

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :
Nicolas BRODU

le : mercredi 5 décembre 2012

Titre :

Etude d'un procédé d'ozonation avancée sur zéolithe pour le traitement
d'effluents organiques gazeux

Ecole doctorale :
Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :
Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

Directeur(s) de Thèse :
Marie-Hélène MANERO - Professeur d'Université (Université de Toulouse)
Caroline ANDRIANTSIFERANA - Maître de Conférences (Université de Toulouse)

Rapporteurs :
Annabelle COUVERT - Professeur d'Université (ENSCR)
Laurence LE COQ - Professeur des Ecoles des Mines (Ecole des Mines de Nantes)

Membre(s) du jury :
Joël ALBET - Professeur d'Université (Université de Toulouse)
Jean-Stéphane PIC - Maître de Conférences (Université de Toulouse)
Ludovic PINARD - Maître de Conférences (Université de Poitiers)
Sabine SOCHARD - Maître de Conférences (Université de Pau et des Pays de l'Adour)

*Etude d'un procédé d'ozonation avancée sur zéolithe
pour le traitement d'effluents organiques gazeux*

*« La connaissance s'acquiert par l'expérience,
tout le reste n'est que de l'information. »*
Albert Einstein

Remerciement

Les travaux de recherches ont été effectués au sein du Laboratoire Génie Chimique (LGC-CNRS, UMR 5503), situé à Toulouse. Ces travaux ont été financés à l'aide d'une allocation du Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Je les remercie de m'avoir donné la possibilité de réaliser cette thèse.

Je remercie tout d'abord mes directeurs de thèse Marie-Hélène Manéro, Caroline Andriantsiferana et Jean-Stéphane Pic pour leur encadrement et la confiance qu'ils m'ont accordée ainsi que pour tout ce qu'ils ont su m'apporter à la fois humainement et scientifiquement pendant ces trois années. Merci à vous trois pour la liberté que vous m'avez laissée dans mon travail. Ce fut un plaisir de travailler avec vous.

Ce travail est aussi le résultat d'une collaboration avec l'université Catholique de Concepción (UCSC) au Chili dans le cadre d'un projet ECOS (projet n°C11E08). Merci à l'organisme ECOS-CONICYT pour le financement d'une mission de 6 semaines au Chili. Je remercie plus particulièrement le Professeur Hector Valdés de l'UCSC qui a collaboré avec Marie-Hélène Manéro sur ce projet. Il m'a accueilli chaleureusement au Chili où nous avons eu de nombreuses discussions constructives sur le sujet. Je souhaite également remercier Victor de Tomé, « la plus belle ville du monde », et Serguei avec qui j'ai énormément apprécié travailler et partagé de bons moments.

Je souhaite remercier Sabine Sochard pour sa collaboration et son implication ainsi que de sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ton contact.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'examiner mon travail, plus particulièrement Annabelle Couvert et Laurence Le Coq qui ont rapporté sur ce travail. Je les remercie pour leurs commentaires, leurs conseils pertinents et les pistes scientifiques qu'ils ont dégagées. Je remercie Joël Albet d'avoir accepté de présider le jury.

J'adresse aussi mes remerciements à toute l'équipe technique du LGC qui m'a aidé à la réalisation de mes expérimentations et en particulier Jean-Louis Nadalin. Je remercie aussi toute l'équipe de la plateforme analytique : Marie-Line de Solan-Bethmale, Marie-Line Pern, Christine Rey-Rouch et Gwennaëlle Raimbeaux.

Je souhaite remercier Patricia Uliana ainsi que Danielle Bouscary, Claudine Lorenzon, Jean-Luc Labeyrie, Maria Escobar Munoz et Alain Philip pour leur disponibilité, leur efficacité et leur bonne humeur.

Je remercie aussi Khairul Nizam Saiful Empon pour sa participation à ces travaux en tant que stagiaire.

Je tiens ensuite à remercier mes amis et collègues doctorants du LGC avec qui j'ai partagé de très bons moments : Marianne le Bigaut, Marc, Andrès, Gabriel, Harold, Fabien, Aurélie, Antoine, Nicholas, Benjamin, Filipa, Sofia, Imane, Séda, Carole, Ben le stagiaire et tous les autres !

Mes remerciements sont aussi pour les sportifs du mercredi soir pour les parties de Volleyball ou de Football, l'équipe du Futsal du TOAC, le Tommy's.

Enfin je remercie mes parents, mes sœurs et ma famille. Merci de m'avoir toujours laissé libre de mes choix et de m'avoir soutenu jusqu'au bout. Merci à Floriane pour sa présence et son soutien durant ses trois années à Toulouse.

Merci à toutes et tous

Production scientifique

Ce travail a donné lieu à des communications orales, par poster listées ainsi qu'à publication ci-dessous.

- Publication dans une revue internationale avec comité de lecture

BRODU N., ZAITAN H., MANERO M.-H., PIC J.-S., Removal of Volatil Organic Compounds by heterogeneous ozonation on microporous synthetic alumino silicate, *Water Science & Technology*, 2020–2026, 2012

- Communications dans un Congrès international

Communication par poster

BRODU N., MANERO M.-H., ANDRIANTSIFERANA C., PIC J.-S., VALDES, H., Influence of chemical properties of synthetic zeolites on gaseous ozone removal, *International Conference AOTs-18*, Jacksonville, United States, nov 2012.

Communications orales

BRODU N., ZAITAN H., MANERO M.-H., PIC J.-S., Removal of Volatil Organic Compounds by heterogeneous ozonation on microporous synthetic alumino silicate, 4th IWA conference on Odours and VOCs, Vitoria, Brazil, oct 2011.

BRODU N., MANERO M.-H., ANDRIANTSIFERANA C., PIC J.-S., Effect of different hydrophobic zeolites on VOC removal by catalytic ozonation process, *International Conference AOTs-17*, San Diego, United States, nov 2011.

- Communications dans un congrès national et francophone

Communications par poster

BRODU N., MANERO M.-H., ANDRIANTSIFERANA C., PIC J.-S., Réactivité de l'ozone sur différents types de zéolithes, *13^{ème} Congrès Français de Génie des Procédés*, Lille Nov-2011.

ZAITAN H., BRODU N., MANERO M.-H., PIC J.-S., Traitement de l'air chargé en composés organiques odorants par combinaison des procédés d'adsorption et d'ozonation, *GLS 6*, Marrakech, Maroc, 8-11 mai 2012

Publication publiée dans *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Numéro 102 - 2012 2-910239-76-4, Ed. SFGP, Paris, France

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	7
1. ADSORPTION SUR ZEOLITHES.....	9
1.1 GENERALITES SUR L'ADSORPTION	9
1.1.1 Principe.....	9
1.1.2 Adsorbants	9
1.2 LES ZEOLITHES	10
1.2.1 Généralités.....	10
1.2.2 Structure des zéolithes étudiées.....	11
1.2.3 Principales caractéristiques des zéolithes.....	13
1.2.4 Adsorption des COV dans les zéolithes.....	16
1.3 MODELISATION DE L'ADSORPTION	17
1.3.1 Isotherme d'adsorption	17
1.3.2 Modélisation de l'adsorption dans un lit de zéolithes.....	20
2 OZONATION	27
2.1 PROPRIETE DE LA MOLECULE D'OZONE.....	27
2.2 MECANISMES D'OXYDATION PAR L'OZONE.....	28
2.2.1 la voie directe.....	28
2.2.2 la voie indirecte.....	28
2.3 REACTIVITE DE L'OZONE SUR LES MATERIAUX VIERGES EN PHASE GAZ.....	29
2.3.1 Interaction de l'ozone sur les oxydes	29
2.3.2 Réactivité de l'ozone sur les zéolithes.....	30
2.4 OZONATION DES COMPOSES ORGANIQUES EN PRESENCE DE SOLIDES.....	31
2.4.1 Ozonation catalytique sur les zéolithes	31
2.4.2 Oxydation du toluène par l'ozone	32
CHAPITRE II : MATERIELS, PRODUITS ET METHODES.....	35
1. COMPOSE ORGANIQUE VOLATIL	37
2. ZEOLITHES	37
3. SYSTEMES EXPERIMENTAUX.....	38
3.1 ISOTHERME D'ADSORPTION	38
3.1.1 Descriptif du dispositif.....	38
3.1.2 Protocole expérimental	39
3.1.3 Courbe d'étalonnage.....	40
3.2 REACTEUR PILOTE	41
3.2.1 Description de l'installation.....	41
3.2.2 Protocoles opératoires	44
3.2.3 Exploitations des résultats	45
3.3 MINI-REACTEUR	46
4. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES ZEOLITHES.....	48
4.1 ANALYSES DES PROPRIETES PHYSIQUES.....	48
4.1.1 Surface spécifique et volume poreux.....	48
4.1.2 Masses volumiques.....	49
4.1.3 Microscopie électronique.....	49
4.1.4 Analyse thermogravimétrique	50
4.2 ANALYSES DES PROPRIETES CHIMIQUES	50
4.2.1 Fonctions de surface	50
4.2.2 Fonctions de surface acide (acide de Lewis et de Brønsted).....	51

4.3	ANALYSE DES COMPOSES ORGANIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	52
4.4	ANALYSES DES ESPECES ADSORBEES SUR LA ZEOLITHE	53
4.4.1	<i>Analyse HPLC</i>	53
4.4.2	<i>Analyses de l'ozone</i>	55
CHAPITRE III : ETUDE DES PROPRIETES DES MATERIAUX ET DE LA REACTIVITE AVEC L'OZONE... 57		
1.	CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ZEOLITHES VIERGES	58
1.1	MASSES VOLUMIQUES ET POROSITE	58
1.2	VOLUME POREUX ET SURFACE SPECIFIQUE	58
1.3	DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES	60
1.4	ANALYSE MICROSCOPIQUE	61
1.5	ANALYSE FTIR DE LA STRUCTURE	63
1.5.1	<i>Zone entre 400 et 1300 cm⁻¹</i>	63
1.5.2	<i>Zone entre 3500 et 3800 cm⁻¹</i>	64
1.6	QUANTIFICATION DES SITES ACIDES DE BRØNSTED ET DE LEWIS	65
2.	REACTIVITE DE L'OZONE SUR LES ZEOLITHES	67
2.1	ESSAIS SUR PILOTE.....	67
2.1.1	<i>Suivi de l'ozone et de la température</i>	68
2.1.2	<i>Analyse de la surface des zéolithes</i>	71
2.1.3	<i>Détection de l'ozone dans les zéolithes</i>	74
2.1.4	<i>Conclusions sur l'interaction de l'ozone sur les zéolithes</i>	76
2.2	INFLUENCE DES PROPRIETES CHIMIQUES ET DE LA STRUCTURE DES ZEOLITHES	76
2.2.1	<i>Influence des sites acides de Lewis sur la décomposition de l'ozone</i>	76
2.2.2	<i>Influence de la structure de la zéolithe sur la décomposition de l'ozone</i>	77
2.2.3	<i>Conclusion sur l'influence des propriétés sur la décomposition de l'ozone</i>	78
2.3	INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LA DECOMPOSITION DE L'OZONE.....	78
2.3.1	<i>Effet de la hauteur du lit</i>	79
2.3.2	<i>Effet du diamètre de particule</i>	79
2.3.3	<i>Effet de la concentration d'ozone en entrée</i>	81
2.3.4	<i>Conclusions sur l'influence des conditions opératoires</i>	86
3.	PROPOSITION D'UN MECANISME DE DECOMPOSITION DE L'OZONE SUR LES ZEOLITHES 86	
3.1	ETAPES DURANT LA DECOMPOSITION DE L'OZONE.....	86
3.2	DESACTIVATION DES SITES ACIDES DE LEWIS	87
3.3	REACTIVITE DES ESPECES OXYDANTES SECONDAIRES	88
CONCLUSIONS DU CHAPITRE III.....		90
CHAPITRE IV : ADSORPTION DU TOLUENE SUR DIFFERENTS TYPES DE ZEOLITHES : EXPERIENCES ET MODELISATIONS		91
1.	ISOTHERME D'ADSORPTION DU TOLUENE.....	92
1.1	DETERMINATIONS EXPERIMENTALES	92
1.1.1	<i>Mordenite</i>	92
1.1.2	<i>ZSM-5</i>	93
1.1.3	<i>Faujasite</i>	95
1.1.4	<i>Comparaison des capacités d'adsorption des zéolithes</i>	95
1.2	MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	96
1.2.1	<i>Mordenite</i>	96
1.2.2	<i>ZSM-5</i>	97
1.2.3	<i>Faujasite</i>	99
1.3	CONCLUSIONS SUR LES ISOTHERMES	100

2.	COURBES DE PERCEE.....	100
2.1	COURBES DE PERCEE EXPERIMENTALES.....	100
2.1.1	<i>Influence du type de matériaux</i>	100
2.1.2	<i>Influence du diamètre de particule</i>	103
2.2	MODELISATION DES COURBES DE PERCEES.....	103
2.2.1	<i>Systèmes d'équations</i>	103
2.2.2	<i>Résolution du système</i>	105
2.3	RESULTATS DE LA SIMULATION DES COURBES DE PERCEE.....	105
2.3.1	<i>Dispersion axiale</i>	105
2.3.2	<i>Influence du modèle de l'isotherme</i>	107
2.3.3	<i>Résultats de la simulation sur les différentes zéolithes</i>	107
2.4.	MODELISATION DE LA ZSM-5 PROTONNEE.....	109
2.4.1	<i>Description du modèle à deux sites</i>	110
2.4.2	<i>Résultats</i>	112
2.5	MECANISMES DE TRANSFERT LIMITANT L' ADSORPTION DU TOLUENE DANS LES ZEOLITHES.....	114
2.5.1	<i>Limitation du transport du toluène par la résistance de transfert interne</i>	114
2.5.2	<i>Diffusion à l'intérieur de la zéolithe</i>	115
	CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV.....	116
	 CHAPITRE V : OZONATION EN PHASE ADSORBEE : ETUDE DU PROCEDE AD-OZ	117
1.	REGENERATION DU LIT DE ZEOLITHES.....	118
1.1	MISE EN EVIDENCE D'UN FRONT DE REACTION.....	118
1.2	EFFICACITE DE LA REGENERATION PAR L'OZONE.....	120
1.3	CONSOMMATION D'OZONE.....	121
1.4	ANALYSE DES SOUS -PRODUITS.....	123
1.4.1	<i>Phase gaz</i>	123
1.4.2	<i>Phase solide</i>	124
1.5	CONCLUSIONS SUR LA COMPARAISON DES ZEOLITHES.....	127
1.6	INFLUENCE DU TRANSPORT INTERNE.....	128
2.	INFLUENCE DE L'HUMIDITE RELATIVE SUR LE PROCEDE AD-OZ.....	130
2.1	CAS DES Z-H-3 ET MOR-3.....	130
2.1.1	<i>Adsorption et régénération des zéolithes</i>	130
2.1.2	<i>Désorption du toluène durant la phase d'ozonation</i>	131
2.1.3	<i>Minéralisation du toluène durant la phase d'ozonation</i>	132
2.1.4	<i>Accumulation des sous-produits dans la zéolithe</i>	134
2.1.5	<i>Synthèse des résultats pour le cas des Z-H-3 et MOR-3</i>	136
2.2	CAS DES ZEOLITHES FAU-3 ET Z-H-1.5.....	136
2.2.1	<i>Adsorption et régénération des zéolithes</i>	136
2.2.2	<i>Désorption du toluène durant la phase d'ozonation</i>	136
2.2.3	<i>Minéralisation du toluène durant la phase d'ozonation</i>	137
2.2.4	<i>Accumulation des sous-produits dans la zéolithe</i>	137
2.3	SYNTHESES DES RESULTATS DE L'INFLUENCE DE L'HUMIDITE RELATIVE SUR LES 4 ZEOLITHES.....	138
3.	INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'OZONE EN ENTREE.....	139
3.1	EFFET SUR LA DESORPTION DU TOLUENE.....	140
3.2	EFFET SUR LA MINERALISATION DU TOLUENE.....	141
3.4	ACCUMULATION DES SOUS-PRODUITS DANS LA ZEOLITHE.....	142
3.5	REGENERATION DES ZEOLITHES.....	143
3.6	CONCLUSIONS SUR L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'OZONE EN ENTREE.....	144
	CONCLUSIONS DU CHAPITRE V.....	145

CONCLUSION GENERALE	147
NOMENCLATURE	155
LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES	161
ANNEXES	169
BIBLIOGRAPHIE.....	201

Introduction Générale

La pollution atmosphérique, causée majoritairement par les activités anthropiques, engendre de nombreuses conséquences mondiales au niveau environnemental, telles que les pluies acides, l'appauvrissement de la couche d'ozone, l'accroissement de l'effet de serre ou encore la pollution photochimique. Depuis la convention de Genève en 1979, de nombreux accords et protocoles internationaux ont été signés pour l'amélioration de la qualité de l'air mais aussi pour éviter l'aggravation des effets sur le climat.

Parmi les nombreux polluants identifiés, les composés organiques volatils (COV) sont des substances chimiques largement utilisées dans l'industrie du fait de leur propriété de solvatation et de leur volatilité. La Directive Européenne du 11 mars 1999 définit un COV comme étant « tout composé organique ayant une pression de vapeur de 10 Pa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières ».

Dans les régions industrialisées, les émissions anthropiques des COV sont plus importantes que les sources naturelles (activité volcanique ...). En France, ces dernières représentent seulement 21 % des émissions totales en 2009 (ADEME 2009). Le secteur résidentiel (39 %) et l'industrie manufacturière (35 %) sont responsables de la principale part des émissions (852 kt en 2010) du fait de l'utilisation de peintures et de solvants, comme le montre la Figure 1.

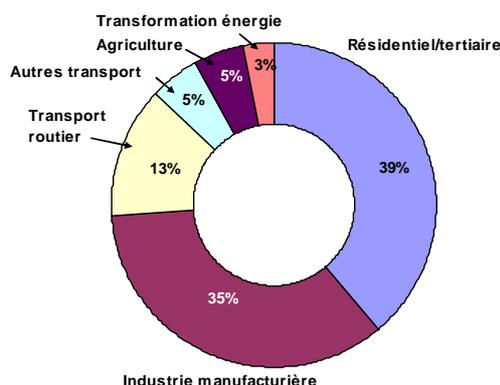


Figure 1 : Répartition des rejets des COV non méthanique en France en 2010 (Citepa 2012)

Les émissions de COV ont des conséquences directes (risques toxicologiques) et indirectes (pollution photochimique) sur l'Homme et sur le milieu environnant récepteur. Pour l'homme, les dangers associés à l'exposition aux COV sont multiples. Les solvants présentent, à des degrés divers, des risques d'irritation de la peau et des muqueuses; être dangereux pour le système nerveux et engendrer des troubles cardiaques, digestifs... Certains COV, comme le benzène, sont cancérigènes, tératogènes ou mutagènes. Du point de vue environnemental, les COV réagissent avec les oxydes d'azote, sous l'effet du rayonnement solaire, modifiant le cycle naturel de Chapman, pour former de l'ozone troposphérique (pollution photochimique). Ce dernier peut affecter les capacités respiratoires de l'Homme, perturber l'activité photosynthétique des végétaux et agir sur le climat. Les COV participent également à la pollution olfactive, ce qui est une problématique récente en France avec une ampleur telle qu'elle est devenue le deuxième motif de plainte (ADEME 2010). Même si les niveaux de

concentrations en polluants odorants n'induisent aucun risque direct, les nuisances olfactives générées peuvent avoir un impact psychologique négatif.

Pour limiter les risques dus aux COV, un certain nombre de protocoles et directives ont été mis en place au niveau européen et international, afin de limiter les risques de pollution. L'Europe, à travers les accords de Göteborg (1999), a permis de diminuer, les rejets en polluants atmosphériques de près de 57%, entre 1997 et 2010. La directive NEC (National Emission Ceilings), créée en 2001, a renforcé ces accords, et réfléchit sur un nouveau seuil en 2020 (Schucht 2009). Au niveau national, de nombreux arrêtés découlant des lois internationales ont paru, de même que des décrets, des normes et des circulaires (ADEME 2009; Philipe 2012). Le code de l'environnement fixe des valeurs limites moyennes d'exposition (VME) à ne pas dépasser. Des schémas de Maîtrise des Emissions (SME) de COV par secteur (pétrochimie, solvant ...) ont été mis en place afin d'aider les industriels à respecter la loi. Par ailleurs, la taxe sur les activités polluantes (TGAP) est en vigueur pour les industries émettant plus de 150 T COV/an.

Plusieurs approches sont possibles afin de respecter la législation concernant les rejets en COV. L'approche préventive du type « technologie propre », en diminuant à la source les rejets de COV est de préférence à privilégier. Cependant, les techniques de traitements sont souvent utilisées. Le choix du procédé de traitement des COV dépend de nombreux facteurs : la nature des COV, les concentrations de COV, le nombre de COV, les débits à traiter (Le Cloirec 2004) ou encore le coût des procédés (Khan; Ghoshal 2000; Kumar et al. 2011). Les procédés peuvent être regroupés selon leur mode d'action :

- *procédés récupératifs* : absorption, adsorption, condensation, procédés membranaires,
- *procédés destructifs* : oxydations thermique et catalytique, traitements biologiques, procédés photocatalytiques, absorption avec réaction chimique

L'oxydation thermique représente environ 60% des traitements des COV (Le Cloirec 2004). Elle est adaptée pour des débits et des concentrations importants. Elle peut néanmoins générer des sous-produits et être énergivore. Alors que le traitement des émissions fortement concentrées et canalisées est de mieux en mieux maîtrisé, les rejets des effluents faiblement chargés en COV, diffus ou canalisés restent un problème majeur (Wang et al. 2001). L'adsorption sur un solide est l'alternative la plus intéressante pour une gamme variée de débits et de concentrations en COV à traiter puisqu'il présente l'avantage d'être un procédé flexible nécessitant peu d'énergie et des faibles coûts de fonctionnement opératoires (Guillemot et al. 2007; Khan, Ghoshal 2000; Serrano et al. 2007; Zhang et al. 2012). L'adsorption a été identifiée comme un traitement particulièrement efficace pour les effluents peu chargés (Baek et al. 2004; Das et al. 2004). La régénération est généralement thermique ou s'opère en diminuant la pression. L'adsorption sur le charbon actif (CA*) est plus courante du fait du faible coût du matériau, de sa grande surface spécifique et de sa faible sélectivité par rapport aux COV. Cependant, les risques d'inflammation d'installations existent et l'efficacité du charbon actif est sensible à l'humidité relative (Zhao et al. 1998). L'utilisation de zéolithes hydrophobes pourrait permettre de s'affranchir de ces deux inconvénients majeurs.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) font l'objet d'une recherche accrue. La photocatalyse (Guo et al. 2008; Sleiman et al. 2009), l'ozonation catalytique (Einaga et al. 2011; Kwong et al. 2008a), les technologies par plasma à froid (Huang et al. 2011) et la photolyse (Chang et al. 2009; Shen; Ku 1999) sont des exemples de POA étudiés. Leur but commun est de créer des espèces oxydantes (oxygène atomique, radicaux hydroxyle...) très réactives et peu sélectives par rapport à la nature des COV (Legube, Karpel Vel Leitner 1999). De plus, la température de réaction est nettement plus faible que celle de l'oxydation catalytique (Naydenov; Mehandjiev 1993; Xi et al. 2005).

Lors des travaux précédents menés dans l'équipe, Pierre Monneyron (Monneyron 2004) a comparé deux technologies d'oxydation avancée pour traiter les COV faiblement chargés en phase gaz : la photocatalyse et l'ozonation. Le couplage de l'adsorption avec l'ozonation catalytique sur les zéolithes a donné des résultats prometteurs, permet d'éliminer le polluant et de régénérer le lit d'adsorbant. Le polluant n'est pas juste transféré comme lors de la désorption thermique. En réalisant l'étape d'adsorption, le polluant est concentré dans un milieu poreux et est plus facilement oxydé en utilisant les mêmes conditions opératoires (pression et température ambiante).

L'objectif des recherches menées au cours de ma thèse est de poursuivre les travaux de Pierre Monneyron concernant le procédé d'adsorption et de régénération par ozonation sur les zéolithes. Le choix de l'adsorbant s'est porté sur ces matériaux du fait de leur stabilité chimique et thermique puisque l'ozonation met en jeu des oxydants puissants. De plus, le caractère hydrophobe des zéolithes choisies devrait limiter la compétition entre les COV et l'humidité des effluents à traiter. L'étude expérimentale vise à déterminer l'influence des propriétés des zéolithes sur les deux phases du procédé, l'adsorption et l'ozonation, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. La modélisation de l'adsorption des COV sur les zéolithes est également réalisée. Enfin, l'optimisation du procédé d'ozonation est le dernier point de ma thèse. L'influence des conditions opératoires telles que la concentration d'ozone en entrée, l'humidité relative de l'effluent et de l'air ozoné seront étudiés.

Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique est réalisée sur les généralités et les travaux déjà menés sur le procédé d'adsorption et d'ozonation. Les différentes zéolithes utilisées lors de la thèse sont également présentées dans ce premier chapitre. Le second chapitre est consacré aux différentes techniques analytiques et aux réacteurs utilisés durant ma thèse. Les chapitres III et IV concernent les interactions entre l'ozone et les zéolithes puis entre le COV et les zéolithes. Dans le chapitre IV, la modélisation des courbes de percée est discutée. Enfin, le dernier chapitre est consacré à la régénération du lit d'adsorbant chargé en COV par l'oxydation à l'ozone.

Chapitre I :

Synthèse Bibliographique

1. Adsorption sur zéolithes

De nombreux domaines d'activités dont la pétrochimie, la chimie fine et en protection de l'environnement (traitement eau, air) utilisent l'adsorption. Cette technique est appliquée dans le domaine de la purification des gaz (biogaz, déshumidification), la récupération de solvants, le stockage de CO₂ (Dabrowski 2001). De nombreux ouvrages de références traitent des différents aspects de l'adsorption (théorie, modélisation) (Meunier 2005; Rouquérol 1999; Ruthven 1984; Sun 2005; Tien 1994).

1.1 Généralités sur l'adsorption

1.1.1 Principe

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et les cavités à l'intérieur de l'adsorbant (Sun 2005).

Deux processus permettent l'adsorption des molécules sur l'adsorbant : la physisorption et la chimisorption. La physisorption est basée sur les forces de Van der Waals. Ces dernières retiennent les molécules dans le volume des pores (Sun 2005). Elles correspondent à des interactions de faibles énergies (dizaines de kJ.mol⁻¹). La physisorption est un processus facilement réversible. Contrairement à la physisorption, la chimisorption implique une réaction chimique sur des sites de surfaces spécifiques. Une liaison chimique se crée entre l'adsorbat et la surface de solide. Ce phénomène est lent, parfois irréversible et met en jeu des énergies d'adsorption importantes (40 kJ.mol⁻¹).

1.1.2 Adsorbants

Le choix des adsorbants est un élément clef de l'efficacité du procédé. Au sens strict, tous les matériaux sont des adsorbants, mais seuls ceux possédant des capacités d'adsorption élevées sont intéressants pour les applications industrielles.

L'adsorbant doit en priorité posséder une large surface spécifique, directement liée à la capacité d'adsorption du solide, ainsi qu'un réseau de pores assez large pour faciliter la diffusion des molécules à l'intérieur du solide (Das et al. 2004). L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a classifié la taille des pores en trois catégories :

- les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm,
- les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm,
- les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

Les adsorbants sont également caractérisés par le volume poreux, les fonctions de surface de l'adsorbant et la taille de particules qui conditionne la vitesse d'adsorption et la perte de charge dans le lit (Sun 2005). Le mode de régénération de la couche de lit saturée est un autre facteur important lors de la sélection (Baek et al. 2004).

Le Tableau I. 1 dresse la liste des adsorbants commercialisés. En plus, de ceux cités dans le tableau, les aluminosilicates mésoporeux sont également utilisés (Dabrowski 2001).

Tableau I. 1 : Principaux adsorbants industriellement utilisés (Sun 2005)

Adsorbant	Surface spécifique (m ²)	Taille des pores (nm)
Charbon actif	400 à 2000	1 à 4
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8
Gels de silice	600 à 800	2 à 5
Aluminium activé	200 à 400	1 à 6

Généralement, les charbons actifs, par leur faible coût et leur large surface spécifique, sont les plus adaptés dans l'adsorption (Blocki 1993). Ils sont obtenus à partir de matériaux carbonés par des processus de carbonisation contrôlés. Ils peuvent être synthétisés à partir de déchets, un atout pour leur valorisation (Lebigue-Julcour et al. 2010). Cependant, dans le cadre du traitement des effluents de COV, de nombreuses études comparant CA* avec les zéolithes ont mis en évidence la limite des premiers (Yun et al. 1998; Zhao et al. 1998). Un risque d'auto-inflammation à des températures relativement basse (120 °C) est élevé sur les CA* (Baek et al. 2004; Delage 2000). Ainsi, industriellement, ce sont des difficultés supplémentaires pour régénérer le CA*. De plus, les effluents à traiter possèdent en général une forte humidité relative. Les CA* adsorbent préférentiellement l'eau par rapport au COV, limitant ainsi l'efficacité du traitement (Delage 2000).

Les zéolithes hydrophobes ont été identifiées comme une alternative intéressante au charbon actif pour ce domaine d'utilisation de l'adsorption (Guillemot et al. 2007; Yun et al. 1998; Zhao et al. 1998). De plus, la zéolithe est utilisée comme catalyseur dans de nombreux domaines (pétrochimie).

1.2 Les zéolithes

Les zéolithes sont utilisées comme tamis moléculaires, dans de nombreuses industries, notamment la catalyse, l'adsorption, les procédés séparatifs et dans le contrôle de la pollution (Zhao et al. 1996).

1.2.1 Généralités

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant d'enchaînements de tétraèdres de SiO₄ et AlO₄. Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène. Cela crée des réseaux cristallins de taille régulière contrairement aux autres adsorbants. Le cation compensateur (Mⁿ⁺) neutralise la charge globale négative induite par l'oxygène. La formule brute des zéolithes est la suivante :



La porosité, la taille et la forme des pores et le volume microporeux caractérisent la structure. Chaque structure a un diamètre d'ouverture des pores propre, ce qui peut empêcher les

molécules plus grosses à passer dans certains matériaux. C'est l'effet stérique. Par exemple, les molécules au dessus de 6,2 Å ne peut être adsorbées dans la ZSM-5 (Lee et al. 2008). La géométrie des pores est un facteur important sur sa capacité d'adsorption ainsi que la diffusion des composés.

Le ratio entre la teneur en silicates et en aluminates (Si/Al₂) donne une indication sur le caractère hydrophile des zéolithes. Au dessus d'une valeur de 8-10, elle est théoriquement hydrophobe (Ruthven 1984). L'ajout d'un liant est souvent nécessaire pour agglomérer les cristaux zéolithiques et former des particules de quelques millimètres. La création de mésoporosité est induite entre les cristaux, formant ainsi un matériau bimodal.

Les zéolithes de synthèse ont remplacé progressivement les zéolithes naturelles. Depuis les années 1980, les études sur la conception et la performance des zéolithes ont fortement augmenté. Il a été créé en 1977 une commission, *International Zeolite Structure Commission (IZA)* avec l'objectif d'établir et de suivre l'évolution des structures de zéolithes. La base de données est disponible sur le site de l'IZA (Structure Commission of the International Zeolite). En 2009, plus de 190 structures de zéolithes ont été identifiées et synthétisées. Leur nombre augmente régulièrement (133 en 2002 (Monneyron 2004), 175 en 2007 (Zones et al. 2007)). Industriellement, moins d'une vingtaine de types de zéolithes sont couramment utilisés dont la ZSM-5, la faujasite, la zéolithe A, la Beta et la mordenite (Cejka et al. 2011; Guisnet, Ribeiro 2006; Zones et al. 2007). Compte tenu de leur nombre, seules les zéolithes étudiées seront détaillées : la faujasite, la ZSM-5 et la mordenite.

Les zéolithes se trouvent principalement sous forme de poudre ou de grains mais d'autres mises en formes sont en cours de développement pour diminuer la pertes de charge, augmenter la surface spécifique et développer les réseaux macroporeux : les fibres, les monolithes, mousses (Kosuge et al. 2007). Des systèmes membranaires à base de ZSM-5 ou encore de mordenite font également l'objet d'une recherche croissante afin de purifier l'air de nombreux polluants (Aguado et al. 2004).

1.2.2 Structure des zéolithes étudiées

1.2.2.1 La faujasite

La Figure I. 1 présente la structure de la faujasite (FAU). La structure poreuse comprend des supercages de 13 Å de diamètre, connectées à quatre autres supercages par des fenêtres circulaires d'environ 7,4 Å. A l'opposé des prismes hexagonaux et des cages sodalites peu accessibles, ces supercages sont accessibles à de grosses molécules organiques. Une maille élémentaire de faujasite est constituée de 192 tétraèdres formant huit supercages et huit cages sodalites. Les faujasites sont une des zéolithes les plus poreuses avec un volume poreux relatif de 48 % du volume total (Breck 1974).

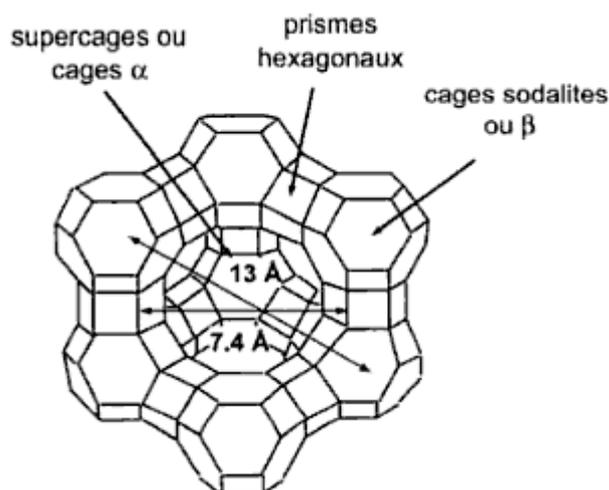


Figure I. 1 : Structure de la faujasite (Guisnet; Ribeiro 2006)

1.2.2.2 La Mordenite

La mordenite (MOR) possède un réseau poreux bidimensionnel représenté sur la Figure I. 2. Il se compose de deux types de pores : des grands pores, d'ouverture elliptique $6,5 \times 7 \text{ \AA}$, reliés entre eux par des plus petits pores d'ouverture $2,6 \times 5 \text{ \AA}$. La majorité des molécules organiques ne peut pénétrer que dans les grands pores, limitant à une dimension le réseau poreux de la MOR. 28 % du volume total est poreux soit $0,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, et seulement $0,11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les grands pores (Breck 1974).

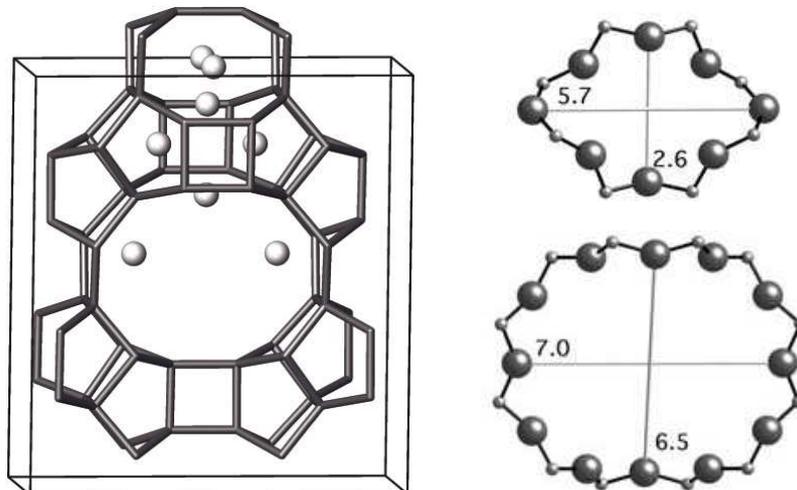


Figure I. 2 : Structure et dimensions des pores de la mordenite (Kulprathipanja 2010)

1.2.2.3 La ZSM-5

Le réseau poreux de la ZSM-5 est tridimensionnel et composé de deux groupes de canaux interconnectés, comme le montre la Figure I. 3. La maille élémentaire de la structure du ZSM-5 est composée de canaux rectilignes et de canaux interconnectés sinusoïdaux. Les canaux rectilignes ont une section de $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ et sont reliés entre eux par un faisceau perpendiculaire de quatre canaux sinusoïdaux d'ouverture de $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ et $4,6 \text{ \AA}$ de long. Les

intersections entre les deux types de canaux mesurent 6,6 Å de long. La profondeur de ces deniers est 8 Å (Rouquérol 1999). Le volume microporeux de ce réseau est $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

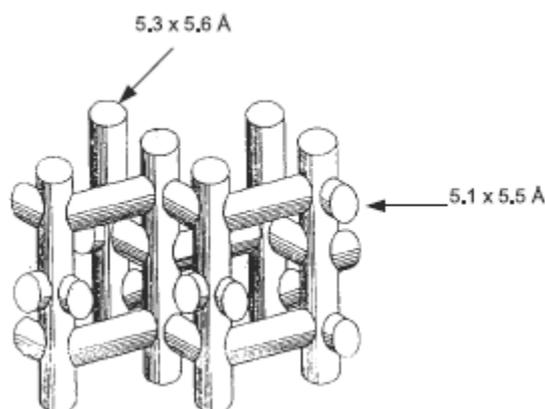


Figure I. 3 : Représentation schématique de la ZSM-5 (Guisnet, Ribeiro 2006)

Les cavités sont moins accessibles que celles de la faujasite. La ZSM-5, compte tenu de sa faible teneur en aluminium, présente de bonnes stabilités chimique et thermique.

1.2.3 Principales caractéristiques des zéolithes

La synthèse de la zéolithe a une influence sur les propriétés de ces dernières. Les caractéristiques présentées telles que la structure et la teneur en aluminium, sont contrôlés lors de la synthèse des zéolithes (Auroux, Weitkamp 2008). Outre la structure, les principales caractéristiques des zéolithes sont exposées dans ce paragraphe.

1.2.3.1 Teneur en aluminium

Les propriétés catalytiques des zéolithes dépendent en partie de la teneur en aluminium, de sa distribution et de sa structure dans la zéolithe (Cejka et al. 2010). L'influence de la teneur en aluminium sur l'acidité des zéolithes est discutée dans le paragraphe suivant.

La quantité d'aluminium dans la structure influence le caractère hydrophobe. Ainsi, si la zéolithe contient une grande quantité d'aluminium, elle aura une grande affinité à l'eau et d'autres composés polaires (Ruthven 1984). Le ratio molaire Si/Al_2 donne une indication sur ce caractère. Un ratio de 8 à 10 est le seuil à partir duquel on peut considérer un comportement hydrophobe à la zéolithe. Naturellement, le ratio de nombreuses zéolithes est compris entre 1 et 5 selon la structure (Breck 1974). Pour obtenir des ratios Si/Al_2 plus élevés et donc des propriétés hydrophobes, un traitement de désalumination est nécessaire (Serrano et al. 2004). Il peut être fait directement lors de la synthèse de la zéolithe ou lors d'un post-traitement. Plusieurs méthodes existent afin de désaluminer la zéolithe : un traitement acide, par la vapeur ou encore par des solutions d'ammonium suivi d'un traitement thermique (Kuehne et al. 1998).

1.2.3.2 Nature du cation compensateur

Le cation compensateur a un impact avéré sur le caractère hydrophile de la zéolithe (Meininghaus; Prins 2000). De plus, la taille et la valence du cation influent sur les capacités d'adsorption en diminuant notamment la taille d'ouverture des pores. Par exemple sur la zéolithe A, le potassium (K^+), plus gros que le sodium (Na^+) réduit la taille d'ouverture de la zéolithe de 4 à 3 Å. De même l'utilisation du calcium (Ca^{2+}), bivalent permet de passer l'ouverture de 4 à 5 Å par rapport au sodium, monovalent (Zoulalian 2006).

Le cation compensateur donne également un caractère acide ou basique à la zéolithe. Le Césium donne un caractère plus basique à la zéolithe que le Lithium (Cejka et al. 2010), tandis que l'oxonium lui confère un caractère irréversiblement acide (Garrone; Fajula 2008).

1.2.3.3 Fonctions à la surface des zéolithes

La présence d'aluminium confère aux zéolithes des propriétés acides et donc des propriétés catalytiques. Les sites acides sont du types de Brønsted (site protonné) et de Lewis (capable d'accepter un doublet d'électrons) (Guisnet; Ribeiro 2006; Serrano et al. 2004).

a. Acidité de Brønsted

Les sites de Brønsted sont générés à la surface des zéolithes lorsque le silicicate est remplacé par un atome d'aluminium trivalent. Une charge négative est induite qui est compensée par un proton. Le schéma correspondant au site hydroxyle ponté, dans le Tableau I. 2, est le principal acide de Brønsted dans les zéolithes (Corma 2003). Les sites acides se situent seulement dans la structure (Marques et al. 2005). Les acides de Brønsted sont recherchés lors de la catalyse dans la pétrochimie.

La concentration et la force des sites acides dépendent de la concentration et de la position de l'aluminium dans la structure (Corma 2003). La force des sites acides de Brønsted dépend également de leur environnement, c'est-à-dire de la structure et de la composition chimique de la zéolithe (Auroux; Weitkamp 2008). La structure est définie par la coordination des tétraèdres TO_4 , l'angle T-O-T ou encore la longueur de la liaison T-O (Cejka et al. 2010).

b. Acidité de Lewis

Les oxydes ou les ions chargés positivement ont des propriétés d'acide de Lewis, c'est-à-dire des sites accepteurs de doublet d'électrons. Les sites de Lewis apparaissent suite à un défaut électronique de l'aluminium. Deux types de sites acides de Lewis sont présents dans les zéolithes : ceux présents dans la structure (*Framework Aluminium – FAL*) et ceux induits par la présence d'aluminium à l'extérieur de la structure (*Extra Framework Aluminium - EFAL*) (Marques et al. 2005). Les premiers sites ont une force plus élevée que les seconds. Les sites acides de Lewis peuvent être également créés suite à un traitement de déhydroxylation : au dessus de 550 °C, l'eau liée est désorbée, passant d'un acide de Brønsted en acide de Lewis (Stocker 2005) (Figure I. 4).

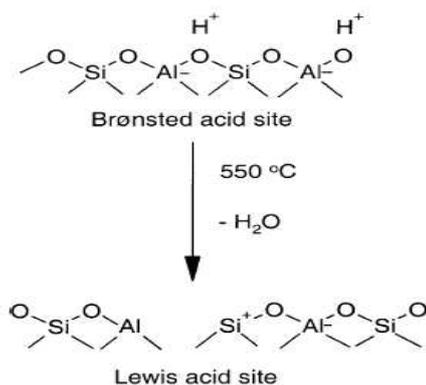


Figure I. 4 : transformation des sites acide de Brønsted en site acide de Lewis à 550 °C de manière simplifiée (Stocker 2005)

Les acides de Lewis ont une influence directe sur les propriétés catalytiques des zéolithes. Ils peuvent agir avec une base de Lewis et peuvent polariser des liaisons de molécules réactives. Les sites acides de Lewis peuvent également jouer le rôle d'accepteurs d'anions dans de nombreuses réactions (Auroux; Weitkamp 2008).

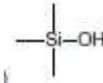
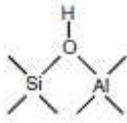
c. Mise en évidence des fonctions acides par l'étude des groupements hydroxyle

L'étude des groupements hydroxyle dans les zéolithes par Infra Rouge (IR) peut fournir des informations sur l'acidité. Le Tableau I. 2 récapitule les pics d'absorbance des groupes hydroxyle et leurs représentations schématiques. L'acidité de Brønsted des zéolithes provient pour l'essentiel des groupes hydroxyle pontés: Al(OH)Si (Guisnet; Ribeiro 2006). D'autres groupes hydroxyle sont toutefois présents, généralement créés par la désalumination des zéolithes au cours de leur prétraitement : groupes silanol, espèces aluminiques à l'extérieur de la structure, etc. Ces groupes hydroxyle présentent parfois une force acide suffisante pour catalyser certaines réactions (Guisnet; Ribeiro 2006). La force acide de Brønsted des groupements hydroxyle varie dans le sens suivant : Si1 < AlOH(II) << Al(OH)Si (Auroux; Weitkamp 2008).

Le pic à 3710-3740 cm⁻¹ est relié soit aux groupes silanol associés à des impuretés de silicates ou des groupes hydroxyle à l'extrémité de la structure zéolithique à la surface externe (Jiang 1997). Le pic à 3660 cm⁻¹ est relatif à une liaison hydroxyle sur les EFAL (Jiang 1997; Marques et al. 2005).

Les bandes entre 3300 et 3500 cm⁻¹ correspondent à des liaisons hydrogènes liées aux groupes silanol. Elles sont présentes si la structure cristalline est défectueuse (Cejka et al. 2010). D'autres auteurs mentionnent qu'elles sont relatives à l'adsorption d'eau dans la structure (Dubinin et al. 1975; Maache et al. 1995).

Tableau I. 2 : Type de groupement OH rattaché à la structure de la zéolithe (issus de (Cejka et al. 2010; Marques et al. 2005) détectés par analyse FTIR des zéolithes

Groupes assignés	Fréquence de vibrations OH (cm ⁻¹)	Représentation schématique
silanol terminal de la structure interne [Si]	3710-3740	
EFAL, groupement OH [AlOH(II)]	3660-3680	
Groupes hydroxyle pontés [Al(OH)Si]	3610	
Liaison hydrogène des groupements OH	3300 -3500	

d. Influence du traitement de désaluminisation sur l'acidité

Le traitement de désaluminisation effectué sur les zéolithes pour les rendre hydrophobe, a un fort impact sur l'acidité de la zéolithe (Cejka et al. 2010). Plus il est poussé, plus la force acide de la zéolithe augmente, alors que le nombre de site acide diminue puisque la quantité d'aluminium décroît. De plus, le traitement de désaluminisation peut modifier la coordination de l'aluminium, ce qui a une influence sur le nombre et la force des sites acides (Garrone; Fajula 2008), et peut amener à la création d'EFAL. Lors d'un traitement de désaluminisation, la concentration en site acide de Lewis chute à cause de la diminution des EFAL, puis par la disparition de l'aluminium dans la structure (Marques et al. 2005).

1.2.4 Adsorption des COV dans les zéolithes

Une étude détaillée de la littérature permet de dégager des paramètres influençant l'adsorption des COV sur les zéolithes en phase gaz. La mordenite, la ZSM-5, la faujasite et les aluminosilicates mésoporeux (MCM-41, SBA-15) sont principalement étudiés et comparés.

1.2.4.1 Influence des pores

La proximité de la taille des pores et la taille de la molécule améliore le transfert de matière lors de l'adsorption (Kosuge et al. 2007) grâce à des interactions de Van der Waals plus fortes entre la surface et la molécule (Cheng; Reinhard 2006; Meininghaus; Prins 2000; Zhang et al. 2012).

La présence des micropores est un facteur important lors de l'adsorption des COV aux faibles concentrations (Lillo-Ródenas et al. 2002; Ravikovitch et al. 2006). Une relation linéaire entre la quantité de COV adsorbée en dynamique et le volume microporeux a été observée dans le cas du toluène (Kosuge et al. 2007; Zhang et al. 2012).

La taille des mésopores intervient dans le transfert du polluant au sein des micropores. Sur la SBA-15, les larges mésopores permettent d'obtenir un transfert de matière plus favorable au sein du solide jusqu'aux micropores (Zhang et al. 2012).

1.2.4.2 Influence du cation compensateur

Dans le cas de l'adsorption des molécules aromatiques, le cation compensateur peut être un centre acide de Lewis et potentiellement un site d'adsorption. Lors de l'adsorption du toluène, la liaison π du noyau aromatique interagit avec le sodium, riche en électron (Serra et al. 2012), améliorant l'adsorption du toluène par rapport à une zéolithe protonnée (Kim; Ahn 2012).

1.3 Modélisation de l'adsorption

Cette partie est consacrée à la modélisation des isothermes d'adsorption puis de l'adsorption dynamique sur un lit de zéolithe.

1.3.1 Isotherme d'adsorption

Pendant l'adsorption, un équilibre se crée entre la concentration en phase gaz et celle dans l'adsorbant. L'adsorption d'un gaz donné sur un solide particulier peut être décrite par une isotherme d'adsorption, qui représente la variation de la concentration du composé adsorbé sur la phase solide (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre en phase gaz (C_e) et à température constante. La forme des isothermes d'adsorption fournit des informations sur le processus d'adsorption, sur la porosité et sur la surface spécifique de l'adsorbant. Selon la classification de l'IUPAC, sont identifiés six types d'isothermes d'adsorption décrivant l'adsorption physique (Figure I. 5).

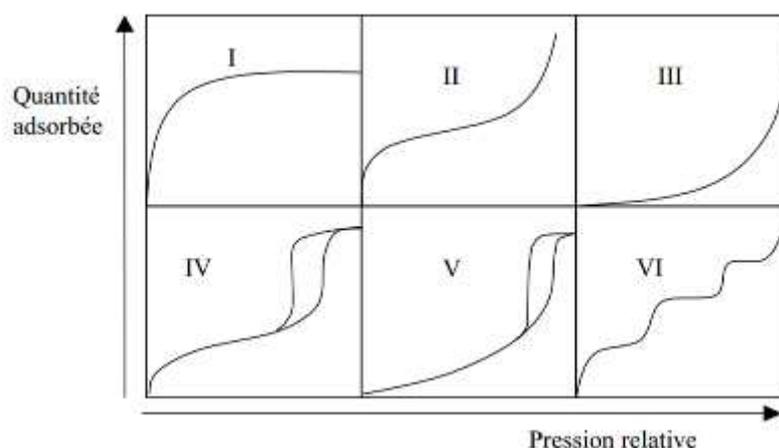


Figure I. 5 : Les différents types d'isothermes d'adsorption (Sing et al. 1985)

Les isothermes de type I se produisent généralement quand l'adsorption est dominée par un processus de remplissage des micropores et est généralement caractéristique de l'adsorption sur les zéolithes. Les isothermes de type II représentent au contraire l'adsorption bicouche d'un gaz sur des surfaces ouvertes. L'isotherme de type III est typique d'un adsorbant non

poreux ou macroporeux, impliquant des interactions faibles entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'isotherme de type IV est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux présentant une capacité d'adsorption maximale à une certaine pression et une boucle d'hystérésis due à la condensation capillaire de l'adsorbat. Les isothermes de type V reflètent une forte interaction entre les adsorbats sur un matériau mésoporeux. L'isotherme de type VI forme différents paliers suite à la formation successive de couches adsorbées l'une sur l'autre sur une surface non poreuse et homogène.

De nombreux modèles mathématiques représentant les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leurs expressions mathématiques sont simples et ils représentent correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption dans la majorité des cas.

1.3.1.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1918), est adapté pour les isothermes de type I. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement homogènes
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule
- l'adsorption se fait en monocouche
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'Équation I.2 :

$$q_e = \frac{q_{\max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (\text{I. 2})$$

Avec q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mmol.g^{-1}),
 q_{\max} : quantité maximale adsorbable par unité de masse (mmol.g^{-1}),
 b : constante de Langmuir ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
 C_e : concentration en phase gaz à l'équilibre (mol.m^{-3})

q_{\max} est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir b , dépendant de la température selon une loi d'Arrhenius, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

1.3.1.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation I.3.

$$q_e = F C e^{1/n_f} \quad (\text{I. 3})$$

Avec : F : constante de Freundlich ($\text{mmol}^{1-1/n} \cdot \text{m}^{3/n} \cdot \text{g}^{-1}$)
 n_f : coefficient de Freundlich

Les paramètres F et n sont caractéristiques du couple adsorbant-adsorbé et dépendent de la température. Ce modèle n'a pas de sens au niveau physique pour les faibles et hautes pressions. Ce modèle est donc utilisé sur des gammes de concentration restreintes pour modéliser l'isotherme d'adsorption sur différents segments (Tien 1994).

1.3.1.3 Extensions du modèle de Langmuir

Ces modèles sont utilisés lorsque les deux précédents ne peuvent pas corréler parfaitement l'isotherme d'adsorption du couple adsorbé/adsorbant. L'équation de Toth est souvent utilisée avec succès pour l'adsorption des zéolithes (Monneyron 2004).

$$q_e = \frac{q_m \times b' \times C e}{(b' + C e^t)^{1/t}} \quad (\text{I. 4})$$

Avec b' , t : constante de Toth
 q_m : quantité maximale adsorbable par unité de masse ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$),

Les deux premières constantes sont sans signification physique propre, dépendant du couple adsorbant-adsorbé. Le coefficient b' est souvent associé par analogie au paramètre b du modèle de Langmuir et t traduit la déviation au cas idéal de l'adsorption monocouche.

Le modèle de Dual-Langmuir est l'addition de deux modèles de Langmuir. C'est un modèle à quatre paramètres.

$$q_e = \frac{q_{\max 1} \times b_1 \times C e}{1 + b_1 \times C e} + \frac{q_{\max 2} \times b_2 \times C e}{1 + b_2 \times C e} \quad (\text{I. 5})$$

Avec $q_{\max 1}$: quantité maximale adsorbable ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
 b_1 : constante de Langmuir ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $q_{\max 2}$: quantité maximale adsorbable ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
 b_2 : constante de Langmuir ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Une étude menée sur l'adsorption de cent composés sur le CA* indique que le modèle de Dual Langmuir est plus intéressant que le modèle de Toth seulement sur 33 % des cas et similaires à plus de 60 % (Pikaar et al. 2006). De plus, les modèles à plus de trois paramètres sont plus difficiles à analyser. La signification physique des paramètres obtenus est moins claire que ceux de Langmuir.

1.3.1.4 Autres théories

Le Tableau I. 3 présente d'autres modèles mathématiques. De plus, d'autres théories existent pour l'adsorption des composés basés sur la théorie de potentiels (théorie de *Dubin et Astakhov*), ou encore sur des théories thermodynamiques (le modèle de Gibbs). Ces modèles sont plus complexes et peu maniables en vue de la modélisation des courbes de percée.

Tableau I. 3 : Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs (Manole 2007)

Nom du modèle	Equation	Description
Brunauer-Emmet-Teller	$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_1 \cdot Ce}{(1 - K_2 \cdot Ce) \cdot (1 + (K_1 - K_2) \cdot Ce)}$	Adsorption multicouche sur surface homogène (interactions adsorbant-adsorbé et entre les molécules adsorbées)
Langmuir-Freundlich	$q = q_{\max} \cdot \frac{(K_1 \cdot Ce)^\gamma}{[1 + (K_1 \cdot Ce)^\gamma]}$	Modèle empirique (adsorption monocouche sur surface hétérogène)
Jovanovic	$q_e = q_{\max} \cdot (1 - e^{-K_1 \cdot Ce})$	Adsorption monocouche sur surface homogène avec possibilité de contacts mécaniques entre les molécules adsorbées et désorbées
Jovanovic-Freundlich	$q_e = q_{\max} \cdot (1 - e^{-(K_1 \cdot Ce)^\gamma})$	Modèle semi-empirique d'adsorption sur surface hétérogène, dérivé du modèle de Jovanovic
Radke-Prausnitz	$q_e = q_{\max} \cdot \frac{K_1 \cdot Ce}{[1 + (K_1 \cdot Ce)^\gamma]}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène (développé notamment pour décrire l'adsorption sur charbon actif)

* q_{\max} : quantité adsorbée à saturation de la monocouche ; K_1, K_2 : les constantes

1.3.2 Modélisation de l'adsorption dans un lit de zéolithes

1.3.2.1 Transfert de matière lors de l'adsorption

Les zéolithes en forme particule, sont des matériaux bimodaux. Les microcristaux sont agglomérés à l'aide d'un liant pour constituer une particule d'une certaine taille. La présence du liant amène à la génération de mésopores, alors que les cristaux de zéolithes représentent en général les micropores de la particule.

La Figure I. 6 présente les différentes échelles de diffusion du polluant vers les sites d'adsorption dans le cas de matériaux bimodaux introduits dans un lit fixe.

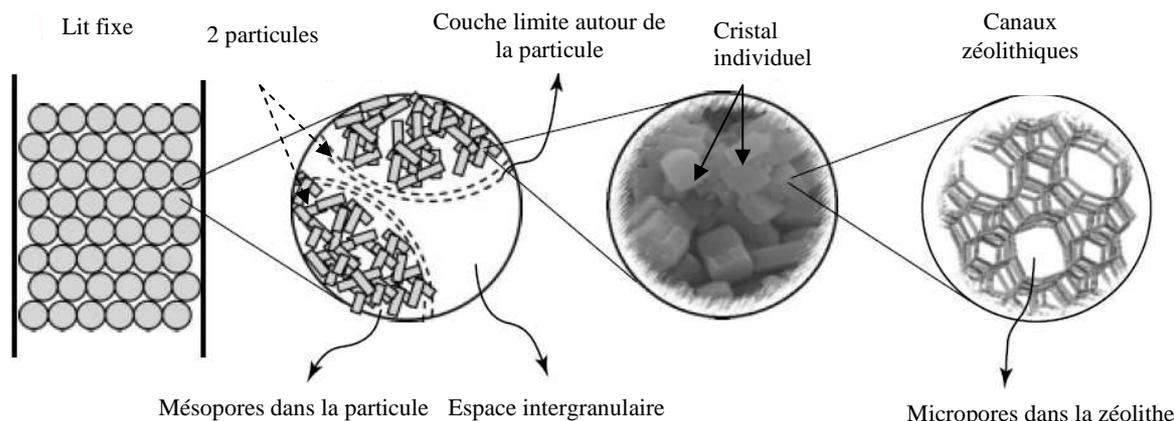


Figure I. 6 : Mécanismes de diffusion du gaz aux sites actifs (Cejka et al. 2010)

Le phénomène se déroule de la manière chronologique suivante (Ruthven 1984) :

- 1- transport de la molécule de la phase gaz à la surface de l'adsorbant : elle correspond au passage de l'air pollué au travers du lit granulaire,
- 2- transfert de masse au travers de la couche limite autour du matériau : son épaisseur est fonction de la turbulence et du nombre de Reynolds
- 3- transfert interne de la molécule dans les mésopores induits par le liant
- 4- transfert interne de la molécule dans les cristaux microporeux
- 5- étape d'adsorption
- 6- conduction thermique due à l'exothermicité de l'adsorption au sein des particules
- 7- dégagement thermique à la surface de l'adsorbant par convection et/ou conduction

Pour les étapes 3 et 4, le coefficient de diffusion dépend des collisions entre les molécules adsorbables mais aussi du rapport de la taille des pores avec celle des molécules. Ce dernier effet est pris en compte lorsque le rapport est proche de 1 (Le Cloirec 1998). Dans le cas de traitement de solutions diluées, le transfert de chaleur est généralement faible (Le Cloirec 1998). L'étape d'adsorption (étape 5) est supposée instantanée par rapport aux étapes 1 à 4 (Ruthven 1984).

1.3.2.2 Diffusion dans le film gazeux

Le transport d'espèces adsorbables du fluide autour d'une particule est considéré comme une force linéaire. De nombreuses corrélations semi-empiriques dont celle de *Wakao et Funazkri (1978)*, sont basées sur le nombre de Reynolds, le nombre de Schmidt, la taille de la particule et la diffusivité moléculaire.

La cinétique est caractérisée par le coefficient de transfert externe k_c . Ce coefficient est corrélé au nombre de Sherwood (Sh) qui représente le rapport entre le diamètre d'une particule et la couche limite de diffusion (Perry; Green 2008). L'épaisseur de la couche limite dépend des conditions hydrodynamiques, de l'écoulement du fluide autour du grain d'adsorbant, de la surface externe des grains d'adsorbant et donc de leur diamètre.

1.3.2.3 Diffusion interne dans les mésopores

C'est un mécanisme qui peut représenter une part importante de la résistance globale dans le transfert de matière. La diffusion dans les mésopores est expliquée par trois mécanismes, schématisés sur la Figure I. 7 :

- la diffusion moléculaire
- la diffusion de Knudsen, dépendant de la taille des pores dans lesquels la diffusion a lieu
- la diffusion de surface.

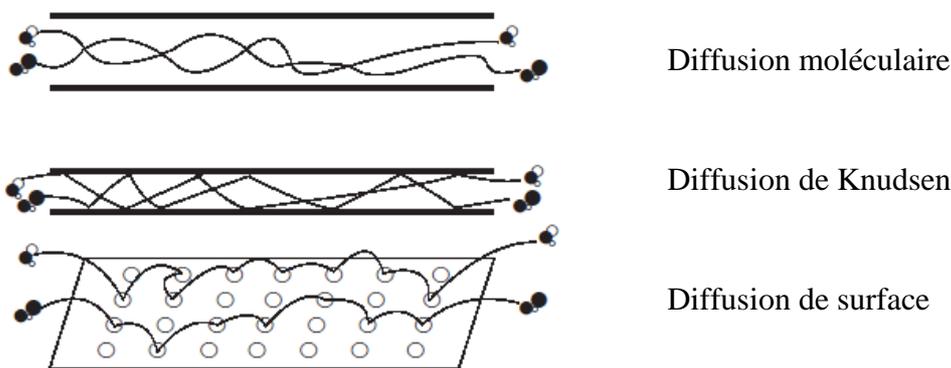


Figure I. 7 : Schématisation des mécanismes de diffusion interne dans les mésopores (Krishna 1993)

Lorsque les pores sont supérieurs à 100 nm, la diffusion moléculaire gouverne le transport des molécules (Cejka et al. 2010). La diffusivité moléculaire, D_m , peut être déduite à partir de corrélations semi-empiriques dont celle de *Chapman et Enskog* (Ruthven 1984). Dans les matériaux poreux, la diffusion moléculaire est pondérée par la porosité et la tortuosité interne du solide afin de rendre compte des imperfections du solide. Généralement, la tortuosité, τ_p , varie entre 2 et 6 pour les zéolithes et la silicates (Kulprathipanja 2010; Satterfield 1970).

$$D_{po} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_m \quad (\text{I. 6})$$

Avec D_{po} : diffusion poreuse ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 D_m : diffusion moléculaire ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 τ_p : tortuosité interne
 ε_p : porosité interne

Lorsque la taille des pores est comprise entre 10 et 100 nm, la diffusion de Knudsen s'ajoute à la précédente. En effet, les collisions des molécules avec les parois deviennent plus fréquentes. Le coefficient de diffusion de Knudsen, D_k , est exprimé de la manière suivante :

$$D_k = 97 r_p \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad (\text{I. 7})$$

Avec D_k : diffusion de Knudsen ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
 r_p : rayon moyen des pores (m)
 T : Température (K)
 M : Masse molaire du COV ($\text{g}.\text{mol}^{-1}$)

D_k est indépendante de la concentration en COV et peu de la température. En général, les résistances à la diffusion moléculaire et de Knudsen sont considérées en série pour déduire une résistance à la diffusion en phase gazeuse dans les mésopores notée D_{po} (Ruthven 1984) :

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_{po}} + \frac{1}{D_k} \quad (\text{I. 8})$$

Avec D_e : diffusion effective ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

La diffusion interne dans les mésopores peut être également limitée à la surface des cristaux (Cejka et al. 2010). Les molécules adsorbées sur les parois des pores peuvent migrer en passant d'un site actif à un autre, favorisé par la présence de petits pores, c'est la diffusion de surface. Ce phénomène est estimé par le coefficient de diffusion de surface, D_s , qui doit être déterminé expérimentalement (Kärger; Ruthven 1992; Ruthven 1984). Elle dépend de la concentration de molécules adsorbées et devient importante lorsque cette concentration augmente (Lordgooei et al. 2001). Des valeurs comprises entre 10^{-7} et $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ sont rencontrées dans la littérature (Mugge et al. 2001).

Le mécanisme global de transport dans les mésopores est une combinaison de ces différents mécanismes dont l'importance varie selon les propriétés de l'adsorbant. La diffusion dans les mésopores peut être estimée de façon globale par un coefficient de diffusion effective, D_e , prenant en compte les divers mécanismes et la porosité de l'adsorbant. Différentes théories sur les différents types de diffusions existent pour modéliser la diffusion effective (Kulprathipanja 2010; Kärger; Ruthven 1992; Ruthven 1984; Tien 1994). Il est courant de combiner la diffusion poreuse et la diffusion de surface. L'hypothèse est de considérer que les flux diffusionnels sont indépendants, ainsi le coefficient de diffusivité s'écrit de la manière suivante (Kärger; Ruthven 1992; Lordgooei et al. 2001) :

$$D_e = D_{po} + D_s \left(\rho \frac{\partial q}{\partial C}\right) \quad (\text{I. 9})$$

Dans le cas où la cinétique globale est contrôlée par la diffusion dans les mésopores, la cinétique d'adsorption dépend donc de la taille du grain (Cejka et al. 2010).

1.3.2.4 Diffusion interne dans les cristaux

Les pores des cristaux zéolithiques sont proches du diamètre moléculaire des molécules. Dans ce cas, le transport se fait de manière surfacique. Ce mécanisme est également appelé diffusion intra-cristalline ou zéolithique. Le coefficient de diffusion associé est noté D_c .

Le coefficient de la diffusion intra-cristalline dépend de la structure de la zéolithe. Chaque zéolithe a sa propre tortuosité et porosité. Certaines sont caractérisées par un système de canaux interconnectés (ZSM-5), d'autres par des systèmes de cages (FAU). De plus, le réseau peut être mono, bi ou tridimensionnel avec différentes tailles de pores.

Lorsque la taille des pores est similaire à la taille de la particule, la molécule est faiblement adsorbée à la surface du cristal avant de pénétrer dans les pores (Cejka et al. 2010). Cette étape amène à une limitation supplémentaire dans le transfert de matière, observé dans le cas de la ZSM-5 avec le toluène (Cejka et al. 2010). La présence d'un film de surface n'est pas généralisable à toutes les zéolithes mais la taille du cristal est déterminante. Plus leur taille est large, plus la résistance au transfert, due à cette couche de surface, intervient (Kärger; Ruthven 1992).

Le taux de chargement des molécules dans la zéolithe est un paramètre intervenant sur les phénomènes de diffusion. A partir d'une certaine quantité adsorbée, les interactions moléculaires deviennent prépondérantes (Kulprathipanja 2010). Une réduction de la diffusion a lieu (Cejka et al. 2010).

Si la cinétique est limitée par le transfert microporeux, la cinétique d'adsorption global dépend de la taille des cristaux (Kulprathipanja 2010).

1.2.3.5 Approche globale : modèle LDF

La prise en compte des mécanismes diffusionnels internes dans les mésopores et dans les micropores nécessite l'introduction de variables inconnues (exemple : concentration dans les pores, taille des pores). Le modèle du potentiel de Force Linéaire (LDF) est simple à utiliser et donne de bons résultats (Brosillon et al. 2001). Il est basé sur l'hypothèse que le taux d'adsorption est considéré comme proportionnel à la force motrice liée aux différences de concentration dans l'adsorbat :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_p (q_s - \bar{q}) \quad (\text{I. 10})$$

Avec k_p : conductance partielle relative à la phase solide (s^{-1})
 \bar{q} : quantité moyenne adsorbée sur tout le grain (mol.kg^{-1})
 q_s : quantité adsorbée à la surface de la particule (mol.kg^{-1})

La conductance partielle relative à la phase solide intègre le transfert interne dans les mésopores et le transfert de matière intra-cristallin. Le paramètre k_p est ajustable en

modélisation (Tien 1994). Le paramètre k_p peut être exprimé ensuite sous différentes formes en fonction des hypothèses sur le transfert de matière. Une extension de l'expression de Gluckauf relie la diffusion effective avec k_p et exprime la part de la résistance de transfert de matière due au transfert du film externe R_{ext} (Ruthven 1984) :

$$\frac{1}{k_p} = \frac{D_p^2}{60\varepsilon_p D_e} \frac{q\rho}{C} + \frac{r_c^2}{15 D_c} \quad (\text{I. 11})$$

$$R_{ext} = \frac{D_p}{6k_c} \frac{q\rho}{C} \quad (\text{I. 12})$$

Avec r_c : rayon des cristaux (m)
 D_c : diffusivité dans les micropores ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
 D_p : Diamètre de particule (m)
 k_c : coefficient de transfert de matière externe autour du grain ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)
 q : quantité adsorbée dans l'adsorbant ($\text{mol}.\text{kg}^{-1}$)
 C : Concentration en phase gaz ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
 ρ : masse volumique apparente du solide ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)

Si la diffusion interne mésoporeuse constitue la principale résistance au transfert de matière globale et que la diffusion de surface est prépondérante, la relation (I.11) peut être simplifiée et k_p peut donc s'exprimer sous la forme suivante (Ruthven 1984):

$$k_p = \frac{60D_s}{D_p^2} \quad (\text{I. 13})$$

1.2.3.6 Bilan massique sur l'adsorption en lit fixe

Dans la partie précédente, les principaux mécanismes de diffusion et les modèles associés ont été présentés à l'échelle de la particule. Dans une approche globale et systémique du procédé, il est nécessaire de décrire les mécanismes de transfert global. Le bilan de matière décrit l'évolution temporelle de la quantité adsorbée dans le lit. Le bilan de matière sur une partie élémentaire du lit d'adsorbants (Figure I. 8) constitue le point de départ de la modélisation.

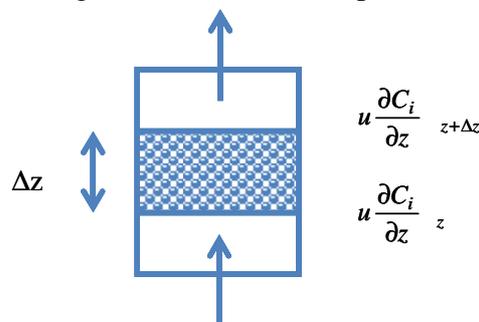


Figure I. 8 : Découpage du lit d'adsorbant en zone élémentaire

L'équation du transfert de matière global pour un modèle unidimensionnel est exprimée par l'équation I.14 (Brosillon et al. 2001; Lee et al. 2011; Ruthven 1984):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{D_{ax}}{\varepsilon} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{D_{ra}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r \partial C}{\partial r} \right) - \frac{\rho_{lit}}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (\text{I. 14})$$

Avec

- C : concentration en phase gaz (mol.m⁻³)
- D_{ax} : coefficient de dispersion axiale (m².s⁻¹)
- D_{ra} : coefficient de dispersion radiale
- ε : porosité du lit
- r : rayon du réacteur (m)
- \bar{q} : quantité moyenne adsorbée dans le grain (mol.kg⁻¹)
- ρ_{lit} : masse volumique du lit (kg.m⁻³)
- u : vitesse superficielle (m.s⁻¹)

Selon Perry et Green (2008), le mélange de la phase fluide à l'intérieur d'un lit de particules, dans l'espace intergranulaire, provient d'une distribution transversale de la vitesse non linéaire et de l'existence de zone morte. La dispersion axiale, D_{ax}, regroupe les phénomènes contribuant à cette dispersion. Elle est souvent exprimée en fonction de deux termes regroupant les effets de la diffusion moléculaire et des turbulences engendrées par la présence des particules (Tien 1994). L'expression la plus répandue est la somme des deux effets :

$$D_{ax} = \gamma_1 D_m + \gamma_2 D_p u \quad (\text{I. 15})$$

Avec γ₁; γ₂ : coefficient pour pondérer chacun des deux phénomènes de D_{ax} (-)

L'équation de Yang (Yang 1997) (I.16) et de Richardson (1968) (I.17) sont des relations semi-empiriques pour estimer D_{ax} :

$$D_{ax} = \frac{D_m}{\varepsilon} (20 + 0,55 \text{Re} \text{Sc}) \quad (\text{I. 16})$$

Avec Re : Le nombre de Reynolds
Sc : le nombre de Schmidt

$$D_{ax} = 0,73 D_m + \frac{0,5 u D_p}{1 + \frac{9,7 D_m}{u D_p}} \quad (\text{I. 17})$$

La prise en compte ou non de la dispersion axiale peut être évaluée en fonction de critères empiriques (Schweich 2001) qui permette de savoir si on se situe dans un écoulement piston idéal :

- diamètre de la colonne (D_r) / diamètre de particule (D_p) >> 10
- Longueur de la colonne (H) / diamètre des particules (D_p) >> 50.

1.2.3.7 Conclusion sur l'adsorption sur les zéolithes

Le transfert du polluant de la phase gaz au site d'adsorption est divisé en plusieurs étapes : le transfert externe, le transfert interne mésoporeux et le transfert interne microporeux. La cinétique d'adsorption est considérée instantanée par rapport aux autres mécanismes. Ainsi la cinétique globale est contrôlée par ces derniers.

La structure de l'adsorbant (volume microporeux, mésopores, squelette, taille des pores...), les caractéristiques morphologiques (taille de particule, taille de cristaux) interviennent sur le transfert de matière du polluant de la phase gaz vers les sites d'adsorption. Un processus très complexe a lieu. De nombreux modèles combinant différents mécanismes (transfert externe, interne...) existent pour modéliser le transfert de matière. Le modèle LDF est un modèle simplifié donnant des résultats corrects pour modéliser le transfert dans la particule. Il est possible de remonter au coefficient de diffusion à partir de la valeur de coefficient de transfert de matière interne k_p .

2 Ozonation

Les travaux de la thèse de Pierre Monneyron (2004) ont permis d'acquérir des connaissances entre l'interaction de l'ozone et les zéolithes et d'étudier la faisabilité d'utiliser l'ozonation avancée pour oxyder des polluants préalablement adsorbés dans ces matériaux. Durant cette thèse, une étude plus approfondie de la réactivité de l'ozone et les zéolithes seuls est un des objectifs de mes travaux. Une synthèse bibliographique est réalisée sur l'interaction de l'ozone avec les zéolithes, puis sur l'oxydation par l'ozone des composés aromatiques. Une étude approfondie sur l'oxydation du toluène par les POA est détaillée.

2.1 Propriétés de la molécule d'ozone

La molécule d'ozone contient 3 atomes d'oxygène, a deux liaisons O-O de 1,276 Å et possède un angle O-O-O de 116,8° comme montré sur la Figure I. 9. Le diamètre cinétique de l'ozone diverge dans la littérature. Une valeur de 5,8 Å est la plus souvent citée (Chao et al. 2007).

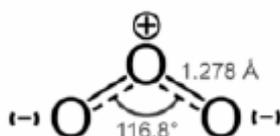


Figure I. 9 : Dimension de la molécule d'ozone (Rakovsky et al. 2009)

La molécule d'ozone est allotropique. Elle peut être décrite comme un hybride entre les formes limites présentées sur la Figure I. 10. Les deux formes (2) confèrent des propriétés électrophiles à l'ozone (Oyama 2000). Les principales propriétés physiques de l'ozone sont décrites dans l'annexe n°1.

