

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

Par

Mme. **Carmen MANOLE CREANGĂ**

Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)

Soutenue le 14 mai 2007 devant le Jury composé de :

Mme.	Michèle BESSON	Président
M.	Henri DELMAS	Directeur de thèse
M.	Traian HOPULELE	Directeur de thèse
Mme	Laurence LE COQ	Rapporteur
M.	Frank STUBER	Rapporteur
Mme.	Caroline ANDRIANTSIFERANA	Membre
Mme.	Carine JULCOUR	Membre
Mme.	Maria TURTOI	Membre
Mme.	Anne-Marie WILHELM	Membre

« ...On ne peut, je crois, rien connaître par la simple science. C'est un instrument trop exact et trop dur. Le monde a milles tendresses dans lesquelles il faut se plier pour les comprendre avant de savoir ce que représente leur somme... »

J. Giono – L'eau vive

Remerciements

Tout d'abord, j'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail. Je suis certaine de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leur esprit critique constructif pour m'aider, par leurs commentaires et leurs discussions, à mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail de recherche. Qu'il me soit plus particulièrement permis de dire toute ma reconnaissance à ceux qui se sont déplacés, parfois de très loin, pour participer à ce jury.

Je tiens à remercier Messieurs Henri Delmas et Traian Hopulele d'avoir accepté la charge de cette thèse en cotutelle.

Au début de mon séjour au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, les conseils de Madame Anne Marie Wilhelm et Monsieur Henri Delmas ont été décisifs pour l'orientation de mon travail, qu'ils soient ici vivement remerciés pour leur confiance. Je les remercie également d'avoir rendu ma vie plus facile en me trouvant les financements nécessaires.

Je ne sais pas si beaucoup de thésards ont été aussi gâtés que moi d'avoir quatre personnes pour suivre mon travail au Laboratoire de Génie Chimique. J'ai apprécié cette richesse et je leur adresse mes sincères remerciements.

Il est difficile, dans un si petit espace, de remercier toutes les personnes qui ont eu une influence sur ma vie de tous les jours pendant la durée de ma thèse. Ces personnes, qu'elles soient en Roumanie ou en France ou encore ailleurs, se reconnaîtront facilement et sauront combien ma tendresse et mon amitié sont grandes pour eux.

Toutes les personnes qui m'ont entourée durant les nombreuses heures de travail et qui ont toujours manifesté à mon encontre leur intérêt et leur aide, leur gaieté et leur bonne humeur, auront toujours dans mon cœur une place privilégiée et dans mon esprit une valeur d'exemple. Les « mousquetaires » se retrouveront parmi ceux-là.

Un grand merci à mes amis qui ont eu confiance en moi et qui, par leur présence et leur soutien, m'ont aidée à surmonter certains moments difficiles et m'ont permis de relativiser les obstacles de la vie et m'ont encouragée à toujours aller de l'avant.

Ce travail n'aurait jamais pu se réaliser sans le soutien continu de ma famille et sans leur éducation basée sur des valeurs morales fondées sur le respect des autres et du travail. Que cette thèse apporte la fierté méritée à mes deux mamans et mes deux papas (oui j'ai le bonheur d'en avoir deux de chaque!).

Merci à ma sœur chérie Loredana, qui par sa joyeuse exubérance, son bonheur de vivre et sa totale confiance en moi, m'a toujours montré un cœur plein d'affection et d'amour...merci encore ma chérie.

Merci à Cristian, l'homme qui partage ma vie, pour son amour, son soutien indéfectible et sa patience tout au long de ces années d'études passées en France. Il m'a donné la plus belle preuve d'amour en acceptant, malgré les nombreux sacrifices, que mon souhait de progresser se réalise.

Carmen

Résumé

Vers un nouveau procédé séquentiel AD-OX (Adsorption–Oxydation) de traitement d'eau par charbon actif nous avons examiné les deux étapes séparément, pour des polluants peu biodégradables (phénol et acide 4-hydroxybenzoïque (4AHB), seuls et en mélange).

Les isothermes d'adsorption sur charbon actif neuf, puis après oxydation catalytique, ont été obtenues à température ambiante et à 150°C. Les mélanges binaires ont aussi été testés montrant l'adsorption très préférentielle du 4AHB.

L'oxydation a d'abord été étudiée en mode discontinu. Les lois cinétiques sont obtenues après optimisation d'un modèle incluant à la fois la diffusion et la variation de masse adsorbée pendant la réaction. En mode continu, en réacteur à lit fixe, ascendant (lit noyé) et descendant (lit ruisselant), des conditions opératoires variées (pression d'oxygène et débit liquide) sont étudiées. Le modèle complet inclut la vaporisation et les transferts de matière et de chaleur.

Enfin, la faisabilité du procédé AD-OX est démontrée.

Mot clés : oxydation, adsorption, charbon actif, lit fixe, cinétique, catalyse

Rezumat

Pentru a evalua un nou procedeu secvențial de adsorpție – oxidare (AD-OX) care utilizează cărbunele activ pentru tratarea apelor reziduale, ape ce conțin poluanți dificil de biodegradat (fenol și acid 4-hidroxibenzoic (4AHB), singuri sau în amestec), au fost analizate în mod separat cele două etape ale procedurii.

S-au obținut izotermele de adsorpție pe cărbune activ nou, pe de o parte și pe cărbune utilizat în oxidarea catalitică, pe de altă parte, la temperatura ambiantă și la 150°C. S-au testat, de asemenea, amestecurile binare evidențiindu-se adsorpția preferențială a 4AHB pe cărbune activ.

Etapa de oxidare a fost mai întâi studiată în mod discontinu. Legile cinetice s-au obținut după optimizarea unui model ce include, în mod simultan, difuzia și variația de masă ce este adsorbită în timpul reacției de oxidare. Ulterior, oxidarea a fost studiată în mod continuu într-un reactor în strat fix, cu circulația gazului și a lichidului în sens ascendent sau în sens descendent, în condiții de lucru variate (presiune parțială de oxigen, debit de lichid). Modelul complet include vaporizarea și transferul de masă și de căldură.

În cele din urmă, a fost demonstrată fezabilitatea procedurii AD-OX.

Cuvinte cheie : oxidare, adsorpție, cărbune activ, strat fix, cinetică, cataliză

Abstract

To evaluate a new sequential adsorption–oxidation (AD-OX) process on activated carbon for the remediation of poorly biodegradable water pollutants (phenol and 4-hydroxybenzoic acid (4HBA), pure or mixed), the two steps were investigated separately.

Adsorption isotherms at room temperature and 150°C, on fresh activated carbon, and on aged carbon after catalytic oxidation were determined. Mixtures of the pollutants were also tested showing a much stronger adsorption of 4HBA.

The oxidation step was first studied in a semi-batch mode. Kinetic laws were obtained by optimising a model including diffusion and variations of adsorbed reactant amounts. Then the oxidation was performed in a fixed bed reactor, in both up- and down-flow of gas and liquid, in various operating conditions (oxygen pressure and liquid flow rate). The developed model included water vaporisation, heat and mass transfers.

Finally the feasibility of the AD-OX process was demonstrated.

Keywords: oxidation, adsorption, activated carbon, fixed bed, kinetic, catalysis

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I. Recherche bibliographique	7
Partie A. Adsorption sur charbon actif	
1. L'adsorption: approche qualitative.....	8
1.1. L'adsorption	8
1.1.1. Définition générale de l'adsorption	8
1.1.2. L'adsorbant : structure poreuse et surface spécifique	8
1.1.3. Les différents processus de transport dans les adsorbants.....	10
1.2. L'adsorption sur charbon actif.....	13
1.2.1. Préparation du charbon actif.....	13
a. Choix du matériau d'origine	13
b. Carbonisation.....	14
c. Activation.....	14
d. Les différentes formes du charbon actif.....	14
1.2.2. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption	15
1.2.3. Structure chimique à la surface du charbon actif.....	15
a. Microstructures du charbon actif	15
b. Les fonctions de surfaces	16
b.1.Caractère acide d'un charbon actif.....	16
b.2.Caractère basique d'un charbon actif	17
1.3. L'adsorption du phénol et de ses dérivés sur charbon actif.....	17
1.3.1. Adsorption du phénol sur charbon actif	17
a. Nature des interactions mises en jeu.....	17
a.1. Interactions « π - π »	17
a.2. Formation d'un complexe donneur - accepteur.....	18
a.3. Effet de solvant	18
b. Adsorption irréversible du phénol.....	18
c. Influence du pH sur l'adsorption du phénol.....	19
d. Influence de la température sur l'adsorption du phénol.....	19
1.3.2. Adsorption des phénols substitués	19
a. Solubilité	19
b. Hydrophobicité des substituants	20
c. Effets donneur - accepteur d'électrons des substituants	21
d. Influence du pH de la solution.....	22
1.3.3. Adsorption compétitive ou multi-constituants.....	22
2. L'adsorption : approche quantitative.....	24
2.1. Isotherme d'adsorption en batch.....	24
2.1.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption	24
2.1.2. Types d'isothermes d'adsorption	24

2.1.3. Modèles mathématiques en corps pur	25
a. Isotherme de type I : modèle de Langmuir.....	25
b. Isotherme de type II : modèle de Freundlich.....	27
c. Autres modèles mathématiques	27
2.1.4. Isothermes d'adsorption en mélange	27
a. Types d'isothermes en mélange	27
b. Modèles mathématiques en mélange.....	27
2.2. Courbe de perçage : adsorption sur lit fixe	31
2.2.1. Théorie	31
2.2.2. Courbe de perçage en mélange.....	31

Partie B. Oxydation de polluants organiques

1. Oxydation en Voie Humide.....	35
1.1. Procédés d'oxydation de polluants en phase aqueuse.....	35
1.2. Oxydation en Voie Humide (non catalytique).....	36
1.3. Oxydation Catalytique en Voie Humide	36
1.4. Oxydation Avancée.....	37
2. Oxydation Catalytique en Voie Humide de phénol et ses dérivés	38
2.1. Métaux nobles.....	38
2.2. Oxydes métalliques	38
2.3. Charbon actif.....	39
3. Les réacteurs catalytiques triphasiques d'Oxydation Catalytique en Voie Humide.....	42
3.1. Réacteurs et réactions catalytiques triphasiques.....	42
3.2. Réacteurs catalytiques à lit fixe : comparaison ascendant - descendant.....	44
3.3. Application de l'Oxydation Catalytique en Voie Humide du phénol en lit fixe	45
4. Oxydation en Voie Humide de dérivés du phénol.....	48
4.1. Oxydation catalytique de dérivés du phénol.....	48
4.2. Oxydation en voie humide de l'acide 4-hydroxybenzoïque	49
5. Procédé AD-OX.....	54

Chapitre II. Systèmes étudiés et outils expérimentaux.....

1. Systèmes étudiés.....	57
1.1. Polluants.....	57
1.1.1. Acide 4-hydroxybenzoïque (4AHB).....	58
1.1.2. Phénol.....	58
1.2. Oxydants.....	59
1.3. Charbon actif.....	59
2. Méthodes de dosage et de caractérisation.....	60
2.1. Dosage des polluants et des produits de réactions	60

2.1.1.	Analyse des composés organiques par spectrophotométrie UV/Visible	60
a.	La spectrophotométrie UV/Visible	60
b.	Méthode expérimentale de dosage	62
2.1.2.	Analyse des composés organiques par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP)	63
a.	La chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP).....	63
b.	Méthode expérimentale de dosage	63
2.1.3.	Méthode globale de dosage : la demande chimique en oxygène	65
2.2.	Méthodes de caractérisation du charbon actif.....	67
2.2.1.	La granulométrie laser.....	67
2.2.2.	La pycnométrie à hélium	68
2.2.3.	La porosimétrie à gaz.....	68
2.2.4.	La thermogravimétrie (ATG)	70
3.	Dispositifs expérimentaux et modes opératoires	71
3.1.	Adsorption batch.....	71
3.1.1.	Réacteur batch à agitation mécanique.....	71
3.1.2.	Système d'agitation rotatif multiposte (Rotamix).....	71
3.1.3.	Banc d'agitation magnétique multiposte.....	72
3.1.4.	Conditions opératoires	72
3.2.	Réacteurs catalytiques	72
3.2.1.	Réacteur batch sous pression (autoclave).....	72
a.	Description.....	72
b.	Mode opératoire de l'oxydation	74
c.	Mode opératoire de l'adsorption à chaud sur charbon actif usagé	75
3.2.2.	Réacteur à lit fixe	76
a.	Description de la manipulation.....	76
a.1.	Circuit principal des réactifs	77
a.2.	Dispositif de contrôle thermique.....	78
a.3.	Appareillage de mesure et acquisition des résultats.....	78
b.	Oxydation continue	79
c.	Procédé séquentiel adsorption – oxydation	80

Chapitre III. Adsorption sur charbon actif..... 87

1.	Introduction.....	87
2.	Adsorption sur charbon actif neuf.....	89
2.1.	Adsorption mono-constituant.....	89
2.1.1.	Adsorption du phénol en phase aqueuse.....	89
a.	Estimation du temps d'équilibre pour le phénol sur charbon actif à température ambiante	89
b.	Isothermes d'adsorption	90
b.1.	Le modèle de Freundlich.....	91
b.2.	Le modèle de Langmuir.....	91
c.	Isotherme d'adsorption pour le phénol à température ambiante.....	93
2.1.2.	Adsorption de l'acide 4-hydroxybenzoïque en phase aqueuse	95

a.	Isotherme d'adsorption pour l'acide 4-hydroxybenzoïque - comparaison avec le phénol.....	95
b.	Isotherme d'adsorption pour l'acide 4-hydroxybenzoïque – influence de la température.....	97
2.2.	Adsorption compétitive acide 4-hydroxybenzoïque - phénol en phase aqueuse	98
2.2.1.	Estimation du temps d'équilibre pour un mélange équimolaire d'acide 4-hydroxybenzoïque et de phénol sur charbon actif à température ambiante.....	99
2.2.2.	Isotherme d'adsorption compétitive du mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol à différentes compositions initiales à température ambiante	100
a.	Comportement des polluants en proportions équimolaires.....	100
b.	Adsorption de mélanges avec excès d'acide 4-hydroxybenzoïque ou de phénol.....	102
c.	Isotherme d'adsorption cumulative du mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol	103
2.2.3.	Modélisation des isothermes d'adsorption du mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol	103
a.	Modèle de Langmuir généralisé	104
b.	Théorie de la solution adsorbée idéale (I.A.S.T.).....	106
3.	Adsorption sur charbon actif usagé (par oxydation)	112
3.1.	Adsorption d'acide 4-hydroxybenzoïque sur charbon actif usagé en phase aqueuse ..	112
3.1.1.	Origine et caractérisation du charbon actif usagé	112
3.1.2.	Isotherme d'adsorption pour l'acide 4-hydroxybenzoïque – effet de la température.....	113
3.2.	Adsorption du mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol sur charbon actif usagé à 150°C.....	114
3.2.1.	Origine et caractérisation du charbon actif usagé	114
3.2.2.	Isothermes d'adsorption pour l'acide 4-hydroxybenzoïque à 150°C.....	115
4.	Optimisation des coefficients de diffusivité effective à partir des dynamiques d'adsorption	117
5.	Conclusion	123

Chapitre IV. Oxydation Catalytique en Voie Humide (OCVH) de composés organiques non-biodégradables

1.	Oxydation en réacteur batch sous pression (autoclave)	127
1.1.	Propriétés du catalyseur.....	128
1.1.1.	Stabilisation du catalyseur	128
1.1.2.	Evolution des propriétés du charbon actif au cours des réactions	128
1.2.	Cinétique d'oxydation apparente	131
1.2.1.	Influence de la pression d'oxygène.....	131
1.2.2.	Influence de la température	132
1.2.3.	Influence de la taille des particules de charbon actif	133

1.2.4.	Détermination des paramètres de la loi cinétique apparente d'oxydation	134
a.	Acide 4-hydroxybenzoïque	134
b.	Mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol	136
1.3.	Cinétique d'oxydation intrinsèque	137
1.3.1.	Modélisation de l'oxydation en batch	137
1.3.2.	Identification des paramètres de la cinétique intrinsèque	140
a.	Acide 4-hydroxybenzoïque	140
b.	Mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol	142
1.4.	Intermédiaires formés pendant l'oxydation de l'acide 4-hydroxybenzoïque et du mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol	144
1.4.1.	Acide 4-hydroxybenzoïque	144
1.4.2.	Mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol	147
1.5.	Evolution de la Demande Chimique en Oxygène	147
2.	Oxydation en réacteur continu à lit fixe catalytique à co-courant gaz – liquide, ascendant ou descendant	150
2.1.	Expériences préliminaires	150
2.1.1.	Mise en régime	150
2.1.2.	Profils axiaux de température	152
2.1.3.	Activité du catalyseur	153
2.2.	Influence des différents paramètres opératoires	153
2.2.1.	Effet du temps de contact	154
a.	Acide 4-hydroxybenzoïque	154
b.	Mélange équimolaire acide 4-hydroxybenzoïque – phénol	154
2.2.2.	Effet de la pression partielle d'oxygène	156
2.2.3.	Effet du sens d'écoulement	158
2.3.	Caractérisation des intermédiaires réactionnels	158
2.3.1.	Acide 4-hydroxybenzoïque	158
2.3.2.	Mélange équimolaire acide 4-hydroxybenzoïque – phénol	160
2.4.	Suivi de la Demande Chimique en Oxygène	163
2.5.	Schéma réactionnel de l'oxydation d'acide 4-hydroxybenzoïque sur charbon actif en réacteur à lit fixe	164
2.6.	Comparaison des résultats d'oxydation catalytique des polluants, seuls ou en mélange	166
2.7.	Modélisation du réacteur à lit fixe pour l'oxydation de l'acide 4-hydroxybenzoïque	169
2.7.1.	Hypothèses du modèle	169
2.7.2.	Système d'équations à résoudre	169
2.7.3.	Résolution du modèle	171
2.7.4.	Résultats du modèle	172
3.	Conclusion	176

