

*2- Calcul de la quantité minimale d'air atmosphérique à utiliser afin d'incinérer cette quantité de gaz naturel:* il faut évaluer la quantité d'air atmosphérique devant être utilisée pour brûler 10,44 m<sup>3</sup> de gaz naturel pendant une heure.

Le gaz naturel est composé de 82% de CH<sub>4</sub>, 9% de composés de type C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> et 9 % d'éléments inertes.

Les réactions chimiques mises en jeu sont les suivantes :



Les caractéristiques sont résumées dans le tableau 6.4 ci-dessous :

Composé	Composition (%)	Quantité de gaz pur (m <sup>3</sup> )	Capacité spécifique d'incinération (Kj.mol <sup>-1</sup> )	Quantité d'O <sub>2</sub> nécessaire à la réaction (m <sup>3</sup> )
CH <sub>4</sub>	82	8,56 (1)	890 310	17,12 (1)
		7,57 (2)		15,14 (2)
		6,74 (3)		13,48 (3)
		7,84 (4)		15,68 (4)
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	9	0,94 (1)	1 410 970	2,82 (1)
		0,83 (2)		2,49 (2)
		0,74 (3)		2,22 (3)
		0,86 (4)		2,58 (4)
Eléments inertes	9	0,94 (1)	-	-
		0,83 (2)		-
		0,74 (3)		-
		0,86 (4)		-
			<b>TOTAL de O<sub>2</sub> nécessaire à la réaction (m<sup>3</sup>)</b>	<b>19,94 (1)</b>
				<b>17,63 (2)</b>
				<b>15,70 (3)</b>
				<b>18,26 (4)</b>

(1) AA 1,5-3 ; (2) SPH 538 E ; (3) SPH 1515 ; (4) SPH 538 E Ac.

**Tableau 6.4: Caractéristiques du gaz naturel.**

La quantité d'air nécessaire pour brûler le gaz naturel peut être déterminée : en tenant compte que l'air est composé de 79 % en volume de gaz inertes et de 21 % en volume de O<sub>2</sub>, le volume nécessaire V<sub>air</sub> sera:

$$V_{\text{air}} = V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2}$$

$$V_{\text{air}} = V_{\text{O}_2} + [ \% (\text{gaz inertes}) / \% (\text{O}_2) ] * V_{\text{O}_2}$$

$$V_{\text{air}} (\text{AA 1,5-3}) \approx 94,95 \text{ m}^3 (\text{pour 1 heure})$$

3- Calcul du débit minimal de gaz d'échappement : la détermination est effectuée à partir des conditions ambiantes.

**Hypothèse** : le volume des gaz initiaux est égal à celui des gaz d'échappement.

Il est nécessaire de considérer de l'air sec accompagné d'un coefficient d'excès  $\alpha$  habituellement fourni avec l'air tel que  $\alpha = 1,2$  à  $1,3$ .

$$G_{\text{minimal}} = V_{\text{air}} * \alpha_{\text{moyen}}$$

$$G_{\text{minimal}} (\text{AA 1,5-3}) = 118,69 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

Par conséquent, le débit minimal de gaz d'échappement sera:

$$G_{\text{minimal}} (\text{gaz d'échappement}) = G_{\text{min de gaz I}} + G_{\text{minimal}}$$

$$G_{\text{minimal}} (\text{gaz d'échappement}) (\text{AA 1,5-3}) = 129,13 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

4- Calcul de la quantité de gaz porteur à ajouter au gaz d'échappement 5 : le débit total de l'air 6 est  $G_{\text{air}} = 1050 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  6. La part correspondant à  $G_{\text{minimal}} (\text{gaz d'échappement})$  5 sera utilisée pour assurer les réactions d'incinération. La quantité de gaz porteur 3 correspondra à la différence, soient :

$$G_{\text{minimal}} (\text{gaz porteur}) (\text{AA 1,5-3}) = 920,87 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

5- Calcul de l'énergie à dépenser pour chauffer ce gaz porteur : la quantité de gaz porteur ( $911,7 \text{ m}^3$ ) doivent être chauffés jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  durant une heure. Cette quantité représente une masse de  $1\ 117 \text{ Kg}$ , telle que :

$$m_{\text{air}} = G_{\text{minimal}} (\text{gaz porteur}) * \rho_0 * [ T_{\text{absolue}} (0^\circ\text{C}) / T_{\text{absolue}} (20^\circ\text{C}) ]$$

$$m_{\text{air}} (\text{AA,1,5-3}) = 1\ 109,45 \text{ kg}$$

avec  $\rho_0 = 1,293 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Il est donc possible de déterminer les quantités d'énergie fournie puis perdue ainsi que de dresser le bilan énergétique :

**a- Quantité d'énergie fournie :**

$$Q_{\text{air fournie}} = (29/29) * m_{\text{air}} * 273,15$$

$$Q_{\text{air fournie}} (\text{AA 1,5-3}) = 303\ 046 \text{ kJ}$$

**b-Quantité d'énergie perdue :**

$$Q_{\text{air perdue}} = (31/29) * m_{\text{air}} * 873,15$$

$$Q_{\text{air perdue}} (\text{AA 1,5-3}) = 1\ 035\ 524 \text{ kJ}$$

**c-Bilan énergétique :**

$$\Delta Q_{\text{air}} = Q_{\text{air perdue}} - Q_{\text{air fournie}}$$

$$\Delta Q_{\text{air}} (\text{AA 1,5-3}) = 732\ 478 \text{ kJ}$$

En prenant en considération de 5 % de pertes, il vient :

$$\Delta Q_{\text{air}}^* = \Delta Q_{\text{air}} \cdot 1,05$$

$$\Delta Q_{\text{air}}^* (\text{AA 1,5-3}) = 769\,102 \text{ kJ}$$

Il est donc maintenant possible de préciser la quantité d'énergie à fournir, sans échange thermique pour le chauffage. Pour ce faire, certaines étapes présentées ci-dessus doivent être réitérées.

#### **1.1.3.4- Première itération.**

1- Calcul de la quantité de gaz naturel à utiliser :

$$\Delta Q'_{\text{à fournir}} = \Delta Q_{\text{min à fournir}} + \Delta Q_{\text{air}}$$

$$\Delta Q'_{\text{à fournir}} (\text{AA 1,5-3}) = 1\,123\,375 \text{ kJ}$$

L'énergie  $\Delta Q'_{\text{à fournir}}$  renseigne sur le nouveau débit de gaz naturel nécessaire :

$$G'_{\text{gaz I}} = \Delta Q'_{\text{à fournir}} / Q_{\text{CH4}}$$

$$G'_{\text{gaz I}} (\text{AA 1,5-3}) = 33,09 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

2- Calcul du débit de gaz d'échappement : il a été démontré qu'une quantité de  $G_{\text{min de gaz I}}$  de gaz naturel **1** engendrait la formation de  $G_{\text{minimal}}$  (gaz d'échappement) de gaz d'échappements en aval du four **5** dans l'espace d'une heure de traitement. Par conséquent, à un débit  $G'_{\text{gaz I}}$  de gaz naturel correspondra un débit  $G$  (gaz d'échappement) de gaz d'échappements.

$$G (\text{gaz d'échappement}) (\text{AA 1,5-3}) = 409,28 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

3- Calcul de la quantité de gaz porteur à ajouter au gaz d'échappement : le débit total de l'air **6** étant  $G_{\text{air}} = 1050 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  : une partie équivalente à  $G$  (gaz d'échappement) sera utilisée pour assurer les réactions d'incinération et la contribution restante  $G^{(1)}_{\text{gaz échappement}}$  sera utilisée en tant que gaz porteur **3**.

$$G^{(1)}_{\text{gaz porteur}} (\text{AA 1,5-3}) = 640,72 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

#### **1.1.3.5- Deuxième itération.**

1- Calcul de la quantité de gaz naturel à utiliser : afin de porter à  $600^\circ\text{C}$  la nouvelle quantité réduite de gaz porteur, le débit de gaz naturel doit être moindre. Nous avons :

$$\Delta G^{(2)}_{\text{gaz I}} = G'_{\text{gaz I}} - G_{\text{min de gaz I}}$$

$$\Delta G^{(2)}_{\text{gaz I}} (\text{AA 1,5-3}) = 22,65 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

pour chauffer  $G_{\text{air}} - G_{\text{minimal}}(\text{gaz d'échappement}) = 911,7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  d'air. Or, ici, il faut chauffer  $645,9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  d'air, par conséquent, il sera nécessaire de mettre en œuvre :

$$V^{(2)}_{\text{gaz I}} = [(\Delta G^{(2)}_{\text{gaz I}} * G^{(1)}_{\text{gaz porteur}}) / (G_{\text{air}} - G_{\text{minimal}}(\text{gaz d'échappement}))] * 1\text{h}$$

$$V^{(2)}_{\text{gaz I}} (\text{AA 1,5-3}) = 15,76 \text{ m}^3 \text{ (ou encore } G^{(2)}_{\text{gaz I}} = 15,76 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$$

La quantité totale de gaz naturel à utiliser devient alors :

$$V^{(2)}_{\text{totale gaz I}} = (G^{(0)}_{\text{min de gaz I}} + G^{(2)}_{\text{gaz porteur}}) * 1\text{h}$$

$$V^{(2)}_{\text{totale gaz I}} (\text{AA 1,5-3}) = 26,20 \text{ m}^3$$

2- Calcul de la quantité d'air à consommer pour chauffer ce gaz naturel: Si  $11,17 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de gaz naturel nécessite environ  $127,1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  d'air pour être incinéré alors  $15,21 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de gaz naturel nécessiteront environ  $173,1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

$$V^{(2)}_{\text{air}} = [(G^{(2)}_{\text{gaz I}} * G_{\text{minimal}}) / (G^{(0)}_{\text{min de gaz I}})] * 1\text{h}$$

$$V^{(2)}_{\text{air}} \text{ (AA 1,5-3)} = 179,17 \text{ m}^3 \text{ (ou encore } G^{(2)}_{\text{air}} = 179,17 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \text{ d'air)}$$