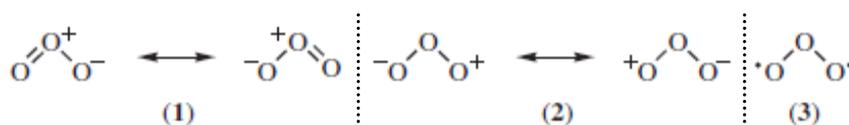


Figure I. 10 : structure de résonance de la molécule d'ozone (Wojtowicz 2005)

L'ozone est toxique et peut notamment causer des problèmes sur la santé et l'environnement, détaillés dans l'annexe n°1. Cependant, son caractère oxydant fait de l'ozone un composé très intéressant et utilisé dans les industries (chimique, pharmaceutique, papeterie, etc.) et dans l'environnement (traitement sols, eau et air). Les publications de Rakovsky et de Zaikov détaille ses applications (Rakovsky et al. 2009; Zaikov; Rakovsky 2008). Il y a un intérêt de décomposer l'ozone en radicaux puisque leurs caractères oxydants, défini par leurs potentiels redox sont plus forts que celui de l'ozone moléculaire comme le récapitule le Tableau I. 4.

Tableau I. 4 : Potentiels standard de l'ozone et des principaux radicaux oxygénés à 25 °C et 1 atm (Lide 2008; Wojtowicz 2005)

Oxydant	Couple redox	potentiel standard chimique (V)
radical hydroxyle	OH°/H ₂ O	2,8
oxygène atomique	O°/H ₂ O	2,42
Ozone	O ₃ /O ₂	2,07

2.2 Mécanismes d'oxydation par l'ozone

2.2.1 la voie directe

Les composés organiques peuvent être directement oxydés par l'ozone moléculaire, à l'aide de différents mécanismes. Le mécanisme de Criegee (ou cycloaddition) intervient au niveau des liaisons insaturées conduisant à la formation d'espèces carbonylées (Monneyron 2004).

Le caractère fortement électronégatif de l'ozone est favorable à des attaques électrophiles par les molécules possédant un substituant électrodonneur. Les alcools, les aromatiques, éthers, les aldéhydes et amines réagissent avec l'ozone. Par un mécanisme analogue, le sulfure d'hydrogène, H₂S, réagit avec l'ozone conduisant à la formation d'eau et d'oxyde de soufre.

La réaction directe de l'ozone moléculaire est très sélective. Le Tableau I. 5 récapitule la constante de vitesse de l'ozone avec différentes familles d'hydrocarbures, à température ambiante et en phase gaz. En général, les composés sont peu réactifs avec l'ozone (Oyama 2000). De plus, plus le poids moléculaire diminue, moins l'ozone est réactif.

Tableau I. 5 : Constante de vitesse de réaction de polluants vis à vis de l'ozone à température ambiante en phase gaz (Oyama 2000)

Polluant	k (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)
Alcanes	10 ⁻²³ – 10 ⁻²⁴
Alcènes	10 ⁻¹⁶ – 10 ⁻¹⁸
Aromatiques	10 ⁻²⁰ – 10 ⁻²²
Composés soufrés	10 ⁻¹⁷ – 10 ⁻²⁰
Composés oxygénés C ₁ -C ₃	10 ⁻¹⁹ – 10 ⁻²¹
Composés oxygénés C ₄₊	10 ⁻¹⁷ – 10 ⁻¹⁸

2.2.2 la voie indirecte

La seconde voie d'oxydation rencontrée avec l'ozone est l'oxydation par les espèces radicalaires issues directement ou indirectement de la décomposition de l'ozone. Cette voie

d'oxydation est fréquente et recherchée en phase liquide. Les travaux sont nombreux afin d'obtenir ces radicaux tels que les ions ozonides, peroxydes, hydroxyles (OH°). Le détail des mécanismes est moins connu en phase gaz du fait de l'utilisation de l'ozone plus récente.

En phase gaz, l'ozone est généralement décomposé à la surface de catalyseurs solides tels que des oxydes métalliques, les charbons actifs ou les zéolithes (Alejandro et al. 2011; Alvarez et al. 2004; Dhandapani; Oyama 1997). L'ozone peut être transformé en oxydants secondaires qui peuvent être des espèces oxygénées restées à la surface du catalyseur (oxygène atomique, ions peroxydes) et des radicaux hydroxyle. L'oxygène atomique et les radicaux hydroxyles sont des oxydants plus réactifs (cf. Tableau I. 4) et moins sélectifs que l'ozone moléculaire.

2.3 Réactivité de l'ozone sur les matériaux vierges en phase gaz

De nombreux solides ont été étudiés par rapport à leur interaction avec l'ozone : le sable, les oxydes métalliques, l'alumine, le dioxyde de titane, le charbon actif et les zéolithes. Les propriétés de surface et la structure des CA^* se dégradent avec l'ozone (Alvarez et al. 2004; Merle et al. 2009). Les travaux se sont majoritairement focalisés sur les oxydes, seuls ou sur différents supports (zéolithes, aluminés) (Bulanin et al. 1995; Dhandapani; Oyama 1997; Imamura et al. 1991; Kumar et al. 2007; Naydenov et al. 2008; Sugawara; Ogata 2011). Peu d'études traitent de l'interaction de l'ozone avec les zéolithes en milieu gazeux (Alejandro et al. 2011; Chao et al. 2007; Valdés et al. 2012). Cependant, des similitudes ont été retrouvées concernant l'interaction de l'ozone avec les zéolithes et avec les oxydes dont les aluminates, qui est un des oxydes constituant la charpente des zéolithes. Une synthèse sur l'interaction entre les oxydes et l'ozone est réalisée avant de s'intéresser à celle entre les zéolithes et l'ozone.

2.3.1 Interaction de l'ozone sur les oxydes

Bulanin a travaillé sur la réactivité de l'ozone à basse température (77 K) sur le SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 et Al_2O_3 , à l'aide de spectroscopie FTIR (Bulanin et al. 1995). Il a mis en avant quatre phénomènes :

- physisorption de l'ozone
- adsorption moléculaire sur les fonctions silanol terminales
- adsorption sur les sites acides de Lewis faibles
- adsorption puis décomposition sur les sites acides de Lewis forts

Les deux premiers phénomènes ne sont pas observés à température ambiante. Les oxydes conduisent tous à la décomposition de l'ozone.

Les acides de Lewis sont des sites accepteurs de doublets d'électrons. L'ozone peut se comporter comme une base de Lewis. Sa structure de résonance met en évidence une forte densité électronique sur un de ses atomes d'oxygène lui conférant une force basique de Lewis importante. Une grande affinité avec les acides de Lewis pourrait donc être envisagée (Kasprzyk-Hordern et al. 2003).

Les équations I.18-I.22 décrivent de manière simplifiée le mécanisme de décomposition de l’ozone sur les oxydes, proposé par Li (Li; Oyama 1998; Li et al. 1998) et reprise sur les oxydes minéraux (Sullivan et al. 2004). Après la chimisorption de l’ozone sur le site actif (s), il est décomposé en dégageant du dioxygène (O_2). Ensuite, les oxygènes atomiques adsorbés (sO) réagissent avec une molécule d’ozone dégageant une molécule d’ O_2 et formant un ion peroxyde (sO_2) adsorbé à la surface (équation I.20). Le site actif peut être alors libéré, dégageant une molécule d’ O_2 (équation I.21). Si la température est assez élevée, les oxygènes atomiques adsorbés peuvent migrer pour se rencontrer et créer une molécule d’ O_2 (I.22) (Bulanin et al. 1995; Chao et al. 2007; Sullivan et al. 2004).



Avec s : le site de surface active

Ces espèces oxygénées stables à la surface des solides (oxygène atomique, peroxydes...) ont été révélées par spectroscopie RAMAN (Li et al. 1998) et par IR (Chao et al. 2007; Roscoe; Abbatt 2005). La désorption thermique de l’oxygène atomique est supérieure à celle des ions peroxydes (Dhandapani; Oyama 1997; Naydenov et al. 2008). Naydenov a mis en évidence sur les oxydes d’argent que les ions peroxydes et les oxygènes atomiques sont respectivement décomposés entre 50 et 200 °C et à 300 °C (Naydenov et al. 2008).

2.3.2 Réactivité de l’ozone sur les zéolithes

Les études sur la faujasite et les zéolithes naturelles suggèrent que l’ozone est adsorbé sur les sites acides faibles et décomposé sur les sites acides forts de Lewis (Alejandro et al. 2011; Chao et al. 2007; Monneyron et al. 2003b). Le mécanisme établi sur les oxydes (réaction I.18-I.22) semble être applicable aux zéolithes. Quant aux sites acides de Brønsted, ils ne semblent pas avoir d’affinité avec l’ozone moléculaire d’après une étude de Alejandro (2011).

Sur la ZSM-5, une autre type de zéolithe, il a été observé que l’ozone est adsorbé puis décomposé dans un second temps (Monneyron et al. 2007; Monneyron et al. 2003b). Selon lui, une concentration minimum dans les pores est nécessaire pour activer la décomposition de l’ozone (Monneyron et al. 2007). Une autre étude (Izumi et al. 2002) a seulement observé une adsorption physique réversible de l’ozone vis-à-vis d’un courant gazeux O_2/O_3 , sur différentes ZSM-5 pour des températures inférieures à 0°C. Il a mis en évidence l’augmentation du caractère inerte envers l’ozone des ZSM-5 en augmentant la teneur en aluminium.

L'étude de la réactivité de l'ozone sur la FAU et la MCM-41 par IR a révélé la présence d'un pic à 1380 cm^{-1} suite au passage d'un courant d'air ozoné (Kwong et al. 2008a). Ce pic a été également observé sur l'alumine (Roscoe; Abbatt 2005; Sullivan et al. 2004). Il est attribué à une liaison entre les sites acides forts de Lewis et les espèces oxygénées adsorbées telles que l'oxygène atomique et l'ion peroxyde, créées suite à la décomposition de l'ozone (Roscoe; Abbatt 2005).

La diversité des espèces oxygénées adsorbées susceptibles de participer à des réactions d'oxydation apparaît avec l'oxygène atomique et moléculaire adsorbé ou non, et les ions peroxyde. Les radicaux hydroxyle sont éventuellement possibles en présence d'humidité (Huang et al. 2011) via la réaction I.23. Les conditions expérimentales comme la teneur en oxygène, l'humidité de l'air ozoné, la température conditionnent fortement les espèces réactives et les mécanismes mis en jeu.



2.4 Ozonation des composés organiques en présence de solides

L'oxydation d'un composé organique par courant d'air ozoné en présence d'une phase solide est un mécanisme complexe. Le solide peut ici jouer le rôle d'adsorbant et d'accumulateur afin de concentrer le polluant, pouvant ainsi améliorer la cinétique réactionnelle. Le solide peut également agir comme catalyseur de la décomposition de l'ozone, comme stabilisateur éventuel des espèces radicalaires oxydantes formées, et de ce fait influencer sur la sélectivité des réactions.

2.4.1 Ozonation catalytique sur les zéolithes

Peu de travaux ont été publiés sur l'ozonation de COV en phase gaz sur les zéolithes seuls (Chao et al. 2007; Einaga et al. 2011; Kwong et al. 2008a; Kwong et al. 2008b; Monneyron et al. 2007; Monneyron et al. 2003b). La majorité des travaux se focalise sur l'utilisation d'oxydes métalliques. Les zéolithes sont de plus en plus employées comme support pour augmenter la surface active et la stabilité de ces oxydes métalliques (Einaga; Futamura 2007; Einaga et al. 2011).

L'ozonation catalytique concerne principalement l'élimination des oxydes d'azote et des COV (Acétone, Benzène, Cyclohexane, Toluène, Méthyle Ethyle cétone, etc.). Les réactions par les espèces oxygénées secondaires (ions peroxydes, oxygène atomique) créées suite à la décomposition de l'ozone sont les principaux mécanismes proposés pour oxyder les COV (Chao et al. 2007; Einaga; Futamura 2004; Einaga; Ogata 2009). Ce constat a également été reporté lors de l'oxydation par l'ozone sur les oxydes (Bulanin et al. 1995; Stoyanova et al. 2006).

2.4.2 Oxydation du toluène par l’ozone

Peu de travaux de l’ozonation catalytique sur les zéolithes ont présenté un schéma réactionnel de l’oxydation du toluène. Cependant, des similarités existent entre le procédé d’ozonation et la photocatalyse en phase gaz ou l’oxydation par plasma froid (Magureau et al. 2011). Le Tableau I. 6 liste les sous-produits détectés lors de l’oxydation du toluène par différents procédés d’oxydation avancée. Les sous-produits révélés lors de la photocatalyse sont similaires à ceux rencontrés lors de l’ozonation catalytique.

Tableau I. 6 : Sous-produits détectés lors de la dégradation du toluène en présence d’ozone

	(Huang; Li 2011)	Monneyron, 2004	Kwong, 2008
	O ₃ -photocatalyse	Ozonation	Ozonation
Radicaux	O ; OH	O	O
Acide formique	X	X	X
Acide acétique	X	X	
Benzaldéhyde	X		X
Acide benzoïque	X		
Alcool benzyle	X		
CO₂	X	X	X
H₂O	X	X	X
Acide oxalique		X	
Acétaldéhyde		X	X
formaldéhyde			X

De nombreux travaux ont été effectués sur la photocatalyse et les technologies d’oxydation par plasma à froid pour identifier les schémas de réactions du toluène. Deux voies existent. L’oxydation du groupe méthyle et l’attaque du noyau aromatique par les radicaux OH°. Le Tableau I. 7 récapitule les énergies de dissociations des liaisons covalentes de la molécule du toluène. La liaison C-H du groupe méthyle est la plus facile à attaquer puisque son énergie de dissociation est les plus faibles 3,7 eV. La première voie est donc préférée à la deuxième. Cette dernière intervient plus en présence d’humidité (Guo et al. 2008), à cause de l’augmentation des radicaux OH°.

Tableau I. 7 : énergie de dissociation des différentes liaisons de la molécule de Toluène (Huang et al. 2011)

Liaison	Emplacement	Energie de dissociation (eV)
C-H	Groupe méthyle	3,7
C-H	Noyau aromatique	4,3
C-C	Groupe méthyle	4,4
C-C	Noyau aromatique	5-5,3
C=C	Noyau aromatique	5,5

La Figure I. 11 présente un schéma réactionnel obtenu lors de l’ozonation catalytique couplée à la photocatalyse (Huang, Li 2011). Ce schéma réactionnel pourrait se rapprocher de l’ozonation catalytique seule mais il n’est pas certain qu’il corresponde exactement à celui-ci. L’auteur a réussi à proposer un mécanisme de dégradation du toluène à partir des sous produits détectés au cours du temps. Il suggère que les radicaux OH°, et les oxygènes atomiques sont les principaux acteurs de l’oxydation du toluène. En ce qui concerne les

radicaux OH° , il y a d'abord l'abstraction d'un hydrogène formant un radical benzyle puis un benzaldéhyde et/ou l'alcool benzyle. Ensuite, ces deux composés sont attaqués par OH° pouvant entraîner la formation d'acide benzoïque. L'ouverture du cycle par les radicaux OH° ainsi que l'attaque de l'acide benzoïque créent des produits de faible masse moléculaire (l'acide formique et acide acétique). Enfin, le CO_2 et l'eau sont finalement produits par l'attaque des radicaux OH° . Concernant, les radicaux d'oxygènes atomiques (O°), il n'y a pas la création d'alcool benzyle, mais le processus de dégradation est similaire à celui envisagé par les radicaux OH° .

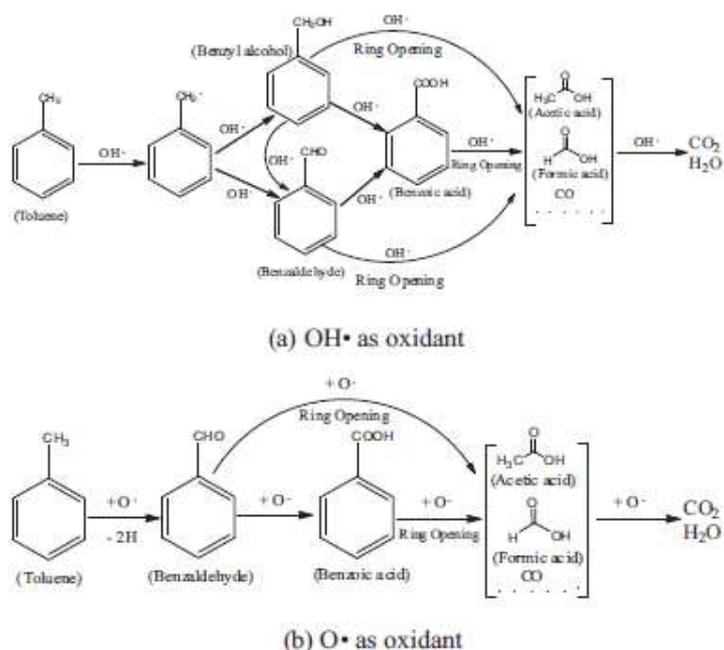


Figure I. 11 : Mécanismes de dégradation du toluène par les radicaux O° et OH° proposés par Huang (Huang, Li 2011)

Chapitre II :

MATERIELS, PRODUITS ET METHODES

1. Composé Organique Volatil

Le composé organique volatil (COV) choisi pour cette thèse est le toluène. C'est un produit chimique très utilisé dans de nombreux procédés industriels en tant que solvant. Par exemple, il est le solvant pour les peintures, vernis, encres d'imprimerie et colles. Il est également un intermédiaire de synthèse des produits chimiques comme le benzène, le benzaldéhyde, le phénol et le xylène.

Le toluène est un composant présent en pétrochimie. Il se retrouve dans les eaux usées (Arletti et al. in Press, Corrected Proof). Il est facilement rejeté en phase gaz par stripping. Ce polluant est représentatif des émissions diffuses.

Le toluène est également considéré comme une molécule modèle des COV aromatiques. De nombreuses études l'utilisent sur d'autres techniques d'oxydation avancées (photocatalyse, ozonation catalytique). Une comparaison de ce procédé adsorption/régénération pourra être envisagée. De plus, le toluène est très peu réactif avec l'ozone en phase gazeuse homogène. La constante de vitesse de l'ordre de $10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec} \cdot \text{s}^{-1}$ (Atkinson; Carter 1984). Enfin, le toluène est un composé toxique, classé CMR 3, au niveau de la reproduction.

Le toluène utilisé est un solvant pur commercial (*Sigma Aldrich*). L'annexe n°2 récapitule les caractéristiques physico-chimiques du toluène.

2. Zéolithes

Trois types de zéolithes commerciales sont étudiés : la ZSM-5, la faujasite et la mordenite. Elles sont couramment utilisées industriellement en catalyse et en adsorption en milieu liquide et gazeux. Les structures des différentes zéolithes sont décrites en détail dans le chapitre I.

Ces zéolithes ont été choisies car elles possèdent des caractéristiques différentes en terme de :

- structure : la charpente configure des taille de pores différents, ce qui influera sur les capacités stériques et donc sur l'adsorption et l'oxydation,
- taille de grain : pour étudier l'influence de la granulométrie sur les cinétiques d'adsorption et d'ozonation,
- ratio Si/Al₂ : pour étudier l'influence de l'hydrophobicité sur les interactions avec l'ozone et les COV

Industriellement, les zéolithes sont synthétisées sous forme de cristaux de l'ordre du μm puis conditionnées sous la forme de bâtonnets ou de sphères pouvant atteindre quelques mm de diamètre par ajout d'un liant de nature très variable selon le fabricant. Ainsi, les zéolithes étudiées sont des matériaux bimodaux. Les données des fournisseurs sont exposées dans le Tableau II. 1 (les informations concernant la nature précise des liants argileux ou les techniques de synthèses ne sont pas disponibles). Les zéolithes ont théoriquement une nature hydrophobe du fait d'un ratio Si/Al₂ supérieur à 8.

Tableau II. 1 : Données fournisseurs des zéolithes étudiées

Symbole	FAUJASITE		ZSM-5			MORDENITE		
	FAU-1.5	FAU-3	Z-H-1.5	Z-H-3	Z-Na-1.5	MOR-1.5	MOR-3	
Fournisseur	/	Tosoh	Tosoh	Tosoh	Tosoh	Zeochem	Tosoh	Tosoh
Référence	/	390HUD1C	360HUD3C	890HOD1C	860HOD3C	PZ-2/400	690HOD1A	690HOD3A
Forme	mm	Bâtonnet	Bâtonnet	Bâtonnet	Bâtonnet	Sphère	Bâtonnet	Bâtonnet
Diamètre de la particule	mm	1,5	3,1	1,5	3	1,5	1,5	3
Diamètre équivalent **	mm	1,8	3,8	1,6	3,5	1,7	1,8	3,6
Diamètre des pores	Å	7,4 (ouverture) ; 13 (cage)		(5,7 x 5,1) et 5,4			6,6 x 7 et 3,5 x 6,7	
Cation compensateur	/	H	H	H	H	Na+	H	H
Liant teneur massique	/ % (wt)	Argile 20%	Argile 25%	Calcaire 20%	Calcaire 20 %	(-)	Alumine 20%	Alumine 20 %
Ratio Si/Al ₂	mol/mol	13,8	13,7	2100	72	360	230	230
Na ₂ O	% (wt)	0,07	0,14	<0,01	<0,01	1*	<0,05	0,05
Masse volumique du lit	kg.m ⁻³	440	460	650	620	(-)	570	630
Taille du cristal*	µm	0,3		2 x 5		< 1	0,1 x 0,5	
Surface spécifique*	m ² /g	550		300		400	450	

* information basée sur les poudres (catalogue fournisseur)

** diamètre équivalent moyen à une sphère calculé à partir de la surface spécifique (V/S)

Avant chaque expérience d'adsorption, d'ozonation et de détermination des points des isothermes, les zéolithes subissent un traitement d'activation thermique à 500 °C pendant 6 heures suivant le profil de température présenté en annexe n°3. Ce traitement thermique est le même pour régénérer les zéolithes après adsorption et/ou ozonation. Einaga a montré que la totalité des molécules adsorbées est éliminée à cette température (Einaga; Futamura 2004). La zéolithe est ensuite mise dans un dessiccateur rempli de silice afin de limiter l'adsorption d'eau.

3. Systèmes expérimentaux

3.1 Isotherme d'adsorption

3.1.1 Descriptif du dispositif

Le montage de la Figure II. 1 est utilisé pour déterminer les équilibres d'adsorption. Le réacteur utilisé pour la mise en contact du matériau adsorbant et de l'air pollué est un ballon pyrex (1,1 L) avec trois différents piquages. Une vanne trois voies de type LUER (1) permet le prélèvement gazeux du système à l'équilibre, un rodage (2) surmonté d'un septum est destiné à l'injection du COV en phase liquide. Enfin, un tube coudé (3) est connecté au ballon par un troisième orifice. Par simple rotation, il permet d'introduire l'adsorbant dans le réacteur une fois le composé évaporé et l'équilibre thermodynamique atteint. L'homogénéité au sein du réacteur est assurée par un système d'agitation magnétique et un bain thermostaté (4 et 5). Quatre réacteurs sont utilisés simultanément grâce à un dispositif multiposte.

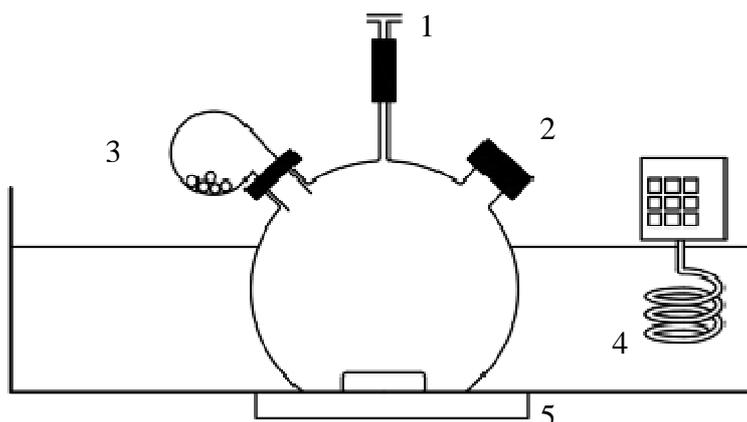


Figure II. 1 : Dispositif expérimental pour la détermination des isothermes d'adsorption
 1- vanne de prélèvement de gaz, 2 – septum d'injection liquide, 3- tube coudé contenant initialement l'adsorbant, 4-bain thermostaté (25 °C), 5- système d'agitation fixe

3.1.2 Protocole expérimental

Le principe général de la volumétrie est l'introduction, dans un réacteur fermé, d'une quantité connue de solvant dans le volume du réacteur (concentration initiale, C_o'), avec une masse déterminée d'adsorbant vierge (m). Après l'établissement de l'équilibre, l'analyse de la concentration en phase gazeuse (C_e) est effectuée et la quantité adsorbée (q_e) est déterminée par un bilan de matière :

$$q_e = \frac{V}{m}(C_o' - C_e) \quad (\text{II. 1})$$

Avec q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g^{-1}),
 m : masse d'adsorbant (g),
 C_e : concentration en phase gazeuse à l'équilibre (mol.m^{-3})
 C_o' : concentration initiale dans le ballon (mol.m^{-3}),
 V : volume du réacteur (L)

Le taux de remplissage du volume microporeux des zéolithes est également calculé. En se basant sur l'hypothèse classiquement acceptée en adsorption que la phase adsorbée a les mêmes propriétés qu'une phase liquide, le volume adsorbé dans les micropores (V_a) est calculé par la relation II.2.

$$V_a = \frac{q_e \times M}{\rho_T} \quad (\text{II. 2})$$

Avec V_a : volume adsorbé de toluène dans les micropores ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$),
 M : masse molaire du toluène (g.mol^{-1})
 ρ_T : masse volumique du toluène à 298 K (mg.cm^{-3}).

Le taux de remplissage est déduit en divisant V_a par le volume microporeux déterminé par l'analyse d'adsorption à l'azote. La quantité adsorbée exempte de liant sera calculée pour déterminer le nombre de molécules adsorbées par maille élémentaire (u.c.). Le calcul est explicité en annexe n°4. Le liant est considéré comme inerte ou ayant peu d'influence par sa faible surface spécifique (Ruthven 1984).

La description d'une courbe isotherme nécessite l'ajustement des conditions initiales, en termes de quantité de solvant injecté et de masse de zéolithe introduite. Nous avons choisi de travailler avec un volume de solvant constant (50 μL) et une masse de zéolithe variable (0,3 à 1g). La description des faibles et fortes concentrations a parfois nécessité de modifier la quantité de solvant initialement injectée (de 25 à 100 μL). Les quantités d'adsorbant et de solvant sont pesées à l'aide d'une balance *Mettler de type H6T*, de sensibilité 0,1 mg.

Pour chaque point de l'isotherme effectué, à une température donnée (25°C), les zéolithes sont introduites dans le tube coudé. Puis, un volume connu de liquide de COV est injecté à l'aide d'une micro seringue de 50 μL . Après vaporisation du liquide au bout de quelques minutes (5 minutes), les zéolithes sont mises en contact avec le milieu par rotation du tube coudé. Après l'atteinte de l'équilibre (5 heures), un prélèvement de 50 mL de la phase gazeuse est effectué, à l'aide d'une seringue, par la vanne trois voies. Le prélèvement est analysé à trois reprises, par chromatographie en phase gazeuse. On obtient la concentration en équilibre, C_e , au sein du réacteur. Par application de l'équation II.1, on détermine la quantité adsorbée par unité de masse de zéolithes. L'équilibre a été fixé en répétant l'expérience dans les mêmes conditions mais pour des durées différentes. Au bout de 5 heures, l'équilibre est atteint. L'annexe n°5 détaille l'erreur d'incertitude sur la quantité adsorbée.

Le chromatographe utilisé est un appareil de la marque Varian (*GC3800*), équipé d'un détecteur à Ionisation à Flamme (FID). Les principales caractéristiques de la méthode utilisée sont exposées dans le Tableau II. 2.

Tableau II. 2 : Paramètres de la méthode du détecteur FID sur le chromatographe GC3800

Colonne			Température	
Type	Capillaire CP-SIL 8		Four isotherme	130 °C
Epaisseur du film	1 μm		Détecteur FID	220 °C
Longueur	30 m		Injecteur	150 °C
Diamètre	0,53 mm			
Débit			Pression	
Colonne	He	3,5 mL.min ⁻¹	Colonne	15 psi
Détecteur	He	30 mL.min ⁻¹		
Détecteur	H ₂	30 mL.min ⁻¹		
Détecteur	Air	300 mL.min ⁻¹		

3.1.3 Courbe d'étalonnage

L'étalonnage est réalisé en injectant le COV dans le réacteur sans zéolithe. Un prélèvement est effectué au bout de quelques minutes lorsque tout le liquide s'est évaporé ; la manipulation est reproduite trois fois pour un même volume injecté.

Le tracé de la concentration en fonction de l'aire d'intégration du chromatographe permet de calculer le coefficient d'étalonnage utilisé par la suite, avec une bonne précision, le coefficient de corrélation de la régression linéaire étant supérieur à 0,99.

3.2 Réacteur pilote

Le réacteur pilote a été construit pour travailler en mode séquentiel : adsorption du toluène jusqu'à saturation partielle ou totale du lit d'adsorbant, puis régénération du lit par l'ozonation.

3.2.1 Description de l'installation

L'étude de l'adsorption et de la phase d'ozonation sont effectuées sur un réacteur à lit fixe à l'échelle laboratoire, présenté sur la Figure II. 2. Les photographies du pilote sont montrées dans la Figure II. 3. Le réacteur contenant un lit fixe de zéolithe peut être alimenté soit par un courant d'air pollué ou par un air ozoné (V33). Les tubulures d'alimentation sont en téflon et en acier inoxydable. Des sondes de températures Pt100 permettent de suivre la température en continu en entrée et en sortie du réacteur par des afficheurs numériques (*WEST 6010*) fixés sur une armoire électrique. La température à la surface du réacteur est révélée à l'aide d'un thermomètre IR à pistolet *Ebro TFI 500* le long du lit afin de suivre l'évolution de la réaction exothermique durant la phase d'ozonation. Durant cette phase, l'effluent de sortie du réacteur est dirigé vers un destructeur d'ozone. Des prélèvements de la phase gazeuse sont effectués en entrée et sortie du réacteur, puis sont envoyés par une pompe à membrane (*KNF lab N86k18*, débit nominal $5,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) soit sur un analyseur UV d'ozone, ou soit sur un chromatographe en phase gazeuse. Compte tenu de la longueur de tubulure, le temps nécessaire pour atteindre les organes de mesures sont de l'ordre de 10 s.

- Réacteur

Le réacteur est constitué d'une colonne de 45 mm de diamètre interne à double enveloppe. La hauteur du réacteur est de 160 mm ; à sa base un fritté supporte le lit fixe de zéolithe. Selon le degré de vide, la masse de zéolithe étudiée varie entre 70 et 120 g pour obtenir une hauteur de 9 cm.

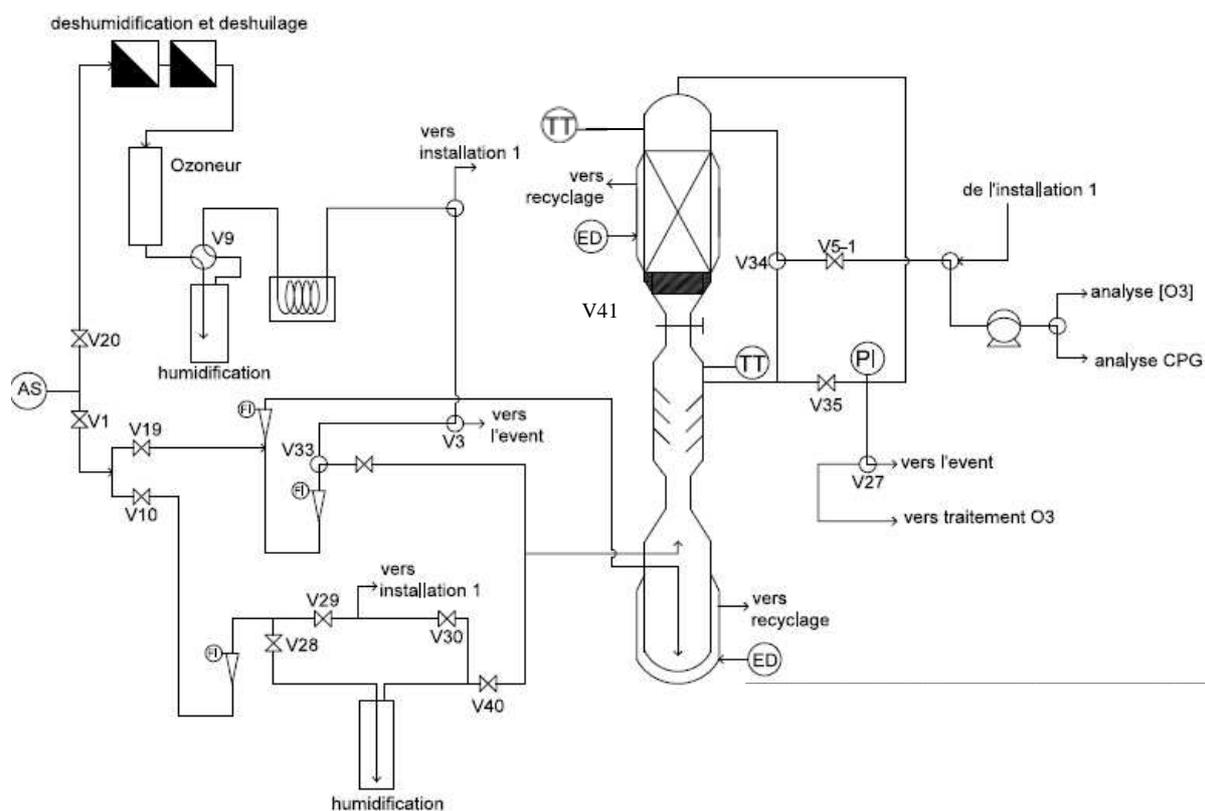


Figure II. 2 : Schéma de principe du dispositif expérimental du réacteur pilote

Légendes des différentes vannes

Vanne	Fonction
1	Alimentation de l'air synthétique (AS) pour l'adsorption
3	Choix d'envoyer l'air ozoné vers l'évent ou le réacteur
5-1	Envoi du prélèvement gazeux vers l'analyseur d'ozone ou le chromatographe
9	Choix entre produire de l'air ozoné sec ou humide pour l'ozoneur
10, 28, 29, 30, 40	Production d'air humide pour l'adsorption
19	Alimentation en air sec vers les débitmètres de barbotage et de dilution
20	Alimentation en air pour l'ozoneur
27	Choix d'envoyer l'effluent en sortie vers le destructeur d'ozone ou l'évent
33	Choix entre l'envoi d'air ozoné ou d'air sec vers le réacteur
34	Choix du prélèvement gazeux en entrée ou en sortie du réacteur
35	By-pass du réacteur
41	Isolement du réacteur

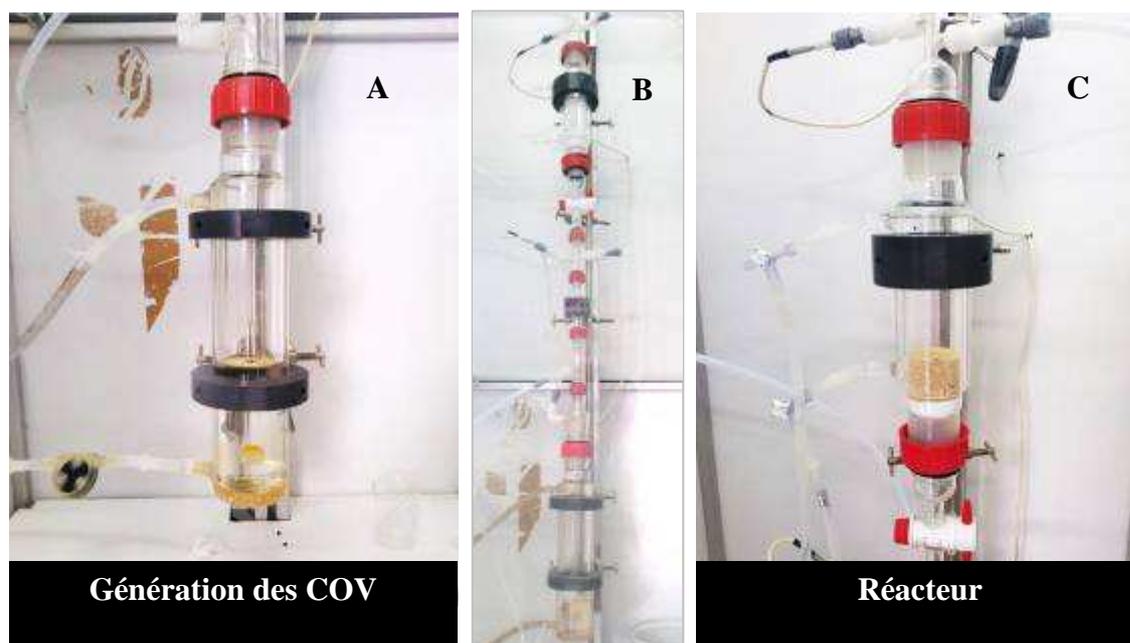


Figure II. 3 : Photographie du générateur des COV gazeux (A), du pilote en vue d'ensemble (B), et du réacteur (C)

- Génération de l'air pollué

L'effluent gazeux chargé en un composé est généré à l'aide d'un barboteur contenant le COV pur. Un courant d'air vecteur contrôlé par un débitmètre à flotteur (ISO, type SHO-Rate, modèle GT1350, débit maximum 22,3 L.h⁻¹) est injecté dans un fritté pour produire une grande quantité de petites bulles se saturant en COV. Un courant d'air de dilution contrôlé par un débitmètre à flotteur (ISO, type SHO-RATE, modèle GT1024, débit maximum 5000 L.h⁻¹) est envoyé au dessus des barboteurs et traverse un ensemble de chicanes afin d'assurer un mélange efficace.

Pour générer une production de COV gazeux importante, le barboteur est entouré d'une double enveloppe où la température de l'eau circulant est régulée par un thermoplongeur *Polystat 25* à 50 °C. Ce système permet d'obtenir des débits de l'ordre de quelques mètres cube par heures et des concentrations de l'ordre de 0,3 à 5 g.m⁻³, dépendant de la volatilité du solvant.

L'étalonnage du système de génération d'air est établi en générant l'effluent pollué durant quelques heures. Une pesée différentielle du barboteur permet de connaître la masse de COV évaporée durant ce temps. Un prélèvement est envoyé en parallèle sur le GC afin d'établir la droite d'étalonnage entre l'aire du pic et la concentration. Ce protocole a été reconduit sur plusieurs débits de barbotage, le débit de dilution restant constant. Le coefficient d'étalonnage est déterminé en traçant la concentration en fonction de l'aire des pics des chromatogrammes.

L'erreur relative sur le débit de dilution est de l'ordre de 4 %. La variation de la température ambiante est le facteur influant le plus sur la variation de la concentration de polluant.

- Alimentation en air ozoné

L'ozone gazeux est généré par un ozoneur *Trailgaz de type Labo5LO* à décharge électrique fonctionnant à partir d'air sec. La production maximale d'ozone est de 10 g.h^{-1} , pour un débit maximum de 800 L.h^{-1} . la production d'ozone est dépendante de la pression (0,7 bar), du débit de l'air ($Q_v = 0,2 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$) et de la puissance appliquée. L'erreur sur la concentration est de l'ordre de $0,5 \text{ g.m}^{-3}$. Dans ces conditions, la concentration en ozone de l'air peut varier de 3 à 27 g.m^{-3} .

En sortie de l'ozoneur, le courant d'air ozoné peut être humidifié jusqu'à 60 % à l'aide d'un système de barbotage dans une colonne d'eau (V9). L'air ozoné bulle dans de l'eau. Les bulles remontent à la surface en se chargeant d'humidité.

3.2.2 Protocoles opératoires

- Phase d'adsorption

La vitesse superficielle est comprise entre $0,25$ et $0,5 \text{ m.s}^{-1}$, classiquement retrouvées dans l'industrie. La hauteur du lit a été choisie en se basant sur des corrélations empiriques, dépendantes du diamètre du réacteur de la taille des particules, afin de se situer dans des conditions d'un réacteur piston idéal (cf. chapitre I). La granulométrie des zéolithes commerciales est de $1,5 \text{ mm}$ et 3 mm . Pour une particule de diamètre $1,5 \text{ mm}$, une hauteur minimale de 8 cm a été obtenue. Pour les zéolithes de 3 mm , il n'a pas été possible de remplir la condition. La hauteur minimale est supérieure à celle du réacteur. Les expériences auraient également été trop longues. Dans la thèse, il a donc été choisi de comparer le diamètre de particule pour une hauteur de lit de 9 cm , en tenant compte que des problèmes hydrodynamiques ont lieu (dispersion axiale, etc.). Les conditions expérimentales utilisées lors des expériences d'adsorption sont présentées dans le Tableau II. 3. Le protocole opératoire est détaillé dans l'annexe n°6.

Tableau II. 3 : Conditions expérimentales de l'adsorption avec le réacteur pilote

Paramètres	Valeurs
Diamètre interne réacteur, D_r	45 mm
Flux, Q_v	$1,83 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$
Débit dilution	11 L.h^{-1}
Vitesse superficielle, u	$0,32 \text{ m.s}^{-1}$
Concentration en entrée, C_o	1 g.m^{-3}
Diamètre équivalent de particule, D_p	$1,6 - 3,7 \text{ mm}$
Hauteur du lit, H	90 mm
Température barboteur	$32 \text{ }^\circ\text{C}$

- Phase d'ozonation

Le Tableau II. 4 récapitule les conditions expérimentales utilisées lors de l'ozonation sur le lit de zéolithes. Le protocole opératoire est détaillé dans l'annexe n° 6.

Tableau II. 4 : Conditions expérimentales lors de l'ozonation avec le réacteur pilote

Paramètres	Valeurs
Débit d'air ozoné, Q_v	$0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Vitesse superficielle, u_0	$0,032 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Concentration en ozone, $[\text{O}_3]_0$	6 à $24 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$
Hauteur du lit, H	9 cm
Temps de contact, τ	2,8 s
Flux d'ozone, F_{O_3}	1,1 à $4,4 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$

3.2.3 Exploitations des résultats

- Phase d'adsorption

Le temps de percée, (t_p), le temps de saturation (t_s), la quantité totale adsorbée (q_{ads}), la quantité utile (q_{utile}) et la zone de transfert de matière (ZTM) sont déterminées suite à l'obtention de la courbe de percée. L'annexe n°6 définit ces différents paramètres. La quantité de COV adsorbée par unité de masse de zéolithe, m , est calculée en intégrant la différence entre la quantité de matière en entrée et en sortie de colonne sur la durée de l'expérience. Le calcul de la quantité adsorbée ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) est exprimé par la relation II.3, basée sur la méthode des trapèzes :

$$q = \int_0^t \frac{(C_o - C) \cdot Q_v \cdot dt}{m} \quad (\text{II. 3})$$

Avec Q_v : Débit volumique envoyé en $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
 C : concentration en phase gaz à la sortie du réacteur ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
 m : masse du lit (g)
 C_o : concentration en entrée du réacteur ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
 q : quantité adsorbée ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

- Phase d'ozonation

La quantité de COV et des sous-produits formés lors de l'expérience est calculée en intégrant par la méthode des trapèzes, la quantité de matière en sortie de colonne sur la durée de l'expérience. Le calcul de la quantité désorbée ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) est exprimé par la relation II.4 :

$$q = \int_0^t \frac{C \cdot Q_v \cdot dt}{m} \quad (\text{II. 4})$$

L'oxydation du toluène par l'ozone moléculaire est régie par l'équation II.5 :



Différents critères sont définis pour caractériser l'efficacité de l'oxydation du toluène en CO_2 et H_2O . Le taux de minéralisation du toluène est déterminé par rapport à la stoechiométrie de la réaction II.5.

$$MIN = \frac{q_{CO_2}}{7 q_{TOL}} \times 100 \quad (\text{II. 6})$$

Avec MIN : efficacité de minéralisation du toluène en CO₂ (%)

q_{CO₂} : quantité de CO₂ produite par masse de solide (mol.kg⁻¹)

q_{TOL} : quantité de toluène restée adsorbée dans l'adsorbant (mol.kg⁻¹)

q_{TOL} ne prend pas en compte la quantité désorbée lors de l'ozonation. Le taux de désorption (DES) est défini par le rapport entre la quantité désorbée et la quantité adsorbée lors de la phase d'adsorption via l'équation II.7 :

$$DES = \frac{q_{DES}}{q_{ADS}} \times 100 \quad (\text{II. 7})$$

Avec DES : désorption du toluène dans le lit lors de l'ozonation

q_{DES} : quantité de toluène désorbée par masse de solide (mol.kg⁻¹)

q_{ADS} : quantité de toluène adsorbée lors de l'adsorption par masse de solide (mol.kg⁻¹)

Le ratio entre la quantité de CO₂ produite et la quantité d'ozone consommée, RAT, permet d'obtenir des informations sur la sélectivité de la réaction d'oxydation du toluène.

$$RAT = \frac{q_{CO_2}}{q_{O_3}} \quad (\text{II. 8})$$

Avec RAT : Ratio entre les nombres de mol de CO₂ produit et d'ozone consommé

q_{O₃} : Quantité ozone consommée (mol.kg⁻¹)

Après l'ozonation, une deuxième adsorption est réalisée, dans les conditions opératoires similaires à la première, pour étudier la perte des propriétés absorbantes des zéolithes. Le taux de régénération, REG, est défini par le rapport de la quantité adsorbée lors de la deuxième adsorption sur celle de la première :

$$REG = \frac{q_{ADS}(\text{cycle } n_c)}{q_{ADS}(\text{cycle } 1)} \times 100 \quad (\text{II. 9})$$

Avec REG : Efficacité de régénération de la zéolithe

n_c : numéro de cycle > 1

3.3 Mini-réacteur

Des expériences ont été conduites sur un mini-réacteur, lors d'un séjour au Chili, à l'Université Catholique de Concepcion (UCSC) au Laboratoire des Technologies Propres (LTL). Ces travaux se sont inscrits dans un projet d'échange entre la France et le Chili. Le but était d'étudier l'interaction de l'ozone avec différents types de zéolithes.

La Figure II. 4 décrit le schéma de l'installation globale. Le réacteur du système est en forme de U avec un diamètre intérieur de 4 mm. A sa base, un frité supporte le lit de zéolithe. Selon le degré de vide, la hauteur de lit varie entre 12 et 18 mm pour obtenir une masse de 0,1 g.

L'ozone est produit à partir d'air synthétique en utilisant un ozoneur du modèle *Azcozon A4, AZCO INDUSTRIES*. Le courant d'air ozoné ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) est régulé à l'aide du contrôleur de débit massique (*AALBORG*, modèle GFC 17, $0\text{-}1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). La concentration d'ozone est mesurée en continu à la sortie du réacteur par absorbance UV à 254 nm (*Ozone analyser BMT 964 BT*).

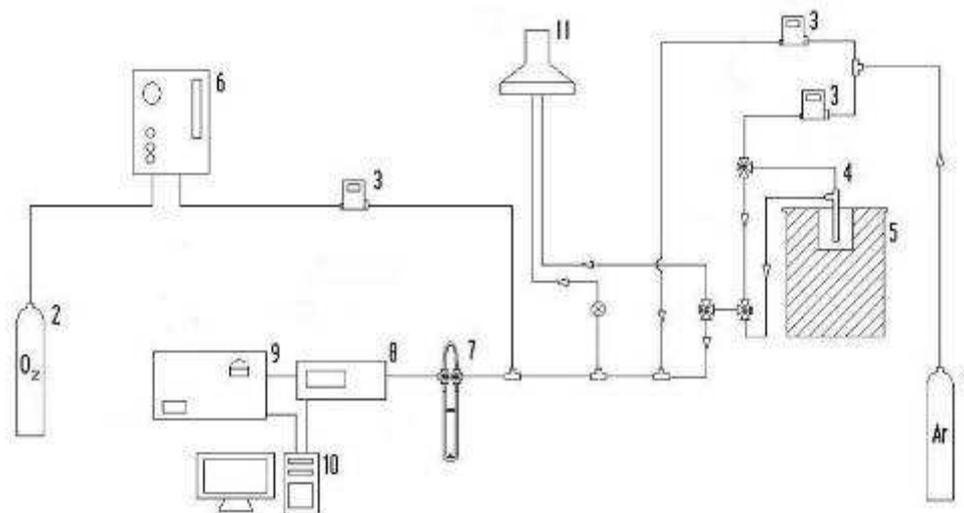


Figure II. 4 : Descriptif de l'installation du mini-réacteur

1- Argon, 2-Air, 3-Contrôleur du débit massique, 4- système de génération du toluène, 5- bain thermostaté, 6-générateur d'ozone, 7- réacteur (U-tube), 8- analyseur d'ozone, 9- chromatographe GC-FID et GC-TCD , 10- Ordinateur, 11-évent

Avant les essais, les échantillons ont été dégazés sous Argon (Ar) pendant deux heures à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (vitesse de chauffe $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Ensuite, les expériences sont menées à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Durant les essais, seule la concentration en ozone en sortie est suivie à l'aide de l'analyseur d'ozone. La quantité d'ozone éliminée est calculée avec l'équation II.3. Le Tableau II. 5 récapitule les conditions opératoires utilisées.

Tableau II. 5 : Conditions expérimentales lors de l'ozonation avec le mini-réacteur

Paramètres	Valeurs
Flux, Q_v	$0,003 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$
Vitesse superficielle, u_0	$0,066 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Concentration en ozone, $[\text{O}_3]_0$	$6 \text{ à } 24 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$
Masse du lit, m	$0,1 \text{ g}$
Diamètre de particule, D_p	$0,3\text{-}0,425 \text{ mm}$
Hauteur du lit, H	$1,1\text{-}1,8 \text{ cm}$
Temps de contact, τ	$0,17\text{-}0,28 \text{ s}$

4. Analyses physico-chimiques des zéolithes

Des analyses ont été menées afin de caractériser les propriétés physico-chimiques des zéolithes étudiées. Les méthodes utilisées pour analyser les composés organiques et l’ozone adsorbés dans les zéolithes et dégagés en phase gaz lors de l’étape d’adsorption et d’ozonation sur le réacteur pilote sont décrits.

4.1 Analyses des propriétés physiques

4.1.1 Surface spécifique et volume poreux

- Adsorption/désorption de l’azote

La mesure de la surface spécifique et du volume poreux des zéolithes sont réalisées par adsorption d’azote (N_2) à 77,35 K à l’aide d’un porosimètre à gaz (*Micromeritics ASAP2010*). Avant l’adsorption, les échantillons (0,6 g environ) sont dégazés à 90 °C pendant une heure puis quatre heures à 350 °C. Il est à noter que le liant n’a pas été éliminé pour ces analyses.

A partir des points expérimentaux de l’adsorption et de la désorption, différentes théories permettent de déduire la surface spécifique, le volume microporeux et mésoporeux. La surface spécifique est caractérisée par la surface BET. Elle est calculée en se basant sur la partie linéaire de la courbe d’adsorption (P/P_0 : 0,05-0,3). La méthode BJH (Barret-Joyner Halenda) est utilisée afin de caractériser les mésopores et macropores en termes de surface, volume et taille des pores. La méthode *t-plot* en utilisant la théorie de *Harkins–Jura*, caractérise le volume et la surface mésoporeuse et externe (mésopores et macropores). L’analyse Howard-Kowartz (HK) est spécifique aux micropores (volume et taille moyenne de pores).

- Volume mésoporeux par porosimétrie mercure

Pour confirmer les résultats obtenus avec l’adsorption de l’azote, le volume et la taille des mésopores est déterminée en utilisant un porosimètre à mercure : le *Micromeritics AUTOPORE IV*.

La méthode consiste à faire pénétrer le mercure dans les pores du matériau sous pression croissante. Le mercure est, vis à vis de quasi totalité des solides, un fluide non mouillant, c’est à dire qu’il ne pénètre pas spontanément dans la porosité comme le ferait l’eau par exemple. Ceci permet de contrôler l’injection au moyen de la pression. A mesure que la pression augmente, le mercure occupe des régions de plus en plus confinées de la porosité, remplissant des pores de plus en plus fins.

L’échantillon préalablement séché est placé dans le pénétromètre. Un vide poussé est ensuite établi. Le mercure est ensuite introduit dans le pénétromètre à basse pression, puis la pression est augmentée progressivement pas à pas. A chaque pas de pression, le volume qui pénètre dans les pores est mesuré après stabilisation. Le volume de mercure pénétré est mesuré au

moyen de la position du ménisque dans la tige capillaire du pénétromètre. Il est poussé par de l'air pour les pressions comprises entre la pression de remplissage et la pression atmosphérique, puis par de l'huile.

Le résultat brut d'un essai de porosimétrie au mercure est ainsi la caractéristique d'injection, qui donne le volume pénétré dans l'échantillon en fonction de la pression du mercure. Le logiciel associé au porosimètre à mercure donne ensuite le volume de mercure par unité de masse du matériau (mL.g^{-1}).

4.1.2 Masses volumiques

La masse volumique apparente, celle du solide ainsi que celle du lit sont déterminées pour obtenir la porosité interne du solide et celle du lit lors des expériences en dynamique. Ces paramètres sont nécessaires pour la modélisation du procédé d'adsorption.

La masse volumique apparente prend en compte la porosité interne et la masse volumique du solide. Elle est déterminée par la mesure du volume d'une particule à l'aide d'un pied à coulisse (précision $\pm 0,02$ mm) et la mesure de la masse par une balance de précision ($\pm 10^{-5}$ mg). Cinq mesures sont effectuées pour chaque zéolithe. Le rapport entre la masse et le volume du solide permet d'en déduire la masse volumique.

La masse volumique du solide seul est déterminée en utilisant un pycnomètre à Hélium *Micromeritics AccuPyc 1330*. La méthode de pycnométrie à l'hélium permet de mesurer le volume de l'Hélium déplacé d'un réacteur fermé par une masse connue de solide, ce qui permet de connaître la densité réelle du matériau. Cette mesure nécessite que l'échantillon soit parfaitement sec. Environ 3 g de zéolithes au minimum sont nécessaires pour la mesure.

La masse volumique du lit est calculée lors des expériences en dynamique et correspond au rapport entre la masse de solide introduite et le volume occupé par le lit. Les porosités du lit (ε) et interne (ε_p) sont respectivement obtenues avec les équations II.10 et II.11.

$$\varepsilon = \frac{\rho - \rho_{lit}}{\rho - \rho_{air}} \quad (\text{II. 10})$$

$$\varepsilon_p = \frac{\rho_s - \rho}{\rho_s - \rho_{air}} \quad (\text{II. 11})$$

4.1.3 Microscopie électronique

Les images en Microscopie Electronique en Balayage (MEB) sont obtenues en utilisant un MEB de paillasse *HITACHI TM 3000* couplé avec un détecteur EDX (*swiftEd3000 Oxford*) afin de réaliser une analyse élémentaire sur une région précise des matériaux (structure, liant). L'analyse avec un MEB plus puissant (*LEO 435 VP, LEO Electron*) a été effectuée pour obtenir des informations plus précises sur certaines zéolithes.

4.1.4 Analyse thermogravimétrique

La prise éventuelle de masse observée au sein de la zéolithe au cours de l'expérience est étudiée par une analyse thermogravimétrique (ATG) en utilisant l'appareil *SDT Q600 (TA instrument)*. Entre 20 et 30 mg de zéolithes, préalablement broyées à l'aide d'un mortier, sont incorporées dans un creuset en porcelaine. Un creuset identique vide sert de référence. Un courant d'azote ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), chauffé suivant un profil de température, balaye les deux creusets. La différence de masse entre l'échantillon et la référence est enregistrée en continu durant l'analyse ainsi que la température. La perte de masse, sa pente, le maximum de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température nous renseigne sur la quantité de produits organiques restée adsorbée dans la zéolithe et leur nature. Plus la température d'élimination des composés est élevée, plus ils sont lourds et difficile à éliminer. Un changement de pente de perte de masse peut indiquer l'élimination d'un autre type de molécule.

En parallèle, une désorption thermique sous air en utilisant un four à moufle (*Nabertherm L9/11/P330*), est effectuée suivant un profil de température identique qu'en ATG, représenté sur la Figure II. 5. Une masse entre 1,5 et 1,75 g de zéolithes en forme de particule, est placée dans le four. La masse est révélée à 20°C , 120 et 500°C . Cette étude moins précise mais plus rapide nous permet de réaliser plusieurs analyses simultanément.

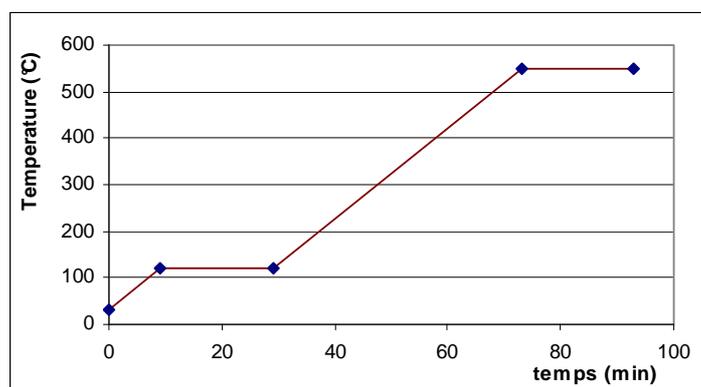


Figure II. 5 : Evolution temporelle de la température lors de la désorption thermique sous air

4.2 Analyses des propriétés chimiques

4.2.1 Fonctions de surface

L'étude Infrarouge (IR) permet d'obtenir qualitativement les fonctions présentes à la surface et à l'intérieur des pores des matériaux. Cette technique analytique est couramment utilisée pour observer l'interaction de l'ozone sur les matériaux (Chao et al. 2007; Roscoe; Abbatt 2005).

Entre deux et cinq milligrammes de zéolithes sont broyées finement puis mélangées avec du KBr (*KBr, FTIR analysis grade, Sigma-Aldrich*) afin d'obtenir un mélange d'environ 2 % en masse. Le mélange est ensuite pressé en une pastille (13 mm de diamètre) d'une centaine de microns d'épaisseur avec une force de 10 T. En parallèle, une mesure référence est réalisée de

la même manière en utilisant du KBr pur. Le spectre est obtenu à l'aide du spectromètre *Bruker Tensor27* avec les conditions d'analyses suivantes : 200 scans, résolution : 2cm^{-1} , mesure entre 400 à 4000cm^{-1} . La différence entre la référence et l'échantillon donne le spectrographe FTIR (analyse infrarouge à transformée de Fourier) de la zéolithe.

Les vibrations de la structure des zéolithes, sont observées entre 400 et 1300cm^{-1} . Elles peuvent être classées en deux catégories selon qu'elles sont insensibles à la structure zéolithique : vibrations internes aux tétraèdres TO_4 ou sensibles à la topologie de la charpente : vibrations des liaisons externes entre tétraèdres (Guisnet; Ribeiro 2006). La Figure II. 6 décrit les zones de vibrations des tétraèdres et leur fonctions associées.

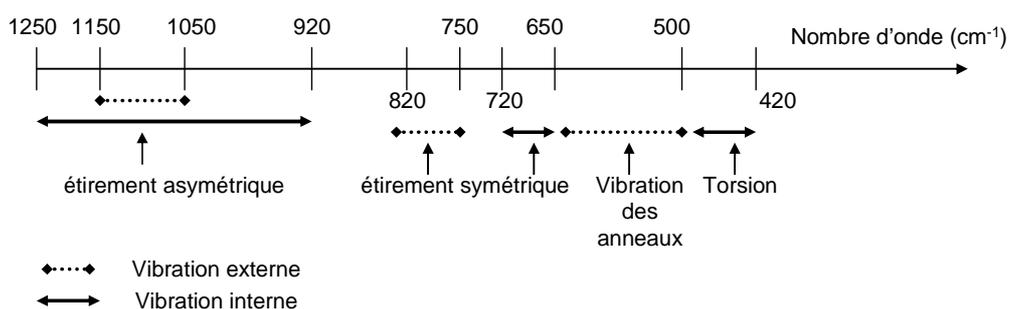


Figure II. 6 : Description des vibrations relatives à la structure des zéolithes observées par analyse FTIR (Guisnet; Ribeiro 2006)

Les groupes hydroxyles attachés à la structure zéolithique sont observés entre 3300 et 4000cm^{-1} et représentent un grand intérêt en catalyse. En effet, les fonctions sont généralement reliées à l'acidité de la zéolithe. Les fonctions hydroxyles sont détaillées dans le chapitre I (cf. Tableau I. 2).

4.2.2 Fonctions de surface acide (acide de Lewis et de Brønsted)

L'acide de Brønsted (acide protonique) est une espèce capable de céder un proton H^+ . L'acide de Lewis est une espèce capable de recevoir un doublet d'électrons. Ces acides sont responsables de l'activité catalytique des zéolithes.

La mesure de l'acidité des zéolithes est réalisée par adsorption d'une molécule sonde basique suivie par IR. La pyridine est une base forte ($\text{pK}_a=5,2$) couramment utilisée dans le cas des zéolithes. Son diamètre moléculaire est de $5,2\text{Å}$, ce qui lui permet de diffuser à l'intérieur du volume poreux des différentes zéolithes.

Lors de son adsorption, la pyridine se protone sur les sites de Brønsted (formant un ion pyridinium) et se coordonne aux sites de Lewis. Ensuite, les vibrations du cycle de la pyridine adsorbée sur le solide, par IR, fait apparaître différentes bandes entre 1400 et 1700cm^{-1} . Ces bandes dépendent du mode d'adsorption de la pyridine. Il est ainsi possible de distinguer les sites de Lewis et de Brønsted respectivement à 1454cm^{-1} et 1545cm^{-1} .

L'intégration de l'aire sous les pics permet de quantifier la concentration des sites acides via l'équation II.13. Le coefficient d'extinction molaire doit être déterminé pour chaque bande sur un matériau ne comportant que des sites de Brønsted (une zéolithe dépourvue de sites de Lewis) ou que des sites de Lewis (en général, une alumine). Les coefficients d'étalonnage molaire sont respectivement $1,13 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ et $1,28 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ pour l'acide de Brønsted et de Lewis.

$$Q = \frac{AS}{\epsilon_m m} \quad (\text{II. 12})$$

Avec A : aire du pic IR (cm^{-1})
 S : surface du disque (cm^2)
 ϵ_m : Coefficient d'extinction molaire ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 m : masse de la pastille (g)

10 mg de zéolithe a été pressée en une pastille. Suite à un prétraitement in-situ sous air à 500°C durant 16 heures puis sous vide (10^{-6} Torr) à 400°C durant 1 heure, le spectre est enregistré à l'aide d'un spectromètre *NICOLET MAGNA IR 550*. Cette étape est nécessaire pour supprimer l'eau. Après introduction de pyridine en excès à 150°C , l'échantillon est évacué sous vide à la même température de manière à éliminer la pyridine physisorbée. Le spectre a été enregistré tous les 100°C entre 150°C et 450°C . Plus la température est forte pour rompre la pyridine du solide, plus la force de ce site est importante. Au dessus de 350°C , les sites sont supposés relativement forts. A 150°C , la totalité de la pyridine est chimisorbée. On suppose que les sites ont une force moyenne. En dessous de 150°C , la pyridine peut être physisorbée. Ces zones correspondent à des sites plus faibles. Ces derniers ne sont pas quantifiés car l'analyse est menée entre 150 et 450°C .

Les analyses ont été réalisées dans un laboratoire extérieur, le laboratoire de Catalyse de Poitiers. De nombreux travaux de ce laboratoire dans la littérature détaillent la procédure (Guisnet et al. 1997; Simon-Masseron et al. 2007).

4.3 Analyse des composés organiques par chromatographie en phase gazeuse

En entrée ou en sortie du réacteur pilote, le gaz est analysé par chromatographie gazeuse (CPG) à l'aide d'un chromatographe *Varian 3800 GC*. Il est équipé d'un détecteur FID (Flame Ionisation Detector) pour analyser les composés organiques et d'un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detectors) pour les gaz neutres (CO_2 , N_2 , H_2O). Durant ces expériences en continu, la boucle de $100 \mu\text{L}$ du chromatographe est balayée en continu par le prélèvement gazeux issu de la pompe à membrane. L'injection se fait par le biais d'une vanne à gaz basculée automatiquement à la fin de chaque cycle du chromatographe. Une séquence est créée avant chaque expérience sur le logiciel de l'appareil, *Galaxie*, précisant notamment le nombre d'injections et la méthode.

La séparation des différents composés organiques et inorganiques (eau, CO_2) est assurée par deux colonnes et deux détecteurs. Les composés organiques sont séparés à l'aide d'une colonne capillaire *CP-SIL 8* ($30 \text{ m} \times 0,53 \text{ mm ID}$) d'épaisseur de $1,0 \mu\text{m}$) et sont identifiés à

l'aide du détecteur FID. Les autres gaz sont séparés avec une colonne poreuse *Hayeseb Q 60/80* (1 m x 1/8") et analysés grâce au détecteur TCD. Les méthodes chromatographiques sont différentes en fonction de l'étape réalisée.

- Méthode utilisée lors de l'étape d'adsorption

La méthode utilisée est identique à celle décrite pour la détermination des isothermes d'adsorption (cf. Tableau II. 2). Le détecteur FID est utilisé dans ce cas. De plus, le détecteur TCD est utilisé lorsque l'adsorption est réalisée avec l'air humide. Elle permet de suivre la concentration d'eau en sortie du lit d'adsorbant. Le Tableau II. 6 décrit la méthode du CPG pour le détecteur TCD.

Tableau II. 6 : Paramètres de la méthode du détecteur TCD sur le chromatographe GC3800

Colonne		Température	
Type	Poreuse Hayeseb Q 60/80	Four isotherme	130 °C
longueur	1	Injecteur	150 °C
Diamètre	0,53 mm	Détecteur TCD	150 °C
		Filament	170 °C
Débit		Pression	
Colonne - He	3,5 mL.min ⁻¹	Colonne	15 psi
Détecteur - He référence	30 mL.min ⁻¹		

- Méthode utilisée lors de l'étape d'ozonation

Contrairement à l'étape d'adsorption, une méthode gradient est utilisée. La température du four suit une rampe de température. Cela permet de séparer les sous-produits éventuels issus de l'oxydation du toluène, des plus légers au plus lourds. Le détecteur TCD est utilisé pour quantifier le CO₂ et l'eau dégagée lors de la réaction. La description de la rampe de température est indiquée dans le Tableau II. 7. Les colonnes utilisées ainsi que les conditions de fonctionnements des détecteurs associés sont identiques en termes de température et de débits, à l'étape d'adsorption (cf. Tableau II. 2 et Tableau II. 6).

Tableau II. 7 : Conditions du four de la méthode gradient

Débit		Pression	
Colonne - He	3,5 mL.min ⁻¹	Colonne	15 psi
Température			
1- 50 °C pendant deux minutes			
2- rampe de 30 °C/min jusqu'à 150 °C			

4.4 Analyses des espèces adsorbées sur la zéolithe

4.4.1 Analyse HPLC

Une extraction au méthanol est réalisée afin d'extraire les molécules présentes dans la zéolithe. Une méthode similaire a été utilisée sur le CA* (Franco et al. 2012). Environ 1 g de zéolithe est introduit avec 3 g de méthanol pur (*Multisolvant HPLC grade ACS UV-VIS*) dans un flacon en verre fermé durant 24 heures. La solution est ensuite analysée par

chromatographie en phase liquide sous haute pression (HPLC). Le chromatographe *Spectrasystem* contient une colonne *Pronto SIL 120-5-C18* qui sépare les différents composés entraînés par un mélange eau acide/acétonitrile (ACN) (*Multisolvant HPLC grade ACS UV-VIS*). La méthode est décrite dans le Tableau II. 8.

Tableau II. 8 : Description de la méthode HPLC

Type de méthode	Gradient	
température	30 °C	
Longueur d'onde	210 et 254 nm	
Durée	35 min	
colonne	<i>Pronto SIL 120-5-C18</i>	
débit	1 mL.min ⁻¹	
Phase mobile / procédure	ACN	eau acide (pH 2)
0 min	0 %	100 %
13 min	20 %	80 %
18 min	40 %	60 %

En parallèle, l'échantillon est également analysé par GC-MS par un laboratoire extérieur (*Service d'analyse commun de Ranguel*). Le chromatographe *Agilent HP6890* permet de séparer les composés organiques à l'aide d'une colonne capillaire. La technique de spectrométrie de masse, installée à la sortie de la colonne permet d'identifier des composés organiques à partir de la mesure des rapports masse-sur-charge (m/z) des molécules préalablement ionisées. Ce rapport renseigne sur la masse molaire des composés. Les composés sont ionisés par Impact Electronique (EI) à une énergie de 70 eV. La méthode d'acquisition est le Courant Ionique Total (TIC) présenté sur les Tableau II. 9 et Tableau II. 10. L'identification des sous-produits d'oxydation à partir des spectres obtenus par ionisation est facilitée par l'utilisation de bibliothèques de spectres.

Tableau II. 9 : Paramètres de fonctionnement du chromatographe en phase gaz couplé à un spectromètre de masse (GC-MS)

Colonne		Température	
Type et diamètre	Capillaire / 0,25 mm	Mode gradient	70 °C (1 min) , puis 10
Longueur	30 m		°C/min jusqu'à 150 °C puis 5°C/min jusqu'à
Phase stationnaire	WCOT Fused silica		280°C
Epaisseur du film	0,25 µm	Interface GC/MS	180 °C
Débit Hélium	1 mL.min ⁻¹		

Tableau II. 10 : Paramètres principaux de la méthode d'acquisition du spectromètre de masse

Méthode acquisition	TIC
Masse (m/z)	30 à 650
Scan time	0,25 s
Inter scan delay	0,05 s

4.4.2 Analyses de l’ozone

- Analyse de l’ozone gazeux en entrée ou sortie du réacteur pilote

La concentration d’ozone est analysée en continu par absorbance UV à 254 nm grâce à l’analyseur d’ozone *BMT 964* de la société BMT Messtchnik GMBH. L’appareil est relié à un système d’acquisition de données en continu équipé du logiciel *BMT 964 link VI.10*.

- Analyse de l’ozone adsorbé par réaction avec l’Iodure de Potassium

La présence d’ozone dans le matériau est détectée par une réaction chimique entre l’Iodure de potassium (KI) et l’ozone :



Si la solution jaunit, la présence d’ozone est avérée. De plus, il est souvent observé la coloration des matériaux montrant probablement que l’ozone est adsorbé. Plus la teinte est importante, plus la concentration en ozone est élevée à la surface de la zéolithe. La solution de KI est préparée en suivant la norme *INTERNATIONAL OZONE ASSOCIATION, Quality Assurance Committee, Revised Standardized Procedure 001/96*. Environ 0,5 g de solide est introduit dans 4 g de solution de KI. Ce test est qualitatif en fonction de la coloration de la solution et des matériaux.

La présence d’oxydes d’azote (NO_x) interfère avec la réaction de l’ozone. En effet, ils peuvent réagir avec le KI et produire du I_2 . Il est impossible de distinguer si c’est l’ozone ou les NO_x qui ont réagi avec le KI. Les NO_x sont créés lors de la production de l’ozone à partir de l’air.

Chapitre III :

Etude des propriétés des matériaux et de la réactivité avec l'ozone

La régénération des zéolithes après l'adsorption des COV sur les zéolithes est le but du procédé à développer. D'après la synthèse bibliographique, les réactions d'oxydation par les espèces oxygénées oxydantes sont plus efficaces que par l'ozone moléculaire. Il est important d'étudier si les zéolithes sélectionnées sont des matériaux pouvant décomposer l'ozone. Une étude précédente a été menée dans l'équipe sur la Faujasite et sur la ZSM-5. La décomposition de l'ozone a été suggérée dans le cas de la Faujasite. Une première phase présumée d'adsorption dans les pores suivie d'une phase de décomposition de l'ozone a été proposée pour la ZSM-5 (Monneyron et al. 2007; Monneyron et al. 2003b). Des études plus récentes, notamment sur l'ozonation catalytique avec des zéolithes synthétiques (Faujasite, MCM-41) ou naturelles, ont suggéré la décomposition de l'ozone en oxygène atomique sans mettre en évidence l'adsorption de l'ozone (Alejandro et al. 2011; Kwong et al. 2008b). Il est donc nécessaire de clarifier ces points et de pouvoir connaître la nature des interactions entre le matériau et l'ozone : adsorption et/ou décomposition ?

La première partie de cette étude débutera par une caractérisation complète des zéolithes : caractéristiques structurales et propriétés chimiques. C'est sur la base de ces connaissances que nous définirons ensuite l'influence de ces paramètres sur les mécanismes mis en jeu au cours de l'interaction de l'ozone sur les zéolithes. La troisième partie concernera l'influence des conditions opératoires dont la concentration d'ozone en entrée. Cette partie permettra d'étudier l'importance de la taille des particules et du temps de contact sur ces mécanismes.

1. Caractérisation physico-chimique des zéolithes vierges

Les propriétés physico-chimiques et structurales des zéolithes ont été caractérisées afin de comprendre les mécanismes d’interactions entre l’ozone et les zéolithes et identifier les phénomènes limitant les cinétiques.

1.1 Masses volumiques et porosité

Le Tableau III. 1 récapitule les valeurs de masses volumiques et de porosités mesurées sur les grains. On constate que les zéolithes sont poreuses à plus de 50 % dans l’ordre suivant : Faujasite (0,68), Mordenite (0,56) et ZSM-5 (0,54). Dans la littérature, les porosités sont 0,48, 0,32 et 0,28 respectivement pour les cristaux de FAU, de ZSM-5 et de MOR (Breck 1974). Les valeurs expérimentales sont plus élevées à cause de la porosité induite par la présence du liant.

Tableau III. 1 : Masses volumiques et porosités internes et du lit des zéolithes étudiées

	ρ kg.m ⁻³	ρ_s kg.m ⁻³	ρ_{lit} kg.m ⁻³	ϵ -	ϵ_p -
FAU-1.5	758 +/- 38	2404 +/- 2	490 +/- 14	0,35 +/- 0,05	0,68 +/- 0,04
FAU-3	736 +/- 25	2382 +/- 2	475 +/- 14	0,36 +/- 0,04	0,69 +/- 0,02
Z-H-1.5	1122 +/- 41	2320 +/- 1	680 +/- 18	0,39 +/- 0,04	0,52 +/- 0,02
Z-H-3	1006 +/- 49	2308 +/- 1	696 +/- 18	0,35 +/- 0,04	0,56 +/- 0,03
Z-Na-1.5	1320 +/- 96	2390 +/- 2	845 +/- 21	0,36 +/- 0,06	0,45 +/- 0,03
MOR-1.5	998 +/- 98	2243 +/- 1	658 +/- 17	0,34 +/- 0,08	0,56 +/- 0,06
MOR-3	956 +/- 77	2272 +/- 1	635 +/- 17	0,34 +/- 0,06	0,58 +/- 0,05

1.2 Volume poreux et surface spécifique

La Figure III. 1 présente les courbes d’adsorption (*Ads-*) et de désorption (*Des-*) de la faujasite FAU-3 et la Z-Na-1.5. Sur la FAU-3, la partie croissante jusqu’à $P/P_o = 0,05$ correspond au remplissage des micropores de la zéolithe. La partie linéaire de la courbe entre $P/P_o = 0,1$ et $P/P_o = 0,7$ a été exploitée pour déduire la surface spécifique. On peut noter une hystérésis du type H4 selon la nomenclature d’IUPAC, entre $P/P_o = 0,4$ et $P/P_o = 0,98$, lors de la désorption. Elle est attribuée à la présence de mésopores (Zhang et al. 2012). Cette hystérésis indique que les zéolithes sont des matériaux bimodaux avec une zone microporeuse (cristaux eux-même) et une zone mésoporeuse entre les cristaux induite par la présence du liant.