Chapitre V. Mise en œuvre du procédé AD-OX	181
1. Principe du procédé AD-OX.....	181
2. Adsorption - courbes de perçage à 25°C	183
2.1. Expériences de perçage	183
2.2. Modélisation du perçage	184
3. Oxydation batch du mélange équimolaire acide 4-hydroxybenzoïque - phénol à 140°C en lit fixe.....	189
4. Conclusion	195
Conclusions générales et perspectives	200
Annexes	-iii-
Références bibliographiques	-lxv-

Sommaire des annexes

ANNEXE 1. Les normes de rejet des eaux et les paramètres d'analyse de la pollution.....	iii
ANNEXE 2. Les normes de rejet des effluents (normes guides).....	viii
ANNEXE 3. Fiche de données de sécurité pour l'acide 4-hydroxybenzoïque.....	ix
ANNEXE 4. Fiche toxicologique pour le phénol.....	xiv
ANNEXE 5. Distribution de tailles des particules de charbon tamisées entre 1,25 et 1,6 mm.....	xvi
ANNEXE 6. Courbes de calibration du spectrophotomètre UV et de la CLHP.....	xvii
ANNEXE 7. Chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP). Principe et description	xix
ANNEXE 8. Description de la chaîne CLHP utilisée.....	xxiii
ANNEXE 9. Mécanisme de l'oxydation du phénol (d'après Devlin et Harris, 1984).....	xxiv
ANNEXE 10. Chromatogrammes CLHP pour les différentes méthodes d'analyse.....	xxv
ANNEXE 11. Propriétés du Marlotherm S.....	xxviii
ANNEXE 12. Procédures de démarrage et d'arrêt du réacteur catalytique à lit fixe pour l'oxydation continue de polluants.....	xxix
ANNEXE 13. Isotherme d'adsorption du phénol sur le CA Merck (0,2...0,4 mm) à température ambiante et représentation par les modèles de Langmuir et de Freundlich.....	xxx
ANNEXE 14. Isotherme d'adsorption du 4AHB sur le CA Merck (0,2...0,4 mm) à température ambiante et représentation par les modèles de Langmuir et de Freundlich.....	xxxii
ANNEXE 15. Isotherme d'adsorption du 4AHB sur le CA Merck (1,25...1,6 mm) à 150°C et représentation par les modèles de Langmuir et de Freundlich.....	xxxv
ANNEXE 16. Calcul d'erreur pour l'adsorption du mélange équimolaire acide 4-hydroxybenzoïque - phénol à température ambiante.....	xxxvii
ANNEXE 17. Algorithme I.A.S.T. pour le mélange 4AHB/Ph : 50/50.....	xl
ANNEXE 18. Analyse thermogravimétrique des charbons neuf et usagés.....	xli
ANNEXE 19. Isotherme d'adsorption à 150°C du 4AHB sur le CA utilisé pour l'oxydation du 4AHB en réacteur batch : représentation par les modèles de Langmuir et de Freundlich.....	xliii
ANNEXE 20. Modélisation des dynamiques d'adsorption en ne tenant compte que de la diffusion de surface.....	xliv
ANNEXE 21. Série d'expériences d'oxydation du 4AHB en réacteur autoclave.....	xlvi
ANNEXE 22. Réduction du modèle d'oxydation du 4AHB par la méthode de collocation orthogonale	xlvii
ANNEXE 23. Validation de la méthode numérique d'intégration des équations différentielles partielles (méthode de collocation orthogonale à 4 points).....	li
ANNEXE 24. Comparaison de la formation des intermédiaires en réacteurs batch et continu pour l'oxydation du 4AHB.....	liv
ANNEXE 25. Résolution du modèle de réacteur à lit fixe noyé à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics : application à l'oxydation (totale) de l'acide 4-hydroxybenzoïque.....	lv
ANNEXE 26. Paramètres du modèle à lit fixe d'oxydation de l'acide 4-hydroxybenzoïque pour le cas de référence.....	lx

Nomenclature

a	Aire interfaciale gaz – liquide par unité de volume de réacteur ($m^2.m_R^{-3}$)
a_{LS}	Aire interfaciale liquide – phase catalytique par unité de volume de réacteur ($m^2.m_R^{-3}$)
A_λ	Absorbance à la longueur d'onde λ (-)
A_I	Surface de la paroi interne du réacteur (m_R^2)
C	Concentration molaire ($mol.m^{-3}$)
C'	Concentration massique ($kg.kg^{-1}$ ou $g.L^{-1}$)
C_0	Concentration molaire initiale ou d'alimentation ($mol.m^{-3}$)
$C_{0,réactif-ox}$	Concentration molaire de réactif au début de l'oxydation batch (après adsorption préliminaire) ($mol.m_L^{-3}$)
C_e	Concentration d'adsorbat en phase liquide à l'équilibre thermodynamique ($mol.m_L^{-3}$)
C_{L,O_2}^*	Concentration en oxygène dissous à saturation ($mol.m_L^{-3}$)
$C_{mél}$	Concentration totale de polluants ($mol.m_L^{-3}$)
C_P	Chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
d_p	Diamètre des particules (m)
d_R	Diamètre du réacteur (m_R)
D_A	Coefficient de dispersion axiale basé sur la vitesse superficielle ($m^2.s^{-1}$)
D_{ax}	Coefficient de dispersion axiale basé sur la vitesse interstitielle ($m^2.s^{-1}$)
D_e	Coefficient de diffusion effectif ($m^2.s^{-1}$)
D_k	Coefficient de diffusion de Knudsen ($m^2.s^{-1}$)
D_m	Coefficient de diffusion moléculaire ($m^2.s^{-1}$)
D_s	Coefficient de diffusion de surface en phase adsorbée ($m^2.s^{-1}$)
D_t	Coefficient de diffusion totale ($m^2.s^{-1}$)
$D[4,3]$	Diamètre moyen en volume de Herdan (mm)
E_{app}	Energie d'activation de la réaction apparente ($J.mol^{-1}$)
F_L	Débit massique de liquide ($kg_L.h^{-1}$)
h_w	Coefficient de transfert de chaleur à la paroi ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
He	Constante de Henry ($m^3_L.m_G^{-3}$)
He^*	Constante de Henry ($bar.mol^{-1}.m_L^3$)

He^{**}	Constante de Henry (bar)
I	Intensité du rayon transmis (cd)
I_0	Intensité du rayon incident (cd)
k	Constante de Boltzmann (-) : $\cong 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
k_{app}	Constante de vitesse apparente ($\text{m}^3_{\text{L}}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-3}_{\text{CA}}$), définie dans l'éq. [IV-1]
k'_{app}	Constante de vitesse apparente ($\text{m}^3_{\text{L}}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-3}_{\text{CA}}$), définie dans l'éq. [IV-2]
k_{S}	Coefficient de transfert à la surface des grains ($\text{m}.\text{s}^{-1}$) (nombre de Schmidt)
k_{La}	Coefficient volumétrique de transfert de matière gaz – liquide (côté liquide) ($\text{m}^3_{\text{L}}.\text{m}^3_{\text{R}}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
k_{LS}	Coefficient de transfert de matière liquide – solide ($\text{m}^3_{\text{L}}.\text{m}^3_{\text{S}}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
k_{Ph}	Constante de vitesse intrinsèque pour l'oxydation du phénol ($\text{m}^3_{\text{L}}.\text{s}^{-1}.\text{m}^3_{\text{CA}}^{-3}$)
$k_{4\text{AHB}}$	Constante de vitesse intrinsèque pour l'oxydation du 4AHB ($\text{m}^3_{\text{L}}.\text{s}^{-1}.\text{m}^3_{\text{CA}}^{-3}$)
K_{F}	Constante du modèle de Freundlich ($\text{mol}.\text{kg}_{\text{CA}}^{-1}(\text{m}^3_{\text{L}}.\text{mol}^{-1})^{1/n}$)
K_{L}	Constante d'adsorption de Langmuir ($\text{m}^3_{\text{L}}.\text{mol}^{-1}$)
K_{ow}	Coefficient de partage octanol – eau (-)
l	Épaisseur de la solution traversée en spectrophotométrie (cm)
L_{R}	Longueur du réacteur (m)
m_{CA}	Masse du charbon actif (kg_{CA})
M_j	Masse molaire du composé j ($\text{kg}.\text{mol}^{-1}$ ou $\text{g}.\text{mol}^{-1}$)
n	Paramètre du modèle de Freundlich (-)
n_{Gsol}	Débit molaire de vapeur ($\text{mol}.\text{s}^{-1}$)
n_{Gtotal}	Débit molaire total de gaz ($\text{mol}.\text{s}^{-1}$)
N_{A}	Nombre d'Avogadro (-) : $\cong 6,0221415 \times 10^{23}$
p_{O_2}	Pression partielle d'oxygène (bar)
P_{sol}	Pression de vapeur du solvant (bar)
P_{total}	Pression totale (bar)
q_e	Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant ($\text{mol}.\text{kg}_{\text{CA}}^{-1}$)
q_{max}	Quantité adsorbée à saturation de la monocouche ($\text{mol}.\text{kg}_{\text{CA}}^{-1}$)
Q_{G}	Débit volumique de gaz ($\text{NL}.\text{h}^{-1}$, ie $\text{L}.\text{h}^{-1}$ CNTP)
Q_{L}	Débit volumique de liquide ($\text{m}^3_{\text{L}}.\text{s}^{-1}$ ou $\text{L}.\text{h}^{-1}$)
r	Position dans la particule (m)
R	Constante des gaz parfaits ($\text{J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) : $\cong 8,314$

R_{app}	Vitesse de réaction apparente ($\text{mol.m}_{CA}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
R_{4AHB}	Vitesse de consommation du 4AHB ($\text{mol. m}_{CA}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
R_{O_2}	Vitesse de consommation de l'oxygène ($\text{mol. m}_{CA}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
R_{Ph}	Vitesse de consommation du phénol ($\text{mol. m}_{CA}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
s_i	Fraction molaire ou massique en phase adsorbée (théorie I.A.S.) (-)
$S_{B.E.T.}$	Surface spécifique B.E.T. du solide ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
S_R	Section du réacteur (m_R^2)
t	Temps (s)
t_p	Temps de perçage (s)
T	Température (K)
T_W	Température de paroi (K)
u_S	Vitesse superficielle d'écoulement ($\text{m}_F^3.\text{m}_R^{-2}.\text{s}^{-1}$)
\tilde{V}_i	Volume molaire du soluté i à son point normal d'ébullition ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
V_L	Volume de liquide (m_L^3)
V_{mol}	Volume molaire ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
V_R	Volume de réacteur (m_R^3)
w_{O_2}	Fraction molaire d'oxygène dans le gaz
x_{O_2}	Fraction molaire d'oxygène dissous (-)
$X_{réactif}$	Conversion du réactif, %
z ou Z	Position dans le lit fixe (m)

Symboles grecs

α	Ordre de réaction de l'oxygène (-)
ε_B	Degré de vide du lit (-)
ε_{Lext}	Rétention liquide externe (-)
ε_p	Porosité des particules (-)
ε'_p	Porosité du catalyseur usagé (-)
ε_λ	Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde λ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
ϕ	Facteur d'association du solvant (-)
γ	Rapport des flux standards de réactifs (-)
λ	Longueur d'onde (nm)
μ_f	Viscosité de la phase fluide (Pa.s)
ν	Coefficient stoechimétrique (-)
θ_e	Taux de recouvrement des sites d'adsorption
ρ_f	Masse volumique de la phase fluide (kg.m^{-3})

ρ_p	Masse volumique apparente des particules ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
ρ'_p	Masse volumique apparente du catalyseur usagé ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
τ_p	Facteur de tortuosité des particules ($\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$)
τ_S	Temps de contact (h)
$\Delta H_{ev,sol}$	Enthalpie de vaporisation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔH_R	Enthalpie de réaction ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Π	Pression d'étalement ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)

Nombres adimensionnels

Pe	Nombre de Péclet $\left(Pe = \frac{u_{SL} \cdot L_R}{D_A} \right)$
Re	Nombre de Reynolds $\left(Re = \frac{u_{Sf} \cdot \rho_f \cdot d_p}{\mu_f} \right)$
Sc	Nombre de Schmidt $\left(Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f \cdot D_m} \right)$
Sh	Nombre de Sherwood $\left(Sh = \frac{k_{IS} \cdot d_p}{D_m} \right)$

Indices et exposants

0	Initial ou à l'entrée
A	Composé A (4AHB)
4AHB	Acide 4-hydroxybenzoïque
B	Composé B (O_2 ou phénol)
CA	Charbon actif
e	Effectif
f	Fluide
G	Gaz
i	Composé i
j	Composé j
L	Liquide ; Langmuir
m	Moléculaire
O_2	Oxygène
p	Particule
Ph	Phénol
R	Réacteur
S	Solide (surface du catalyseur); superficiel
T	total

Abréviations

AD-OX	Procédé séquentiel adsorption - oxydation
4AHB	Acide 4-hydroxybenzoïque
ATG	Analyse thermogravimétrique
B.E.T.	Brunauer, Emmet et Teller (modèle d'isotherme)
CA	Charbon Actif
CA _{4AHB} ^{usagé}	Charbon actif usagé après l'oxydation batch du 4AHB
CA _{lit fixe} ^{usagé}	Charbon actif usagé après oxydation en lit fixe
CA _{mélange} ^{usagé}	Charbon actif usagé après oxydation batch du mélange équimolaire 4AHB-phénol
CLHP	Chromatographie en phase liquide à haute performance
CNTP	Conditions normales de température et de pression
DBO	Demande Biologique en Oxygène
DBO ₅	Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours
DBS	Dodécylbenzène – sulfonate de sodium
DCO	Demande Chimique en Oxygène
EDP	Equations aux Dérivés Partielles
I.A.S.T.	<i>Ideal Adsorbed Solution Theory</i> , Théorie de la solution adsorbée idéale
LGC	Laboratoire de Génie Chimique
LIPE	Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement
OCVH	Oxydation Catalytique en Voie Humide
OS	Oxydation Supercritique
OVH	Oxydation en Voie Humide
PID	Régulateur à effet Proportionnel – Intégral – Dérivé
R.A.S.T.	<i>Real Adsorbed Solution Theory</i> , Théorie de la solution adsorbée réelle
TOA	Technique d'Oxydation Avancée
U.I.C.P.A.	l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
UV	Ultraviolet

Introduction générale

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance.

L'eau potable est bien sûr le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants, mais à long terme il est clair pour tous que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une menace et/ou une complication pour la production d'eau potable. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents.

Dans cette perspective les normes de rejets évoluent régulièrement vers des contraintes plus sévères. Du point de vue de la pollution organique, les règlements actuels concernent essentiellement la DCO, Demande Chimique en Oxygène, qui caractérise la concentration de produits oxydables dans l'eau usée. La norme actuelle est fixée à 125 mg.L⁻¹. En termes de DCO, la majorité de la pollution aqueuse dans les effluents industriels et surtout urbains est biodégradable et donc peut être éliminée dans les stations de traitement d'eau traditionnelles.

Cependant de nombreux composants organiques sont non biodégradables et se retrouvent en faible concentration dans les cours d'eau et les nappes sous-terraines. On parle alors de micro-polluants organiques qui sont d'origine industrielle, agricole (pesticides par exemple) ou urbaine. Ils traversent les stations d'épuration sans être dégradés, résistent à l'auto-épuration et se retrouvent à l'état de traces dans les rivières. Certains peuvent être toxiques pour l'homme et pour la flore bactérienne des stations ou peuvent donner à l'eau un goût et une odeur désagréables.

Dans l'optique de s'attaquer à cette pollution, un certain nombre de substances considérées comme particulièrement dangereuses pour le milieu et pour l'homme ont été définies comme prioritaires par la directive européenne 2000/60/CE sur l'eau du 23/10/00. L'objectif est de réduire progressivement, voire de supprimer, les rejets, les émissions et les pertes de ces substances dans un délai de 20 ans. Dans certains cas il faudra traiter ces pollutions à la source, plutôt qu'en post traitement quand elles sont alors très diluées.

Il y a donc un vaste domaine de recherche ouvert sur ce traitement des polluants réfractaires au traitement biologique dans lequel s'inscrit notre travail.

Actuellement l'incinération est très utilisée même si son économie et surtout son écologie sont discutables. Il s'agit d'une méthode radicale et toujours techniquement efficace pour des polluants combustibles, mais qui peut transformer certaines pollutions liquides en pollution atmosphérique parfois plus dangereuse. Outre les aspects écologiques qui restent discutés, et dépendent beaucoup de la pollution traitée, l'incinération ne devrait concerner que les eaux très chargées (DCO > 200 g.L⁻¹) et donc sans coût énergétique.