D'où la consommation totale de l'air pour l'incinération :

$$G^{(2)}_{\text{air BR}} = G_{\text{minimal}} + G^{(2)}_{\text{gaz I}}$$

$$G^{(2)}_{\text{air BR}} \text{ (AA 1,5-3)} = 297,86 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

d'où le volume total des gaz d'échappement pour une durée de une heure de traitement:

$$V^{(2)}_{\text{total}} (\text{gaz d'échappement}) = (G^{(2)}_{\text{totale gaz I}} + G^{(2)}_{\text{air BR}}) * 1$$

$$V^{(2)}_{\text{total}} (\text{gaz d'échappement}) \text{ (AA 1,5-3)} = 324,06 \text{ m}^3$$

3- Calcul de la quantité de gaz porteur à ajouter au gaz d'échappement : la quantité à ajouter afin d'arriver aux  $1050 \text{ m}^3$  au bout de une heure:

$$V^{(2)}_{\text{gaz porteur}} = (G_{\text{air}} - G^{(2)}_{\text{total}} (\text{gaz d'échappement})) * 1\text{h}$$

$$V^{(2)}_{\text{gaz porteur}} \text{ (AA 1,5-3)} = 725,94 \text{ m}^3$$

4- Calcul de la quantité de gaz naturel à utiliser : afin de porter à  $600^\circ\text{C}$  la nouvelle quantité réduite de gaz porteur, le débit de gaz naturel doit être moindre. Nous avons :

$$\Delta G^{(3)}_{\text{gaz I}} = \Delta G^{(2)}_{\text{gaz I}} - G_{\text{min de gaz I}}$$

$$\Delta G^{(3)}_{\text{gaz I}} \text{ (AA 1,5-3)} = 12,21 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

pour chauffer  $G_{\text{air}} - G_{\text{minimal}}$ (gaz d'échappement). Or, ici, il faut chauffer  $V^{(2)}_{\text{gaz porteur}}$  en air, par conséquent, il sera nécessaire de mettre en œuvre :

$$V^{(3)}_{\text{gaz I}} = [(\Delta G^{(3)}_{\text{gaz I}} * G^{(2)}_{\text{gaz porteur}}) / G^{(1)}_{\text{gaz porteur}}] * 1\text{h}$$

$$V^{(3)}_{\text{gaz I}} \text{ (AA 1,5-3)} = 13,83 \text{ m}^3$$

La quantité totale de gaz naturel à utiliser devient alors :

$$V^{(3)}_{\text{totale gaz I}} = (G^{(0)}_{\text{min de gaz I}} + G^{(3)}_{\text{gaz porteur}}) * 1\text{h}$$

$$V^{(3)}_{\text{totale gaz I}} \text{ (AA 1,5-3)} = 24,27 \text{ m}^3 \text{ (ou encore : } G^{(3)}_{\text{totale gaz I}} = 24,27 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \text{)}$$

5- Calcul de la quantité d'air à consommer pour chauffer ce gaz naturel: Si  $11,17 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de gaz naturel nécessite environ  $127,1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  d'air pour être incinéré alors  $24,27 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de gaz naturel nécessitera :

$$V^{(3)}_{\text{gaz I}} = [(G^{(3)}_{\text{totale gaz I}} * G_{\text{minimal}}) / (G^{(0)}_{\text{min de gaz I}})] * 1\text{h}$$

$$V^{(3)}_{\text{gaz I}} \text{ (AA 1,5-3)} = 276,16 \text{ m}^3 \text{ (ou encore: } G^{(3)}_{\text{gaz I}} = 276,16 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \text{)}$$

D'où la consommation totale de l'air pour l'incinération :

$$G^{(3)}_{\text{air BR}} = G_{\text{minimal}} + G^{(3)}_{\text{gaz I}}$$

$$G^{(3)}_{\text{air BR}} \text{ (AA 1,5-3)} = 394,61 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

---

d'où le volume total des gaz d'échappement pour une durée de une heure de traitement:

$$V^{(3)}_{\text{total}} (\text{gaz d'échappement}) = (G^{(3)}_{\text{totale gaz I}} + G^{(3)}_{\text{air BR}}) * 1\text{h}$$
$$V^{(3)}_{\text{total}} (\text{gaz échappement}) (\text{AA 1,5-3}) = 418,88 \text{ m}^3 \text{ (ou encore : } G^{(3)}_{\text{total}} (\text{gaz d'éch.}) = 418,88 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$$

6- Calcul de la quantité de gaz porteur à ajouter au gaz d'échappement : la quantité à ajouter afin d'arriver aux 1050 m<sup>3</sup> au bout de une heure:

$$V^{(3)}_{\text{gaz porteur}} = (G_{\text{air}} - G^{(3)}_{\text{total}} (\text{gaz d'échappement})) * 1\text{h}$$
$$V^{(3)}_{\text{gaz porteur}} (\text{AA 1,5-3}) = 631,12 \text{ m}^3$$

Adsorbants	Supports minéraux initiaux			Support Acidifié	Nanostructures
	AA 1,5-3	SPH 538 E	SPH 1515	SPH 538 E Ac	Catalyseur
<b>Caractéristiques</b>					
Masse (Kg)	300,00	300,00	300,00	300,00	100,00
Température (°C)	600,00	600,00			700,00
Durée (min)	60	60			15,00
<b>Caractéristiques initiales</b>					
$\Delta Q_{réel}$ (KJ)	354 273	313 285	279 129	324 673	62 299
$G_{min\ Gaz\ I}$ ( $m^3 \cdot h^{-1}$ )	10,44	9,23	8,22	9,56	1,82
$V_{Air}$ ( $m^3$ )	94,95	83,95	74,76	86,95	16,76
$G_{minimal}$ ( $m^3 \cdot h^{-1}$ )	118,69	104,94	93,45	108,69	20,95
$G_{minimal}$ (GE)( $m^3 \cdot h^{-1}$ )	129,13	114,17	101,67	118,25	22,76
$G_{minimal}$ (GP)( $m^3 \cdot h^{-1}$ )	920,87	935,83	948,33	931,75	1027,24
Masse $Air$ (Kg)	1109,45	1127,48	1142,54	1122,56	1237,60
$Q_{Air\ fourni}$ (KJ)	303 046	307 971	312 084	306 628	338 050
$Q_{Air\ perdu}$ (KJ)	1 035 524	1 052 353	1 066 409	1 047 761	1 287 431
$\Delta Q_{Air}$ (KJ)	732 478	744 382	754 325	741 133	949 380
$\Delta Q_{Air}^*$ (KJ)	769 102	781 601	792 041	778 190	996 849
<b>Première Itération</b>					
$\Delta Q'_{à\ fournir}$ (KJ)	1 123 375	1094 886	1 107 170	1 102 863	1 059 148
$G'_{Gaz\ I}$ ( $m^3 \cdot h^{-1}$ )	33,09	32,25	32,61	32,49	31,20
$G$ (GE)( $m^3 \cdot h^{-1}$ )	409,28	398,92	403,34	403,36	385,90
$G^{(1)}$ (GP)( $m^3 \cdot h^{-1}$ )	640,72	651,08	646,66	646,64	664,10
<b>Deuxième itération</b>					
$\Delta G^{(2)}_{Gaz\ I}$ ( $m^3 \cdot h^{-1}$ )	22,65	23,02	24,39	22,93	29,38
$V^{(2)}_{Gaz\ I}$ ( $m^3$ )	15,76	16,02	16,60	15,91	18,99
$G^{(2)}_{Gaz\ I}$ ( $m^3 \cdot h^{-1}$ )	15,76	16,02	16,60	15,91	18,99
$V^{(2)}_{Total\ Gaz\ I}$ ( $m^3$ )	26,20	25,25	24,82	25,47	20,81
$V^{(2)}_{Air}$ ( $m^3$ )	179,17	198,16	205,32	180,89	217,55
$G^{(2)}_{Air\ BR}$ ( $m^3 \cdot h^{-1}$ )	297,86	303,10	298,77	289,58	219,37
$V^{(2)}_{Total}$ (GE) ( $m^3$ )	324,06	328,35	323,59	315,05	240,18
$V^{(2)}$ (GP) ( $m^3$ )	725,94	721,65	726,41	734,95	809,82
<b>Troisième itération</b>					
$\Delta G^{(3)}_{Gaz\ I}$ ( $m^3 \cdot h^{-1}$ )	12,21	13,79	16,17	13,37	27,56
$V^{(3)}_{Gaz\ I}$ ( $m^3$ )	13,83	15,29	18,16	15,20	33,61
$V^{(3)}_{Total\ Gaz\ I}$ ( $m^3$ )	24,27	24,52	26,38	24,76	35,43
$V^{(3)}_{Air\ I}$ ( $m^3$ )	276,16	278,78	299,90	281,50	403,15
$G^{(3)}_{Air\ BR}$ ( $m^3 \cdot h^{-1}$ )	394,61	383,72	393,35	390,19	424,10
$V^{(3)}_{Total}$ (GE) ( $m^3$ )	418,88	408,24	419,73	414,95	459,53
$V^{(3)}$ (GP) ( $m^3$ )	631,12	641,76	630,27	635,05	590,47

Tableau 6.5: Détermination des quantités de gaz à fournir dans le cas des supports minéraux.