La totalité des zéolithes étudiées présente des isothermes au profil de la FAU-3 obtenu pour la FAU-3, sauf sur la Z-Na-1.5, présenté sur la Figure III. 1. Dans ce cas, on peut noter la présence de deux paliers, entre $P/P_o = 0,02$ et $P/P_o = 0,1$ puis entre $P/P_o = 0,25$ et $P/P_o = 0,7$. Le premier palier correspond au remplissage des micropores. La deuxième marche indique l’existence d’un deuxième type de pores. Lors de la désorption, deux hystérésis sont observées, entre $P/P_o = 0,1$ et $P/P_o = 0,3$ puis entre $P/P_o = 0,4$ et $P/P_o = 0,98$, qui mettent en évidence à nouveau deux types de mésopores. Ce profil d’isotherme d’adsorption/désorption du N₂ a été observé sur un matériau constitué de cristaux agglomérés par un liant (Huang et al. 2010), ce qui est probablement le cas pour la Z-Na-1.5.

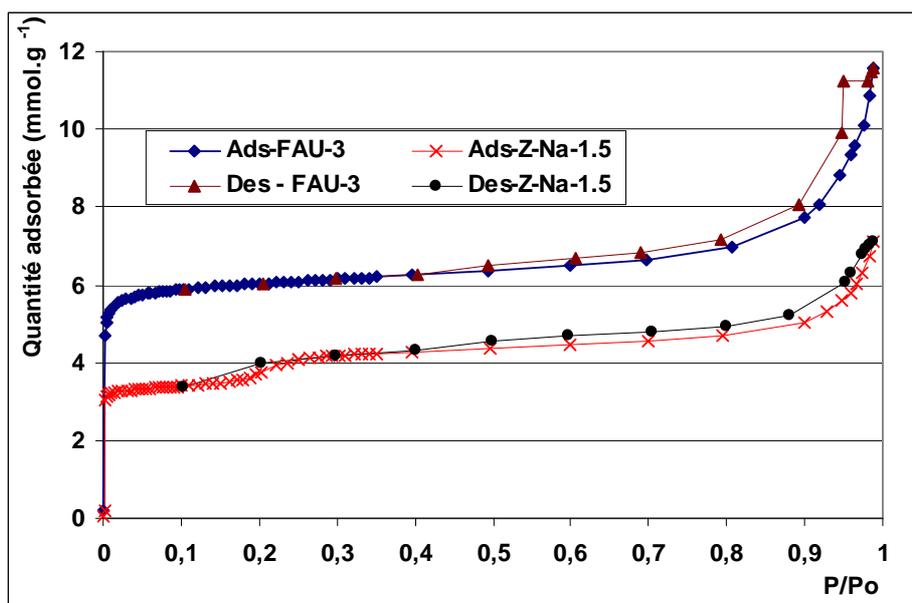


Figure III. 1 : Courbe d'Adsorption (Ads-) et de désorption (Des-) de l'azote à 77 K de la FAU-3 et de la Z-Na-1.5

Le Tableau III. 2 récapitule la surface BET, la surface des micropores et des mésopores, le volume des micropores et le volume des mésopores. Il est étonnant de constater que, dans chaque cas, le volume microporeux est du même ordre de grandeur que le volume mésoporeux. Nous supposons que la mésoporosité due au liant est probablement comptabilisée dans ce volume mésoporeux. Si on analyse les résultats pour les surfaces BET, il apparaît que les zéolithes sont largement microporeuses. La zéolithe qui offre le plus de surface pour une rétention est la faujasite (528 à 607 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) devant la mordenite (493 à 508 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) et la ZSM-5 (308 à 361 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Le volume des micropores varie dans le même sens que la surface spécifique. Les résultats sont cohérents par rapport à d'autres études ayant comparé ces trois zéolithes (Breck 1974; Meininghaus; Prins 2000).

Tableau III. 2 : Surface spécifique, volume microporeux et mésoporeux, taille des pores des zéolithes déterminés par l'adsorption/désorption d'azote à 77 K

		FAU-1.5	FAU-3	Z-H-1.5	Z-H-3	Z-Na-1.5	MOR-1.5	MOR-3
Surface								
BET	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	608	528	308	361	309	508	493
Micropore*	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	534	458	191	286	****	406	394
Mésopore*	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	74	70	117	75	****	102	99
Volume								
Total	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	0,44	0,40	0,17	0,26	0,25	0,36	0,37
Micropore**	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	0,23	0,20	0,11	0,14	0,12	0,21	0,20
Mésopore***	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	0,24	0,22	0,09	0,14	****	0,19	0,20

Obtenu(e) avec : * t-plot ; ** HK ; *** BJH lors de la désorption ; **** erreur analytique

D'un point de vue structural et chimique (ratio Si/Al₂), les deux mordenites sont identiques. On constate donc que le diamètre de la particule (1,5 mm pour MOR-1.5 et 3 mm pour MOR-3) n'influe pas sur le volume poreux ni sur la surface spécifique.

D’un point de vue chimique, les deux faujasites sont également identiques. La légère différence de volume poreux et de surface BET entre les deux faujasites est probablement due à la teneur en liant inférieure pour la FAU-1.5 (20 % vs. 25 %).

Concernant les ZSM-5, il est difficile de les comparer. La Z-Na-1.5 présente une structure poreuse complètement différente de celles des deux ZSM-5 protonnées. Le ratio Si/Al₂, beaucoup plus élevé pour la Z-H-1.5, lui confère une surface et un volume poreux légèrement plus faibles que pour la Z-H-3, de même structure. On peut supposer que la synthèse des deux ZSM-5 a été différente afin d’obtenir ces propriétés chimiques.

1.3 Distribution de la taille des pores

La distribution des pores obtenue sur les mordenites est présentée sur la Figure III. 2. On peut noter qu’au-dessous de 25 Å, la courbe remonte, mettant en évidence la présence d’une structure microporeuse (Imperor-Clerc et al. 2000). Deux pics sont observés : un pic serré vers 34-40 Å et un deuxième plus étendu, entre 80 et 240 Å. Le premier pic est causé par l’erreur d’hystérésis couramment rencontrée avec la désorption de l’azote et n’est pas caractéristique de la zéolithe. A l’inverse, le deuxième pic dépend de la mésoporosité des zéolithes. Un profil similaire à ceux obtenus sur les deux mordenites a été observé sur les autres zéolithes étudiées.

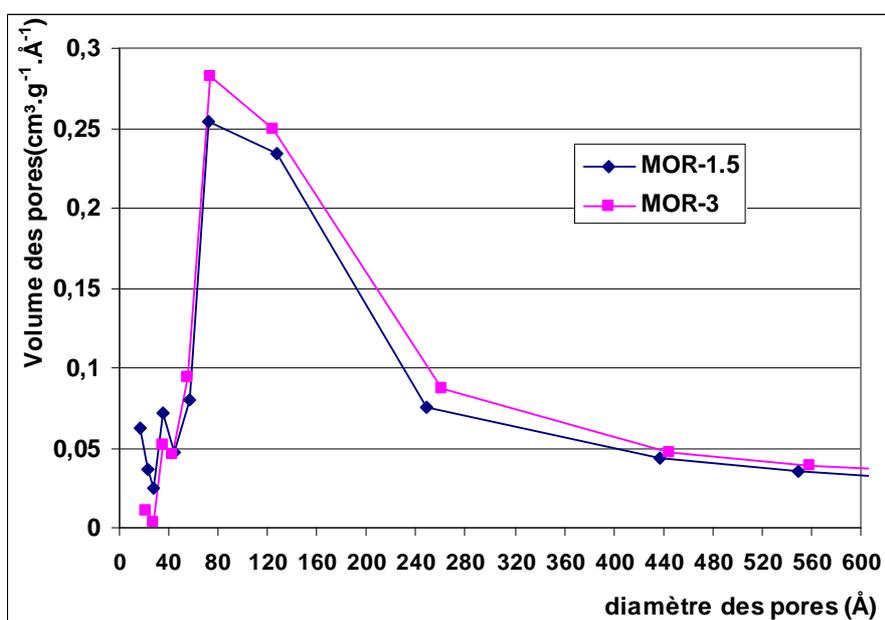


Figure III. 2 : Distribution des mésopores de la MOR obtenues par l’analyse BJH de la courbe de désorption de l’azote

Le Tableau III. 3 récapitule le bilan de ces analyses : le maximum et l’étendue du deuxième pic. La distribution des pores est identique pour les deux faujasites d’une part et pour les deux mordenites d’autre part (cf. Figure III. 2). Ce résultat est logique puisque leurs propriétés physico-chimiques sont identiques. La distribution de la taille des pores n’est pas similaire pour les ZSM-5. La Z-Na-1.5 a une distribution plus large (entre 57 et 800 Å) que la Z-H-3 (entre 79-240 Å) et la Z-H-1.5 (entre 17-34 Å). Nous supposons que la présence de deux

types de mésopores dans la Z-Na-1.5 explique la distribution plus étendue. La porosimétrie mercure, réalisée sur la Z-H-3 et Z-Na-1.5, confirme les résultats de la désorption de l’azote (cf. annexe n°7).

Tableau III. 3 : Distribution des mésopores des zéolithes issue de l’analyse BJH

		FAU-1.5	FAU-3	Z-H-1.5	Z-H-3	Z-Na-1.5	MOR-1.5	MOR-3
Maximum	Å	256	256	23	118	200-400	73	73
Etendue	Å	40 - 400	40 - 400	17-34	79-241	57-800	43-247	43-247

1.4 Analyse microscopique

L’analyse BET a mis en évidence que le volume poreux, la surface spécifique et la distribution des pores sont similaires pour les deux mordenites. Le même comportement est observé pour les deux faujasites, contrairement aux trois ZSM-5. La microscopie électronique par Balayage (MEB) a été réalisée pour visualiser leurs structures. Les images obtenues sur les faujasites, les mordenites et les ZSM-5 sont présentées respectivement sur la Figure III. 3, la Figure III. 4 et la Figure III. 5. On peut visualiser la forme des cristaux sur les images. Des particules grossières sont également observées, qui sont probablement le liant. Peu de différences sont visibles entre les particules de 1,5 mm et 3 mm de diamètres pour la FAU et pour la MOR. La structure est donc identique quel que soit le diamètre de particule, confirmant les résultats de l’analyse de l’adsorption/désorption de l’azote à 77 K.

En ce qui concerne la ZSM-5, on peut constater une structure différente et des cristaux de formes différentes entre les trois ZSM-5. On observe des cristaux rectangulaires, d’une taille d’environ $2 \times 5 \mu\text{m}$, sur la Z-H-1.5, des cristaux sphériques d’environ $1 \mu\text{m}$ sur la Z-H-3. La Z-Na-1.5 présente des formes sphériques avec une distribution plus étendue de diamètre des cristaux entre 0,3 à $4 \mu\text{m}$. L’analyse avec un MEB plus puissant (*LEO 435 VP*, *LEO Electron*), reportée dans l’annexe n°8, confirme ces observations. On peut supposer que les cristaux observés sur la Z-Na-1.5, sont en fait des agglomérats de petits cristaux, confirmant les résultats de l’analyse de l’adsorption de l’azote : deux types de mésopores ont été mis en évidence. Le premier est classiquement dû au liant et le deuxième pourrait être dû à la formation d’agglomérats.

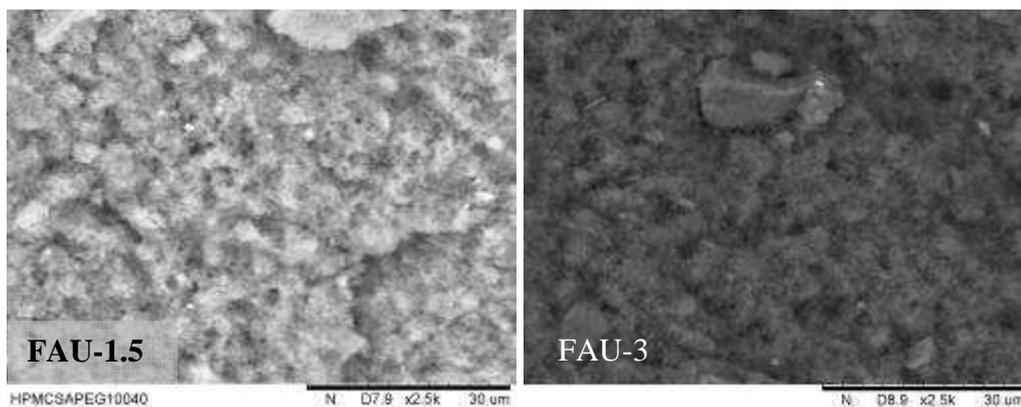


Figure III. 3 : Image MEB de la FAU-1.5 et la FAU-3 (X 2500)

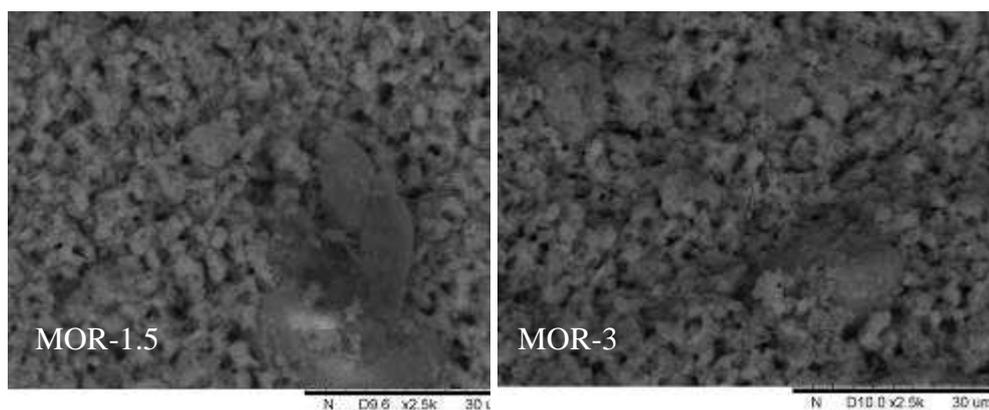


Figure III. 4 : Image MEB de la MOR-1.5 et MOR-3 (X 2500)

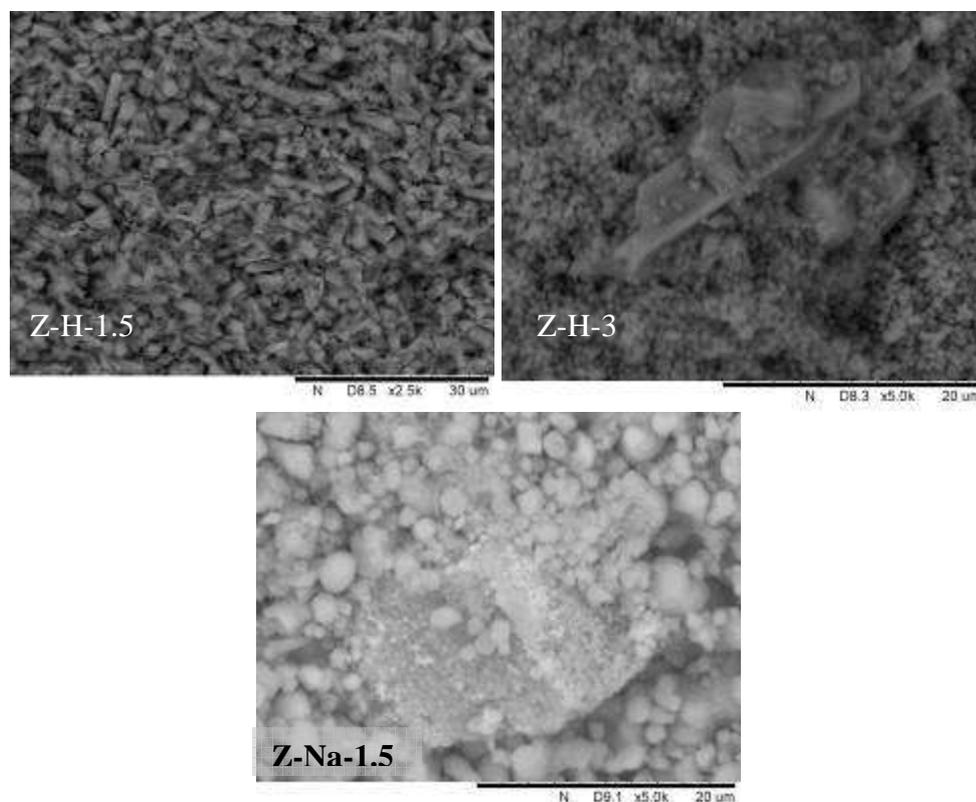


Figure III. 5 : Images MEB de la Z-H-1.5 (X 2500), Z-H- 3 (X 5000) et Z-Na-1.5 (X 2500)

1.5 Analyse FTIR de la structure

L’étude par infra-rouge permet d’identifier qualitativement les fonctions chimiques présentes à la surface des zéolithes. La Figure III. 6 et la Figure III. 7 présentent les spectres FTIR des zéolithes vierges respectivement entre 400 et 1300 cm^{-1} et entre 3500 et 3800 cm^{-1} .

1.5.1 Zone entre 400 et 1300 cm^{-1}

Cette zone correspond aux vibrations du squelette des zéolithes. Le Tableau III. 4 récapitule les pics identifiés sur la ZSM-5, la faujasite et la mordenite ainsi que leurs fonctions associées, identifiées à partir de la littérature (Cichocki et al. 1990; Dimitrijevic et al. 2006; Markovic et al. 2003; Nikolov et al. 2010; Prasetyoko et al. 2006). On constate que les bandes observées pour chaque structure de zéolithes concordent avec celles identifiées dans la littérature.

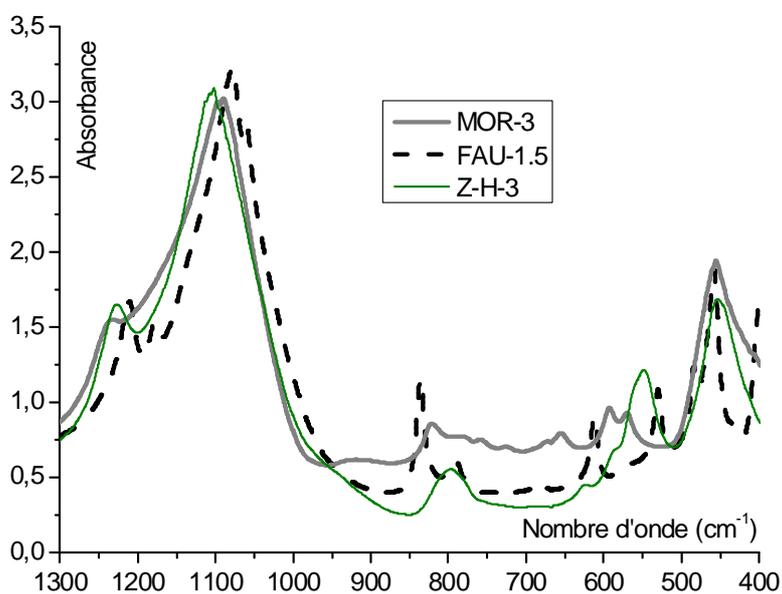


Figure III. 6 : Spectre FTIR des zéolithes vierges entre 400 et 1300 cm^{-1}
(Résolution: 2 cm^{-1} , 200 scans)

Tableau III. 4: Pics observés sur les spectres FTIR entre 400 et 1300 cm^{-1} pour les différentes zéolithes avec leurs fonctions associées

FAU-1.5		Z-H-3		MOR-3	
cm^{-1}	fonctions	cm^{-1}	fonctions	cm^{-1}	fonctions
<i>Vibration interne</i>					
458, 485	Torsion SiO	454	Torsion SiO	456	Torsion SiO
681	Hex	654	ν_{as}	655	ν_{as}
1084	ν_{as} SiO ₄	1102	ν_{as} SiO ₄	1099	ν_{as} SiO ₄
1204	ν_{as} , D6R	1227	ν_{as}	1240	ν_{as}
<i>Vibration externe</i>					
529	BOA	548	Anneau double	570	Anneau double
611	D6R	629	Anneau double	593	Anneau double
790	ν_{s} SiO ₄ , SC	797	ν_{s} SiO ₄	822	ν_{s} SiO ₄
836	ν_{s} Si-O-Si, D6R				

ν_{as} : étirement asymétrique, ν_{s} : étirement symétrique, Hex : Canaux des Anneaux hexagonaux ; D6R : Prisme hexagonal ; SC : Cage sodalite ; BOA : Atomes d’oxygènes pontés

1.5.2 Zone entre 3500 et 3800 cm^{-1}

Cette zone correspond à la caractérisation des groupes hydroxyle à la surface des zéolithes et nous donne des informations qualitatives sur l’acidité des zéolithes. La Figure III. 7 présente le spectre IR pour l’ensemble des zéolithes étudiées. On constate trois bandes : entre 3545 et 3640 cm^{-1} ; entre 3660 et 3680 cm^{-1} et entre 3720-3740 cm^{-1} .

Toutes les zéolithes ont un pic à 3740 cm^{-1} , qui correspond la vibration des groupements hydroxyle des silanol terminaux. En plus, un pic à 3720 cm^{-1} est visible sur les mordenites et la Z-H-1.5. Il est attribué à des débris silanol dans la structure, suite à la synthèse (Moreau et al. 2002). Une large bande autour de 3680 cm^{-1} est observée sur la majorité des zéolithes, caractéristique de l’aluminium présent à l’extérieur de la structure (EFAL). L’EFAL a probablement été formé lors de la synthèse des zéolithes. Enfin, les pics observés entre 3545 cm^{-1} et 3640 cm^{-1} sont caractéristiques de la présence de groupes hydroxyle pontés (Si-OH-Al), qui correspondent aux sites acides de Brønsted les plus forts. On peut constater que le pic est plus étendu sur les mordenites (entre 3585 cm^{-1} et 3620 cm^{-1}) et qu’il y a deux pics observés sur la FAU-3 à 3545 et à 3640 cm^{-1} . Ces décalages ont été observés dans d’autres études (Cejka et al. 2010; Maache et al. 1995). Ils sont expliqués par le fait que les groupes hydroxyle sont localisés à différents endroits dans la structure et causent des interférences sur le signal. Sur la MOR, les sites acides forts de Brønsted sont présents à la fois dans le canal principal et dans le plus petit canal (cf. Figure I. 2), alors que sur la faujasite, ils sont observés à la surface des sodalites et dans les supercages de la structure (cf. Figure I. 1).

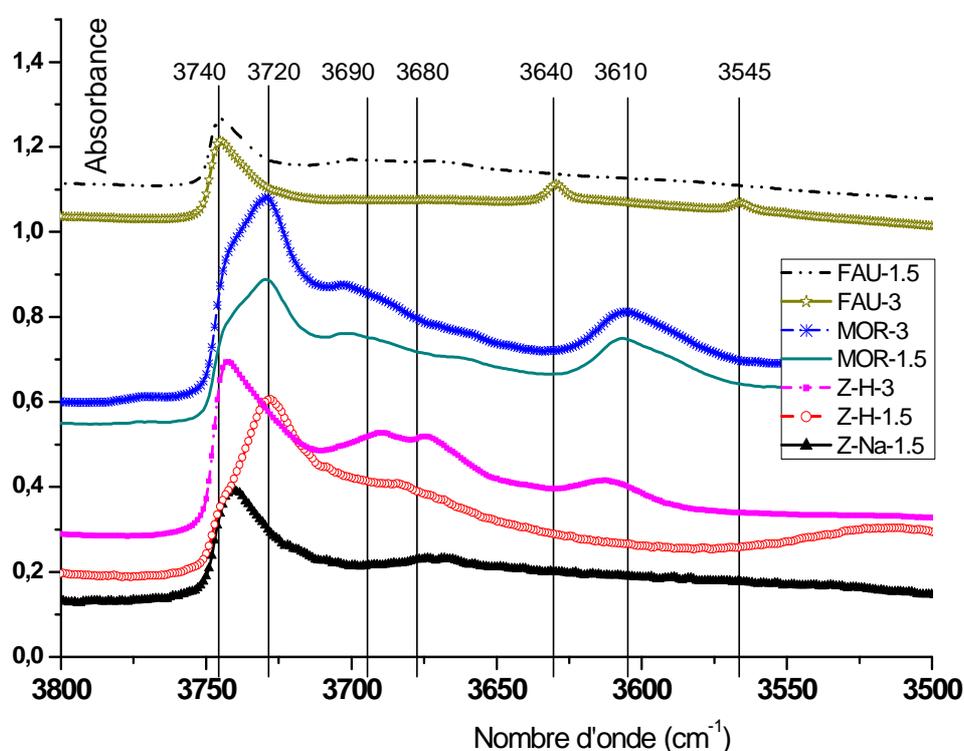


Figure III. 7 : Spectre FTIR des zéolithes vierges entre 3500 et 3800 cm^{-1}
(Résolution: 2 cm^{-1} , 200 scans)

En ce qui concerne la ZSM-5, on constate que la Z-H-1.5 et la Z-Na-1.5 ne présentent pas de pic vers 3620 cm^{-1} contrairement à la Z-H-3. Les ratios Si/Al_2 sont beaucoup plus élevés sur la Z-Na-1.5 et Z-H-1.5, la quantité d’aluminium est alors plus faible dans la structure, formant ainsi moins de groupes Si-OH-Al. On observe également que le pic autour de 3680 cm^{-1} est plus intense sur la Z-H-3 que sur les autres ZSM-5, mettant probablement en évidence que la Z-H-3 possède plus d’EFAL.

La FAU-1.5 ne semble pas posséder de sites hydroxyle pontés contrairement à la FAU-3, malgré leurs propriétés chimiques similaires (ratio $\text{Si}/\text{Al}_2 = 14$). Il est possible que la synthèse n’ait pas été identique et a une influence sur les propriétés acides.

1.6 Quantification des sites acides de Brønsted et de Lewis

L’analyse FTIR a mis en évidence la présence de sites acides sur la plupart des zéolithes. La concentration et la force des sites acides de Brønsted et de Lewis sont analysées plus en détail par l’adsorption d’une molécule cible, la pyridine. Le protocole opératoire et l’exploitation des résultats sont détaillés dans le chapitre II.

La Figure III. 8 présente un exemple d’évolution de la concentration des sites acides en fonction de la température de désorption de la pyridine, obtenue pour la MOR-3, afin d’évaluer la force des sites acides. Concernant les sites acides de Lewis, la concentration diminue jusqu’à atteindre un palier au dessus de 350 °C . Nous pouvons suggérer que deux types de sites acides de Lewis sont détectés. Le même résultat a été reporté sur une zéolithe BETA (Marques et al. 2005). Les premiers sont dus à la présence d’EFAL, mis en évidence par l’analyse FTIR, alors que les seconds sont apparus à cause d’un défaut électronique des aluminiums coordonnés tétraédriquement à l’intérieur de la structure. Ces derniers ont été reportés être plus forts et plus difficiles d’accès que les sites acides de Lewis créés par les EFAL (Marques et al. 2005). Ainsi, la concentration des sites acides de Lewis obtenue au dessus de 350 °C (% site fort dans le Tableau III. 5) correspond probablement aux sites acides de Lewis à l’intérieur de la structure (FAL) car la pyridine adsorbée sur les EFAL est désorbée en premier ($150\text{-}350\text{ °C}$).

Concernant les sites acides de Brønsted, l’acidité évolue presque linéairement avec la température de désorption. Ainsi, cette chute progressive montre une forte variété de sites acides de Brønsted. La pyridine adsorbée sur les groupes hydroxyle Si-OH-Al, correspondant aux sites acides de Brønsted les plus forts, est désorbée à partir de 350 °C (% site fort dans le Tableau III. 5) (Guisnet; Ribeiro 2006).

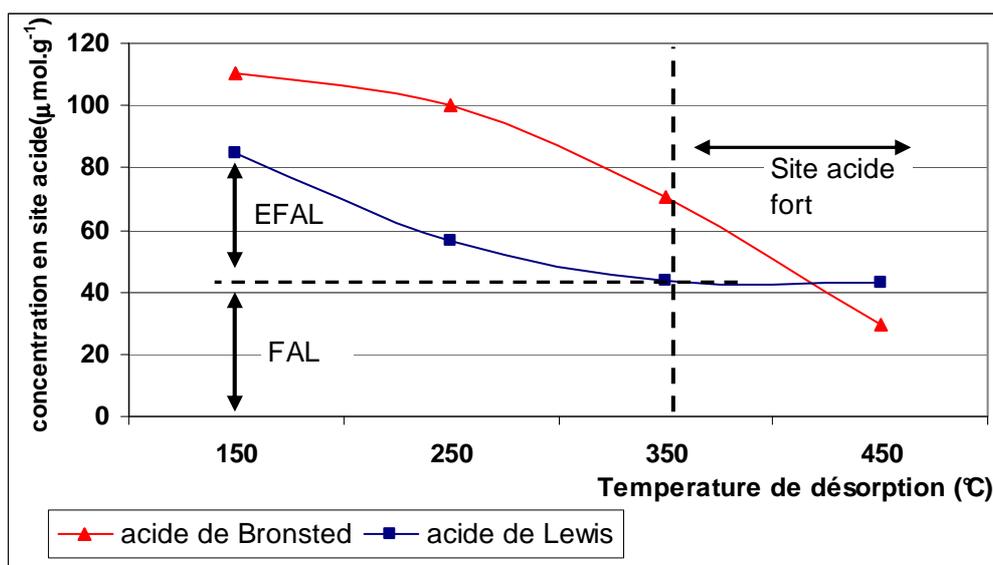


Figure III. 8 : Evolution de la concentration en acide de Brønsted et Lewis durant la désorption thermique de la pyridine sur la MOR-3

Le Tableau III. 5 récapitule la concentration des sites acides de Lewis et de Brønsted des zéolithes et la proportion des sites forts (température de désorption supérieure à 350 °C).

Tableau III. 5 : Concentration totale des sites acides et pourcentage des sites forts (obtenus à 350 °C)

	Ratio Si/Al ₂	Acide de Lewis		Acide de Brønsted	
		Concentration	Force	Concentration	Force
		µmol.g ⁻¹	% site fort	µmol.g ⁻¹	% site fort
FAU-1.5	14	43	26%	28	7%
FAU-3	14	67	30%	67	48%
Z-H-1.5	2100	28	11%	4	0%
Z-H-3	78	231	17%	96	57%
Z-Na-1.5	360	53	0%	5	0%
MOR-1.5	230	91	49%	110	64%
MOR-3	230	85	52%	113	58%

- ZSM-5

Les concentrations des sites acides de Lewis et de Brønsted diminuent avec le ratio Si/Al₂ comme le montre la Figure III. 9. A partir d'un certain ratio, il n'y a plus d'acides de Brønsted fort ni de sites acides de Lewis dus aux FAL. Les Z-Na-1.5 et Z-H-1.5 contiennent moins d'aluminium que la Z-H-3. Moins de FAL et de groupements hydroxyles S-OH-Al sont donc créés lors de la synthèse. La détection du pic à 3610 cm⁻¹ seulement sur la Z-H-3 lors de l'analyse FTIR (Figure III. 7), confirme ces résultats pour les sites acides de Brønsted forts. Des résultats similaires ont été observés sur la désaluminatation de la zéolithe BEA (Guisnet et al. 1997; Marques et al. 2005). Sur les ZSM-5, la concentration des sites acides de Lewis provient donc essentiellement de l'EFAL.

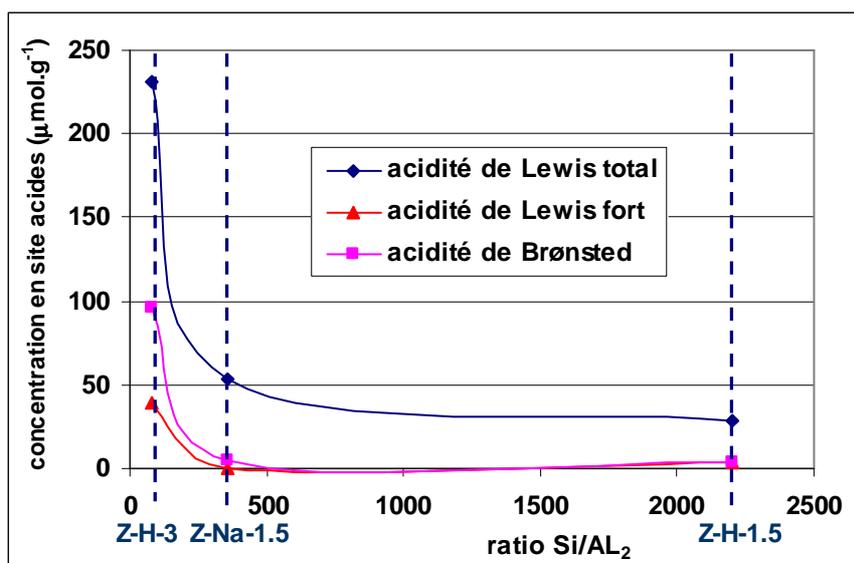


Figure III. 9 : Evolution de l'acidité de Brønsted et de Lewis total et fort selon le ratio Si/Al₂ de la ZSM-5

- Mordenite

La mordenite possède deux types de pores : un canal principal dont la section de passage est de $6,7 \times 7 \text{ \AA}$, et un canal secondaire plus petit ($2,8 \times 5,7 \text{ \AA}$). La taille de ce dernier restreint l'adsorption des molécules inférieures à $2,8 \text{ \AA}$. La pyridine ($5,2 \text{ \AA}$) ne peut y accéder. L'acidité mesurée est donc sous-estimée et est due essentiellement aux sites présents dans les larges pores. Les concentrations en sites acides de Brønsted et de Lewis pour les deux mordenites sont identiques.

- Faujasite

Une différence est visible pour les deux faujasites ayant pourtant un ratio Si/Al₂ identique. La FAU-3 possède plus de sites acides de Lewis et de Brønsted que la FAU-1.5. La teneur massique en liant est plus élevée sur la FAU-3. On peut supposer que le liant argileux est responsable d'une partie de l'acidité de la zéolithe ou que la synthèse est différente. Pour le moment, il est difficile de comprendre ce qui explique cette différence.

2. Réactivité de l'ozone sur les zéolithes

2.1 Essais sur pilote

Le réacteur pilote est utilisé pour étudier la réactivité de l'ozone sur les zéolithes. La masse de solide a été choisie afin de suivre la cinétique dans une échelle de temps acceptable, de l'ordre de 1 à 2 jours.

Aucun COV n'est introduit dans le flux alimentant le réacteur. La concentration d'ozone à la sortie du lit est enregistrée en continu. La température est révélée régulièrement à l'entrée et à la sortie du réacteur. Durant l'expérience, la réaction est stoppée à plusieurs reprises pendant quelques minutes. A chaque arrêt, le lit de zéolithe est pesé pour suivre la prise de masse éventuelle. Un échantillon en bas du lit est prélevé et analysé par FTIR pour suivre l'évolution

de la surface du solide. De plus, une partie de l’échantillon est mise en contact avec une solution d’Iodure de Potassium (KI) pour confirmer l’absence d’ozone dans les zéolithes.

Dans cette partie, les résultats seront analysés pour chaque zéolithe. Une synthèse générale sur la réactivité de l’ozone sur les zéolithes sera réalisée dans la troisième partie de ce chapitre (cf. p 86).

2.1.1 Suivi de l’ozone et de la température

2.1.1.1 Mordenite

L’évolution de la concentration d’ozone en sortie et la différence de température sont présentées sur la Figure III. 10. Dès les premiers instants, la concentration en ozone atteint 15 g.m^{-3} . Ensuite, la concentration d’ozone augmente linéairement jusqu’à tendre vers la concentration d’ozone en entrée à la fin de l’expérience. La différence de température augmente rapidement jusqu’à se stabiliser ($+ 5^\circ\text{C}$). Enfin, elle décroît progressivement dès que la concentration d’ozone augmente.

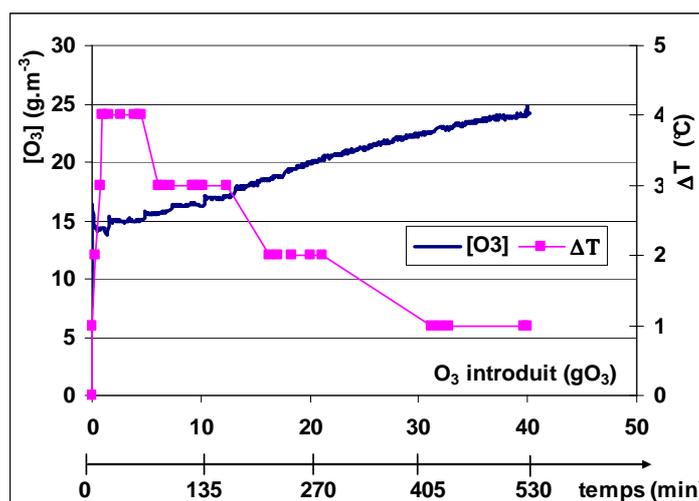


Figure III. 10 : Evolution de la concentration d’ozone en sortie et de la différence de température entre la sortie et l’entrée du lit en fonction de la quantité totale d’ozone introduite
 Conditions opératoires : masse initiale de MOR-1.5 : 40 g, [O₃]₀ : 24,7 g.m⁻³, 19 °C, 0,18 m³.h⁻¹, HR : 0%

La quantité d’ozone éliminée (calculée avec l’équation II.3) et la prise de masse du lit sont représentées en fonction de la quantité totale d’ozone introduite dans le réacteur sur la Figure III. 11. On constate que la prise de masse du lit commence après que 14 grammes d’ozone aient été mis en contact avec la zéolithe. L’ozone éliminé varie linéairement jusqu’à 14 g d’ozone introduit, puis tend vers un palier. Il est intéressant de noter que la prise de masse du lit au même moment. On peut probablement supposer qu’avant 180 minutes, l’ozone est décomposé sur des sites actifs de la zéolithe. Puis, la concentration d’ozone en sortie augmente et de l’ozone est adsorbé dans la zéolithe. La température décroît également puisque la réaction de décomposition, exothermique, diminue. On peut supposer que les sites actifs se désactivent progressivement. Ce point sera discuté dans la troisième partie (cf. page 87).

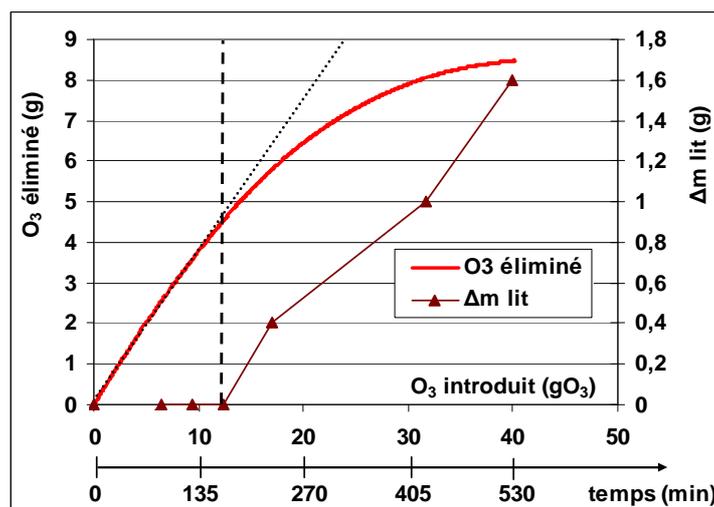


Figure III. 11 : Evolution de la prise de masse du lit (Δm lit) et de la quantité d'ozone éliminée en fonction de la quantité totale d'ozone introduite

Conditions opératoires : masse initiale de MOR-1.5 : 40 g, $[O_3]_0$: 24,7 g.m⁻³, 19 °C, 0,18 m³.h⁻¹, HR : 0%

2.1.1.2 ZSM-5

Deux expériences avec la Z-Na-1.5 pour différentes concentrations d'ozone en entrée, sont menées (5 g.m⁻³ et 13,5 g.m⁻³). L'évolution de la concentration d'ozone en sortie et la différence de température sont représentées sur la Figure III. 12.A. La quantité d'ozone éliminée ainsi que la prise de masse du lit sont présentées en fonction de la quantité totale d'ozone qui alimente le lit de zéolithes sur la Figure III. 12.B.

Pour une valeur de la concentration à l'entrée de 5 g.m⁻³ d'ozone, l'évolution des différents paramètres suit le même profil que le cas de la mordenite. On peut donc en déduire probablement que le mécanisme est similaire à celui proposé dans le cas de la mordenite. Notons qu'un pic initial de la concentration d'ozone est observé au début. Une certaine quantité d'eau est adsorbée lors de la préparation du lit, bloquant dès le début une partie des sites susceptibles d'interagir avec l'ozone. L'eau est chassée par l'entraînement du courant d'air ozoné, puis l'ozone peut accéder à ces sites dans un deuxième temps.

Pour une concentration initiale d'ozone de 13 g.m⁻³, on peut distinguer quatre phases indiquées sur la Figure III. 12.A. Les deux premières phases correspondent à celles observées sur la MOR et sur la Z-Na-1.5 pour 5 g.m⁻³. L'ozone introduit est totalement décomposé car aucune prise de masse n'est mesurée (1). A partir de 10 g d'ozone introduit, la décomposition est moins efficace, la concentration d'ozone en sortie et la prise de masse du lit commencent à augmenter (2). Une partie de l'ozone introduit est adsorbée dans les pores et l'autre continue à être décomposée, la température diminue. A partir d'environ 23 gO₃, la phase 3 a lieu. La concentration d'ozone en sortie et la prise de masse du lit diminuent de nouveau. Cela peut signifier que l'ozone adsorbé est décomposé et que la décomposition de l'ozone redevient prédominante. Finalement, une dernière phase est observée (4) : la concentration d'ozone (7 g.m⁻³), la prise de masse du lit (0,8 g) et la température (+2°C) se stabilisent. De plus, la quantité d'ozone éliminée varie à nouveau linéairement avec l'ozone introduit. On peut

suggérer qu’un régime stationnaire est atteint dans lequel un équilibre entre l’ozone adsorbé et l’ozone décomposé a lieu.

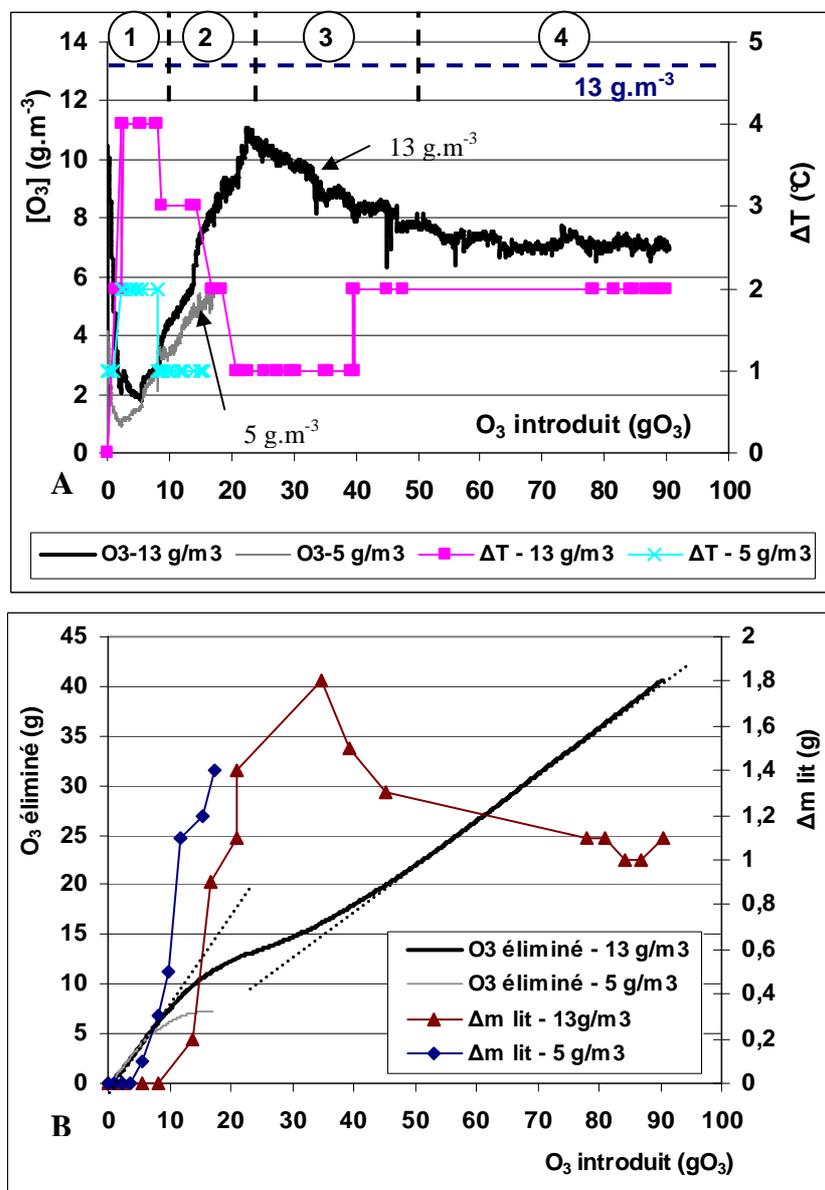


Figure III. 12 : (A) Evolution de la concentration d’ozone en sortie et de la différence de température entre la sortie et l’entrée du lit ; (B) Evolution de la prise de masse du lit (Δm lit) et de l’ozone consommé pour deux concentrations en entrée (5 g.m⁻³ et 13 g.m⁻³)
Conditions opératoires : masse initiale de Z-Na-1.5 : 47 g, 0,18 m³.h⁻¹, 23 °C, HR : 0 %

Il est intéressant de noter sur la Figure III. 12.B que le profil de la prise de masse du lit est similaire pour les deux concentrations lors des deux premières phases. Cependant, la prise de masse est plus faible à 5 g.m⁻³ (1,5 g à la fin de l’expérience) qu’à 13 g.m⁻³ où elle atteint au minimum 1,9 g avant que la décomposition redevient prédominante. On peut suggérer qu’il faut une certaine quantité d’ozone adsorbée dans les pores afin de favoriser la décomposition auto-entretenu de l’ozone. Ce résultat a été observé sur une autre étude sur la ZSM-5 (Monneyron et al. 2007; Monneyron et al. 2003b). Cependant, l’auteur avait supposé que

l’ozone était d’abord seulement adsorbé avant d’être décomposé ce qui ne semble pas être le cas car l’ozone est décomposé dès qu’il est en contact avec la zéolithe.

2.1.1.3 Faujasite

L’évolution de la concentration d’ozone en sortie, la quantité d’ozone éliminée ainsi que la prise de masse du lit cumulée sont présentées en fonction de la quantité d’ozone introduite (Figure III. 13). L’évolution des différents paramètres suit le même profil que dans le cas de la mordenite. La prise de masse inférieure à zéro est probablement due à l’incertitude sur la balance. On peut donc en déduire probablement que le mécanisme est similaire à ceux observés pour la mordenite et pour la ZSM-5 à 5 g.m^{-3} . La décomposition de l’ozone a déjà été reportée sur ce type de zéolithe (Chao et al. 2007; Kwong et al. 2008b).

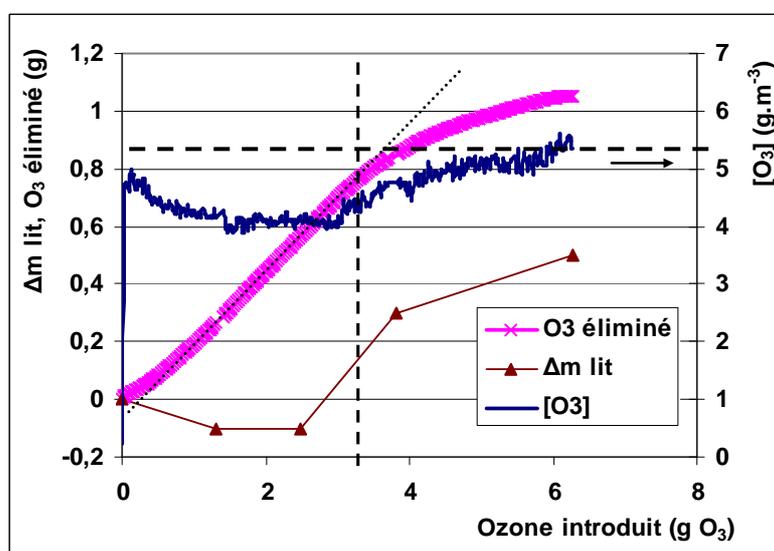


Figure III. 13 : Evolution de la concentration d’ozone en sortie, de la prise de masse du lit ($\Delta m \text{ lit}$) et de l’ozone éliminé en fonction de l’ozone introduit

Conditions opératoires : masse initiale de FAU-1.5 : $47,5 \text{ g}$, $[\text{O}_3]=5,5 \text{ g.m}^{-3}$, $0,18 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, $23 \text{ }^\circ\text{C}$, HR : 0%

Pour les conditions opératoires similaires à ceux utilisés avec la Z-Na-1.5, on constate que la concentration d’ozone atteint plus rapidement la concentration en entrée que dans le cas de la Z-Na-1.5 et que la masse d’ozone éliminée est plus faible (1 g vs. 7 g dans le cas Z-Na-1.5). On peut supposer que la décomposition de l’ozone est plus limitée sur la faujasite que sur la ZSM-5. La plus grande différence de taille entre les pores et la molécule de l’ozone sur la FAU que sur la ZSM-5 amène probablement à une plus faible interaction de l’ozone à la surface de la FAU et une plus faible décomposition de l’ozone.

2.1.2 Analyse de la surface des zéolithes

L’étude de l’évolution de la masse du lit met probablement en évidence que l’ozone est décomposé au contact de la zéolithe. La surface de la zéolithe est étudiée par FTIR pour détecter un éventuel changement de la surface au cours de la réaction entre l’ozone et les matériaux.

2.1.2.1 Mordenite

L'évolution de la surface entre 1300 et 1750 cm^{-1} en fonction de la quantité d'ozone qui alimente le lit de zéolithe est présenté sur la Figure III. 14. Un pic est systématiquement présent à 1630 cm^{-1} . Il correspond à l'adsorption de l'eau à la surface. Ce pic est inhérent aux conditions opératoires puisque la pastille est préparée à l'atmosphère ambiante (50 % d'humidité). Jusqu'à 17 g d'ozone introduit, un autre pic est détecté à 1384 cm^{-1} . Pour les zéolithes (faujasite, zéolithe naturelle) et l'alumine, des études antérieures ont attribué ce phénomène à un oxygène atomique lié à un site acide de Lewis fort à la surface via une double liaison qui serait généré lors de la mise en contact entre l'ozone et les matériaux (Alejandro et al. 2011; Bulanin et al. 1995; Chao et al. 2007; Einaga; Ogata 2009; Roscoe; Abbatt 2005). Une concentration de $91\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$ en site acide de Lewis a été révélée lors de l'analyse de l'acidité (Tableau III. 5). L'ozone est probablement décomposé sur ces sites.

On constate que l'intensité de ce pic à 1384 cm^{-1} oscille jusqu'à 14 gO_3 introduit, puis augmente progressivement jusqu'à se stabiliser vers une valeur maximale à partir de 32 gO_3 ayant traversé le lit. La diminution du pic signifie que l'oxygène atomique disparaît et donc que le site de Lewis est régénéré. Malgré le fait que l'analyse FTIR est qualitative, nous supposons que l'oscillation du pic est causée par le fait que la concentration des oxygènes atomiques liés à la surface est variable au cours de l'expérience. La stabilisation progressive du pic signifie que les oxygènes atomiques liés à la surface restent et que les sites acides de Lewis fort ne sont plus régénérés.

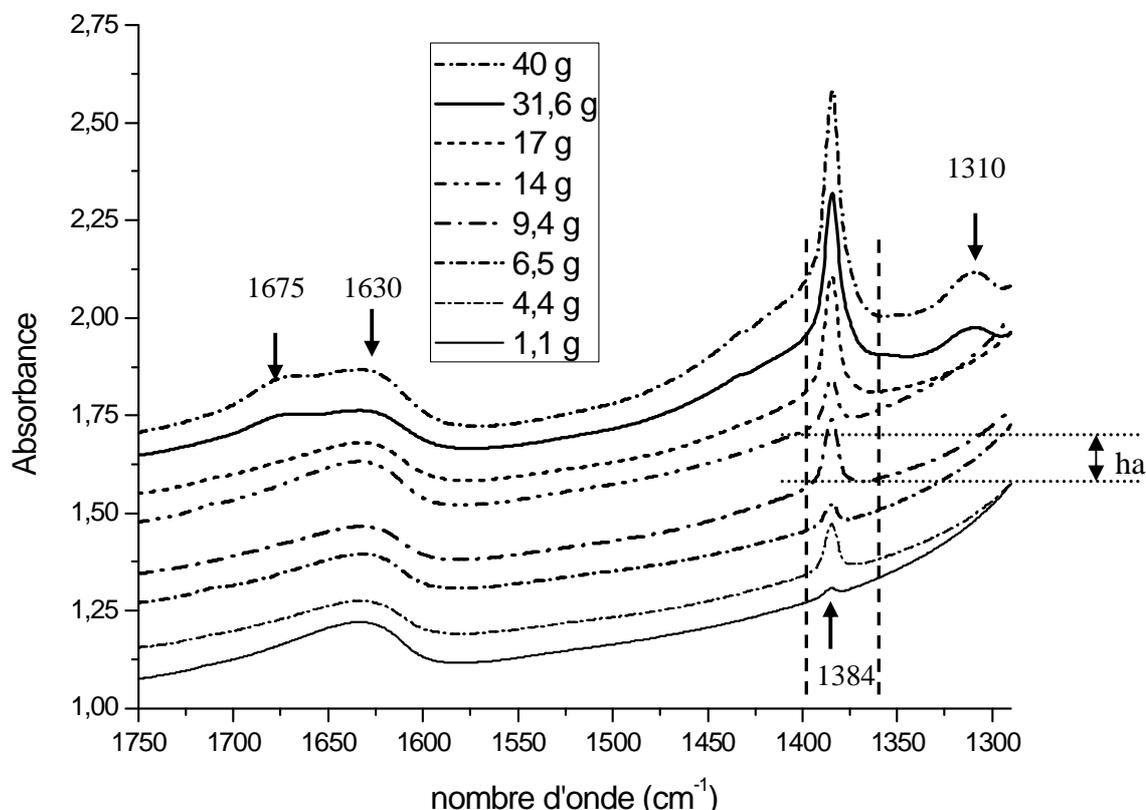


Figure III. 14 : Evolution du spectre FTIR de la MOR-1.5 en contact avec l'ozone (2 % en masse de MOR-1.5 dans du KBr)

Conditions opératoires : masse initiale de MOR-1.5 : 40 g , $[\text{O}_3]_0$: $24,7\text{ g.m}^{-3}$, $19\text{ }^\circ\text{C}$, $0,18\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

Deux nouveaux pics apparaissent à la surface au bout de 31,6 gO₃ introduit : un à 1305 cm⁻¹ et l’autre 1680 cm⁻¹. De plus, on peut noter que le pic à 1384 cm⁻¹ devient de plus en plus asymétrique. Le pic à 1305 cm⁻¹ et à 1680 cm⁻¹ sont attribués respectivement à l’acide nitrique et au NO₂ à la surface (Wagner et al. 2005). Les pastilles blanchâtres de KBr jaunissent progressivement comme le montre la Figure III. 15. Ce phénomène est aussi observé sur une pastille de KBr avec de la zéolithe ayant adsorbée de l’acide nitrique. Après analyse FTIR, un pic à 1384cm⁻¹ a été observé, correspondant au nitrate de potassium (Brosius et al. 2005), et apparaît au même nombre d’onde que celui caractéristique de l’oxygène atomique lié à la surface (M=O), lors de la décomposition de l’ozone. On peut donc avancer que tant les pastilles sont blanches, le pic à 1384 cm⁻¹ est dû à la présence de la liaison M=O. Ensuite un pic supplémentaire apparaît dû au nitrate qui interfère avec la détection de la fonction M=O expliquant ainsi la forme asymétrique de ce pic.

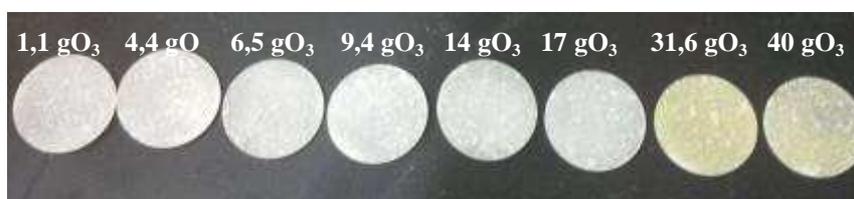


Figure III. 15 : Evolution de la couleur des pastilles KBr pour FTIR pour la MOR-1.5

On peut supposer que l’ozone moléculaire réagit avec le NO₂, formé lors de la génération de l’ozone à partir de l’air. De nombreuses études ont été réalisées sur l’élimination des NO_x sur les zéolithes acides en présence d’ozone (Gal et al. 2000; Gal et al. 2004; Zaikov; Rakovsky 2008). La production d’acide nitrique (HNO₃) et d’ions nitrates (NO₃⁻), très stables à la surface de la zéolithe ont été reportées (Gal et al. 2004).

2.1.2.2 ZSM-5

L’évolution de la surface entre 1300 et 1750 cm⁻¹ en fonction de la quantité d’ozone introduite est présentée dans l’annexe n°10, pour les deux concentrations d’ozone en entrée (5 et 13 g.m⁻³). Le pic à 1384 cm⁻¹ a été seulement observé, en plus du pic systématique à 1630 cm⁻¹.

Pour une valeur de la concentration à l’entrée de 5 g.m⁻³ d’ozone, l’évolution de l’intensité du pic à 1384 cm⁻¹ suit les mêmes variations « aléatoires » que le cas de la mordenite. Par contre, dans le cas de 13 g.m⁻³, l’absorbance passe par un maximum : à partir de 35 g d’ozone introduit, ensuite, l’intensité des pics d’absorbance diminue, puis se stabilise vers une plus faible absorbance durant le régime stationnaire. On peut faire probablement l’hypothèse que la reprise de la décomposition d’ozone a été possible par la régénération des sites acides de Lewis. La proximité des molécules d’ozone moléculaires adsorbées près des sites actifs semble favoriser leurs régénérations. Durant la quatrième phase (cf. Figure III. 12.A), la faible intensité et la stabilisation des pics peuvent être expliquées par un renouvellement constant des sites acides de Lewis fort.

2.1.2.3 Faujasite

L'évolution de la surface entre 1300 et 1750 cm^{-1} en fonction de la quantité d'ozone introduite est présentée dans l'annexe n°10. L'évolution de l'intensité du pic à 1384 cm^{-1} est similaire à celle observée dans le cas de la mordenite. Il est à noter que l'absorbance maximale de la FAU-1.5, définie par la hauteur du pic, ha (voir Figure III. 14), est plus faible que celle de la Z-Na-1.5 dans les mêmes conditions opératoires (Tableau III. 6). La concentration en site acides de Lewis est similaire pour les deux zéolithes. Il est probable que l'interaction de l'ozone avec la surface est plus faible à cause de la taille des pores plus large de la FAU que la ZSM-5, pouvant influencer sur la diffusion de l'ozone dans les pores et ne pas favoriser l'interaction avec sa surface. Ce résultat confirme celui de l'évolution de la concentration d'ozone.

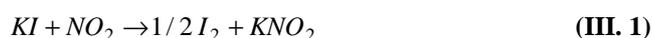
Tableau III. 6 : Intensité maximale du pic à 1384 cm^{-1} pour les cas étudiés

Zéolithe	[acide de Lewis] ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Masse (g)	[O ₃] ₀ (g.m^{-3})	Absorbance maximale (ha) (absorbance)
MOR-1.5	91	40	23,5	0,37
Z-Na-1.5	53	47	13	0,4
Z-Na-1.5	53	47	5	0,28
FAU-1.5	43	47	5	0,04

2.1.3 Détection de l'ozone dans les zéolithes

Une prise de masse du lit a été observée pour toutes les zéolithes. L'ozone a pu être adsorbé après une phase de décomposition. De plus, l'analyse de la surface a révélé la présence des NO_x et de nitrates dans les zéolithes. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique de la MOR-1.5 après le contact avec l'ozone et l'analyse par l'Iodure de potassium sont réalisés pour confirmer la présence d'ozone dans les pores.

L'évolution de la coloration de la solution d'Iodure de Potassium et des particules de zéolithes, initialement blancs, est présentée sur la Figure III. 16 sur la MOR-1.5. La coloration de la solution reste identique à la référence jusqu'à environ 14 gO₃ introduit. Cela signifie qu'il n'y a pas eu d'ozone adsorbé, confirmant les résultats de la prise de masse du lit nulle pendant cette période. Au delà, la coloration passe du jaune vers le rouge caractéristique de I₂ produite par la réaction d'oxydation II.13, entre l'ozone et le KI. Cependant, les NO_x dans la structure peuvent également réagir avec le KI par les réactions III.1 et III.2. Il est donc difficile de savoir si la coloration est liée aux NO_x, à l'acide nitrique aux nitrates ou à l'ozone moléculaire.



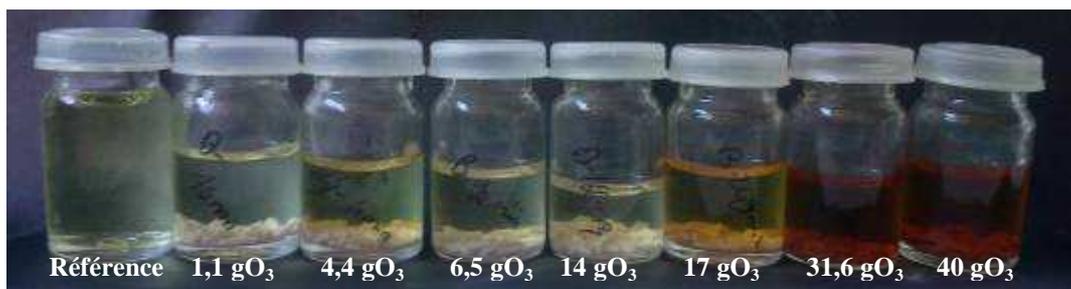


Figure III. 16 : Evolution colorimétrique de la solution de KI après contact avec de la MOR-1.5

L’analyse thermogravimétrique (ATG) sur la MOR-1.5 ozonée a été effectuée pour détecter quel types de composés sont adsorbés dans la zéolithe. Les résultats, avant l’expérience (vierge), et après l’expérience (ozonée), sont représentés sur la Figure III. 17. La perte de masse est plus élevée après passage de l’ozone (8,76 %) que la zéolithe vierge (5,16 %). Sur la zéolithe vierge, la perte de masse est due à l’eau physisorbée (4,08 %) puis liée à la structure (1,09 %). Sur la mordenite ozonée, trois pertes de masses successives sont observées. Les deux premières sont majoritairement dues à la désorption de l’eau, comme sur la zéolithe vierge. La plus grande différence observée sur la première perte de masse par rapport à la zéolithe vierge peut être due en plus à l’élimination de l’ozone moléculaire adsorbé. La troisième perte de masse entre 270 et 435 °C (1,1 %) n’est pas observée sur la zéolithe vierge et pourrait correspondre à la désorption des ions nitrates. Ces derniers ont été identifiés par FTIR et sont les seuls composés nitriques thermiquement stables (Gal et al. 2000).

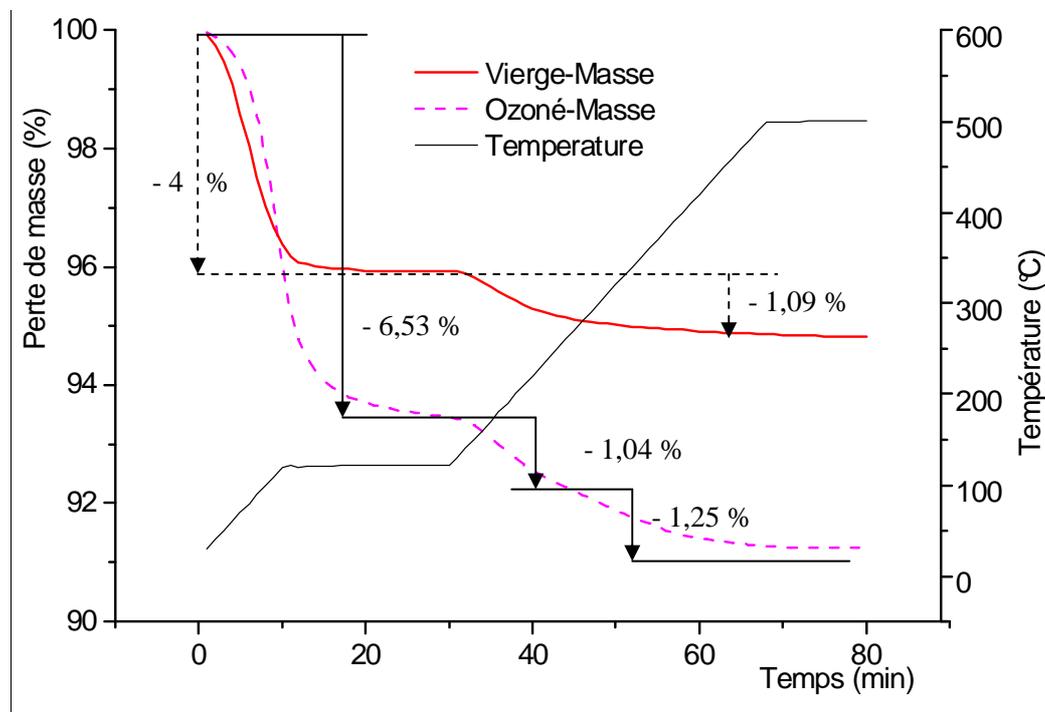


Figure III. 17 : ATG de la MOR-1.5 vierge et ozoné après que 40 g O₃ soit introduit

2.1.4 Conclusions sur l’interaction de l’ozone sur les zéolithes

En combinant le suivi de la prise de masse du lit, de l’ozone éliminé, de la concentration d’ozone à la sortie, les résultats de l’analyse FTIR et du KI, il est possible de proposer un mécanisme entre l’ozone et les zéolithes. Quelle que soit le type de zéolithe, l’ozone est d’abord décomposé sur les sites acides de Lewis. La formation d’oxygènes atomiques à la surface du site acide a lieu lors de la décomposition de l’ozone. Au cours du temps, ces sites sont de moins en moins régénérés : les espèces oxygénés restent adsorbés à la surface, diminuant la décomposition de l’ozone. De plus, de l’ozone est adsorbé dans les pores lorsque les sites acides de Lewis se désactivent.

De plus, dans le cas de la ZSM-5, une phase de décomposition auto-entretenu de l’ozone a lieu au dessus d’une certaine concentration d’ozone en entrée. Il semble qu’après la première phase de décomposition, si une quantité minimum d’ozone est adsorbée dans les pores, le phénomène de décomposition est réactivé. Un régime stationnaire est atteint dans lequel un équilibre complexe règne dans la ZSM-5 entre la quantité d’ozone adsorbée et celle décomposée ainsi qu’entre les sites acides de Lewis disponibles et utilisés.

2.2 Influence des propriétés chimiques et de la structure des zéolithes

On a observé une interaction entre l’ozone et la faujasite plus faible que pour les autres zéolithes. La structure de la zéolithe semble apparaitre comme un paramètre important sur la décomposition de l’ozone. Les sites acides de Lewis, supposés être responsables de la décomposition, sont également étudiés. Ces expériences ont été menées sur le mini-réacteur à l’Université Catholique de Concepción (Chili). Afin de s’affranchir de l’influence du diamètre des particules sur les résultats, les zéolithes sont broyées et tamisées entre 0,3 et 0,45 mm. Une masse de 0,1 g est introduite dans un réacteur en forme de U.

2.2.1 Influence des sites acides de Lewis sur la décomposition de l’ozone

La quantité d’ozone éliminée en fonction de la concentration en sites acide de Lewis est représentée sur la Figure III. 18. Les trois ZSM-5 possèdent des concentrations en acide de Lewis différentes contrairement aux deux mordenites et deux faujasites ayant des concentrations similaires (cf. Tableau III. 5). On observe que, pour une concentration semblable en site acide de Lewis (zone grisée sur la Figure III. 18), la MOR-1.5 élimine trois fois plus d’ozone que la FAU-3 et la Z-Na-1.5. La décomposition de l’ozone semble dépendre aussi de la structure. Ce facteur sera analysé dans le paragraphe suivant.

Pour un même type de zéolithe (ZSM-5), on peut observer que la quantité d’ozone éliminée varie proportionnellement avec la concentration en site acide de Lewis (droite en pointillé). Ce résultat confirme que les sites acides de Lewis, décomposent l’ozone, quel que soit le type de site à l’extérieur (EFAL) ou à l’intérieur de la structure (cf. Tableau III. 5).

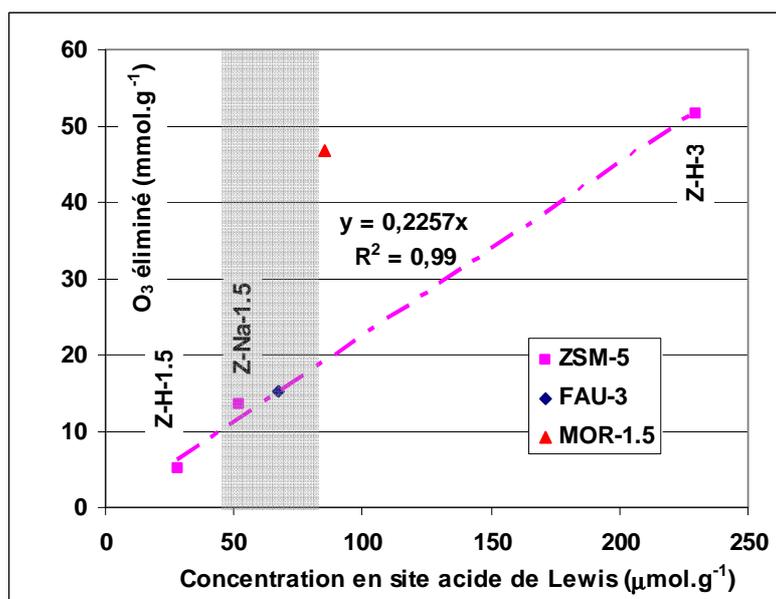


Figure III. 18 : Influence de la concentration en site acide de Lewis sur l'élimination de l'ozone
Conditions opératoires : $0,003 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0 = 24 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, $0,1 \text{ g}$ de zéolithes, $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Par contre, pour un même type de zéolithe (ZSM-5), il n'est observé aucune relation entre la concentration en acide de Brønsted et l'ozone éliminé, ce qui est en accord avec une étude menée sur les zéolithes naturelles (Alejandro et al. 2011).

2.2.2 Influence de la structure de la zéolithe sur la décomposition de l'ozone

Les quantités d'ozone éliminées sont comparées sur la base de deux caractéristiques de la structure : le volume microporeux et la taille des pores, récapitulées dans le Tableau III. 7. Pour une concentration en acide de Lewis similaire, la faujasite et la Z-Na-1.5 éliminent la même quantité d'ozone. Or, la ZSM-5 possède un volume microporeux environ deux fois plus faible que la faujasite. La mordenite a un volume proche de la faujasite et décompose environ trois fois plus d'ozone. Le volume microporeux n'explique pas les différences entre l'ozone éliminé.

Tableau III. 7 : Ozone éliminé en fonction de la concentration en site acide de Lewis, du volume microporeux et du ratio λ sur le mini-réacteur

Conditions opératoires : $0,003 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0 = 24 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, $0,1 \text{ g}$ de zéolithes, $20 \text{ }^\circ\text{C}$

	O ₃ éliminé (mmol.g ⁻¹)	Acide de Lewis (μmol.g ⁻¹)	Micropore (cm ³ .g ⁻¹)	λ
FAU-3	15,2	67	0,22	0,80
Z-H-1.5	5	28	0,12	
Z-Na-1.5	13,5	52	0,11	1,06
Z-H-3	46,7	230	0,14	
MOR-1.5	51,7	85	0,19	0,91

Le rapport entre le diamètre cinétique de l'ozone ($5,8 \text{ \AA}$) et le diamètre d'ouverture de la zéolithe (défini par le ratio λ) varie dans l'ordre décroissant suivant : Z-Na-1.5 (1,06) > MOR-1.5 (0,91) > FAU-3 (0,80).

Pour la MOR-1.5 qui élimine le plus d’ozone, λ est légèrement inférieure à 1. Les molécules peuvent entrer librement dans les pores. Les interactions entre la surface, sur laquelle les sites acides sont présents, et les molécules sont importantes, favorisant probablement la décomposition de l’ozone et la régénération des sites de Lewis.

Pour la ZSM-5, λ est légèrement supérieur à 1. Cependant, du fait de la vibration de la structure, la ZSM-5 peut adsorber jusqu’à des molécules de 6,2 Å (Roque Malherbe; Wendelbo 2003). Des effets stériques peuvent limiter la diffusion de l’ozone dans les pores. Cependant, les interactions entre la surface et l’ozone sont fortes.

Dans le cas de la FAU, l’ozone peut facilement diffuser mais les interactions entre les molécules et la surface ne sont pas favorables puisque λ est inférieur à 0,85. De plus, le diamètre à l’intérieur des supercages est le double (13 Å). On peut supposer que l’interaction entre l’ozone et la surface est peu propice. Ainsi, la régénération des sites n’est pas favorisée.

Le rapport entre le diamètre cinétique de l’ozone et le diamètre d’ouverture de la zéolithe semble expliquer la différence de comportement entre les zéolithes. Ces différences entre les zéolithes ont été observées en phase aqueuse (Fujita et al. 2004). L’influence de la taille des pores a été avancée par les auteurs pour expliquer ces différences.

2.2.3 Conclusion sur l’influence des propriétés sur la décomposition de l’ozone

La structure de la zéolithe a une influence l’efficacité de décomposition de l’ozone. Une proximité entre la taille des pores et le diamètre cinétique de l’ozone favorise l’interaction entre l’ozone et la surface des zéolithes. Le ratio λ doit être proche de 1. La mordenite décompose plus l’ozone que la ZSM-5 et la MOR du fait d’une bonne diffusion et une forte interaction de l’ozone avec la surface.

Après les propriétés structurales, l’augmentation de la concentration en sites acides de Lewis favorise la décomposition de l’ozone. Ces résultats confirment le rôle des sites acides de Lewis sur la décomposition de l’ozone, alors que les sites acides de Brønsted ne semblent pas avoir d’influence.