Pour des niveaux de DCO inférieurs, de nombreux chercheurs étudient actuellement des procédés d'oxydation avancée plus respectueux de l'atmosphère. Le problème principal est que le traitement d'eau n'est pas une activité qui génère des plus-values au sens traditionnel, c'est donc une activité qui est souvent perçue comme une dépense sans contrepartie. De plus, au vu

des tonnages importants, il est essentiel de développer des procédés de dépollution efficaces à moindre coût.

Sans entrer dans les détails, ces procédés se différencient en fonction de l'oxydant (air, air enrichi, ozone, peroxyde d'hydrogène,...), des conditions opératoires, en particulier température et pression (qui peuvent aller jusqu'aux conditions supercritiques) et de l'utilisation de catalyseurs (métaux nobles, oxydes métalliques, TiO_2 -UV, ...) qui peuvent rendre moins sévères ces conditions opératoires.

Actuellement peu de procédés d'oxydation avancée ont atteint le stade industriel, essentiellement en raison de leur coût prohibitif.

Parmi les nombreux thèmes de recherche sur le traitement d'eau au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, l'équipe Réactions et Réacteurs Polyphasiques s'intéresse à approfondir les techniques hybrides couplant l'oxydation catalytique et l'adsorption.

Ces deux techniques sont en effet reconnues comme très efficaces dans des domaines différents de concentration de pollution organique : l'adsorption pour des eaux à faible DCO ($< 200 \text{ mg.L}^{-1}$) et l'oxydation catalytique pour des DCO moyennes à élevées ($> 5000 \text{ mg.L}^{-1}$). Dans l'intervalle, ces deux procédés ne sont plus économiquement viables : l'adsorption demande des régénérations coûteuses trop fréquentes et l'oxydation catalytique nécessite une dépense énergétique trop importante.

L'hybridation consiste à coupler les deux techniques pour en associer les avantages en cherchant à en limiter les inconvénients. C'est ainsi que le procédé séquentiel AD-OX a été élaboré en proposant une épuration d'eau polluée par des composés organiques réfractaires ou toxiques en deux étapes : 1 - adsorption à température ambiante ; 2 - oxydation catalytique. L'intérêt du brevet INP tient à la réalisation de ces deux étapes dans le même réacteur et surtout au moyen du même matériau, le charbon actif qui joue successivement le rôle bien connu d'adsorbant, mais aussi, après pressurisation et chauffage, de catalyseur d'oxydation des polluants qu'il a adsorbés. Cette deuxième étape d'oxydation catalytique a donc un double effet : dégradation des composés réfractaires et régénération du charbon actif comme adsorbant. Par rapport au procédé traditionnel d'adsorption, cette deuxième étape apporterait deux avantages importants : régénération in situ, contrairement aux techniques actuelles lourdes (fours 900°C , transport et main d'œuvre), mais aussi véritable dégradation des polluants plutôt que déplacement de pollution. Par rapport à l'oxydation continue, le procédé AD-OX réalise l'oxydation en batch avec une petite partie d'eau à chauffer par rapport à la totalité du flux traité à froid par l'adsorption.

Dans l'optique d'étudier ce procédé nous avons privilégié l'approche en deux temps avec des travaux successifs sur l'adsorption sur charbon actif et l'oxydation catalytique sur ce même charbon. Ce thème d'oxydation catalytique sur charbon actif a déjà donné lieu à une thèse de doctorat (Suwanprasop, 2005), pour l'oxydation batch et continue d'eau contenant du phénol.

Les objectifs de ce travail sont multiples, mais nous pouvons les regrouper en trois thèmes : étudier séparément (1) l'adsorption, (2) l'oxydation catalytique et (3) mettre en œuvre le procédé AD-OX.

Ces trois objectifs constituent l'architecture du manuscrit et donc ses trois chapitres essentiels.

En adsorption nous voulons mener une étude, plus complète que sur le phénol, avec un autre polluant modèle, l'acide 4-hydroxybenzoïque, et surtout traiter un mélange de polluants réfractaires. En effet les phénomènes d'adsorption de mélanges sont complexes et les eaux usées rarement polluées par un seul composé.

En oxydation également, la connaissance du traitement de mélanges est très limitée. L'élimination de l'acide 4-hydroxybenzoïque est une problématique en soi puisque ce composé est le produit réfractaire type de diverses pollutions dont les margines. Par ailleurs en oxydation la forte adsorption du réactif sur le charbon n'est généralement pas prise en compte dans les travaux antérieurs pour parvenir à une cinétique intrinsèque.

Pour la mise en œuvre approchée du procédé séquentiel AD-OX, nous nous limiterons à quelques expériences préliminaires, puisque ce procédé est l'objet d'études spécifiques, entreprises dans le cadre d'un contrat ANR-Precodd (projet PHARE, impliquant Véolia et l'INSA Toulouse) et d'un projet Européen REMOVALS, pour tester des charbons issus de pyrolyse de boues activées.

Chapitre I

Recherche bibliographique

I. Recherche bibliographique

Partie A. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif (CA) est un matériau utilisé depuis longtemps, d'abord comme adsorbant et, ultérieurement, comme catalyseur. Les propriétés d'adsorption du charbon ont été utilisées très tôt, par les Egyptiens en 1550 avant JC, en médecine et pour le traitement des odeurs. Un siècle plus tard, les Phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable. La première utilisation industrielle du charbon n'est apparue qu'au XVIIIème siècle pour la décoloration des sirops de sucre. Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif est une opération utilisée dans des domaines très variés comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents. Dans ce domaine, les utilisations les plus courantes du charbon en tant qu'adsorbant sont le traitement de l'eau de stations d'épuration industrielles et le traitement des gaz en général. Dans le cas particulier du traitement d'eaux résiduaires, *l'adsorption sur charbon actif* est mise en œuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques susceptibles de perturber l'épuration biologique. Cette technique est utilisée également en traitement tertiaire, le charbon fixe alors les composés organiques dissous, réfractaires au traitement biologique situé en amont. Elle permet ainsi d'éliminer une grande proportion de la Demande Chimique en Oxygène résiduelle, c'est-à-dire le « talon dur » de la pollution organique.

Le développement de procédés d'adsorption sur charbon actif a mené les chercheurs à élaborer des charbons de plus en plus spécifiques. Le charbon non traité n'a pas de propriétés adsorbantes particulièrement intéressantes. Par contre, s'il subit un traitement adapté, les modifications de la physique et de la chimie de surface lui octroient de nouvelles caractéristiques, le terme « charbon actif » prend alors tout son sens. Dans ce chapitre, nous décrirons d'abord l'adsorption en général, en détaillant les processus de transfert mis en jeu, puis nous aborderons le système adsorbant/adsorbat particulier : charbon actif/molécules aromatiques.

1. L'adsorption: approche qualitative

1.1. L'adsorption

1.1.1. Définition générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

L'**adsorption physique** ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale.

L'**adsorption chimique** ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

1.1.2. L'adsorbant : structure poreuse et surface spécifique

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

Micropores, mésopores et macropores

La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- les *micropores* dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- les *mésopores* dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- les *macropores* dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (Tableau I-1). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau I-1. Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979)

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

La surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique (en m².g⁻¹) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure I-1).

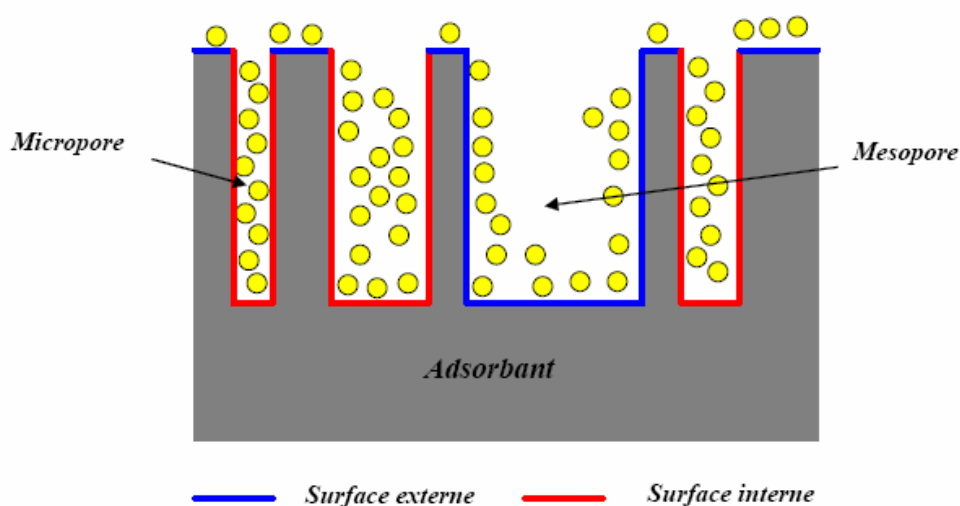


Figure I-1. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m².g⁻¹ environ.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un

micropore. Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T. (Gregg et Sing, 1982). Rappelons que cette méthode permet d'obtenir la surface spécifique, le volume microporeux et le volume mésoporeux d'un solide par adsorption physique d'azote (voir Chapitre II, paragraphe 2.2.3.).

1.1.3. Les différents processus de transport dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure I-2).

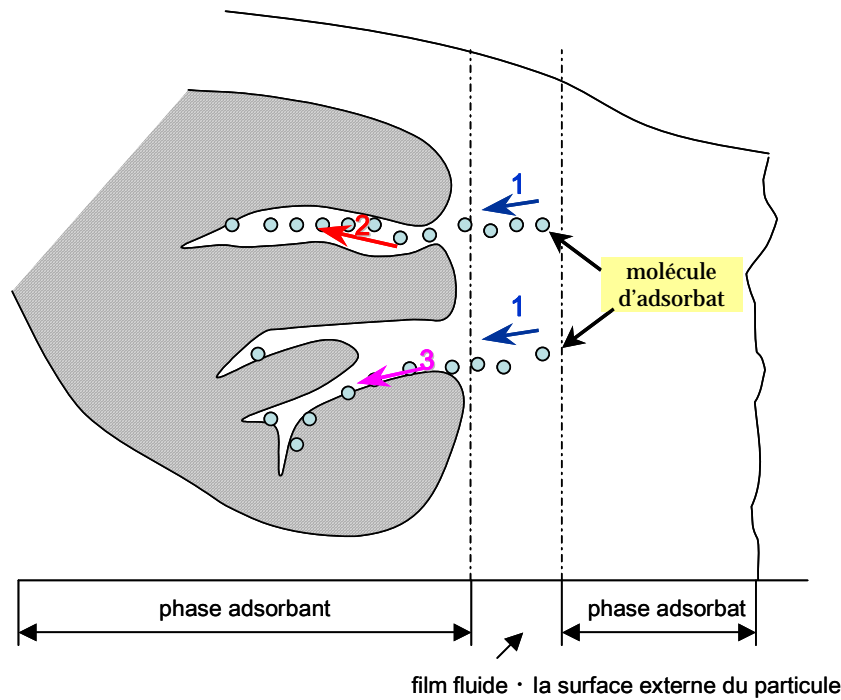


Figure I-2 Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain :
 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface

1. **Transfert de masse externe (diffusion externe)** qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Le coefficient de transfert correspondant k_{fS} peut être estimé par des corrélations obtenues de manière empirique pour les milieux granulaires. Un exemple de ce type de *corrélations* est celle de Ranz et Levenspiel (Kunii et Levenspiel, 1969), valable pour les systèmes gazeux et liquides :

$$Sh = 2 + 1,8 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{1/3} \quad (10 < Re < 10^3) \quad [I-1]$$

où Sh est le nombre de Sherwood :
$$Sh = \frac{k_{fS} \cdot d_p}{D_m} \quad [I-2]$$

$$Re - \text{nombre de Reynolds} : Re = \frac{\rho_f \cdot u_{sf} \cdot d_p}{\mu_f} \quad [I-3]$$

$$Sc - \text{nombre de Schmidt} : Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f \cdot D_m} \quad [I-4]$$

avec k_{fs} – coefficient de transfert à la surface des grains ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) ;

d_p – diamètre des grains d'adsorbant (m) ;

D_m – coefficient de diffusion moléculaire ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) ;

u_{sf} – vitesse superficielle d'écoulement ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) ;

μ_f – viscosité de la phase fluide (Pa.s) ;

ρ_f – masse volumique de la phase fluide ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

2. **Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne)** qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion *effectifs* qui regroupent plusieurs phénomènes de migration :

- ✓ diffusion moléculaire ;
- ✓ diffusion de Knudsen (impliquée quand le libre parcours moyen de la molécule est plus grand que la taille des pores) ;
- ✓ écoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges.

Pour un système gazeux, les coefficients de diffusion effectifs sont corrélés aux diffusivités moléculaires et de Knudsen, via la porosité de l'adsorbant et un facteur de tortuosité pour tenir compte des orientations aléatoires des pores :

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \cdot \left(\frac{1}{D_{m,i}} + \frac{1}{D_{k,i}} \right)^{-1} \quad [I-5]$$

où $D_{e,i}$ est le coefficient de diffusion effectif du constituant i ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) ;

τ_p - le facteur de tortuosité dans les grains d'adsorbant (-) ;

ε_p – la porosité (-) ;

$D_{m,i}$ et $D_{k,i}$ - les coefficients de diffusion, respectivement moléculaire et de Knudsen, du constituant i ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

Les diffusivités moléculaires sont calculées par la théorie cinétique des gaz et les diffusivités de Knudsen peuvent être estimées si la taille moyenne des pores est connue :

$$D_{k,i} = 1,534 \cdot d_{pore} \cdot \sqrt{T / M_i} \quad [I-6]$$

où d_{pore} est le diamètre moyen des pores (m) ;

M_i – la masse molaire du constituant i ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;

T – la température (K).

Le facteur de tortuosité doit être considéré comme un paramètre *empirique*, à déterminer expérimentalement. La valeur du facteur de tortuosité se situe généralement entre 2 et 6 pour les adsorbants courants et doit diminuer avec l'augmentation de la porosité. Une trop grande valeur signifie la présence d'autres mécanismes de transfert tandis qu'une valeur trop faible indique l'implication de la diffusion de surface.

Pour un système liquide, quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire :

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_p \cdot D_{m,i}}{\tau_p} \quad [I-7]$$

La diffusivité moléculaire d'un liquide peut être estimée à partir de la viscosité du liquide en utilisant la formule de Stokes-Einstein :

$$D_{m,i} = \frac{k \cdot T}{3\pi \cdot \mu_j \cdot \sigma_i} \quad [I-8]$$

où k est la constante de Boltzmann ;

μ_j – la viscosité du solvant j (Pa.s) ;

σ_i – le diamètre des molécules du constituant i (à défaut nous pouvons utiliser le diamètre de van der Waals pour σ_i).

La diffusivité moléculaire peut être calculée aussi à partir de corrélations *semi-empiriques* comme par exemple celle de Wilke et Chang (citée notamment dans Reid *et coll.*, 1987) :

$$D_{m,i(\text{dans } j)} = 7,4 \cdot 10^{-12} \cdot \left(\frac{(\phi \cdot M_j)^{0,5} \cdot T}{\mu_j \cdot \tilde{V}_i^{0,6}} \right) \quad [I-9]$$

où \tilde{V}_i est le volume molaire du soluté i à son point normal d'ébullition ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

M_j – masse molaire du solvant j ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

ϕ – le facteur d'association du solvant (2,6 pour l'eau) ;

μ – viscosité du solvant (cP) ;

T – température (K).

3. ***Diffusion de surface***

Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Cette diffusion, appelée diffusion de surface, est aussi additive par rapport aux flux de matière globaux, soit une diffusivité totale résultante $D_{t,i}$ obéissant à la relation :

$$D_{t,i} = D_{e,i} + \rho_p \cdot D_{S,i} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial C_{p,i}} \quad [I-10]$$

où ρ_p est la masse volumique apparente des grains d'adsorbant ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) ;

$D_{S,i}$ – le coefficient de diffusion décrivant la diffusion de surface en phase adsorbée pour le constituant i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;

q_i – la quantité adsorbée de composé i (mol.kg⁻¹) ;

$C_{p,i}$ – la concentration du constituant i en phase fluide dans les pores (mol.m⁻³).

Selon l'importance de l'un ou l'autre de ces mécanismes de diffusion, plusieurs modèles simplifiés représentent la cinétique de transfert de matière global entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. Citons par exemple les modèles suivants :

- *Cas où le transfert externe est dominant :*

En effectuant un bilan de matière autour du grain, nous avons :

$$\frac{6}{d_p} \cdot k_{fs} \cdot (C_S - C_p) = \rho_p \cdot \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \cdot \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad [I-11]$$

où k_{fs} est le coefficient de transfert fluide-solide (à la surface des grains) (m.s⁻¹) ;

C_S – la concentration à la surface du grain (mol.m⁻³).

- *Cas où la diffusion de surface est dominante :*

Dans ce cas, le bilan de matière dans la particule donne :

$$D_S \cdot \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) = \frac{\partial q}{\partial t} \quad [I-12]$$

où r est la position dans le grain ($0 \leq r \leq d_p/2$) (m).