### 1.1.3.6-Cas des $i^{èmes}$ itérations : généralisation de la méthode.

D'autres itérations permettent d'avoir des résultats plus précis, les valeurs des différents paramètres sont reportées dans le tableau ci-après. Les relations suivantes peuvent être écrites pour la  $i^{ème}$  itération :

1- Calcul de la quantité de gaz naturel à utiliser :

$$\Delta G^{(i)}_{gaz\ I} = \Delta G^{(i-1)}_{gaz\ I} - G_{min\ de\ gaz\ I}$$

$$V^{(i)}_{\text{gaz I}} = [(\Delta G^{(i)}_{\text{gaz I}} * G^{(i-1)}_{\text{gaz porteur}}) / G^{(i-2)}_{\text{gaz porteur}}] * 1h$$

La quantité totale de gaz naturel à utiliser :

$$V^{(i)}_{\text{totale gaz I}} = (G^{(0)}_{\text{min de gaz I}} + G^{(i)}_{\text{gaz porteur}}) * 1h$$

2- Calcul de la quantité d'air à consommer pour chauffer ce gaz naturel:

$$V^{(i)}_{\text{gaz I}} = [(G^{(i)}_{\text{totale gaz I}} * G_{\text{minimal}}) / (G^{(0)}_{\text{min de gaz I}})] * 1h$$

D'où la consommation totale de l'air pour l'incinération :

$$G^{(i)}_{\text{air BR}} = G_{\text{minimal}} + G^{(i)}_{\text{gaz I}}$$

Le volume total des gaz d'échappement pour une durée de une heure de traitement est ensuite déduit:

$$V^{(i)}_{\text{total (gaz d'échappement)}} = (G^{(i)}_{\text{totale gaz I}} + G^{(i)}_{\text{air BR}}) * 1h$$

3- Calcul de la quantité de gaz porteur à ajouter au gaz d'échappement :

$$V^{(i)}_{\text{gaz porteur}} = (G_{\text{air}} - G^{(i)}_{\text{total (gaz d'échappement)}}) * 1h$$

Les résultats obtenus à partir de ces expressions sont reportées dans le tableau ci-après.

Itération (i <sup>ème</sup> )	Quantité de gaz naturel à utiliser		Quantité d'air à consommer pour chauffer le gaz naturel			Qtité de GP à ajouter à GE	
	$\Delta G^{(i)}$ (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	$V^{(i)}$ (m <sup>3</sup> )	$V^{(i)}_{\text{totale gaz I}}$ (m <sup>3</sup> )	$V^{(3)}_{\text{gaz I}}$ (m <sup>3</sup> )	$G^{(3)}_{\text{air BR}}$ (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	$V^{(3)}_{\text{total}}$ (GE) (m <sup>3</sup> )	$V^{(3)}_{\text{gaz porteur}}$ (m <sup>3</sup> )
0	10,44					129,13	920,87
1	33,09					409,28	640,72
2	22,65	12,21	26,2000	179,1700	297,8600	324,0600	725,9400
3	12,21	13,8340	24,2740	275,9657	394,6557	418,9298	631,0702
4	13,8340	12,0261	22,4661	255,4121	374,1021	396,5682	653,4318
5	12,0261	12,4522	22,8922	260,2568	378,9468	401,8390	648,1610
6	12,4522	12,3518	22,7918	259,1148	377,8048	400,5966	649,4034
7	12,3518	12,3755	22,8155	259,3840	378,0740	400,8895	649,1105
8	12,3755	12,3699	22,8099	259,3205	378,0105	400,8204	649,1796
9	12,3699	12,3712	22,8112	259,3355	378,0255	400,8367	649,1633
10	12,3712	12,3709	22,8109	259,3320	378,0220	400,8329	649,1671
11	12,3709	12,3710	22,8110	259,3328	378,0228	400,8338	649,1662
12	12,3710	12,3710	22,8110	259,3326	378,0226	400,8336	649,1664
...							
21	12,3710	12,3710	22,8110	259,3327	378,0227	400,8336	649,1664
...							
n-1	$\Delta G^{(n-2)}_{\text{gaz I}} - G_{\text{min}}$	$(\Delta G^{(n-2)}_{\text{GP}} - G^{(n-2)}_{\text{GP}}) / G^{(n-3)}_{\text{GP}}$	$(G^{(0)}_{\text{min de gaz I}} + G^{(n-1)}_{\text{gaz porteur}}) * 1h$	$[(G^{(n-1)}_{\text{totale gaz I}} * G_{\text{minimal}}) / (G^{(0)}_{\text{min de gaz I}})] * 1h$	$G_{\text{minimal}} + G^{(n-1)}_{\text{gaz I}}$	$(G^{(n-1)}_{\text{totale gaz I}} + G^{(3)}_{\text{air BR}}) * 1h$	$(G_{\text{air}} - G^{(n-1)}_{\text{total (GE)}}) * 1h$
n	$\Delta G^{(n-1)}_{\text{gaz I}} - G_{\text{min}}$	$(\Delta G^{(n-1)}_{\text{GP}} - G^{(n-1)}_{\text{GP}}) / G^{(n-2)}_{\text{GP}}$	$(G^{(0)}_{\text{min de gaz I}} + G^{(n)}_{\text{gaz porteur}}) * 1h$	$[(G^{(n)}_{\text{totale gaz I}} * G_{\text{minimal}}) / (G^{(0)}_{\text{min de gaz I}})] * 1h$	$G_{\text{minimal}} + G^{(n)}_{\text{gaz I}}$	$(G^{(n)}_{\text{totale gaz I}} + G^{(3)}_{\text{air BR}}) * 1h$	$(G_{\text{air}} - G^{(n)}_{\text{total (GE)}}) * 1h$

GP = Gaz porteur

GE = Gaz d'échappement

Tableau 6.6: Calcul des différents paramètres opératoires pour n itérations dans le cas de AA 1,5-3.

Aux vus du tableau, les résultats peuvent être considérés comme acceptables à l'issue de la 7<sup>ème</sup> itération.

**Vérification : Exemple : cas de AA 1,5-3:** les valeurs calculées peuvent être vérifiées comme suit :

Pour chauffer 715, 50 m<sup>3</sup> d'air pendant 1 heure de 20°C à 600°C, sans utiliser d'échangeur thermique, il faut en terme d'énergie :

$$Q_{\text{air fournie}} = 29/29 * 715,50 * 1,293 * 273,15/293,15 * 20 = 17\ 241\ \text{KJ}$$

$$Q_{\text{air perdue}} = 31/29 * 715,50 * 1,293 * 273,15/293,15 * 600 = 552\ 885 \text{ KJ}$$

$$\Delta Q_{\text{air}} = 552\ 885 - 17\ 241 = 535\ 644 \text{ KJ}$$

En tenant compte du fait qu'il existe des pertes à hauteur de 5 %:

$$\Delta Q'_{\text{air}} = \Delta Q_{\text{air}} * 1,05$$

$$\Delta Q'_{\text{air}} = 535\ 644 * 1,05$$

$$\Delta Q'_{\text{air}} = 562\ 426 \text{ KJ}$$

**Total des dépenses en chauffage :**

$$\Delta Q''_{\text{à fournir}} = \Delta Q_{\text{réel}} + \Delta Q'_{\text{air}}$$

$$\Delta Q''_{\text{à fournir}} = 354\ 273 + 562\ 426$$

$$\Delta Q''_{\text{à fournir}} = 916\ 699 \text{ KJ}$$

Le nouveau débit de gaz naturel nécessaire peut donc être calculé:

$$G''_{\text{gaz I}} = \Delta Q''_{\text{à fournir}} / \Delta Q_{\text{CH}_4}$$

$$G''_{\text{gaz I}} = 916\ 699 / 33\ 950$$

$$G''_{\text{gaz I}} = 27,00 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

Le résultat est donc assez proche de la valeur trouvée plus haut : 26,20 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.

**CONCLUSION**

Pour assurer les dépenses énergétiques de l'étape de conditionnement pendant une durée de 1 heure, il faut mettre en oeuvre :

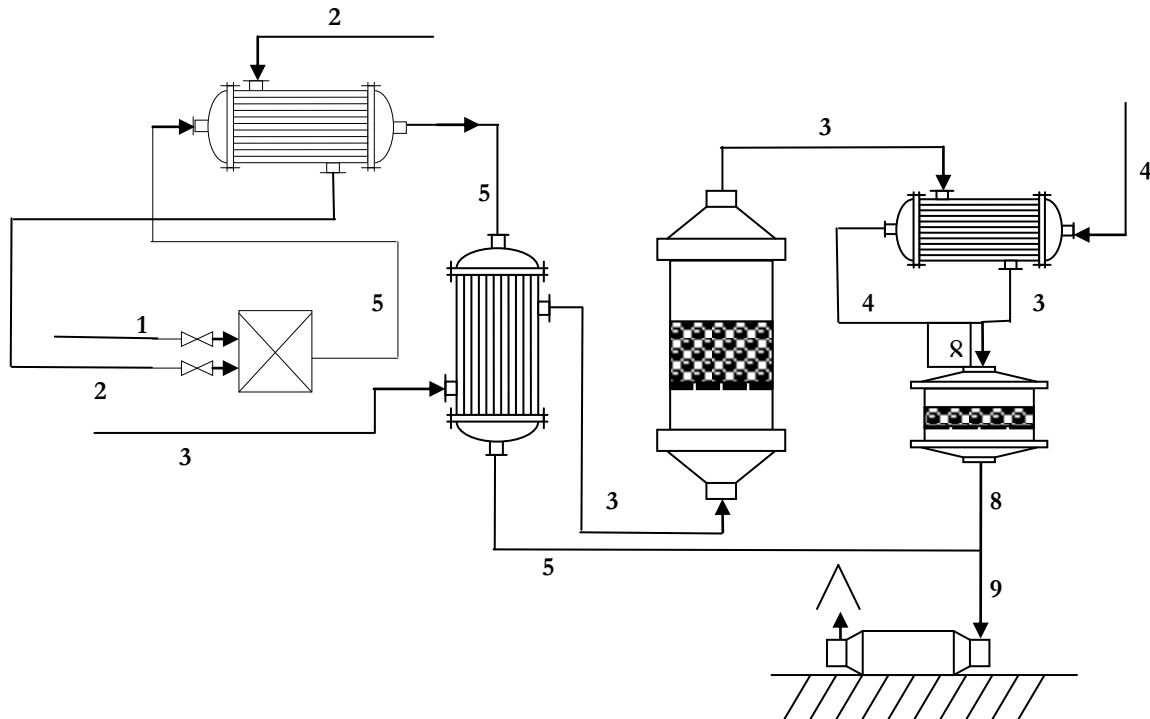
Adsorbant	Gaz naturel (m <sup>3</sup> )	Air d'incinération (m <sup>3</sup> )	Air technologique (m <sup>3</sup> )	Air d'alimentation de l'unité catalytique (m <sup>3</sup> )
AA 1,5-3	22,80	259,33	649,17	118,69
SPH 538 E	23,17	263,49	658,40	104,94
SPH 538 E Ac	23,40	253,54	669,49	108,69
SPH 1515	24,55	279,07	652,94	93,45
NSC	29,30	337,37	662,33	20,95

**Tableau 6.7: Dépenses énergétiques lors du conditionnement des supports.**

**Remarque :** le volume d'air pour l'alimentation catalytique est une estimation, cette valeur peut être déterminée grâce aux calculs présentés, à la fin de l'étape suivante, dans la partie de calculs traitant le dimensionnement de l'unité catalytique. Cet air alimente déjà l'unité catalytique lors de cette étape afin que celle-ci soit opérationnelle dès le début de la deuxième étape.