2.3 Influence des conditions opératoires sur la décomposition de l’ozone

En vue de la régénération des zéolithes par ozonation des polluants adsorbés, on s’intéresse à l’influence des paramètres opératoires sur l’efficacité de la décomposition de l’ozone. La concentration d’ozone en entrée est l’objet principal de cette partie. L’influence du diamètre de particule et de la hauteur sont également analysées. Le réacteur pilote est principalement utilisé puisque le procédé AD-OZ est réalisée sur ce dernier. L’influence de la concentration d’ozone est aussi étudiée sur le mini-réacteur. Par la suite, une comparaison sera établie entre ces deux réacteurs.

2.3.1 Effet de la hauteur du lit

La hauteur de lit est étudiée afin de rechercher les conditions dans lesquelles les résultats seront indépendants de ce paramètre. Une hauteur minimale est recherchée pour minimiser les temps d’expériences. Le débit d’ozone est imposé à $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, identique aux conditions opératoires utilisées lors de la régénération du toluène après adsorption (cf. chapitre V). La zéolithe choisie pour cette étude est la MOR-1.5.

L’évolution de la concentration d’ozone en sortie pour différentes hauteurs, est suivie au cours du temps et comparée sur la Figure III. 19. Un pic initial de la concentration d’ozone est observé dans les premières minutes, dû sans doute à une désorption d’eau par le courant d’air ozoné sec. La pente de la « percée de l’ozone » est similaire, quelle que soit la hauteur du lit ($0,015 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$). On constate qu’à partir d’une hauteur de 11,5 cm, la concentration minimale atteinte est identique et est proche de 0 ($0,31 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$).

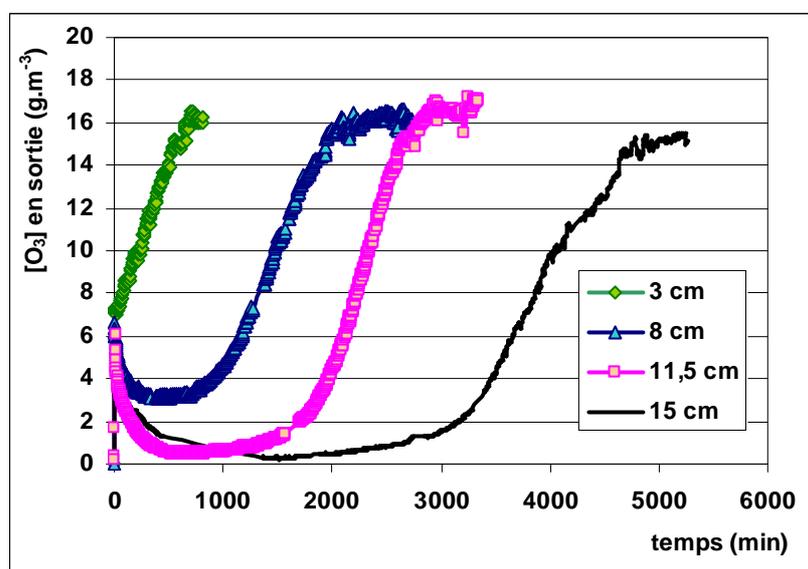


Figure III. 19 : Evolution de la concentration d’ozone en sortie en fonction de l’ozone introduit pour différentes hauteurs de lit sur la MOR-1.5

Conditions opératoires : $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0 = 16 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, température $17-22 \text{ }^\circ\text{C}$

Une hauteur de 11,5 cm est retenue pour la suite. Elle est généralement utilisée pour toutes les autres zéolithes.

2.3.2 Effet du diamètre de particule

La Figure III. 20 représente l’évolution temporelle de la concentration d’ozone en sortie sur la MOR de diamètres différents (1,5 mm et 3 mm). Sur la MOR-3, la concentration d’ozone en sortie augmente rapidement jusqu’à $14 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, soit 72 % de la concentration d’entrée. Ensuite, la concentration progresse linéairement jusqu’à la concentration d’entrée. Sur la MOR-1.5, la concentration reste relativement stable pendant 750 minutes avant d’augmenter jusqu’à la concentration d’ozone en entrée. La concentration en sortie atteint la concentration d’ozone en entrée plus tardivement sur la MOR-1.5 (1725 min contre 600 min). La quantité d’ozone éliminée est ainsi plus élevée sur la MOR-1.5 ($0,55 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$) que sur la MOR-3 ($0,14 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$).

L’influence du diamètre de particule est visible. Le diamètre de particule intervient dans l’hydrodynamique et les mécanismes de transferts de matière. Plus D_p est petit, moins les résistances de transfert interne sont fortes. Une approche similaire à la théorie de catalyse à la surface du solide a été considérée pour vérifier l’influence du diamètre de particule (Levenspiel 1999).

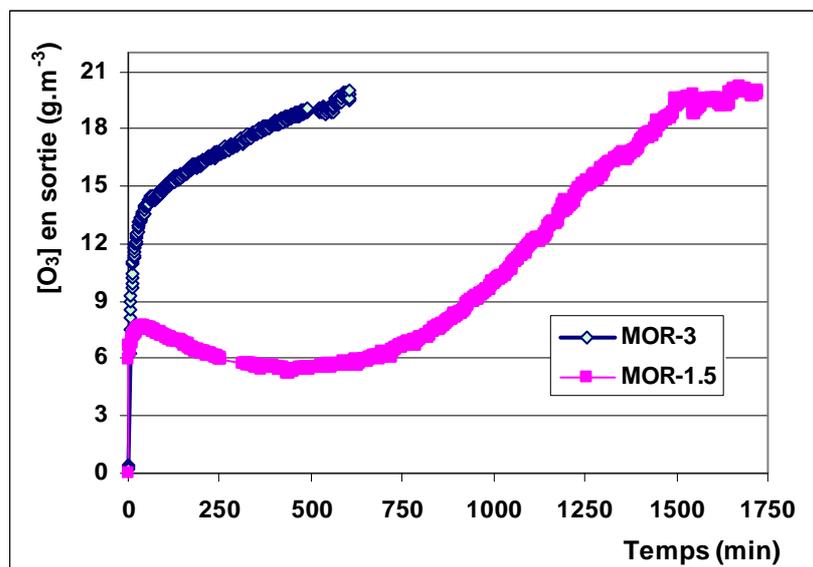


Figure III. 20 : Evolution de la concentration d'ozone en sortie en fonction du temps sur la MOR-1.5 et la MOR-3

Conditions opératoires : masse de solide 94 g, $0,18 m^3 \cdot h^{-1}$, $[O_3]_0 = 20 g \cdot m^{-3}$, température 20-22 °C

Un rapport, RG, est calculé en divisant la quantité d’ozone totale éliminée par masse de zéolithe et par la durée de l’expérience jusqu’à l’atteinte de la concentration initiale (équation III.3). Ce paramètre est équivalent à une vitesse de réaction moyenne (en terme de dimension).

$$RG = \frac{Q_{O_3}}{\Delta t \cdot m} \quad (III. 3)$$

- Avec RG : le rapport ($g_{O_3} \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)
 Q_{O_3} : quantité d’ozone éliminée ($g_{O_3} \cdot g^{-1}$)
 Δt : temps de l’expérience (min)
m : masse de zéolithe (g)

Pour un diamètre équivalent de particules 1,84 et 3,58 mm les vitesses RG_1 (MOR-1.5) et RG_2 (MOR-3) sont respectivement de 0,0185 et 0,0089 $g \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$.

$$\frac{RG_1}{RG_2} = \frac{0,0185}{0,0089} = 2,05 \quad \frac{Dp_2}{Dp_1} = 1,95$$

On remarque que le rapport des vitesses est similaire à l’inverse du rapport des diamètres de particules. Selon la théorie (Levenspiel 1999), si le rapport des vitesses est égal à l’inverse du

rapport des diamètres de particules, on se situe dans une zone forte de résistance de diffusion. Au contraire si le rapport de vitesse est de 1, on se situe dans un régime indépendant de la diffusion dans les pores. Nous nous situons donc dans une zone forte de résistance de diffusion interne avec les diamètres de particules utilisés sur la MOR. Pour la ZSM-5 protonnée (Z-H-1.5 et Z-H-3), il a été observé la même tendance que pour la mordenite.

De plus, le diamètre de particule influence le seuil de décomposition auto-entretenue observé sur la ZSM-5. La concentration en entrée minimale d’auto-décomposition est similaire pour les deux ZSM-5 dont le diamètre est identique (Z-H-1.5 et Z-Na-1.5), entre 5,3 et 6 g.m^{-3} (cf. Figure III. 23). Par contre, sur la Z-H-3, ayant un diamètre de particule plus grand (3 mm) que les deux autres, une concentration minimale comprise entre 18 et 25 g.m^{-3} est nécessaire pour observer cette phase, dans les mêmes conditions opératoires, comme le montre la Figure III. 21.

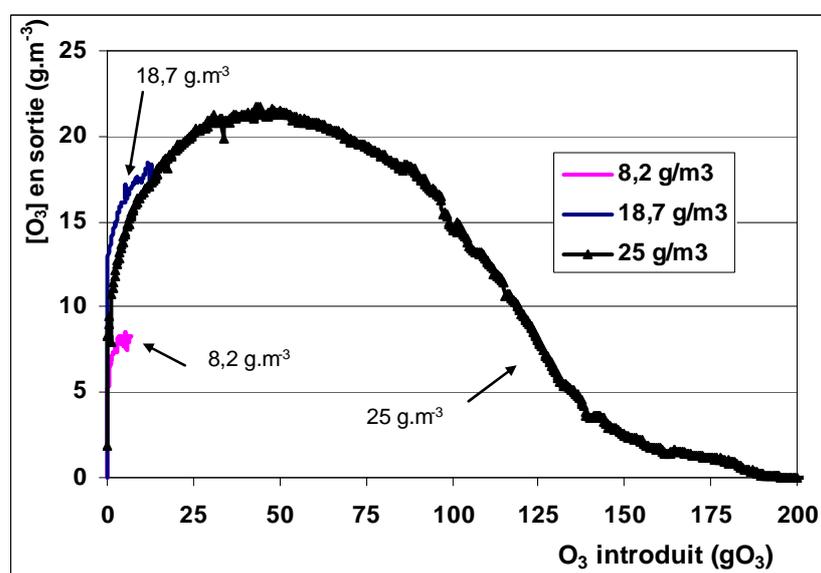


Figure III. 21 : Evolution de la concentration d’ozone en sortie pour différentes concentrations d’ozone en entrée sur la Z-H-3
Conditions opératoires : masse initiale de Z-H-3 : 125 g, $0,18 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, 18-26 °C

2.3.3 Effet de la concentration d’ozone en entrée

2.3.3.1 Mordenite

La concentration d’ozone en entrée varie entre 6 et 24 g.m^{-3} . La Figure III. 22 présente la quantité éliminée et l’écart de température maximal entre la sortie et l’entrée du lit en fonction de la concentration d’ozone en entrée. Plus la concentration d’ozone augmente, plus la quantité d’ozone éliminée augmente et plus la réaction de décomposition, exothermique, dégage de chaleur. La prise de masse du lit après l’expérience, exprimée par rapport à la masse initiale du lit ($\Delta m_{\text{lit}} = \Delta m / m$), est également représentée sur la Figure III. 22. Elle augmente avec la concentration d’ozone en entrée. Elle correspond à environ 8-10 % de la quantité totale d’ozone éliminée, quelle que soit la concentration en entrée.

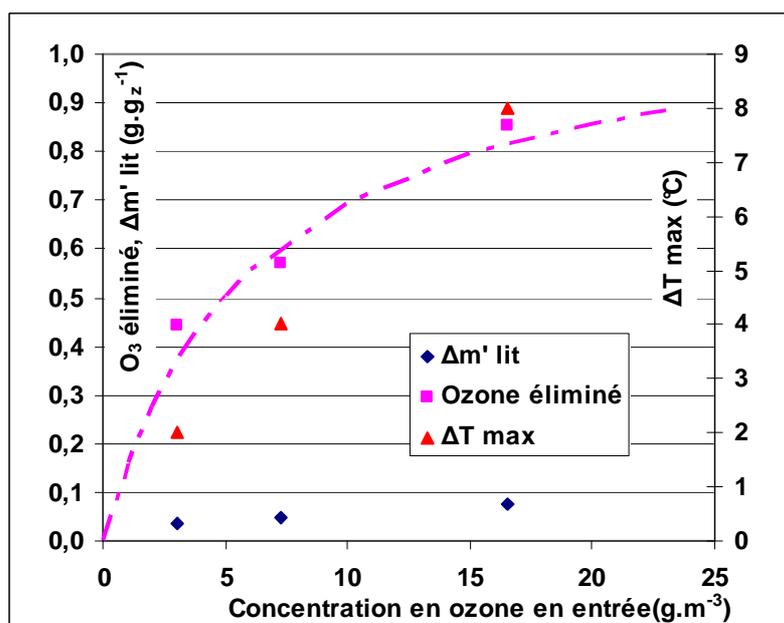


Figure III. 22 : Ozone éliminé, Δm'lit, écart de température maximal en fonction de la concentration d'ozone en entrée sur la MOR-1.5

Conditions opératoires : masse de solide 113 g, 0,18 m³.h⁻¹, temps de contact 3,3 s, température 17-22 °C

La relation de type de Langmuir permet de corréliser les points expérimentaux obtenus avec le réacteur pilote (ligne en pointillés sur la Figure III. 22) ainsi qu'avec le mini-réacteur. Le modèle de Langmuir modélise classiquement l'isotherme d'adsorption d'un adsorbant sur un adsorbant (cf. chapitre I). Dans ce cas, C_e est remplacé par la concentration en ozone à l'entrée ($[O_3]_0$). La grandeur q_e est remplacée par la quantité totale d'ozone éliminée, q_d .

$$q_{O_3} = \frac{b_d q_d [O_3]_0}{1 + b_d [O_3]_0} \quad (\text{III. 4})$$

Avec q_d : quantité décomposable maximale (g.g⁻¹)
 b_d : constante de décomposition (m³.g⁻¹)
 $[O_3]_0$: concentration d'ozone en entrée (g.m⁻³)
 q_{O_3} : quantité d'ozone éliminée (g.g⁻¹)

Les valeurs des constantes des modèles calculées à partir des résultats expérimentaux dans le réacteur pilote et le mini-réacteur, sont rassemblées dans le Tableau III. 8. La relation de Langmuir a été observée lors d'études cinétiques de décomposition d'ozone sur les oxydes de manganèses (Li; Oyama 1998; Radhakrishnan; Oyama 2001). Le modèle de Langmuir a permis de corréliser le taux d'occupation des ions peroxydes à la surface en fonction de la concentration d'ozone en entrée. Plus il est élevé, plus la régénération des sites est favorisée (Li; Oyama 1998). Dans notre cas, la décomposition de l'ozone plus élevée avec la concentration serait donc due à la hausse du taux de chargement des ions peroxydes à la surface qui permettrait un renouvellement plus important des sites acides de Lewis.

Tableau III. 8 : Valeurs des coefficients du modèle de Langmuir q_d et b_d obtenues lors des expériences de réactivité de l’ozone vis-à-vis des zéolithes sur le réacteur pilote et le mini-réacteur

zéolithe	réacteur	Temps de contact (s)	Dp (mm)	q_d (g.g ⁻¹)	b_d (m ³ .g ⁻¹)	R ²
MOR-1.5	Mini-réacteur	0,22	0,36	2,91	0,13	0,99
MOR-1.5	Pilote	3,9	1,6	1,12	0,16	0,98
Z-H-1.5	Mini-réacteur	0,2	0,36	0,48	0,05	0,94
Z-H-1.5	Pilote	3,9	1,60	0,63	0,23	0,98
Z-H-3	Mini-réacteur	0,2	0,36	6,58	0,03	0,98
Z-Na-1.5	Mini-réacteur	0,2	0,36	1,61	0,03	0,99
Z-Na-1.5	Pilote	3,9	1,60	0,61	0,23	0,99
Z-H-1.5	<i>Monneyron, 2007</i>	4,3	1,6	0,79	0,35	0,99

2.3.3.2 ZSM-5

Le phénomène de la décomposition auto-entretenu a été mis en évidence, dépendant de la concentration d’ozone en entrée. Ce point est étudié plus en détail dans cette partie.

La concentration d’ozone varie entre 2 et 24 g.m⁻³. L’évolution de la concentration d’ozone en sortie est représentée sur la Figure III. 23 pour la Z-Na-1.5. Pour 2 g.m⁻³, l’ozone tend vers la concentration en entrée. Pour 6 et 10,4 g.m⁻³, l’ozone atteint une valeur maximale (indiquée par les flèches sur la Figure III. 23). Ensuite la décomposition auto-entretenu de l’ozone de l’ozone a lieu. Durant cette phase, on constate que la concentration d’ozone en sortie diminue en oscillant pour les concentrations de 6,1 g.m⁻³ et 10,4 g.m⁻³. Ces oscillations concordent avec les variations de la température ambiante comme le montre la Figure III. 23 pour le cas de la concentration de 6,1 g.m⁻³. Il a été proposé précédemment qu’il y a un équilibre entre la quantité d’ozone adsorbée et décomposée dans les pores durant la décomposition auto-entretenu de l’ozone. On peut suggérer que les variations de la température ambiante influence cet équilibre en modifiant l’équilibre d’adsorption. Par contre, on observe que les variations de température ne perturbent pas la première phase de décomposition, ce qui confirme que l’ozone n’est pas adsorbé durant cette phase dans les pores.

Par ailleurs, on a observé que la concentration d’ozone en sortie reste constamment nulle à 25,5 g.m⁻³. On peut suggérer que la quantité adsorbée minimale a été atteinte en bas du lit pour activer la phase de décomposition auto-entretenu, avant que la première phase de décomposition de l’ozone soit finie en haut du lit.

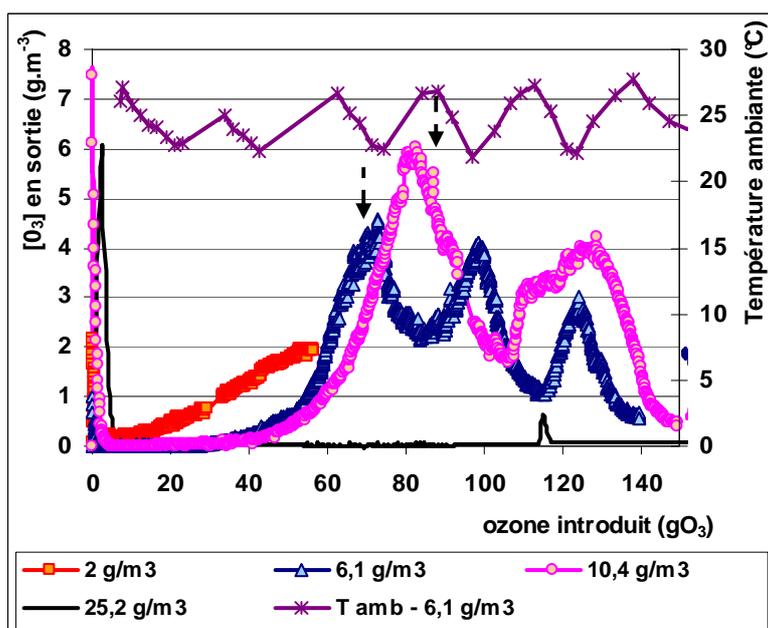


Figure III. 23 : Evolution de la concentration, d'ozone en sortie du réacteur pour différentes concentrations d'ozone en entrée sur Z-Na-1.5 (2 ; 6,1 ; 10,4 et 25,2 $g \cdot m^{-3}$)
Conditions opératoires : masse initiale de Z-Na-1.5 : 170 g, $0,18 m^3 \cdot h^{-1}$, 18-26 $^{\circ}C$

Les quantités éliminées par gramme de zéolithes en fonction de la concentration d'ozone en entrée, avant que la phase d'auto-décomposition ait lieu, sont comparées entre la Z-Na-1.5 et Z-H-1.5, sur la Figure III. 24. On constate que les quantités d'ozone éliminées sont similaires, alors que les sites acides sont plus nombreux sur la Z-Na-1.5. Ce résultat met en évidence que le seuil d'auto-décomposition ne dépend pas de la concentration en site acide de Lewis et semble être fixé par le diamètre de particule.

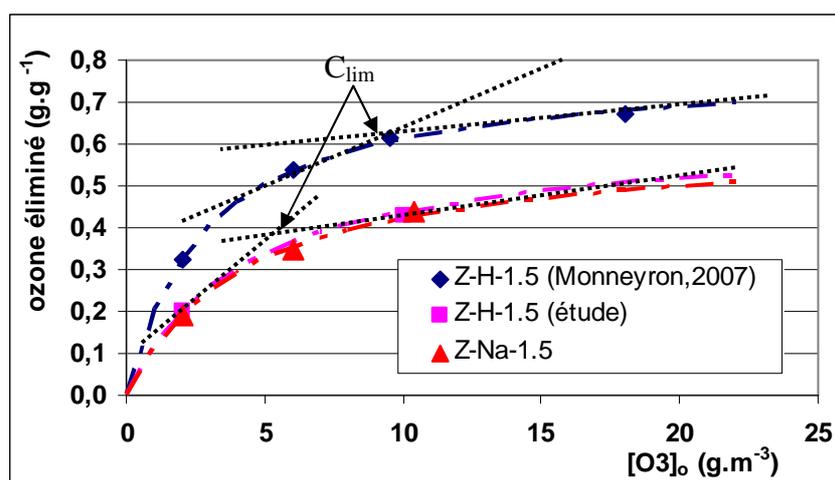


Figure III. 24 : Ozone éliminé en fonction de la concentration d'ozone en entrée sur la Z-H-1.5, Z-Na-1.5
Conditions opératoires : Z-Na-1.5 et Z-H-1.5 : $Q=0,18 m^3 \cdot h^{-1}$, hauteur 12 cm ; masse 175 g et 150 g ; Z-H-1.5 (Monneyron, 2007) : $Q= 0,25 m^3 \cdot h^{-1}$; hauteur 6 cm ; masse 200 g

Comme observé sur la mordenite, une relation de Langmuir permet de corréler les points expérimentaux. Les valeurs des constantes des modèles sont rassemblées dans le Tableau III. 8. Dans une étude précédente (Monneyron et al. 2007), une relation de Langmuir a été

également observée sur une autre ZSM-5, similaire à la Z-H-1.5 (représentée sur la Figure III. 24). Les valeurs de q_d et b_d , regroupées dans le Tableau III. 8, sont supérieures à nos résultats. Dans cette étude, la décomposition auto-entretenu a été identifiée au dessus de 10 g.m^{-3} contre environ $5,5 \text{ g.m}^{-3}$ dans notre cas (indiqué par C_{lim} sur la Figure III. 24). Le Tableau III. 9 récapitule les conditions opératoires entre ces deux expériences. Le rapport entre les diamètres des réacteurs et celui des concentrations limites est similaire (1,8). On peut probablement suggérer que la différence entre les deux concentrations limites est causée par des effets hydrodynamiques liés au rapport entre le diamètre du réacteur et celui des particules.

Tableau III. 9 : Conditions expérimentales de l’interaction de l’ozone sur la Z-H-1.5

	Monneyron, 2007	pilote
débit ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)	0,250	0,180
Masse solide (g)	200	150
hauteur (cm)	6	12
Dr (cm)	8	4.5
vitesse superficielle (m.s^{-1})	0,014	0,031
temps de contact (s)	4.3	3,8
Dp (mm)	1,6	1,6

2.3.3.3 Faujasite

L’influence de la concentration d’ozone en entrée a été menée seulement sur le mini-réacteur. Sur le réacteur pilote, les conditions similaires à la mordenite et ZSM-5 ne permettaient pas de l’étudier puisque la concentration atteignait rapidement la concentration en entrée. Pour la FAU-1.5, la désactivation des sites était sans doute très rapide.

Les quantités éliminées en fonction de la concentration d’ozone en entrée sont présentées pour la FAU-1.5 et FAU-3, sur la Figure III. 25. On constate que la quantité d’ozone éliminée ($0,7 \text{ g.g}^{-1}$) est identique quelle que soit la concentration d’ozone en entrée. Ce résultat est différent de la MOR et la ZSM-5. Ce résultat confirme que la décomposition de l’ozone n’est pas limitée par les mêmes processus que sur la ZSM-5 et la MOR. Après la décomposition de l’ozone sur la FAU, les sites acides sont probablement difficiles à régénérer à cause de la faible interaction de l’ozone avec la surface.

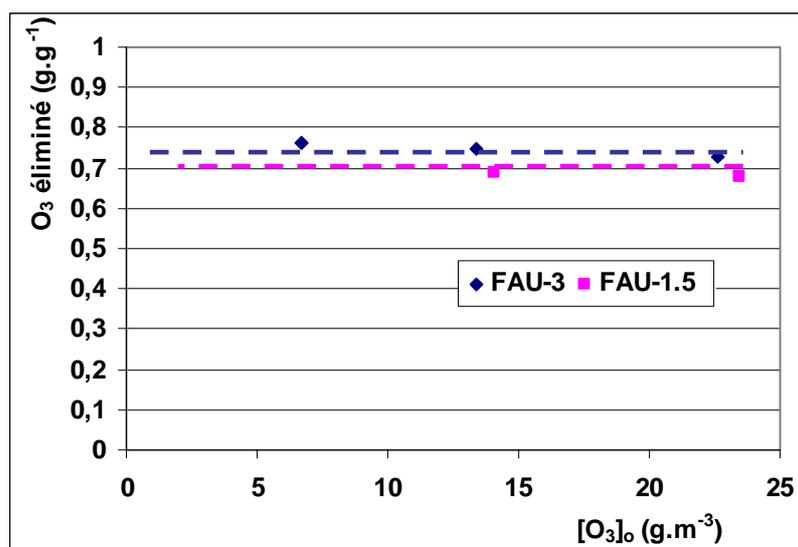


Figure III. 25 : Ozone éliminé en fonction de la concentration d’ozone en entrée sur la FAU-1.5 et FAU-3
Conditions opératoires sur le mini-réacteur : $Q_v=0,003 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, hauteur 1,5 cm ; masse 0,1 g , 20 °C

2.3.4 Conclusions sur l’influence des conditions opératoires

La résistance au transfert de matière interne augmente avec le diamètre de particule, limitant ainsi la diffusion de l’ozone dans les pores et sa décomposition.

L’étude de la concentration d’ozone en entrée a permis de confirmer les hypothèses de l’influence de la structure sur la décomposition de l’ozone. L’étape limitante de la décomposition d’ozone n’est pas identique selon le type de zéolithe. Sur la mordenite et la ZSM-5, la quantité d’ozone éliminée augmente avec la concentration d’ozone en entrée, suivant un modèle de Langmuir. Cette augmentation est probablement reliée aux taux d’occupation des ions peroxydes à la surface qui augmente avec la concentration d’ozone. La régénération des sites serait ainsi favorisée. A l’opposé, la quantité d’ozone éliminée ne dépend pas de la concentration en entrée pour la FAU. Dans le cas de FAU, il est probable que les sites acides soient très difficilement régénérés à cause de la faible interaction de l’ozone avec la surface.

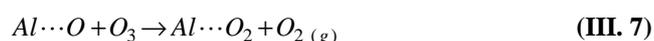
Pour la ZSM-5, la concentration minimum d’ozone pour activer la décomposition auto-entretenu de l’ozone dépend des résistances de transfert de matière internes. Le diamètre de particule donc une influence. Par contre, la concentration minimum d’ozone ne dépend pas de la concentration en sites acides de Lewis.

3 Proposition d’un mécanisme de décomposition de l’ozone sur les zéolithes

3.1 Etapes durant la décomposition de l’ozone

D’après les différents résultats présentés dans ce chapitre, un schéma se dessine. Il est similaire à celui proposé pour les oxydes métalliques (cf. chapitre I). Premièrement, l’ozone est décomposé sur les sites acides moyen et fort de Lewis (\overline{Al}). Il peut être supposé que

l’ozone doit être adsorbé à la surface, avant d’être décomposé en oxygène atomique lié à la surface, selon un schéma similaire à ce qui se passe sur les oxydes (équation III.5 et III.6).



Ces deux étapes sont rapides (Li et al. 1998). La régénération de ce site nécessite au moins deux étapes (Radhakrishnan; Oyama 2001). Une réaction du type Rideal-Eley a lieu. Une molécule d’ozone gazeuse réagit avec l’oxygène atomique pour former de l’oxygène et un ion peroxyde à la surface. Ce dernier est relativement stable à la surface mais moins réactif que l’oxygène atomique (Radhakrishnan et al. 2001).

Finalement, les ions peroxydes adsorbés, sont lentement décomposés en oxygène gazeux. Le site acide de Lewis devient de nouveau disponible. Une autre possibilité est la réaction entre deux oxygènes atomiques adsorbés à la surface (équation III.9). La régénération des sites actifs par les réactions III.7 à III.9 sera identifiée comme les mécanismes de recombinaison par la suite dans la thèse, et notamment dans le chapitre V.



Ces espèces oxydantes oxygénées à la surface sont créées sur les sites acides de Lewis. Le pic observé en FTIR, à 1384 cm^{-1} , serait relié à la présence d’oxygènes atomiques ainsi que les autres espèces oxydantes dont les ions peroxydes à la surface. Roscoe a suggéré cette hypothèse lors de l’étude de l’interaction entre l’ozone et l’alumine (Roscoe; Abbatt 2005).

3.2 Désactivation des sites acides de Lewis

Une désactivation de la mordenite, de la faujasite et de la ZSM-5, dans certaines conditions, a été observée, comme constaté sur les zéolithes naturelles (Alejandro et al. 2011) et sur l’alumine (Roscoe; Abbatt 2005). De plus, l’absorbance du pic à 1384 cm^{-1} se stabilise lorsque la concentration d’ozone en sortie atteint celle de l’entrée, après avoir oscillé dans un premier temps. Il est probable que les sites acides de Lewis ne sont plus régénérés après un enchaînement de cycles décomposition/régénération. A partir d’un moment, la désactivation de la zéolithe devient progressive : les espèces oxygénées à la surface ne sont plus désorbés par les réactions III.8 et III.9.

Les ions peroxydes liés à la surface $Al\cdots O_2$ sont relativement stables thermiquement (Li; Oyama 1998). De plus, ces auteurs ont montré que l’énergie d’activation de la désorption des ions peroxydes augmente avec le taux d’occupation de ces espèces à la surface (Li; Oyama 1998; Radhakrishnan; Oyama 2001). Ainsi, à partir de ce point, Sullivan a suggéré sur l’alumine, que plus il y a d’ions peroxydes désorbés à la surface, plus cela devient compliqué pour les ions peroxydes des cycles suivants de se désorber et de réactiver les sites (Sullivan et al. 2004), amenant à la désactivation progressive des sites sur l’alumine. On pourrait supposer que le mécanisme de désactivation des sites acides de Lewis fort est similaire sur les zéolithes. Cependant, il reste encore à clarifier les mécanismes de désactivation.

Les résultats ont mis en avant que l’ozone moléculaire est adsorbé après la phase de décomposition de l’ozone. L’ozone peut être adsorbé sur les sites de Lewis faibles comme il l’a été observé sur l’alumine à de faibles températures (Bulanin et al. 1995). On peut supposer que dans un premier temps, ces sites ne sont pas utilisés puisque les sites acides de Lewis forts réagissent avec l’ozone. Après désactivation de ces derniers, les sites acides faibles deviennent actifs.

3.3 Réactivité des espèces oxydantes secondaires

Des espèces oxydantes secondaires (oxygène atomique, ions peroxydes...) sont créés à la surface suite à la décomposition de l’ozone. Afin de mettre en évidence la réactivité de ces espèces, le toluène gazeux a été introduit en bas du lit sur la MOR-1.5, préalablement ozoné. La Figure III. 26 présente les spectres FTIR suite à son utilisation dans deux conditions opératoires distinctes :

- une première étude enchainant 530 min d’ozonation puis 60 min de toluène
- un seconde étude enchainant 120 min d’ozonation suivi de 60 min de toluène

Dans le premier cas d’étude, trois pics apparaissent à 1350 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} et 1520 cm^{-1} . Le premier et le dernier pic sont caractéristiques du nitrotoluène (Ahmad et al. 1996). Le toluène a réagi également avec les NO_x à la surface pour former du nitrotoluène. La nitration du toluène est observée avec les NO_x en présence d’ozone moléculaire (Zaikov, Rakovsky 2008). Le pic à 1384 cm^{-1} reste présent et il est difficile de juger s’il a diminué puisque la pastille de KBr a jauni, signifiant la présence d’acide nitrique ou de nitrates. Ce résultat montre que les NO_x et de l’ozone moléculaire sont bien adsorbés dans les pores et peuvent réagir avec les composés organiques. Dans le deuxième cas où la durée de l’ozonation est limitée à 120 minutes, juste avant l’adsorption de l’ozone dans les pores (Figure III. 11), seulement deux pics sont visibles sur la Figure III. 26 (120 minutes + 60 min TOL) : le premier à 1384 cm^{-1} et un pic à 1497 cm^{-1} caractéristique du toluène adsorbé dans la mordenite (Serra et al. 2010). Le pic à 1384 cm^{-1} a diminué, laissant alors supposer que le toluène a réagi avec les espèces oxygénées oxydantes. Ce résultat montre que ces derniers sont actifs pour oxyder les molécules organiques.

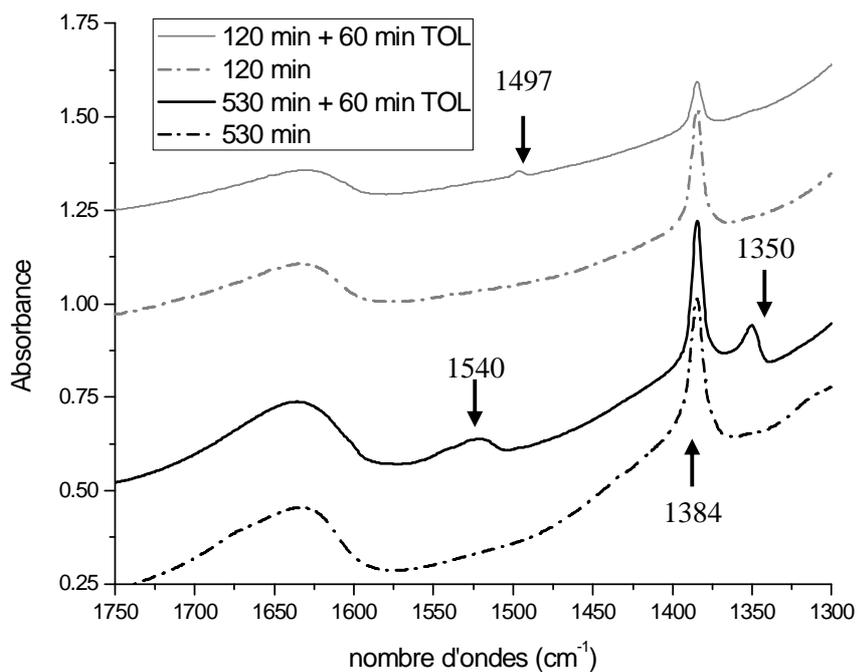


Figure III. 26 : FTIR de la MOR-1.5 après passage de l’ozone durant 530 minutes et 120 minutes puis passage du toluène durant 60 minutes
Conditions opératoires : masse du lit 40 g ; Ozone : $[O_3]_0 : 24 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, $Q_v : 0,18 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; Toluène : $Q_v : 1,8 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, $C_0 = 1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$

Conclusions du Chapitre III

Dans ce chapitre, les propriétés physico-chimiques des zéolithes ont été caractérisées, puis, les interactions binaires entre l’ozone et trois types de zéolithes ont été étudiées. La décomposition de l’ozone est identifiée sur les trois zéolithes: la mordenite, la ZSM-5 et la faujasite. Les résultats ont confirmé le rôle des sites acides de Lewis, supposés par de nombreux auteurs comme sites actifs sur les alumines et les zéolithes. L’ozone est décomposé à la surface des zéolithes créant des espèces oxygénées à la surface (oxygène atomique, ions peroxydes). Ces espèces peuvent ensuite réagir avec le toluène et l’oxyder.

La structure de la zéolithe a une influence sur l’efficacité de la décomposition de l’ozone. Plus la taille des pores est proche de celle de l’ozone, plus la décomposition de l’ozone est élevée du fait d’une bonne diffusion de l’ozone dans les pores et une forte interaction de l’ozone avec la surface. Ainsi, la mordenite a permis de mieux décomposer l’ozone devant la ZSM-5 et la FAU. La large différence entre la taille des pores et l’ozone limite les interactions de l’ozone à la surface pour la FAU. A l’opposé, la taille des pores similaire à celle de l’ozone entraîne des limitations cinétiques dans le cas de la ZSM-5, ce qui limite l’accès de l’ozone aux sites acides.

Le diamètre de particule impacte l’efficacité de la décomposition. Plus le diamètre est élevé, plus les résistances de transferts à l’intérieur de la particule sont importantes et limitent l’adsorption de l’ozone dans la zéolithe puis sa décomposition.

Dans le cas de la ZSM-5, il semble qu’une certaine quantité d’ozone adsorbé dans les pores est nécessaire pour réactiver les sites acides de Lewis, après une première phase de décomposition. La structure constituée de canaux interconnectés et la taille des pores, très proche de la taille de l’ozone, garantissent un contact important et favorisent sa décomposition. Un équilibre entre quantité d’ozone adsorbée, ozone décomposé et sites disponibles permet d’entretenir la décomposition. Le seuil limite dépend notamment du diamètre de particule.

Ce chapitre a mis en évidence le rôle des NO_x . Les oxydes d’azote sont créés lors de la génération de l’ozone dans l’air. Les oxydes d’azote sont détectés et s’accumulent dans les zéolithes. Cependant, il est difficile de savoir s’ils interviennent dans le processus de désactivation de cette dernière ou non. Les résultats sur la ZSM-5 semblent montrer que les NO_x ne sont pas des inhibiteurs. Des expériences en utilisant de l’ozone produit à partir d’oxygène pur (sans création de NO_x) permettraient de clarifier leurs rôles. Les NO_x en présence d’ozone causent la nitration du toluène, ce qui peut amener des problèmes lors de la régénération du lit d’adsorbant. Ce point sera étudié dans le chapitre V.

Chapitre IV :

Adsorption du toluène sur différents types de zéolithes : expériences et modélisations

L'adsorption est la première phase du procédé d'ozonation avancée étudié. D'après la synthèse bibliographique, la nature du cation compensateur et la structure de la zéolithe, définie par l'architecture, la taille des pores et le volume poreux, ont une influence sur la capacité d'adsorption et sur le transfert de masse lors de l'adsorption. La résistance globale au transfert de masse dépend également de la taille des particules et des cristaux. Dans ce chapitre, l'adsorption du toluène est comparée sur les trois types de zéolithes, décrites dans le chapitre I : la mordenite, la ZSM-5 et la faujasite.

Les isothermes d'adsorption du toluène feront l'objet de la première partie pour analyser l'interaction entre l'adsorbant et les matériaux. La deuxième partie concernera l'étude des courbes de percée. L'influence de la structure des zéolithes et de la taille des particules seront étudiées, puis les modèles des courbes de percées seront décrits et comparés aux résultats expérimentaux. A partir des coefficients de transfert de masse obtenus lors de la simulation, les phénomènes de transferts de masse limitant l'adsorption du toluène dans les zéolithes seront finalement discutés.

1. Isotherme d'adsorption du toluène

Les isothermes d'adsorption sont déterminées expérimentalement pour l'ensemble des zéolithes, puis comparés. La deuxième partie concernera la modélisation des équilibres d'adsorption en vue de modéliser les courbes de percée. Différents modèles d'isothermes seront comparés : Langmuir, Freundlich, Toth et Dual Langmuir.

1.1 Déterminations expérimentales

Les courbes d'isothermes d'adsorption du toluène ont été déterminées sur trois types de zéolithes à une température de 25°C, dans le domaine des faibles pressions ($P/P_0=0,1$), soit pour des concentrations inférieures à $0,14 \text{ mol.m}^{-3}$. Ce domaine est choisi car le procédé est destiné à traiter les effluents faiblement chargés en COV.

1.1.1 Mordenite

La Figure IV. 1 présente l'isotherme d'adsorption de la MOR-1.5 et MOR-3. Une isotherme monocouche du type I selon IUPAC est observée. Une courbe similaire est obtenue sur la MOR-3, ce qui est logique puisque ces deux zéolithes possèdent des caractéristiques semblables, excepté le diamètre de la particule (1,5 vs 3 mm).

Un plateau vers $0,77 \text{ mmol.g}^{-1}$ se dessine expérimentalement, correspondant à la capacité maximale d'adsorption sur la mordenite. La quantité adsorbée maximale, si l'on exclue le liant, est $0,93 \text{ mmol.g}^{-1}$ soit environ un remplissage de 40 % et 2,7 molécules par maille élémentaire (cf. annexe n°4). Ce résultat est comparable à d'autres études réalisées par d'autres équipes. Ainsi, Meininghaus (Meininghaus; Prins 2000) ont mesuré une quantité adsorbée de $0,99 \text{ mmol.g}^{-1}$, soit un taux de remplissage de 46 % et 2,8 molécules par maille élémentaire pour une concentration de toluène en entrée de $0,03 \text{ mol.m}^{-3}$.

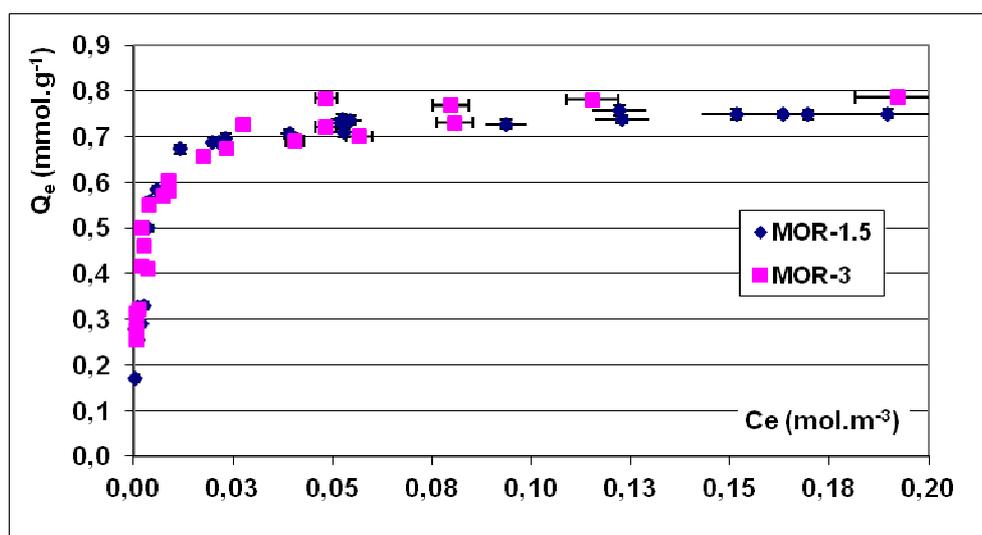


Figure IV. 1 : Isotherme d'adsorption du toluène sur la MOR-1.5 et MOR-3 à 25 °C

Le faible taux de remplissage maximal des micropores est lié à l'exclusion stérique causée par les petits canaux (poche) de la MOR. Arletti (Arletti et al. in Press, Corrected Proof) a montré que le toluène s'adsorbe seulement dans les canaux principaux de la MOR dont la taille d'ouverture est $6,5 \times 7 \text{ \AA}$ comme la Figure IV. 2 le schématise. Quatre molécules peuvent être adsorbées au maximum par maille élémentaire. Le fait que le Toluène est adsorbé seulement dans les canaux principaux diminue le volume microporeux effectif pour l'adsorption. Breck (1974) décrit que ces canaux représentent $0,11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ sur les $0,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ soit 53 % du volume poreux total. Ainsi, en ne considérant que ces canaux, le taux de remplissage passerait à 80 %, soit un résultat similaire à l'adsorption dans l'eau du toluène (Arletti et al. in Press, Corrected Proof).

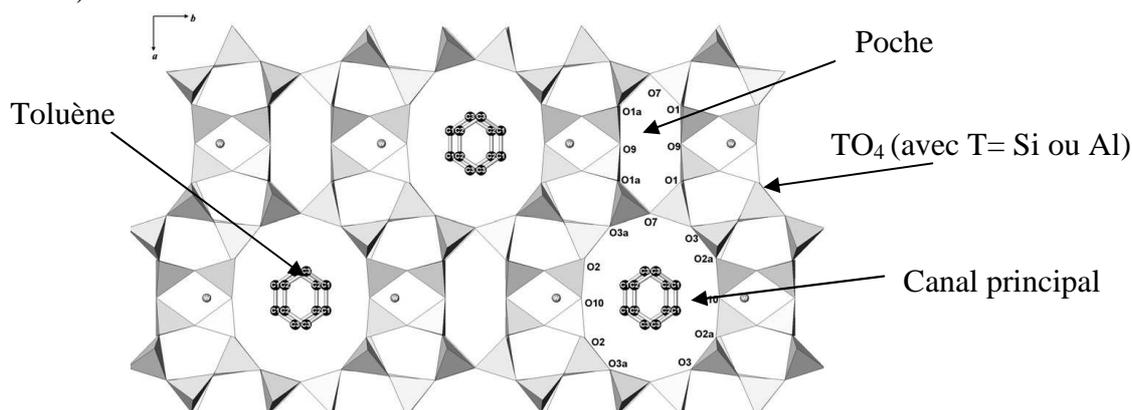


Figure IV. 2 : Projection du Toluène adsorbée dans la MOR dans les canaux principaux (Arletti et al. in Press, Corrected Proof)

1.1.2 ZSM-5

La Figure IV. 3 représente les isothermes d'adsorption de trois ZSM-5 : la Z-H-1.5, la Z-H-3 et la Z-Na-1.5. Une isotherme monocouche du type I est observée pour la Z-Na-1.5. On constate que l'isotherme d'adsorption est similaire pour la Z-H-15 et la Z-H-3, avec deux paliers semblant se dégager : le premier palier très court à $0,6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ adsorbée puis un deuxième, non observée sur la Figure IV. 3, supérieure à $0,85\text{-}0,9 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Ce comportement a déjà été reporté dans la littérature (Monneyron et al. 2003a; Song et al. 2007).

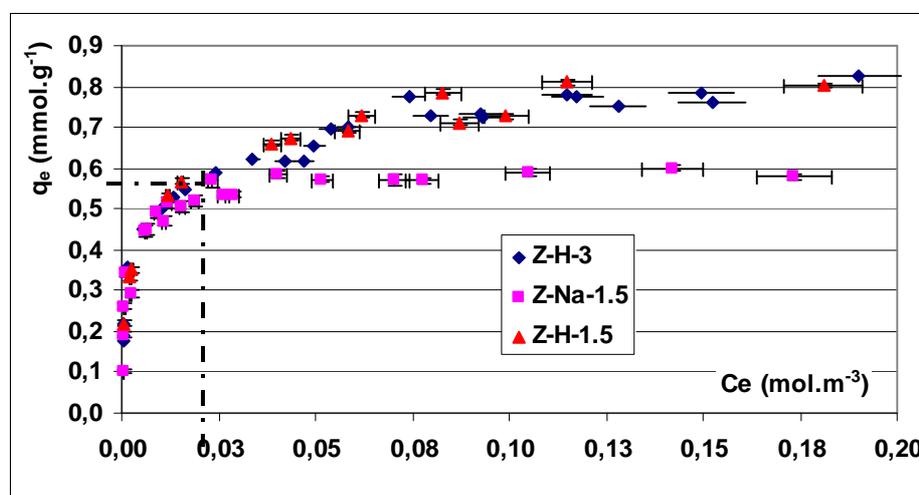


Figure IV. 3 : Isotherme d'adsorption du toluène sur la Z-H-1.5, Z-H-3 et Z-Na-1.5 à 25°C

Le palier à $0,6 \text{ mmol.g}^{-1}$ est similaire pour les trois ZSM-5 soit un remplissage respectif de 50 % et 54 % pour la Z-Na-1.5 et Z-H-3. Le résultat est comparable à ceux de d'autres études. Meininghaus (Meininghaus; Prins 2000) a mesuré un taux de remplissage 52 % sur deux ZSM-5 (protonnée et sodique, ratio Si/Al₂ 180), pour Ce égale à $0,03 \text{ mol.m}^{-3}$.

Si on élimine le liant, on peut déterminer une capacité de $0,75 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour la Z-H-3, pour le premier palier. Cela correspond à une adsorption d'environ quatre molécules par maille élémentaire. Ce seuil est fréquemment retrouvé dans le cas d'adsorption des composés monocycliques (p-xylène, benzène). Les intersections des canaux (quatre par maille) sont les sites préférentiels pour les hydrocarbures cycliques (Song et al. 2007). Sur les ZSM-5 protonnées, le deuxième palier supérieur à $0,9 \text{ mmol.g}^{-1}$ correspond à l'adsorption de plus de six molécules par maille élémentaire. L'adsorption du toluène se poursuit dans les canaux rectilignes, moins favorables pour l'adsorption. Ces résultats sont cohérents par rapport à la simulation moléculaire de l'adsorption du toluène dans la silicalite, une structure identique à la ZSM-5 (Figure IV. 4) (Song et al. 2007). Des effets de redistributions sont observés lorsque les molécules adsorbées commencent à entrer dans les canaux droits, au dessus de 4 molécules (Song et al. 2007). Selon cette étude, la ZSM-5 peut théoriquement adsorber jusqu'à huit molécules par maille (Song et al. 2007) soit $1,1 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour la Z-H-1.5 et la Z-H-3. Dans notre étude, la gamme de concentration étudiée n'a pas permis d'atteindre ce palier.

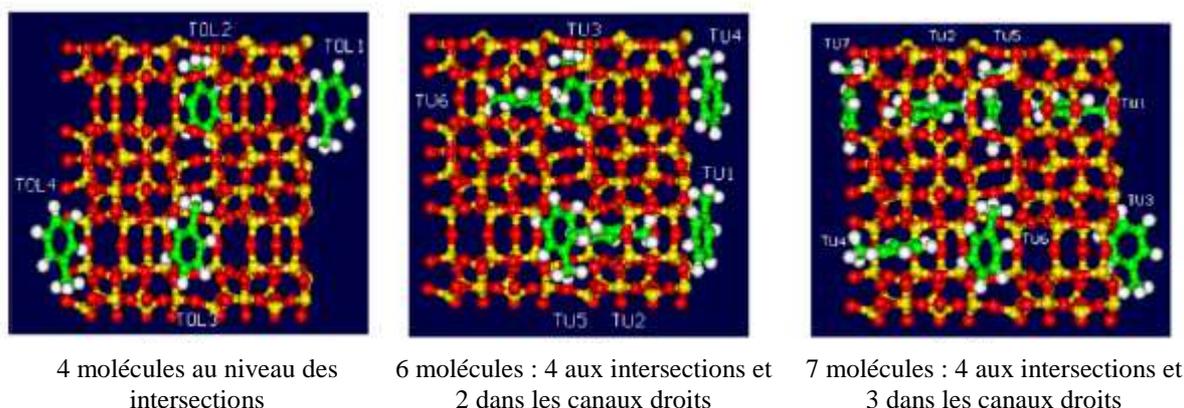


Figure IV. 4 : Location des molécules de toluène adsorbées dans une Silicalite en fonction du taux de remplissage (4, 6 et 7 molécules), obtenu par simulation moléculaire (issus de Song et al. 2007)

La différence observée entre les isothermes de la Z-Na-1.5 et des ZSM-5 protonnées est probablement liée à la nature du cation compensateur. Le cation compensateur de la Z-Na-1.5 est le sodium alors que les deux autres sont sous forme protonnées. Le sodium est plus gros que l'hydrogène (rayon atomique : $1,8 \text{ \AA}$ vs. $0,25 \text{ \AA}$) et occupe ainsi plus de place dans la structure. Cela induit probablement une limitation stérique. De plus, les interactions entre le toluène et le sodium sont plus fortes qu'entre l'hydrogène et le toluène puisque le sodium interagit avec les doubles liaisons du noyau aromatique (Kim; Ahn 2012; Yoshimoto et al. 2006). Le toluène ne peut probablement pas se réorienter dans la structure de la Z-Na-1.5 contrairement aux ZSM-5 protonnées.

1.1.3 Faujasite

Les isothermes d'adsorption de la FAU-1.5 et FAU-3 sont représentées sur la Figure IV. 5. Les courbes ont une forme de Langmuir. Des résultats similaires ont été reportés dans d'autres études (Lee et al. 2011; Monneyron et al. 2003a).

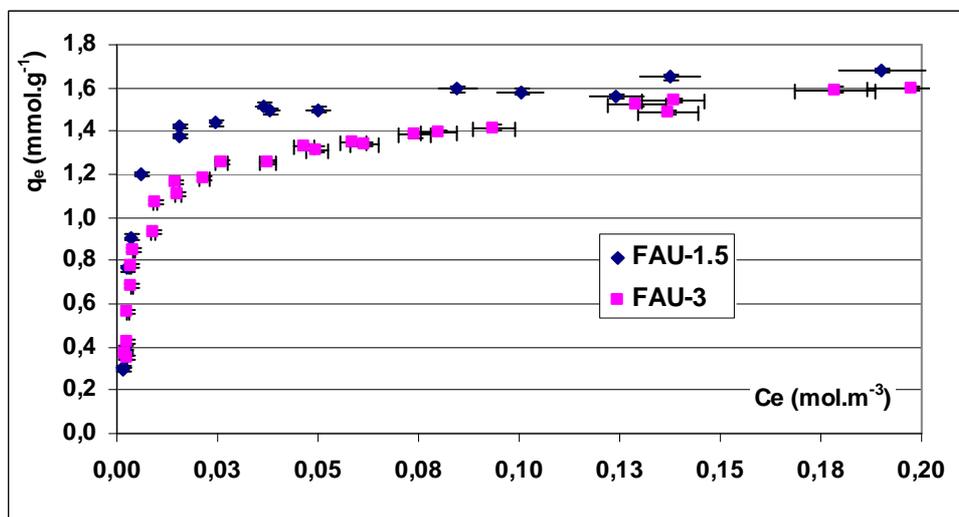


Figure IV. 5 : Isotherme d'adsorption du toluène sur la FAU-1.5 et FAU-3 à 25°C

On observe que la quantité adsorbée maximale est respectivement 1,6 et 1,68 mmol.g⁻¹, pour la FAU-1.5 et FAU-3, ce qui donne, si on ne tient pas compte du liant, une même valeur de 2,1 mmol.g⁻¹. Ce résultat confirme que le liant a une influence dans l'adsorption des composés, en diminuant la proportion de cristaux zéolithiques dans la particule et donc sa capacité d'adsorption.

Le taux de remplissage maximal du toluène est déterminé à 76 % pour les deux faujasites, ce qui est similaire à des résultats d'études précédentes sur l'adsorption sur les faujasites désaluminées, quel que soit le ratio Si/Al₂ (El Brihi et al. 2002; Lee et al. 2011; Monneyron et al. 2003a). Meininghaus (Meininghaus; Prins 2000) a obtenu des résultats similaires lors de l'adsorption sur différentes faujasites de volume microporeux de l'ordre de 0,3 cm³.g⁻¹. Le taux de remplissage varie de 63 à 70 % à 0,03 mol.m⁻³, et est du même ordre de grandeur dans notre cas pour une concentration similaire.

1.1.4 Comparaison des capacités d'adsorption des zéolithes

Le Tableau IV. 1 récapitule la quantité adsorbable maximale (q_{\max}^E) en fonction du volume microporeux pour l'ensemble des zéolithes. La capacité d'adsorption totale de la faujasite est plus élevée que celle de la ZSM-5 protonnée, de la mordenite et de la Z-Na-1.5. Sur la MOR, l'exclusion stérique du toluène dans les petits canaux, représentant 47 % du volume microporeux, diminue le volume microporeux effectif pour l'adsorption du toluène, récapitulée dans le Tableau IV. 1.

Tableau IV. 1 : q_{\max}^E en fonction du volume microporeux et du volume microporeux effectif

zéolithe	q_{\max}^E (mmol.g ⁻¹)	q_{\max}^E (g.g ⁻¹)	$V_{\text{microporeux}}$ (cm ³ .g ⁻¹)	$V_{\text{microporeux effectif}}$ (cm ³ .g ⁻¹)
FAU-1.5	1,68	0,155	0,24	0,24
FAU-3	1,58	0,146	0,21	0,21
Z-H-1.5	0,75	0,069	0,12	0,12
Z-H-3	0,85	0,078	0,14	0,14
Z-Na-1.5	0,59	0,054	0,12	0,12
MOR-1.5	0,75	0,069	0,20	0,11

On constate une relation quasi-linéaire entre la quantité maximale adsorbable et le volume microporeux effectif sur la Figure IV. 6. Les résultats d'autres études ont été portés sur Figure IV. 6 et confirment cette propriété (El Brihi et al. 2002; Meininghaus; Prins 2000; Monneyron et al. 2003a; Ryu et al. 2002). De plus, ce résultat montre que les mésopores ne semblent pas être des sites d'adsorption. Ce résultat est similaire à d'autres travaux qui ont comparé des aluminosilicates micro et mésoporeuses (Zhang et al. 2012). Les auteurs ont mis en évidence que la quantité adsorbable ne dépend pas du volume poreux total mais essentiellement de la présence des micropores.

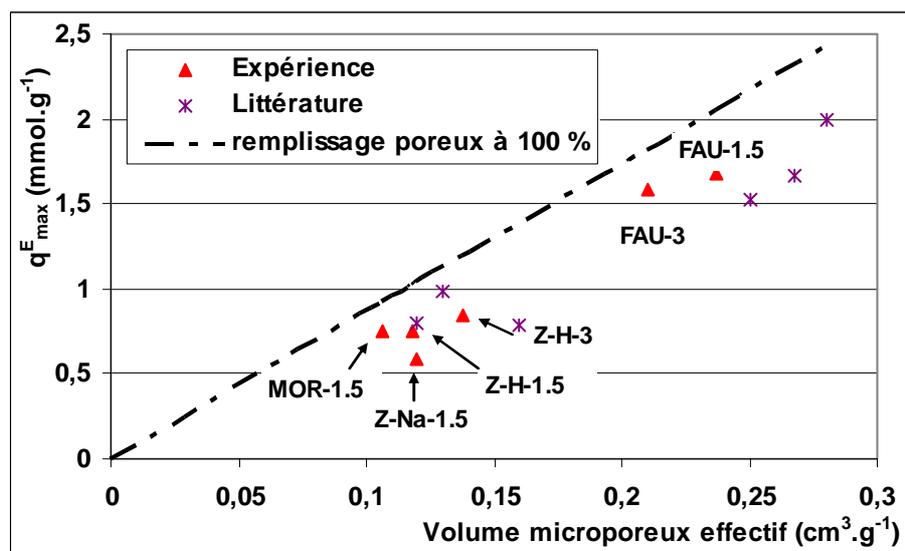


Figure IV. 6 : Relation entre la capacité d'adsorption maximale et le volume microporeux effectif pour l'adsorption

1.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les courbes des isothermes d'adsorption du toluène sur les trois zéolithes ont été modélisées par les équations de Langmuir, Toth, Freundlich et Dual-Langmuir.

1.2.1 Mordenite

La Figure IV. 7 présente les résultats obtenus pour la modélisation de la courbe expérimentale d'adsorption du toluène sur la MOR-1.5. Le Tableau IV. 2 regroupe les valeurs des différents paramètres avec l'écart moyen (s^2) et le coefficient de corrélation (R^2) pour juger de la

précision du modèle. On observe que le modèle de Freundlich n'est pas adapté aux isothermes de type I, ce qui était attendu puisqu'aucune limite supérieure est prévue. Le modèle de Langmuir permet de modéliser de manière satisfaisante les points expérimentaux. Le modèle de Toth donne des résultats légèrement plus précis. Ceci n'est pas surprenant puisque ce dernier est un modèle amélioré de Langmuir avec trois paramètres au lieu de deux.

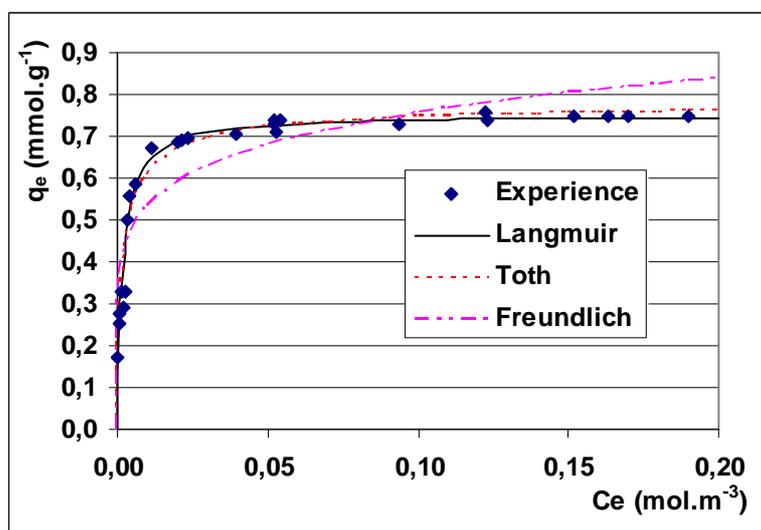


Figure IV. 7 : Corrélation de l'isotherme d'adsorption expérimentale de la MOR-1.5 avec les différents modèles proposés

Tableau IV. 2 : Récapitulatif des paramètres de corrélations des isothermes sur MOR-1.5 et MOR-3

MOR 1.5					MOR 3						
Langmuir		Toth		Freundlich	Langmuir		Toth		Freundlich		
b	552	b'	987	F	1,07	b	626	b'	2299	F	1,02
q _{max}	0,75	q _m	0,79	n _f	6,55	q _{max}	0,76	q _m	0,84	n _f	7,51
		t	0,71					t	0,53		
R ²	0,95		0,96		0,83	R ²	0,93		0,97		0,86
s ²	0,0019		0,0016		0,0062	s ²	0,0021		0,0010		0,0041

Unité : q_{max}, q_m (mmol.g⁻¹) ; b, b' (m⁻³.mol) ; t (-) ; F (mmol^{1-1/n}.m^{3-1/n}.g⁻¹) ; n (-)

1.2.2 ZSM-5

La Figure IV. 8 représente les résultats obtenus pour la modélisation de la courbe expérimentale d'adsorption du toluène sur la Z-H-3 (Figure IV. 8.A) et sur la Z-Na-1.5 (Figure IV. 8.B). Afin de modéliser les deux paliers sur les ZSM-5 protonnées, le modèle Dual-Langmuir a été testé. Le modèle de Toth donne des résultats comparables à celui de Dual-Langmuir sur la Z-H-3 (cf. Figure IV. 8.A). La Z-Na-1.5 est bien modélisée par un modèle de Langmuir. Le modèle Toth améliore de manière non significative la corrélation de cette isotherme.

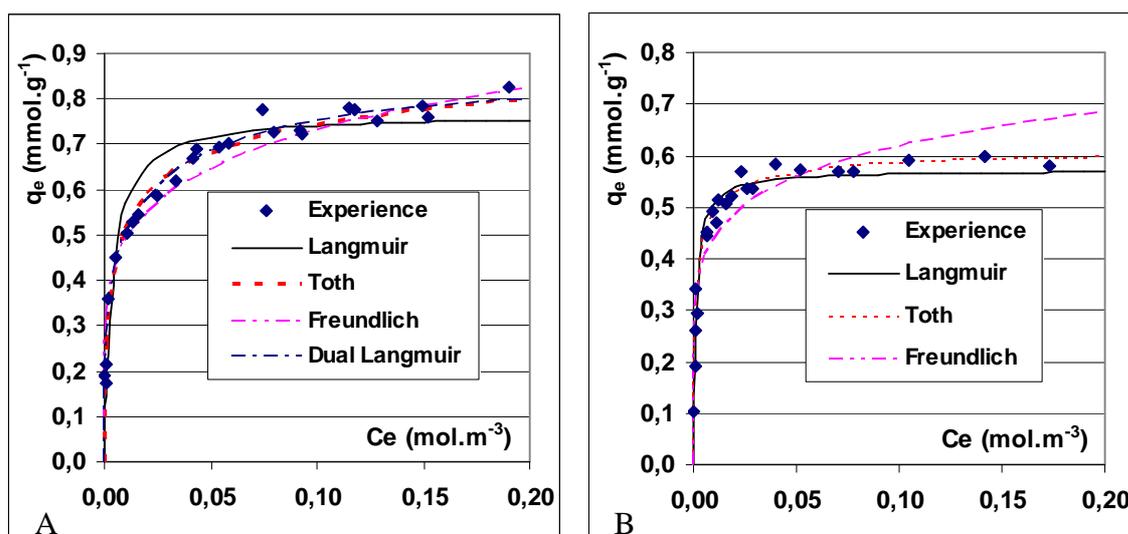


Figure IV. 8 : Corrélation de l'isotherme d'adsorption expérimentale de la Z-H-3 (A) et la Z-Na-1.5 (B) avec les différents modèles proposés

Le Tableau IV. 3 récapitule les valeurs des différents paramètres. On constate que le modèle de Toth permet de bien modéliser les deux ZSM-5 protonnée, en utilisant trois paramètres au lieu de quatre pour le modèle Dual Langmuir. Il est intéressant d'observer que la valeur de la quantité adsorbable maximale, q_m , du modèle de Toth sur la Z-H-1.5 et Z-H-3, de l'ordre de $1,1 \text{ mmol.g}^{-1}$ et est équivalente à huit molécules par maille élémentaire, le nombre maximal de molécules adsorbables sur la ZSM-5 protonnée (Song et al. 2007), confirmant que ce modèle est bien adapté.

Tableau IV. 3 : Récapitulatif des paramètres de corrélations des isothermes sur les ZSM-5

	Z-H-1.5	Z-H-3	Z-Na-1.5		Z-H-1.5	Z-H-3	Z-Na-1.5
Langmuir				Freundlich			
b	286	306	810	F	1,08	1,22	0,87
q_{\max}	0,77	0,76	0,57	n_f	5,7	5,0	6,7
R^2	0,90	0,91	0,93	R^2	0,94	0,96	0,81
s^2	0,0037	0,0022	0,0012	s^2	0,0024	0,0014	0,0036
Toth				Dual Langmuir			
b'	5039	3507	1608	$q_{\max 1}$	0,42	0,40	(-)
q_m	1,08	1,12	0,62	b_1	1672	1449	(-)
t	0,33	0,34	0,64	$q_{\max 2}$	0,44	0,46	(-)
				b_2	31	39	(-)
R^2	0,98	0,99	0,95	R^2	0,99	0,99	(-)
s^2	0,0006	0,0005	0,0009	s^2	0,0005	0,0005	(-)

Unité : q_{\max} , q_m , $q_{\max 1}$, $q_{\max 2}$ (mmol.g^{-1}); b, b' , b_1 , b_2 ($\text{m}^{-3}.\text{mol}$); t (-); F ($\text{mmol}^{1-1/n}.\text{m}^{3-1/n}.\text{g}^{-1}$); n (-)

En comparant le modèle de Langmuir, et notamment le paramètre b, pour les trois ZSM-5, on observe que l'affinité entre le solide et la surface est plus forte sur la Z-Na-1.5 que sur les ZSM-5 protonnées (810 contre 300). En s'intéressant uniquement à la modélisation du premier palier sur la Z-H-3 ($0,6 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour des concentrations inférieure à $0,03 \text{ mol.m}^{-3}$;

cf. Figure IV. 8.A), un modèle de Langmuir serait obtenu avec les paramètres suivants: $b : 712 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $q_{\text{max}} : 0,62 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, $R^2 : 0,93$. La valeur du coefficient b est semblable pour la Z-Na-1.5 et la Z-H-3. Le réagencement des molécules à partir de quatre molécules de toluène par maille élémentaire sur la Z-H-3 entraîne probablement des interactions entre les molécules adsorbées plus élevées.

1.2.3 Faujasite

La Figure IV. 9 représente les résultats obtenus pour la modélisation de la courbe expérimentale d'adsorption du toluène sur la FAU-1.5. On constate que les points expérimentaux sont corrélés correctement avec le modèle de Langmuir et de Toth. Le modèle de Freundlich n'est pas adapté. Ce résultat est conforme à des études précédentes qui ont utilisé le modèle de Langmuir avec succès (El Brihi et al. 2002; Lee et al. 2011).

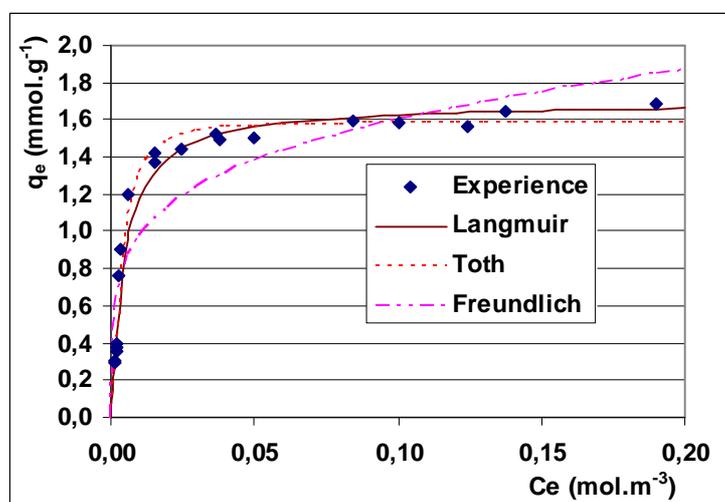


Figure IV. 9 : Corrélation de l'isotherme d'adsorption expérimentale de FAU-1.5 avec les différents modèles proposés

Le Tableau IV. 4 regroupe les valeurs des différents paramètres avec l'écart moyen et le coefficient de corrélation sur la FAU-1.5 et la FAU-3. Les valeurs du paramètre b du modèle de Langmuir sont similaires pour les deux faujasites ($230 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Par contre, elle est plus faible pour la FAU que pour la MOR (b compris entre 550 et $626 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), signifiant une interaction entre le toluène et la surface de la MOR plus forte dans les faibles concentrations.

Tableau IV. 4 : Récapitulatif des paramètres de corrélations du modèle de Langmuir et de Toth sur la FAU-1.5 et FAU-3

	FAU-1.5	FAU-3		FAU-1.5	FAU-3
	Langmuir			Toth	
b	227	231	b'	165	825
q_{max}	1,70	1,54	q_m	1,59	1,85
			t	1,83	0,49
R^2	0,96	0,93	R^2	0,97	0,95
s^2	0,0105	0,0108	s^2	0,0073	0,0074

Unité : q_{max} , q_m ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) ; b , b' ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ; t (-)

1.3 Conclusions sur les Isothermes

La capacité d'adsorption du toluène sur les zéolithes dépend principalement du volume microporeux. Sur la ZSM-5, la taille de la molécule similaire à l'ouverture des pores induit des effets stériques limitant sa capacité d'adsorption. Le cation compensateur amplifie cet effet sur la Z-Na-1.5.

Le modèle de Freundlich n'est pas adapté pour modéliser les courbes d'isothermes d'adsorption du toluène sur les zéolithes. Le modèle de Langmuir est satisfaisant pour les isothermes du type I alors que le modèle de Dual-Langmuir et de Toth permettent de modéliser correctement les courbes isothermes de type I avec marche. Dans la suite du travail, le modèle de Langmuir et de Toth seront utilisés.

2. Courbes de percée

Les courbes de percée expérimentales ont été obtenues sur le réacteur pilote, puis une modélisation est réalisée.

2.1 Courbes de percée expérimentales

Les conditions expérimentales utilisées lors des expériences d'adsorption sont reportées dans le chapitre II (cf. Tableau II. 3). La phase d'adsorption est arrêtée lorsque la concentration en sortie atteint la concentration en entrée (saturation totale). La quantité de COV adsorbée par unité de masse de zéolithe, m , est calculée avec la relation II.3.

2.1.1 Influence du type de matériaux

Les courbes de percées obtenues sur les zéolithes de 1,5 mm de diamètre, sont représentées sur la Figure IV. 10. On observe des profils différents selon les zéolithes. La MOR-1.5 présente le meilleur profil avec un temps de percée plus long et une pente de perçage plus raide que les autres zéolithes. La percée de la FAU-1.5 est rapide et la zone de transfert de matière est plus étendue. Malgré un squelette identique, on constate une allure différente des courbes de percée de la Z-Na-1.5 et la Z-H-1.5, probablement due à la différence de cation compensateur. La Z-Na-1.5 présente une percée classique, tandis que, sur la Z-H-1.5, un changement de pente est observé au cours de la percée, à partir de $C/Co = 0,5$. Cette allure a également été observée sur l'adsorption du toluène sur la MCM-41, un matériau mésoporeux (Zhang et al. 2012), et attribuée à une interaction forte des molécules adsorbées entre elles.

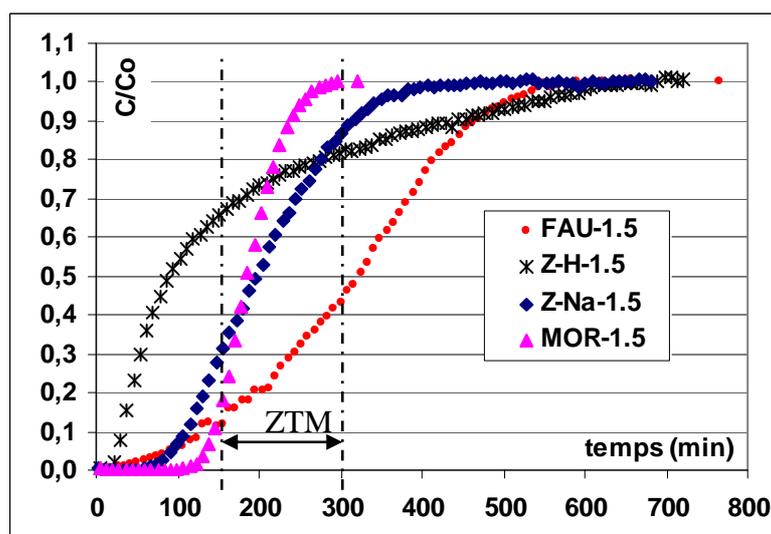


Figure IV. 10 : Courbe de percée de la FAU-1.5, Z-H-1.5, Z-Na-1.5 et MOR-1.5
 Conditions opératoires : $1,83 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; 9 cm ; $0,01 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Le Tableau IV. 5 récapitule la quantité adsorbée à saturation (q) et la quantité lue sur l'isotherme d'adsorption. Les valeurs sont très proches. Pour une concentration de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, la FAU-1.5 ($1,23 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) adsorbe plus de toluène que la MOR-1.5 ($0,66 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), la Z-Na-1.5 et la Z-H-1.5 ($0,51 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$).

D'un point de vue industriel, l'adsorption serait arrêtée à la percée du toluène. Les quantités adsorbées, q_{utile} , sont regroupées dans le Tableau IV. 5. Contrairement à la quantité adsorbée à saturation, la MOR-1.5 adsorbe plus de toluène devant la FAU-1.5, la Z-Na-1.5 et la Z-H-1.5.