- *Cas où la diffusion dans les pores est dominante :*

Si la diffusion de surface ne contribue que faiblement au transport de matière, nous avons alors :

$$D_e \cdot \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = \rho_p \cdot \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \cdot \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad [I-13]$$

1.2. L'adsorption sur charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés et activés.

1.2.1. Préparation du charbon actif

a. Choix du matériau d'origine

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe... La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît

actuellement un essor important. Nous pouvons aussi citer comme autres exemples l'utilisation de résidus de la fabrication du café (Boonamnuayvitaya *et coll.*, 2004) ou de la pyrolyse de boues activées (Rio *et coll.*, 2005). L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets (Colin-Cruz *et coll.*, 2003).

b. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 800°C (en présence de sels métalliques) et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation.

c. Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées.

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO₂, l'air ou des mélanges de ces gaz.

L'activation chimique est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. La matière première est généralement le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la répartition poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de réaction et de la température pendant cette étape.

d. Les différentes formes du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres.

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores

prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau.

Depuis quelques années, les fibres de charbon suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre (Moreno-Castilla, 2004).

Dans des applications plus spécifiques, les charbons actifs peuvent subir des traitements supplémentaires : imprégnation de substituants variés à des fins catalytiques (Piccione, 1966), recouvrement par un polymère biocompatible pour donner un revêtement lisse et perméable sans bloquer les pores (Fennimore, 1978) ou mise en œuvre sous forme de tissus (Suzuki, 1991).

1.2.2. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption

Dans le cas des charbons actifs, nous considérons que l'adsorption en surface est très rapide. Si la vitesse de la phase fluide est suffisamment élevée, la vitesse globale d'adsorption est alors limitée par l'étape de diffusion interne (dans les pores et/ou de surface). Ce phénomène permet d'expliquer l'influence de la taille des particules sur la dynamique de l'adsorption. Une modification de la granulométrie du charbon (par broyage par exemple) va augmenter la cinétique effective de l'adsorption : l'accès au cœur du charbon est plus rapide puisque le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible. Le broyage n'a par contre pas affecté la surface spécifique du charbon : la capacité d'adsorption reste la même (McKay, 1982 ; Wang, 1997). La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées. Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses.

1.2.3. Structure chimique à la surface du charbon actif

a. Microstructures du charbon actif

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillet de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (Figure I-3). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés *pores*, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (Figure I-4).

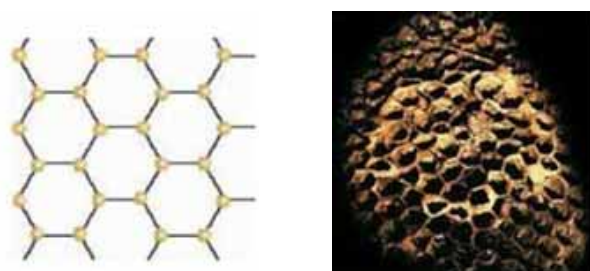


Figure I-3. Une feuille de graphène



Figure I-4. Représentation schématique des microstructures du charbon actif (Bansal, 1988)

b. Les fonctions de surfaces

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupements cycliques ou fonctions de surface générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent oxydant. Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés, mais l'activation peut aussi former des groupements azotés, soufrés ou halogénés. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution. Comme le montre la Figure I-5, le rôle joué par l'hétérogénéité et la diversité de la chimie de surface des charbons actifs devient encore plus complexe lorsqu'est pris en compte le pH de la solution aqueuse de polluant (Dabrowski *et coll.*, 2005).

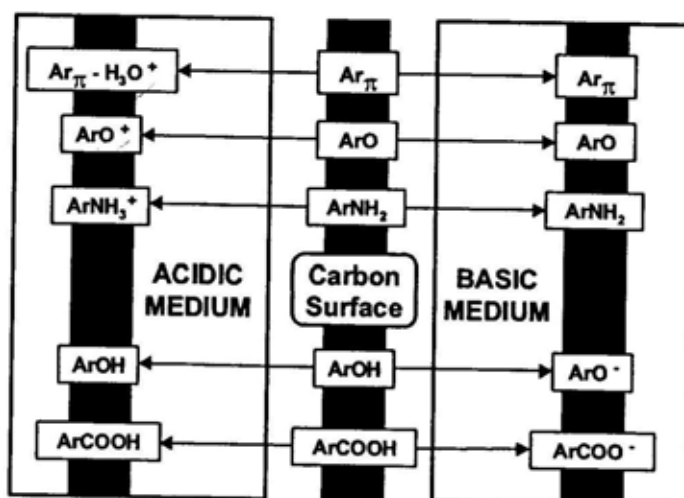


Figure I-5. Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif (Radovic *et coll.*, 2000)

Notons que la quantité d'oxygène dissous disponible en solution complexifie encore plus la nature des interactions mises en jeu au cours de l'adsorption (Vidic, 1993).

b.1. Caractère acide d'un charbon actif

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques ($Ar-COOH$), phénoliques ($Ar-OH$), carbonyles ($Ar-C=O$). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles (Bansal, 1988 ; Leon *et coll.*, 1992). Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface,

diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse (Villacanas *et coll.*, 2006 ; Alvarez *et coll.*, 2005 ; Daifullah *et coll.*, 2003 ; Franz *et coll.*, 2000 ; Li *et coll.*, 2002 ; Nevskaja *et coll.*, 2004 ; Salame, 2003).

b.2. Caractère basique d'un charbon actif

Pour certains charbons, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons (Moreno-Castilla, 2004). D'après d'autres auteurs, il semblerait que le caractère basique de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde (O_2^{2-}). Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques (Nimali, 1996).

1.3. L'adsorption du phénol et de ses dérivés sur charbon actif

1.3.1. Adsorption du phénol sur charbon actif

a. Nature des interactions mises en jeu

La plupart des auteurs considèrent que l'adsorption du phénol se fait « à plat » sur les couches de graphène. Seuls quelques auteurs proposent un mécanisme différent à forte concentration, avec une orientation verticale des molécules par des interactions latérales entre les molécules de phénol (Terzyk, 2003). La nature des interactions mises en jeu au cours de l'adsorption sur charbon actif a été l'objet de nombreuses études. Globalement, trois mécanismes ont été proposés pour expliquer l'adsorption du phénol sur charbon actif : les interactions dites π - π , la formation d'un complexe donneur - accepteur et l'effet de solvant.

a.1. Interactions « π - π »

Ces interactions dites dispersives ont lieu entre les électrons π du noyau aromatique (déficient en électrons) et les électrons π en surface du charbon actif (riche en électrons). Les groupements en surface du charbon vont directement avoir une action sur ce type d'interaction, car leur présence va avoir tendance à délocaliser les électrons π des molécules de graphène. Un groupement donneur d'électrons concentre les électrons π du graphène le rendant plus réactif ; par contre un groupement attracteur désactive le système π du graphène. Certains auteurs pensent que ce mécanisme est favorisé dans les micropores de petites dimensions (Terzyk, 2003). Compte tenu de la nature des interactions, ce mécanisme est réversible.

Il est reconnu que la présence des groupements carboxyliques et hydroxyles inhibe l'adsorption du phénol (Villacanas *et coll.*, 2006 ; Alvarez *et coll.*, 2005 ; Daifullah *et coll.*, 2003 ; Franz *et coll.*, 2000 ; Li *et coll.*, 2002 ; Nevskaja *et coll.*, 2004 ; Salame, 2003 ; Leng et Pinto, 1997). Ce sont les interactions π - π qui sont affectées. La présence de ces groupements attracteurs d'électrons a tendance à attirer les électrons du système π du charbon : il devient moins concentré en électrons, les interactions π - π sont moins fortes (Coughlin et Ezra, 1968). Le même phénomène se retrouve suite à l'oxydation d'un charbon actif : sa capacité d'adsorption en phénol diminue. Les fonctions carbonyles sont oxydées en fonctions carboxyliques qui ne favorisent pas l'adsorption (Coughlin et Ezra, 1968 ; Nevskaja *et coll.*, 1999).

a.2. Formation d'un complexe donneur - accepteur

Mattson *et coll.* (1969) ont développé une théorie selon laquelle l'adsorption du phénol serait due aussi à la formation d'un complexe donneur - accepteur. Le noyau aromatique du phénol, déficitaire en électrons, forme un complexe donneur - accepteur avec le groupement carbonyle C=O présent à la surface du charbon actif. L'oxygène est dans ce mécanisme donneur de paires d'électrons. La liaison formée est partiellement covalente (moins de 10%) et partiellement de nature Coulombienne. Les énergies de liaison sont faibles (entre 10 et 60 kJ.mol⁻¹) : en théorie, ce type de liaison est réversible. Ce mécanisme permet d'expliquer pourquoi la présence de fonctions carbonyles sur un charbon favorise l'adsorption alors que les groupements de type carboxyliques et hydroxyles ont tendance à la diminuer. Dans ce mécanisme, seuls les groupements carbonyles peuvent former un complexe donneur - accepteur. L'effet néfaste des groupements fortement acides n'intervient que dans le mécanisme d'interaction $\pi-\pi$ décrit précédemment (Mattson *et coll.*, 1969). Ce second mécanisme se produit dans les micropores de plus grande dimension (Terzyk, 2003).

a.3. Effet de solvant

Un autre mécanisme jusqu'à aujourd'hui négligé est l'effet de solvant. D'après certains auteurs l'influence de l'eau serait même prépondérante dans le mécanisme d'adsorption du phénol en solution aqueuse (Moreno-Castilla, 2004 ; Leng et Pinto, 1997). L'effet de solvant concerne des interactions de nature électrostatique entre les fonctions carboxyliques acides situées sur le charbon et les molécules d'eau formant ainsi des liaisons hydrogène. Les molécules d'eau sont elles aussi adsorbées, certains sites ne sont plus accessibles au phénol (Laszlo *et coll.*, 1999, cité par Dabrowski *et coll.*, 2005 ; Terzyk, 2003). Certains auteurs précisent que la nature des interactions est la même pour l'eau et le phénol : une liaison hydrogène entre le proton de chacune de ces molécules et l'oxygène de la fonction acide sur le charbon (Garcia-Araya, 2002). Cette compétition entre l'eau et le phénol a été mise en évidence par Moreno-Castilla (2004). Cet auteur a étudié l'adsorption du phénol dans du cyclohexane pour deux charbons ne différant que par leurs fonctions acides. Contrairement au cas de solutions aqueuses, la quantité de phénol adsorbée sur le charbon le plus acide est plus élevée.

b. Adsorption irréversible du phénol

Une partie du phénol adsorbée sur charbon actif ne peut être désorbée ni avec l'eau ni par traitement à des températures supérieures à 800°C (Coughlin et Ezra, 1968 ; Mattson *et coll.*, 1969 ; Snoeyink *et coll.*, 1969 ; Magne et Walker, 1986). Grant et King (1990) ont montré que le phénol est en partie polymérisé par une réaction radicalaire. Les produits de réaction d'oxydation du phénol par une réaction appelée couplage oxydant en présence d'oxygène libre dissous sont habituellement des dimères et polymères. Ce phénomène est confirmé par Terzyk (2003), Vidic *et coll.* (1992, cité par Sorial *et coll.*, 1993), qui montrent une diminution de l'adsorption irréversible dans les solutions aqueuses sans oxygène dissous. L'adsorption irréversible du phénol ne peut pas être éliminée par régénération thermique sous atmosphère inerte : au cours de ce traitement, d'autres polymères se forment réduisant ainsi la capacité d'adsorption du phénol (Moreno-Castilla, 2004).

c. Influence du pH sur l'adsorption du phénol

Selon le pH , le phénol peut prendre deux formes : sa forme initiale non chargée et une forme anionique appelée phénolate. Pour un charbon donné, la nature des interactions et la capacité d'adsorption vont être modifiées en fonction de la valeur du pH . Snoeyink *et coll.* (1969) ont montré que les quantités de phénol adsorbées diminuent si l'adsorption se fait à pH supérieur au pKa (9,89) ou à pH très faible. Pour un $pH > pKa$, le phénol prend la forme phénolate chargé négativement. La répulsion entre la couche de la surface du charbon actif (voir Figure I-5) et l'anion entraîne une diminution de l'adsorption. Dans ce cas, les interactions de type électrostatique prennent une importance particulière (Muller *et coll.*, 1985, cité par Dabrowski *et coll.*, 2005). En milieu très acide, les protons s'adsorbent sur les sites carbonyles rivalisant ainsi avec le phénol (Liu et Pinto, 1997, cité par Dabrowski *et coll.*, 2005).

d. Influence de la température sur l'adsorption du phénol

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. Dans le cas du phénol, la capacité d'adsorption se réduit de 20% quand on passe de 25°C à 100°C (Polaert *et coll.*, 2002). La température affecte la solubilité de l'adsorbant et la constante d'équilibre de l'adsorption. Comme l'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Dans le cas du phénol et de ses dérivés substitués, il peut exister le phénomène contraire. Une première explication serait l'influence de la taille des pores. Une fraction importante des micropores a la même taille que la molécule qui ne peut pénétrer dans ces pores que sous certaines conditions de température (Costa *et coll.*, 1989, cité par Garcia-Araya *et coll.*, 2003). Une autre explication serait l'effet favorable de la température sur l'adsorption irréversible de ces molécules adsorbées (Ravi *et coll.*, 1998 cité par Garcia-Araya *et coll.*, 2003).

1.3.2. Adsorption des phénols substitués

La présence de substituants supplémentaires sur le cycle du phénol aura une influence sur les capacités d'adsorption du charbon. La plupart des auteurs mettent en évidence l'influence de quatre paramètres qui peuvent présenter des effets antagonistes : la solubilité de la molécule, son hydrophobicité (pour les solutions aqueuses), l'influence des substituants sur la densité électronique du noyau aromatique et le pH de la solution.

a. Solubilité

Plus un constituant est soluble dans l'eau, moins il s'adsorbe sur le charbon actif. Ce phénomène est dû à la compétition entre deux phénomènes : l'adsorption et la solubilisation. Garcia-Araya *et coll.* (2003) ont comparé l'adsorption de l'acide 4-hydroxybenzoïque (solubilité = 5 g.L⁻¹ à 25°C), de l'acide syringique (1 g.L⁻¹) et de l'acide gallique (15 g.L⁻¹) à différentes températures (20°C, 30°C et 40°C) (voir Figure I-6).

Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités : la capacité d'adsorption la plus forte est obtenue avec l'espèce la moins soluble (acide syringique) et la plus faible est obtenue avec l'espèce la plus soluble (acide gallique). La même tendance a été observée par Singh et Yenkie (2006) : plus l'adsorbant est soluble dans l'eau, comme le phénol (95 g.L⁻¹) ou l'o-crésol (27 g.L⁻¹), moins il est adsorbé ; par contre, les composés à faible solubilité, comme l'acide salicylique (2,5 g.L⁻¹) ou le p-nitrophénol (18 g.L⁻¹) sont adsorbés en plus grande quantité. L'influence de la solubilité concerne aussi la forme prise par l'espèce en solution. Par exemple,

en fonction du pH , certains auteurs pensent que la diminution des capacités d'adsorption du phénol en milieu basique vient de la forme anionique très soluble qu'il prend (Liu et Pinto, 1997). Nouri *et coll.* (2004) ont montré les limites d'un raisonnement uniquement basé sur la comparaison des solubilités.

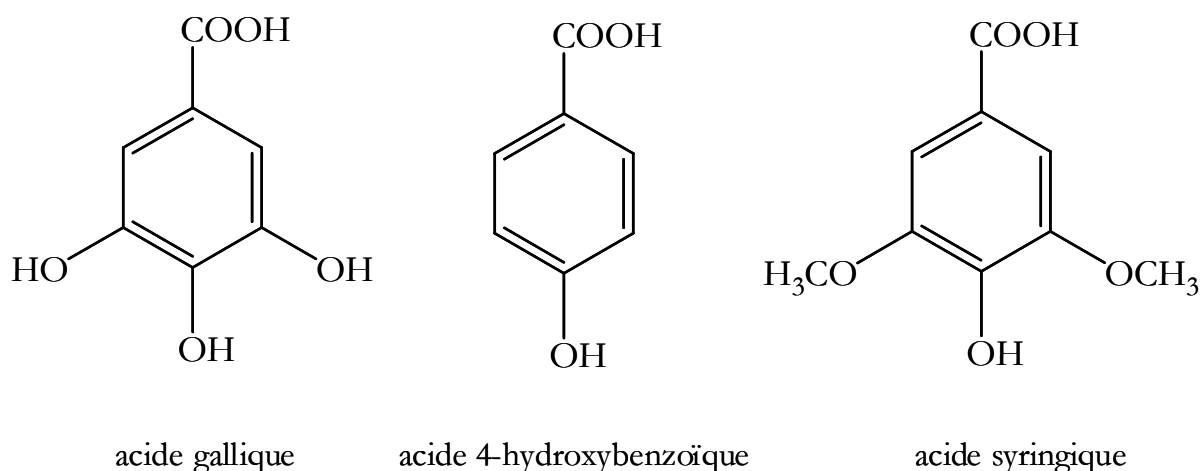


Figure I-6. Molécules étudiées par Garcia-Araya *et coll.* (2003)

Le nitrobenzène (Figure I-7 ; solubilité = 2,1 g.L⁻¹ à 25°C) est le plus adsorbé, suivi par le p-crésol (19 g.L⁻¹) et l'acide salicylique, sans suivre l'ordre attendu à partir des données de solubilités.