## 2.2- Hydrophobisation par CVD-PHNC.



1- Gaz naturel – 2- Air : alimentation du four – 3- Atmosphère inerte ( $N_2$  avec ou sans le produit modificateur  $C_nH_m$ ) – 4- Air : alimentation de l'unité catalytique – 5- Gaz d'échappement en aval du four – 8- = 3+4 – 9- = 8+5  
**Figure 6.8: Installation industrielle (Étape II : hydrophobisation).**

Dans un premier temps, une atmosphère réductrice **3** constituée d'azote pur balaye le milieu réactionnel durant environ 30 minutes. Le précurseur organique permettant l'hydrophobisation est ensuite envoyé dans la colonne de synthèse. Le traitement s'effectue durant une durée de 3 heures 20.

Les gaz d'échappements sont alors traités par l'unité catalytique toujours alimentée par l'air **4**.

**Hypothèses préliminaires :** l'étude économique tient compte des hypothèses suivantes :

- la couche d'  $Al_2O_3$  est déjà chauffée lors du conditionnement, elle conserve donc sa température,
- le catalyseur d'incinération est chauffé par des gaz d'échappement sans dépenses d'énergie complémentaires,
- la valorisation des ressources énergétiques secondaires ne sera pas prise en compte (pertes de vapeur négligées),
- les pertes de charges seront négligées,
- les échangeurs thermiques ne seront pas pris en compte.

Les calculs qui vont être présentés seront réalisés dans le cas de la sphérolite SPH 538 E. un tableau récapitulatif contiendra les données concernant l'alumine activée AA 1,5-3 et la sphérolite SPH 1515.

### 2.2.1- Calcul de la quantité de gaz naturel pour la carbonisation.

1- Energie à dépenser pour chauffer l'alumine : la couche de support minéral est conditionné auparavant, par conséquent :

$$\Delta Q_{Al_2O_3} = 0 \text{ kJ}$$

2- Energie à dépenser pour chauffer, évaporer l'eau et chauffer la vapeur d'eau : la présence d'eau est nulle à l'issue du conditionnement de l'adsorbant : les molécules d'eau adsorbées physiquement et chimiquement ont entièrement été désorbées.

$$\Delta Q_{H_2O} = 0 \text{ kJ}$$

3- Energie à dépenser pour chauffer pour chauffer la phase gazeuse ( $N_2$ ,  $N_2 + C_nH_m$ ) : dans le Chapitre IV, l'élaboration de 15 grammes de produit a été réalisée sous un flux d'azote de  $70 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $N_2$ . Une production industrielle nécessiterait donc à  $20^\circ\text{C}$ :

$$G_{\text{industrialisation}} = (m^{\text{conditionnée}}_{\text{industrialisation}} * G_{\text{expérimental}}) / m_{\text{expérimental}}$$

$$G_{\text{industrialisation}} (\text{AA 1,5-3}) = 84,00 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$$

Le temps de traitement s'élève à  $t = 200$  minutes. Par conséquent, le volume d'azote  $V^{N_2}_{\text{industrialisation}}$  qui devra être mise en œuvre sera :

$$V^{N_2}_{\text{industrialisation}} = [G_{\text{industrialisation}} (\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}) * t (\text{min})] / 10^6$$

$$V^{N_2}_{\text{industrialisation}} (\text{AA 1,5-3}) = 280,00 \text{ m}^3$$

La masse de support sera traitée thermiquement jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ , la quantité d'énergie fournie, perdue ainsi que le bilan énergétique prendront les valeurs calculées ci-dessous :

$$Q_{\text{azote fournie}} = 29/29 * V^{N_2}_{\text{industrialisation}} * 1,250 * 273,15 / 293,15 * 20$$

$$Q_{\text{azote fournie}} (\text{AA 1,5-3}) = 6522 \text{ kJ}$$

Et :

$$Q_{\text{azote perdue}} = 31/29 * V^{N_2}_{\text{industrialisation}} * 1,250 * 273,15 / 293,15 * 600$$

$$Q_{\text{azote perdue}} (\text{AA 1,5-3}) = 209 168 \text{ kJ}$$

$$\Delta Q_{\text{azote}} = Q_{\text{azote perdue}} - Q_{\text{azote fournie}}$$

$$\Delta Q_{\text{azote}} (\text{AA 1,5-3}) = 202 646 \text{ kJ}$$

En considérant les pertes s'élevant à 5 %:

$$\Delta Q_{\text{azote}} = \Delta Q_{\text{azote}} * 1,05$$

$$\Delta Q_{\text{azote}} (\text{AA 1,5-3}) = 212 778 \text{ kJ}$$

pour une durée de 3h 20. Soient :

$$\Delta Q_{\text{azote}} (\text{AA 1,5-3}) = 63\,833 \text{ kJ.h}^{-1}$$

**a- Quantité de gaz naturel à brûler :**

$$G_{\text{gaz II}} = (\Delta Q_{\text{azote}} / 33\,950)$$

$$G_{\text{gaz II}} (\text{AA 1,5-3}) = 1,88 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$$

Une surestimation de ce résultat permet de prendre en considération :

$$G_{\text{gaz II}} (\text{AA 1,5-3}) = 6,37 \text{ m}^3 \text{ durant } 3\text{h } 20$$

**b- Calcul de la quantité d'air d'incinération :**

Lors de l'étude réalisée pour le conditionnement du support, le volume de gaz naturel qui a été déterminé a été  $V_{\text{gaz (I)}}$ . Cette quantité nécessite  $V^{(i)}_{\text{gaz I}}$  d'air afin d'être incinéré durant une heure. Dans le cas de la phase d'hydrophobisation, le volume d'air nécessaire sera donc de  $V_{\text{air}}$  d'air :

$$V_{\text{air}} (\text{AA 1,5-3}) = 21,38 \text{ m}^3$$

**Bilan :**

La quantité totale de gaz naturel à utiliser lors des étapes I et II est :

$$G_{\text{gaz (I+II)}} = G_{\text{gaz (I)}} + G_{\text{gaz (II)}}$$

$$G_{\text{gaz (I+II)}} (\text{AA 1,5-3}) = 29,17 \text{ m}^3$$

Quant à la quantité spécifique en Kg du produit :

$$Q^{\text{spécifique}}_{\text{gaz (I+II)}} = (G_{\text{gaz (I)}} / m_{\text{industrialisation}}) + (G_{\text{gaz (II)}} / m_{\text{conditionnée industrialisation}})$$

$$Q^{\text{spécifique}}_{\text{gaz (I+II)}} (\text{AA 1,5-3}) = 0,102 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1} \text{ de produit}$$

**c- Calcul de la quantité de précurseur organique (hex-1-ène):**

La quantité de mélange gazeux dépensée durant la modification correspond à  $V_{\text{azote}}$  c'est-à-dire 242,8 m<sup>3</sup>. La concentration en précurseur mise en œuvre équivaut à  $C_0 = 190,35 \text{ g. m}^{-3}$  dans l'étude (Chapitre III page) Par conséquent :

$$q_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = C_0 * V_{\text{azote}}$$

$$q_{\text{C}_6\text{H}_{12}} (\text{AA 1,5-3}) = 53,30 \text{ kg}$$

**d- Récapitulatif**

Supports	Masse (kg)	$G_{\text{ind}}^{\circ}$ (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	$V_{\text{ind}}^{\text{N}_2}$ (m <sup>3</sup> )	$\Delta Q_{\text{azote}}$ (kJ.h <sup>-1</sup> )	$G_{\text{gaz I}}$ (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	$G_{\text{gaz II}}$ (m <sup>3</sup> )	$G_{\text{gaz (I+II)}}$ (m <sup>3</sup> )	$Q^{\text{spéc}}_{\text{gaz (I+II)}}$ (m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> )	$q_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ (kg)
AA 1,5-3	242	84,00	280,00	63 833	1,88	6,37	29,17	0,102	53,30
SPH 538 E	260	84,00	280,00	63 833	1,88	6,37	29,54	0,102	53,30
SPH 538 E Ac	255	84,00	84,00	64 860	1,91	1,91	25,31	0,086	15,99
SPH 1515	275	84,00	280,00	63 833	1,88	6,37	30,92	0,102	53,30

Tableau 6.9: Récapitulatif des dépenses énergétiques dû à la mise en œuvre.