Tableau IV. 5 : Récapitulatif de la quantité adsorbée à saturation, de la quantité utile, de la quantité adsorbée à l'équilibre, du temps de percée, du temps de saturation et de la ZTM pour l'ensemble des zéolithes

	m	Co	q	q_{utile}	q_e	t_p	t_s	ZTM
	g	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	min	min	min
FAU-1.5	70,4	0,01	1,22	0,40	1,18	125	551	426
FAU-3	75	0,01	1,23	0,40	1,13	99	610	511
Z-H-1.5	97,3	0,01	0,51	0,11	0,50	29	660	631
Z-H-3	99,6	0,01	0,53	0,10	0,52	25	669	644
Z-Na-1.5	132,6	0,01	0,53	0,29	0,51	110	398	288
MOR-1.5	90,8	0,01	0,66	0,51	0,67	146	288	142
MOR-3	94,2	0,01	0,70	0,33	0,65	99	405	306

Le Tableau IV. 5 regroupe également le temps de percée (t_p) le temps de saturation, (t_s) et la ZTM, assimilée à la différence entre le temps de saturation et de percée (cf. Annexe n°6). La ZTM varie dans l'ordre croissant : MOR-1.5 (142 min) < Z-Na-1.5 (288 min) < FAU-1.5 (426 min) < Z-H-1.5 (631 min).

Le transfert de matière dépend de nombreux paramètres dont l'hydrodynamique, l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat, la taille des pores, etc. Le rapport entre le taille du toluène (5,8

Å) et le diamètre des pores, λ , est plus faible pour la FAU ($\lambda = 0,78$) que pour la MOR ($\lambda = 0,88$) et la ZSM-5 ($\lambda = 1,02$). Pour une valeur de λ inférieure à 1, plus elle est proche de 1, plus l'affinité du toluène avec la zéolithe est forte, grâce aux forces de Van Der Waals, et la ZTM est petite. Ce résultat est conforme à d'autres études (Meininghaus; Prins 2000). Lorsque λ est égale ou légèrement supérieure à 1, on se situe dans une zone de diffusion dite zéolithique. Le transport des molécules dans les pores est plus difficile.

De nombreux articles concernent l'étude de la diffusivité des molécules aromatiques dans les ZSM-5 protonnées (Gobin et al. 2009; Kolvenbach et al. 2011; Song et al. 2007). Le transfert de matière du toluène à proximité d'un cristal est schématisé sur la Figure IV. 11, avec trois étapes: la diffusion dans les mésopores (A→B), puis le transfert à la surface du cristal (B→C) et le transfert de matière intra-cristallin (C→D). Les études ont montré que le transport est principalement contrôlé par un équilibre entre le transfert à la surface et le transfert dans les micropores et dépend de la taille des cristaux (Gobin et al. 2009; Kolvenbach et al. 2011). Au-dessous d'un diamètre de cristal de 100 Å, le transfert global est contrôlé par la surface d'adsorption et l'entrée dans les pores (Kolvenbach et al. 2011). Plus la taille est grande, plus la part de la diffusion intra-cristallin est prépondérante.

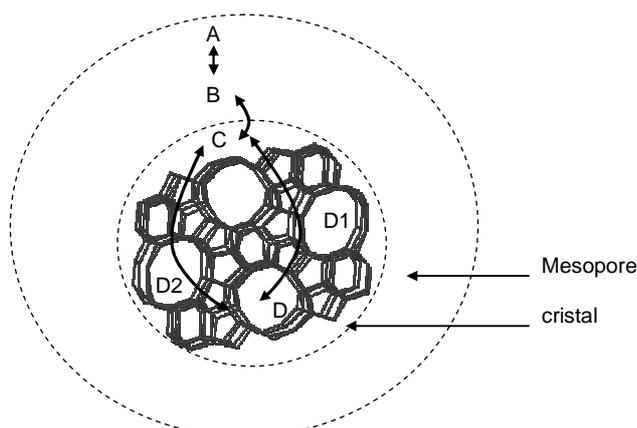


Figure IV. 11 : représentation schématique du transport des molécules aromatiques dans un cristal de ZSM-5
(A) réseau mésoporeux, (B) surface du cristal, (C) intérieur du grain et (D) intérieur de la structure cristalline, (issus de Gobin, 2009)

Dans notre étude, la taille des cristaux de la Z-H-1.5 est supérieure à 1 μm (cf. Tableau II. 1). Le transfert global est probablement contrôlé par le transfert de matière intra-cristallin. La présence de deux pentes de percée suggère probablement deux mécanismes de diffusion, comme indiqué sur la Figure IV. 11 par les deux mécanismes de diffusion intra-cristalline D1 et D2. Dans un premier temps, le toluène est adsorbé au niveau des intersections. Puis, l'adsorption dans les canaux rectilignes a lieu et nécessite la réorientation du toluène dans les pores, diminuant ainsi sa diffusion dans les canaux.

Pour la Z-Na-1.5, le toluène est adsorbé probablement seulement au niveau des intersections et aucune réorientation du toluène entraînant potentiellement ce changement de diffusion n'a lieu, ce qui peut expliquer une courbe de percée classique. Des contraintes stériques ont lieu du fait de $\lambda = 1,02$, augmentant probablement la ZTM par rapport à la MOR-1.5.

2.1.2 Influence du diamètre de particule

Les courbes de percées de la MOR, de la FAU et de la ZSM-5 protonnée sont comparées pour deux diamètres de particules (1,5 et 3 mm) sur la Figure IV. 12. Le Tableau IV. 5 récapitule les valeurs de t_p et de la ZTM pour l'ensemble des zéolithes.

Une influence nette est observée sur la MOR. Le temps de percée diminue et la ZTM augmente avec la granulométrie (2,1 fois plus élevée sur la MOR-3 que sur la MOR-1.5). La tendance est similaire pour la FAU mais moins marquée, probablement à cause de la taille de pores plus large : la ZTM est seulement 1,2 fois plus élevée sur la FAU-3 que sur la FAU-1.5. On constate que les courbes de percées de la Z-H-1.5 et de la Z-H-3 sont quasi-similaires. Sur la ZSM-5, nous pouvons supposer que la différence observée entre les deux granulométries est causée par la dispersion axiale, plus forte sur les particules de 3 mm, et que l'adsorption du toluène est probablement contrôlée par la diffusion intra-cristalline et semble confirmer l'hypothèse formulée, dans le paragraphe précédent.

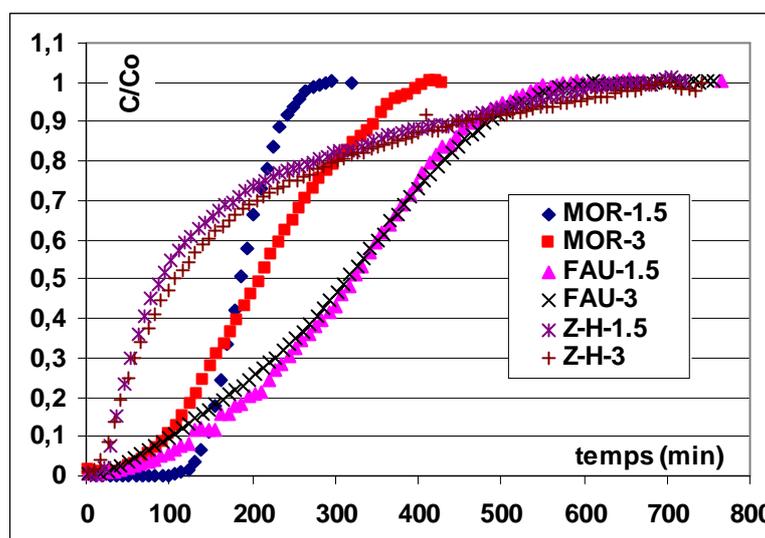


Figure IV. 12 : Influence du diamètre de particule sur les courbes de percée
Conditions opératoires : $1,83 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; 9 cm ; $0,01 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $20 \text{ }^\circ\text{C}$

2.2 Modélisation des courbes de percées

La modélisation de la courbe de percée, avec la prise en compte des différentes étapes de transferts de matière est définie dans cette partie. Puis, les résultats de la simulation seront discutés et comparés avec les courbes de percées expérimentales.

2.2.1 Systèmes d'équations

La modélisation des courbes de percée nécessite de bien décrire l'équilibre d'adsorption et la cinétique d'adsorption. Nous avons choisi de modéliser en utilisant le modèle LDF et l'hypothèse du film autour du grain pour le transfert externe. Les équilibres d'adsorption à l'interface sont décrits par les modèles de Langmuir ou Toth. Par ailleurs, un autre modèle a été utilisé pour la ZSM-5 protonnée.

Les hypothèses suivantes sont considérées :

- la dispersion radiale est négligée,
- la vitesse superficielle reste constante le long de la colonne,
- le gradient de pression dans le lit est négligé,
- La dispersion axiale est considérée puisqu'on se situe à la limite des conditions d'un réacteur piston idéal (cf. chapitre II).

Les hypothèses considérées simplifient l'équation bilan I.14 pour donner la première équation du système à résoudre :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\rho_{lit}}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (\text{IV. 1})$$

Le modèle de transfert à l'échelle du grain est décrit par le potentiel de transfert linéaire (LDF).

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_p (q_s - \bar{q}) \quad (\text{I. 10})$$

Le coefficient de transfert interne (k_p) prend en compte le transfert interne dans les mésopores et les micropores. A l'interface de la particule (surface), il y a une égalité de flux entre la phase gaz et la phase solide, représentée par l'équation IV.2 :

$$k_c a (C - C_s) = \frac{\rho_{lit} k_p}{(1 - \varepsilon)} (q_s - \bar{q}) \quad (\text{IV. 2})$$

q_s est déterminée avec l'isotherme d'adsorption en fonction de la concentration en phase gazeuse à l'interface $q_s = f(C_s)$.

Le paramètre k_p , est considéré comme une valeur ajustable au modèle. D_{ax} est initialement estimée avec la relation de Richardson (Equation I.17) puis optimisée. La valeur de la conductance partielle relative à la phase gazeuse (k_c) est déterminée par une relation semi-empirique de Wakao et Funazki (1978) :

$$\frac{k_c D_p}{D_m} = 2,0 + 1,1 \text{Re}^{0,6} \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{IV. 3})$$

On définit les conditions initiales et limites en entrée et sortie du réacteur :

- $\bar{q} = 0$ pour $z \geq 0$ et $t = 0$
- $C = C_0$ pour $z = 0$ et $t = 0$
- $C = 0$ pour $z > 0$ et $t = 0$
- $\frac{D_{ax}}{u} \frac{dC}{dz} = C - C_0$ pour $z = 0$ et $t > 0$

$$- \frac{dC}{dz} = 0 \quad \text{pour } z = H \text{ et } t > 0$$

Le Tableau IV. 6 récapitule les grandeurs et les constantes utilisées dans ce modèle.

Tableau IV. 6 : Paramètres utilisés dans le modèle de la courbe de percée à un seul site

Paramètre	significations	Unité
a	aire spécifique de la particule, soit $6/d_p$	$m^2.m^{-3}$
C	concentration en phase gaz	$mol.m^{-3}$
C_s	concentration en phase gazeuse à l'interface	$mol.m^{-3}$
D_{ax}	coefficient de dispersion axiale	$m^2.s^{-1}$
D_m	diffusion moléculaire	$m^2.s^{-1}$
D_p	diamètre de la particule	m
k_c	conductance partielle relative à la phase gazeuse	$m.s^{-1}$
k_p	conductance partielle relative à la phase solide	s^{-1}
\bar{q}	quantité moyenne adsorbée dans le grain	$mol.kg^{-1}$
q_s	quantité adsorbée à la surface du solide	$mol.kg^{-1}$
u	vitesse superficielle	$m.s^{-1}$
ε	porosité du lit	(-)
ρ_{lit}	masse volumique du lit	$kg.m^{-3}$

2.2.2 Résolution du système

Le système à résoudre se compose de trois équations (IV.1, IV.2 et I.10) et de l'isotherme d'adsorption reliant q_s à C_s . Le modèle le plus adapté en fonction des zéolithes est considéré, soit le modèle de Toth soit celui de Langmuir. Le logiciel Matlab® est utilisé pour résoudre le modèle et optimiser les paramètres. Les méthodes de résolution, l'optimisation des paramètres et la convergence du modèle sont décrites dans l'annexe n°12.

Une analyse paramétrique est menée pour quantifier l'effet de chacun des paramètres sur les courbes de percée. L'annexe n°12 récapitule les résultats des paramètres physiques suivants : la masse volumique du lit, la hauteur du lit, la porosité du lit et la vitesse superficielle. Il est intéressant de noter que la porosité du lit, souvent estimée, a peu d'influence sur l'allure de la courbe de percée.

2.3 Résultats de la simulation des courbes de percée

Dans un premier temps, l'influence de la dispersion axiale et du modèle de l'isotherme sont étudiées par rapport à la détermination de k_p . Ensuite, les résultats de la simulation par rapport aux courbes de percées expérimentales de la FAU, la MOR et la Z-Na-1.5 seront comparés.

2.3.1 Dispersion axiale

On constate que seule l'optimisation de k_p , en fixant une valeur de D_{ax} , estimée par la relation de Richardson, ne permet pas de mettre en adéquation le modèle avec les points

expérimentaux comme le montre la Figure IV. 13 (*Optimisation k_p*), pour la MOR-3. Par contre, l’optimisation simultanée de k_p et D_{ax} permet faire de concorder le modèle et la courbe expérimentale de manière satisfaisante (*Optimisation $k_p + D_{ax}$* sur la Figure IV. 13).

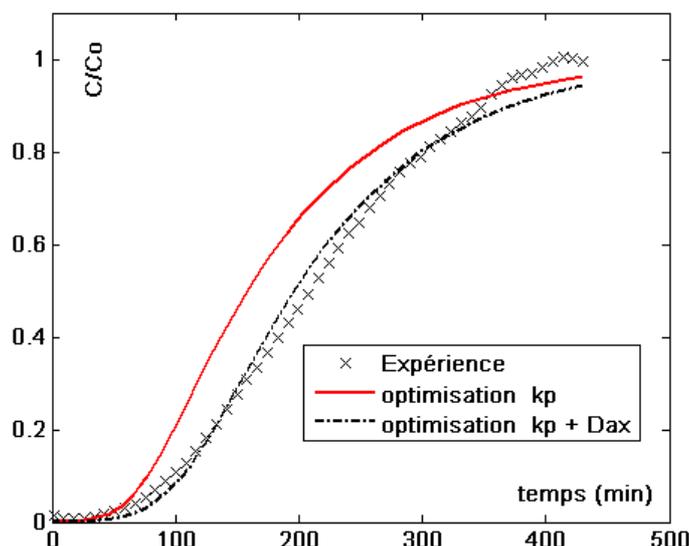


Figure IV. 13 : Influence de D_{ax} sur la modélisation de la courbe de percée sur la MOR-3

Le Tableau IV. 7 récapitule les valeurs des paramètres optimisés selon les cas. On constate que k_p n’a pas été modifié avec l’optimisation simultanée de D_{ax} . Ce résultat a également été observé sur les zéolithes de 1,5 mm, comme le montre le Tableau IV. 7 pour la MOR-1.5.

Tableau IV. 7 : Valeurs obtenues des paramètres de l’optimisation seule de k_p et celle de $k_p + D_{ax}$ sur la MOR-1.5 et MOR-3

	MOR-1.5	MOR-3
Optimisation k_p		
k_p ($\times 10^4$) (s^{-1})	5,5	1,8
Optimisation de $k_p + D_{ax}$		
k_p ($\times 10^4$) (s^{-1})	5,5	1,8
D_{ax} ($\times 10^4$) ($m^2.s^{-1}$)	4,1	30

La valeur de D_{ax} optimisée est comparée à deux corrélations empiriques sur la Figure IV. 14, pour la MOR-1.5 et MOR-3. On constate que la valeur de D_{ax} optimisé est plus élevée que celle obtenue par l’équation de Richardson, qui sous-estime la dispersion axiale pour notre système. Par contre, elle reste du même ordre de grandeur par rapport à d’autres corrélations empiriques dont celle de Yang (Yang 1997).

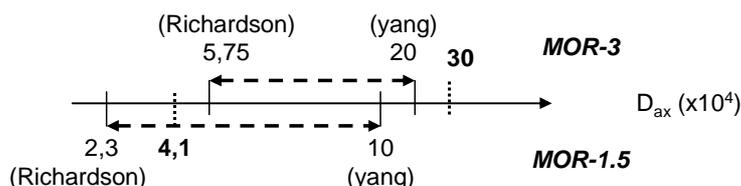


Figure IV. 14 : Comparaison de D_{ax} optimisé par rapport à des corrélations empiriques pour la MOR-1.5 et la MOR-3

2.3.2 Influence du modèle de l'isotherme

Sur les deux faujasites, il a été observé que les modèles de Toth et Langmuir donnent des résultats similaires pour représenter les isothermes, comme le rappelle le Tableau IV. 8 pour la FAU-1.5. L'influence du modèle de l'isotherme sur la modélisation des courbes de percée est présentée sur la Figure IV. 15 pour la FAU-1.5. On observe que le modèle d'isotherme ayant le R^2 le plus élevé donne des résultats de simulation le plus en adéquation avec les points expérimentaux, ce qui est logique puisque l'erreur sur l'isotherme est plus faible. Il est intéressant de noter que la valeur de k_p obtenue est similaire quel que soit le modèle utilisé (Tableau IV. 8).

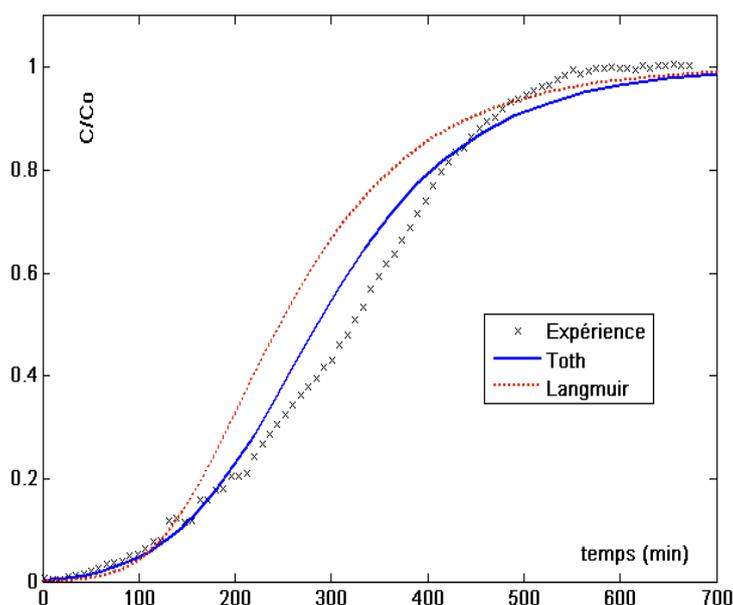


Figure IV. 15 : comparaison de l'isotherme d'équilibre sur la modélisation des courbes de percée sur la FAU-1.5

Tableau IV. 8 : Comparaison de l'isotherme d'équilibre sur la modélisation des courbes de percée pour la FAU-1.5

Isotherme	Langmuir	Toth
b (Langmuir) / b' (Toth) ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	227	165
q_{max} (Langmuir) / q_m (Toth) ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	1,70	1,59
t (Toth)	(-)	1,83
R^2	0,96	0,97
k_p ($\times 10^4$) (s^{-1})	1,8	2
D_{ax} ($\times 10^4$) ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	2,29	2,29

2.3.3 Résultats de la simulation sur les différentes zéolithes

Les modèles des courbes de percées présentés sur les figures suivantes ont été obtenus avec l'isotherme ayant le coefficient de corrélation le plus proche de 1. Les coefficients k_p et D_{ax} ont été optimisés simultanément.

Le modèle permet de modéliser correctement les courbes de percées des deux mordenites (Figure IV. 16), de la Z-Na-1.5 (Figure IV. 17) et de la FAU-1.5 (Figure IV. 18). Les effets de la dispersion axiale sont apparus plus importants sur les particules de 3 mm (MOR-3, FAU-3), ce qui est attendu puisque les conditions hydrodynamiques ne sont pas idéalement piston. Il a donc été plus difficile de bien les modéliser. Des essais avec un diamètre de réacteur et une hauteur de lit plus élevés, permettrait d’approfondir l’influence des phénomènes de dispersion axiale sur la modélisation.

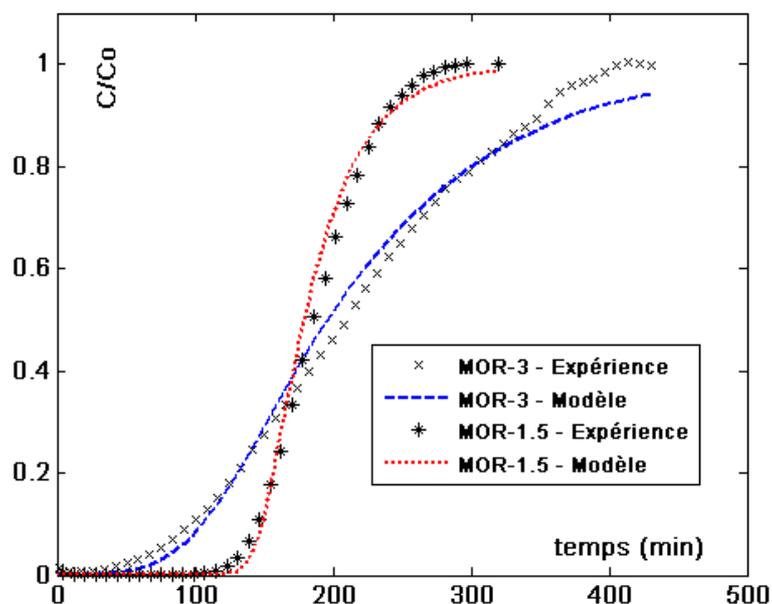


Figure IV. 16 : Modélisation de la courbe de percée de la MOR-1.5 et la MOR-3
 (k_p/D_{ax}) MOR-1.5 : $(5,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} / 4,1 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$; MOR-3 : $(2,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} / 3,5 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$

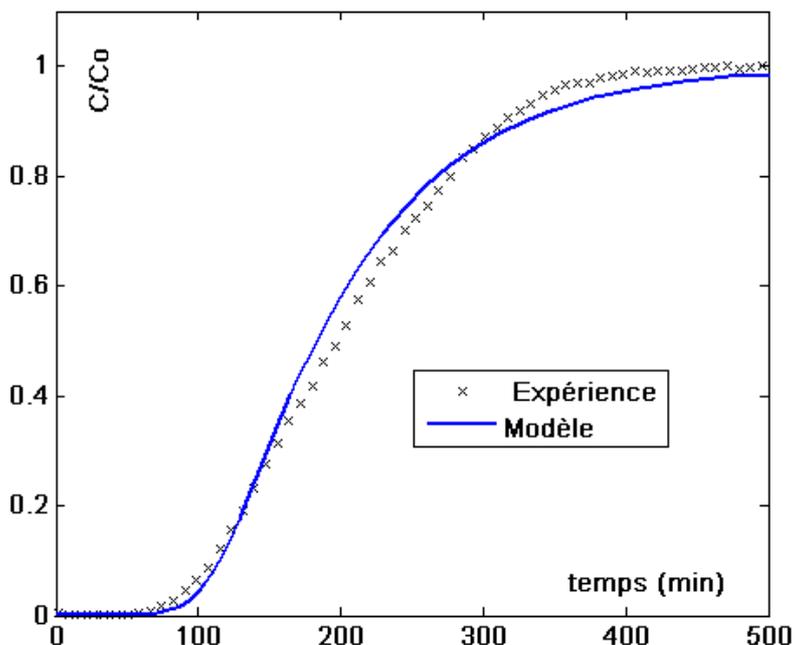


Figure IV. 17 : Modélisation de la courbe de percée de la Z-Na-1.5
 (k_p/D_{ax}) : $(2,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} / 1 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$

En ce qui concerne les FAU, on constate que le modèle est en adéquation avec les points expérimentaux jusqu'à $C/C_0 = 0,2-0,3$, comme le montre Figure IV. 18, ce qui est suffisant au point de vue industriel puisque l'adsorption est généralement arrêtée à la percée. Au-dessus de ce seuil, un écart entre la courbe de percée simulée et celle expérimentale est observé pour la FAU-3 car le modèle de l'isotherme d'adsorption du toluène sur la FAU-3 n'est probablement pas assez précis, comme le montre le Tableau IV. 9 ($R^2 = 0,93$).

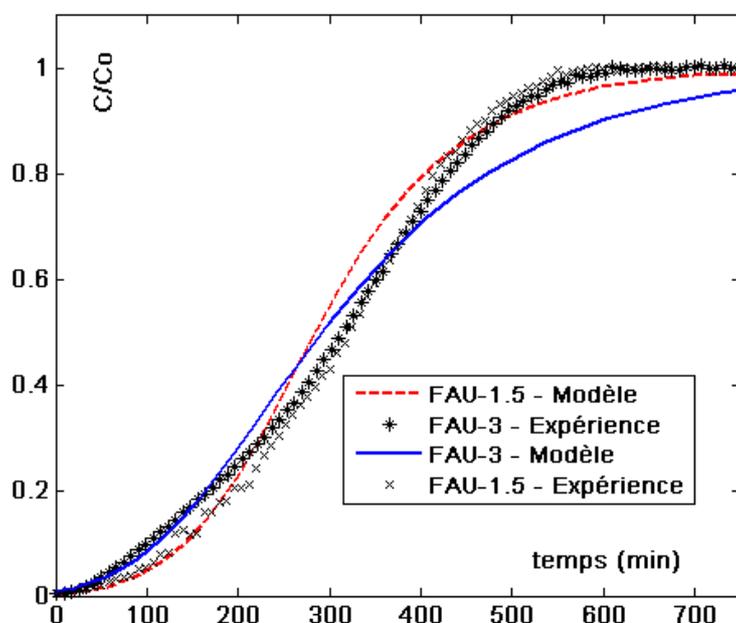


Figure IV. 18 : Modélisation de la courbe de percée de la FAU-1.5 et de la FAU-3 (k_p/D_{ax}) FAU-1,5 : ($2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} / 2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ; FAU-3 : ($1,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} / 3,5 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Le Tableau IV. 9 regroupe les valeurs des différents coefficients obtenus de la simulation des courbes de percée ainsi que le modèle d'isotherme choisi. On constate que la valeur de k_p est similaire pour les deux faujasites et ne dépend pas du diamètre de particule contrairement à la mordenite. Le transfert de matière global du toluène est probablement contrôlé par la diffusion dans les micropores pour la faujasite et par la diffusion dans les mésopores pour la mordenite.

Tableau IV. 9 : Récapitulatif des valeurs de k_p , de k_c , de D_{ax} , du modèle de l'isotherme et de la qualité de la modélisation des courbes de percée (SSE)

	Isotherme	R^2	$D_{ax} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ ($\times 10^4$)	$k_c \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ ($\times 10^2$)	$k_p \text{ (s}^{-1}\text{)}$ ($\times 10^4$)	Erreur SSE
FAU-1.5	Toth	0,97	6,5	6,2	2	0,057
FAU-3	Langmuir	0,93	35	4,1	1,9	0,074
Z-Na-1.5	Langmuir	0,94	10	6,2	2,1	0,039
MOR-1.5	Langmuir	0,96	4,1	6,2	5,5	0,023
MOR-3	Langmuir	0,93	31	4,1	2,4	0,027

2.4. Modélisation de la ZSM-5 protonnée

La Figure IV. 19 présente la simulation de la courbe de percée de la Z-H-1.5, dont un changement de pente a été révélé lors de la percée. On constate logiquement que le modèle

décrit au-dessus ne permet pas de modéliser ce type de courbe. Il semble possible de modéliser la courbe de percée, en deux temps, avec deux coefficients de transferts de matières internes (phase 1 et 2).

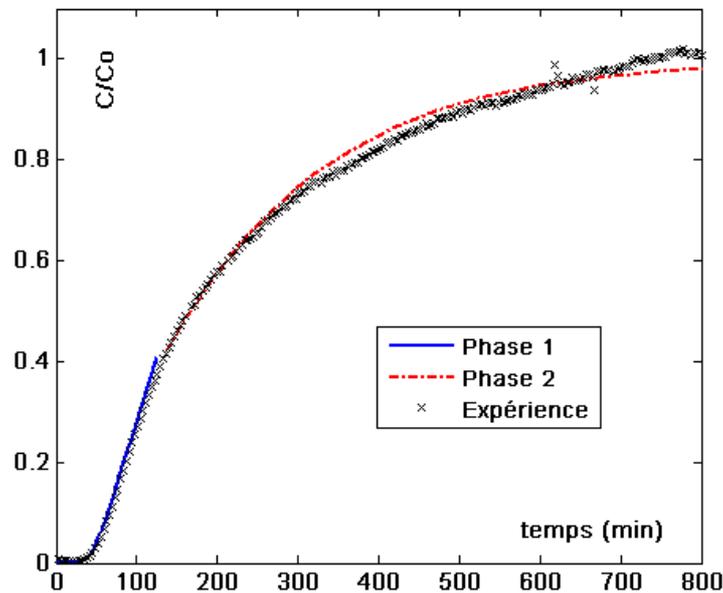


Figure IV. 19 : Modélisation de la courbe de percée de la Z-H-1.5
(k_p/D_{ax}) : phase 1 ($1,9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} / 1,2 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ; phase 2 : ($1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} / 1,2 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

2.4.1 Description du modèle à deux sites

Suite à ce constat de deux mécanismes de diffusion sur la ZSM-5 protonnée, la présence de deux sites d'adsorption est suggérée. Les hypothèses suivantes sont considérées pour la modélisation de la courbe de percée de la ZSM-5 protonnée :

- les particules sont sphériques
- deux catégories de pores sont considérées : les mésopores et micropores,
- le transfert entre les différents pores n'est pas considéré,
- deux principaux mécanismes sont pris en compte. Pour les mésopores, l'adsorption est considérée en équilibre avec la surface externe des mésopores. Pour les micropores, la diffusion interne est prise en compte.

L'annexe n°11 présente le schéma d'une particule avec les deux types de sites et les différentes hypothèses sur le transfert considérées pour ce modèle. Le transfert externe dans le film est inclus dans le modèle des mésopores et des micropores. Ainsi, un modèle a été développé, avec deux types de sites, donc deux termes de consommation dans les adsorbants. L'équation IV.1 devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial(C)}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\rho_{lit}}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \bar{q}^1}{\partial t} + \frac{\partial q^2}{\partial t} \right) \quad (\text{IV. 4})$$

Le modèle LDF relie la quantité adsorbée moyenne dans les micropores \bar{q}^1 à la concentration à l'interface. Le paramètre, k_{p1} , prend en compte le transfert interne dans les pores de la

zéolithe. Un équilibre d'adsorption spécifique régit l'équilibre à la surface des grains (c'est-à-dire à l'entrée des pores) entre la quantité adsorbée (q_s^1) et la concentration en phase gazeuse (C_s^1).

$$\frac{\partial \bar{q}_1}{\partial t} = k_{p1} (q_s^1 - \bar{q}^1) \quad (\text{IV. 5})$$

$$q_s^1 = f(C_s^1) \quad (\text{IV. 6})$$

A l'interface de la particule (surface), il y a une égalité de flux entre la phase gaz et la phase solide, représentée par l'équation IV.7 :

$$k_{c2} a (C - C_s^1) = \frac{\rho_{lit} k_{p1}}{(1 - \varepsilon)} (q_s^1 - \bar{q}^1) \quad (\text{IV. 7})$$

Dans le deuxième type de pores, assimilé à des mésopores, il est supposé que le polluant est adsorbé dans les mésopores, sans résistance interne. Une isotherme d'équilibre relie la quantité adsorbée dans les mésopores (\bar{q}^2) à la concentration en phase gaz à la surface du solide (C_s^2).

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = \frac{(1 - \varepsilon) a k_{c2}}{\rho_{lit}} (C - C_s^2) \quad (\text{IV. 8})$$

$$q^2 = f(C_s^2) \quad (\text{IV. 9})$$

Le Tableau IV. 10 récapitule les grandeurs utilisées dans ce modèle, autres que celles présentées dans le modèle précédent (cf. Tableau IV. 6).

Tableau IV. 10 : Paramètres utilisés dans le modèle de la courbe de percée à un seul site

Paramètre	Significations	Unité
C_s^1	concentration en phase gaz à la surface	mol.m^{-3}
C_s^2	concentration en phase gaz à la surface	mol.m^{-3}
k_{c2}	coefficient de transfert de matière externe	m.s^{-1}
k_{p1}	coefficient de transfert de matière interne	s^{-1}
\bar{q}^1	Quantité moyenne adsorbée dans les micropores	mol.kg^{-1}
q^2	Quantité adsorbée dans les mésopores	mol.kg^{-1}
q_s^1	Quantité adsorbée à l'entrée des pores (surface)	mol.kg^{-1}

La quantité adsorbée totale est la somme des quantités adsorbées dans les mésopores (q^2) et dans les micropores (\bar{q}^1). Le modèle de Langmuir est utilisé pour caractériser les équilibres d'adsorption dans les deux types de pores. Au final, le système contenant des équations algébriques et des équations différentielles partielles (IV.4-IV.9) est résolu sous Matlab®. Il contient un ensemble de six inconnues à résoudre : C , \bar{q}^1 , q^2 , q_s^1 , C_s^1 , C_s^2 . Le principe de résolution du système est identique à celui décrit en annexe n°12.

Une procédure de minimisation du critère des moindres carrés est réalisée sous Matlab® à l'aide d'un algorithme de Levenberg-Marquardt, les paramètres d'optimisation étant :

- le paramètre de Langmuir dans les micropores b_1 ,
- les paramètres de Langmuir dans les mésopores $q_{\max 2}$, b_2
- les coefficients de transfert partiel k_{p1} et k_{c2} .

La valeur de q_{\max} global, définie par la somme de $q_{\max 1}$ et $q_{\max 2}$ est imposée et définie par la valeur obtenue par l'isotherme d'adsorption sur la zéolithe, modélisée par le modèle de Langmuir (cf. Tableau IV. 3).

Ce modèle présente l'avantage de considérer différents types de sites d'adsorption et utilise des concentrations moyennes dans chaque réseau. Il ne prend pas en compte le fait que les pores sont en réalité interconnectés entre eux (Lesage et al. 2010).

2.4.2 Résultats

La Figure IV. 20 présente le résultat de la simulation de la courbe de percée sur la Z-H-1.5, avec le modèle décrit précédemment. Nous constatons que le modèle corrèle correctement la courbe de percée expérimentale.

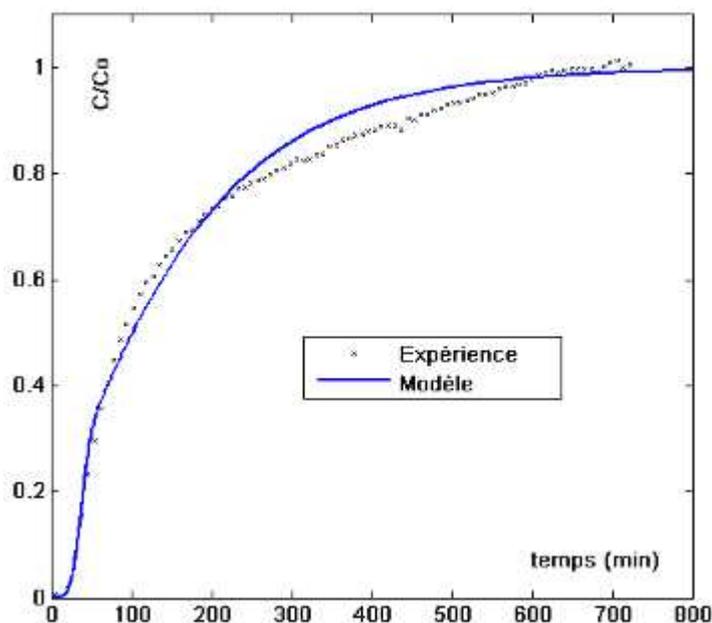


Figure IV. 20 : Modélisation de la courbe de percée de la Z-H-1.5 avec le modèle à deux sites

Le Tableau IV. 11 regroupe les valeurs optimisées des paramètres pour les deux ZSM-5 protonnées. Dans les deux cas, la somme des quantités adsorbées dans les micropores et mésopores correspond à la quantité adsorbée expérimentale. La quantité adsorbée dans les micropores est de l'ordre de 80 à 85 % de la quantité totale adsorbée.

L'isotherme d'adsorption de la ZSM-5 protonnée a été tracée en se basant sur un modèle Dual-Langmuir, à partir de valeurs obtenues avec le modèle ($q_{\max 1}$, b_1 , $q_{\max 2}$, b_2). La Figure IV. 21 présente la comparaison entre la courbe d'isotherme modélisée et celle expérimentale sur la Z-H-3. Il est intéressant de constater qu'il est possible de se rapprocher des points expérimentaux avec celle modélisée. Tout d'abord, seul le modèle de Langmuir concernant les micropores est tracé. Puis, le deuxième modèle de Langmuir, correspondant aux

mésopores, est ajouté à celui des micropores lorsque la quantité adsorbée commence à se stabiliser (à partir d'une concentration de $0,03 \text{ mol.m}^{-3}$).

Tableau IV. 11 : Récapitulatif des paramètres optimisés lors de la modélisation de la Z-H-1.5 et Z-H-3 avec le modèle à deux sites

Paramètres	unités	Z-H-3	Z-H-1.5
\bar{q}^1	mol.kg^{-1}	0,43	0,4
q_2	mol.kg^{-1}	0,1	0,07
$\bar{q}^1 + q_2$	mol.kg^{-1}	0,53	0,47
$q_{\text{max}1}$	mol.kg^{-1}	0,63	0,62
b_1	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$	226	174
$q_{\text{max}2}$	mol.kg^{-1}	0,21	0,15
b_2	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$	113	117
$k_{p1} (x10^4)$	s^{-1}	0,89	1,3
$k_{c2} (x10^2)$	m.s^{-1}	1,3	2,1
SSE	(-)	0,014	0,013
$kc (x10^2)$ (sherwood)	m.s^{-1}	4,2	6,1

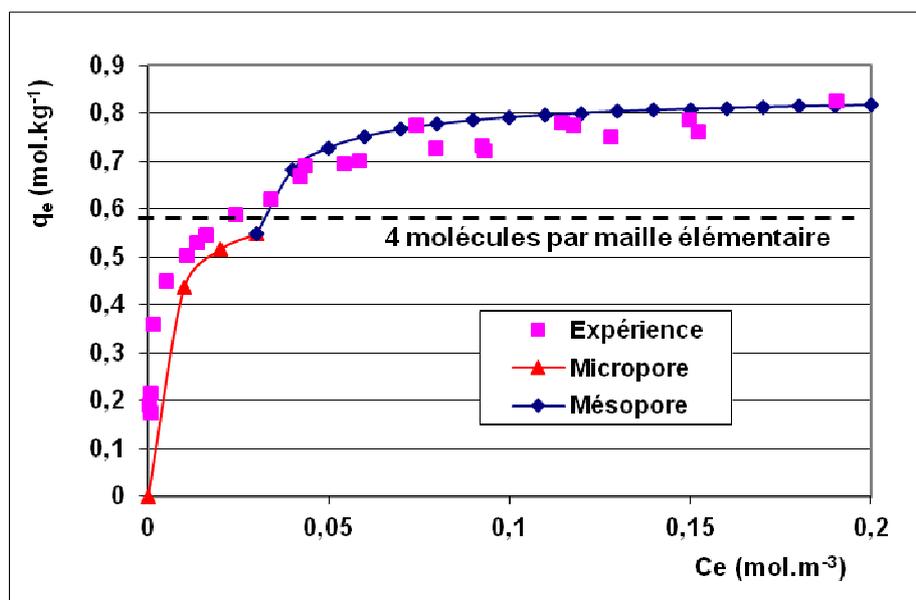


Figure IV. 21 : Comparaison de l'isotherme d'adsorption de la Z-H-3 issus de la modélisation de la courbes de percée et celle expérimentale

Le palier du modèle de Langmuir, relatif aux micropores, correspond quasiment à quatre molécules par maille élémentaire, qui est également la quantité maximale adsorbable au niveau des intersections de la ZSM-5. Cette similitude peut probablement nous renseigner les mécanismes d'adsorption dans la ZSM-5. Premièrement, le toluène est adsorbé dans les pores de la ZSM-5 au niveau des intersections. Lorsque ces sites sont occupés, une réorientation des molécules est nécessaire pour accéder aux deuxièmes sites, à l'intérieur des canaux rectilignes. Ainsi, la diffusion du toluène diminue dans les pores et les interactions entre les molécules adsorbées deviennent plus fortes. L'adsorption du modèle associé aux mésopores, correspondrait en réalité à l'adsorption dans les canaux rectilignes, le deuxième type de sites à l'intérieur des micropores de la ZSM-5. Ainsi, ce modèle de courbe de percée, basé sur

l'adsorption dans les micropores et les mésopores est mal défini. Le développement d'un modèle en considérant une interaction entre les mésopores avec deux sites microporeux serait intéressant à réaliser pour confirmer cette hypothèse.

Dans le modèle, le coefficient transfert entre la phase gaz et la quantité adsorbée dans les mésopores dépend du transfert externe dans le film. Il aurait été logique d'obtenir un coefficient proche de celui de Wakao et Funazki (cf. Tableau IV. 11), utilisé comme référence pour ce modèle. Or, la valeur de k_{c2} est environ trois fois moins élevée pour les deux ZSM-5 protonnées. D'autres relations empiriques donnent des résultats proches de celui de Wakao : celle de *Wide et Hoogen* (1945) et de *Petrovic* (1968) donnent respectivement une valeur 0,054 m.s⁻¹ et 0,046 m.s⁻¹ dans le cas Z-H-1.5. Malgré le fait que la valeur de k_{c2} reste du même ordre de grandeur (10⁻² m.s⁻¹), cet écart peut indiquer d'autres phénomènes de transferts de matières limitants, notamment à l'intérieur du solide, et confirme probablement que l'adsorption du toluène n'a pas lieu dans les mésopores.

2.5 Mécanismes de transfert limitant l'adsorption du toluène dans les zéolithes

2.5.1 Limitation du transport du toluène par la résistance de transfert interne

En faisant correspondre les modèles aux expériences, nous avons obtenu une valeur de k_p pour chaque expérience. L'inverse de k_p représente la part de la résistance interne (R_{int}) dans le transfert lors de l'adsorption du toluène. La part de la résistance externe (R_{ext}) a été calculée en utilisant la relation I.12.

Le Tableau IV. 12 récapitule la part de la résistance interne dans la résistance globale du transfert. Il ressort qu'elle représente la part principale des limitations de transferts : plus de 80 % pour la FAU et la MOR et plus de 93 % sur la ZSM-5, ce qui confirme que les zéolithes sont limitées en transfert par la diffusion interne. La Figure IV. 22 présente une relation quasi-linéaire entre la ZTM, lue graphiquement sur les courbes de percée et la résistance interne ($1/k_p$), pour toutes les zéolithes. On constate logiquement que plus la résistance interne est élevée, moins le transfert est rapide et la ZTM est étendue.

Tableau IV. 12 : Valeurs de K, de k_p , de D_e , de D_s , du ratio D_m sur D_e et la part de la résistance interne dans le transfert global

Zéolithe	D_p (x10 ³)	K	k_p (x10 ⁴)	$R_{int}/$ ($R_{int}+R_{ext}$)	D_e (x10 ⁶)	D_s (x10 ¹¹)	D_m/D_e
	m	(-)	s ⁻¹	%	m ² .s ⁻¹	m ² .s ⁻¹	(-)
FAU-1.5	1,6	90960	2	79%	1,1	0,9	6,6
FAU-3	3,8	88320	1,9	86%	5,9	4,6	1,2
Z-H-1.5	1,6	52734	1,3*	97%	0,6	0,6	13,2
Z-H-3	3,8	54324	0,9*	93%	2,1	2,1	3,6
Z-Na-1.5	1,6	69960	2,1	93%	1,4	0,9	5,3
MOR-1.5	1,6	67864	5,5	81%	2,8	2,3	2,6
MOR-3	3,8	65008	2,4	94%	6,5	5,8	1,1

* valeur correspondant à k_{p1}

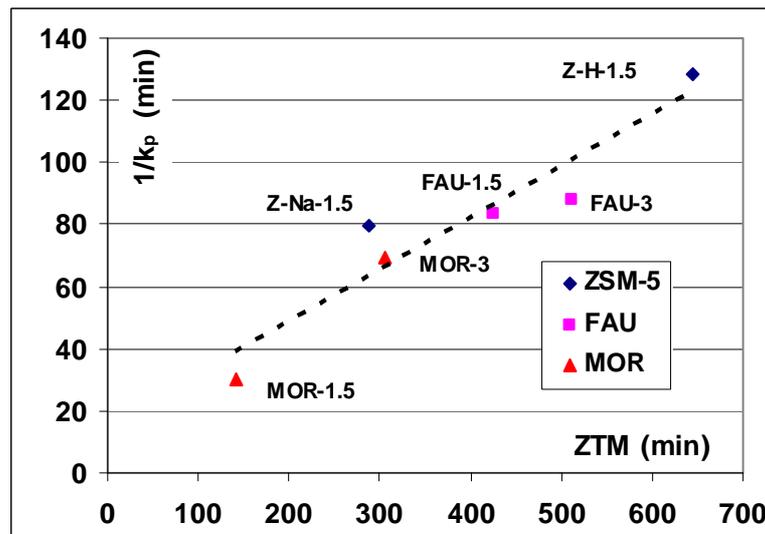


Figure IV. 22 : Relation entre la ZTM et $1/k_p$ pour l'ensemble des zéolithes

2.5.2 Diffusion à l'intérieur de la zéolithe

Les coefficients de diffusion de surface et effective ont été calculés en supposant respectivement deux cas extrêmes : la diffusion de surface seule et la diffusion poreuse seule dans les mésopores en négligeant la diffusion de Knudsen. La relation I.13 a été utilisée pour déterminer D_s . D_e a été obtenue à partir de l'équation I.11 en négligeant la résistance des micropores :

$$De = \frac{k_p D_p^2}{60\epsilon_p} K \quad (\text{IV. 10})$$

L'ensemble des valeurs des diffusions effectives et de surface est regroupé dans le Tableau IV. 12. Le ratio entre la diffusion effective et moléculaire peut être associé à la tortuosité. On constate que les valeurs de la tortuosité obtenue varient pour un même matériau (pour la mordenite et la faujasite). Pour la Z-H-1.5, on observe qu'une valeur atteint 13, ce qui est largement au-dessus des valeurs usuellement rencontrées pour les zéolithes (entre 2 et 6 (Kärger, Ruthven 1992)). Les résultats mettent en évidence que le fait de considérer uniquement la diffusion dans les mésopores ne permet pas de corrélérer correctement la diffusion globale dans les zéolithes.

Dans notre cas, on est face à des matériaux bimodaux. L'influence du diamètre de particule sur la courbe de percée a mis en évidence que le transfert de matière global semblait être gouverné par la résistance de transfert de matière intra-cristallin pour la ZSM-5 protonnée et la FAU alors que la mordenite est tributaire en partie du transfert interne dans les mésopores. Il serait intéressant de tenir en compte simultanément de ces deux types de pores (mésopores, cristaux) pour essayer de mieux corrélérer la valeur de k_p avec la diffusion intraparticulaire (D_e , D_s , D_c). Ce travail n'a pas été effectué.

Conclusions du chapitre IV

Ce chapitre a présenté le phénomène d'adsorption du toluène sur différentes zéolithes. Les isothermes d'adsorption ont été déterminées expérimentalement puis modélisées avec différents modèles. Le modèle de Langmuir a correctement les isothermes de type I (MOR, FAU et la Z-Na-1.5). Les deux ZSM-5 protonnées présentent une isotherme de type I avec marche. Cette dernière est due à un réagencement du toluène au niveau des canaux rectilignes de la ZSM-5. Ce type d'isotherme a été correctement corrélé par le modèle de Toth.

Dans un deuxième temps, les courbes de percée ont été étudiées dans des conditions opératoires similaires. La proximité entre la taille des pores et le diamètre cinétique du toluène favorise l'interaction du toluène à la surface. Le profil de la ZSM-5 protonnée est différent de celui de la Z-Na-1.5 et des autres zéolithes. Un changement de pente a lieu lors de la percée, associé à une interaction plus forte entre les molécules adsorbées qui entraîne une diminution de la diffusivité. Aucun effet de redistribution du toluène n'est observé sur la Z-Na-1.5 à cause du sodium, le cation compensateur. Le sodium est plus gros que le proton H^+ , ce qui induit probablement une exclusion stérique.

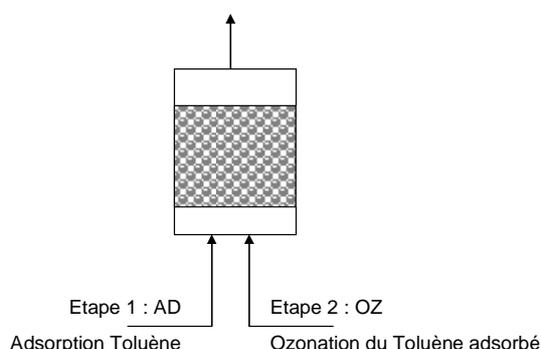
L'influence du diamètre de particule a mis en évidence que le transfert de matière du toluène sur la FAU et sur la ZSM-5 protonnée est contrôlée principalement par la diffusion dans les micropores, contrairement à la MOR où il est contrôlé par la diffusion dans les mésopores.

La dernière partie a concerné la modélisation des courbes de percée. Un premier modèle basé sur le modèle LDF pour le transfert interne a permis de simuler les courbes des MOR, les FAU et la Z-Na-1.5. Grâce à l'ajustement du coefficient de transport interne global et de la dispersion axiale, les modèles concordent avec les résultats expérimentaux. Pour la ZSM-5 protonnée, un modèle tenant compte de types de sites d'adsorption (les micropores et les mésopores) a été développé permettant de les simuler correctement. Ce modèle confirme la présence de deux types de sites d'adsorption : un au niveau des intersections et l'autre dans les canaux rectilignes. Pour le moment, ce modèle présente l'avantage d'être simple d'utilisation même s'il ne prend pas en compte que les pores sont interconnectés.

Chapitre V :

Ozonation en phase adsorbée : étude du procédé AD-OZ

Après l'étape d'adsorption du toluène, l'oxydation par l'ozone est appliquée pour régénérer le lit de zéolithes. Les travaux précédents menés dans l'équipe (Monneyron 2004) ont montré la faisabilité de cette technique d'oxydation avancée. Dans ce chapitre, on s'intéressera plus particulièrement à l'influence de la structure des zéolithes et des conditions opératoires sur la régénération des zéolithes par l'ozone. La mise en œuvre du procédé AD-OZ sera également abordée dans ce chapitre en enchaînant plusieurs cycles d'adsorption-ozonation (AD-OZ).



Dans un premier temps, l'influence de la structure et du diamètre de particule des zéolithes sur les performances de régénération par l'ozone seront discutées. La deuxième partie concernera les performances du procédé AD-OZ pour traiter le toluène. Un enchaînement de trois cycles successifs AD-OZ sera réalisé et l'étape d'adsorption sera stoppée à la percée du lit afin de se placer dans les conditions industrielles. Dans cette partie, l'influence de l'humidité sur les deux étapes du procédé ainsi que celle de la concentration d'ozone en entrée seront étudiées.

1. Régénération du lit de zéolites

Dans un premier temps, le toluène est adsorbé sur les zéolites jusqu'à saturation (la concentration en sortie atteint celle en entrée). Les conditions opératoires de l'adsorption sont celle du chapitre IV. Rappelons que les quantités adsorbées ne sont pas les mêmes sur toutes les zéolites (Tableau IV. 5). De plus, elles n'atteignent pas les capacités maximales d'adsorption des zéolites, identifiées lors des études des isothermes (entre 45 et 83 % selon les zéolites). Dans un deuxième temps, la mise en contact d'un courant d'air ozoné avec des zéolites saturées en toluène est réalisée et fait l'objet de ce chapitre V. L'ozonation est arrêtée lorsque le CO_2 n'est plus détecté en sortie du réacteur, signifiant la fin de l'oxydation. Le Tableau II. 4 récapitule les conditions expérimentales utilisées.

L'efficacité de la phase de régénération par l'ozone est évaluée, pour différentes zéolites de même diamètre (1,5 mm), à travers plusieurs paramètres :

- l'efficacité de minéralisation, MIN (équation II.6)
- le taux de régénération, REG (équation II.9)
- la consommation d'ozone (bilan matière – équation II.3)
- les sous-produits rejetés en phase gaz et s'accumulant dans la zéolithe.

1.1 Mise en évidence d'un front de réaction

La différence de température observée à la surface du réacteur avec le thermomètre IR, à différentes hauteurs de lit, est présentée sur la Figure V. 1. On observe que le maximum de température progresse le long du lit au cours du temps, à raison d'environ $0,17 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ pour la MOR-1.5.

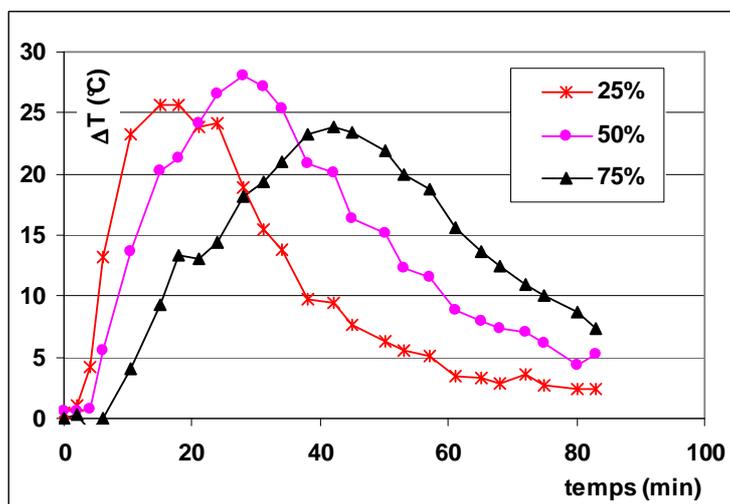


Figure V. 1 : Front de température observé à la surface du réacteur lors de l'ozonation du toluène sur la MOR-1.5 en fonction de la hauteur du lit (25 %, 50 % et 75 % de la hauteur totale)
Conditions opératoires : $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0 = 23,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, masse de zéolithe : 90,8 g

Les photographies du lit prises lors de l'oxydation sur la MOR-1.5 sont présentées sur la Figure V. 2. Elles indiquent la présence d'une zone marron qui apparaît dans les premières minutes en bas du lit avant de remonter progressivement à la même vitesse que le front de température. La largeur de la bande est d'environ 0,9 cm mais n'est pas uniforme, mettant

probablement en évidence des chemins préférentiels dans la colonne. La coloration du lit est due probablement à des intermédiaires de réaction, détaillées plus tard dans cette partie (cf. 1.4.2). Le front de température et la zone colorée montrent que la réaction entre l’ozone et le toluène se réalise en suivant un front de réaction. Un front de réaction a également été observé pour les autres zéolithes (non montré).

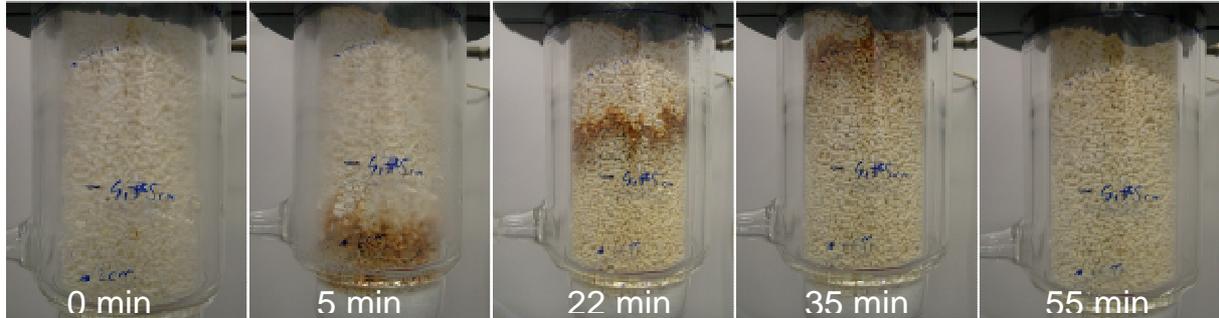


Figure V. 2 : Photographies du lit lors de l’ozonation du toluène sur MOR-1.5 à différents temps d’ozonation

Conditions opératoires : $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0 = 23,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, masse de zéolithe : $90,8 \text{ g}$

L’évolution de la concentration en toluène (C/C_0), du CO_2 et de l’ozone en sortie du réacteur, ainsi que l’écart de température de l’effluent gazeux entre la sortie et l’entrée du réacteur, sont représentés en fonction du temps sur la Figure V. 3, pour la MOR-1.5. Les résultats pour les autres zéolithes sont présentés en annexe n°13. L’élévation de température est nettement supérieure à celle observée lors de l’interaction entre l’ozone et les matériaux vierges à cause de l’oxydation du toluène (sur la MOR-1.5 : 8°C avec l’ozone seul vs. 18°C lors de l’ozonation du toluène). On constate un pic de la concentration en toluène (40 fois la concentration initiale) au début de l’expérience. Il s’agit d’un phénomène de désorption du toluène provoqué par l’augmentation de la température due à la réaction d’oxydation du toluène.

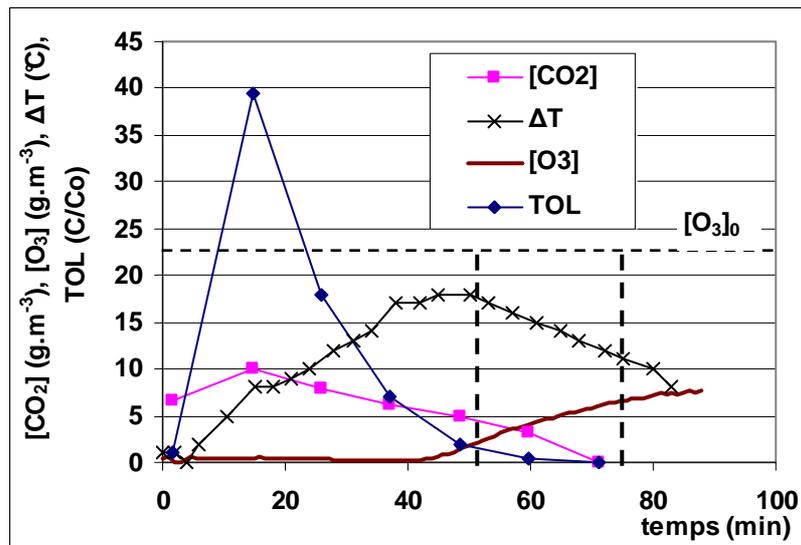


Figure V. 3 : Evolution des concentrations en sortie de l’ozone, du CO_2 , du toluène (TOL) et de l’écart de température entre l’entrée et la sortie du réacteur sur MOR-1.5

Conditions opératoires : $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0 = 23,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, masse de zéolithe : $90,8 \text{ g}$

Durant l'ozonation, le profil de la concentration d'ozone est en forme de S. La concentration en sortie est nulle jusqu'à ce que le front de réaction atteigne le haut du lit. Puis, la concentration d'ozone en sortie augmente rapidement. Enfin, elle atteint un pseudo-palier dès que la concentration en CO_2 devient nulle. La concentration d'ozone en en sortie ne revient pas à la valeur qu'à l'entrée. L'ozone continue probablement à être décomposé à la surface du solide. Ce résultat semblerait être confirmé par la différence de température à la fin de l'oxydation : sa valeur est proche de celle observée lors de la décomposition de l'ozone sur la mordenite seul dans les mêmes conditions opératoires.

1.2 Efficacité de la régénération par l'ozone

La Figure V. 4 présente le taux de minéralisation, de régénération et de désorption (équation II.7) en fonction des zéolithes. Ces critères sont définis dans le chapitre II. Quelle que soit la zéolithe, on observe qu'environ 40 % de la quantité de toluène est désorbée, ce qui ne remet pas en cause le procédé puisque, dans les conditions de fonctionnement industrielles, la zéolithe ne sera pas saturée en polluant. Sur la quantité de toluène restante (q_{TOL}), la minéralisation n'est pas complète allant de 9 à 33 % selon les zéolithes : FAU-1.5 (9 %) < MOR-1.5 (11 %) < Z-Na-1.5 (18 %) < Z-H-1.5 (33 %). Il apparaît donc que des sous-produits sont formés lors de l'oxydation. Cependant, leur présence affecte peu la capacité d'adsorption de la zéolithe lors d'une deuxième adsorption. En effet, un taux de régénération de l'ordre de 80 % est obtenu pour la MOR-1.5, tandis qu'elle atteint 95 à 98 %, pour les ZSM-5 et la faujasite. Cependant, cette réadsorption n'est pas uniquement liée à la régénération des sites initialement occupés, mais aussi en partie du fait que le toluène est adsorbé sur des sites d'adsorption qui n'ont pas été utilisés lors de la première adsorption.

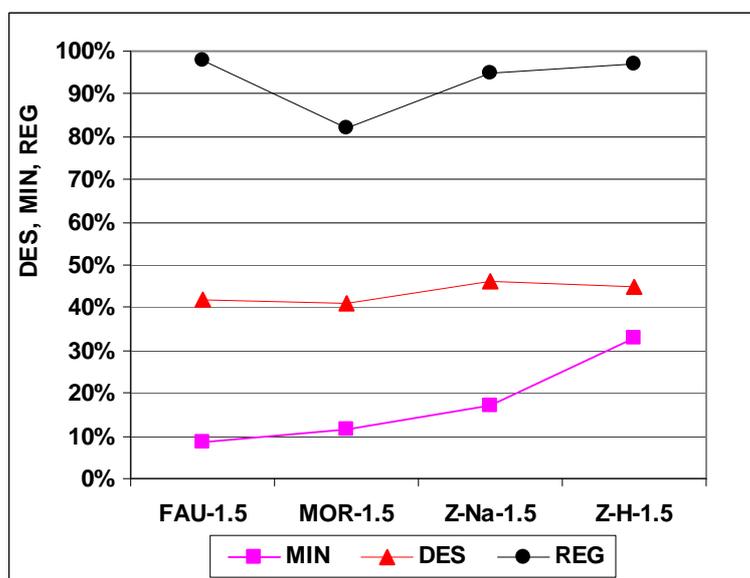


Figure V. 4 : Taux de désorption, de minéralisation, de régénération en fonction des zéolithes de même diamètre (1,5 mm)
Conditions opératoires : $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0 = 23,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$

Les ZSM-5 minéralisent mieux le toluène (2 à 3 fois plus) que les deux autres zéolithes. La structure tridimensionnelle, en forme de canaux interconnectés, et la proximité de taille entre

les pores, l’ozone et le toluène permettent d’obtenir une forte interaction du toluène et de l’ozone à la surface. La minéralisation obtenue sur Z-H-1.5 (33 %) est deux fois plus élevée que sur Z-Na-1.5 (17 %). Or, cette dernière possède moins de sites acides de Lewis, responsables de la décomposition de l’ozone. On suggère probablement que la part de l’ozone consommée par des mécanismes de recombinaison est plus élevée sur Z-Na-1.5 que sur Z-H-1.5 et diminue l’efficacité de minéralisation du toluène. Les réactions de recombinaison des espèces oxydantes à la surface du solide consomment de l’ozone (équation III.7 à III.9), et entrent en compétition avec la réaction d’oxydation du toluène.

Par contre, il a été surprenant d’observer une aussi faible minéralisation du toluène sur la MOR-1.5. En effet, l’étude de la réactivité de l’ozone seul a révélé la formation importante d’espèces oxydantes secondaires. Les résultats mitigés sont probablement dus à la structure monodimensionnelle du matériau : les sous-produits créés bloquent l’accès aux pores et par conséquent aux sites acides de Lewis, ce qui empêche d’une part l’ozone de se décomposer puis d’oxyder le toluène, et d’autre part entraîne une perte de la capacité d’adsorption lors de la deuxième adsorption.

Lors de l’étude de la réactivité de l’ozone seul sur la faujasite, une faible décomposition de l’ozone a été observée à cause des larges pores de cette zéolithe. Pour des raisons similaires, on peut suggérer que la grande différence entre la taille des pores de la faujasite et celle des molécules de toluène et de l’ozone ne permet pas une forte interaction entre le toluène, l’ozone et la surface de la zéolithe durant l’ozonation. Ainsi, les conditions de la réaction ne sont pas optimales et la minéralisation du toluène est relativement faible.

On peut conclure que l’oxydation par l’ozone permet globalement une bonne régénération des zéolithes. Le phénomène de thermodésorption n’est pas préjudiciable puisqu’il est facilement traitable en ajoutant une zone vierge de zéolithe. Durant la régénération par l’ozone, deux réactions ont lieu : d’une part les réactions d’oxydation du toluène ; et d’autre part, les réactions de recombinaison qui permettent de régénérer les sites actifs oxydants à la surface (équation III.7 à III.9). Ces réactions sont compétitives vis-à-vis de la consommation de l’ozone. Les réactions de recombinaison ont probablement lieu lorsqu’il n’y a pas de toluène à proximité des sites acides de Lewis.

1.3 Consommation d’ozone

La Figure V. 5 présente la concentration d’ozone en sortie en fonction du temps pendant le cycle d’oxydation du procédé AD-OZ. La percée de l’ozone est plus rapide sur FAU-1.5 (20 min) que sur MOR-1.5 (50 min), sur Z-H-1.5 (58 min) et sur Z-Na-1.5 (71 min). A la fin de l’oxydation, on constate que la concentration d’ozone tend vers la concentration en entrée seulement pour la FAU-1.5. Pour les trois autres zéolithes, les courbes ont tendance à atteindre un palier en deçà de cette concentration à la fin de l’oxydation. Ce résultat est cohérent avec l’étude de la réactivité de l’ozone seul. Une faible décomposition de l’ozone a été observée pour la FAU contrairement aux autres zéolithes (ZSM-5 et la MOR). Dans leur cas, les réactions de recombinaison des sites actifs à l’aide de l’ozone permettent donc d’expliquer la concentration d’ozone en sortie en deçà de la concentration en entrée.

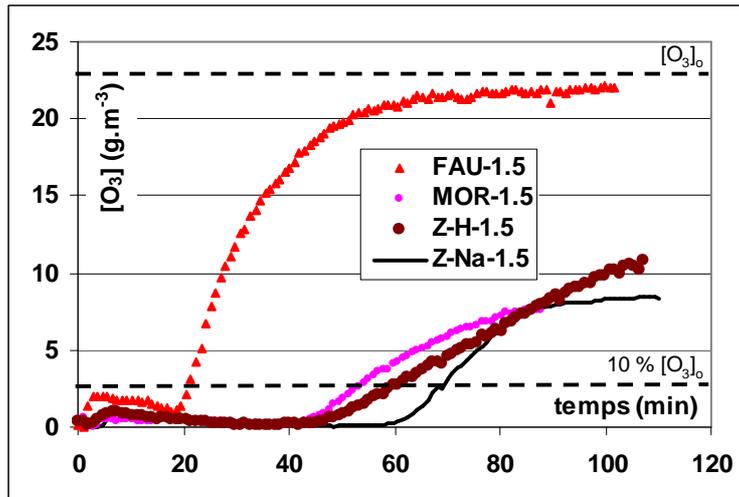


Figure V. 5 : Evolution de la concentration d'ozone en sortie en fonction du temps pour les différentes zéolithes $D_p=1,5$ mm
 Conditions opératoires : hauteur du lit = 9 cm, débit : $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0=23,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$

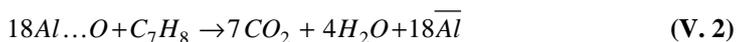
Le Tableau V. 1 récapitule la quantité d'ozone consommée pour oxyder le toluène resté adsorbé dans la zéolithe ($q_{\text{O}_3}/q_{\text{TOL}}$). Entre 2,3 et 7,6 mol d'ozone sont nécessaires pour oxyder 1 mol de toluène selon les zéolithes. La quantité d'ozone nécessaire à l'oxydation du toluène semblerait inférieure à celle observée dans les procédés d'ozonation catalytique. En effet, une consommation optimale de 18 mol d'ozone par mol de toluène, soit 2 à 8 fois plus, a été reportée dans le cas de l'ozonation catalytique dans des conditions opératoires différentes à notre cas selon Kwong (2008a, 2008b).

Tableau V. 1 : MIN, RAT et ratio entre l'ozone consommé et le toluène resté adsorbé pour les différentes zéolithes

	MIN	RAT	$q_{\text{O}_3}/q_{\text{TOL}}$
	%	(-)	$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$
FAU-1.5	9	0,67	2,3
Z-H-1.5	33	0,54	7,6
Z-Na-1.5	17	0,36	5,3
MOR-1.5	11	0,31	4

Le ratio RAT (voir équation II.8), défini dans le chapitre II, peut renseigner sur le type de réaction qui se produit. Si tous les atomes d'oxygènes de la molécule d'ozone étaient mis à profit pour oxyder le toluène, le RAT serait de 7/6 (voir équation II.5). Seul un ou deux atomes d'oxygène sont en réalité utilisés. Cependant, la littérature mentionne que l'oxydation du toluène par l'ozone moléculaire en phase gaz n'est pas favorisée (Chao et al. 2007). Ainsi, la valeur de 1,2 représente la valeur limite du RAT, mais n'a aucun sens physique.

Une valeur de RAT de 0,39 (7/18) est obtenue si l'ozone est d'abord décomposé sur les sites acides pour produire des oxygènes atomiques à la surface (équation V.1). Par la suite, ces derniers réagissent avec le toluène (équation V.2), comme suggéré par d'autres travaux sur l'ozonation catalytique de composés aromatiques sur les zéolithes (Chao et al. 2007; Einaga; Ogata 2009; Kwong et al. 2008b).



De plus, durant l'oxydation, l'eau formée peut réagir avec un oxygène atomique pour former deux radicaux hydroxyle (OH°) qui peuvent ensuite participer à la réaction (Huang; Li 2011). Dans ce cas, si seuls les radicaux hydroxyle réagissent avec le toluène, un RAT de 0,78 (7/9) est obtenu.



D'après le Tableau V. 1, on constate que le ratio RAT décroît de la manière suivante : FAU-1.5 (0,67) > Z-H-1.5 (0,54) > la Z-Na-1.5 (0,36) > la MOR-1.5 (0,31). Les valeurs sont inférieures à 0,7, ce qui signifie que les réactions d'oxydation du toluène sont indirectes, dues au radicaux hydroxyle et aux oxygènes atomiques adsorbés à la surface.

Pour la MOR-1.5 et Z-Na-1.5, le fait que RAT est inférieur à 0,4 signifie que plus d'ozone que nécessaire est consommé, confirmant l'existence des réactions de recombinaison durant l'oxydation. De plus, la plus faible minéralisation observée sur Z-Na-1.5 que sur Z-H-1.5 est liée à ces réactions de recombinaison. En effet, le rapport entre le taux de minéralisation de la Z-Na-1.5 et celui de Z-H-1.5 est similaire au rapport du RAT de la Z-Na-1.5 sur celui de Z-H-1.5. Ce résultat est conforme à d'autres études qui ont suggéré que les réactions de recombinaisons ont un impact négatif sur la minéralisation lors de l'ozonation catalytique (Chao et al. 2007; Kwong et al. 2008b).

1.4 Analyse des sous -produits

1.4.1 Phase gaz

L'analyse continue par GC a permis de mettre en évidence dans la phase gazeuse des sous-produits de la réaction d'oxydation. Le Tableau V. 2 récapitule l'aire totale des principaux sous-produits dégagés. On constate que l'aire totale des pics est nettement plus élevée sur la FAU-1.5 que pour Z-H-1.5, MOR-1.5 et Z-Na-1.5. La faible minéralisation du toluène notée au paragraphe 1.2 est confirmée ici par l'existence de de nombreux sous-produits, ce qui indique des oxydations partielles.

Tableau V. 2 : Aire totale des principaux sous-produits gazeux organiques détectés lors de l'ozonation du toluène

Temps de rétention (min)	Identification	FAU-1.5	Z-H-1.5	Z-Na-1.5	MOR-1.5
1,29	*	298	133	36	5.5
1,39	(-)	335	168	44	7
1,70	Acétone	485	37	12	7
2,56	Acide Acétique	706	477	49	65
3,09	Alcool Benzyle	395	170	60	333
6,10	Benzaldéhyde	2154	126	54	106

* identification : Formaldéhyde, Acétaldéhyde, Méthanol

Il n'a pas été possible d'équilibrer le bilan carbone en tenant compte du CO₂ et des sous-produits formés en phase gaz. En effet, les sous-produits en phase gaz sont en très faible quantité. L'acide acétique a été quantifié et sa quantité rejetée est très faible par rapport à celle du CO₂ (sur la FAU-1.5 : 1,5 mmol.kg⁻¹ vs. 460 mmol.kg⁻¹ pour le CO₂). On peut supposer la même tendance pour les autres sous-produits qui n'ont pas été quantifiés. Une grande partie des sous-produits formés sont donc restés adsorbés sur les zéolithes.

1.4.2 Phase solide

Les sous-produits restés adsorbés sur les solides sont analysés par ATG et par HPLC suite à une extraction au méthanol, dont le protocole est détaillé dans le chapitre II. Une estimation de la quantité de sous-produits et de leur nature est déduite de ces analyses.

1.4.2.1 Analyse thermogravimétrique

La Figure V. 6 illustre la perte de masse et la dérivée de la perte de masse en fonction du temps, observées lors de l'ATG de la zéolithe vierge et après un cycle AD-OZ dans le cas de la FAU-1.5. On distingue trois pertes de masses successives sur la zéolithe après ozonation. La première (Δm_1), en-dessous de 120 °C, est causée par la désorption d'eau et de sous-produits de faibles poids moléculaires. Les deux autres pertes de masse au dessus de 160 °C (Δm_2) et au dessus de 300 °C (Δm_3) ont déjà été reportées dans la littérature lors de l'analyse de la FAU suite à l'oxydation du toluène (Antunes et al. 2001) et attribuées à des composés cycliques facilement oxydés puis à des composés plus lourds (polycycliques par exemple), plus difficiles à oxyder.