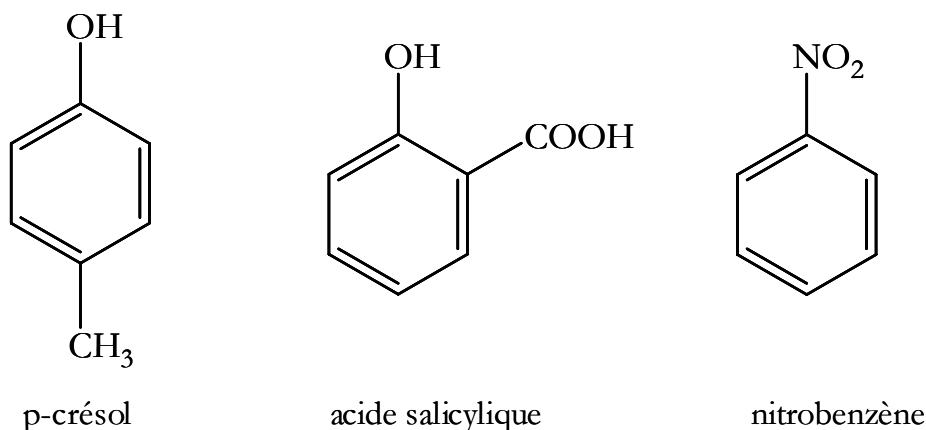


Figure I-7. Molécules étudiées par Nouri *et coll.* (2004)

b. Hydrophobicité des substituants

En solution aqueuse, l'hydrophobicité des substituants présents sur le noyau aromatique augmente les capacités d'adsorption sur charbon actif. Singh *et coll.* (2006) montrent qu'un substituant hydrophobe situé près du substituant -OH d'une molécule phénolique empêche la formation de liaison hydrogène avec l'eau et augmente donc la capacité d'adsorption. D'après Moreno-Castilla *et coll.* (1995, cité par Dabrowski *et coll.*, 2005) la meilleure adsorption du p-nitrophénol, du m-chlorophénol et du p-crésol par rapport au phénol serait due au caractère hydrophobe des substituants. Cependant, après avoir comparé l'influence de la solubilité et de l'hydrophobicité (LogK_{ow}) pour trois espèces - le phénol (solubilité = 95 g.L⁻¹ à 25°C ; LogK_{ow} = 1,5), l'acide benzoïque (solubilité = 2,9 g.L⁻¹ ; LogK_{ow} = 1,87) et le p-chlorophénol (solubilité = 28 g.L⁻¹ ; LogK_{ow} = 2,39) - Monneyron *et coll.* (2002) ont conclu que les capacités d'adsorption ne dépendent ni de la solubilité ni de l'hydrophobicité.

L'hydrophobicité des molécules est d'autant plus importante que le coefficient de partage octanol/eau $\text{Log}K_{ow}$ est élevé.

c. Effets donneur - accepteur d'électrons des substituants

Dans le cas de molécules aromatiques, la plupart des auteurs proposent des interactions entre les électrons π du graphène (donneur d'électrons) et les électrons π du noyau aromatique (déficient en électrons) (Mattson *et coll.*, 1969 ; Snoeyink *et coll.*, 1969, cité par Dabrowski *et coll.*, 2005). Selon la nature des groupements fonctionnels liés au cycle aromatique, la densité électronique peut être modifiée. Par exemple, les groupements carboxyle (-COOH) ou nitro (-NO₂) situés sur le noyau aromatique ont des effets inductif et mésomère attracteurs d'électrons : la densité électronique diminue, ce qui favorise l'interaction de type donneur (charbon) - accepteur (molécule aromatique). Par contre, un groupement qui a des effets mésomères et inductifs donneurs, comme les groupements alkyles (par exemple -CH₃), augmente la densité électronique du noyau et limite alors ce type d'interaction. Notons ici que ces auteurs précisent rarement si l'effet est inductif ou mésomère. Pour certains substituants, ces deux effets peuvent être opposés : un substituant halogéné a un effet inductif attracteur et un effet mésomère donneur ; un groupement hydroxyle (-OH) a aussi un effet inductif attracteur d'électrons et un effet mésomère donneur. Dans ces deux cas, on considère généralement que l'effet mésomère l'emporte (Arnaud, 1996). Les substituants ne semblent donc pas être impliqués directement dans l'interaction avec la surface du charbon, ce ne sont que leurs caractéristiques donneur - accepteur d'électrons qui vont intervenir en jouant sur la délocalisation des électrons π du noyau aromatique (Dabrowski *et coll.*, 2005).

Deng *et coll.* (1997) ont comparé les capacités d'adsorption du phénol, du 4-chlorophénol et du 4-nitrophénol (Figure I-8). Les auteurs ont montré que la présence des groupements attracteurs d'électrons -chloro et -nitro augmente la capacité d'adsorption sur charbon actif.

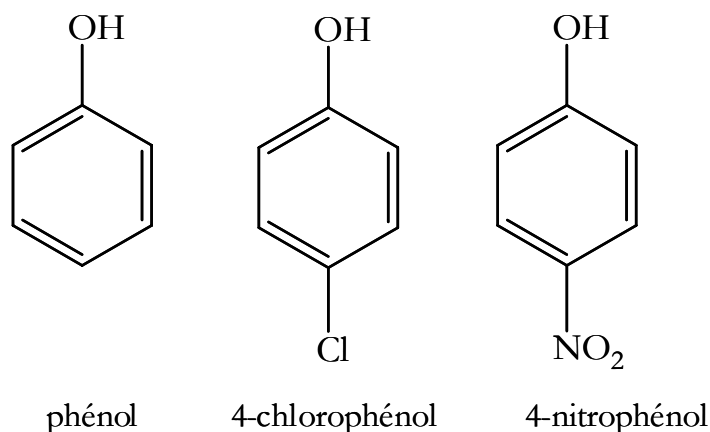


Figure I-8 Molécules étudiées par Deng *et coll.* (1997)

Dans le cas étudié par Nouri *et coll.* (2004), le caractère fortement attracteur du groupement -NO₂ du nitrobenzène explique sa meilleure adsorption comparée à l'acide salicylique pourtant moins soluble. Dans le cas de composés aromatiques de structures relativement proches, l'effet inductif/mésomère des substituants ne permet plus à lui seul d'expliquer les capacités d'adsorption relatives. En effet, d'après les résultats de Garcia-Araya *et coll.* (2003), l'acide syringique (Figure I-6) s'adsorbe mieux que l'acide p-hydroxybenzoïque alors qu'il possède en plus deux groupements -OCH₃ (groupement donneur d'électrons) qui ont pour effet d'augmenter la densité électronique du cycle benzénique, laissant alors supposer une moins

bonne adsorption. Les auteurs attribuent cette anomalie à l'influence prépondérante de la solubilité.

Pour certains auteurs, la longueur de chaîne du substituant a aussi son importance (Bansal, 2005). Shirgaonkar *et coll.* (1992) ont comparé l'adsorption de phénol et de différents alkylphénols sur le charbon. Les quantités de diméthylphénol adsorbées sont plus élevées que celles de méthylphénol, elles-mêmes plus élevées que la quantité de phénol adsorbée sur le charbon testé. Ils en ont conclu que l'adsorption augmente avec la longueur de chaîne et le nombre des substituants dans la molécule, mais n'ont proposé aucun lien avec la solubilité.

Enfin, la place du substituant joue aussi un rôle important sur la capacité d'adsorption. Iyer et Wariyar (1966) ont expliqué la meilleure capacité d'adsorption de la molécule de para-nitrophénol comparé aux isomères méta- et ortho- par son encombrement stérique plus réduit : l'arrangement des molécules adsorbées peut alors être plus dense.

d. Influence du pH de la solution

Comme dans le cas du phénol, les conditions de pH vont avoir une influence sur l'adsorption de ses dérivés substitués et sur la nature des interactions mises en jeu (Moreno-Castilla, 2004). Lorsque le pH est inférieur au pKa , les interactions sont de nature dispersive (interactions $\pi-\pi$, complexe π). Lorsque le pH est supérieur au pKa , les espèces à caractère acide prennent alors leur forme anionique : les interactions électrostatiques deviennent prépondérantes. Dans le cas de charbons actifs acides (dont les fonctions de surface prennent aussi la forme anionique, cf. Figure I-5) les effets de répulsion ont tendance à diminuer la capacité d'adsorption (Dabrowski *et coll.*, 2005).

1.3.3. Adsorption compétitive ou multi-constituants

Pour des solutions de produits purs, les influences de la solubilité, de l'hydrophobicité et des effets inductifs/mésomères des substituants ont été mises en évidence par différents auteurs.

Garcia-Araya *et coll.* (2003) ont reporté des résultats où la solubilité de l'adsorbat joue un rôle décisif dans les systèmes binaires : l'acide syringique (solubilité = 1 g.L⁻¹) s'adsorbe mieux que l'acide p-hydroxybenzoïque (solubilité = 5 g.L⁻¹) qui s'adsorbe mieux que l'acide gallique (solubilité = 15 g.L⁻¹). Singh et Yenkie (2006) ont étudié l'adsorption compétitive d'un mélange p-nitrophénol/phénol. Le p-nitrophénol moins soluble est adsorbé en plus grande quantité que le phénol. Monneyron *et coll.* (2002) ont étudié des mélanges binaires de composés phénoliques ayant des solubilités et des hydrophobicités variées : le phénol (solubilité = 95 g.L⁻¹; LogK_{ow} = 1,5), l'acide benzoïque (solubilité = 2,9 g.L⁻¹; LogK_{ow} = 1,87), le p-chlorophénol (solubilité = 28 g.L⁻¹; LogK_{ow} = 2,39). Il ressort de leur étude que pour le mélange binaire phénol/acide benzoïque, l'hydrophobicité est le paramètre déterminant. Ce constat est d'autant plus significatif à faible concentration où la solubilité n'a que très peu d'effet. Pour le mélange phénol/p-chlorophénol, les deux effets se cumulent : le p-chlorophénol plus hydrophobe et moins soluble s'adsorbe préférentiellement. Pour un mélange acide benzoïque/p-chlorophénol, ce dernier moins soluble s'adsorbe mieux à faibles concentrations loin des limites de la solubilité. A fortes concentrations, les deux effets semblent se neutraliser : la capacité d'adsorption est la même pour les deux espèces.

L'adsorption sur charbon actif d'un mélange composé de plusieurs molécules aromatiques met aussi en jeu des interactions supplémentaires entre adsorbats. Pour les mélanges très dilués à trois constituants (acide syringique/acide gallique/acide p-hydroxybenzoïque), Garcia-Araya *et*

coll. (2003) ont obtenu une meilleure adsorption de l'acide gallique en mélange que seul. Ils attribuent cette tendance à des interactions intermoléculaires supplémentaires. Polaert *et coll.* (2000) ont montré que dans certains cas la quantité totale adsorbée en mélange (phénol/catéchol/hydroquinone) peut dépasser la quantité adsorbée en produits purs. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de l'adsorption irréversible du phénol par couplage oxydant.

La composition de la solution initiale est aussi un facteur très important (Awad *et coll.*, 1989). Nous pouvons même observer une inversion des effets de compétition quand la concentration totale augmente. Pour un mélange de p-crésol et m-ethylphénol, le p-crésol s'adsorbe préférentiellement à faible concentration. Cette tendance s'inverse à forte concentration (Lu et Sorial, 2004).

2. L'adsorption : approche quantitative

2.1. Isotherme d'adsorption en batch

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non...

2.1.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mol par kg d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mol. m⁻³) est calculée à l'aide du bilan matière :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m_{\text{adsorbant}}} \quad (\text{mol.kg}^{-1}_{\text{adsorbant}}) \quad [\text{I-14}]$$

où C_0 est la concentration initiale de la solution (mol.m⁻³) ;

$m_{\text{adsorbant}}$ – la masse initiale d'adsorbant (kg) ;

V – le volume de solution (m³).

2.1.2. Types d'isothermes d'adsorption

Selon la classification de l'U.I.C.P.A. pour le cas de l'adsorption en phase gazeuse, cinq formes d'isotherme peuvent être distinguées (Figure I-9) :

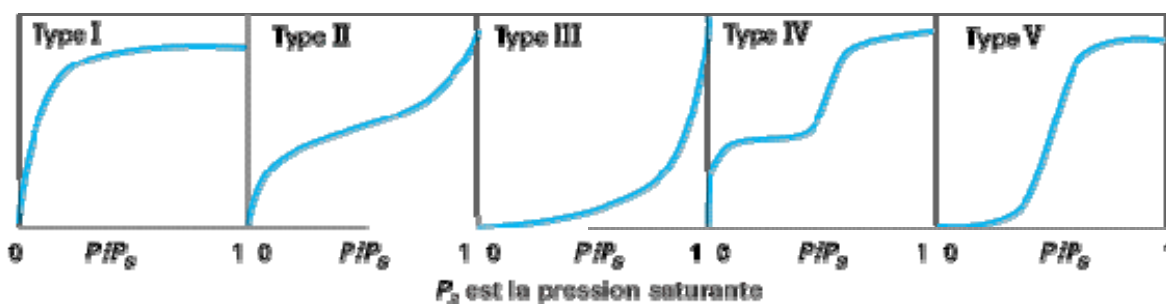


Figure I-9. Classification des isothermes d'adsorption (Sun et Meunier, 2003)

Ces formes d'isotherme se rencontrent aussi en solution aqueuse. En phase gaz, nous associons généralement le type d'isotherme aux propriétés physiques de l'adsorbant.

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents.

Les isothermes de type II et III sont observées dans le cas d'adsorbant ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à une condensation capillaire. L'isotherme de type III met en évidence une formation de multicouches dès les faibles concentrations. Ce type de comportement traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide.

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbant à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles entre molécules. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être remplis que lorsque la première couche est pleine.

Les isothermes de type V sont aussi caractéristiques d'échantillons microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant.

Il est important de préciser que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz, mais cette vision apparaît moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse. En effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les caractéristiques physiques de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes. La nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important (Piscopo, 2002).

Dans le cas de l'adsorption sur charbon actif, deux grands types de comportement peuvent être rencontrés : une adsorption de type I ou isotherme de Langmuir et une adsorption de type II ou isotherme de Freundlich. La Figure I-10 rassemble les différentes isothermes rencontrées.

2.1.3. Modèles mathématiques en corps pur

a. Isotherme de type I : modèle de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place (Do, 1998). Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- ✓ les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- ✓ chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;

- ✓ chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution ;
- ✓ il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

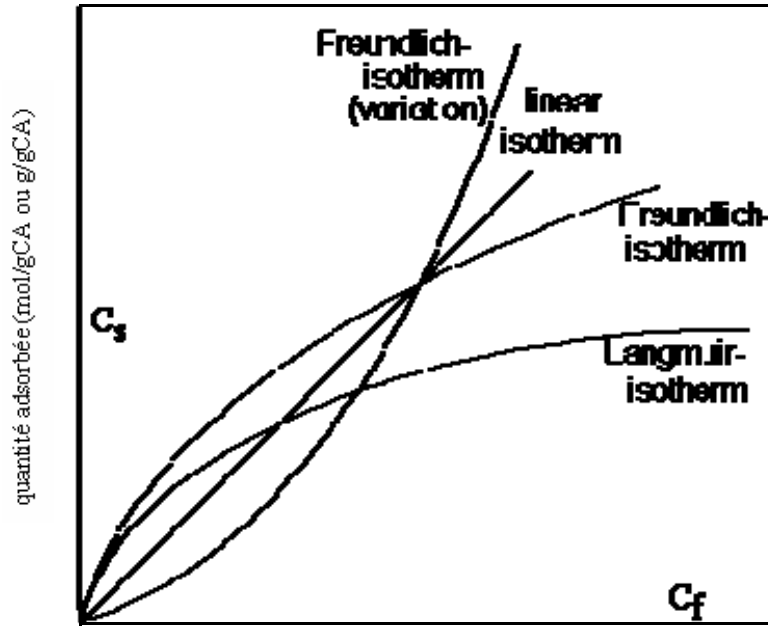
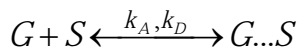


Figure I-10. Allure des isothermes les plus connues (Moreno-Castilla, 2004)

C_s – concentration d'adsorbat en phase solide ; C_f – concentration d'adsorbat en phase fluide

La mise en place de l'équation suit le raisonnement suivant : l'adsorption d'une molécule gazeuse G sur une surface S est un équilibre d'adsorption et de désorption. Cet équilibre s'exprime sous la forme :



où k_A et k_D sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement.

A l'équilibre, si θ_e est le taux de recouvrement ou d'occupation des sites (q_e/q_{\max}), q_e la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant et p_e la pression, la quantité adsorbée par unité de temps est $k_A \cdot p_e \cdot (1 - \theta_e)$ et la quantité désorbée est $k_D \cdot \theta_e$. On obtient :

$$k_A \cdot p_e \cdot (1 - \theta_e) = k_D \cdot \theta_e \quad \text{ou} \quad \theta_e = \frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{k_A \cdot p_e}{k_D + k_A \cdot p_e} \quad [\text{I-15}]$$

La constante d'équilibre de la réaction (ou constante d'adsorption) étant définie par $K_L = k_A/k_D$, nous avons donc :

$$\theta_e = \frac{K_L \cdot p_e}{1 + K_L \cdot p_e} \quad [\text{I-16}]$$

A l'équilibre d'adsorption, la quantité adsorbée q_e ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{adsorbant}}$) vérifie :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot p_e}{1 + K_L \cdot p_e} \quad [\text{I-17}]$$

où q_{\max} est la quantité maximale adsorbée ($\theta_e = 1$).