### 2.2.2- Dimensionnement préliminaire de l'unité d'incinération catalytique.

La vitesse volumique de gaz circulant à travers la couche catalytique dans des conditions réelles ( $T = [400- 450^{\circ}\text{C}]$ ) peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$V = G_{\text{tot à } 400^{\circ}\text{C}} / V_{\text{catalyseur}}$$

La vitesse volumique du gaz sera  $V_{\text{optimum conseillée}} = 20\,000\text{ h}^{-1}$  (entre  $15\,000\text{ h}^{-1}$  et  $25\,000\text{ h}^{-1}$ ) dans le cas des atmosphères riches en  $\text{O}_2$  (20 à 21 %). Dans le cas contraire, (atmosphères pauvres  $\text{O}_2$ ), il est nécessaire de réduire cette vitesse entre  $10\,000\text{ h}^{-1}$  et  $15\,000\text{ h}^{-1}$ . La valeur moyenne  $V_{\text{optimum réelle}} = 12\,500\text{ h}^{-1}$  sera donc prise en compte.

Le débit total  $G_{\text{tot à } 400^{\circ}\text{C}}$  résulte de la combinaison du débit d'air et de celui du gaz technologique (l'azote, inerte), qui doit être dilué dans de l'air, donc dans une atmosphère composée de  $\text{O}_2$ .

**Pour une incinération efficace:** le volume de  $\text{O}_2$  doit être au moins compris entre 12 à 15 % volumique dans la phase gazeuse : pour l'ajout d'un même débit d'air, il est ainsi possible d'obtenir un mélange gazeux comprenant 10,5 % en volume de  $\text{O}_2$ . Il faudrait alors ajouter environ  $80\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  d'air (par exemple). Par conséquent, la concentration de l'oxygène dans ce mélange s'élèvera à :

$$C_{\text{O}_2} = [21\% / (G_{\text{industrialisation}} + G_{\text{air}})] * 100$$

$$C_{\text{O}_2} \text{ (AA)} = 12,80 \%$$

Les adsorbants remplissent la condition pour que l'incinération puisse être dans chacun des cas efficace.

Le débit total de la phase gazeuse à traiter dans le réacteur catalytique à  $20^{\circ}\text{C}$ :

$$G_{\text{total phase gaz}} \text{ (AA)} = 164,00\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$$

A  $400^{\circ}\text{C}$ , le débit  $G_{\text{réel à } 400^{\circ}\text{C}}$  aura pour valeur :

$$G_{\text{réel à } 400^{\circ}\text{C}} = G_{\text{total phase gaz}} * (T/293,15)$$

$$G_{\text{réel à } 400^{\circ}\text{C}} \text{ (AA)} = 376,59\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$$

Ce débit se composera d'environ 59 % d'air et 41 % de gaz technologique.

Le volume de catalyseur d'incinération à utiliser sera donc :

$$V_{\text{catalyseur}} = G_{\text{réel à } 400^{\circ}\text{C}} / V_{\text{optimum réelle}}$$

$$V_{\text{catalyseur}} \text{ (AA)} = 30,13\text{ L}$$

Le catalyseur utilisé pour l'incinération des rejets gazeux est un catalyseur dit de « reforming » avec une composition de 0,1 à 0,2 % en masse de platine supporté sur une alumine activée  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Remarque :** la hauteur de la couche catalytique ne doit pas être trop élevée de manière à réduire les pertes de charge. Dans le cas optimum:

$$h_{\text{cat}} \leq 0,1\text{ m}$$

La hauteur utilisée sera  $h_{\text{cat}} = 0,07\text{ m}$ .

$$V_{\text{cat}} = h_{\text{cat}} \cdot S$$

En se plaçant dans les conditions limites, dans le cas de la SPH 1515, il viendra :

$$S = V_{cat} / h_{cat}$$

$$S = \pi \cdot r^2$$

Le diamètre de l'unité catalytique vaudra:

$$\varnothing = \sqrt{[(4 * V_{cat}) / (\pi * h)]}$$

$$\varnothing = 0,740 \text{ m}$$

### 2.2.3- Dimensionnement préliminaire de la colonne de synthèse.

Pour effectuer le dimensionnement de la colonne de synthèse, il faut prendre en considération :

- la densité apparente du support  $\rho_{apparente}$
- la densité moyenne apparente  $\rho_{moyenne \text{ apparente}}$
- le volume du support à hydrophober  $V_{Al_2O_3}$

Supports	Masse (Kg)	Densité apparente (Kg.m <sup>-3</sup> )	Volume de support (m <sup>3</sup> )
AA 1,5-3	242	831	0,291
SPH 538 E	260	591	0,406
SPH 538 E Ac	255	687	0,437
SPH 1515	275	641	0,465

**Tableau 6.10: caractéristiques nécessaires au dimensionnement de la colonne de synthèse.**

Le dimensionnement de la colonne de synthèse sera calculé par rapport à la sphéralite SPH 1515 afin d'éviter les problèmes d'inhomogénéité des nouveaux matériaux.

- la hauteur de couche h de la colonne de synthèse s'élève à 20 cm :

$$\varnothing = \sqrt{[(4 * V_{Al_2O_3}) / (\pi * h)]}$$

$$\varnothing = 2,96 \text{ m}$$

Si la hauteur est d'environ h= 30 cm :

$$\varnothing = \sqrt{[(4 * V_{Al_2O_3}) / (\pi * h)]}$$

$$\varnothing = 1,97 \text{ m}$$

Finalement :

$$1,97 \text{ m} < \varnothing < 2,96 \text{ m}$$

En considérant  $\varnothing = 2,4$  mètres, la hauteur de couche h sera alors :

$$h = (4 * 0,465) / (\pi * 2,4^2)$$

$$h \leq 0,10 \text{ m}$$

### 2.2.4-Réalisation de l'étape d'hydrophobisation.

Cette étape nécessite la mise en œuvre des matières premières suivantes :

Adsorbant	Gaz naturel (m <sup>3</sup> )	Air d'incinération (m <sup>3</sup> )	Air technologique (Azote) (m <sup>3</sup> )	Air d'alimentation de l'unité catalytique (m <sup>3</sup> )	Hex-1-ène (Kg)
AA 1,5-3	6,37	21,38	280,00	266,67	53,30
SPH 538 E	6,37	21,38	280,00	266,67	53,30
SPH 538 E Ac	1,91	20,70	84,00	80,00	15,99
SPH 1515	6,37	21,37	280,00	266,67	53,30

Tableau 6.11: Matières premières mises en œuvre pour l'hydrophobisation des supports.

### 2.2.5- Bilan des quantités de matière à mettre en œuvre.

Le bilan des quantités de matière nécessaire pour la réalisation des étapes I et II permet d'évaluer les dépenses dues à la fabrication de 1 Kg d'adsorbant hydrophobe. Chaque type de support aluminique a été considéré (Tableau 6.12).

Matières premières	Conditionnement	Hydrophobisation	Pour n kg de produit modifié	Pour 1 kg de produit modifié
			Total	Total
Air (m <sup>3</sup> )	1168,69 (1)	466,90 (1)	1635,59 (1)	5,6914 (1)
	1154,94 (2)	421,07 (2)	1576,01 (2)	5,4693 (2)
	1143,45 (3)	382,73 (3)	1526,18 (3)	5,2033 (3)
	3476,07 (4)	177,69 (4)	3653,76 (4)	12,2837 (4)
Gaz naturel (m <sup>3</sup> )	22,80 (1)	6,37 (1)	29,17 (1)	0,1023 (1)
	23,17 (2)	6,37 (2)	29,54 (2)	0,1017 (2)
	24,55 (3)	6,37 (3)	30,92 (3)	0,1050 (3)
	70,20 (4)	1,91 (4)	72,11 (4)	0,2415 (4)
Azote (m <sup>3</sup> )	0	280,00 (1)	280,00 (1)	1,1570 (1)
	0	280,00 (2)	280,00 (2)	1,0769 (2)
	0	280,00 (3)	280,00 (3)	1,0181 (3)
	0	84,00 (4)	84,00 (4)	0,3294 (4)
Précurseur organique (Kg)	0	53,30 (1)	53,30 (1)	0,2202 (1)
	0	53,30 (2)	53,30 (2)	0,2050 (2)
	0	53,30 (3)	53,30 (3)	0,1938 (3)
	0	15,99 (4)	15,99 (4)	0,0627 (4)

Tableau 6.12: Dépenses dues à la fabrication de 1 kg d'adsorbant hydrophobe.

**Remarque :** le précurseur choisi ne sera pas l'hexène donc les valeurs du tableau seront légèrement différentes.

### 1.2.6-Estimation d'un prix.

L'estimation du prix de vente de ces produits doit prendre en compte deux paramètres :

#### a- Prix de vente des alumines activées fabriquées chez Axens :

- Alumine activée (billes) : AA 1.5-3                      prix : 1,4 €/kg
- Sphéralite (extrudés) : SPH 538                      prix : 1,8 €/kg
- Sphéralite (billes) : SPH 1515                      prix : 1,8 €/kg

**b- Prix estimatif de fabrication des alumines fabriquées chez Axens :** il s'élève à la moitié du prix du produit commercialisé :

AA 1.5-3	prix : 0,7 €/kg
SPH 538	prix : 0,9 €/kg
SPH 1515	prix : 0,9 €/kg

### 2.3- Fabrication de l'alumine hydrophobe.

L'estimation sera réalisée sur l'hypothèse que le nouvel adsorbant sera développé par Axens *IFP Group Technologies* sur le site de Salindres (Gard) : les prix seront donc basés sur ceux fixés par le Groupe.

#### Utilisation de gaz :

Azote (N <sub>2</sub> )	prix au m <sup>3</sup> : 0,7622 € HT → 0,9116 € TTC
Air	prix au m <sup>3</sup> : 1,4000 € HT → 1,6744 € TTC

#### Produit de transformation :

Hexène 1.	prix au litre: 24,0000 € TTC
-----------	------------------------------

Ce solvant organique n'existe pas sur le site de Salindres. Par conséquent, il a été nécessaire de prospecter les revendeurs en quantité industrielle. Les résultats des recherches figurent en Annexe VI.

Nom du fournisseur	Volume (L)	Hex-1-ène à 97% prix TTC en €
ACROS	1	26,825
Merck eurolab	1	55,614
Aldrich	1	26,600
VWR International	1	47,7500
eMarketLabo	1	24,000

**Tableau 6.13: Coût du litre de précurseur organique.**

**Remarque :** le contenant maximum n'excède pas le flacon de 1 litre. Il est à noter que le coût de ce précurseur reste relativement élevé.