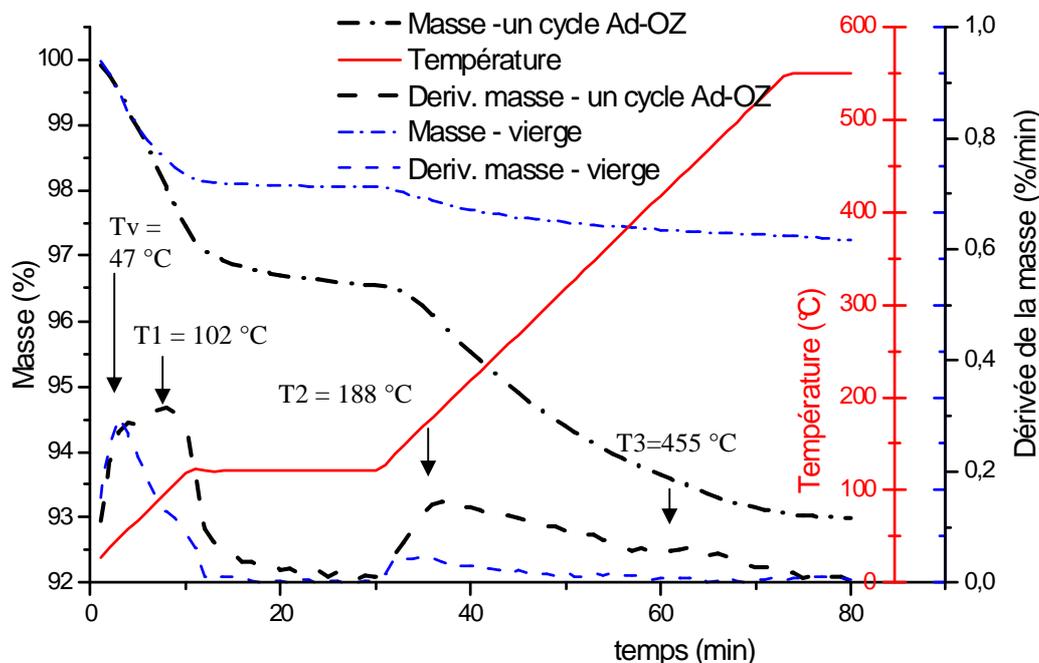


Figure V. 6 : ATG de FAU-1.5 vierge et après un cycle AD-OZ
Conditions opératoires : débit N₂ : 100 mL.min⁻¹, masse : 24 mg

En fin d'analyse, la zéolithe, initialement de couleur beige, est devenue grise, mettant en évidence la présence d'un dépôt carboné « coke » (Guisnet; Ribeiro 2006). Etant donné que l'ATG a été réalisée sous azote, la présence de « coke » prouve que des espèces oxydantes secondaires (oxygène atomique, ions peroxyde) sont restées adsorbées à la surface des zéolithes après l'étape de régénération. Les réactions d'oxydation des sous-produits avec ces derniers sont réactivés avec la température. Ce phénomène a déjà été observé sur des oxydes métalliques (Naydenov et al. 2008).

Des profils similaires à celui obtenu pour la FAU-1.5 ont été observés pour les autres zéolithes. Le Tableau V. 3 récapitule les valeurs des pertes de masses et des températures du maximum de la dérivée de la zéolithe vierge et après un cycle AD-OZ. En ne considérant que la perte de masse due aux composés organiques de poids moléculaires élevés, c'est-à-dire les composés « lourds » (Δm_2 et Δm_3), on note que la FAU-1.5 (3,64 %) retient plus de composés devant la MOR-1.5 (2,61%), puis la Z-Na-1.5 (2,2 %) et la Z-H-1.5 (1,75 %). L'ordre est inverse à celui du taux de minéralisation, ce qui est cohérent. En effet, étant donné que peu de sous-produits ont été rejetés en phase gaz et que le taux de désorption est similaire pour toutes les zéolithes, moins l'oxydation est complète, plus les sous-produits s'accumulent.

Enfin, on observe, dans le cas de MOR-1.5, la présence de composés difficilement thermo-désorbables (T_3 égale à 540 °C contre 370-450 °C pour les autres zéolithes). On peut supposer que ces composés lourds bloquent les pores de la MOR, conduisant ainsi à un taux de régénération moins élevé que pour les autres zéolithes (cf. Figure V. 4).

Tableau V. 3 : Perte de masse et température correspondant au maximum des pertes de masses observées lors de l'ATG des zéolithes vierges et après 1 cycle AD-OZ

	Vierge		1 cycle AD-OZ						
	Δm_{global}	T_v^*	Δm_{global}	Δm_1	T_1^*	Δm_2	T_2^*	Δm_3	T_3^*
FAU-1.5	2,8	47	7,02	3,38	50-102	2,12	188	1,52	455
Z-H-1.5	2,2	41	6,12	4,37	102	1,04	180	0,71	377
Z-Na-1.5	2,3	40	4,24	2,04	47	1,29	181	0,91	406
MOR-1.5	3,3	70	5,83	3,21	90	1,78	171	0,84	544

Δm en % et T en °C

*Températures correspondant au maximum de la dérivée de masse de la zéolithe vierge (T_v), de la première (T_1), de la deuxième (T_2) et de la troisième perte de masse (T_3)

1.4.2.2 Analyse HPLC

Les composés organiques restés adsorbés sont analysés par HPLC et GC-MS après une extraction avec le méthanol. Cette technique a déjà été utilisée sur les charbons actifs (Franco et al. 2012).

L'analyse par GC-MS a été effectuée pour identifier les sous-produits extraits par la solution de méthanol. Le Tableau V. 4 récapitule les sous-produits identifiés par GC-MS. Il a été surprenant d'identifier de nombreux esters, qui ne sont généralement pas mentionnés dans la littérature sur l'ozonation catalytique (Chao et al. 2007; Huang, Li 2011). Par contre, de

nombreux acides carboxyliques, dont l'acide acétique, ainsi que l'acétaldéhyde et le benzaldéhyde sont les sous-produits d'ozonation les plus fréquemment proposés dans la littérature. Lors de l'extraction, il est probable que le méthanol réagisse avec les acides carboxyliques pour former des esters (Decodts 1994). Ainsi, les esters identifient les acides carboxyliques originellement présents à la surface. Le diméthyle oxalate correspondrait au produit de la réaction avec l'acide oxalique, et le diméthyle malonate à l'acide malonique. De même, les aldéhydes réagissent avec l'alcool pour former des acétals.

Dans cette hypothèse, les analyses GC-MS mettent en évidence la présence de nombreux acides, issus de la cassure du cycle, et de composés aromatiques oxygénés sur la FAU-1.5. A nouveau, la faible interaction entre l'ozone et le toluène dans les larges pores de la FAU peut expliquer la présence de ces nombreux sous-produits adsorbés, ainsi que le faible taux de minéralisation.

Tableau V. 4 : Sous produits identifiés par l'analyse GC-MS de la solution extraite à partir du méthanol

tr GC-MS (min)	Produits	formule	FAU-1.5	Z-Na-1.5	Z-H-1.5	MOR-1.5
2,98	Oxalate diméthyle	C ₄ H ₆ O	x	x	x	x
3,93	Acétoacétate de méthyle	C ₅ H ₈ O ₄	x			
4,23	Malonate de diméthyle	C ₅ H ₈ O ₄	x			x
4,57	Méthyle pyruvate diméthyl acétal	C ₆ H ₁₂ O ₄	x		x	x
5,06	Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	x			
6,34	Succinate de diméthyle	C ₆ H ₁₀ O ₄				x
6,52	Alcool Benzyle	C ₇ H ₈ O	x			
7,95	benzoate de méthyle	C ₈ H ₈ O ₂	x	x	x	
9,6	o-nitro toluène	C ₇ H ₇ NO ₂	x		x	x
11,08	p ou m-nitrotoluène	C ₇ H ₇ NO ₂	x	x	x	x
17,2	dinitro(1,3) toluène	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄				x
18,75	dinitro(2,4) toluène	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄				x

La Figure V. 7 compare les chromatogrammes HPLC des sous-produits extraits des zéolithes en bas du lit. La FAU-1.5 présente plus de pics et de plus fortes intensités que les ZSM-5 et la MOR-1.5. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'ATG concernant la plus forte prise de masse sur la FAU-1.5 par rapport aux autres zéolithes.

A partir des composés identifiés par GC-MS et dans la littérature, on a cherché à identifier les pics des chromatogrammes HPLC. On a constaté que les petits acides carboxyliques (formique, acétique ou oxalique) et les aldéhydes (acétaldéhydes, formaldéhyde) sont identifiés entre 2 et 6 minutes, alors que les composés cycliques dont le benzaldéhyde et l'alcool benzyle, sont séparés à des temps de rétention plus importants (> 16 minutes). Le toluène n'a pas été détecté dans la zéolithe après ozonation, ce qui signifie probablement que ce dernier a totalement réagi durant l'ozonation pour l'ensemble des zéolithes.

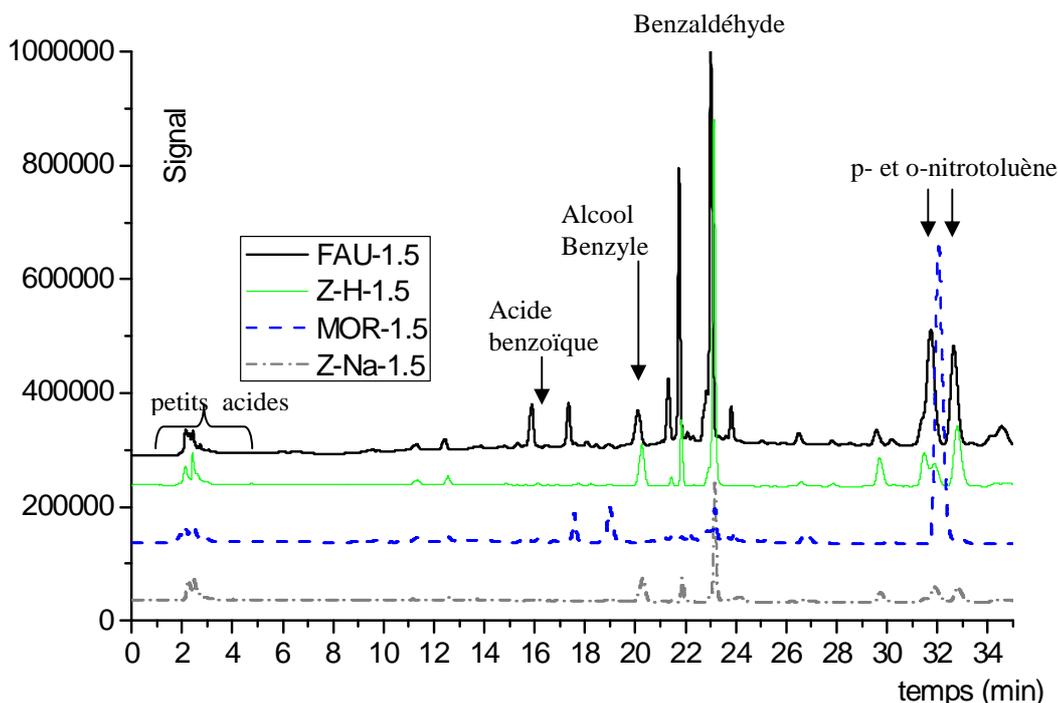


Figure V. 7 : Chromatogramme HPLC des sous-produits de la MOR-1.5, FAU-1.5, Z-Na-1.5 et Z-H-1.5 extraits en bas du lit après un cycle AD-OZ

Conditions opératoires : 1 gramme de zéolithe, 3 grammes de méthanol, λ : 254 nm

Des composés aromatiques nitriques dont le nitrotoluène, ont été identifiés pour toutes les zéolithes, et même en quantité majoritaire sur la MOR-1.5 (Figure V. 7). La nitration du toluène se produit entre les NO_x , formés lors de la génération de l’ozone à partir de l’air, et le toluène en présence excédentaire d’ozone (Zaikov; Rakovsky 2008). Le nitrotoluène peut probablement bloquer l’accès aux pores et diminuer la capacité d’adsorption de la mordenite.

1.5 Conclusions sur la comparaison des zéolithes

L’ozonation du toluène adsorbé sur les zéolithes saturées se produit en suivant un front de réaction. Le toluène est oxydé par des réactions d’oxydation indirectes, par des espèces oxydantes secondaires. Elles sont formées lors de la décomposition préalable de l’ozone sur les sites acides des zéolithes : d’une part, les oxygènes atomiques adsorbés à la surface, et d’autre part, les radicaux hydroxyle, issus de la réaction entre l’eau et l’oxygène atomique.

Il est difficile de conclure sur l’influence de l’ozonation la régénération des zéolithes. En effet, un taux de régénération de l’ordre de 80 % à 98 % est observé selon les zéolithes. La réadsorption du toluène est liée à la régénération des sites initialement occupés par l’ozonation, mais aussi en partie du fait que le toluène est adsorbé sur des sites d’adsorption qui n’ont pas été utilisés lors de la première adsorption.

La structure de la zéolithe a une influence sur l’efficacité de la minéralisation, la capacité d’adsorption après l’oxydation, la quantité et la nature des sous-produits emprisonnés. La ZSM-5 est globalement la plus performante avec un taux de minéralisation élevé et peu de

sous-produits. La structure tridimensionnelle constituée de canaux interconnectés et la taille des pores proche de celle du toluène et de l’ozone garantissent un bon contact entre l’ozone, le toluène et la surface.

Les résultats mitigés sur la MOR sont probablement dus à sa structure monodimensionnelle : les sous-produits formés, dont probablement le nitrotoluène, bloquent l’accès aux pores et diminuant par conséquent la capacité d’adsorption ultérieure. Les zéolithes ayant une structure monodimensionnelle ne semblent donc pas être adaptées pour l’ozonation catalytique.

Les larges pores de la FAU ne favorisent pas les interactions entre l’ozone et les composés à la surface. Une oxydation partielle du toluène a lieu amenant ainsi à la production de nombreux sous-produits, ainsi que le faible taux de minéralisation.

L’efficacité de la minéralisation du toluène dépend également de la concentration en sites acides de Lewis. Durant la régénération par l’ozone, deux réactions compétitives ont lieu : d’une part les réactions d’oxydation du toluène, et d’autre part, les réactions de recombinaison avec l’ozone qui permettent de régénérer les sites acides (équations III.7 à III.9). Ainsi, une forte concentration en sites acides de Lewis sera favorable à la production d’oxydants secondaires, et donc a priori à l’oxydation indirecte du toluène, mais également aux réactions de recombinaison, défavorables à la minéralisation des composés organiques. Un optimum de concentration en sites acides doit donc exister, mais n’a pas pu être mis en évidence dans le cadre de ce travail.

1.6 Influence du transport interne

L’influence du transport interne est étudiée par des expériences menées avec différents diamètres de zéolithes. Lors des études sur la réactivité de l’ozone (cf. p 79), il a été mis en évidence que l’augmentation du diamètre de particule induit une augmentation des résistances internes qui limitent la diffusion de l’ozone dans les pores et donc sa décomposition. Les résultats concernant l’influence du transport interne du toluène sont présentés sur la MOR-1.5 et la MOR-3, possédant des caractéristiques physico-chimiques similaires et sur la FAU. Les ZSM-5 protonnées n’ont pas été étudiées à cause de leur différence de concentration en sites acides de Lewis.

La Figure V. 8 présente l’évolution temporelle de la concentration d’ozone en sortie au cours de l’étape de régénération pour les deux mordenites. Le profil est similaire entre la MOR-1.5 et MOR-3 jusqu’à la percée de l’ozone, puis la concentration d’ozone augmente plus rapidement vers 15 g.m^{-3} sur la MOR-3, alors que la pente est plus faible et la concentration d’ozone stagne vers 5 g.m^{-3} pour la MOR-1.5. Les réactions de recombinaison des sites actifs, sont plus importantes sur des particules de 1,5 mm de diamètre que de 3 mm, du fait d’une vitesse apparente de réaction de décomposition d’ozone plus élevée sur la zéolithe de 1,5 mm, comme cela a été observé lors de l’étude de la réactivité de l’ozone. La largeur du front de

réaction, montrée dans l'annexe n°14, est plus étendue sur la MOR-3 (2 cm contre 0,8 cm sur la MOR-1.5) et confirme ainsi la plus faible vitesse apparente de réaction avec la MOR-3.

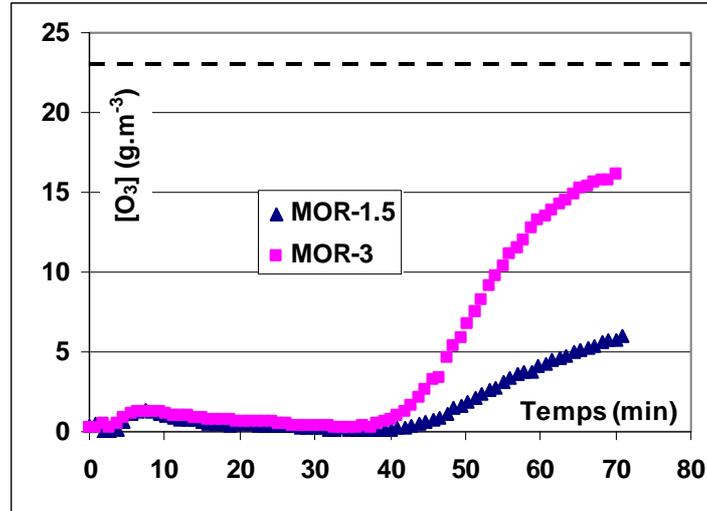


Figure V. 8 : Evolution temporelle de la concentration d'ozone en sortie au cours de l'ozonation du toluène sur MOR-1.5 et MOR-3

Conditions opératoires : hauteur du lit = 9 cm, débit : $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0 = 23,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, masse : 90 g

La Figure V. 9 présente le taux de minéralisation en fonction du diamètre de particule pour les deux FAU et les deux MOR. On constate que le taux de minéralisation atteint 16 % sur la MOR-3, soit 1,5 fois plus que sur la MOR-1.5. Les réactions compétitives de recombinaisons sont moins importantes dans le cas de MOR-3 que la MOR-1.5, à cause de la vitesse de réaction de décomposition plus faible sur la MOR-3. Ainsi, la minéralisation du toluène est meilleure dans le cas de la MOR-3. La hausse de la minéralisation est également observée en augmentant le diamètre de particule sur la FAU, comme le montre la Figure V. 9.

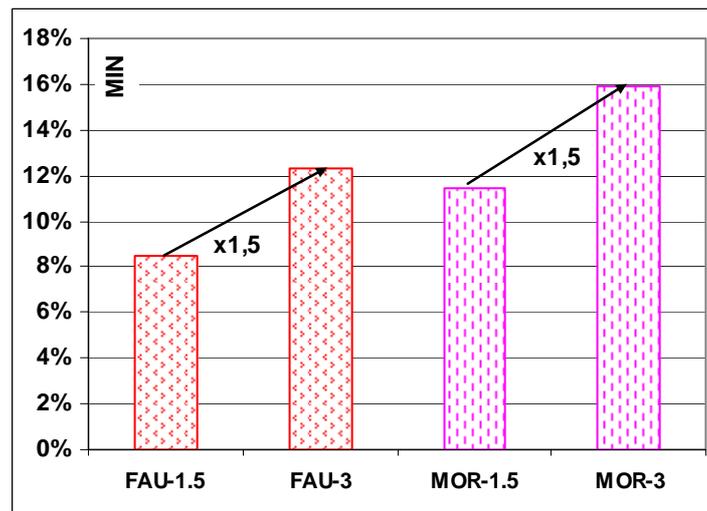


Figure V. 9 : Taux de Minéralisation obtenu en fonction du diamètre de particule sur FAU et MOR
Conditions opératoires : hauteur du lit = 9 cm, débit : $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0 = 23,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$

2. Influence de l'humidité relative sur le procédé AD-OZ

Pour se placer au plus près des conditions d'utilisation industrielle du procédé, l'influence de l'humidité de l'air pollué et de l'air ozoné a été étudiée. Trois cas de figure sont comparés :

- adsorption et ozonation en absence d'humidité (**S-S**)
- adsorption avec de l'air humide (humidité relative de 50 %) et ozonation sans humidité (**H-S**)
- adsorption sans humidité et ozonation avec de l'air humide (humidité relative de 55 %) (**S-H**).

Ces différentes expériences permettent d'étudier l'influence de l'humidité sur l'étape d'adsorption et d'ozonation. Trois cycles AD-OZ successifs sont réalisés. Lors de l'adsorption, la percée est arrêtée à 10 % de la concentration initiale ($C/C_0=0,1$). L'ozonation est effectuée jusqu'à disparition du CO_2 . Les conditions opératoires de l'adsorption et de l'ozonation sont rassemblées respectivement dans le Tableau II. 3 et dans le Tableau II. 4.

Cette étude a révélé deux comportements distincts selon les zéolithes : un comportement similaire pour Z-H-3 et MOR-3 ; et un autre observé à la fois Z-H-1.5 et FAU-3. Ces deux comportements sont détaillés par la suite.

2.1 Cas des Z-H-3 et MOR-3

Les performances pendant l'étape d'adsorption et d'ozonation du procédé AD-OZ seront détaillées pour Z-H-3. Des résultats similaires ont été obtenus sur MOR-3 et sont présentés dans l'annexe n°15.

2.1.1 Adsorption et régénération des zéolithes

La Figure V. 10 présente les quantités de toluène adsorbées en fonction des cas étudiés. On ne constate pas de différence entre les quantités adsorbées lorsque l'effluent gazeux de toluène est sec (cas S-H et cas S-S). On constate également que le comportement de la zéolithe est le même que la phase de régénération soit réalisée par l'air ozoné sec ou humide : la quantité adsorbée chute lors du deuxième cycle (-25 %) puis semble se stabiliser au troisième cycle. A partir du deuxième cycle, il est possible que le toluène ait pu s'adsorber en partie sur des sites d'adsorption non utilisés lors du premier cycle puisqu'on n'a pas atteint la quantité adsorbable maximale de la zéolithe au bout de trois cycles. Cependant, les sous-produits adsorbés, formés lors de première ozonation, limitent probablement l'adsorption du toluène : leur présence freine la diffusion du toluène dans les pores et accélère la percée du toluène.

Par contre, la présence d'humidité dans l'effluent gazeux entraîne une chute de 45 % de la quantité adsorbée par rapport à un effluent sec lors du premier cycle. De plus, la quantité adsorbée lors des cycles 2 et 3 est proche de celle du premier cycle. Une adsorption compétitive se produit entre l'eau et le toluène alors que la Z-H-3 est supposée hydrophobe ($Si/Al_2=78$). Cette hypothèse est confirmée par l'augmentation de la température de l'ordre de 12 °C lors de la première adsorption dans le cas H-S (cf. annexe n°15), due à l'adsorption de

l'eau, fortement concentré dans l'effluent. Aucune élévation de température n'a été constatée lors de l'adsorption de l'effluent sec (cas S-S et S-H).

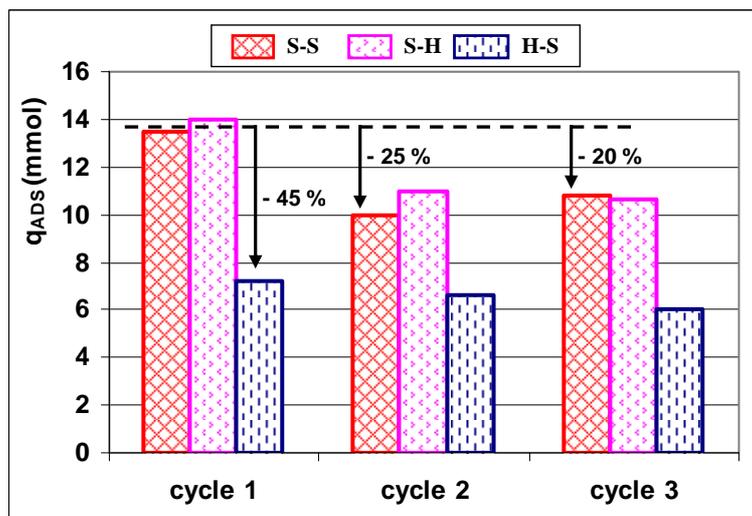


Figure V. 10 : Quantité de toluène adsorbée à $C/C_0 = 10\%$ lors des trois cycles selon les cas de figure sur Z-H-3
Conditions opératoires : $1,83 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $C_0 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, masse 100 g

2.1.2 Désorption du toluène durant la phase d'ozonation

Les taux de désorption observés lors des trois cycles sont présentés sur la Figure V. 11. On constate que le taux de désorption est de l'ordre de 5 % (cas S-S) alors qu'il atteignait 40 % lors de l'ozonation du lit saturé en toluène (cf. 1.2). La quantité adsorbée à la percée est plus faible que la valeur à saturation. Ainsi, il est probable que la partie du lit encore vierge serve de zone tampon afin d'amortir le pic de thermodésorption.

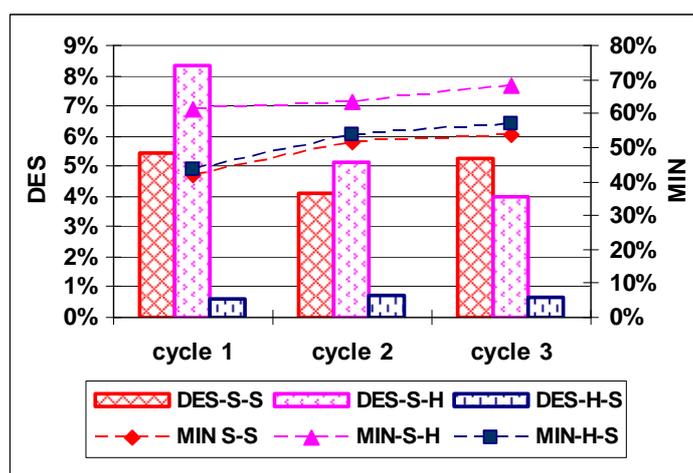


Figure V. 11 : Taux de désorption et de minéralisation observés lors des trois cycles selon les cas de figure sur Z-H-3
Conditions opératoires : $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0 = 23,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, masse 100 g

Dans le cas S-H, le taux de désorption diminue au cours des cycles (8 à 4 %). Il est intéressant de noter que la désorption est quasi-nulle dans le cas H-S. Cela peut s'expliquer en partie par le fait que la quantité de toluène adsorbée est plus faible que dans le cas S-S et S-H. De plus,

la présence initiale d'eau en phase adsorbée permet de diminuer la température dégagée durant la réaction d'oxydation, comme le montre la Figure V. 12. En effet, un palier de température (6°C) est observé entre 6 et 18 minutes. Une partie de la chaleur dégagée lors de la réaction d'oxydation du toluène, est utilisée pour la désorption de l'eau, ce qui permet ainsi de diminuer la thermodésorption du toluène.

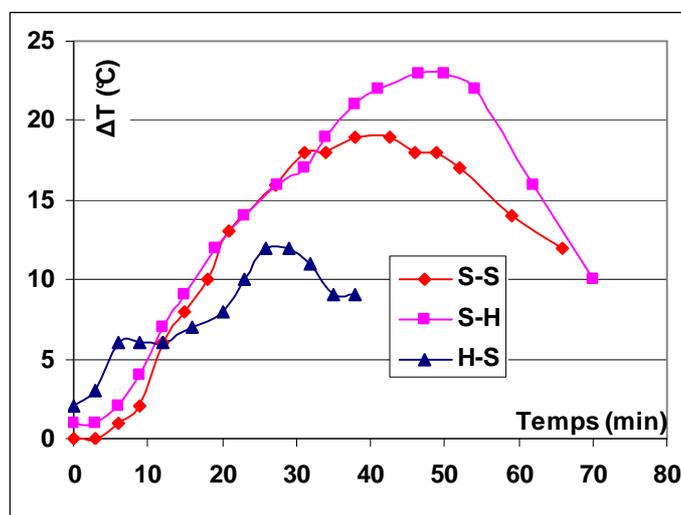


Figure V. 12 : Différence de température entre la sortie et l'entrée du réacteur lors de l'ozonation du premier cycle en fonction des cas de figure sur Z-H-3
Conditions opératoires : $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $C_0=23,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, masse 100 g

2.1.3 Minéralisation du toluène durant la phase d'ozonation

Les taux de minéralisation observés lors des trois cycles sont présentés selon les cas de figure sur la Figure V. 11. On constate une efficacité similaire pour les cas H-S et S-S. La présence d'eau préalablement adsorbée n'a probablement pas d'influence sur la minéralisation.

Par contre, une augmentation de la minéralisation est observée avec l'emploi de l'air ozoné humide (S-H) (+ 14 à 10 % selon les cycles). La présence simultanée d'eau et d'ozone a donc un effet bénéfique sur la minéralisation du toluène. On peut imaginer que la production de radicaux hydroxyle est favorisée en présence d'eau et que ceux-ci réagissent avec le toluène adsorbé. En effet, le rapport RAT, présenté dans le Tableau V. 5 est proche du ratio théorique dans le cas où les radicaux hydroxyle sont responsables de l'oxydation du toluène (0,77) dans le cas S-H. Einaga (Einaga; Ogata 2009) a observé le même effet lors de l'ozonation catalytique du benzène sur les oxydes de manganèse supportés par de l'alumine. Il attribue cet effet au fait que l'eau favorise la décomposition des intermédiaires, comme les acides carboxyliques, à la surface des catalyseurs qui sont ensuite oxydés.

Tableau V. 5 : Rapport RAT pour Z-H-3en fonction des trois cycles, selon les cas de figure

	cycle 1	cycle 2	cycle 3
S-S	0,42	0,57	0,63
S-H	0,74	0,71	0,76
H-S	0,49	0,63	0,72

Sur la Figure V. 11, il est intéressant de constater que le taux de minéralisation augmente légèrement avec les cycles dans les trois cas de figure. Cette amélioration de l'oxydation peut s'expliquer en s'intéressant à la consommation de l'ozone : il a été mis en évidence que l'ozone pouvait être consommé en oxydant le toluène ou par des réactions de recombinaison. La Figure V. 13 présente l'évolution au cours du temps de la concentration d'ozone en sortie du lit pour les trois cycles. Dans les cas S-S et H-S, la pente de « percée » devient de plus en plus raide lors des cycles et la concentration atteinte à la fin de l'oxydation augmente également avec les cycles. Les réactions de recombinaison se produisent probablement de moins en moins au cours des cycles à cause de la présence de sous-produits adsorbés. Ainsi, les réactions d'oxydation du toluène sont favorisées. L'augmentation du ratio RAT au cours des cycles (Tableau V. 5) semble confirmer cette hypothèse.

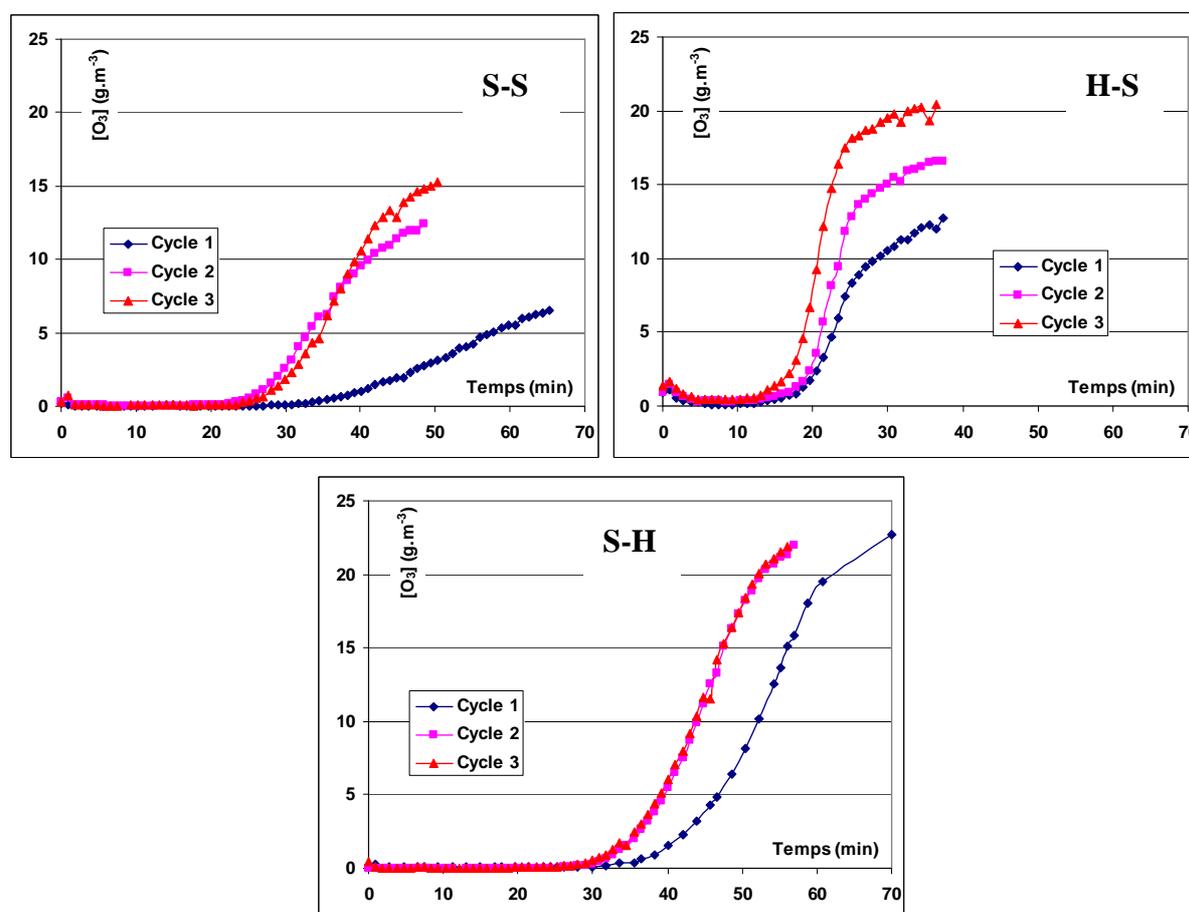


Figure V. 13 : Evolution de la concentration d'ozone en sortie en fonction du temps lors de trois cycles sur la Z-H-3 pour les trois cas de figures S-S, S-H et H-S
Conditions opératoires : $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[O_3]_0 = 23,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, masse 100 g

Dans le cas S-H, l'augmentation de minéralisation n'est pas liée ce phénomène. En effet, le profil d'ozone est similaire lors des trois cycles (même pente et concentration tendant vers la concentration d'ozone en entrée). Les réactions de recombinaisons de l'ozone ne se produisent pas et seule l'oxydation du toluène par les radicaux hydroxyle a lieu durant la phase de régénération à l'ozone. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse FTIR de la zéolithe à la fin de la phase d'ozonation (non présenté ici). En effet, aucun pic à 1384 cm^{-1} relatif à la décomposition de l'ozone sur les sites acides de Lewis n'est révélé. Dans la

littérature, il a été observé sur l'alumine que l'eau est adsorbée sur les mêmes sites de décomposition de l'ozone et de manière préférentielle par rapport à l'ozone (Roscoe; Abbatt 2005), ce qui bloque la décomposition de l'ozone et les réactions de recombinaisons.

2.1.4 Accumulation des sous-produits dans la zéolithe

Très peu de sous-produits ont été émis en phase gaz durant l'ozonation pour les trois cycles car ils s'accumulent dans la zéolithe. La Figure V. 14 représente la prise de masse du lit au cours des cycles qui a été obtenue en mesurant la masse du réacteur avec les zéolithes entre chaque cycle AD-OZ. Dès le premier cycle, une prise de masse est observée, liée aux sous-produits, pouvant expliquer la chute des capacités d'adsorption observée lors du deuxième cycle. La prise de masse plus forte pour le cas S-H, est due principalement à la présence de l'eau qui s'adsorbe durant l'étape de régénération en conditions humides. La prise de masse augmente au cours des cycles pour le cas S-S et H-S.

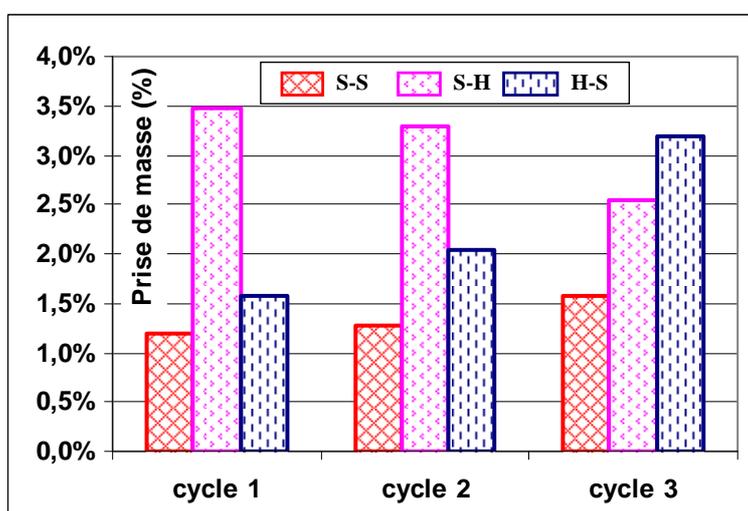


Figure V. 14 : Prise de masse du lit à la fin de chaque cycle AD-OZ selon les cas de figures sur Z-H-3

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée au bout de trois cycles, sur un échantillon prélevé en bas du lit. L'annexe n°15 présente les résultats de l'ATG pour les trois cas. Le Tableau V. 6 récapitule les valeurs de pertes de masse ainsi que les températures où les maxima de la dérivée de perte de masse sont observés.

Tableau V. 6 : Récapitulatif des valeurs de la perte de masse issue de l'analyse thermogravimétrique, de la température où la perte de masse a été la plus importante en fonction des cas de figure sur la Z-H-3

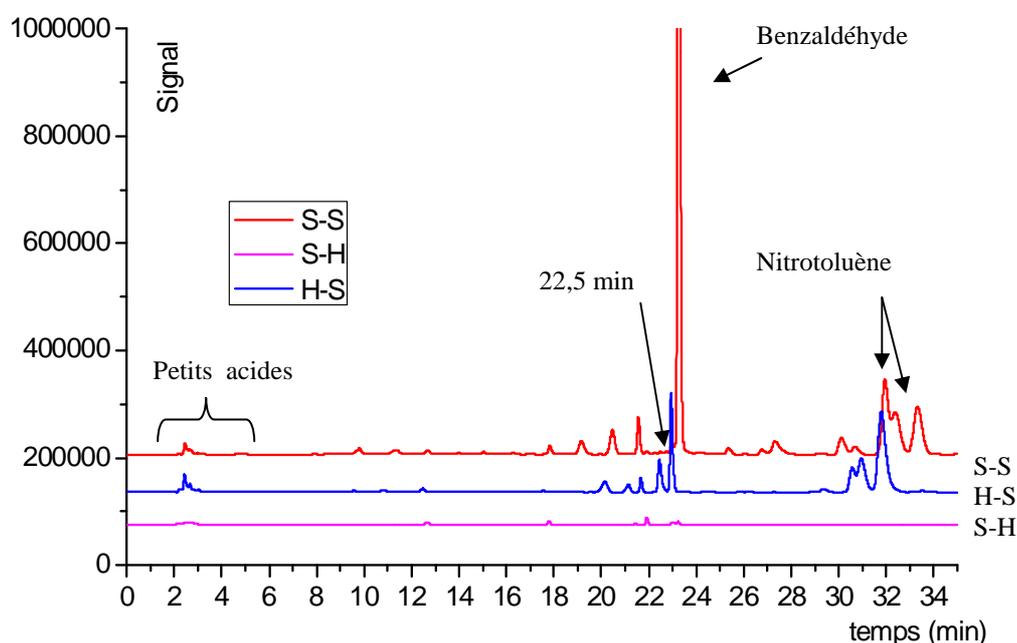
	Δm global	$\Delta m1$	T1	$\Delta m2$	T2	$\Delta m3$	T3	$\Delta m2+\Delta m3$
S-S	4,06	2,07	115	1,12	180	0,87	390	1,99
H-S	5,32	3,24	60 / 115	1,18	200	0,90	401	2,08
S-H	5,81	4,45	60	0,69	183	0,67	376	1,36

Δm en % ; T en °C

Les résultats confirment que l'eau est principalement retenue dans le cas S-H : 76 % de la perte de masse globale est observée à 60 °C, température de désorption de l'eau sur la zéolithe vierge. De plus la quantité des composés organiques « lourds » ($\Delta m2 + \Delta m3$) est inférieure à

celle obtenue lors de l'oxydation par l'air ozoné sec. Ceci semble logique puisque la minéralisation est plus élevée. La quantité de composés organiques « lourds » adsorbés est similaire dans le cas S-S et H-S (2 %). Ce résultat confirme que l'eau préalablement adsorbée (cas H-S) n'a pas d'effet sur l'oxydation avec l'air ozoné sec ; le même taux de minéralisation a été observé dans les deux cas.

Les résultats de l'analyse HPLC après extraction avec le méthanol d'un échantillon en bas du lit sont présentés sur la Figure V. 15. Peu de pics sont observés dans le cas S-H contrairement aux cas S-S et H-S, ce qui confirme les résultats de l'ATG. Ainsi, l'oxydation des sous-produits est favorisée en présence d'eau comme l'a observé également Einaga (Einaga; Ogata 2009).



Un décalage du chromatogramme H-S est observé par rapport au spectre S-S à cause d'un changement de pression dans la colonne HPLC, décalant les pics.

Figure V. 15 : Chromatogrammes HPLC suite à l'extraction au méthanol sur Z-H-3 selon les cas de figure S-S, S-H et H-S

Conditions extraction : 1 g de zéolithe, 3 g de méthanol, $\lambda=254$ nm

Quelques composés organiques sont différents entre le cas S-S et H-S (22,5 min). De plus, l'intensité des pics est plus élevée lors du cas S-S que H-S pour des temps de rétention supérieurs à 18 minutes et les petits acides semblent être moins nombreux. Ces résultats suggèrent que la présence initiale d'eau influe sur la nature des sous-produits. Cependant, il est nécessaire de réaliser un plus grand nombre de cycles pour confirmer cette hypothèse.

Il est à noter sur la Figure V. 15 que le nitrotoluène n'a pas été détecté dans le cas S-H. Lors de la génération de l'air ozoné humide, les NO_x sont absorbés par l'eau du barboteur et ne sont pas présents dans la phase gaz. Ainsi, la réaction de nitration du toluène, une réaction compétitive à l'oxydation du toluène, n'a pas lieu.

2.1.5 Synthèse des résultats pour le cas des Z-H-3 et MOR-3

La présence d'eau dans l'effluent à traiter affecte la capacité d'adsorption, alors que l'utilisation d'air ozoné humide améliore la minéralisation du toluène durant l'étape d'ozonation. La régénération par l'air ozoné humide (cas S-H) permet d'éviter les réactions de nitration du toluène ainsi que celle de recombinaison des sites actifs. De plus, le toluène semble être oxydé préférentiellement par les radicaux hydroxyles lors de la régénération par l'ozone dans les conditions humides. Enfin, très peu de sous-produits sont également formés à la surface des zéolithes dans le cas S-H.

2.2 Cas des zéolithes FAU-3 et Z-H-1.5

Seuls les résultats obtenus sur FAU-3 sont détaillés. Des résultats similaires ont été observés pour Z-H-1.5 et sont présentés dans l'annexe n°16.

2.2.1 Adsorption et régénération des zéolithes

La Figure V. 16 présente les quantités de toluène adsorbées lors des trois cycles en fonction des trois cas de figure. Aucune diminution significative n'a été observée au bout de trois cycles avec l'effluent gazeux sec (S-S et S-H). Une faible baisse (-16 %) a été constatée avec l'adsorption de l'effluent humide (H-S) alors que la chute de la quantité adsorbée était de l'ordre de 45 % sur Z-H-3 et 66 % sur MOR-3 dans les mêmes conditions (cf. 2.1.1). Malgré un ratio Si/Al₂ égale à 14, il semble que la FAU-3 est suffisamment hydrophobe pour que l'eau entre peu en compétition avec le toluène.

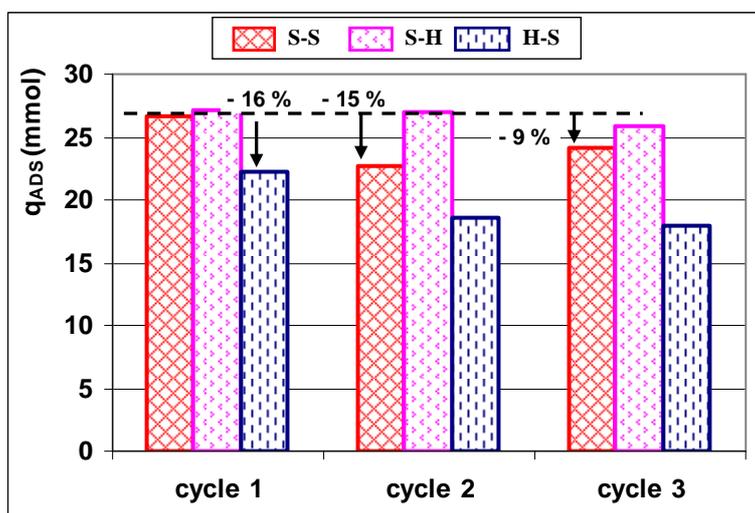


Figure V. 16 : Quantité de toluène adsorbée lors des trois cycles selon le cas de figure sur la FAU-3
Conditions opératoires : $1,83 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $C_0=0,01 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, masse 70,2 g

2.2.2 Désorption du toluène durant la phase d'ozonation

Les taux de désorption observés durant la phase d'oxydation des trois cycles sont représentés sur la Figure V. 17. Dans le cas S-S et S-H, on constate que les taux de désorption sont similaires durant les trois cycles à celui obtenu lors de l'ozonation du lit totalement saturé en

toluène (43 %). Malgré une zone vierge avec de nombreux sites d'adsorption encore disponibles, la grande différence de taille entre les pores de la FAU et le toluène ne permet pas de retenir le toluène. Dans le cas H-S, le taux de désorption est plus faible et diminue de 25 à 13 % au bout de deux cycles. Comme sur Z-H-3, la présence initiale d'eau avant la phase d'ozonation permet d'amortir le pic de thermodésorption du toluène même si la quantité d'eau adsorbée est en plus faible quantité sur FAU-3 que sur Z-H-3.

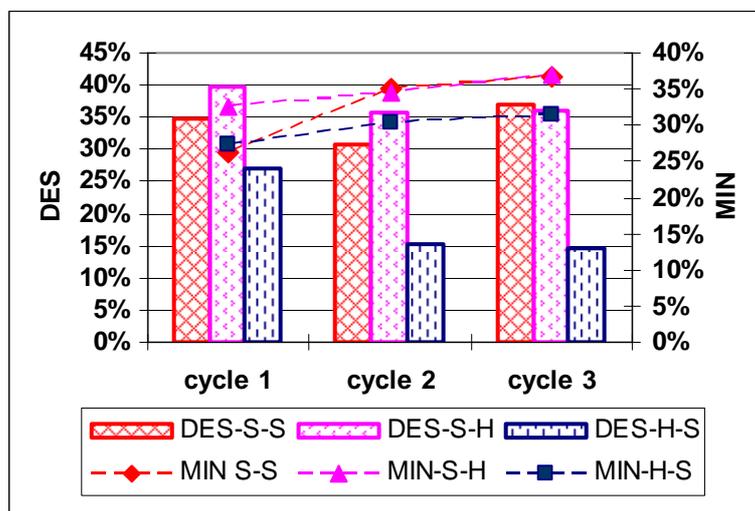


Figure V. 17 : Taux de désorption et de minéralisation observés lors des trois cycles selon les cas de figures sur FAU-3

Conditions opératoires : $1,83 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0 = 23,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, masse 70,2 g

2.2.3 Minéralisation du toluène durant la phase d'ozonation

Les taux de minéralisation observés lors des trois cycles sont présentés sur la Figure V. 17. On observe que la minéralisation atteint une valeur limite de 37 % au bout de trois cycles après une adsorption dans des conditions sèches (cas S-S et S-H). Dans le cas H-S, le taux de minéralisation est légèrement inférieur aux autres cas (32 %). Dans le cas S-S, l'efficacité de minéralisation est nettement plus élevée que durant l'ozonation du lit saturé en toluène. L'oxydation du toluène resté adsorbé dans la zone vierge peut expliquer cette augmentation.

Aucune hausse du taux de minéralisation n'est constatée dans le cas S-H par rapport S-S contrairement à ce qui avait été observé pour la première famille de zéolithes (cf. 2.1.3). Durant l'adsorption, une affinité plus faible a été observée entre l'eau et la surface des zéolithes que pour la Z-H-3. Il est probable que le caractère plus hydrophobe de FAU-3 ne favorise pas les interactions entre l'eau et l'ozone à la surface du solide. Ainsi, la production de radicaux hydroxyle ne serait pas favorisée par rapport à l'ozonation dans les conditions sèches (S-S) et n'améliorerait pas la minéralisation du toluène.

2.2.4 Accumulation des sous-produits dans la zéolithe

Les résultats de la prise de masse au cours des cycles et de l'ATG au bout de trois cycles selon les cas de figure sont montrés dans l'annexe n°16 pour la FAU-3. Les tendances observées sur la prise de masse et les composés adsorbés durant le procédé AD-OZ sont

similaires à celles observés pour la première famille de zéolithes (cf. 2.1.4). Dans le cas S-H, la prise de masse ne varie plus dès le deuxième cycle et de l'eau est principalement adsorbée dans la zéolithe. Lors de l'ozonation avec l'air ozoné sec (S-S et H-S), la prise de masse du lit augmente au cours des cycles. A noter que la perte de masse importante observée dans le cas H-S, lors l'analyse ATG, reste encore inexpliquée.

Par contre, les résultats de l'analyse HPLC suite à l'extraction, présentée sur la Figure V. 18, montrent que les sous-produits sont aussi nombreux dans le cas S-S que H-S. La faible affinité de l'eau à la surface des zéolithes hydrophobes ne permet pas de modifier les mécanismes d'oxydation. Peu de sous-produits sont formés dans le cas S-H, ce qui confirme les résultats de l'ATG et la proportion majoritaire d'eau dans la zéolithe.

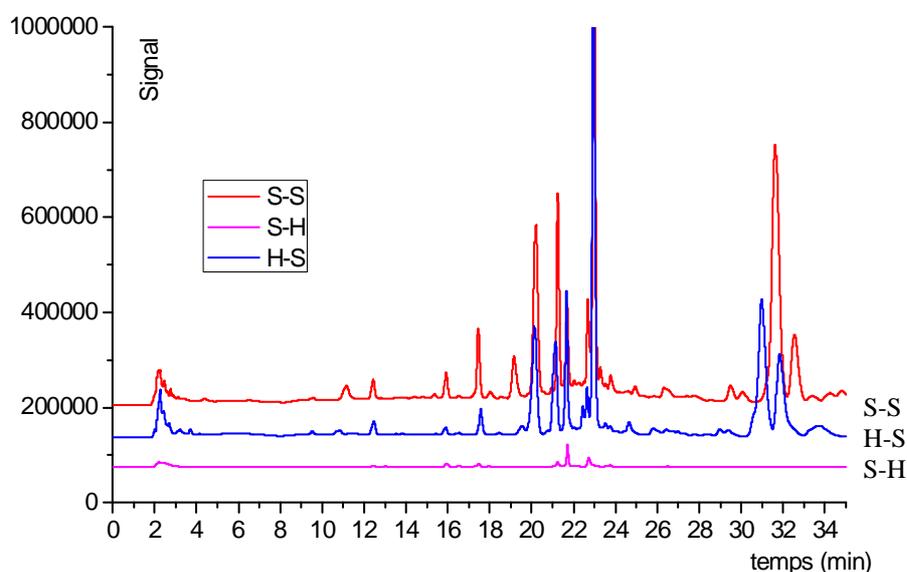


Figure V. 18 : Chromatogrammes HPLC des sous-produits extraits au bout de trois cycles avec le méthanol sur FAU-3 selon les cas de figure (S-S, S-H et H-S)
Conditions extraction : 1 g de zéolithe, 3 g de méthanol, $\lambda=254$ nm

2.3 Synthèses des résultats de l'influence de l'humidité relative sur les 4 zéolithes

L'étude de l'influence de l'humidité relative sur les performances de la phase d'adsorption du toluène et de la régénération par l'ozone a révélé deux comportements différents selon la nature des zéolithes. Dans un cas, sur Z-H-3 et MOR-3, la présence d'eau dans l'effluent à traiter affecte la capacité d'adsorption, alors que l'utilisation d'air ozoné humide améliore la minéralisation du toluène durant l'étape d'ozonation. Dans le deuxième cas, sur FAU-3 et Z-H-1.5, l'adsorption du toluène est peu affectée par la présence d'eau durant l'étape d'adsorption. L'utilisation d'air ozoné humide a également peu d'influence sur la minéralisation du toluène. La différence entre ces deux comportements peut être reliée à l'affinité de l'eau avec la surface qui semble être plus forte dans le premier cas (Z-H-3 et MOR-3).

Dans les zéolithes, l'affinité avec l'eau est reliée à la teneur en aluminium dans la zéolithe. Théoriquement, un ratio Si/Al₂ de 8 est suffisant pour que la zéolithe soit considérée

hydrophobe (Ruthven 1984), comme cela est le cas pour l'ensemble des zéolithes étudiées. La quantité d'aluminium à la surface des zéolithes peut être également reliée à la concentration en acide de Brønsted forts et surtout en acides de Lewis, qui sont induits par l'aluminium (cf. chapitre I). Le Tableau V. 7 récapitule la concentration en sites acides induits par l'aluminium. La concentration est nettement plus élevée pour MOR-3 et Z-H-3 que pour Z-H-1.5 et FAU-3. Ainsi, la nature acide de la zéolithe semble avoir une influence sur le degré hydrophobique de la zéolithe et peut donc expliquer les résultats observés.

Tableau V. 7 : Concentration en sites acides induit par la présence d'aluminium sur les différentes zéolithes

	Lewis	Bronsted Fort	Lewis + Bronsted Fort
	$\mu\text{mol.g}^{-1}$	$\mu\text{mol.g}^{-1}$	$\mu\text{mol.g}^{-1}$
Z-H-3	231	54	285
MOR-3	85	70	155
Z-H-1.5	28	0	28
FAU-3	67	30	97

Quelle que soit l'hydrophobicité de la zéolithe, la régénération par l'air ozoné humide présente de nombreux avantages :

- la présence de l'eau empêche les réactions de recombinaison dans les zones où il n'y a pas de toluène,
- les réactions d'oxydation du toluène par les radicaux hydroxyle semblent être favorisées,
- il y a très peu de sous-produits détectés à la surface. L'oxydation des sous-produits est favorisée en présence d'eau. Les radicaux hydroxyle sont non sélectifs,
- la réaction de nitration du toluène est évitée puisque les NO_x formés lors de la génération de l'ozone sont absorbés dans l'humidificateur.

Concernant l'étape d'ozonation avec l'air ozoné sec, la présence initiale d'eau dans la zéolithe ne permet pas d'augmenter le taux de minéralisation. Cependant, le taux de désorption du toluène diminue drastiquement. L'eau adsorbée récupère la chaleur de l'oxydation et permet ainsi de diminuer la thermodésorption du toluène.

Ainsi, la présence d'eau durant chaque phase du procédé séquentiel semble être favorable au procédé. Il serait intéressant de compléter cette étude sur l'influence de l'humidité relative par le cas de l'adsorption et de l'ozonation en milieu humide.

3. Influence de la concentration d'ozone en entrée

Lors de la phase d'ozonation du procédé AD-OZ, l'influence de la concentration d'ozone en entrée est étudiée. Trois cycles successifs AD-OZ ont été réalisés sur la Z-H-3, en absence d'humidité lors de l'adsorption et de l'ozonation (cas S-S). Les autres conditions opératoires sont identiques à celles utilisées pour étudier l'influence de l'humidité relative. La concentration d'ozone en entrée varie entre 7 et 24 g.m^{-3} durant la phase de régénération par l'ozone.

3.1 Effet sur la désorption du toluène

La Figure V. 19 présente le taux de désorption en fonction de la concentration d’ozone lors des trois cycles sur la Z-H-3. Les différences de température entre la sortie et l’entrée du réacteur durant l’ozonation du premier cycle, en fonction de la concentration, sont données dans la Figure V. 20.

On observe que le taux de désorption diminue avec la concentration d’ozone (5% pour $23,5 \text{ g.m}^{-3}$ contre 1 % pour 7 g.m^{-3}). Le flux d’ozone traversant le lit est plus faible à 7 g.m^{-3} , par conséquent, moins d’ozone réagit avec le toluène, provoquant une augmentation plus faible de la température comme observé sur la Figure V. 20 (au maximum $19 \text{ }^\circ\text{C}$ pour $23,5 \text{ g.m}^{-3}$ contre 8°C pour 7 g.m^{-3}).

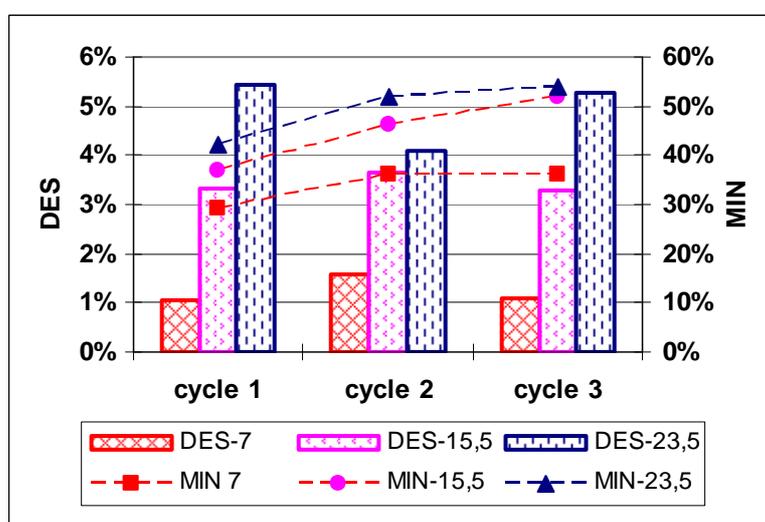


Figure V. 19 : Taux de désorption et minéralisation observés lors des trois cycles en fonction de la concentration d’ozone en entrée sur Z-H-3 ($[\text{O}_3]_0$: 7, 15,5 et $23,5 \text{ g.m}^{-3}$)
Conditions opératoires : $0,18 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, masse $100,3 \text{ g}$, HR = 0 %

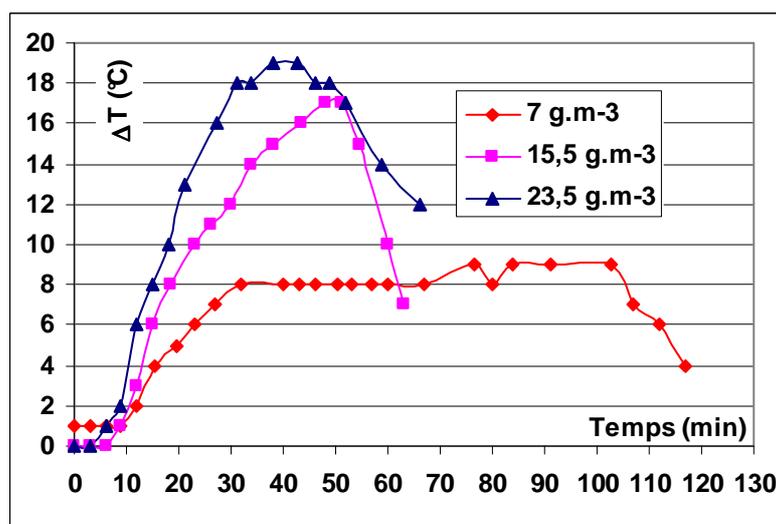


Figure V. 20 : Différence de température entre la sortie et l’entrée du réacteur durant l’ozonation en fonction de la concentration d’ozone en entrée ($[\text{O}_3]_0$: 7, 15,5 et $23,5 \text{ g.m}^{-3}$) sur Z-H-3 lors du premier cycle
Conditions opératoires : $0,18 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, masse $100,3 \text{ g}$, HR : 0 %

3.2 Effet sur la minéralisation du toluène

La Figure V. 19 présente le taux de minéralisation en fonction de la concentration d'ozone lors des trois cycles sur Z-H-3. Le taux de minéralisation augmente au cours des cycles grâce à la diminution de la part des réactions de recombinaison (cf. 2.1.3). Pour 7 g.m^{-3} , une minéralisation de l'ordre de 36 % est atteinte, alors que pour 15 g.m^{-3} et $23,5 \text{ g.m}^{-3}$, elle est de l'ordre de 55%. On peut supposer que la minéralisation tend vers une valeur limite à partir d'une certaine concentration d'ozone en entrée. Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'ozonation catalytique du toluène sur FAU et MCM-41 (Kwong et al. 2008a). Au dessus d'un certain rapport entre la concentration d'ozone et le toluène, le taux de minéralisation est constant. Les auteurs expliquent ce phénomène par une limitation du nombre des sites acides de Lewis responsables de la décomposition de l'ozone. Dans notre cas, l'ozonation du toluène se réalise via un front de réaction. Ainsi, dans cette zone de réaction, tous les sites acides sont probablement utilisés à partir d'une certaine concentration d'ozone en entrée.

3.3 Consommation de l'ozone

La durée de l'ozonation, visible sur l'échelle des abscisses sur la Figure V. 20 dépend de la concentration d'ozone en entrée jusqu'à une certaine valeur, comme cela est le cas pour le taux de minéralisation. En effet, l'ozonation dure 120 minutes, pour une concentration d'ozone en entrée de 7 g.m^{-3} , contre 66 minutes pour $15,5 \text{ g.m}^{-3}$ et $23,5 \text{ g.m}^{-3}$. Le temps d'ozonation peut être relié à la quantité d'ozone nécessaire pour oxyder le toluène.

Le rapport entre la quantité d'ozone consommée (q_{O_3}) et la quantité de toluène restée adsorbée dans la zéolithe (q_{TOL}) est récapitulé sur la Figure V. 21. La quantité d'ozone nécessaire pour oxyder le toluène est similaire pour une concentration d'ozone en entrée de 7 et 15 g.m^{-3} . Pour $23,5 \text{ g.m}^{-3}$, la quantité d'ozone consommée est environ 1,5 fois plus élevée, sans apporter un gain sur la minéralisation. Pour cette concentration, une partie de l'ozone, probablement en excès, est consommée par les réactions de recombinaison.

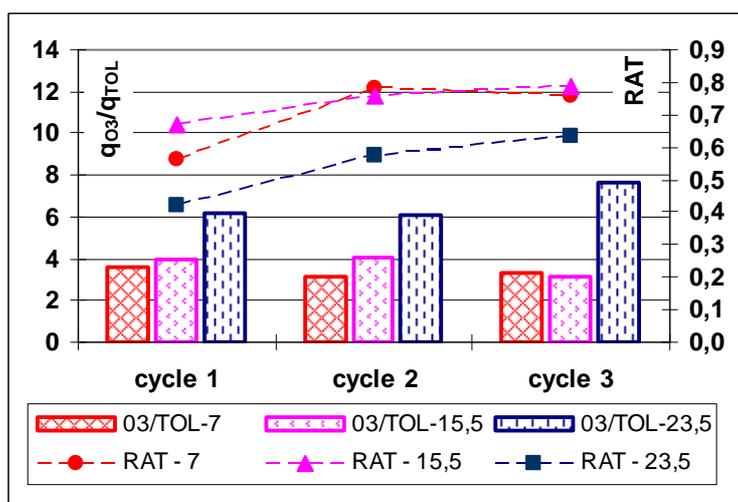


Figure V. 21 : le RAT et le ratio entre l'ozone consommé (q_{O_3}) et toluène resté adsorbé (q_{TOL}) en fonction de la concentration d'ozone en entrée lors des trois cycles sur la Z-H-3 ($[O_3]_0$: 7, 15,5 et $23,5 \text{ g.m}^{-3}$)
Conditions opératoires : $0,18 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, masse 100,3 g, HR= 0 %

Le ratio RAT confirme cette hypothèse. En effet, au bout de trois cycles, le RAT est plus faible pour $23,5 \text{ g.m}^{-3}$ (0,62) que pour 7 g.m^{-3} et $15,5 \text{ g.m}^{-3}$ pour lesquels il est similaire (0,76 et 0,79). Ce résultat a été observé lors de l'ozonation catalytique du toluène à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sur une ZSM-5 (Sugasawa; Ogata 2011). A partir d'un seuil, plus la concentration en entrée d'ozone est élevée, plus la part des réactions de recombinaison devient prédominante.

3.4 Accumulation des sous-produits dans la zéolithe

La prise de masse du lit due à l'accumulation de sous-produits est étudiée. Elle est présentée sur la Figure V. 22 en fonction de la concentration d'ozone en entrée. Elle est plus élevée pour 7 g.m^{-3} que pour 15 et $23,5 \text{ g.m}^{-3}$ et subit une augmentation, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres concentrations. Le taux de minéralisation plus faible pour une concentration d'ozone en entrée de 7 g.m^{-3} est révélatrice d'une accumulation plus forte de sous-produits.

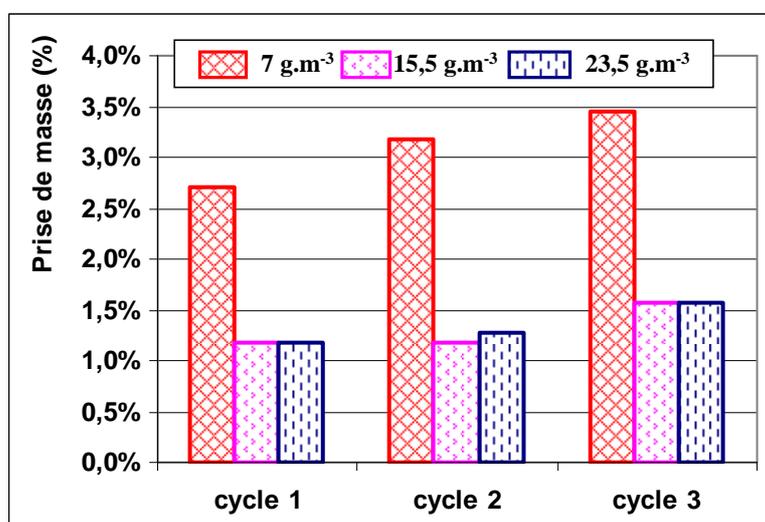


Figure V. 22 : Prise de la masse du lit au cours des cycles AD-OZ sur la Z-H-3 en fonction de la concentration d'ozone en entrée ($[\text{O}_3]_0$: 7, 15,5 et $23,5 \text{ g.m}^{-3}$)

Les pertes de masses observées lors l'analyse ATG, présentée en annexe n°17, sont récapitulées dans le Tableau V. 8. Une plus grande quantité de composés « lourds » est restée adsorbée au sein du lit pour une concentration d'ozone en entrée de 7 g.m^{-3} . De plus, des pertes de masses similaires sont obtenues pour 15 et $23,5 \text{ g.m}^{-3}$. Ainsi, les résultats de l'ATG confirment ceux de la prise de masse globale. On peut suggérer que les espèces oxydantes secondaires et les radicaux hydroxyle sont plus nombreux à proximité du toluène en augmentant la concentration d'ozone en entrée. Par conséquent, l'oxydation du toluène est plus efficace.

Tableau V. 8 : Récapitulatif de la perte de masse issue de l'analyse thermogravimétrique en fonction du cas la concentration en entrée d'ozone sur la Z-H-3

$[\text{O}_3]_0 \text{ (g.m}^{-3}\text{)}$	$\Delta m \text{ global (\%)}$	$\Delta m1 \text{ (\%)}$	$\Delta m2 \text{ (\%)}$	$\Delta m3 \text{ (\%)}$	$\Delta m2 + \Delta m3 \text{ (\%)}$
7	6,03	2,71	1,81	1,51	3,32
15,5	4,48	2,16	1,18	1,14	2,32
23,5	4,11	2,08	1,17	0,86	2,03

Les résultats de l'analyse HPLC après l'extraction au méthanol, présentés sur la Figure V. 23 sont contradictoires par rapport à l'ATG. Le chromatogramme pour 7 g.m^{-3} présente des pics de plus faibles intensités que pour les deux autres concentrations d'ozone en entrée alors que la prise de masse du lit est plus élevée. Ce résultat incohérent provient probablement du fait que le méthanol permet difficilement d'extraire certains composés organiques d'une certaine taille restés à la surface (polycycliques par exemple). Antunes a reporté ce fait lors de l'extraction du « coke » après l'oxydation catalytique du toluène sur la FAU (Antunes et al. 2001). Cela confirmerait que l'oxydation n'est pas optimale pour de faibles concentrations d'ozone en entrée.

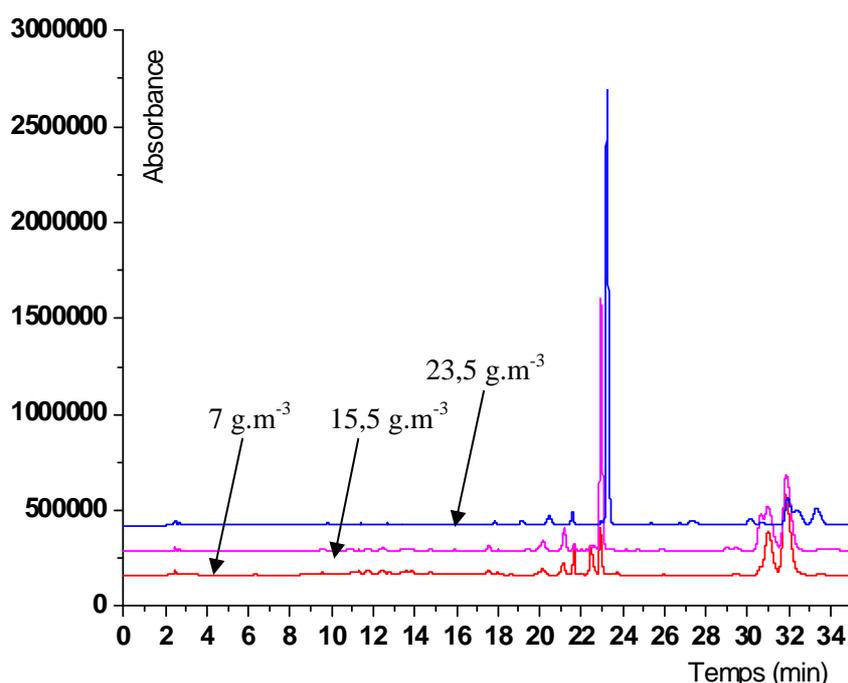


Figure V. 23 : Chromatogrammes HPLC suite à l'extraction au méthanol en bas du lit sur la Z-H-3 en fonction de la concentration d'ozone en entrée ($[\text{O}_3]_0$: 7, 15,5 et 23,5 g.m^{-3})
Conditions d'extraction au méthanol : 1 g de zéolithe, 3 g de Méthanol, $\lambda=254 \text{ nm}$

3.5 Régénération des zéolithes

La Figure V. 24 présente les quantités adsorbées après avoir réalisé l'ozonation à différentes concentrations d'ozone en entrée. Après le premier cycle, on observe que la capacité d'adsorption chute de l'ordre 32 à 38 % dans les trois cas au deuxième cycle. Le comportement est différent au troisième cycle. La quantité adsorbée est identique à celle du deuxième cycle avec une concentration d'ozone élevée (15,5 et 23,5 g.m^{-3}) alors qu'elle continue de chuter en utilisant de faibles concentrations d'ozone (7 g.m^{-3}). L'accumulation des sous-produits dans la zéolithe entraîne probablement un blocage des pores et des limitations de la diffusion du toluène dans les pores.

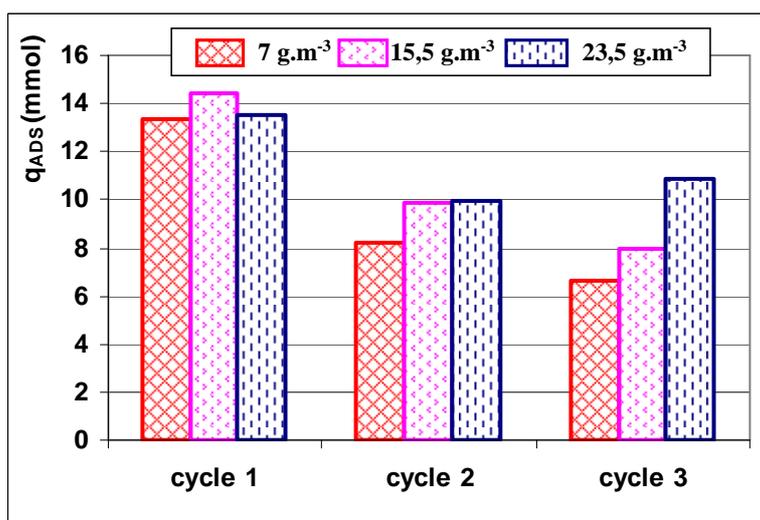


Figure V. 24 : Quantité adsorbée lors des trois cycles en fonction de la concentration d’ozone ($[O_3]_0$: 7, 15,5 et 23,5 g.m⁻³)
Conditions opératoires : 1,83 m³.h⁻¹, $C_0=0,01$ mol.m⁻³, masse 100,3 g, HR = 0 %

3.6 Conclusions sur l’influence de la concentration d’ozone en entrée

La concentration d’ozone en entrée a une influence sur la performance du procédé AD-OZ. Il semble exister une concentration optimale d’ozone en entrée pour atteindre l’efficacité de minéralisation maximale, tout en réduisant la consommation d’ozone et minimisant les sous-produits à l’intérieur du solide. A partir de cet optimum, plus la concentration d’ozone en entrée est élevée, plus l’ozone est consommé inutilement par les mécanismes de recombinaison. En dessous de cet optimum, plus la concentration d’ozone est faible, moins la minéralisation est poussée, causant l’accumulation de sous-produits non oxydés et entraînant une perte rapide de la capacité d’adsorption du toluène au cours des cycles. L’enchaînement d’une dizaine de cycles permettrait d’obtenir plus d’informations sur l’évolution de la capacité d’adsorption. Il faudrait également affiner la concentration optimale d’ozone en entrée, difficile à juger avec trois concentrations d’ozone.

Conclusions du chapitre V

L'oxydation par l'ozone permet globalement une bonne régénération des zéolithes. Lors de la phase d'ozonation du procédé AD-OZ, l'oxydation du toluène adsorbé sur les zéolithes se réalise en suivant un front de réaction. Les réactions d'oxydation indirectes permettent de dégrader le toluène. Les espèces oxydantes secondaires à la surface et les radicaux hydroxyle sont responsables de l'oxydation. Les radicaux hydroxyle sont formés suite à la réaction de l'eau issue de l'oxydation du toluène et les oxygènes atomiques liés à la surface.

L'efficacité de minéralisation du toluène est affectée par les deux autres réactions compétitives : les réactions de recombinaison des sites actifs par l'ozone dans les zones vierges de toluène ainsi que les réactions de nitration du toluène dues aux NO_x présent dans l'air ozoné.