Pour l'adsorption de molécules en solution, la pression p_e est remplacée par la concentration à l'équilibre C_e . L'équation devient :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad [\text{I-18}]$$

où q_{\max} est la quantité d'adsorption maximale ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{adsorbant}}$) ;

K_L - la constante d'équilibre d'adsorption (K_L dépendant de la température) dite constante de Langmuir ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Si l'équation de l'isotherme Langmuir permet de représenter assez fréquemment l'équilibre d'adsorption, notons qu'elle a une signification limitée pour l'interprétation des données d'adsorption en phase aqueuse.

b. Isotherme de type II : modèle de Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich (1926) qui ne repose sur aucune théorie particulière :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad [\text{I-19}]$$

où K_F et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque molécule et pour chaque température.

c. Autres modèles mathématiques

D'autres modèles plus sophistiqués ont été développés pour décrire les interactions entre adsorbant et adsorbat. Les principaux sont répertoriés dans le Tableau I-2.

La plupart de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins 3 paramètres, ce qui rend leur généralisation délicate dans le cas de mélanges.

2.1.4. Isothermes d'adsorption en mélange

a. Types d'isothermes en mélange

En système binaire, deux types de comportement peuvent être rencontrés (Monneyron *et coll.*, 2002 ; Garcia-Araya *et coll.*, 2003 ; Baudu *et coll.*, 1989).

Le comportement de Type 1 (Figure I-11) correspond à une adsorption préférentielle faible de A par rapport à B et le comportement Type 2 représente une adsorption préférentielle forte de A par rapport à B. Dans ce dernier cas, aucune forme classique de la classification de l'U.I.C.P.A. ne permet de décrire l'isotherme de la molécule B.

b. Modèles mathématiques en mélange

La prédiction de l'adsorption simultanée de plusieurs constituants est l'un des problèmes les plus complexes dans le domaine de l'adsorption. Beaucoup de modèles utilisés pour décrire les co-adsorptions ont été dérivés de données d'équilibre obtenues pour un seul composant (LeVan *et coll.*, 1981 ; Fritz *et coll.*, 1981 ; McKay *et coll.*, 1989). Certains de ces modèles sont basés sur des hypothèses peu réalistes ou sur des équations empiriques (Alkhamis *et coll.*, 2002). L'objectif de ce paragraphe est de présenter les modèles les plus couramment rencontrés, ainsi que les bases théoriques sur lesquels ils reposent.

Tableau I-2. Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs (Quinones et Guiochon, 1996 ; Garcíá Galdo et Jáuregui Haza, 2001)

Nom du modèle	Equation	Description
Brunauer-Emmet-Teller	$q = \frac{q_{\max} \cdot K_1 \cdot C}{(1 - K_2 \cdot C) \cdot (1 + (K_1 - K_2) \cdot C)}$	Adsorption multicouche sur surface homogène (interactions adsorbant-adsorbé et entre les molécules adsorbées)
Langmuir-Freundlich	$q = q_{\max} \cdot \frac{(K \cdot C)^\gamma}{[1 + (K \cdot C)^\gamma]}$	Modèle empirique (adsorption monocouche sur surface hétérogène)
Fowler-Guggenheim	$C = \frac{\frac{q}{q_{\max}}}{K \cdot \left(1 - \frac{q}{q_{\max}}\right)} \cdot e^{-\frac{Z \cdot E}{R \cdot T} \cdot \frac{q}{q_{\max}}}$	Prise en considération approximative des interactions latérales à partir du modèle de Langmuir
Jovanovic	$q = q_{\max} \cdot (1 - e^{-K \cdot C})$	Adsorption monocouche sur surface homogène avec possibilité de contacts mécaniques entre les molécules adsorbées et désorbées
Jovanovic-Freundlich	$q = q_{\max} \cdot (1 - e^{-(K \cdot C)^\gamma})$	Modèle semi-empirique d'adsorption sur surface hétérogène, dérivé du modèle de Jovanovic
Radke-Prausnitz	$q = q_{\max} \cdot \frac{K \cdot C}{[1 + (K \cdot C)^\gamma]}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène (développé notamment pour décrire l'adsorption sur charbon actif)
Tóth	$q = q_{\max} \cdot \frac{K \cdot C}{[1 + (K \cdot C)^\gamma]^{1/\gamma}}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène

* q_{\max} représente la quantité adsorbée à saturation de la monocouche.

Modèle de Langmuir généralisé

Ce modèle suppose bien sûr que l'adsorption de chacun des constituants pris séparément obéit à un isotherme de type Langmuir (adsorption monocouche et surface d'adsorbant homogène), que les espèces du mélange sont en compétition pour les mêmes sites et que la capacité maximale d'adsorption est identique pour toutes. Il n'est rigoureusement exact d'un point de vue thermodynamique que si la 3^{ème} condition est vérifiée.

Son équation est la suivante :

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max} \cdot K_{L,i} \cdot C_{e,i}}{1 + \sum_j K_{L,j} \cdot C_{e,j}} \quad [I-20]$$

Pour une meilleure précision, la capacité de la monocouche peut être considérée comme dépendant du constituant et de la température : $q_{\max} = q_{\max,i}(T)$ (Bart et von Gemmingen, 2005).

Modèle de Langmuir - Freundlich généralisé

Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, le modèle de Langmuir - Freundlich généralisé au cas du mélange peut être utilisé :

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max} \cdot K_{L,i} \cdot C_{e,i}^{m,i}}{1 + \sum_j K_{L,j} \cdot C_{e,j}^{m,j}} \quad [I-21]$$

Ce modèle doit être utilisé avec précaution en raison de son inconsistance thermodynamique dans le domaine de Henry.

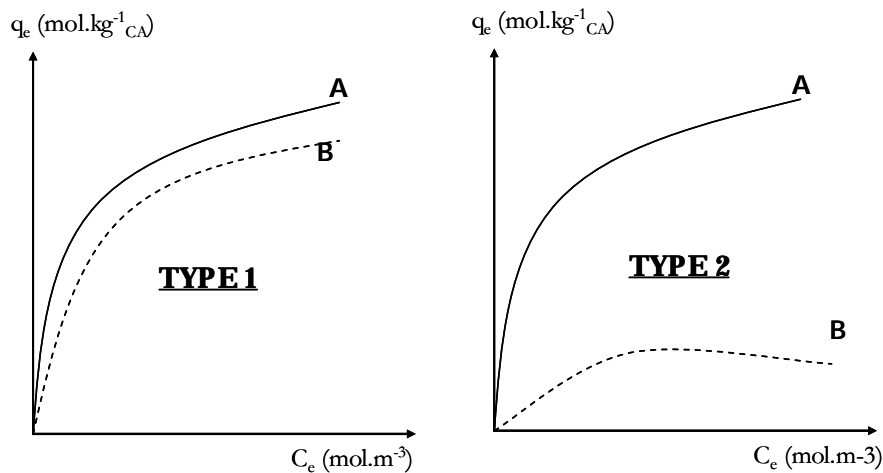


Figure I-11. Types d'isothermes en mélange binaire

Théorie de l'adsorption multiple (théorie de la solution adsorbée idéale)

La théorie I.A.S. de la solution adsorbée idéale (I.A.S. – Ideal Adsorbed Solution) a été développée par Myers et Prausnitz (1965) pour prédire l'équilibre thermodynamique entre la phase adsorbée et la phase gazeuse d'un système multi-constituants à partir des isothermes des produits purs. Elle s'inspire directement des théories d'équilibre liquide - vapeur (loi de Raoult). Cette théorie a ensuite été extrapolée aux systèmes phase liquide – phase adsorbée.

La théorie I.A.S. repose sur les hypothèses suivantes (Choy *et coll.*, 2004) :

1. Tous les constituants du mélange se comportent comme des solutés idéaux en phase adsorbée. Par conséquent, à l'équilibre, la concentration de chaque espèce dans la phase fluide ($C_{e,i}$) doit être proportionnelle à sa fraction massique ou molaire en phase adsorbée (s_i).

2. L'état de référence est choisi de sorte que la pression d'étalement (Π) exercée par les molécules adsorbées à la surface du solide est la même pour le mélange que pour chacun des constituants purs. Cette pression d'étalement est calculée à partir de la relation de Gibbs :

$$A d\Pi = \sum_{i=1}^{NC} q_i d\mu_i \quad (T, P \text{ constantes}) \quad [I-22]$$

où A est la surface d'adsorption par unité de masse d'adsorbant ;

μ – le potentiel chimique ;

NC – le nombre d'espèces dans le mélange.

Ces hypothèses se traduisent par les équations suivantes :

$$C_{e,i} = s_i \cdot C_{e,i}^0 \quad [I-23]$$

(égalité des fugacités)

où $C_{e,i}^0$ est la concentration de référence du composé pur i (phase fluide) ayant le même état thermodynamique que le mélange.

$$s_i = \frac{q_{e,i}}{q_T} \text{ par définition} \quad [I-24]$$

avec $q_{e,i}$ – nombre de moles du composé i adsorbées à l'équilibre ($\text{mol.kg}^{-1}_{\text{adsorbant}}$) ;

q_T – nombre total de moles adsorbées à l'équilibre ($\text{mol.kg}^{-1}_{\text{adsorbant}}$) :

$$q_T = \sum_{i=1}^{NC} q_{e,i} \quad [I-25]$$

d'où l'équation de sommation : $\sum_{i=1}^{NC} s_i = 1$ [I-26]

$$\frac{\Pi \cdot A}{R \cdot T} = \frac{\Pi_i^0 \cdot A}{R \cdot T} = \int_0^{C_{e,i}^0} \frac{q_{e,i}(C_{e,i})}{C_{e,i}} dC_{e,i} \quad [I-27]$$

(après intégration de la relation de Gibbs, en utilisant pour chaque espèce l'égalité à l'équilibre des potentiels chimiques entre phase adsorbée et phase fluide).

Lorsque l'isotherme de l'espèce i pure est décrite par le modèle $q_{e,i} = f(C_{e,i})$, l'équation [I-27] peut également s'écrire :

$$\frac{\Pi \cdot A}{R \cdot T} = \frac{\Pi_i^0 \cdot A}{R \cdot T} = \int_0^{q_{e,i}^0} \frac{d(\ln C_{e,i})}{d(\ln q_{e,i})} dq_{e,i} \quad [I-28]$$

La dernière équation de la théorie I.A.S. est la suivante :

$$\frac{1}{q_T} = \sum_{i=1}^{NC} \frac{s_i}{q_{e,i}^0} \quad [I-29]$$

où $q_{e,i}^0$ est la quantité du constituant i adsorbée dans l'état de référence, calculée à partir de son isotherme d'adsorption : $q_{e,i}^0 = f(C_{e,i}^0)$.

Les équations précédentes permettent de calculer par résolution numérique la composition de la phase adsorbée (s_i) ainsi que les concentrations de référence $C_{e,i}^0$.

Des études comparatives ont montré que le modèle I.A.S. est parfois plus précis que le modèle de Langmuir généralisé. Ce modèle peut aussi être utilisé pour prédire les dynamiques d'adsorption en mélange (Weber et Smith, 1987).

La non-idéalité de la phase adsorbée peut également être prise en compte en introduisant le concept de coefficient d'activité. C'est la base de la théorie R.A.S. (Real Adsorbed Solution).

Cependant les interactions entre l'adsorbant et les molécules adsorbées sont souvent prédominantes par rapport aux interactions entre les molécules adsorbées (Sun et Meunier, 2003).

2.2. Courbe de perçage : adsorption sur lit fixe

2.2.1. Théorie

Le charbon actif en grains est utilisé sous forme de lit fixe, traversé soit par un gaz, soit par un liquide. Le charbon va se saturer progressivement : la limite entre la zone saturée et celle non saturée est le front d'adsorption. La courbe de perçage correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici C_{sortie} , alimenté en continu par une solution de concentration C_0 (Figure I-12).

L'examen d'une courbe de perçage met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes (Figure I-12) :

- le temps de perçage t_p , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé, et la concentration de sortie atteint la limite fixée ;
- la pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

La meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de perçage qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical.

La forme des courbes de perçage dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente. Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit. La forme de l'isotherme a aussi une grande influence : plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de perçage est vertical.

2.2.2. Courbe de perçage en mélange

Lorsque plusieurs espèces sont en compétition, les effets de compétition s'expriment par une désorption des espèces défavorisées en faveur de l'espèce adsorbée préférentiellement : la concentration relative C_{sortie}/C_0 de certaines espèces peut alors dépasser 1. Ce comportement a été observé par Lillo-Ródenas *et coll.* (2006) pour l'adsorption sur charbon d'un mélange de benzène et de toluène dans de l'hélium (Figure I-13). Au début de l'éluion, les deux composés

s'adsorbent, puis au fur et à mesure que le charbon se sature, le benzène est déplacé par le toluène.

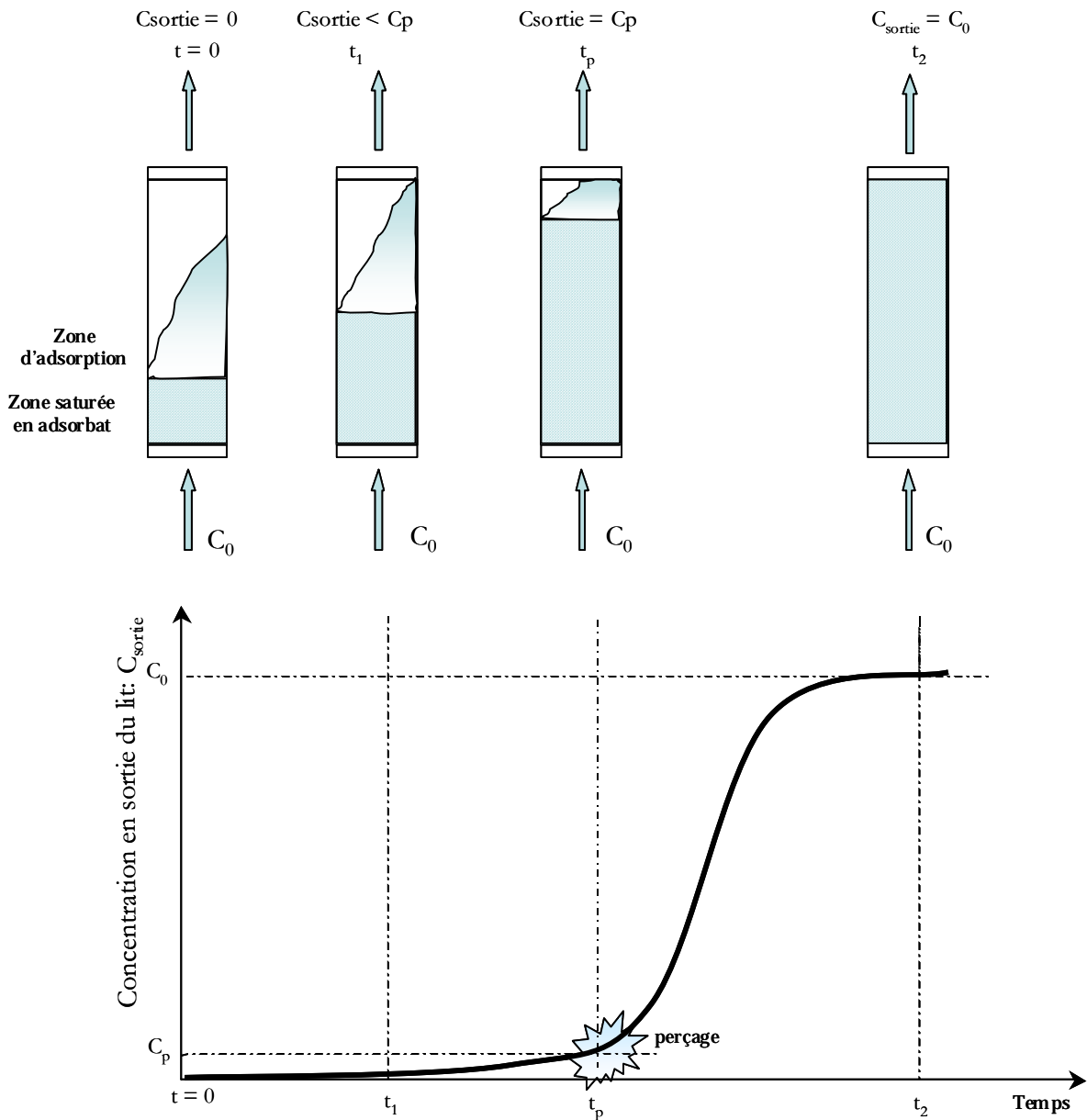


Figure I-12 Courbe de perçage pour un lit fixe (breakthrough curve)

C_{sortie} - concentration en sortie de lit fixe ; C_0 - concentration d'alimentation ; C_p - concentration de sortie maximale tolérée (perçage)

Pour un gaz contenant plusieurs molécules, Shin *et coll.* (2002) ont obtenu le même type de comportement. D'après ces auteurs, les courbes de perçage (Figure I-14) permettent de mettre en évidence une adsorption préférentielle du xylène suivi dans l'ordre de : l'éthylbenzène, le toluène, le tri ou tétrachloroéthylène, le benzène, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme.