**Utilisation du gaz naturel :** les gaz sont chauffés au moyen d'un four. Les calculs réalisés précédemment ont conduit à la conclusion que 25,5 m<sup>3</sup> de gaz naturel étaient nécessaires à la réalisation du conditionnement, et, 5,5 m<sup>3</sup> pour la carbonisation.

**Remarque :** Axens possède un contrat qui fixe le prix de la consommation à 22,86 € TTC.MWh<sup>-1</sup>.

En terme d'énergie, un volume de 25,5 m<sup>3</sup> de gaz naturel correspond à une quantité d'énergie de 865 725 kJ et 5,5 m<sup>3</sup> de gaz naturel correspond à 186 725 kJ soit un total de 1 052 450 kJ qui correspond à la consommation énergétique.

Sachant que  $1 \text{ KJ} = 2,78.10^{-4} \text{ KWh}$ , la consommation effective s'élèvera donc à 292,6 KWh pour 257 kg d'adsorbant hydrophobe, soit  $1,13 \text{ KWh.kg}^{-1}$  d'alumine hydrophobe.

**Récapitulatif : quantités et prix dûs à la fabrication 1 Kg de produit hydrophobe :**

		Quantité	Prix de l'unité (€)	Prix total (€)
<b>Supports</b>	AA 1,5-3	1,1940 (1)	0,7000	0,8358 (1)
	SPH 538 E	1,1330 (2)	0,9000	1,0197 (2)
	SPH 1515	1,0840 (3)	0,9000	0,9756 (3)
	SPH 538 E Ac	1,1330 (4)	0,9000	1,0197 (4)
		1,1330 (4)	0,5225	0,5920 (4)
<b>Précurseur organique (Kg)</b>		0,2202 (1)		7,8514 (1)
		0,2050 (2)		7,3095(2)
		0,1938 (3)	35,6559	6,9101(3)
		0,0627 (4)		2,2356(4)
<b>Azote (N2) (m<sup>3</sup>)</b>		1,1570 (1)		1,0547 (1)
		1,0769 (2)		0,9817 (2)
		1,0181 (3)	0,9116	0,9281 (3)
		0,3294 (4)		0,3003 (4)
<b>Air (m<sup>3</sup>)</b>		5,6914 (1)		0,0854 (1)
		5,4693 (2)		0,0820 (2)
		5,2033 (3)	0,0150	0,0781 (3)
		12,2837 (4)		0,1843 (4)
<b>Gaz naturel</b>		0,9657 (1)		0,0221 (1)
		0,9602 (2)		0,0220 (2)
		0,9910 (3)	0,0229	0,0227 (3)
		2,2792 (4)		0,0522 (4)
	<b>Prix du produit</b>		<b>Prix de vente (€)</b>	
	9,8494 (1)		9,8494 + X (1)	
	9,4149 (2)		9,4149 + X (2)	
	8,9146 (3)		8,9146 + X (3)	
	4,3841 (4)		4,3841+ X (4)	

**Tableau 6.14: Coût de revient de la fabrication de 1 Kg de produit et prix de vente.**

**Remarque :** les prix indiqués sont des prix TTC et X représente le bénéfice de la Société.



**ANNEXE I : Support aluminique : AA 1,5-3**

Itération (i <sup>ème</sup> )	Quantité de gaz naturel à utiliser			Quantité d'air à consommer pour chauffer le gaz naturel			Qtité de GP à ajouter à GE
	$\Delta G^{(i)}$ (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	V <sup>(i)</sup> (m <sup>3</sup> )	V <sup>(i)</sup> totale gaz I (m <sup>3</sup> )	V <sup>(3)</sup> gaz I (m <sup>3</sup> )	G <sup>(3)</sup> air BR (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	V <sup>(3)</sup> total (GE) (m <sup>3</sup> )	V <sup>(3)</sup> gaz porteur (m <sup>3</sup> )
0	10,44					129,13	920,87
1	33,09					409,28	640,72
2	22,65	12,21	26,2000	179,1700	297,8600	324,0600	725,9400
3	12,21	13,8340	24,2740	275,9657	394,6557	418,9298	631,0702
4	13,8340	12,0261	22,4661	255,4121	374,1021	396,5682	653,4318
5	12,0261	12,4522	22,8922	260,2568	378,9468	401,8390	648,1610
6	12,4522	12,3518	22,7918	259,1148	377,8048	400,5966	649,4034
7	12,3518	12,3755	22,8155	259,3840	378,0740	400,8895	649,1105
8	12,3755	12,3699	22,8099	259,3205	378,0105	400,8204	649,1796
9	12,3699	12,3712	22,8112	259,3355	378,0255	400,8367	649,1633
10	12,3712	12,3709	22,8109	259,3320	378,0220	400,8329	649,1671
11	12,3709	12,3710	22,8110	259,3328	378,0228	400,8338	649,1662
12	12,3710	12,3710	22,8110	259,3326	378,0226	400,8336	649,1664
13	12,3710	12,3710	22,8110	259,3327	378,0227	400,8336	649,1664
14	12,3710	12,3710	22,8110	259,3326	378,0226	400,8336	649,1664
15	12,3710	12,3710	22,8110	259,3327	378,0227	400,8336	649,1664
16	12,3710	12,3710	22,8110	259,3326	378,0226	400,8336	649,1664
17	12,3710	12,3710	22,8110	259,3327	378,0227	400,8336	649,1664
18	12,3710	12,3710	22,8110	259,3327	378,0227	400,8336	649,1664
19	12,3710	12,3710	22,8110	259,3327	378,0227	400,8336	649,1664
20	12,3710	12,3710	22,8110	259,3327	378,0227	400,8336	649,1664
21	12,3710	12,3710	22,8110	259,3327	378,0227	400,8336	649,1664
...							
n-1	$\Delta G^{(n-2)} - G_{\min}^{\text{gaz I}}$	$(\Delta G^{(n-2)} - G^{(n-2)}_{GP}) / G^{(n-3)}_{GP}$	$(G^{(0)}_{\min \text{ de gaz I}} + G^{(n-1)}_{\text{gaz porteur}}) * 1h$	$[(G^{(n-1)}_{\text{totale gaz I}} * G_{\min}^{\text{minimal}}) / (G^{(0)}_{\min \text{ de gaz I}})] * 1h$	$G_{\min}^{\text{minimal}} + G^{(n-1)}_{\text{gaz I}}$	$(G^{(n-1)}_{\text{totale gaz I}} + G^{(3)}_{\text{air BR}}) * 1h$	$(G_{\text{air}} - G^{(n-1)}_{\text{total}} (GE)) * 1h$
n	$\Delta G^{(n-1)} - G_{\min}^{\text{gaz I}}$	$(\Delta G^{(n-1)} - G^{(n-1)}_{GP}) / G^{(n-2)}_{GP}$	$(G^{(0)}_{\min \text{ de gaz I}} + G^{(n)}_{\text{gaz porteur}}) * 1h$	$[(G^{(n)}_{\text{totale gaz I}} * G_{\min}^{\text{minimal}}) / (G^{(0)}_{\min \text{ de gaz I}})] * 1h$	$G_{\min}^{\text{minimal}} + G^{(n)}_{\text{gaz I}}$	$(G^{(n)}_{\text{totale gaz I}} + G^{(3)}_{\text{air BR}}) * 1h$	$(G_{\text{air}} - G^{(n)}_{\text{total}} (GE)) * 1h$

**Tableau 6.15: Calcul des différents paramètres opératoires pour n itérations dans le cas de la SPH AA 1,5-3 E.**

**ANNEXE II : Support aluminique : SPH 538 E**

Itération (i <sup>ème</sup> )	Quantité de gaz naturel à utiliser			Quantité d'air à consommer pour chauffer le gaz naturel			Quantité de GP à ajouter au GE
	$\Delta G^{(i)}$ (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	V <sup>(i)</sup> (m <sup>3</sup> )	V <sup>(i)</sup> totale gaz I (m <sup>3</sup> )	V <sup>(3)</sup> gaz I (m <sup>3</sup> )	G <sup>(3)</sup> air BR (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	V <sup>(3)</sup> total (GE) (m <sup>3</sup> )	V <sup>(3)</sup> gaz porteur (m <sup>3</sup> )
Minimum	9,23					114,17	935,83
1	32,25					398,92	651,08
2	23,02	13,79	25,2500	198,1600	303,1000	328,3500	721,6500
3	13,79	15,2847	24,5147	278,7184	383,6584	408,1731	641,8269
4	15,2847	13,5940	22,8240	259,4965	364,4365	387,2605	662,7395
5	13,5940	14,0370	23,2670	264,5324	369,4724	392,7393	657,2607
6	14,0370	13,9209	23,1509	263,2130	368,1530	391,3039	658,6961
7	13,9209	13,9513	23,1813	263,5587	368,4987	391,6800	658,3200
8	13,9513	13,9433	23,1733	263,4681	368,4081	391,5815	658,4185
9	13,9433	13,9454	23,1754	263,4919	368,4319	391,6073	658,3927
10	13,9454	13,9449	23,1749	263,4856	368,4256	391,6005	658,3995
11	13,9449	13,9450	23,1750	263,4873	368,4273	391,6023	658,3977
12	13,9450	13,9450	23,1750	263,4868	368,4268	391,6018	658,3982
13	13,9450	13,9450	23,1750	263,4869	368,4269	391,6019	658,3981
14	13,9450	13,9450	23,1750	263,4869	368,4269	391,6019	658,3981
15	13,9450	13,9450	23,1750	263,4869	368,4269	391,6019	658,3981
16	13,9450	13,9450	23,1750	263,4869	368,4269	391,6019	658,3981
17	13,9450	13,9450	23,1750	263,4869	368,4269	391,6019	658,3981
18	13,9450	13,9450	23,1750	263,4869	368,4269	391,6019	658,3981
19	13,9450	13,9450	23,1750	263,4869	368,4269	391,6019	658,3981
20	13,9450	13,9450	23,1750	263,4869	368,4269	391,6019	658,3981
21	13,9450	13,9450	23,1750	263,4869	368,4269	391,6019	658,3981
...							
...							
n-1	$\Delta G^{(n-2)} - G_{\text{gaz I}}^{\text{min}}$	$(\Delta G^{(n-2)} - G_{\text{GP}}^{(n-2)}) / G_{\text{GP}}^{(n-3)}$	$(G^{(0)}_{\text{min de gaz I}} + G^{(n-1)}_{\text{gaz porteur}}) * 1h$	$[(G^{(n-1)}_{\text{totale gaz I}} * G_{\text{minimal}}) / (G^{(0)}_{\text{min de gaz I}})] * 1h$	$G_{\text{gaz I}}^{\text{minimal}} + G^{(n-1)}$	$(G^{(n-1)}_{\text{totale gaz I}} + G^{(3)}_{\text{air BR}}) * 1h$	$(G_{\text{air}} - G^{(n-1)}_{\text{total (GE)}}) * 1h$
n	$\Delta G^{(n-1)} - G_{\text{gaz I}}^{\text{min}}$	$(\Delta G^{(n-1)} - G_{\text{GP}}^{(n-1)}) / G_{\text{GP}}^{(n-2)}$	$(G^{(0)}_{\text{min de gaz I}} + G^{(n)}_{\text{gaz porteur}}) * 1h$	$[(G^{(n)}_{\text{totale gaz I}} * G_{\text{minimal}}) / (G^{(0)}_{\text{min de gaz I}})] * 1h$	$G_{\text{gaz I}}^{\text{minimal}} + G^{(n)}$	$(G^{(n)}_{\text{totale gaz I}} + G^{(3)}_{\text{air BR}}) * 1h$	$(G_{\text{air}} - G^{(n)}_{\text{total (GE)}}) * 1h$