La structure de la zéolithe est un paramètre important pour l'étape d'ozonation. La taille des pores, le type de structure et l'architecture de la zéolithe interviennent sur l'efficacité de la minéralisation, la capacité d'adsorption après l'oxydation, la consommation de l'ozone, la quantité et la nature des sous-produits emprisonnés. La ZSM-5 est globalement la plus performante avec un taux de minéralisation élevé, peu de sous-produits et une bonne régénération de ses capacités. Sa structure tridimensionnelle constituée de canaux interconnectés et la taille de ses pores proche de celles du toluène et de l'ozone garantissent un bon contact entre l'ozone, le toluène et la surface, favorisant ainsi les interactions entre eux. Les résultats mitigés sur la MOR sont probablement dus à sa structure monodimensionnelle : les sous-produits formés bloquent l'accès aux pores, diminuant ainsi la capacité d'adsorption. Les zéolithes ayant une structure monodimensionnelle ne semblent donc pas être adaptées pour l'ozonation catalytique. Enfin, Les larges pores de la FAU ne favorisent pas les interactions entre l'ozone et le toluène à la surface et donc une oxydation poussée du toluène en CO_2 . De nombreux intermédiaires sont observés à la fois en phase gaz et en phase adsorbée.

L'efficacité de la minéralisation du toluène dépend également de la concentration en site acide de Lewis. Ces sites doivent exister pour générer des oxydants secondaires. Mais, si la concentration en site acides de Lewis est trop élevée, les réactions de recombinaison sont favorisées, ce qui diminue l'efficacité de minéralisation du toluène. Il est probable qu'un optimum de concentration en sites acides de Lewis existe.

L'influence de l'humidité relative sur l'efficacité du procédé a concerné la deuxième partie de ce chapitre. Les performances d'adsorption et d'ozonation dépendent de la nature acide des zéolithes qui a une influence sur le caractère plus ou moins hydrophobe de la zéolithe, et par conséquent sur l'affinité de l'eau avec la surface des zéolithes. Plus la zéolithe est acide, plus la présence d'eau dans l'effluent à traiter affecte la capacité d'adsorption, alors que l'utilisation d'air ozoné humide améliore la minéralisation du toluène durant l'étape d'ozonation. A l'inverse, si la zéolithe est peu acide, l'adsorption du toluène et la minéralisation du toluène sont peu affectées par la présence d'eau.

Quelle que soit la nature de la zéolithe, la présence d'eau dans l'air ozoné permet de diminuer drastiquement la présence de sous-produits à l'intérieur de la zéolithe, d'éviter la nitration du toluène ainsi que les réactions de recombinaisons. La présence initiale d'eau dans la zéolithe a peu d'influence sur le taux de minéralisation mais permet de diminuer le taux de désorption durant l'étape de régénération. Des expériences sont encore à réaliser pour compléter l'influence de l'humidité relative dont l'étude du cas de l'adsorption et de l'ozonation dans les conditions humides.

La dernière partie du chapitre traite de l'influence de la concentration d'ozone en entrée sur les performances du procédé. Il semble exister une concentration optimale d'ozone en entrée pour atteindre une minéralisation maximale, tout en réduisant la consommation d'ozone et en minimisant les sous-produits à l'intérieur du solide. De nombreuses expériences sont encore à réaliser pour compléter ce point : la détermination de la concentration d'ozone limite pour obtenir le palier et l'étude sur d'autres zéolithes pour étudier l'influence de la structure et des propriétés acides des zéolithes sur la concentration d'ozone optimale.

D'autres points sont à approfondir sur la régénération par ozonation des zéolithes saturées en COV dont une étude sur un plus grand nombre de cycles pour observer l'évolution de la capacité d'adsorption et des sous-produits. L'influence du temps de contact (hauteur du lit, débit d'air ozoné) est un autre paramètre à suivre.

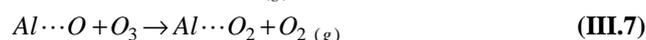
Conclusion Générale

Les effluents gazeux peu concentrés en COV sont généralement traités par adsorption. Les adsorbants sont ensuite régénérés thermiquement, ce qui nécessite souvent un traitement supplémentaire pour éliminer la pollution. Dans cette étude, le cœur du procédé de traitement est toujours l'adsorption. L'ozonation a été étudiée en tant que traitement de régénération. Cette régénération in-situ permet ainsi de coupler dans un réacteur unique les deux opérations de manière séquentielle : adsorption puis ozonation (procédé AD-OZ). Une maintenance moindre est ainsi requise. De plus, les deux opérations fonctionnent à température ambiante, ce qui présente un intérêt économique par rapport à l'oxydation thermique par exemple.

Dans cette thèse, la sélection des matériaux s'est portée sur différents types de zéolithes hydrophobes : la faujasite, la mordenite et deux ZSM-5. Pour cette dernière, deux types de cations compensateurs existent : Na^+ et H^+ . Ces zéolithes ont été choisies car elles ont généralement de bonnes capacités d'adsorption, elles sont peu sensibles à l'humidité et sont stables chimiquement vis-à-vis de l'ozone. Le toluène a été utilisé comme molécule polluante modèle.

Dans un premier temps, l'étude s'est centrée sur les interactions binaires entre les différents éléments du procédé : les zéolithes, l'ozone et le toluène. La faible réactivité du toluène avec l'ozone en phase gaz a déjà été reportée dans la littérature. Ainsi, seules la réactivité de l'ozone au contact des zéolithes et l'adsorption du toluène sur les zéolithes ont été étudiées. Cela a également permis de comparer les propriétés des différentes zéolithes envers le toluène et l'ozone.

Les expériences d'ozonation sur les zéolithes vierges ont montré que l'ozone est adsorbé sur les sites acides faibles de Lewis et est décomposé sur les sites acides forts de Lewis, formant un oxygène atomique à la surface d'après le schéma ci-dessous. Deux types de sites acides de Lewis peuvent décomposer l'ozone : ceux situés à l'intérieur de la structure et ceux situés à l'extérieur de la structure. La décomposition de l'ozone augmente avec la concentration en site acide de Lewis. Enfin, les sites acides peuvent être régénérés par des réactions dites de recombinaison (équation III.7 à III.9). Les sites acides se désactivent au bout d'un certain temps par un mécanisme qui reste encore à clarifier. Les oxygènes atomiques et les ions peroxyde restent alors adsorbés sur les sites acides.



L'efficacité de la décomposition de l'ozone dépend de l'interaction de l'ozone avec la surface des zéolithes. Plus la différence entre la taille des pores et la molécule d'ozone est grande, moins l'ozone interagit avec la surface. Une faible décomposition de l'ozone est alors observée. Une taille similaire garantit un bon contact de l'ozone avec la surface mais des

limitations cinétiques ont lieu, empêchant ainsi un accès facile aux sites de décomposition de l'ozone.

Contrairement à la mordenite et à la faujasite, après le début de la désactivation de la zéolithe, la décomposition de l'ozone reprend de manière auto-entretenu sur les ZSM-5 : un équilibre entre les sites acides de Lewis libres et utilisés se crée. Cette phase semble être déclenchée à partir d'une certaine masse d'ozone adsorbée dans les pores. Le seuil de décomposition auto-entretenu dépend notamment de la concentration d'ozone en entrée et des résistances de transfert de matière internes.

L'adsorption du toluène dans les zéolithes est essentiellement de nature physique. Elle est limitée par les effets stériques induits par la taille des pores ainsi que par la taille du cation compensateur. Ainsi, plus le volume poreux accessible au toluène est élevé, plus la capacité d'adsorption est importante. La capacité totale d'adsorption est plus élevée sur la faujasite que sur la mordenite et la ZSM-5. Le modèle de Langmuir permet de décrire les équilibres d'adsorption pour la mordenite, la faujasite et la Z-Na-1.5. Pour la ZSM-5 protonnée, un modèle de Toth décrit mieux l'équilibre du fait de l'existence d'une marche. Cette dernière est due à la présence de deux types de sites d'adsorption : le premier au niveau des intersections et le deuxième dans les canaux rectilignes du réseau cristallin.

L'étude des courbes de percée sur les différentes zéolithes et leur modélisation a montré que le transfert de matière global est limité par des mécanismes de diffusion interne. La comparaison des courbes de percée sur des particules de différents diamètres a révélé que les mécanismes de diffusion dans les mésopores, induits par la présence du liant, sont les plus limitants pour la mordenite. A l'inverse, le transfert de matière est limité par la diffusion dans les microcristaux pour la faujasite et la ZSM-5 protonnée. Pour cette dernière, la modélisation de la courbe de percée a été réalisée avec un modèle prenant en compte la géométrie du réseau cristallin avec deux types de sites d'adsorption dans les pores. L'adsorption se réalise d'abord au niveau des intersections puis, lorsque ces sites sont remplis, l'adsorption se poursuit plus lentement dans les canaux rectilignes.

La régénération par l'oxydation à l'ozone du lit saturé en COV a été ensuite menée. Après un cycle AD-OZ, la régénération permet de retrouver 80 à 98 % de la capacité d'adsorption de la zéolithe. Cette régénération est attribuée à deux phénomènes. C'est principalement l'oxydation du toluène qui permet de libérer des sites d'adsorption. Conjointement, une partie des sites non utilisés lors du premier cycle sont disponibles pour la seconde adsorption. La régénération n'est pas totale du fait de la minéralisation incomplète du toluène. Des sous-produits sont formés et restent adsorbés à la surface.

La régénération du toluène par l'ozone se réalise via un front de réaction se déplaçant le long du lit et localisant les réactions d'oxydation. Le toluène est oxydé par des espèces oxydantes secondaires (oxygène atomique), issus de la décomposition de l'ozone ainsi que par les radicaux hydroxyle. Ces derniers sont formés suite à la réaction entre les oxygènes atomiques liés à la surface et l'eau dégagée lors de l'oxydation du toluène. Deux autres réactions

compétitives à celle de l'oxydation du toluène se produisent simultanément. D'une part, la nitration du toluène a lieu à cause des NO_x créés lors de la génération de l'ozone. Cette réaction génère des sous-produits qui s'accumulent dans les pores. D'autre part, les réactions de recombinaison consomment inutilement une partie de l'ozone. En effet, les oxydants secondaires se recombinent et n'oxydent finalement pas le toluène et les sous-produits. Pour une même zéolithe, une forte augmentation des sites acides de Lewis a tendance à favoriser les réactions de recombinaison. Cependant, les sites acides de Lewis permettent la production d'oxydants secondaires, nécessaires pour l'oxydation. Il doit donc exister une concentration optimale en sites acides de Lewis pour favoriser la minéralisation du toluène.

La structure de la zéolithe, par la taille de ses pores, influence l'efficacité de l'oxydation du toluène et des intermédiaires de réaction en CO_2 . Cela est due majoritairement au fait que l'efficacité de décomposition de l'ozone dépend du ratio entre la taille de l'ozone et la taille des pores. Ainsi, la ZSM-5 est la mieux régénérée, en raison de la taille de ses pores qui est proche de la taille du toluène et de l'ozone. Une bonne interaction est alors possible à la surface et permet une oxydation plus efficace du toluène en CO_2 , formant ainsi peu de sous-produits. A l'inverse, les larges pores de la faujasite ne favorisent pas l'interaction entre l'ozone et le toluène à la surface de la zéolithe. La minéralisation du toluène est faible, entraînant la production de nombreux sous-produits. Malgré une forte décomposition de l'ozone sur la mordenite, les résultats de l'efficacité de minéralisation du toluène sont mitigés. Cela est probablement dû à la structure monodimensionnelle de la zéolithe : les sous-produits présents à la surface bloquent l'accès aux pores, ce qui entraîne une perte de la capacité d'adsorption.

Dans une optique d'utilisation industrielle, le procédé AD-OZ a été testé sur trois cycles successifs en stoppant l'adsorption à la percée (concentration de sortie égale à 10 % de l'entrée). La régénération des zéolithes est correcte au bout de trois cycles avec une minéralisation du toluène comprise entre 30 et 70 % selon les zéolithes.

Une première estimation de la consommation de l'ozone de la phase d'ozonation a été réalisée en se basant sur la quantité d'ozone consommée par rapport à la quantité de toluène oxydé. La consommation d'ozone semblerait 2 à 7 fois plus faible que dans le cas des procédés d'ozonation catalytique. Il faudrait néanmoins réaliser des expériences dans les mêmes conditions opératoires pour confirmer cette hypothèse.

L'influence de la nature acide des zéolithes sur les performances du procédé AD-OZ dans des conditions humides a été étudiée. L'acidité de la zéolithe est reliée principalement à la teneur en aluminium dans la structure. Ainsi, la nature plus ou moins acide de la zéolithe influence le degré plus ou moins hydrophobe des zéolithes. Durant la phase d'adsorption, l'adsorption compétitive entre l'eau et le toluène a été plus importante sur les zéolithes fortement acides. A l'inverse, moins la zéolithe est acide, moins la capacité d'adsorption est affectée par l'humidité. Durant la phase d'oxydation avec l'air ozoné humide, la plus forte affinité de la surface avec l'eau sur les zéolithes les plus acides a eu un effet bénéfique sur la minéralisation. En effet, la génération des radicaux hydroxyle est favorisée, ce qui améliore la

minéralisation du toluène. De plus, l'utilisation d'air ozoné humide permet de diminuer drastiquement la présence de sous-produits à l'intérieur de la zéolithe et d'éviter la nitration du toluène. Les réactions de recombinaison sont également limitées du fait de la compétition entre l'eau et l'ozone.

L'influence de la concentration d'ozone en entrée a été le dernier point étudié lors de la thèse. Dans les conditions hydrodynamiques utilisées, il semble exister une concentration optimale pour atteindre une régénération maximale, comprise entre 7 et 15 g.m⁻³ sur une ZSM-5 protonnée. En dessous de cet optimum, la minéralisation du toluène diminue et de nombreux sous-produits s'accumulent dans les pores. La capacité d'adsorption diminue ainsi au cours des cycles. Plus la concentration d'ozone s'éloigne de la valeur optimale, plus les réactions compétitives de recombinaison sont importantes. Ainsi, la consommation d'ozone augmente sans apporter un gain sur la minéralisation du toluène et sur la régénération du lit. D'après l'étude de la concentration d'ozone, de l'influence de l'humidité relative et des propriétés acides des zéolithes, il ressort qu'une concentration en sites acides de Lewis optimale semble exister pour optimiser le procédé AD-OZ.

Ainsi, ces différents résultats ont montré les potentialités de la régénération par l'ozone du lit de zéolithe saturé en polluant. Le choix des zéolithes et notamment de leur structure (taille des pores, architecture, structure tridimensionnelle) et de leur propriétés acides est un facteur primordial sur l'efficacité du procédé AD-OZ. De plus, des limitations cinétiques ont été rencontrées, conformément à ce qui est attendu dans un procédé en lit fixe. Le choix du diamètre des particules a donc une importance cruciale.

De nombreux points restent néanmoins à éclaircir en vue d'un développement vers une échelle industrielle. Pour le moment, l'efficacité du procédé AD-OZ a été évaluée sur trois cycles ce qui est insuffisant pour conclure sur ses performances sur la régénération des zéolithes. Une étude sur un plus grand nombre de cycles serait nécessaire pour évaluer son efficacité à long terme : évolution de la capacité d'adsorption, des sous-produits accumulés dans les pores et de la minéralisation du toluène.

Une étude plus poussée est à poursuivre sur l'influence de l'humidité relative. Une seule teneur en humidité relative a été seulement étudiée (55 %). Il est possible qu'il existe une teneur en humidité relative maximale de l'air pollué au-dessous de laquelle les propriétés d'adsorption des zéolithes sont peu affectées. De même, il se peut qu'il existe une teneur en humidité optimale pour favoriser la minéralisation du toluène. Il serait donc intéressant de mener des expériences sur une gamme plus étendue d'humidité durant la phase d'adsorption et d'ozonation. Enfin, il faudrait étudier le cas de l'adsorption et l'ozonation dans les conditions humides, ce qui est probablement le cas qui se rapproche le plus des conditions industrielles.

L'étude de l'influence de la concentration d'ozone en entrée serait également à poursuivre. L'étude a seulement été effectuée sur trois concentrations d'ozone en entrée. Il serait

nécessaire de la compléter avec d'autres concentrations afin d'affiner les résultats. De plus, il faudrait vérifier les tendances observées sur la ZSM-5 protonnée pour d'autres zéolithes. Cela permettrait ainsi d'étudier l'influence de la structure et de l'acidité des zéolithes sur la concentration optimale d'ozone en entrée.

Pour le moment, les conditions hydrodynamiques utilisées ont été choisies à partir d'expériences précédemment menées dans l'équipe. L'étude de l'hydrodynamique du système devrait être approfondie. L'influence du temps de contact, en modifiant la hauteur du lit ou la vitesse de passage, sur l'efficacité de régénération et de minéralisation, serait un point à étudier.

Enfin, on a observé que l'efficacité de régénération par l'ozone de la zéolithe dépend de la saturation des zéolithes en polluants. Le fait de moins saturer la zéolithe permet d'amortir le pic de thermodesorption et d'améliorer la minéralisation du toluène. L'influence du taux de saturation des zéolithes en polluant sur la phase de régénération à l'ozone serait donc intéressante à étudier pour savoir s'il existe un seuil de saturation maximale des zéolithes.

En plus de l'optimisation des paramètres opératoires du procédé AD-OZ, un travail sur le développement des zéolithes serait à approfondir. Il serait intéressant d'affiner l'influence de la nature acide des zéolithes sur les performances d'adsorption et d'ozonation. La concentration minimale en site acide pourrait être déterminée afin de :

- limiter des réactions de recombinaison,
- limiter la compétition de l'eau et du toluène lors de l'adsorption
- augmenter la production de radicaux hydroxyles durant la phase de régénération en présence d'humidité.

Par ailleurs, l'ozonation sur les oxydes métalliques incorporés dans les zéolithes pourrait être intéressante. Les métaux permettent d'augmenter la réactivité vis-à-vis de l'ozone et donc la production d'espèces oxydantes secondaires par rapport aux zéolithes seules. L'oxydation serait ainsi plus efficace. Une étude de ce type de matériau sur le procédé AD-OZ serait intéressante pour étudier ses performances. Cette étude compléterait celle de l'acidité des zéolithes.

La mise en forme des zéolithes pourrait être finalement étudiée afin d'améliorer la diffusion des espèces au sein de la zéolithe. Les mousses zéolithiques permettraient de diminuer les résistances de transferts par rapport à lit fixe de grains. Une autre possibilité serait l'utilisation d'aluminosilicates mésoporeux sur les parois desquels des cristaux zéolithiques sont incorporés sur leur paroi. La présence des mésopores favoriserait le transport des molécules jusqu'aux sites d'adsorption dans les cristaux.

Nomenclature

Lettres Latines

a	aire spécifique de la particule ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) soit ($6/d_p$)
A	aire du pic FTIR (m^{-1})
A_{GC}	aire du pic intégré (unité aire GC)
b	constante de Langmuir du modèle de Langmuir ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
b_1	constante de Langmuir du modèle de Dual-Langmuir ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
b_2	constante de Langmuir du modèle de Dual-Langmuir ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
b'	constante de Toth ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
B_{GC}	coefficient d'étalonnage du chromatographe ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{unité aire GC}^{-1}$)
b_d	paramètre de Langmuir pour l'ozone décomposé ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
C	concentration en phase gaz ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ou $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_e	concentration en phase gaz à l'équilibre ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_{exp}	valeur expérimentale de la concentration en phase gazeuse ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_{lim}	Concentration minimale de décomposition auto-entretenu de l'ozone ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_o'	Concentration initiale dans le ballon ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_O	concentration initiale ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ou en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_s	concentration en phase gazeuse à l'interface ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_s^1	concentration en phase gaz à la surface des micropores ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_s^2	concentration en phase gaz à la surface des mésopores ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_{sim}	valeur simulée de la concentration en phase gazeuse ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
DES	Désorption du toluène dans le lit lors de l'ozonation
D_{ax}	coefficient de dispersion axiale ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_c	Coefficient de diffusion intracristallin ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_e	Coefficient de diffusion effective ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_k	diffusion de Knudsen ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_m	diffusion moléculaire ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_p	diamètre de particule (en m)
D_{po}	diffusion poreuse ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_{ra}	dispersion radiale
D_s	diffusivité de surface ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_r	diamètre du réacteur (m)
F	constante de Freundlich ($\text{mmol}^{1-1/n} \cdot \text{m}^{3/n} \cdot \text{g}^{-1}$)
H	hauteur du lit de zéolithe (m)
ha	hauteur du pic d'absorbance FTIR
k_c	coefficient de transfert de matière externe ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{c2}	coefficient de transfert de matière externe ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_p	conductance partielle de transfert de matière à l'intérieur du solide (s^{-1})
k_{p1}	coefficient de transfert de matière interne (s^{-1})
m	masse d'adsorbant vierge (g)
M	masse molaire du COV ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
MIN	efficacité de minéralisation du toluène en CO_2 (%)
m_{COV}	masse de COV injectée initialement (g)
N	pas de discrétisation

P	pression du gaz (Pa)
P_0	pression vapeur du COV (Pa)
q	Quantité adsorbée dans l'adsorbant (mol.kg^{-1})
\bar{q}	Quantité moyenne adsorbée dans le grain (mol.kg^{-1})
\bar{q}^1	Quantité moyenne adsorbée dans les micropores (mol.kg^{-1})
\bar{q}^2	Quantité moyenne adsorbée dans les mésopores (mol.kg^{-1})
q_{ADS}	Quantité de toluène adsorbée lors de l'adsorption (mol.kg^{-1})
q_{CO_2}	Quantité produite de CO_2 (mol.kg^{-1})
q_d	paramètre de Langmuir pour l'ozone décomposé (g.g^{-1})
q_{DES}	Quantité désorbée de toluène (mol.kg^{-1})
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre (g.g^{-1} ou mmol.g^{-1})
q_{exp}	Quantité adsorbée expérimentale à l'équilibre (mmol.g^{-1})
q_m	Quantité maximale adsorbable du modèle de Toth (mmol.g^{-1})
q_{max}	Quantité maximale adsorbable du modèle de Langmuir (mmol.g^{-1})
q_{max}^E	Quantité maximale adsorbable expérimentale (mmol.g^{-1})
$q_{\text{max}1}$	Quantité maximale adsorbable du modèle de Dual-Langmuir (mmol.g^{-1})
$q_{\text{max}2}$	Quantité maximale adsorbable du modèle de Dual-Langmuir (mmol.g^{-1})
q_{mod}	Quantité adsorbée déterminée par le modèle (mmol.g^{-1})
q_{O_3}	Quantité ozone consommée (mol.kg^{-1} ou g.g^{-1})
q_s	Quantité adsorbée à la surface du solide (mol.kg^{-1})
q_s^1	Quantité adsorbée à la surface des micropores (mol.kg^{-1})
q_{TOL}	Quantité de toluène restée adsorbée dans l'adsorbant (mol.kg^{-1})
q_{utile}	Quantité adsorbée lors de l'atteinte de la percée du lit (mol.kg^{-1} ou g.g^{-1})
Q_v	débit volumique ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)
r	rayon du réacteur (m)
R^2	coefficient de corrélation
RAT	Ratio entre le CO_2 produit et l'ozone consommé
r_c	rayon des cristaux (m)
REG	efficacité de régénération de la zéolithe
R_{ext}	résistance du transfert du film externe
RG	vitesse globale d'élimination d'ozone ($\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
r_p	rayon moyen des pores (m)
s	site de surface active
s^2	écart absolu moyen
$S(\theta)$	fonction minimisation
S	Surface du disque (m^2)
SSE	écart relatif moyen
t	temps (s)
$t_{1/2}$	temps de demi-percée (min)
T	Température (K ou $^{\circ}\text{C}$)
t_p	temps de percée (min)
t_s	temps de saturation (min)
u	vitesse superficielle du fluide (m.s^{-1})

V	volume du réacteur (L)
V _a	volume adsorbé de toluène dans les micropores (cm ³ .g ⁻¹)
ZTM	Zone de Transfert de Matière (min)
Δm lit	Prise de la masse du lit (g)
Δm' lit	Prise de la masse du lit sur la masse du lit totale (g.g ⁻¹ ou %)
Δt	temps de l'expérience (min)
Δz	portion élémentaire du lit (m)

Lettres grecques

ε _m	Coefficient d'extinction molaire (μmol.cm ⁻¹)
ε	porosité du lit (-)
ε _p	porosité interne du solide (-)
λ	ratio entre le diamètre moléculaire et la taille des pores (-)
ρ	masse volumique apparente du solide (kg.m ⁻³)
ρ _T	masse volumique du toluène à 298 K (g.cm ⁻³).
ρ _{lit}	masse volumique du lit (kg.m ⁻³)
ρ _s	Masse volumique du solide (kg.m ⁻³)
τ _p	tortuosité interne (-)
γ1; γ2	coefficient pour pondérer chacun des deux phénomènes de D _{ax} (-)

Indice, exposant

t	constante de Toth
n _c	numéro du cycle après le premier (> 1)
n _f	coefficient de Freundlich
n	nombre de paramètres à optimiser

Nombres adimensionnels

Re	nombre de Reynolds
Sc	nombre de Schmidt
Sh	nombre de Sherwood

Abréviations

ACN	Acétonitrile
ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AD-OZ	Adsorption-Ozonation
ATG	Analyse thermogravimétrique
AS	Air synthétique
BJH	Barret-Joyner Halenda
CA*	Charbon Actif
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
COV	Composés Organique Volatil

EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EFAL	Aluminium à l'Extérieur de la Structure
EI	Impact Electronique
FAL	Aluminium à l'intérieur de la structure
FAU	faujasite
FID	Flame Ionisation Detector
FTIR	Fourrier transformation Infrarouge
HK	Howard-Kowartz
IR	Infrarouge
IUPAC	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MFI	Mordenite Framework Inverted
MOR	Mordenite
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
SME	Schéma de Maîtrise des Emissions
TCD	Thermal Conductivity Detectors
TIC	Courant Ionique Totale
TOL	toluène
UV	Ultra-Violet
VME	Valeurs limites Moyennes d'Exposition

Liste des Tableaux et des Figures

Liste des Tableaux

Tableau I. 1 : Principaux adsorbants industriellement utilisés	10
Tableau I. 2 : Type de groupement OH rattaché à la structure de la zéolithe détectés par analyse FTIR des zéolithes	16
Tableau I. 3 : Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs	20
Tableau I. 4 : Potentiels standard de l'ozone et des principaux radicaux oxygénés	28
Tableau I. 5 : Constante de vitesse de réaction de polluants vis à vis de l'ozone à température ambiante en phase gaz.....	28
Tableau I. 6 : Sous-produits détectés lors de la dégradation du toluène en présence d'ozone	32
Tableau I. 7 : énergie de dissociation des différentes liaisons de la molécule de Toluène.....	32
Tableau II. 1 : Données fournisseurs des zéolithes étudiées	38
Tableau II. 2 : Paramètres de la méthode du détecteur FID sur le chromatographe GC3800 .	40
Tableau II. 3 : Conditions expérimentales de l'adsorption avec le réacteur pilote	44
Tableau II. 4 : Conditions expérimentales lors de l'ozonation avec le réacteur pilote	45
Tableau II. 5 : Conditions expérimentales lors de l'ozonation avec le mini-réacteur	47
Tableau II. 6 : Paramètres de la méthode du détecteur TCD sur le chromatographe GC3800	53
Tableau II. 7 : Conditions du four de la méthode gradient	53
Tableau II. 8 : Description de la méthode HPLC	54
Tableau II. 9 : Paramètres de fonctionnement du chromatographe en phase gaz couplé à un spectromètre de masse (GC-MS).....	54
Tableau II. 10 : Paramètres principaux de la méthode d'acquisition du spectromètre de masse	54
Tableau III. 1 : Masses volumiques et porosités internes et du lit des zéolithes étudiées.....	58
Tableau III. 2 : Surface spécifique, volume microporeux et mésoporeux , taille des pores des zéolithes déterminés par l'adsorption/désorption d'azote à 77 K.....	59
Tableau III. 3 : Distribution des mésopores des zéolithes issue de l'analyse BJH.....	61
Tableau III. 4: Pics observés sur les spectres FTIR entre 400 et 1300 cm ⁻¹ pour les différentes zéolithes avec leurs fonctions associées	63
Tableau III. 5 : Concentration totale des sites acides et pourcentage des sites forts (obtenus à 350 °C)	66
Tableau III. 6 : Intensité maximale du pic à 1384 cm ⁻¹ pour les cas étudiés	74
Tableau III. 7 : Ozone éliminé en fonction de la concentration en site acide de Lewis, du volume microporeux et du ratio λ sur le mini-réacteur.....	77
Tableau III. 8 : Valeurs des coefficients du modèle de Langmuir q_a et b_a obtenues lors des expériences de réactivité de l'ozone vis-à-vis des zéolithes sur le réacteur pilote et le mini-réacteur	83
Tableau III. 9 : Conditions expérimentales de l'interaction de l'ozone sur la Z-H-1.5	85
Tableau IV. 1 : $q_{E_{max}}$ en fonction du volume microporeux et du volume microporeux	96
Tableau IV. 2 : Récapitulatif des paramètres de corrélations des isothermes sur MOR-1.5 et MOR-3.....	97
Tableau IV. 3 : Récapitulatif des paramètres de corrélations des isothermes sur les ZSM-5 ..	98

Tableau IV. 4 : Récapitulatif des paramètres de corrélations du modèle de Langmuir et de Toth sur la FAU-1.5 et FAU-3	99
Tableau IV. 5 : Récapitulatif de la quantité adsorbée à saturation, de la quantité utile, de la quantité adsorbée à l'équilibre, du temps de percée, du temps de saturation et de la ZTM pour l'ensemble des zéolithes.....	101
Tableau IV. 6 : Paramètres utilisés dans le modèle de la courbe de percée à un seul site	105
Tableau IV. 7 : Valeurs obtenues des paramètres de l'optimisation seule de k_p et celle de $k_p + D_{ax}$ sur la MOR-1.5 et MOR-3.....	106
Tableau IV. 8 : Comparaison de l'isotherme d'équilibre sur la modélisation des courbes de percée pour la FAU-1.5.....	107
Tableau IV. 9 : Récapitulatif des valeurs de k_p , de k_c , de D_{ax} , du modèle de l'isotherme et de la qualité de la modélisation des courbes de percée (SSE)	109
Tableau IV. 10 : Paramètres utilisés dans le modèle de la courbe de percée à un seul site ...	111
Tableau IV. 11 : Récapitulatif des paramètres optimisés lors de la modélisation de la Z-H-1.5 et Z-H-3 avec le modèle à deux sites	113
Tableau IV. 12 : Valeurs de K , de k_p , de D_e , de D_s , du ratio D_m sur D_e et la part de la résistance interne dans le transfert global.....	114
Tableau V. 1 : MIN, RAT et ratio entre l'ozone consommé et le toluène resté adsorbé pour les différentes zéolithes	122
Tableau V. 2 : Aire totale des principaux sous-produits gazeux organiques détectés lors de l'ozonation du toluène.....	123
Tableau V. 3 : Perte de masse et température correspondant au maximum des pertes de masses observées lors de l'ATG des zéolithes vierges et après 1 cycle AD-OZ.....	125
Tableau V. 4 : Sous produits identifiés par l'analyse GC-MS de la solution extraite à partir du méthanol.....	126
Tableau V. 5 : Rapport RAT pour Z-H-3 en fonction des trois cycles, selon les cas de figure	132
Tableau V. 6 : Récapitulatif des valeurs de la perte de masse issue de l'analyse thermogravimétrique, de la température où la perte de masse a été la plus importante en fonction des cas de figure sur la Z-H-3	134
Tableau V. 7 : Concentration en sites acides induit par la présence d'aluminium sur les différentes zéolithes	139
Tableau V. 8 : Récapitulatif de la perte de masse issue de l'analyse thermogravimétrique en fonction du cas la concentration en entrée d'ozone sur la Z-H-3.....	142

Liste des Figures

Figure I. 1 : Structure de la faujasite	12
Figure I. 2 : Structure et dimensions des pores de la mordenite.....	12
Figure I. 3 : Représentation schématique de la ZSM-5.....	13
Figure I. 4 : transformation des sites acide de Brønsted en site acide de Lewis à 550 °C de manière simplifié.....	15
Figure I. 5 : Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	17
Figure I. 6 : Mécanismes de diffusion du gaz aux sites actifs	21
Figure I. 7 : Schématisation des mécanismes de diffusion interne dans les mésopores.....	22
Figure I. 8 : Découpage du lit d'adsorbant en zone élémentaire	25

Figure I. 9 : Dimension de la molécule d'ozone	27
Figure I. 10 : structure de résonance de la molécule d'ozone	27
Figure I. 11 : Mécanismes de dégradation du toluène par les radicaux O° et OH°	33
Figure II. 1 : Dispositif expérimental pour la détermination des isothermes d'adsorption.....	39
Figure II. 2 : Schéma de principe du dispositif expérimental du réacteur pilote	42
Figure II. 3 : Photographie du générateur des COV gazeux (A), du pilote en vue d'ensemble (B), et du réacteur (C).....	43
Figure II. 4 : Descriptif de l'installation du mini-réacteur	47
Figure II. 5 : Evolution de la température lors de la désorption thermique sous air.....	50
Figure II. 6 : Description des vibrations relatives à la structure des zéolithes observées par analyse FTIR.....	51
Figure III. 1 : Courbe d'Adsorption (Ads-) et de désorption (Des-) de l'azote à 77 K de la FAU-3 et de la Z-Na-1.5.....	59
Figure III. 2 : Distribution des mésopores de la MOR obtenues par l'analyse BJH de la courbe de désorption de l'azote	60
Figure III. 3 : Image MEB de la FAU-1.5 et la FAU-3 (X 2500)	62
Figure III. 4 : Image MEB de la MOR-1.5 et MOR-3 (X 2500)	62
Figure III. 5 : Images MEB de la Z-H-1.5 (X 2500), Z-H- 3 (X 5000) et Z-Na-1.5 (X 2500).....	62
Figure III. 6 : Spectre FTIR des zéolithes vierges entre 400 et 1300 cm^{-1}	63
Figure III. 7 : Spectre FTIR des zéolithes vierges entre 3500 et 3800 cm^{-1}	64
Figure III. 8 : Evolution de la concentration en acide de Brønsted et Lewis durant la désorption thermique de la pyridine sur la MOR-3	66
Figure III. 9 : Evolution de l'acidité de Brønsted et de Lewis total et fort selon le ratio Si/Al ₂ de la ZSM-5	67
Figure III. 10 : Evolution de la concentration d'ozone en sortie et de la différence de température entre la sortie et l'entrée du lit en fonction de la quantité totale d'ozone introduite	68
Figure III. 11 : Evolution de la prise de masse du lit (Δm lit) et de la quantité d'ozone éliminée en fonction de la quantité totale d'ozone introduite	69
Figure III. 12 : (A) Evolution de la concentration d'ozone en sortie et de la différence de température entre la sortie et l'entrée du lit ; (B) Evolution de la prise de masse du lit (Δm lit) et de l'ozone consommé pour deux concentrations en entrée (5 $g.m^{-3}$ et 13 $g.m^{-3}$).....	70
Figure III. 13 : Evolution de la concentration d'ozone en sortie, de la prise de masse du lit (Δm lit) et de l'ozone éliminé en fonction de l'ozone introduit	71
Figure III. 14 : Evolution du spectre FTIR de la MOR-1.5 en contact avec l'ozone (2 % en masse de MOR-1.5 dans du KBr)	72
Figure III. 15 : Evolution de la couleur des pastilles KBr pour FTIR pour la MOR-1.5.....	73
Figure III. 16 : évolution colorimétrique de la solution de KI après contact avec de la MOR-1.5	75
Figure III. 17 : ATG de la MOR-1.5 vierge et ozoné après que 40 g O_3 soit introduit.....	75
Figure III. 18 : Influence de la concentration en site acide de Lewis sur l'élimination de l'ozone	77
Figure III. 19 : Evolution de la concentration d'ozone en sortie en fonction de l'ozone introduit pour différentes hauteurs de lit sur la MOR-1.5	79

Figure III. 20 : Evolution de la concentration d'ozone en sortie en fonction du temps sur la MOR-1.5 et la MOR-3.....	80
Figure III. 21 : Evolution de la concentration d'ozone en sortie pour différentes concentrations d'ozone en entrée sur la Z-H-3	81
Figure III. 22 : Ozone éliminé, $\Delta m'$ lit, écart de température maximal en fonction de la concentration d'ozone en entrée sur la MOR-1.5.....	82
Figure III. 23 : Evolution de la concentration, d'ozone en sortie du réacteur pour différentes concentrations d'ozone en entrée sur Z-Na-1.5 (2 ; 6,1 ; 10,4 et 25,2 g.m ⁻³).....	84
Figure III. 24 : Ozone éliminé en fonction de la concentration d'ozone en entrée sur la Z-H-1.5, Z-Na-1.5	84
Figure III. 25 : Ozone éliminé en fonction de la concentration d'ozone en entrée sur la FAU-1.5 et FAU-3.....	86
Figure III. 26 : FTIR de la MOR-1.5 après passage de l'ozone durant 530 minutes et 120 minutes puis passage du toluène durant 60 minutes.....	89
Figure IV. 1 : Isotherme d'adsorption du toluène sur la MOR-1.5 et MOR-3 à 25 °C	92
Figure IV. 2 : Projection du Toluène adsorbée dans la MOR dans les canaux principaux (Arletti et al. in Press, Corrected Proof)	93
Figure IV. 3 : Isotherme d'adsorption du toluène sur la Z-H-1.5, Z-H-3 et Z-Na-1.5 à 25°C ..	93
Figure IV. 4 : Location des molécules de toluène adsorbées dans une Silicalite en fonction du taux de remplissage (4, 6 et 7 molécules), obtenu par simulation moléculaire (issus de Song et al. 2007)	94
Figure IV. 5 : Isotherme d'adsorption du toluène sur la FAU-1.5 et FAU-3 à 25°C.....	95
Figure IV. 6 : Relation entre la capacité d'adsorption maximale et le volume microporeux effectif pour l'adsorption.....	96
Figure IV. 7 : Corrélation de l'isotherme d'adsorption expérimentale de la MOR-1.5 avec les différents modèles proposés	97
Figure IV. 8 : Corrélation de l'isotherme d'adsorption expérimentale de la Z-H-3 (A) et la Z-Na-1.5 (B) avec les différents modèles proposés.....	98
Figure IV. 9 : Corrélation de l'isotherme d'adsorption expérimentale de FAU-1.5 avec les différents modèles proposés	99
Figure IV. 10 : Courbe de percée de la FAU-1.5, Z-H-1.5, Z-Na-1.5 et MOR-1.5.....	101
Figure IV. 11 : représentation schématique du transport des molécules aromatiques dans un cristal de ZSM-5.....	102
Figure IV. 12 : Influence du diamètre de particule sur les courbes de percée	103
Figure IV. 13 : Influence de D_{ax} sur la modélisation de la courbe de percée sur la MOR-3 ...	106
Figure IV. 14 : Comparaison de D_{ax} optimisé par rapport à des corrélations empiriques pour la MOR-1.5 et la MOR-3.....	106
Figure IV. 15 : comparaison de l'isotherme d'équilibre sur la modélisation des courbes de percée sur la FAU-1.5.....	107
Figure IV. 16 : Modélisation de la courbe de percée de la MOR-1.5 et la MOR-3.....	108
Figure IV. 17 : Modélisation de la courbe de percée de la Z-Na-1.5	108
Figure IV. 18 : Modélisation de la courbe de percée de la FAU-1.5 et de la FAU-3.....	109
Figure IV. 19 : Modélisation de la courbe de percée de la Z-H-1.5	110
Figure IV. 20 : Modélisation de la courbe de percée de la Z-H-1.5 avec le modèle à deux sites	112

Figure IV. 21 : Comparaison de l'isotherme d'adsorption de la Z-H-3 issu de la modélisation de la courbes de percée et celle expérimentale.....	113
Figure IV. 22 : Relation entre la ZTM et $1/k_p$ pour l'ensemble des zéolithes	115
Figure V. 1 : Front de température observé à la surface du réacteur lors de l'ozonation du toluène sur la MOR-1.5 en fonction de la hauteur du lit (25 % , 50 % et 75 % de la hauteur totale).....	118
Figure V. 2 : Photographies du lit lors de l'ozonation du toluène sur MOR-1.5 à différents temps d'ozonation.....	119
Figure V. 3 : Evolution des concentrations en sortie de l'ozone, du CO ₂ , du toluène (TOL) et de l'écart de température entre l'entrée et la sortie du réacteur sur MOR-1.5	119
Figure V. 4 : Taux de désorption, de minéralisation, de régénération en fonction des zéolithes de même diamètre (1,5 mm)	120
Figure V. 5 : Evolution de la concentration d'ozone en sortie en fonction du temps pour les différentes zéolithes D _p =1,5 mm.....	122
Figure V. 6 : ATG de FAU-1.5 vierge et après un cycle AD-OZ.....	124
Figure V. 7 : Chromatogramme HPLC des sous-produits de la MOR-1.5, FAU-1.5, Z-Na-1.5 et Z-H-1.5 extraits en bas du lit après un cycle AD-OZ	127
Figure V. 8 : Evolution temporelle de la concentration d'ozone en sortie au cours de l'ozonation du toluène sur MOR-1.5 et MOR-3	129
Figure V. 9 : Taux de Minéralisation obtenu en fonction du diamètre de particule sur FAU et MOR	129
Figure V. 10 : Quantité de toluène adsorbée à C/Co =10 % lors des trois cycles selon les cas de figure sur Z-H-3.....	131
Figure V. 11 : Taux de désorption et de minéralisation observés lors des trois cycles selon les cas de figure sur Z-H-3	131
Figure V. 12 : Différence de température entre la sortie et l'entrée du réacteur lors de l'ozonation du premier cycle en fonction des cas de figure sur Z-H-3.....	132
Figure V. 13 : Evolution de la concentration d'ozone en sortie en fonction du temps lors de trois cycles sur la Z-H-3 pour les trois cas de figures S-S, S-H et H-S.....	133
Figure V. 14 : Prise de masse du lit à la fin de chaque cycle AD-OZ selon les cas de figures sur Z-H-3.....	134
Figure V. 15 : Chromatogrammes HPLC suite à l'extraction au méthanol sur Z-H-3 selon les cas de figure S-S, S-H et H-S	135
Figure V. 16 : Quantité de toluène adsorbée lors des trois cycles selon le cas de figure sur la FAU-3.....	136
Figure V. 17 : Taux de désorption et de minéralisation observés lors des trois cycles selon les cas de figures sur FAU-3	137
Figure V. 18 : Chromatogrammes HPLC des sous-produits extraits au bout de trois cycles avec le méthanol sur FAU-3 selon les cas de figure (S-S, S-H et H-S).....	138
Figure V. 19 : Taux de désorption et minéralisation observés lors des trois cycles en fonction de la concentration d'ozone en entrée sur Z-H-3 ([O ₃] _o : 7, 15,5 et 23,5 g.m ⁻³)	140
Figure V. 20 : Différence de température entre la sortie et l'entrée du réacteur durant l'ozonation en fonction de la concentration d'ozone en entrée ([O ₃] _o : 7, 15,5 et 23,5 g.m ⁻³) sur Z-H-3 lors du premier cycle.....	140

Figure V. 21 : le RAT et le ratio entre l’ozone consommé (q_{O_3}) et toluène resté adsorbé (q_{TOL}) en fonction de la concentration d’ozone en entrée lors des trois cycles sur la Z-H-3 ($[O_3]_o$: 7, 15,5 et 23,5 $g.m^{-3}$)..... 141

Figure V. 22 : Prise de la masse du lit au cours des cycles AD-OZ sur la Z-H-3 en fonction de la concentration d’ozone en entrée ($[O_3]_o$: 7, 15,5 et 23,5 $g.m^{-3}$)..... 142

Figure V. 23 : Chromatogrammes HPLC suite à l’extraction au méthanol en bas du lit sur la Z-H-3 en fonction de la concentration d’ozone en entrée ($[O_3]_o$: 7, 15,5 et 23,5 $g.m^{-3}$) 143

Figure V. 24 : Quantité adsorbée lors des trois cycles en fonction de la concentration d’ozone ($[O_3]_o$: 7, 15,5 et 23,5 $g.m^{-3}$) 144

Annexes

Annexe n° 1	Fiche sur l'ozone
Annexe n° 2	Caractéristiques physico-chimiques du toluène
Annexe n° 3	Traitement thermique des zéolithes avant utilisation
Annexe n° 4	Calcul de la capacité d'adsorption exprimée en molécules par maille élémentaire
Annexe n°5	Estimation de l'erreur d'incertitudes sur les quantités adsorbées
Annexe n° 6	Protocole opératoire lors de l'étape d'adsorption et d'ozonation sur le réacteur pilote
Annexe n° 7	Distribution de la taille des pores de la Z-H-3 et Z-Na-1.5 par porosimétrie mercure
Annexe n°8	Analyse Microscopique des ZSM-5 Z-Na-1.5 et Z-H-3
Annexe n°9	Composition chimique des liants des zéolithes
Annexe n° 10	Analyse FTIR lors de l'interaction ozone/zéolithe
Annexe n° 11	Schéma du grain avec les inconnues de la modélisation des deux modèles
Annexe n° 12	Modélisation des isothermes d'adsorption et des courbes de percées
Annexe n° 13	Evolution des concentrations en sortie de l'ozone, du CO ₂ , du toluène (TOL) et de l'écart de température entre l'entrée et la sortie du réacteur sur la FAU-1.5, Z-H-1.5 et Z-Na-1.5
Annexe n°14	Photographies du lit de MOR-3 durant la phase d'ozonation du procédé AD-OZ
Annexe n°15	Résultats complémentaires sur l'influence de l'humidité relative sur les performances du procédé AD-OZ des zéolithes moyennement hydrophobes
Annexe n°16	Résultats complémentaires sur l'influence de l'humidité relative sur les performances du procédé AD-OZ des zéolithes fortement hydrophobes
Annexe n°17	Analyse thermogravimétrique de la Z-H-3 au bout de trois cycles en fonction de la concentration d'ozone en entrée

Annexe n° 1 : Fiche sur l’ozone

- Risque de l’ozone sur la santé et l’environnement

Une exposition entre 0,1 et 1 ppm à l’ozone peut causer, sur la santé, des maux de têtes, irritation des yeux ainsi que des problèmes respiratoires (irritations de la gorge, endommagement des poumons, difficulté à respirer). Il peut empirer des maladies respiratoires chroniques (asthmes). Il augmente le risque de décès par les maladies respiratoires (O'Neill et al. 2004).

L’ozone agit aussi sur la biocénose et le biotope. La législation européenne fixe des concentrations en ozone limites pour l’air extérieur par rapport à la végétation (ozone.ch 2001).

Le tableau récapitule les principaux risques encourus ainsi que le seuil limite. Il est admis qu’en dessous de 0,05 ppmv, l’ozone n’entraîne aucun effet négatif sur la santé (ozone.ch 2001).

Effets possibles sur la santé en cas d’inhalation d’ozone (ozone.ch 2001)

Facteurs de risques	Effets sur la santé	Législation
Augmentation de la concentration d’ozone	Diminution de l’activité pulmonaire et de la respiration	<u>France :</u> VME : 0.1 ppmv pendant 8 heures VLE : 0.2 ppmv
Augmentation de la durée d’exposition	Aggravation de l’asthme	<u>Union européenne :</u> Aucune législation du travail (en 2001)
Activité physique dans un environnement contenant de l’ozone	Toux et irritation de la gorge	
Maladies pulmonaires (asthme)	Douleur de la poitrine Sensibilité accrue aux infections respiratoires	

- Propriété physique et spectrale de l’ozone

L’ozone est inflammable. C’est aussi un gaz instable qui se décompose lentement en dioxygène à la température ambiante. Au dessus de 250 °C, il est totalement décomposé.

L’apport d’énergie est nécessaire pour former de l’ozone puisque l’énergie de formation est supérieure à 0. L’ozone est généré en cassant des molécules de dioxygène majoritairement par décharge électrique ou irradiation UV (Behin 1998).

L’ozone absorbe les longueurs d’ondes de 254 nm dans l’UV. Cette caractéristique est utilisée pour mesurer sa concentration en continu dans les procédés. Dans l’Infra Rouge, il est détecté à 1135, 736 et 1089 cm^{-1} selon le mode de vibration (Oyama 2000).

Principales propriétés physiques et thermodynamiques de l'ozone (Wojtowicz 2005)

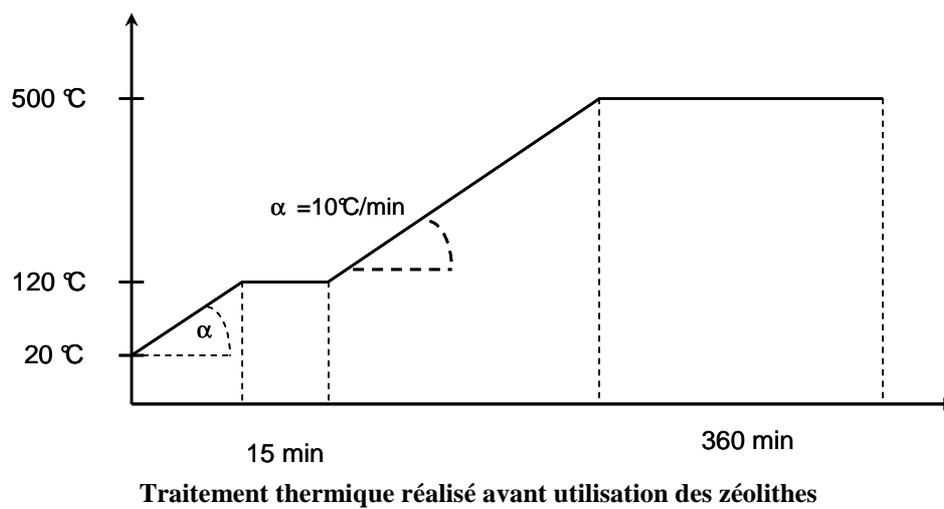
Propriété	Valeur
Masse molaire	48 g.mol ⁻¹
Température normal de fusion	-192,7 °C
Température d'ébullition	-111,9 °C
Masse volumique (gaz) 0°C, 1 bar	2,2 kg.m ⁻³
ΔH_f° (25°C, 1 bar)	142,7 kJ.mol ⁻¹
chaleur spécifique (25°C, 1bar)	39,2 J/K.mol ⁻¹
Moment dipolaire	0,53 D

Annexe n° 2 : Caractéristiques physico-chimiques du toluène

Le Tableau récapitule les principales caractéristiques physico-chimiques du Toluène (Lee et al. 2008; Yaws 1999).

Principales caractéristiques de la molécule du toluène	
Propriétés	Valeur
Symbole	TOL
Formule brute	C ₇ H ₈
Masse molaire	92,14 g.mol ⁻¹
Point de fusion	- 95°C
Point d'ébullition	110,6°C
Densité (25 °C, 1 bar)	0,867
Pression de vapeur à 25°C	3.8 kPa
Moment dipolaire	0.375
Diamètre cinétique*	5,8 Å
Toxicité**	Nocif, facilement inflammable, R(E)3

* (Lee et al. 2008) ** (INRS 2008)

Annexe n° 3 : Traitement thermique des zéolithes avant utilisation

Annexe n° 4 : Calcul de la capacité d'adsorption exprimée en molécules par maille élémentaire

Adapté de la thèse de Monneyron (Monneyron 2004), du livre de Breck (Breck 1974) et des données de la Commission Internationale des Zéolithes (Structure Commission of the International Zeolite)

1. Faujasite

- *Masse molaire d'une maille élémentaire*

Une maille élémentaire de type faujasite est constituée de 192 tétraèdres structuraux, et une formule générale de la maille peut être $M^+-(AlO_2)_n(SiO_2)_{(192-n)}$. La masse molaire de l'aluminium est similaire à celle de la silice, Ainsi, la masse molaire (M_Y) est égale à 1137 g.mol^{-1} .

- *Capacité d'adsorption maximale en molécule par cage*

La porosité dans la structure correspondant à huit cages a et b est de 0,48. De plus, le paramètre de maille (a_o) est donné en nanomètre, par la relation empirique fonction du ratio Si/Al :

$$\frac{Si}{Al} = (5,9a_o - 14,3)^{-1} - 1$$

En supposant que le volume d'une cage β est indépendant du taux de désalumination, le volume d'une cage α est alors en nm^3 :

$$V_\alpha = \frac{0,48 (a_o)^3}{8} - 0.155$$

En supposant que l'état adsorbé à saturation est identique à celui du liquide, le nombre maximum de molécules par cage α est donnée par :

$$N_{\max} = 8 \left(\frac{\rho V_\alpha 6,02 \cdot 10^2}{M} \right)$$

- *Données expérimentales*

Compte tenu de leur taille moléculaire, les composés étudiés n'ont accès qu'à la cage α . La teneur en liant étant de 25 % ou 20 % selon la faujasite. La capacité d'adsorption maximale q_{\max} est exprimée en nombres de moles par gramme d'adsorbant, le nombre de molécules par maille élémentaire est donné à saturation par :

$$N_{\text{exp}} = q_{\max} \frac{M_Y}{(1 - t_{\text{liant}})}$$

2. ZSM-5

- *Remplissage maximal théorique*

Le volume poreux de la structure de la ZSM-5 est $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La teneur en liant est 20 % dans notre étude.

L'encyclopédie « Atlas of zeolites » fournit les données sur la dimension d'une maille élémentaire :

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

$$V_{uc} = abc$$

Le volume total de la maille, V_{uc} , est égal à $5,365 \text{ nm}^3$,

La densité de la structure est $1,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, soit un volume massique de $0,5586 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Or, le volume poreux est de $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, soit une porosité interne de 0,32 dans la structure. Ainsi le volume poreux d'une maille est défini par:

$$V_{p(UC)} = 0.32 * V_{uc}$$

En supposant que l'état adsorbé à saturation est identique à celui du liquide, le nombre maximum de molécules, N_{\max} (molécules par maille élémentaire) est donnée par :

$$N_{\max} = \frac{\rho V_{p(UC)} N_A \cdot 10^{-21}}{M}$$

Avec M : masse molaire du COV

- *Remplissage expérimental*

Formule $M^+ - \text{Al}_{(n)}\text{Si}_{(96-n)}\text{O}_{192}$

La masse molaire de la zéolithe fortement désaluminée, assimilé à $\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$ soit $5768,64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La quantité adsorbée est donc :

$$N_{\text{exp}} = q_{\max} \frac{M_Y}{(1 - t_{\text{liant}})}$$

3. Mordenite

- *Remplissage maximal théorique*

Le volume poreux de la structure de la MOR est $0,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La teneur en liant est 20 % dans notre étude.

L'encyclopédie « Atlas of zeolites » fournit les données sur la dimension d'une maille élémentaire :

- $a = 18,256 \text{ \AA}$
- $b = 20,534 \text{ \AA}$
- $c = 7,542 \text{ \AA}$

$$V_{uc} = abc$$

Le volume total de la maille, V_{uc} , est égal à $2,83 \text{ nm}^3$,

La densité de la structure est $1,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, soit un volume massique de $0,59 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Or, le volume poreux est de $0,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, soit une porosité interne de 0,28 dans la structure. Ainsi le volume poreux d'une maille est défini par:

$$V_{p(UC)} = 0.28 * V_{uc}$$

En supposant que l'état adsorbé à saturation est identique à celui du liquide, le nombre maximum de molécules, N_{\max} (molécules par maille élémentaire) est donnée par :

$$N_{\max} = \frac{\rho V_{p(UC)} N_A \cdot 10^{-21}}{M}$$

- *Remplissage expérimental*

Formule $M^+ - Al_{(n)} Si_{(96-n)} O_{192}$

La masse molaire de la zéolithe fortement désaluminée, assimilé à $Si_{96}O_{192}$ soit $5768,64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La quantité adsorbée est donc :

$$N_{\text{exp}} = q \max \frac{M_Y}{(1 - t_{\text{liant}})}$$

Annexe n°5 : Estimation de l'erreur d'incertitudes sur les quantités adsorbées

Le bilan matière peut s'exprimer également de la manière suivante :

$$Q_e = \frac{V}{m} \left[\frac{m_{\text{cov}}}{M \cdot V} - B_{GC} \cdot A_{GC} \right]$$

Avec m_{COV} : masse de COV injectée initialement (g)

m : masse d'adsorbant vierge (g)

M : masse molaire du COV ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

V : volume du réacteur (m^3)

B_{GC} : coefficient d'étalonnage du chromatographe ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{unité aire GC}^{-1}$)

A_{GC} : aire du pic intégré (unité aire GC)

En appliquant la règle des calculs d'erreur, l'erreur relative sur Q_e est donnée par l'équation précédente :

$$\frac{\Delta Q_e}{Q_e} = [m_{\text{cov}} - M \cdot B_{GC} \cdot A_{GC} \cdot V]^{-1} \left[m_{\text{cov}} \left(\frac{\Delta m_{\text{cov}}}{m_{\text{cov}}} + \frac{\Delta M}{M} \right) + M \cdot B_{GC} \cdot A_{GC} \cdot V \left(\frac{\Delta B_{GC}}{B_{GC}} + \frac{\Delta A_{GC}}{A_{GC}} + \frac{\Delta V}{V} \right) \right] + \frac{\Delta m}{m}$$

Pour le calcul de l'erreur, les hypothèses suivantes sont considérées :

- les erreurs absolues sur la pesée de la balance de précision (*Mettler*) sont égales à $2 \cdot 10^{-4}$ g.
- l'erreur relative sur le volume du réacteur est obtenue par pesée de la masse d'eau occupant le volume totale à une température donnée. La reproductibilité des mesures a permis d'estimer l'erreur relative à 1 %.

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\text{ecarttype}(\sum \text{ensemble des mesures})}{\text{moyenne} \sum \text{ensemble des mesures}}$$

- les erreurs sur la masse molaire sont négligées (constante),
- l'erreur sur le coefficient d'étalonnage est inférieure à 1 %. En effet, le coefficient de détermination de régression linéaire, R^2 , est de supérieure à 0,99 ce qui donne une déviation inférieure à 1% sur les concentrations calculés.

La reproductibilité de différentes analyses par chromatographie d'un même échantillon permet d'accéder à l'erreur relative sur l'aire du pic intégré.

Annexe n° 6 : Protocole opératoire lors de l'étape d'adsorption et d'ozonation sur le réacteur pilote

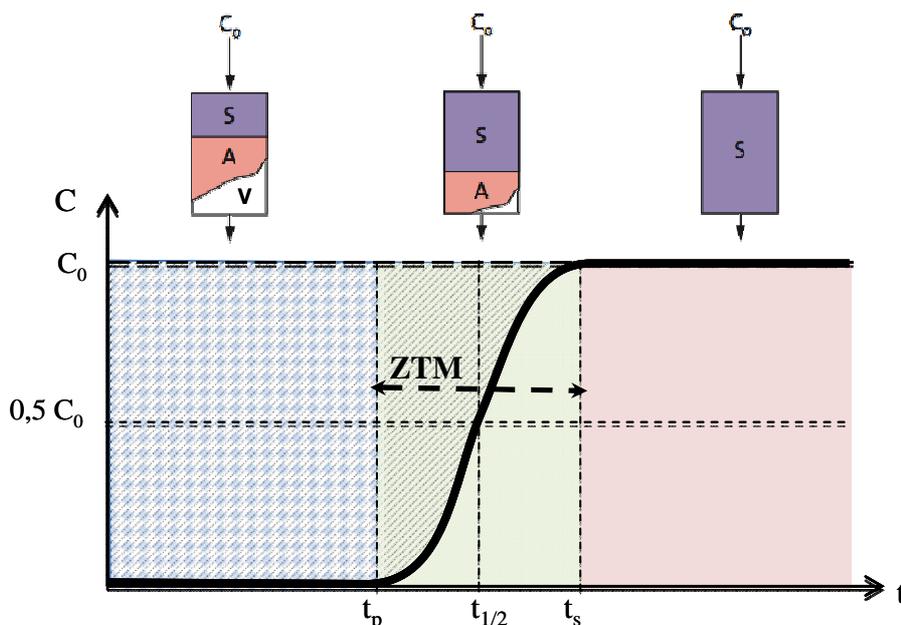
- phase d'adsorption

Dans un premier temps, l'effluent chargé en COV est rejeté vers l'extérieur via un by-pass, afin d'obtenir une concentration stable. Des prélèvements en amont du réacteur sont effectués jusqu'à obtenir 3 points successifs proches. Le basculement de la vanne (V41) permet la mise en contact du courant gazeux avec le lit de zéolithes. L'effluent pollué est injecté en bas de la colonne avec un débit de $1,8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; soit une vitesse superficielle de $0,32 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. La phase d'adsorption est arrêtée lorsque :

- la concentration en sortie atteint la concentration en entrée. Dans ce cas le chargement de la zéolithe est maximal. Cette quantité dépend de la concentration d'alimentation C_0 . Sur l'isotherme d'adsorption, elle correspond à la quantité Q_e pour une concentration C_e égale à cette concentration C_0 en entrée. On qualifiera par la suite la zéolithe de « zéolithe saturée ».
- La concentration atteint 10 % de la concentration en entrée. La percée du lit est définie ainsi.

Le premier choix est pris dans l'optique de la modélisation des courbes de percée et le second est choisi pour se placer dans les conditions industrielles.

La Figure suivante montre un exemple d'une courbe de percée classique. Trois zones sont présentes dans le lit fixe lors de l'adsorption : la zone de saturation (S), la zone de transfert de masse, ZTM (A) et la zone vierge (V). Le temps t_p est le temps de percée après lequel il faut régénérer le lit industriellement. On le définit à 10 %. Le temps $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la concentration à la sortie atteint $C_0/2$. Le temps de saturation t_s est le temps où $C=C_0$. La quantité totale adsorbée (q_{ads}) est définie par l'aire hachurée. La quantité utile (q_{utile}) est la quantité adsorbée jusqu'au temps de percée. La ZTM est assimilée à la différence entre temps de saturation et le temps de percée.



Exemple d'une courbe de percée avec les différentes étapes (adapté de Le Cloirec 2003)

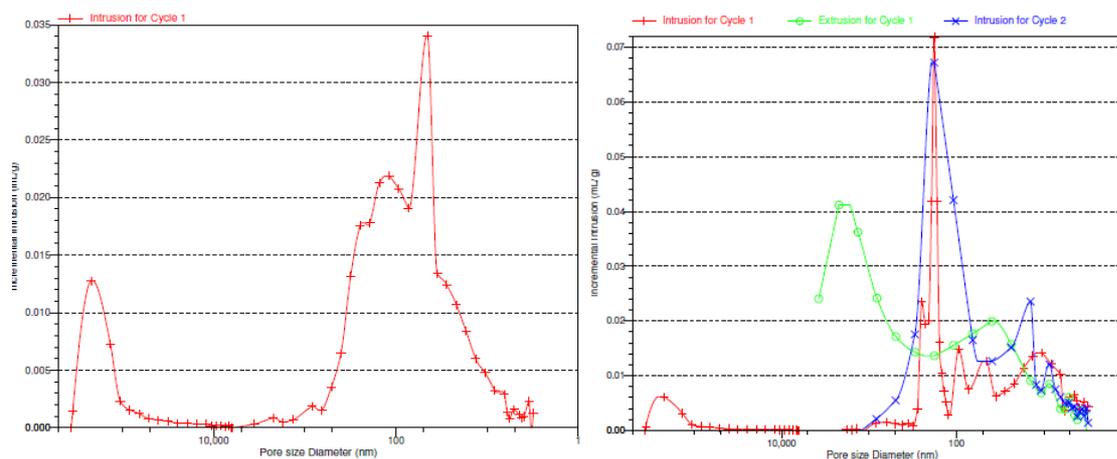
- Phase d'ozonation

Deux types d'expériences sont menés : le courant d'air ozoné est introduit en bas d'un lit de zéolithes vierges ou bien de zéolithes partiellement ou totalement saturées en COV. Dans le premier cas, seule la concentration en ozone en sortie est suivie par l'analyseur d'ozone et la quantité d'ozone consommée est calculée avec l'équation II.3. Dans le deuxième cas, la concentration en ozone est suivie en continu et ponctuellement, un prélèvement gazeux est envoyé vers le chromatographe.

Dans tous les cas, quelques heures avant le début, le séchage de l'air est effectué pour permettre une bonne régénération des deux cuves du dessiccateur contenant de l'alumine, ainsi que la mise en régime de l'analyseur d'ozone et du destructeur d'ozone. Puis, l'air ozoné est rejeté vers le destructeur d'ozone via un by-pass, afin d'obtenir une concentration stable sur l'analyseur d'ozone. Le basculement de la vanne (V41) permet la mise en contact du courant air ozoné avec le lit de zéolithes en bas du réacteur.

Annexe n° 7 : Distribution de la taille des pores de la Z-H-3 et Z-Na-1.5 par porosimétrie mercure

La porosité mercure est réalisée sur la Z-H-1.5 et Z-Na pour confirmer les résultats de la désorption de l'azote. Cette technique est plus adaptée pour caractériser les mésopores et comprendre leur structure. On observe sur la figure, une large distribution sur la Z-Na, alors que, sur la Z-H-3, elle est plus resserrée.



Distribution des pores sur la Z-Na et Z-H-3 (pycnométrie à mercure)

Annexe n°8 : Analyse Microscopique des ZSM-5 Z-Na-1.5 et Z-H-3

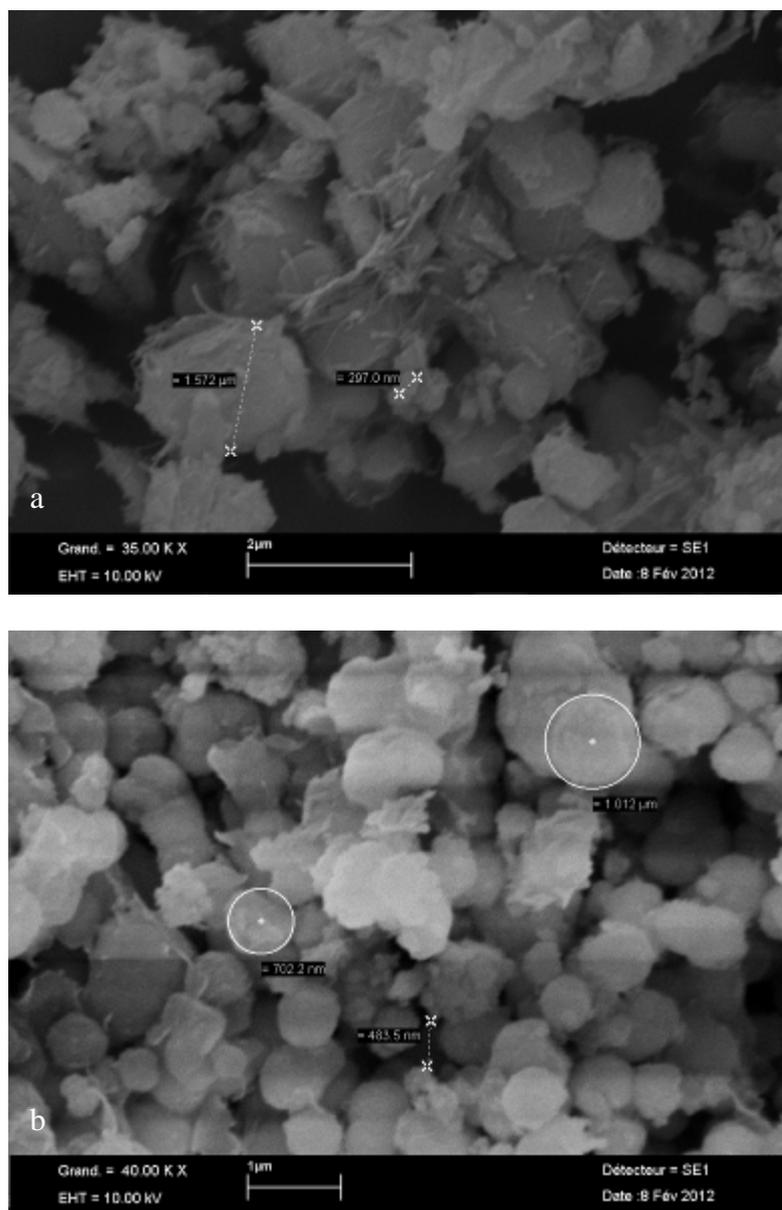


Image MEB de Z-Na-1.5 (a) (x35 000) et Z-H-3 (b) (x 40 000) préalablement métallisé sur le MEB Leo 435 VP, LEO Electron

Annexe n°9 : Composition chimique des liants des zéolithes

- **Récapitulatif de l'analyse élémentaire de surface**

En plus des cristaux, la microscopie a permis de mettre en évidence des particules grossières, qu'on peut supposer être probablement le liant. Le SEM est couplé à un analyseur EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) qui permet de donner la composition chimique d'un matériau sur une zone bien défini et visée par le SEM. L'image obtenue par SEM permet de sélectionner une zone particulière où des particules de liant ont été identifiées. L'analyse EDX permet alors d'avoir une indication grossière sur la composition chimique mais de manière très locale. Pour l'analyse effectuée et la région visée, la proportion massique des oxydes suivants sont présentés dans le tableau suivant.

Teneur massique obtenue par analyse EDX d'une particule d'un liant observé par MEB

	Na	Mg	Ca	Si	Al	F	Fe	O	C*	Cl	K
FAU-3	0,45	0,6	-	28	16	-	1	47	-		5,6
Z-H-1.5	0,8	0,6	0,21	25,8	3	-	0,7	59	10		-
Z-H-3	4,6	0,7	0,6	26	8	-	-	60,5			-
Z-Na-1.5	0,24	5,9	10,2	14	0,64	4,6	0,4	54	10		-
MOR-3	6,7	-	0,7	21	6	-	-	55,6		6,9	2,3

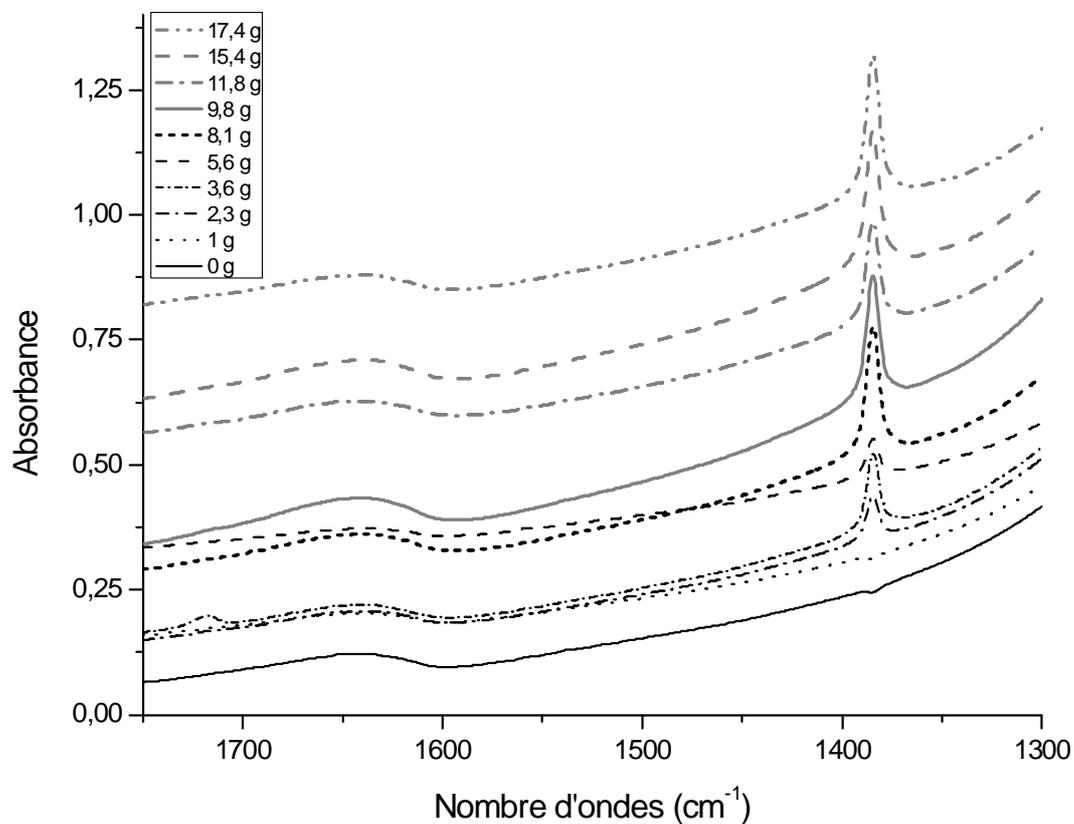
* C : issus de la référence et non présent dans la structure

Le liant est constitué principalement de silicates et d'aluminates. Cependant, la répartition des autres éléments (calcium, magnésium) est variable selon les zéolithes. D'après les données fournisseurs, l'alumine, le calcaire et l'argile sont respectivement le liant de la mordenite de la ZSM-5 protonnée et la faujasite. Le liant de la Z-Na-1.5 n'a pas été indiqué mais il semble que ce soit un liant argileux ou du calcaire.

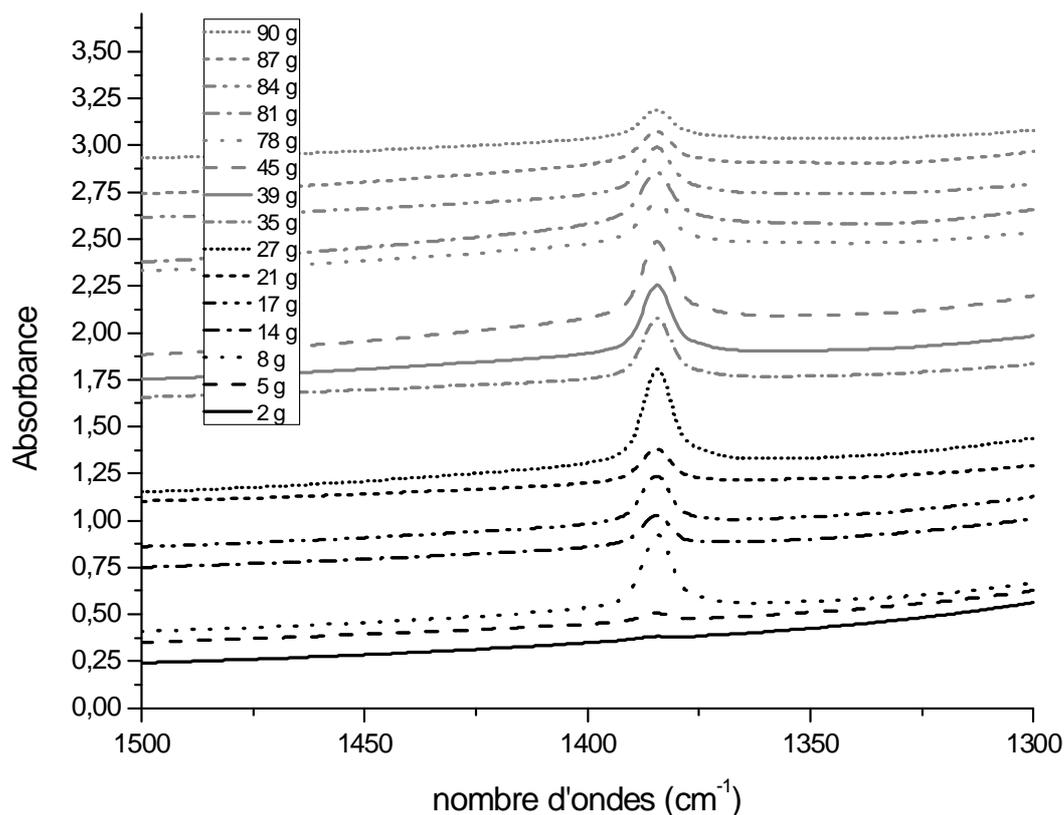
La présence de Chlore est détectée à hauteur de 7 % massique dans la mordenite. Il se peut que ce soit un résidu d'un traitement acide durant la synthèse.