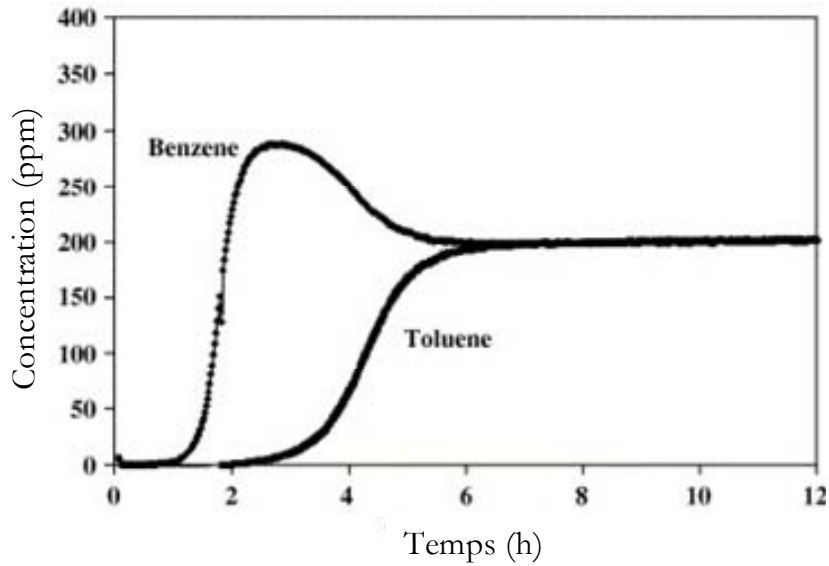


Figure I-13 Courbes de perçage sur charbon d'un mélange benzène – toluène (Lillo-Ródenas *et coll.*, 2006)

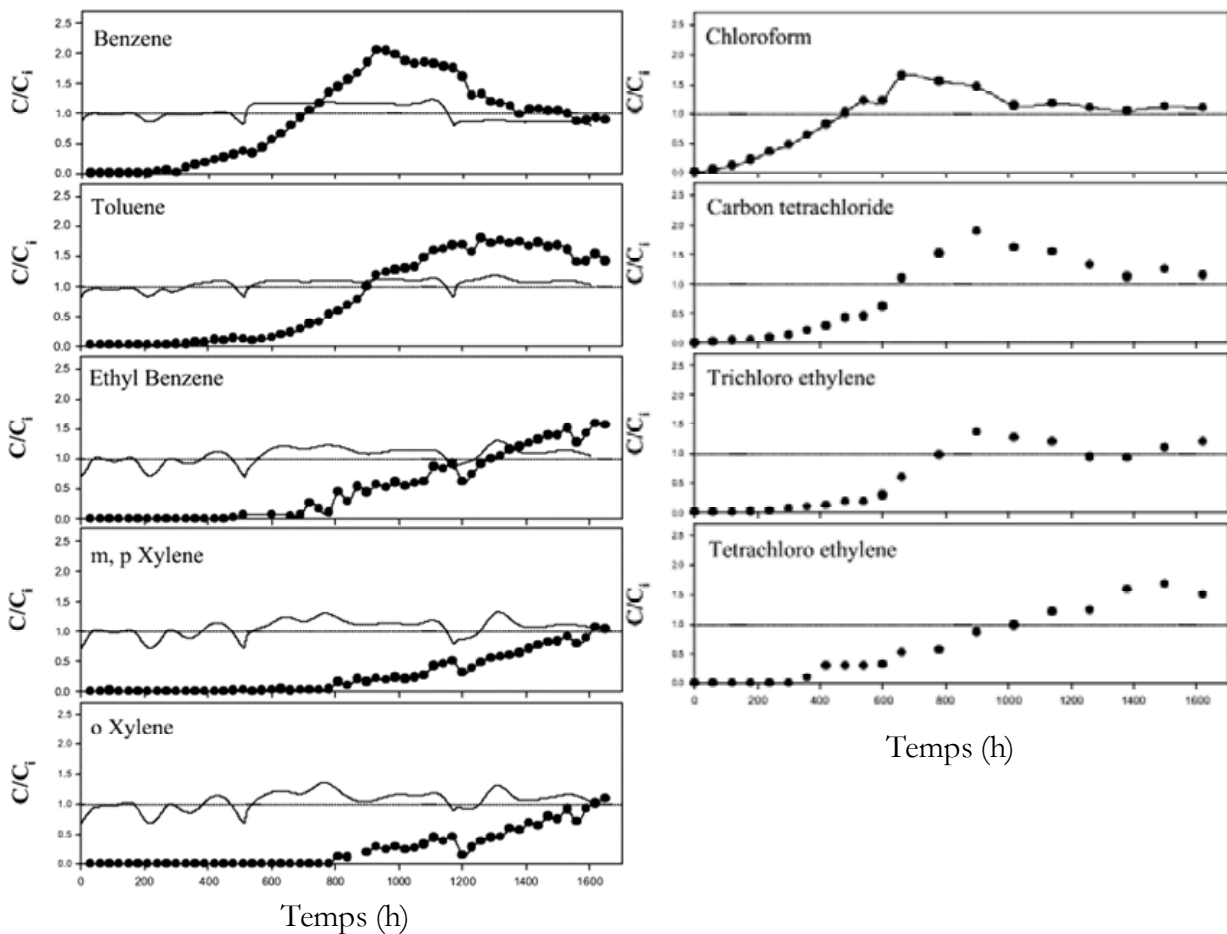


Figure I-14 Courbes de perçage pour un mélange multi-constituants (Shin *et coll.*, 2002)

Partie B. Oxydation de polluants organiques

1. Oxydation en Voie Humide

1.1. Procédés d'oxydation de polluants en phase aqueuse

Les eaux résiduelles qui proviennent des activités industrielles et agricoles contiennent des *polluants organiques réfractaires* tels que les déchets aqueux de synthèse chimique, les effluents de lavage de l'industrie chimique, les solvants en phase aqueuse, les déchets de peinture etc. qui doivent être traités avant leur décharge pour se conformer aux règlements sur l'environnement. En conséquence, une grande attention a été portée aux différentes alternatives pour réduire la pollution dans les effluents aqueux, principalement ces dernières décennies, depuis que les règlements sont devenus plus sévères (Directive 96/61/EC). Le processus conventionnel d'oxydation biologique ne suffit pas pour détruire les polluants toxiques et réfractaires, et des technologies physico-chimiques telles que l'adsorption sur charbon actif ou le stripping à l'air les transfèrent seulement d'une phase à une autre sans minéralisation (Santos *et coll.*, 2005).

Les seuls moyens de destruction de ces polluants réfractaires sont donc l'incinération et l'oxydation en voie humide.

L'incinération est un procédé d'oxydation à très haute température, en présence d'un excès d'oxygène. La réaction de combustion est alors totale (en CO_2 , H_2O , ...) mais requiert une énergie importante et un traitement des fumées afin de réduire l'émission de poussières et de composés gazeux dangereux et, par conséquent, implique des coûts de fonctionnement importants (Andreozzi *et coll.*, 1999). L'incinération devrait donc rester limitée à des effluents aqueux très concentrés ($\text{DCO} > 200 \text{ g.L}^{-1}$).

Le procédé d'Oxydation en Voie Humide (OVH) est un procédé d'oxydation chimique, à grand potentiel dans le traitement des eaux résiduaires, pour détruire les polluants dissous en phase aqueuse (Eftaxias, 2003). Plusieurs méthodes d'oxydation en phase liquide peuvent être distinguées selon les oxydants, catalyseurs et conditions opératoires sélectionnés. En plus de l'OVH simple et catalytique, nous citerons : les techniques d'oxydation avancée (TOAs) et l'oxydation supercritique (OS). Les TOAs utilisent des oxydants plus réactifs que l'oxygène (tels qu'ozone, peroxyde d'hydrogène etc.) et sont restreintes au traitement de polluants à concentrations relativement basses ($\text{DCO} < 5 \text{ g.L}^{-1}$) à cause du coût élevé des réactifs oxydants (Andreozzi *et coll.*, 1999 ; Munter, 2001 ; Esplugas *et coll.*, 2002).

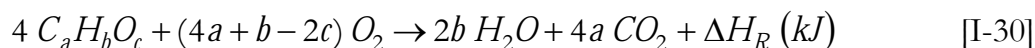
L'oxydation supercritique est un nouveau procédé d'oxydation travaillant au-dessus du point critique de l'eau (température de $374,15^\circ\text{C}$ et pression de 221,2 bar) où la réactivité est beaucoup plus importante qu'en eau liquide.

L'avantage de l'OVH et de l'OS est de traiter les effluents trop concentrés et/ou toxiques pour les procédés biologiques et TOAs, et trop dilués pour l'incinération (DCO entre 20 et 200 g.L^{-1}) (Kolaczowski *et coll.*, 1999 ; Andreozzi *et coll.*, 1999 ; Luck, 1999).

1.2. Oxydation en Voie Humide (non catalytique)

Le procédé d'OVH par l'air consiste à oxyder à haute température (de 160 à 300°C) et haute pression (de 20 à 250 bar) un effluent aqueux, par mise en contact avec un agent oxydant (air, oxygène) en phase liquide. Le procédé a lieu à des pressions élevées, pour augmenter la solubilité de l'oxygène dans la solution aqueuse et pour garder l'eau dans la phase liquide, et à des températures élevées pour accélérer la réaction.

A titre d'exemple, l'équation [I-30] décrit l'oxydation totale de composés organiques simples par l'oxygène dans des conditions stœchiométriques :



Dans ces conditions, les composés organiques complexes et réfractaires sont oxydés jusqu'à la réduction désirée de la teneur en composés organiques et de la toxicité de l'effluent, en dioxyde de carbone, eau et produits d'oxydation intermédiaires, qui sont des composés organiques de faible masse molaire, principalement des acides carboxyliques. Bien que le degré d'oxydation dépende des conditions du procédé (temps de rétention et composition d'alimentation), les composés de faible masse molaire s'accumulent souvent, en ayant tendance à être réfractaires à l'oxydation totale (Portela-Miguel *et coll.*, 1997).

Un avantage de l'OVH est que la majorité des contaminants restent dans la phase aqueuse. Les effluents de l'OVH sont habituellement traités biologiquement, permettant ainsi à la majorité des composés organiques produits d'être dégradés. La plupart des unités d'OVH installées sont utilisées pour le traitement des boues de stations d'épuration. L'OVH a été aussi utilisée avec succès pour traiter des eaux résiduelles industrielles y compris les résidus de papeteries (Heimbuch *et coll.*, 1985).

Au niveau économique, plus les températures et les pressions sont élevées, plus les coûts sont grands, non seulement à cause de l'énergie nécessaire pour atteindre ces valeurs élevées, mais aussi à cause des coûts de construction et de maintenance des équipements (les taux de la corrosion sont élevés à cause de la présence d'une grande gamme de composés oxygénés). L'abaissement de la température et de la pression est un facteur important d'amélioration du procédé. La réponse à ces impératifs est souvent d'utiliser un catalyseur, on parle alors d'oxydation catalytique en voie humide (OCVH) (PhamMinh, 2006).

1.3. Oxydation Catalytique en Voie Humide

L'oxydation sur un catalyseur solide des polluants organiques dilués en phase aqueuse offre une alternative à l'OVH non-catalytique pour purifier les eaux résiduaires (Pintar et Levec, 1995). Dans ce nouveau procédé (en anglais : *Catalytic Wet Air Oxydation*), les composés organiques sont oxydés en dioxyde de carbone et eau, à des températures et pressions relativement basses : moins de 200°C et 100 bar (Polaert *et coll.*, 2002) et des composés inorganiques oxydables, tels que le cyanure et l'ammoniaque, peuvent être détruits.

L'incorporation d'un catalyseur peut être considérée en combinaison avec tous les types d'oxydants (air, oxygène, peroxyde d'hydrogène et ozone).

Le *catalyseur* peut être homogène comme des sels de cuivre, de fer etc. ou hétérogène comme des oxydes métalliques, des métaux supportés etc. Moins fréquemment, le charbon actif (CA) a été utilisé comme un catalyseur (sans ajout d'éléments actifs) (Fortuny *et coll.*, 1998 ; Tukac et Hanika, 1998 ; Stuber *et coll.*, 2001 ; Nunoura *et coll.*, 2002 ; Suarez-Ojeda *et coll.*, 2005).

L'utilisation de catalyseurs hétérogènes a montré des résultats prometteurs à l'échelle du laboratoire, mais les applications industrielles ont été ralenties par le manque de performances catalytiques stables sur des périodes suffisamment longues (Suwanprasop, 2005).

L'OCVH présente une efficacité bien plus grande que l'OVH. A titre d'exemple, Gomez *et coll.* (2004) ont étudié l'oxydation de l'aniline et trouvé une conversion totale de l'aniline après 60 min en présence d'un catalyseur platine supporté, mais seulement d'environ 40% après 120 min sans catalyseur, dans les mêmes conditions réactionnelles. Une autre étude sur l'oxydation d'effluents de papeterie fait état d'un abattement plus grand du COT en présence de catalyseur ruthénium supporté qu'en absence de catalyseur (Pintar, 2001).

L'utilisation d'un *oxydant chimique* pour dégrader des composés organiques dans des effluents aqueux est limitée par un impératif trivial : l'agent oxydant ne doit pas être plus nocif que les composés à éliminer. La solution la plus évidente est d'employer un produit qui forme un couple redox avec l'eau : ozone, peroxyde d'hydrogène, oxygène moléculaire. Selon le potentiel redox, l'ozone possède le plus fort pouvoir oxydant, devant l'eau oxygénée, puis l'oxygène. Parmi ces oxydants, *l'oxygène*, s'il montre un pouvoir oxydant plus faible que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, présente l'avantage d'être beaucoup plus économique puisque présent en quantité illimitée dans l'air atmosphérique.

Le procédé d'OCVH est particulièrement adapté économiquement pour le traitement d'effluents fortement contaminés (*DCO* de 10 à 100 g.L⁻¹) ou contenant des composés n'étant pas encore biodégradables ou étant toxiques pour le traitement biologique. Les équipements d'OCVH offrent également les avantages d'être automatisés pour un fonctionnement sans surveillance, d'occuper une surface au sol réduite et de pouvoir traiter des effluents de débits et de compositions variables. Le procédé s'auto-entretient thermiquement à partir d'une *DCO* d'environ 10 g.L⁻¹. Le système a alors uniquement besoin d'énergie extérieure au démarrage.

Ce procédé n'est pas rentable, en comparaison avec d'autres systèmes d'oxydation avancée ou de traitement biologique, pour traiter des effluents peu contaminés (*DCO* inférieure à 5 g.L⁻¹).

1.4. Oxydation Avancée

Les Techniques d'Oxydation Avancée (TOAs) sont particulièrement appropriées pour le traitement des effluents contenant des composés réfractaires, toxiques ou non-biodégradables. Les TOAs sont basées sur la formation d'espèces oxydantes très réactives.

Cependant, les procédés d'oxydation avancée demandent souvent un investissement et des coûts opérationnels plus élevés qu'un traitement biologique.

Les TOAs sont basées sur l'utilisation des radicaux hydroxyles comme oxydant primaire pour la dégradation des polluants organiques.

Une large gamme de procédés *d'oxydation avancée* est disponible :

- ✓ procédés d'oxydation chimiques, utilisant le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'ozone combinés, l'eau de Javel, le réactif de Fenton¹ etc ;
- ✓ procédés d'oxydation activée par les UV (photocatalyse), les ultrasons ou la radiolyse gamma ;
- ✓ procédés UV améliorés, tel que UV/Ozone, UV/Peroxyde d'hydrogène, UV/Air.

¹ Réactif Fenton : mélange de H₂O₂/Fe²⁺ à pH acide

2. Oxydation Catalytique en Voie Humide de phénol et ses dérivés

Notre étude bibliographique des procédés d'oxydation en voie humide est ciblée sur le phénol et ses dérivés, et plus spécialement l'acide 4-hydroxybenzoïque, où le groupement $-\text{COOH}$ est attaché au noyau aromatique en position para.

Les catalyseurs hétérogènes étudiés en OCVH peuvent être de trois types : métaux nobles, oxydes de métaux de transitions et charbon. Le Tableau I-5 résume un certain nombre de catalyseurs étudiés en OCVH.