Tableau 6.16: Calcul des différents paramètres opératoires pour n itérations dans le cas de la SPH 538 E.

**ANNEXE III : Support aluminique : SPH 1515**

Itération (i <sup>ème</sup> )	Quantité de gaz naturel à utiliser			Quantité d'air à consommer pour chauffer le gaz naturel			Quantité de GP à ajouter au GE
	$\Delta G^{(i)}$ (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	V <sup>(i)</sup> (m <sup>3</sup> )	V <sup>(i)</sup> totale gaz I (m <sup>3</sup> )	V <sup>(3)</sup> gaz I (m <sup>3</sup> )	G <sup>(3)</sup> air BR (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	V <sup>(3)</sup> total (GE) (m <sup>3</sup> )	V <sup>(3)</sup> gaz porteur (m <sup>3</sup> )
Minimum	8,22					101,67	948,33
1	32,61					403,34	646,66
2	24,39	16,17	24,8200	205,3200	298,7700	323,5900	726,4100
3	16,17	18,1642	26,3842	299,9516	393,4016	419,7857	630,2143
4	18,1642	15,7588	23,9788	272,6053	366,0553	390,0341	659,9659
5	15,7588	16,5027	24,7227	281,0630	374,5130	399,2358	650,7642
6	16,5027	16,2726	24,4926	278,4472	371,8972	396,3898	653,6102
7	16,2726	16,3438	24,5638	279,2562	372,7062	397,2700	652,7300
8	16,3438	16,3218	24,5418	279,0060	372,4560	396,9978	653,0022
9	16,3218	16,3286	24,5486	279,0834	372,5334	397,0820	652,9180
10	16,3286	16,3265	24,5465	279,0595	372,5095	397,0560	652,9440
11	16,3265	16,3271	24,5471	279,0669	372,5169	397,0640	652,9360
12	16,3271	16,3269	24,5469	279,0646	372,5146	397,0615	652,9385
13	16,3269	16,3270	24,5470	279,0653	372,5153	397,0623	652,9377
14	16,3270	16,3270	24,5470	279,0651	372,5151	397,0621	652,9379
15	16,3270	16,3270	24,5470	279,0651	372,5151	397,0621	652,9379
16	16,3270	16,3270	24,5470	279,0651	372,5151	397,0621	652,9379
17	16,3270	16,3270	24,5470	279,0651	372,5151	397,0621	652,9379
18	16,3270	16,3270	24,5470	279,0651	372,5151	397,0621	652,9379
19	16,3270	16,3270	24,5470	279,0651	372,5151	397,0621	652,9379
20	16,3270	16,3270	24,5470	279,0651	372,5151	397,0621	652,9379
21	16,3270	16,3270	24,5470	279,0651	372,5151	397,0621	652,9379
...							
...							
n-1	$\Delta G^{(n-2)} - G_{\text{gaz I}}^{\text{min}}$	$(\Delta G^{(n-2)} - G_{\text{GP}}^{(n-2)}) / G_{\text{GP}}^{(n-3)}$	$(G^{(0)}_{\text{min de gaz I}} + G^{(n-1)}_{\text{gaz porteur}}) * 1h$	$[(G^{(n-1)}_{\text{totale gaz I}} * G_{\text{minimal}}) / (G^{(0)}_{\text{min de gaz I}})] * 1h$	$G_{\text{gaz I}}^{\text{minimal}} + G^{(n-1)}$	$(G^{(n-1)}_{\text{totale gaz I}} + G^{(3)}_{\text{air BR}}) * 1h$	$(G_{\text{air}} - G^{(n-1)}_{\text{total (GE)}}) * 1h$
n	$\Delta G^{(n-1)} - G_{\text{gaz I}}^{\text{min}}$	$(\Delta G^{(n-1)} - G_{\text{GP}}^{(n-1)}) / G_{\text{GP}}^{(n-2)}$	$(G^{(0)}_{\text{min de gaz I}} + G^{(n)}_{\text{gaz porteur}}) * 1h$	$[(G^{(n)}_{\text{totale gaz I}} * G_{\text{minimal}}) / (G^{(0)}_{\text{min de gaz I}})] * 1h$	$G_{\text{gaz I}}^{\text{minimal}} + G^{(n)}$	$(G^{(n)}_{\text{totale gaz I}} + G^{(3)}_{\text{air BR}}) * 1h$	$(G_{\text{air}} - G^{(n)}_{\text{total (GE)}}) * 1h$

**Tableau 6.17: Calcul des différents paramètres opératoires pour n itérations dans le cas de la SPH 1515.**

**ANNEXE IV : Support aluminique : SPH 538 E Ac**

Itération (j <sup>ème</sup> )	Quantité de gaz naturel à utiliser			Quantité d'air à consommer pour chauffer le gaz naturel			Quantité de GP à ajouter au GE
	$\Delta G^{(i)}$ (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	$V^{(i)}$ (m <sup>3</sup> )	$V^{(i)}$ totale gaz I (m <sup>3</sup> )	$V^{(3)}$ gaz I (m <sup>3</sup> )	$G^{(3)}$ air BR (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	$V^{(3)}$ total (GE) (m <sup>3</sup> )	$V^{(3)}$ gaz porteur (m <sup>3</sup> )
Minimum	9,56					118,65	931,75
um							
1	32,49					403,36	646,64
2	22,93	13,37	25,4700	180,8900	289,5800	315,0500	734,9500
3	13,37	15,1959	24,7559	268,1976	371,7676	396,5235	653,4765
4	15,1959	13,5114	23,0714	249,9477	353,5177	376,5890	673,4110
5	13,5114	13,9235	23,4835	254,4130	357,9830	381,4665	668,5335
6	13,9235	13,8227	23,3827	253,3204	356,8904	380,2731	669,7269
7	13,8227	13,8473	23,4073	253,5878	357,1578	380,5651	669,4349
8	13,8473	13,8413	23,4013	253,5223	357,0923	380,4937	669,5063
9	13,8413	13,8428	23,4028	253,5384	357,1084	380,5111	669,4889
10	13,8428	13,8424	23,4024	253,5344	357,1044	380,5069	669,4931
11	13,8424	13,8425	23,4025	253,5354	357,1054	380,5079	669,4921
12	13,8425	13,8425	23,4025	253,5352	357,1052	380,5077	669,4923
13	13,8425	13,8425	23,4025	253,5352	357,1052	380,5077	669,4923
14	13,8425	13,8425	23,4025	253,5352	357,1052	380,5077	669,4923
15	13,8425	13,8425	23,4025	253,5352	357,1052	380,5077	669,4923
16	13,8425	13,8425	23,4025	253,5352	357,1052	380,5077	669,4923
17	13,8425	13,8425	23,4025	253,5352	357,1052	380,5077	669,4923
18	13,8425	13,8425	23,4025	253,5352	357,1052	380,5077	669,4923
19	13,8425	13,8425	23,4025	253,5352	357,1052	380,5077	669,4923
20	13,8425	13,8425	23,4025	253,5352	357,1052	380,5077	669,4923
21	13,8425	13,8425	23,4025	253,5352	357,1052	380,5077	669,4923
...							
...							
n-1	$\Delta G^{(n-2)} - G_{\text{gaz I}}^{\text{min}}$	$(\Delta G^{(n-2)} - G^{(n-2)}_{\text{GP}}) / G^{(n-3)}_{\text{GP}}$	$(G^{(0)}_{\text{min de gaz I}} + G^{(n-1)}_{\text{gaz porteur}}) * 1h$	$[(G^{(n-1)}_{\text{totale gaz I}} * G_{\text{minimal}}) / (G^{(0)}_{\text{min de gaz I}})] * 1h$	$G_{\text{minimal}} + G^{(n-1)}_{\text{gaz I}}$	$(G^{(n-1)}_{\text{totale gaz I}} + G^{(3)}_{\text{air BR}}) * 1h$	$(G_{\text{air}} - G^{(n-1)}_{\text{total (GE)}}) * 1h$
n	$\Delta G^{(n-1)} - G_{\text{gaz I}}^{\text{min}}$	$(\Delta G^{(n-1)} - G^{(n-1)}_{\text{GP}}) / G^{(n-2)}_{\text{GP}}$	$(G^{(0)}_{\text{min de gaz I}} + G^{(n)}_{\text{gaz porteur}}) * 1h$	$[(G^{(n)}_{\text{totale gaz I}} * G_{\text{minimal}}) / (G^{(0)}_{\text{min de gaz I}})] * 1h$	$G_{\text{minimal}} + G^{(n)}_{\text{gaz I}}$	$(G^{(n)}_{\text{totale gaz I}} + G^{(3)}_{\text{air BR}}) * 1h$	$(G_{\text{air}} - G^{(n)}_{\text{total (GE)}}) * 1h$

Tableau 6.18: Calcul des différents paramètres opératoires pour n itérations dans le cas de la SPH538 E Ac .