Annexe n° 10 : Analyse FTIR lors de l'interaction ozone/zéolithe

• ZSM-5

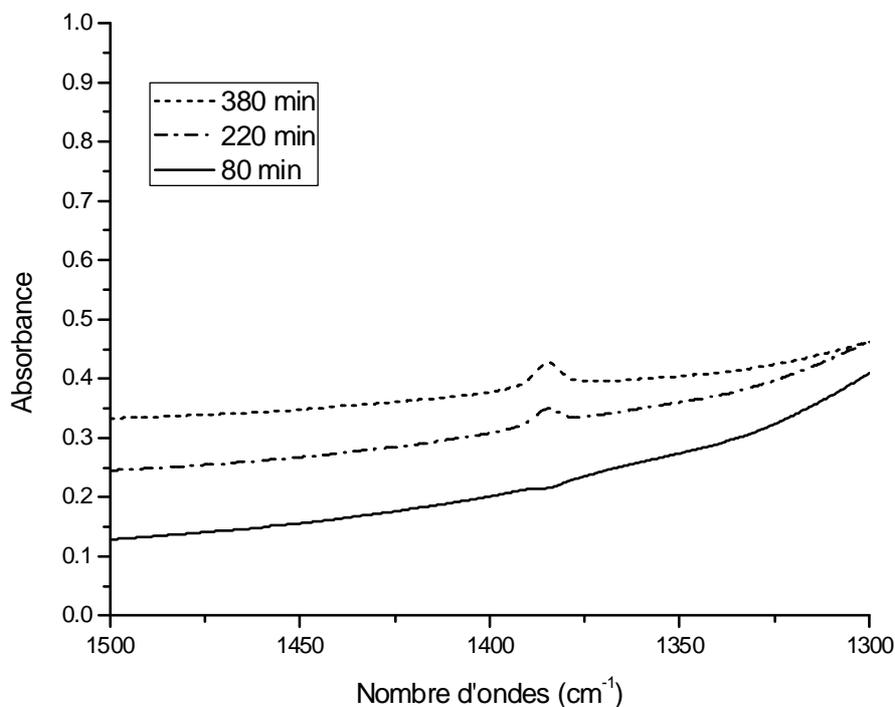


Evolution du spectre FTIR de la Z-Na-1.5 ($5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) en contact avec l'ozone (2 % en masse de Z-Na-1.5 dans du KBr)



Evolution du spectre FTIR de la Z-Na-1.5 (13 g.m⁻³) en contact avec l'ozone (2 % en masse de Z-Na-1.5 dans du KBr)

• FAUJASITE

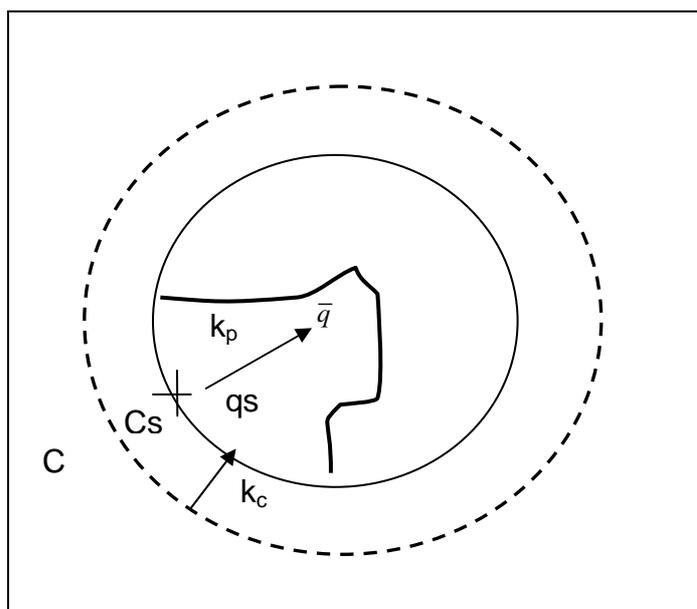


Evolution du spectre FTIR de la FAU-3 (5 g.m⁻³) en contact avec l'ozone (2 % en masse de FAU-3 dans du KBr)

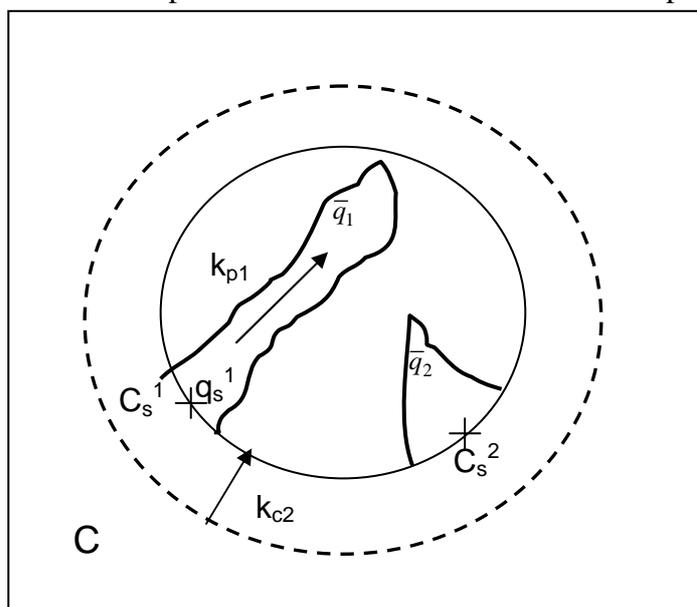
Annexe n° 11 : Schéma du grain avec les inconnues de la modélisation des deux modèles

- Modèle classique : Un seul pore.

Le toluène passe le film gazeux puis à travers les mésopores et les micropores et enfin sur le site d'adsorption



- Modèle à deux types de pores :
 - Micropores : le toluène passe le film gazeux puis à travers les mésopores et les micropores et enfin sur le site d'adsorption.
 - Mésopores : l'adsorption du toluène est seulement limitée par le transfert externe.



Annexe n° 12 : Modélisation des isothermes d'adsorption et des courbes de percées

- Modélisation des isothermes d'adsorption

La détermination des paramètres des différents modèles des isothermes, présentées dans le chapitre I, est conduite sur le logiciel Matlab® à l'aide de l'outil *curve fitting tool*. Cet outil utilise l'algorithme de Levenberg-Marquardt pour obtenir les paramètres optimaux. L'objectif est de minimiser $S(\theta)$, la somme des différences au carré entre les points expérimentaux avec le modèle proposé possédant p_k paramètres :

$$S(\theta) = \sum_{i=0}^m [q_{\text{exp}} - q_{\text{mod}}(C_e, p_k)]^2$$

L'écart moyen aux valeurs expérimentales (s^2) et un coefficient de corrélation (R^2) permettent de juger de la qualité de la modélisation.

- Résolution et Convergence du modèle de la courbe de percée

Résolution du système

Le système est résolu par la méthode des lignes. D'abord, les variables sont discrétisées suivant z et les dérivées partielles spatiales sont représentées par des différences finies d'ordre 2. L'EDP (Equation différentielle partielle) (équation IV.2) est alors convertie en un système d'EDO (Equations Différentielles Ordinaires)). L'équation I.4 donne un système d'EDO et chaque équation algébrique (équation IV.3 et isotherme d'adsorption) donne un système d'équations algébriques. Au final, on doit résoudre un système algébro-différentiel. La résolution est alors réalisée à l'aide de la méthode de Gear, sous Matlab® en utilisant *ode15s*.

Optimisation des paramètres

Les coefficients k_p et D_{ax} sont ajustés afin de corréliser le modèle aux points expérimentaux à l'aide d'une méthode des moindres carrés. L'écart entre les points expérimentaux et le modèle, représenté par la fonction SSE, est minimisé, les variables d'optimisation étant k_p seul, ou bien k_p et D_{ax} . La résolution se fait sous Matlab® à l'aide d'une méthode de Levenberg-Marquardt.

$$SSE = \frac{1}{n} \sum_1^n \left(\frac{|C_{\text{sim}} - C_{\text{exp}}|}{C_{\text{exp}}} \right)^2$$

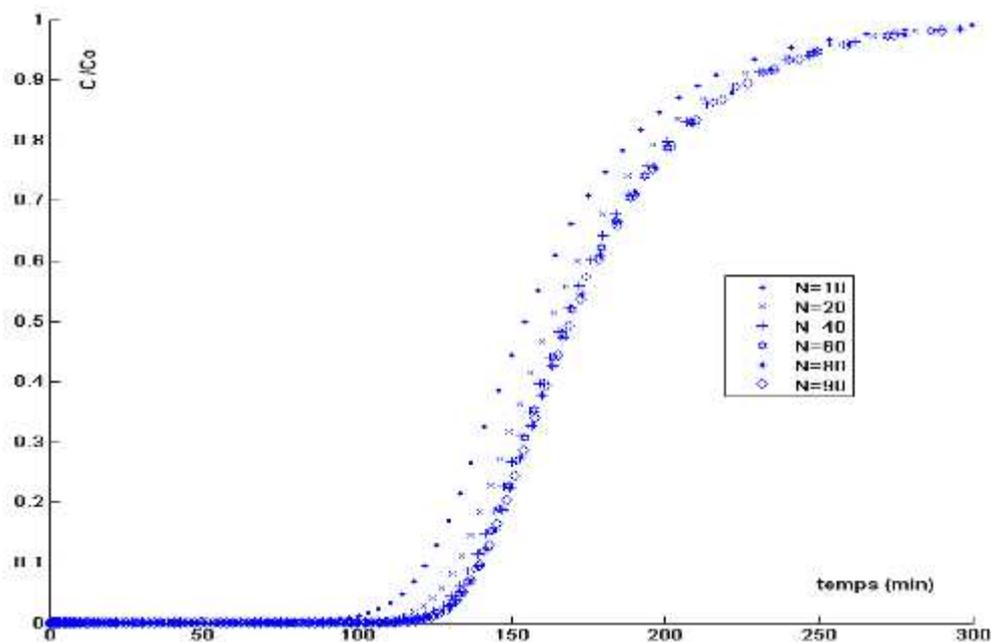
Avec n : nombre de paramètres à optimiser

C_{exp} : valeur expérimentale de la concentration en phase gazeuse (mol.m^{-3})

C_{sim} : valeur simulée de la concentration en phase gazeuse (mol.m^{-3})

Convergence du modèle

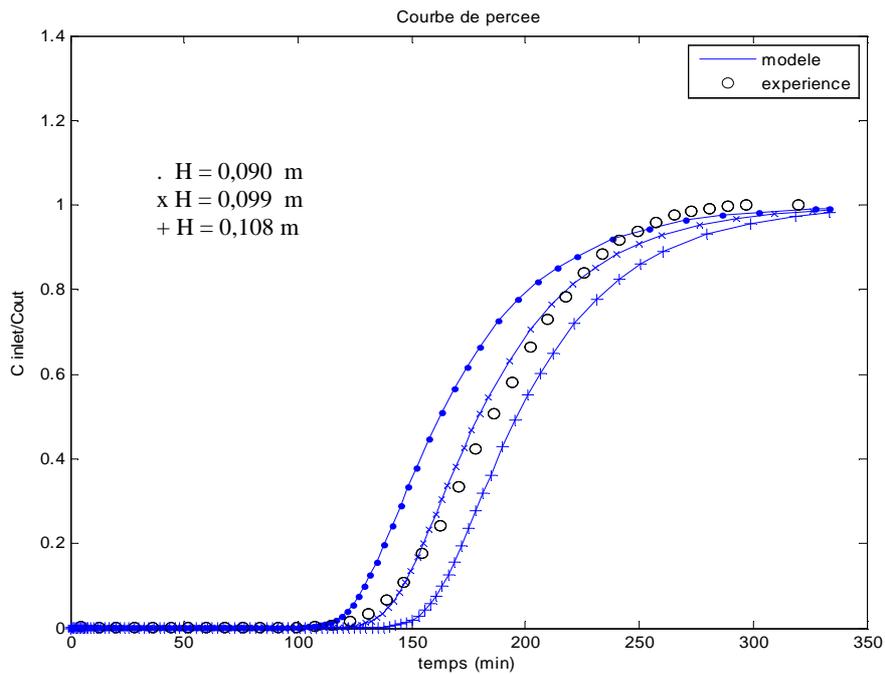
Pour montrer que les problèmes d'adéquation du modèle avec les expériences ne sont pas liés aux erreurs de convergences du schéma numérique, le paramètre N , correspondant au nombre de points de discrétisation du lit a été étudié. N a été ajusté afin que la courbe modèle ne varie plus avec N , soit $N=40$.



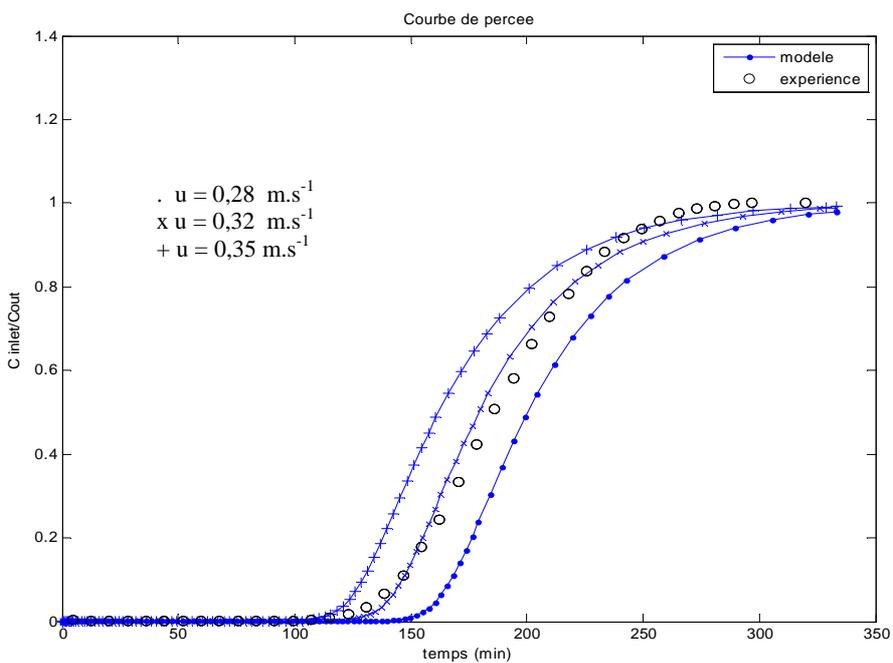
Influence du nombre de points de discrétisation du lit, N , sur les courbes de percée

Analyses paramétriques

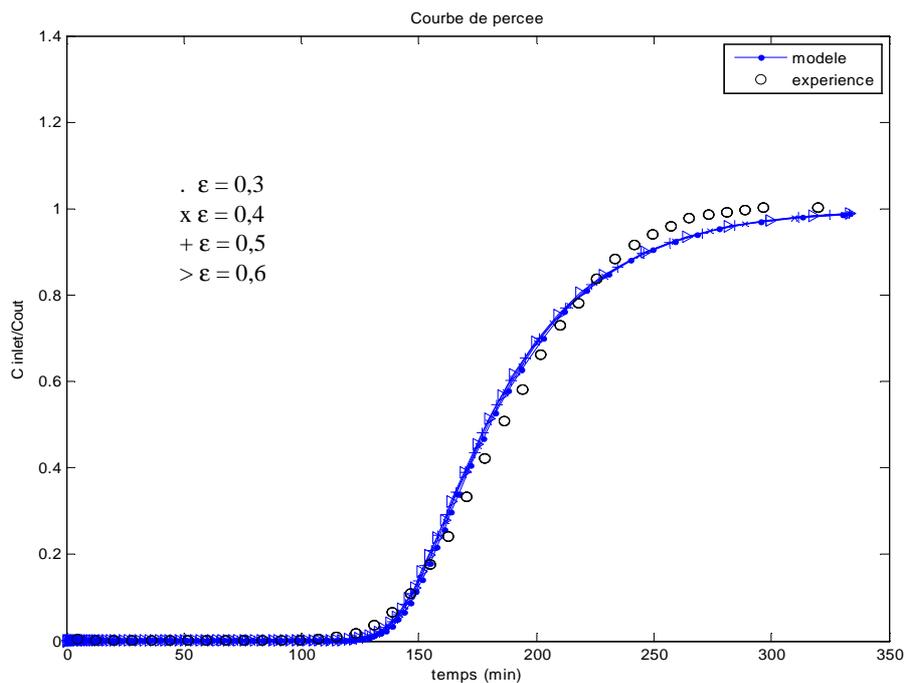
Il est étudié l'effet de la variation de paramètres physiques sur les courbes de percée. Les paramètres physiques suivants sont analysés : la masse volumique du lit, la porosité du lit, la hauteur du lit et la vitesse superficielle.



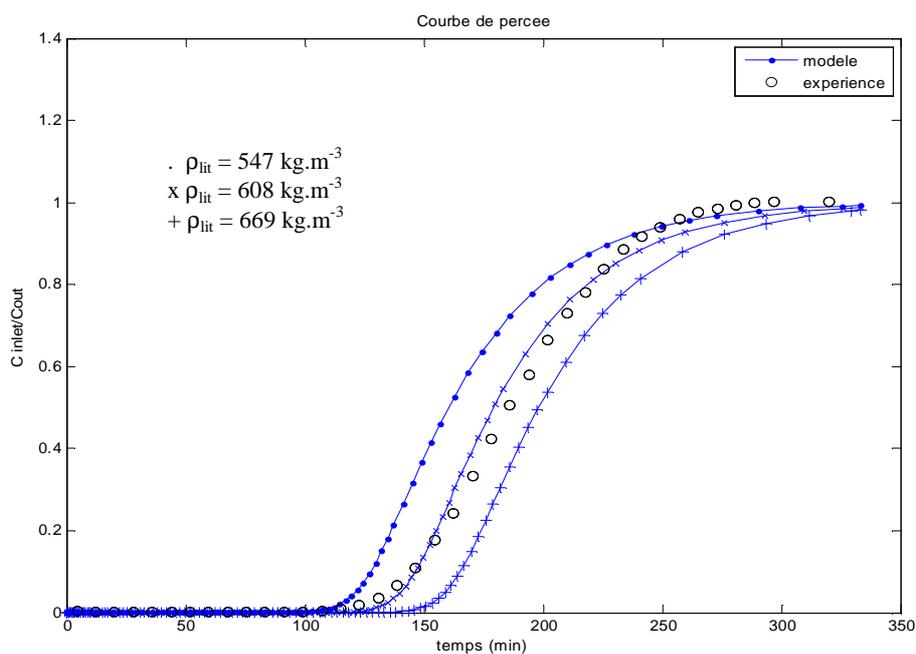
Influence de la hauteur du lit, H , sur les courbes de percée



Influence de la vitesse superficielle, u , sur les courbes de percée

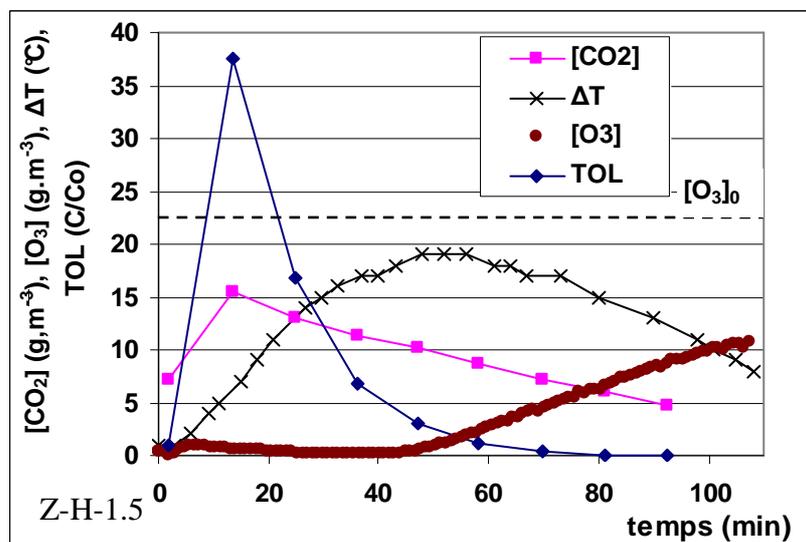
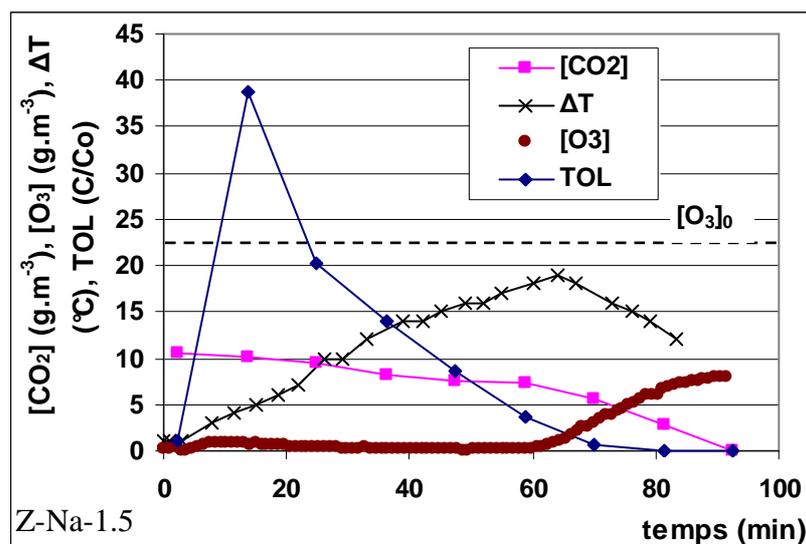
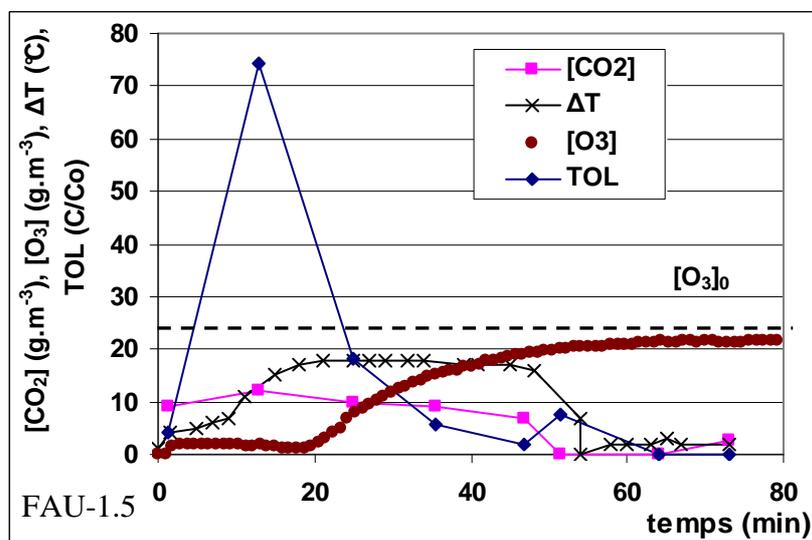


Influence de la porosité, ε , sur les courbes de percée



Influence de la masse volumique du lit, ρ_{lit} , sur les courbes de percée

Annexe n° 13 : Evolution des concentrations en sortie de l'ozone, du CO₂, du toluène (TOL) et de l'écart de température entre l'entrée et la sortie du réacteur sur FAU-1.5, Z-H-1.5 et Z-Na-1.5



Annexe n°14 : Photographies du lit de MOR-3 durant la phase d'ozonation du procédé AD-OZ

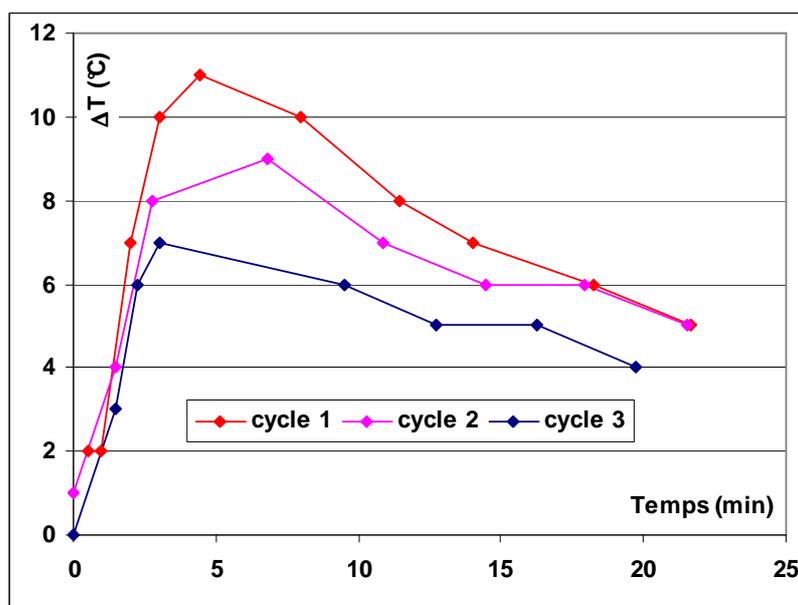


**Photographies du lit lors de l'ozonation du toluène à différents temps d'ozonation sur la MOR-3
Conditions opératoires : 0,18 m³.h⁻¹, [O₃]₀= 23,5 g.m⁻³, masse de zéolithe : 95,8 g**

Annexe n°15 : Résultats complémentaires sur l'influence de l'humidité relative sur les performances du procédé AD-OZ des zéolithes Z-H-3 et FAU-3

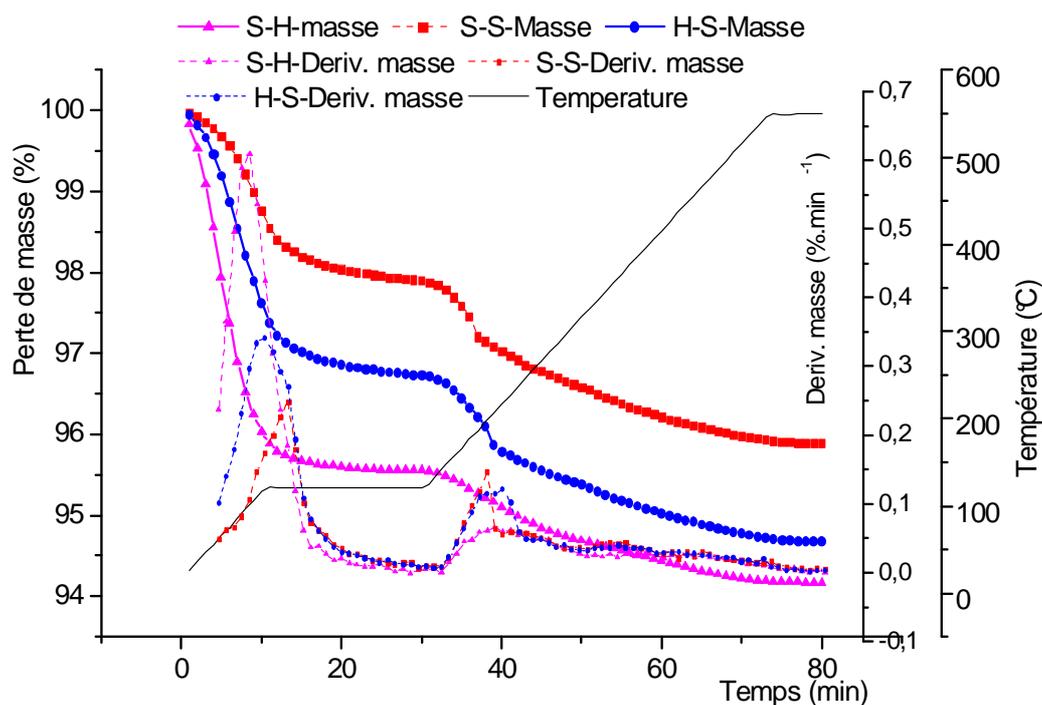
Cas de la Z-H-3

- Différence de température entre la sortie et l'entrée du réacteur à lit fixe lors de l'adsorption avec un effluent gazeux TOL humide (50%) pour les trois cycles sur la Z-H-3 (H-S)



Conditions opératoires : $1,83 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $C_0=0,98 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, masse 100 g

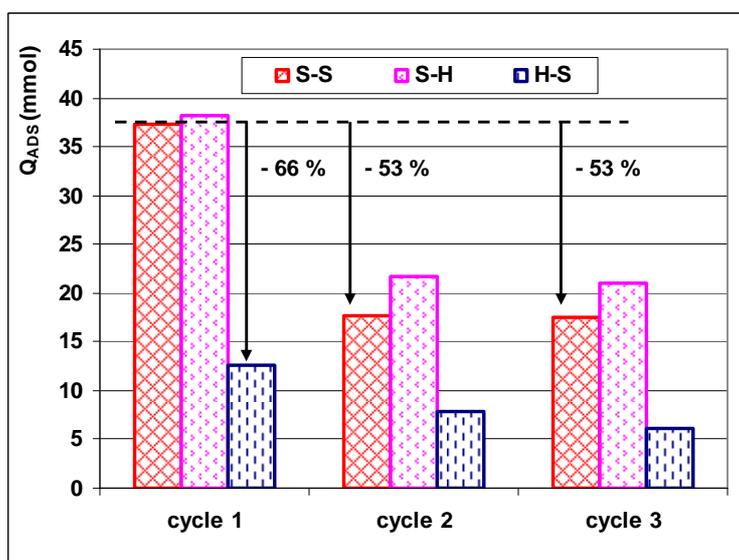
- Analyse thermogravimétrique de la Z-H-3 au bout de trois cycles selon les cas étudiés



Conditions opératoires : flux $\text{N}_2 = 100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, masse = 27 mg

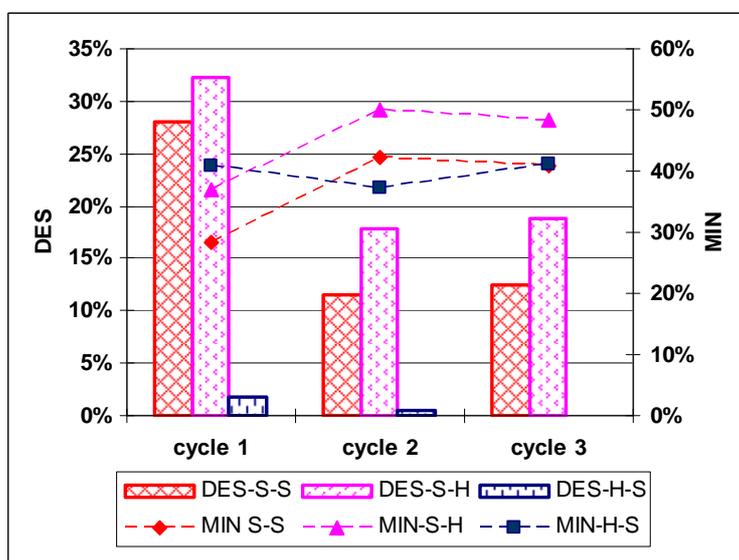
Cas de la MOR-3

- Quantité adsorbée lors des trois cycles selon les cas de figures sur la MOR-3



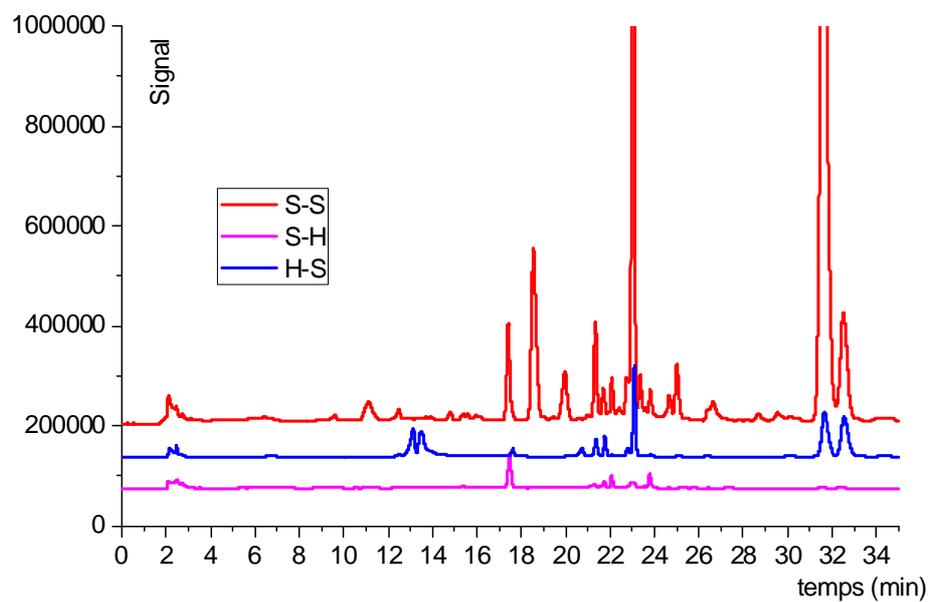
Conditions opératoires : $1,83 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $C_0=0,01 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, masse 97,9 g

- Taux de désorption et de minéralisation observés lors des trois cycles selon les cas de figures sur la MOR-3



Conditions opératoires : $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0=23,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, masse 97,9 g

- *Chromatogrammes HPLC en bas du lit sur la MOR-3 en fonction des cas, au bout de trois cycles*

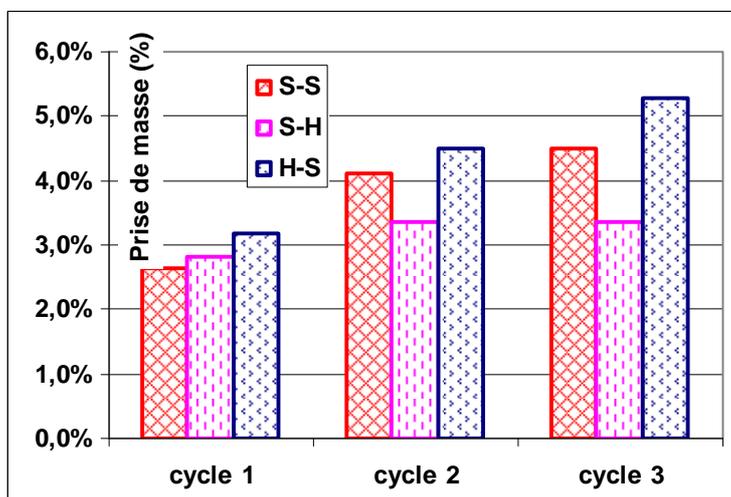


Conditions extraction : 1 g de zéolithe, 3 g de Méthanol, $\lambda=254$ nm

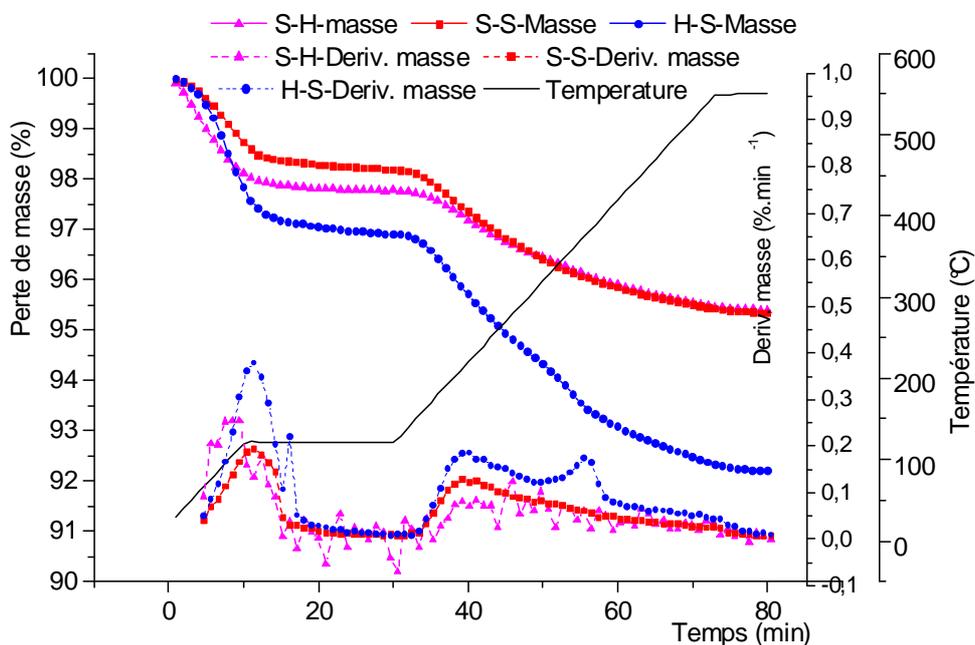
Annexe n°16 : Résultats complémentaires sur l'influence de l'humidité relative sur les performances du procédé AD-OZ des zéolithes FAU-3 et Z-H-1.5

Cas de FAU-3

- Prise de masse du lit observée lors des trois cycles selon les cas de figure sur la FAU-3



- Analyse thermogravimétrique de la FAU-3 au bout de trois cycles selon les cas étudiés



Conditions opératoires : flux $N_2 = 100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, masse = 27 mg

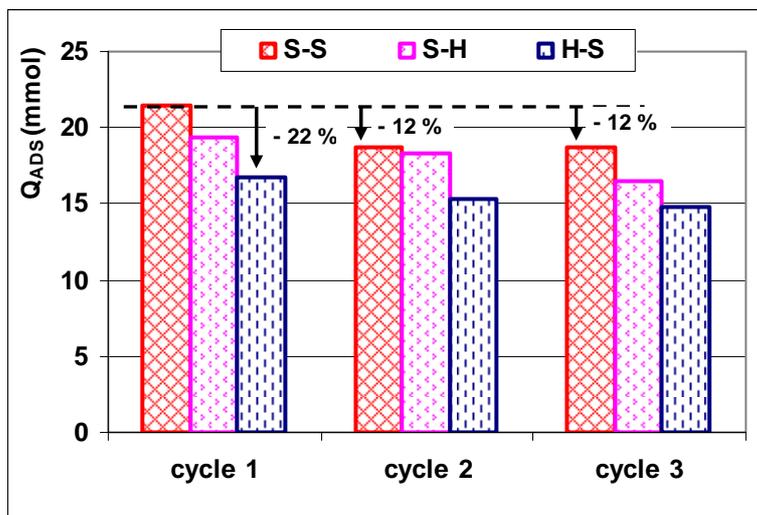
Récapitulatif de la perte de masse et de la température où la perte de masse a été le maximum

	Δm global	$\Delta m1$ *	T1*	$\Delta m 2^*$	T2 *	$\Delta m 3^*$	T3*	$\Delta m2+\Delta m3$ *
S-S	4,66	1,79	101	1,35	195	1,52	331	2,87
H-S	7,81	3,07	97	1,74	200	3	314	4,74
S-H	4,61	2,25	49	0,97	190	1,39	(-)	2,36

* Δm en % ; T en °C

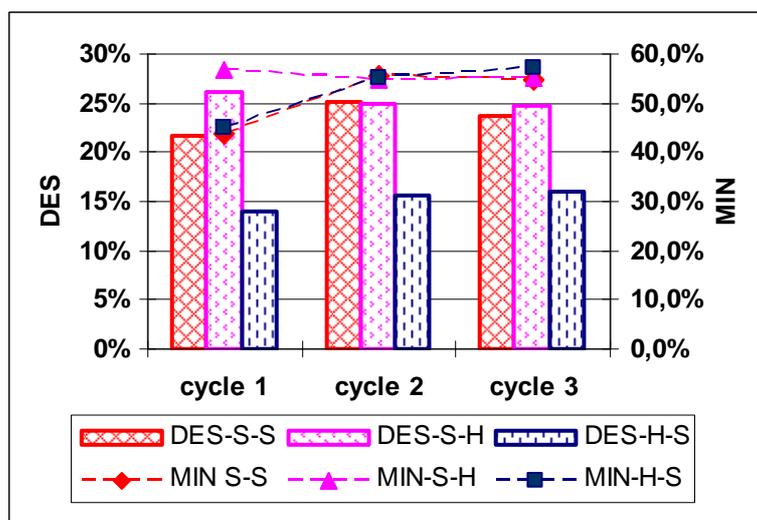
Cas de la Z-H-1.5

- Quantité adsorbée lors des trois cycles selon les cas de figures sur la Z-H-1.5



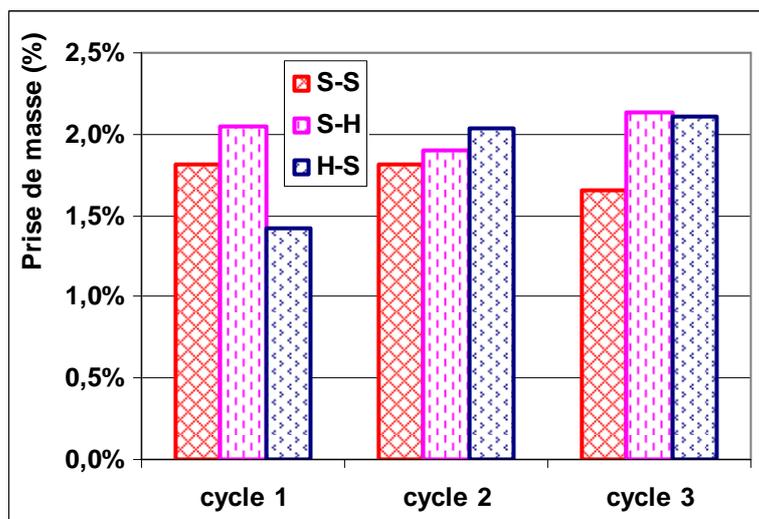
Conditions opératoires : $1,83 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $C_0=0,98 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, masse 100 g

- Taux de désorption et de minéralisation observés lors des trois cycles selon les cas de figures sur la Z-H-1.5

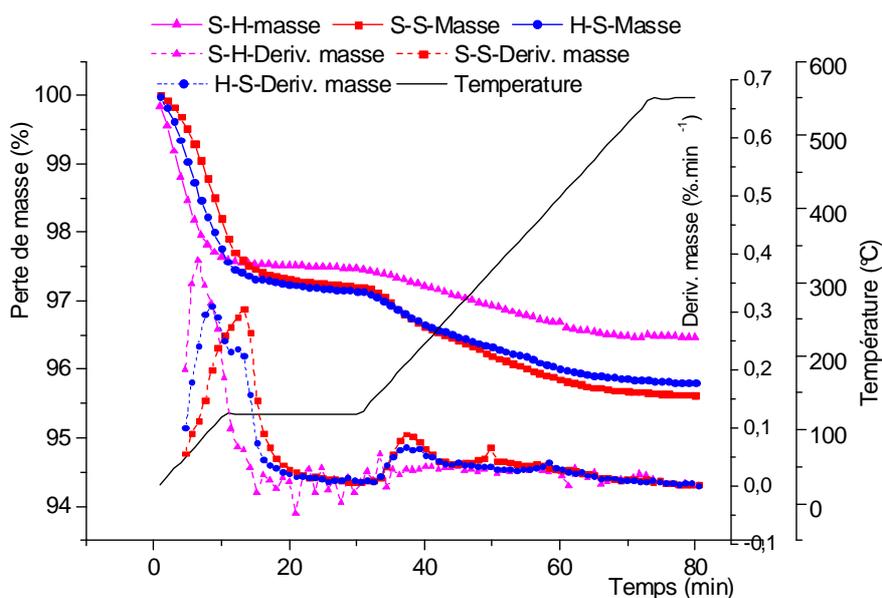


Conditions opératoires : $0,18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0=23,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, masse 100 g

- *Prise de masse du lit observée lors des trois cycles selon les cas de figures sur la Z-H-1.5*



- *Analyse thermogravimétrique de la Z-H-1.5 au bout de trois cycles selon les cas étudiés*

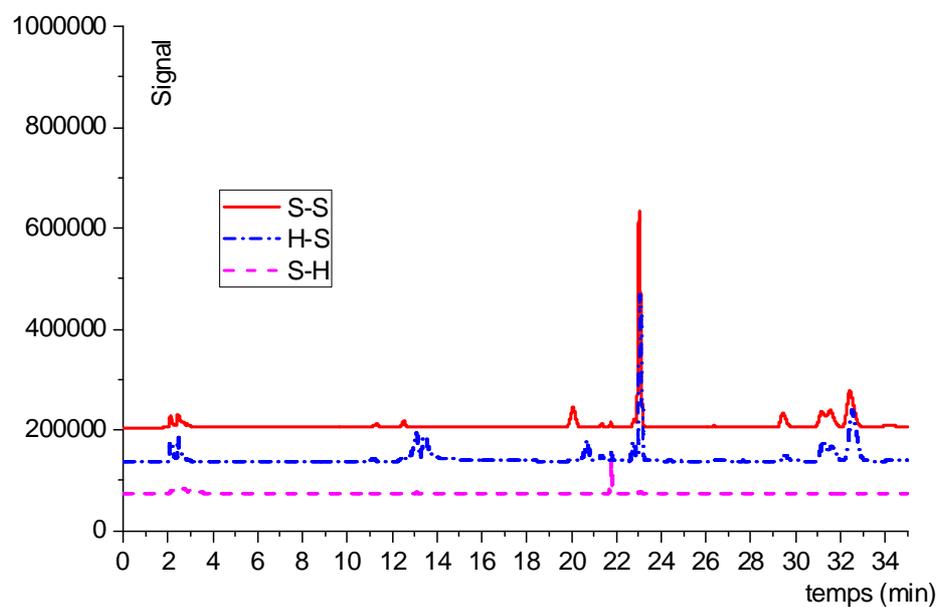


Récapitulatif de la perte de masse et de la température où la perte de masse a été le maximum

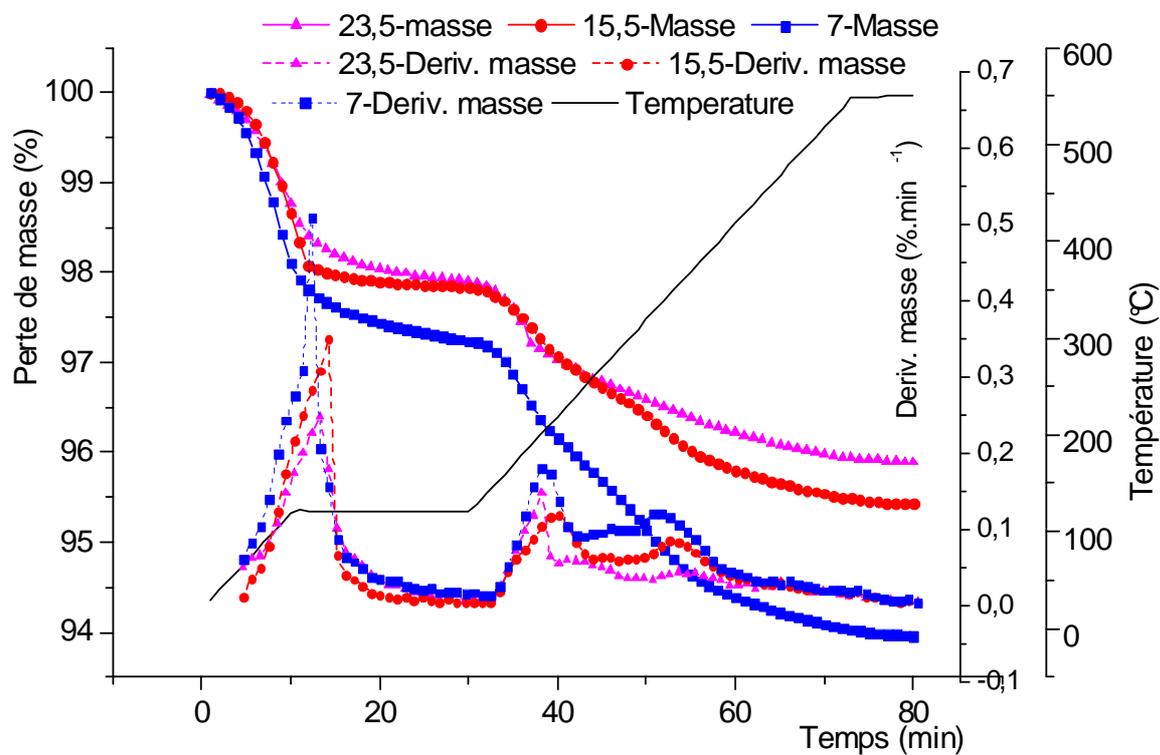
	Δm global	$\Delta m1$ *	T1*	$\Delta m 2^*$	T2 *	$\Delta m 3^*$	$\Delta m2+\Delta m3$
S-S	4,37	2,76	113	0,74	175	0,87	1,61
H-S	4,21	2,86	67	0,54	186	0,81	1,35
S-H	3,56	2,51	43	0,21	177	0,84	1,05

* Δm en % ; T en °C

- *Chromatogrammes HPLC en bas du lit sur la Z-H-1.5 en fonction des cas, au bout de trois cycles*



Conditions extraction : 1 g de zéolithe, 3 g de Méthanol, $\lambda=254$ nm

Annexe n°17 : Analyse thermogravimétrique de la Z-H-3 au bout de trois cycles en fonction de la concentration d'ozone en entrée

Bibliographie

ADEME: Composés Organiques Volatils (COV). [Available online at <http://www2.ademe.fr/servelet/>.]

ADEME: Pollutions olfactives. [Available online at <http://www2.ademe.fr/servelet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=15995>.]

Aguado, S., A. C. Polo, M. P. Bernal, J. Coronas, and J. Santamaria, 2004: Removal of pollutants from indoor air using zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, **240**, 159-166.

Ahmad, I., T. J. Dines, C. H. Rochester, and J. A. Anderson, 1996: IR study of nitrotoluene adsorption on oxide surfaces. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 3225-3231.

Alejandro, S., H. Valdés, and C. A. Zaror, 2011: Natural Zeolite Reactivity Towards Ozone: The Role of Acid Surface Sites. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, **14**, 182-189.

Alvarez, P. M., F. J. Beltran, V. Gomez-Serrano, J. Jaramillo, and E. M. Rodriguez, 2004: Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. *Water Research*, **38**, 2155-2165.

Antunes, A. P., M. F. Ribeiro, J. M. Silva, F. R. Ribeiro, P. Magnoux, and M. Guisnet, 2001: Catalytic oxidation of toluene over CuNaHY zeolites: Coke formation and removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, **33**, 149-164.

Arletti, R., A. Martucci, A. Alberti, L. Pasti, M. Nassi, and R. Bagatin, in Press, Corrected Proof: Location of MTBE and toluene in the channel system of the zeolite mordenite: Adsorption and host-guest interactions. *Journal of Solid State Chemistry*.

Atkinson, R., and W. P. L. Carter, 1984: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chemical Reviews*, **84**, 437-470.

Auroux, A., and J. Weitkamp, 2008: *Acidity and Basicity*. Springer.

Baek, S.-W., J.-R. Kim, and S.-K. Ihm, 2004: Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites. *Catalysis Today*, **93-95**, 575-581.

Behin, J., 1998: *Reactivité de l'ozone à l'interface gaz/solide - Application au blanchissement de la pâte à papier à Haute consistance*, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Blocki, S. W., 1993: Hydrophobic zeolite adsorbent: A proven advancement in solvent separation technology. *Environmental Progress*, **12**, 226-230.

Breck, D. W., 1974: *Zeolite molecular sieves : structure, chemistry and use*.

Brosillon, S., M.-H. Manero, and J.-N. Foussard, 2001: Mass Transfer in VOC Adsorption on Zeolite: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves. *Environmental Science & Technology*, **35**, 3571-3575.

Brosius, R., P. Bazin, F. Thibault-Starzyk, and J. A. Martens, 2005: Operando FTIR study of reaction pathways of selective catalytic reduction of NO_x with decane in the presence of water on iron-exchanged MFI-type zeolite. *Journal of Catalysis*, **234**, 191-198.

Bulanin, K. M., J. C. Lavalley, and A. A. Tsyganenko, 1995: IR spectra of adsorbed ozone. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **101**, 153-158.

Cejka, J., A. Corma, and S. Zones, 2010: *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reaction and Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Company KGaA.

Cejka, J., G. Centi, J. Perez-Pariente, and W. J. Roth, 2011: Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. *Catalysis Today*.

Chang, C.-C., and Coauthors, 2009: Combined photolysis and catalytic ozonation of dimethyl phthalate in a high-gravity rotating packed bed. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 287-293.

Chao, C. Y. H., C. W. Kwong, and K. S. Hui, 2007: Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination. *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 118-127.

Cheng, H., and M. Reinhard, 2006: Sorption of Trichloroethylene in Hydrophobic Micropores of Dealuminated Y Zeolites and Natural Minerals. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7694-7701.

Cichocki, A., J. Datka, A. Olech, Z. Piwowarska, and M. Michalik, 1990: Changes in the structure of ZSM-5 zeolites during boron and aluminium substitution. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 753-756.

Citepa: Composés Volatils organiques (COV). [Available online at <http://www.citepa.org/fr/pollution-et-climat/polluants/aep-item/composes-organiques-volatils>.]

Corma, A., 2003: State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *Journal of Catalysis*, **216**, 298-312.

Dabrowski, A., 2001: Adsorption :from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, **93**, 135-224.

Das, D., V. Gaur, and N. Verma, 2004: Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber. *Carbon*, **42**, 2949-2962.

Decodts, G., 1994: *Les bases de la chimie organique 2nd édition*.

Delage, F., 2000: *Echauffement des lits de charbon actif lors de l'adsorption de composés organiques volatils : étude expérimentale et modélisation*, Ecole des Mines de Nantes, Université de Nantes, France.

Dhandapani, B., and S. T. Oyama, 1997: Gas phase ozone decomposition catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **11**, 129-166.

- Dimitrijevic, R., W. Lutz, and A. Ritzmann, 2006: Hydrothermal stability of zeolites: Determination of extra-framework species of H-Y faujasite-type steamed zeolite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 1741-1748.
- Dubinina, M. M., A. A. Isirikyan, and D. I. Mirzai, 1975: Investigation of adsorption complexes in zeolites by the method of IR spectroscopy. *Russian Chemical Bulletin*, **24**, 448-453.
- Einaga, H., and S. Futamura, 2004: Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides. *Journal of Catalysis*, **227**, 304-312.
- Einaga, H., and S. Futamura, 2007: Catalytic oxidation of benzene with ozone over Mn ion-exchanged zeolites. *Catalysis Communications*, **8**, 557-560.
- Einaga, H., and A. Ogata, 2009: Benzene oxidation with ozone over supported manganese oxide catalysts: Effect of catalyst support and reaction conditions. *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 1236-1241.
- Einaga, H., Y. Teraoka, and A. Ogata, 2011: Benzene oxidation with ozone over manganese oxide supported on zeolite catalysts. *Catalysis Today*, **164**, 571-574.
- El Brihi, T., J.-N. Jaubert, D. Barth, and L. Perrin, 2002: Determining Volatile Organic Compounds' Adsorption Isotherms on Dealuminated Y Zeolite and Correlation with Different Models. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **47**, 1553-1557.
- Franco, M., I. Chairez, T. Poznyak, and A. Poznyak, 2012: BTEX decomposition by ozone in gaseous phase. *Environmental Risks and Problems, Strategies to reduce them through Biotechnology and Engineering*, **95, Supplement**, S55-S60.
- Fujita, H., J. Izumi, M. Sagehashi, T. Fujii, and A. Sakoda, 2004: Adsorption and decomposition of water-dissolved ozone on high silica zeolites. *Water Research*, **38**, 159-165-159-165.
- Gal, A., M. Kurahashi, and M. Kuzumoto, 2000: Effect of O₃ on NO₂ Sorption from Gas over H-Y Zeolite: Supposition on the Nitrate Anion Formation with NO₂ and O₃ as Coreactants. *The Journal of Physical Chemistry A*, **104**, 10821-10824.
- Gal, A., A. Ogata, S. Futamura, and K. Mizuno, 2004: Mechanism of ozone-promoted uptake of NO₂ by a Si-rich H-type zeolite. *Journal of physical chemistry A*, **108**, 7003-7008.
- Garrone, E., and F. Fajula, 2008: *Acidity and Basicity of Ordered Silica-based Mesoporous Materials*. Springer Berlin / Heidelberg, 213-267.
- Gobin, O. C., S. J. Reitmeier, A. Jentys, and J. A. Lercher, 2009: Diffusion pathways of benzene, toluene and p-xylene in MFI. *Microporous and Mesoporous Materials*, **125**, 3-10.
- Guillemot, M., J. Mijoin, S. Mignard, and P. Magnoux, 2007: Volatile organic compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system. *Applied Catalysis B: Environmental*, **75**, 249-255.

Guisnet, M., and F. Ribeiro, 2006: *Les zéolithes: un nanomonde au service de la catalyse*.

Guisnet, M., P. Ayrault, C. Coutanceau, M. Fernanda Alvarez, and J. Datka, 1997: Acid properties of dealuminated beta zeolites studied by IR spectroscopy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 1661-1665.

Guo, T., Z. Bai, C. Wu, and T. Zhu, 2008: Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO₂ loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **79**, 171-178.

Huang, H., and W. Li, 2011: Destruction of toluene by ozone-enhanced photocatalysis: Performance and mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, **102**, 449-453.

Huang, H., D. Ye, D. Y. C. Leung, F. Feng, and X. Guan, 2011: Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **336**, 87-93.

Huang, Y., K. Wang, D. H. Dong, D. Li, M. R. Hill, A. J. Hill, and H. T. Wang, 2010: Synthesis of hierarchical porous zeolite NaY particles with controllable particle sizes. *Microporous and Mesoporous Materials*, **127**, 167-175.

Imamura, S., M. Ikebata, T. Ito, and T. Ogita, 1991: Decomposition of ozone on a silver catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **30**, 217-221.

Imperor-Clerc, M., P. Davidson, and A. Davidson, 2000: Existence of a microporous corona around the mesopores of silica-based SBA-15 materials templated by triblock copolymers. *Journal of the American Chemical Society*, **122**, 11925-11933.

INRS, 2008: FICHE TOXICOLOGIQUE - Toluène. 12.

Izumi, J., A. Yasutake, N. Tomonaga, H. Tsutaya, and N. Oka, 2002: Development on High Performance Gas Separation Process Using Gas Adsorption. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. *Technical Review*, **39**, 6-10.

Jiang, X.-Z., 1997: In situ FTIR studies of extraframework aluminum bound methoxy species in H-ZSM-5 zeolites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **121**, 63-68.

Kasprzyk-Hordern, B., M. Ziolk, and J. Nawrocki, 2003: Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, **46**, 639-669-639-669.

Khan, F. I., and A. K. Ghoshal, 2000: Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **13**, 527-545-527-545.

Kim, K.-J., and H.-G. Ahn, 2012: The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating. *Microporous and Mesoporous Materials*, **152**, 78-83.

- Kolvenbach, R., N. Al-Yassir, S. S. Al-Khattaf, O. C. Gobin, J. H. Ahn, A. Jentys, and J. A. Lercher, 2011: A comparative study of diffusion of benzene/p-xylene mixtures in MFI particles, pellets and grown membranes. *Catalysis Today*, **168**, 147-157.
- Kosuge, K., S. Kubo, N. Kikukawa, and M. Takemori, 2007: Effect of Pore Structure in Mesoporous Silicas on VOC Dynamic Adsorption/Desorption Performance. *Langmuir*, **23**, 3095-3102.
- Krishna, R., 1993: A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes. *Gas Separation & Purification*, **7**, 91-104.
- Kuehne, M. A., S. M. Babitz, H. H. Kung, and J. T. Miller, 1998: Effect of framework Al content on HY acidity and cracking activity. *Applied Catalysis A: General*, **166**, 293-299.
- Kulprathipanja, S., 2010: *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. John Wiley & Sons.
- Kumar, N., P. Konova, A. Naydenov, T. Salmi, D. Y. Murzin, T. Heikilla, and V. P. Lehto, 2007: Ag-modified H-Beta, H-MCM-41 and SiO₂: Influence of support, acidity and Ag content in ozone decomposition at ambient temperature. *Catalysis Today*, **119**, 342-346.
- Kumar, T. P., M. A. Kumar, Rahul, and B. Chandrajit, 2011: Biofiltration of Volatile Organic Compounds (VOCs) – An Overview. *Research Journal of Chemical Sciences*, 83-92.
- Kwong, C. W., C. Y. H. Chao, K. S. Hui, and M. P. Wan, 2008a: Catalytic Ozonation of Toluene Using Zeolite and MCM-41 Materials. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8504-8509.
- Kwong, C. W., C. Y. H. Chao, K. S. Hui, and M. P. Wan, 2008b: Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials. *Atmospheric Environment*, **42**, 2300-2311.
- Kärger, J., and D. M. Ruthven, 1992: *Diffusion in zeolites and other microporous solids*. Wiley.
- Le Cloirec, P., 1998: Le transfert gaz-solide: l'adsorption. 435-489.
- Le Cloirec, P., 2004: Les Composés organiques volatils (COV). *Techniques de l'ingénieur*.
- Lebigue-Julcour, C., and Coauthors, 2010: Application of sludge-based carbonaceous materials in a hybrid water treatment process based on adsorption and catalytic wet air oxidation. *Journal of Environmental Management*, **91**, 2432-2439.
- Lee, D.-G., J.-H. Kim, and C.-H. Lee, 2011: Adsorption and thermal regeneration of acetone and toluene vapors in dealuminated Y-zeolite bed. *Separation and Purification Technology*, **77**, 312-324.
- Lee, S.-W., J.-K. Cheon, H.-J. Park, and M.-G. Lee, 2008: Adsorption characteristics of binary vapors among acetone, MEK, benzene, and toluene. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **25**, 1154-1159.
- Legube, B., and N. Karpel Vel Leitner, 1999: Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*, **53**, 61-72.

- Lesage, G., M. Sperandio, and L. Tiruta-Barna, 2010: Analysis and modelling of non-equilibrium sorption of aromatic micro-pollutants on GAC with a multi-compartment dynamic model. *Chemical Engineering Journal*, **160**, 457-465.
- Levenspiel, O., 1999: *Chemical reaction engineering*. Wiley.
- Li, W., and S. T. Oyama, 1998: Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. 2. Steady-State and Transient Kinetic Studies. *Journal of the American Chemical Society*, **120**, 9047-9052
- Li, W., G. V. Gibbs, and S. T. Oyama, 1998: Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. 1. In Situ Raman Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, **120**, 9041-9046.
- Lide, D. R., 2008: *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC ed.
- Lillo-Ródenas, M. A., J. Carratalá-Abril, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, 2002: Usefulness of chemically activated anthracite for the abatement of VOC at low concentrations. *Fuel Processing Technology*, **77-78**, 331-336.
- Lordgooei, M., M. J. Rood, and M. Rostam-Abadi, 2001: Modeling effective diffusivity of volatile organic compounds in activated carbon fiber. *Environmental Science & Technology*, **35**, 613-619.
- Maache, M., A. Janin, J. C. Lavalley, and E. Benazzi, 1995: FT Infrared study of Bronsted acidity of H-Mordenites - heterogeneity and effect of dealumination. *Zeolites*, **15**, 507-516.
- Magureanu, M., and Coauthors, 2011: In situ study of ozone and hybrid plasma Ag-Al catalysts for the oxidation of toluene: Evidence of the nature of the active sites. *Applied Catalysis B: Environmental*, **104**, 84-90.
- Manole, C., 2007: *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)*, Institut National Polytechnique De Toulouse, Institut National Polytechnique De Toulouse.
- Markovic, S., V. Dondur, and R. Dimitrijevic, 2003: FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline. *Journal of Molecular Structure*, **654**, 223-234.
- Marques, J. P., I. Gener, P. Ayrault, J. C. Bordado, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, and M. Guisnet, 2005: Dealumination of HBEA zeolite by steaming and acid leaching: distribution of the various aluminic species and identification of the hydroxyl groups. *Comptes Rendus Chimie*, **8**, 399-410.
- Meininghaus, C. K. W., and R. Prins, 2000: Sorption of volatile organic compounds on hydrophobic zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **35-36**, 349-365.
- Merle, T., J. S. Pic, M. H. Manero, and Debellefontaine, 2009: Enhanced bio-recalcitrant organics removal by combined adsorption and ozonation. *Water Sci. Technol.*, 2921-2928.

- Meunier, F., 2005: *Adsorption - Procédés et applications*. Techniques de l'ingénieur, Techniques de l'ingénieur ed.
- Monneyron, P., 2004: *Procédés hybrides adsorption/oxydation en phase gazeuse - Application au traitement des composés organiques volatils*, INSA Toulouse.
- Monneyron, P., M.-H. Manero, and J.-N. Foussard, 2003a: *Measurement and Modeling of Single- and Multi-Component Adsorption Equilibria of VOC on High-Silica Zeolites*. *Environmental Science & Technology*, **37**, 2410–2414.
- Monneyron, P., M. H. Manero, and J. S. Pic, 2007: *A Combined Selective Adsorption and Ozonation Process for VOCs Removal from Air*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **85**, 326–332.
- Monneyron, P., S. Mathe, M. H. Manero, and J. N. Foussard, 2003b: *Regeneration of High Silica Zeolites via Advanced Oxidation Processes—A Preliminary Study About Adsorbent Reactivity Toward Ozone*. *Chemical Engineering Research and Design*, **81**, 1193–1198.
- Moreau, F., P. Ayrault, N. S. Gnep, S. Lacombe, E. Merlen, and M. Guisnet, 2002: *Influence of Na exchange on the acidic and catalytic properties of an HMOR zeolite*. *Microporous and Mesoporous Materials*, **51**, 211–221.
- Mugge, J., H. Bosch, and T. Reith, 2001: *Measuring and modelling gas adsorption kinetics in single porous particles*. *Chemical Engineering Science*, **56**, 5351–5360.
- Naydenov, A., and D. Mehandjiev, 1993: *Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone*. *Applied Catalysis A: General*, **97**, 17–22.
- Naydenov, A., and Coauthors, 2008: *Decomposition of ozone on Ag/SiO₂ catalyst for abatement of waste gases emissions*. *Catalysis Today*, **137**, 471–474.
- Nikolov, P., and Coauthors, 2010: *Ozone decomposition on Ag/SiO₂ and Ag/clinoptilolite catalysts at ambient temperature*. *Journal of Hazardous Materials*, **184**, 16–19.
- O'Neill, M. S., D. Loomis, and V. H. Borja-Aburto, 2004: *Ozone, area social conditions, and mortality in Mexico City*. *Environmental Research*, **94**, 234–242.
- Oyama, S. T., 2000: *Chemical and Catalytic Properties of Ozone*. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **42**, 279–322.
- ozone.ch: *Limite d'exposition à l'ozone*. [Available online at <http://www.ozone.ch/librairie/gasandwater/applications/limo3.pdf>.]
- Perry, R. H., and D. W. Green, 2008: *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill.
- Philippe, C., 2012: *Microréacteur catalytique pour le traitement d'effluents gazeux pollués par des Composés Organiques Volatils*, Institut National Polytechnique de Toulouse, Université de Toulouse.

Pikaar, I., A. A. Koelmans, and P. C. M. van Noort, 2006: Sorption of organic compounds to activated carbons. Evaluation of isotherm models. *Chemosphere*, **65**, 2343-2351.

Prasetyoko, D., Z. Ramli, S. Endud, H. Hamdan, and B. Sulikowski, 2006: Conversion of rice husk ash to zeolite beta. *Waste Management*, **26**, 1173-1179.

Radhakrishnan, R., and S. T. Oyama, 2001: Ozone Decomposition over Manganese Oxide Supported on ZrO₂ and TiO₂: A Kinetic Study Using in Situ Laser Raman Spectroscopy. *Journal of Catalysis*, **199**, 282-290.

Radhakrishnan, R., S. T. Oyama, J. G. Chen, and K. Asakura, 2001: Electron Transfer Effects in Ozone Decomposition on Supported Manganese Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 4245-4253.

Rakovsky, S., M. Anachkov, and G. Zaikov, 2009: Fields of ozone applications. *Chemistry & chemical Technology*.

Ravikovitch, P. I., A. Vishnyakov, A. V. Neimark, M. Carrott, P. A. Russo, and P. J. Carrott, 2006: Characterization of micro-mesoporous materials from nitrogen and toluene adsorption: Experiment and modeling. *Langmuir*, **22**, 513-516.

Roque Malherbe, R., and R. Wendelbo, 2003: Study of Fourier transform infrared-temperature-programmed desorption of benzene, toluene and ethylbenzene from H-ZSM-5 and H-Beta zeolites. *Thermochimica Acta*, **400**, 165-173.

Roscoe, J. M., and J. P. D. Abbatt, 2005: Diffuse Reflectance FTIR Study of the Interaction of Alumina Surfaces with Ozone and Water Vapor. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9028-9034.

Rouquérol, F., Rouquerol, J, Sing, K, 1999: *Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology and applications*.

Ruthven, D. M., 1984: *Principles of adsorption and adsorption processes*.

Ryu, Y.-K., J.-W. Chang, S.-Y. Jung, and C.-H. Lee, 2002: Adsorption Isotherms of Toluene and Gasoline Vapors on DAY Zeolite. *J. Chem. Eng. Data*, **47**, 363-366.

Satterfield, 1970: *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts.

Schucht, S., 2009: *Modélisation des futurs plafonds d'émission dans la Directive NEC – résultats pour le scénario central*.

Schweich, D., 2001: *Génie de la réaction chimique*. Tec et Doc ed.

Serra, R. M., E. E. Mira, and A. V. Boix, 2010: FTIR study of toluene adsorption on Cs-exchanged mordenites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **127**, 182-189.

- Serra, R. M., E. E. Miro, P. Bolcatto, and A. V. Boix, 2012: Experimental and theoretical studies about the adsorption of toluene on ZSM5 and mordenite zeolites modified with Cs. *Microporous and Mesoporous Materials*, **147**, 17-29.
- Serrano, D. P., G. Calleja, J. A. Botas, and F. J. Gutierrez, 2004: Adsorption and Hydrophobic Properties of Mesostructured MCM-41 and SBA-15 Materials for Volatile Organic Compound Removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**, 7010–7018.
- Serrano, D. P., G. Calleja, J. A. Botas, and F. J. Gutierrez, 2007: Characterization of adsorptive and hydrophobic properties of silicalite-1, ZSM-5, TS-1 and Beta zeolites by TPD techniques. *Separation and Purification Technology*, **54**, 1-9.
- Shen, Y.-S., and Y. Ku, 1999: Treatment of gas-phase volatile organic compounds (VOCs) by the UV/O₃ process. *Chemosphere*, **38**, 1855-1866.
- Simon-Masseron, A., J. P. Marques, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, I. Gener, and M. Guisnet, 2007: Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites. *Applied Catalysis a-General*, **316**, 75-82.
- Sing, K. S. W., and Coauthors, 1985: Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure appl. Chemistry*, 603-619.
- Sleiman, M., P. Conchon, C. Ferronato, and J.-M. Chovelon, 2009: Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, **86**, 159-165.
- Song, L., Z. Sun, L. Duan, J. Gui, and G. S. McDougall, 2007: Adsorption and diffusion properties of hydrocarbons in zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **104**, 115-128.
- Stocker, M., 2005: Gas phase catalysis by zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **82**, 257-292.
- Stoyanova, M., P. Konova, P. Nikolov, A. Naydenov, S. Christoskova, and D. Mehandjiev, 2006: Alumina-supported nickel oxide for ozone decomposition and catalytic ozonation of CO and VOCs. *Chemical Engineering Journal*, **122**, 41-46.
- Structure Commission of the International Zeolite, A.: Database of Zeolite Structures. [Available online at (<http://www.iza-structure.org/databases/>.)]
- Sugasawa, M., and A. Ogata, 2011: Effect of Different Combinations of Metal and Zeolite on Ozone-Assisted Catalysis for Toluene Removal. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, **33**, 158-163.
- Sullivan, R. C., T. Thornberry, and J. P. D. Abbatt, 2004: Ozone decomposition kinetics on alumina: effects of ozone partial pressure, relative humidity and repeated oxidation cycles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4**, 1301-1310.

- Sun, L.-M., Meunier, F., 2005: *Adsorption - Aspects théoriques*. *Technique de l'ingénieur*.
- Tien, C., 1994: *Adsorption calculations and modeling*. Butterworth-Heinemann.
- Valdés, H., S. Alejandro, and C. A. Zaror, 2012: Natural zeolite reactivity towards ozone: the role of compensating cations. *Journal of Hazardous Materials*, **227-228**, 34–40.
- Wagner, R. F., K.-H. Naumann, A. Mangold, O. Mohler, H. Saathoff, and U. Schurath, 2005: Aerosol chamber study of optical constants and N₂O₅ uptake on supercooled H₂SO₄/H₂O/HNO₃ solution droplets at polar stratospheric cloud temperatures.
- Wang, X., R. Daniels, and R. W. Baker, 2001: Recovery of VOCs from high-volume, low-VOC-concentration air streams. *AIChE Journal*, **47**, 1094-1100.
- Wojtowicz, J. A., 2005: *Ozone*.
- Xi, Y., C. Reed, Y.-K. Lee, and S. T. Oyama, 2005: Acetone Oxidation Using Ozone on Manganese Oxide Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 17587–17596.
- Yang, R. T., 1997: *Gas separation by adsorption processes*. Imperial College Press.
- Yaws, C., 1999: *Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*. 779 pp.
- Yoshimoto, R., K. Hara, K. Okumura, N. Katada, and M. Niwa, 2006: Analysis of Toluene Adsorption on Na-Form Zeolite with a Temperature-Programmed Desorption Method. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1474-1479.
- Yun, J. H., D. K. Choi, and S. H. Kim, 1998: Adsorption of organic solvent vapors on hydrophobic Y-type zeolite. *AIChE Journal*, **44**, 1344-1350.
- Zaikov, S., and G. E. Rakovsky, 2008: *Ozone applications*.
- Zhang, W., Z. Qu, X. Li, Y. Wang, D. Ma, and J. Wu, 2012: Comparison of dynamic adsorption/desorption characteristics of toluene on different porous materials. *Journal of Environmental Sciences*, **24**, 520-528.
- Zhao, X. S., G. Q. Lu, and G. J. Millar, 1996: *Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 2075-2090.
- Zhao, X. S., Q. Ma, and G. Q. Lu, 1998: VOC Removal: Comparison of MCM-41 with Hydrophobic Zeolites and Activated Carbon. *Energy & Fuels*, **12**, 1051-1054.
- Zones, S. I., C. Y. Chen, A. Corma, M. T. Cheng, C. L. Kibby, I. Y. Chan, 2007: Indirect assessment of unknown zeolite structures through inference from zeolite synthesis comparisons coupled with adsorption and catalytic selectivity studies. *Journal of Catalysis*, **250**, 41-54.
- Zoulalian, A., 2006: *Particules poreuses interactives - Interactions physiques d'adsorption*. *Techniques de l'ingénieur*, Techniques de l'ingénieur ed.