**CONCLUSION**  
**GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Le but de ces travaux de recherches consistait à élaborer des adsorbants hydrophobes sur la base de supports minéraux existant, de procéder à leur caractérisation et enfin d'étudier leurs performances en vue d'une application au traitement et/ou à l'analyse d'atmosphères odorantes chargées en composés organiques volatils ou non.

L'étude bibliographique a permis de rendre compte des principales sources d'émissions de ces polluants organiques ainsi que de leurs conséquences sur l'espèce humaine comme animale. Face à la pollution croissante, des directives européennes et mondiales portant sur le contrôle et le traitement des rejets gazeux ont été mises en place.

Actuellement, il existe un large panel de techniques destructives et récupératrices qui permettent de traiter les rejets gazeux. Parmi les procédés dits de récupération, l'adsorption demeure, à ce jour, le procédé le plus adéquat en vue d'une application industrielle. Cette technologie qui repose sur la mise en œuvre du charbon actif en tant qu'adsorbant, est la plus répandue pour le traitement de gaz chargés en composés organiques. En effet, le charbon actif constitue un matériau, intéressant de par ses propriétés physiques (surface spécifique et volume poreux notamment) et économique (faible coût), mais, il présente cependant des limites. En effet, la faible thermorésistance, la friabilité de ce matériau actif induisent des problèmes de régénération et donc une faible durée de vie qui peuvent remettre en question l'universalité de cet adsorbant, particulièrement au contact de composés oxygénés qui favorisent la formation de points chauds dans le réacteur. Aussi, face à ce bilan, il est apparu intéressant de réaliser des recherches sur l'élaboration de nouveaux adsorbants hydrophobes qui pourraient ainsi constituer une alternative au charbon actif pour certaines applications.

Un état de l'art centré sur l'élaboration de nouveaux adsorbants aux performances nouvelles via des techniques de fabrication basées sur la méthode Chemical Vapour Deposition a conduit à choisir deux voies :

- la pyrolyse catalytique non hétérogène consistant à traiter une surface minérale par décomposition pyrolytique d'un précurseur organique hydrocarboné,
- la pyrolyse catalytique s'effectuant sur un catalyseur favorisant la croissance de fibre de carbone issue de la décomposition d'un précurseur organique gazeux.

La première technique a été utilisée pour hydrophober directement la surface d'alumine activée (AA 1,5-3, SPH 538 E, SPH 1515) et de zéolithes (Tamis 13X, Tamis 4A et 5A). La faisabilité de cette technique a été démontrée notamment dans le cas de la SPH 538 E et dans celui de la SPH 1515. Un taux de carbone déposé de 6 à 8% massique permet ainsi de conserver les propriétés physiques initiales du support (surface spécifique, volume poreux, répartition poreuse) tout en conférant un caractère partiellement hydrophobes à ces nouveaux produits. L'étude des performances de ces matériaux dans les conditions dynamiques a permis de rendre compte

## Conclusion Générale

---

de la limite de faisabilité de cette technique : la couche d'adsorbant parvient rapidement à saturation. Ils sont cependant parfaitement régénérables jusqu'à 300 °C sous air.

L'autre possibilité consistait à mettre en œuvre la même technique sur une alumine activée (SPH 538 E) préalablement acidifiée. Ce procédé préserve les caractéristiques physiques du support aluminique et, augmente son hydrophilie. Le traitement pyrolytique de la surface via la décomposition pyrolytique du précurseur oléfinique est alors plus performant : la durée de traitement est ainsi divisée par trois.

Un suivi de cycles d'adsorption-régénération a permis de démontrer que le produit était parfaitement régénérable à 200°C sous air et que les capacités d'adsorption de cet adsorbant n'en étaient pas pour autant affaiblies.

La dernière alternative étudiée réside sur la croissance de nanofibres de carbone (NFC) : l'alumine activée SPH 538 E est alors imprégnée par une solution de sel de métal (Co, Fe, Ni) qui conduit ainsi à l'obtention de catalyseurs de type mono- ou bimétalliques. La pyrolyse catalytique du précurseur organique gazeux ou gaz réactant (acétylène) se réalise alors sous flux simultané d'hydrogène (gaz réducteur) et d'azote (gaz de balayage) provoquant ainsi la formation de germes de nanostructures puis de nanofibres. Ces nouveaux produits composites présentent alors des caractéristiques physiques voisines du support catalytique malgré un dépôt massique de carbone supérieur à 20 %. Le carbone composant les fibres de carbone confère aux matériaux une hydrophobie maximale comprise entre 99,96 et 100%. Seuls les adsorbants dont le support catalytique est à base de Cobalt font exception. Des analyses de spectroscopie Raman et de diffraction de Rayons X ont permis d'identifier la nature du composé carboné qui s'est révélé être à base de graphite. Les structures qui adoptent un phénomène de croissance hélicoïdale (« nanocoils »), se développent selon des « enveloppes multiparois » : chaque fibre est dotée d'un canal médian et les parois résultent de l'empilement de plans cristallins régulièrement espacés (analysés par microscopie électronique à transmission - MET).

Cette nouvelle génération d'adsorbants a été étudiée en vue d'applications analytiques (tubes de prélèvement). L'atmosphère créée résultait d'un panel de molécules organiques qui sont largement répandues dans l'émission des effluents gazeux : alcanes, alcènes, aromatiques, chlorés, oxygénés et terpènes. Les composites à base de nanofibres de carbone ont été mis en compétition avec un adsorbant dit « universel » : le Tenax.

Les résultats ont permis de rendre compte de leur efficacité, en particulier dans le cas des composites NFC-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NFC-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> NiO / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: les analyses ont permis d'établir un facteur compris entre 10 et 20 en terme de capacité d'adsorption de COV entre les composites NFC et le Tenax.

Enfin, l'aspect économique a été étudié. Cette partie a mené à la proposition de dispositif de fabrication en vue de l'industrialisation du procédé d'hydrophobisation selon la méthode Chemical Vapour Deposition via la pyrolyse hétérogène non catalytique. Dans un premier temps, les calculs ont permis d'évaluer approximativement, sur la base des paramètres opératoires expérimentaux, les dépenses énergétiques et les dépenses en matières premières. Ces résultats ont conduit à une estimation du coût de revient de la fabrication à partir de 300 Kg de support minéral et au calcul de prix de vente de ces nouveaux adsorbants.

**Nom :** Laetitia MAJOLI

**Titre :** Etude des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes : application aux atmosphères odorantes et ou chargée en composés organiques volatils.

**Spécialité :** Sciences de l'Environnement

**Mots clés :** composés organiques volatils (COV)  
adsorbants hydrophobes  
zéolithes  
aluminés activés  
nanostructures de carbone

composés odorants  
pyrolyse catalytique  
pyrolyse non catalytique  
adsorption-régénération  
industrialisation

**Résumé :**

Les composés organiques volatils constituent l'une des principales sources de réaction photochimique dans l'atmosphère qui conduit à de nombreux dangers sur le plan environnemental. Ce phénomène au développement rapide du fait des progrès industriels a provoqué une prise de conscience qui s'est traduite par la mise en place de décrets visant à réduire et contrôler ces émissions. De nombreuses techniques permettant de solutionner ce problème existent mais sont cependant trop coûteuses pour pouvoir être développées industriellement.

Aujourd'hui, seule la mise en place d'une unité d'adsorption s'avère intéressante pour les industries : ces installations existent et emploient le charbon actif, adsorbant universel utilisé dans la plupart des procédés de traitement des gaz contaminés par des composés organiques volatils. Toutefois, l'inflammabilité et la friabilité de ces matériaux actifs, leurs durées de vie réduites, ainsi que les difficultés de leur régénération mettent en question leur universalité en tant qu'adsorbants industriels. Il apparaît donc nécessaire de favoriser le développement et l'application d'adsorbants alternatifs dont les propriétés physico-chimiques permettraient de pallier les faiblesses des CA.

L'objectif de ces travaux de recherches consiste à élaborer des matériaux hydrophobes sur la base de supports minéraux existants tels que les aluminés activés et les zéolithes : la carbonisation de la surface permet de conférer à ces matériaux un caractère hydrophobe tout en respectant un cahier des charges : conservation des propriétés poreuses, une bonne thermorésistance en vue de leur régénération ainsi qu'une dureté élevée permettant une viabilité du produit.

Pour ce faire, la méthode Chemical Vapour Deposition a été mise en œuvre : la pyrolyse catalytique non hétérogène a permis de démontrer la faisabilité de cette étude et a conduit à l'élaboration d'un produit SPH 538 E Ac-H présentant une capacité d'adsorption proche du charbon actif et une facilité à désorber les molécules organiques. La pyrolyse catalytique a conduit à l'élaboration de nanostructures de carbone sur la base de catalyseurs d'oxydes métalliques : ces matériaux totalement hydrophobes et parfaitement régénérables présentent des caractéristiques adaptées au domaine analytique.

Dans l'optique, d'une éventuelle commercialisation de ces adsorbants hydrophobes, une étude économique permettant d'évaluer le coût de revient de la production de ce produit est présentée.