2.1. Métaux nobles

L'utilisation des métaux nobles comme catalyseurs a été justifiée par l'augmentation de la vitesse de la réaction dans le traitement de différents polluants tels que des composés phénoliques (Hamoudi *et coll.*, 2000 ; Qin *et coll.*, 2001) et des acides carboxyliques, comme l'acide acétique (Duprez *et coll.*, 1996 ; Beziat *et coll.*, 1999). Les métaux nobles les plus utilisés sont Pt et Ru, mais Pd, Ir et Rh ont aussi été testés. Certaines applications des catalyseurs à métaux nobles en OCVH sont résumées dans le Tableau I-5. Comme le montre ce tableau, de nombreux métaux nobles sont disponibles pour la catalyse de l'OCVH, cependant le métal le plus efficace dépend du polluant présent. Dans le cas de l'oxydation du p-chlorophénol, Qin *et coll.* (2001) ont trouvé que l'activité catalytique diminue dans l'ordre : $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ru}$, tandis que pour l'oxydation de l'acide acétique Barbier *et coll.* (1998) ont trouvé un ordre de réactivité selon : $\text{Ru} > \text{Ir} > \text{Pd}$. Le support du métal noble influence aussi considérablement la performance du catalyseur. Les oxydes de métal, par exemple l'alumine ou les oxydes de cérium, titane et zirconium, aussi bien que le charbon actif, ont été beaucoup étudiés (Eftaxias, 2003).

2.2. Oxydes métalliques

Les oxydes métalliques, seuls ou en mélanges, ont aussi montré une haute efficacité pour l'OCVH.

L'oxyde de cuivre CuO a ainsi été largement étudié, seul, supporté sur alumine ou sur silice ou mélangé à d'autres oxydes. Pintar et Levec (1992) utilisent un mélange $\text{CuO-ZnO-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, dans les proportions 42/47/10 pour oxyder le phénol et le 4-chlorophénol, à 130°C sous 10 bar de pression partielle d'oxygène. Luck *et coll.* (1995) ont employé un catalyseur monolithe constitué de 5% de CuO déposé sur TiO_2 , en réacteur continu, pour oxyder des boues de station d'épuration. A 235°C , sous 40 bar de pression totale, l'oxydant utilisé étant l'oxygène, 72% d'abattement de la *DCO* sont observés, par rapport à 58% en l'absence de catalyseur.

L'activité catalytique des oxydes métalliques en oxydation du phénol suit l'ordre suivant :

$\text{CuO} > \text{CoO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{MnO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{YO}_2 > \text{Cd}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{TiO}_2 > \text{Bi}_2\text{O}_3$ (Matatov-Meytal *et coll.*, 1998).

2.3. Charbon actif

Les résultats des tests catalytiques ont mis en évidence que les catalyseurs, supportés ou non supportés, à base de métaux, ne sont pas utilisables, en raison soit de la lixiviation du métal actif et/ou de la désactivation rapide du catalyseur, soit du coût très élevé des métaux nobles utilisés.

Pour améliorer l'économie du procédé, une solution efficace consiste à utiliser du simple charbon actif à la fois comme adsorbant et catalyseur (très peu coûteux).

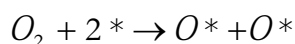
L'imprégnation des charbons actifs avec des métaux et leurs oxydes, dispersés dans des particules très fines, transforme l'adsorbant en catalyseur très efficace pour certains procédés industriels (Bansal et Goyal, 2005). Le rôle de catalyseur joué par les charbons actifs a été mis à profit dans différentes réactions d'oxydation, réduction, décomposition ou de combinaison. Une étude détaillée de ces applications illustrées par de nombreux exemples a fait l'objet d'une synthèse bibliographique (Bansal, 1988).

Le charbon actif (CA) a été en effet utilisé le plus souvent comme un support de catalyseur pour les métaux actifs en OCVH (Atwater *et coll.*, 1997 ; Oliviero *et all.*, 2000). Mais, récemment, plusieurs études ont démontré que le CA seul peut se comporter avec succès comme un vrai catalyseur pour l'oxydation de plusieurs composés, comme le phénol, l'o-crésol, le 2-chlorophénol et d'autres composés organiques réfractaires (Tukac, 1996 ; Fortuny *et coll.*, 1998 ; Perreira *et coll.*, 1999 ; Suarez-Ojeda *et coll.*, 2005).

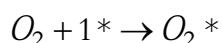
Il est remarquable que le CA puisse surpasser l'activité des catalyseurs supportés basés sur les métaux de transition (oxyde de cuivre) pour l'oxydation du phénol (Fortuny *et coll.*, 1998). Cette performance pourrait être due à l'adsorption du phénol sur le CA qui peut améliorer les conditions de l'oxydation. Néanmoins, les performances de différents CA peuvent différer considérablement (Fortuny *et coll.*, 1999), ce qui suggère que ce n'est pas uniquement la capacité d'adsorption qui affecte leur comportement dans l'OCVH, mais aussi d'autres caractéristiques spécifiques des CA. Une analyse détaillée des performances d'OCVH est donc nécessaire pour chaque CA choisi comme catalyseur et pour chaque substrat pour concevoir correctement une installation de traitement.

Les mécanismes qui sont responsables de l'activité catalytique du CA dans l'OCVH sont loin d'être bien compris.

L'oxygène s'adsorbe à la surface du charbon actif. Dans cet état il peut être activé par chimisorption. La chimisorption peut être de nature dissociative ou non dissociative. Dans le premier cas la molécule occupe deux sites, ce qui se traduit par :



Dans le deuxième cas elle occupe un seul site, c'est-à-dire :



L'adsorption d'oxygène sur les charbons actifs est d'abord de nature physique. Elle est ensuite suivie d'une diffusion des molécules à la surface, pour que la véritable adsorption chimique ait lieu. La chimisorption de l'oxygène sous forme O^* ou O_2^* entraîne la formation d'espèces actives (O^- ou O_2^-) par migration d'électrons à partir de nuage électronique délocalisé sur les cycles aromatiques constituant le squelette carboné. La quantité d'oxygène adsorbée dépend de sa pression. En effet, celle-ci augmente avec p_{O_2} (Nimali, 1996).

Une conclusion importante des études bibliographiques est que l'oxydation du phénol sur CA paraît se réaliser avec formation d'une couche carbonifère sur la surface du CA. En effet, il a été rapporté que pendant l'OCVH du phénol sur CA en poudre dans un réacteur batch avec agitation mécanique, il était impossible de respecter le bilan massique sur le carbone total (provenant du phénol) présent dans les phases liquide et gaz (Stuber *et coll.*, 2001). Des études faites en réacteur à lit fixe avec le CA à 140°C et une pression partielle d'oxygène qui varie de 0,1 à 0,9 MPa ont montré une augmentation initiale de la masse du CA de 20% à 0,9 MPa. Ensuite, la masse du CA (aussi bien que la conversion du phénol) a diminué de façon continue pour résulter en une perte de 33% après 10 jours (Fortuny *et coll.*, 1999). Dans la même publication, les auteurs ont montré une réduction de la surface initiale du CA d'approximativement 63%, probablement due à l'obstruction de micropores par dépôt organique.

Une explication possible de ces résultats peut être déduite d'autres études. Le charbon actif est connu comme catalyseur d'autres réactions, comme la déshydrogénation oxydante de l'éthylbenzène. Pour cette réaction, Pereira *et coll.* (1999, 2000, 2001) ont observé l'évolution de la conversion et de la masse du CA pendant trois jours, avec des résultats semblables aux tendances observées par Fortuny *et coll.* (1999) pour l'OCVH du phénol. Pereira *et coll.* ont rapporté la formation initiale d'un dépôt de coke sur la surface du CA et ont trouvé par les mesures de la surface totale des pores et des micropores que la couche de coke formée avait complètement bloqué les micropores du CA. Une analyse élémentaire des échantillons de charbon a indiqué une évolution dans le temps de sa composition, c'est-à-dire une baisse du contenu du carbone avec une augmentation correspondante d'oxygène et d'hydrogène pour les plus grands temps d'expérience.

En remarquant les ressemblances entre les conclusions du travail de Pereira *et coll.* (1999, 2000, 2001) et Fortuny *et coll.* (1999), l'hypothèse de la formation d'une couche de coke et sa participation à l'oxydation en phase liquide de phénol paraît plausible. D'après le travail sur la déshydrogénation oxydante de l'éthylbenzène, un cycle redox peut être envisagé à la surface de la couche de coke formée.

Dans le cas de l'oxydation du phénol, l'application de conditions plus douces (pression d'oxygène plus basse) a eu un effet positif sur la stabilisation de la masse du CA, comme le montre le Tableau I-3.

Tableau I-3 Influence de la pression partielle d'oxygène sur la consommation du charbon (Fortuny *et coll.*, 1999)

p_{O_2} (MPa)	0,1	0,2	0,4	0,9
Consommation du CA (%) ^a	-18	-3	16	33

^a par rapport au charbon actif initialement chargé

Deux autres expériences ont été menées à 0,9 MPa dans un réacteur à lit fixe en utilisant soit de l'air sans alimentation du phénol, soit de l'azote pur avec une alimentation du phénol. Sans alimentation du phénol, le taux de combustion du CA est nettement augmenté, conduisant à sa consommation totale après neuf jours. En absence d'oxygène, la conversion du phénol est tombée rapidement vers zéro après l'étape d'adsorption et aucun intermédiaire n'a été trouvé dans l'effluent du réacteur. Apparemment, l'oxygène contenu à la surface du CA n'est pas capable d'oxyder le phénol adsorbé en quantités notables.

Nous pouvons donc conclure que pendant les expériences d'OCVH, le CA peut subir en même temps deux processus : combustion et/ou oxydation de la surface et couplage oxydant avec adsorption irréversible sur la surface du CA. Ces processus pourraient affecter la performance du CA et aider à expliquer l'influence de la température et du p_{O_2} sur la disparition des polluants (Suarez-Ojeda *et coll.*, 2007a).

3. Les réacteurs catalytiques triphasiques d'Oxydation Catalytique en Voie Humide

3.1. Réacteurs et réactions catalytiques triphasiques

Les principaux réacteurs catalytiques rencontrés en OCVH sont le réacteur mécaniquement agité, utilisé principalement en batch pour la détermination de lois cinétiques, et le réacteur à lit fixe, utilisé en continu, pour les applications en laboratoire et à l'échelle industrielle.

Dans un réacteur catalytique gaz – liquide - solide, il y a beaucoup d'étapes de transfert de matière différentes entre les phases impliquées dans la réaction. Considérons une réaction avec deux réactifs (un liquide A non-volatile et un gaz B) qui génèrent des produits de réaction non-volatils en présence d'un catalyseur solide.

Le processus total peut être divisé en plusieurs étapes principales :

- transfert gaz-liquide du réactif gazeux (ici l'oxygène) ;
- transfert liquide - solide des réactifs liquide (ici le polluant) et gazeux après dissolution ;
- diffusion dans les pores du catalyseur ;
- adsorption – réaction - désorption à la surface du catalyseur.

Quand toutes les résistances au transfert de matière doivent être considérées, le profil type des concentrations des réactifs liquide A et gazeux B est montré sur la Figure I-15.

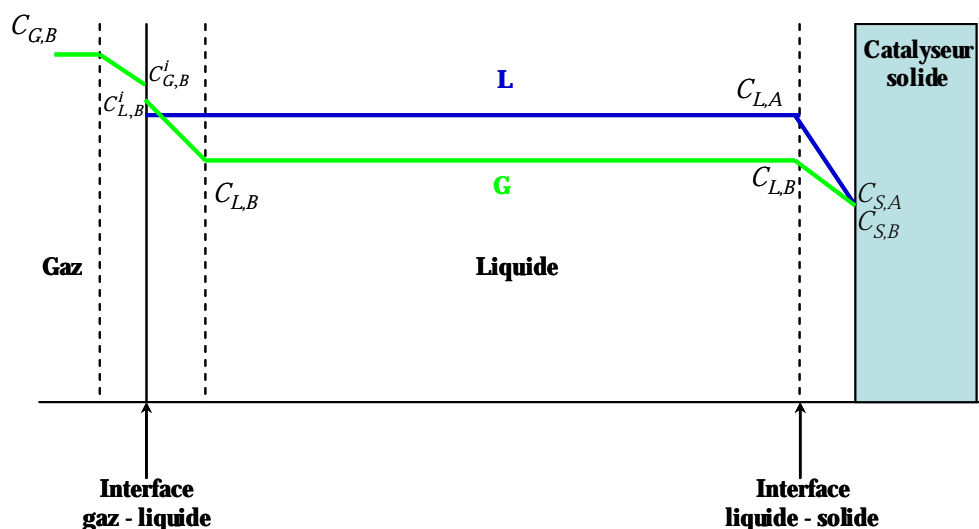


Figure I-15. Profil des concentrations pour un réactif liquide A et un réactif gazeux B

En outre, la cinétique de réaction ou la diffusion des différentes espèces peuvent apparaître comme l'étape limitante du procédé d'oxydation. Les phénomènes de diffusion dans un solide poreux ont été déjà décrits dans la Partie A du Chapitre I.

Transfert de masse gaz – liquide

En général, le flux molaire de réactif gazeux B à l'interface gaz – liquide peut s'écrire :

$$N_{GL,B} = K_L \cdot a \cdot (C_{L,B}^* - C_{L,B}) = k_L a \cdot (C_{L,B}^i - C_{L,B}) = k_G a \cdot (C_{G,B} - C_{G,B}^i) \quad [I-31]$$

où a est l'aire interfaciale gaz - liquide par unité de volume de réacteur ($m^2 \cdot m_R^{-3}$) ;

$C_{G,B}^i, C_{L,B}^i$ - la concentration du réactif B à l'interface gaz-liquide côté gaz et côté liquide respectivement ($mol \cdot mL^{-3}$) ;

$C_{L,B}$ - la concentration du réactif B dissous dans le liquide ($mol \cdot mL^{-3}$) ;

$C_{G,B}$ - la concentration du réactif B dans la phase gazeuse ($mol \cdot mL^{-3}$) ;

$C_{L,B}^*$ - la concentration à saturation du réactif B dans la phase liquide ($mol \cdot mL^{-3}$) ;

$k_L a$ - le coefficient volumétrique de transfert de matière gaz – liquide (côté liquide) ($mL^3 \cdot m_R^{-3} \cdot s^{-1}$) ;

k_G, k_L - le coefficient de transfert de matière à l'interface gaz - liquide côté gaz et côté liquide respectivement ($mL^3 \cdot m_S^{-2} \cdot s^{-1}$) ;

K_L - le coefficient global de transfert de matière gaz – liquide ($mL^3 \cdot m_S^{-2} \cdot s^{-1}$).

D'après le modèle du double film et l'hypothèse d'équilibre thermodynamique à l'interface gaz-liquide, le coefficient global de transfert de matière gaz - liquide s'écrit en fonction des coefficients côté liquide et côté gaz, comme suit:

$$\frac{1}{K_L \cdot a} = \frac{1}{He \cdot k_G a} + \frac{1}{k_L a} \quad [I-32]$$

où He est la constante de Henry du réactif gazeux, définie ici comme le rapport $C_{G,B}^i / C_{L,B}^i$.

Quand le réactif gazeux est peu soluble dans la phase liquide, à l'interface gaz - liquide la résistance du film côté gaz est négligeable devant la résistance du film côté liquide.

Le transfert de matière gaz - liquide dépend principalement des débits de liquide et de gaz, et des propriétés du liquide. Il peut être obtenu par des mesures d'absorption, avec ou sans réaction chimique.

Transfert de masse liquide – solide

L'expression générale pour le flux molaire de réactif à l'interface liquide - solide peut s'écrire :

$$N_{LS} = k_{LS} \cdot a_{LS} \cdot (C_L - C_S) \quad [I-33]$$

où a_{LS} représente l'aire interfaciale liquide - solide par unité de volume du réacteur ($m^2 \cdot m_R^{-3}$) ;

k_{LS} - le coefficient de transfert de matière liquide – solide ($mL^3 \cdot m_S^{-2} \cdot s^{-1}$) ;

C_L - la concentration du réactif (A liquide, B gazeux) dans la phase liquide ($mol \cdot mL^{-3}$) ;

C_S - la concentration du réactif à la surface du catalyseur ($mol \cdot mL^{-3}$).

Le transfert de matière liquide - solide dépend aussi principalement des débits de liquide et de gaz, des caractéristiques du catalyseur et des propriétés du liquide.

3.2. Réacteurs catalytiques à lit fixe : comparaison ascendant - descendant

Dans un réacteur catalytique triphasique à lit fixe, les phases gaz et liquide s'écoulent à travers un lit fixe de catalyseur. Deux sens d'écoulement des phases gaz et liquide présentent un intérêt pour le procédé d'OCVH: co-courant descendant (Réacteur à Lit Ruisselant – Trickle Bed Reactor (TBR) en anglais) ou co-courant ascendant (Réacteur à lit noyé – Flooded Bed Reactor (FBR) en anglais).

Aux problématiques de transfert de matière décrites précédemment, vont s'ajouter deux nouveaux phénomènes spécifiques au lit fixe : la caractérisation de l'écoulement de chaque phase fluide et le mouillage du catalyseur.

Écoulement des phases

On suppose en général un écoulement piston pour chaque phase fluide, avec éventuellement de la dispersion axiale pour la phase liquide. La dispersion axiale est caractérisée par D_A (coefficient de dispersion axiale) ou Pe ($= \frac{u_{SL} \cdot L_R}{D_A}$, nombre de Péclet, avec L_R la longueur du réacteur et D_A étant basé sur la vitesse superficielle du fluide).

Mouillage partiel du catalyseur

En écoulement descendant de gaz et de liquide, selon les vitesses des fluides, le catalyseur peut être partiellement mouillé. Le reste de la surface externe du catalyseur est donc en contact direct avec le gaz.

Les TBR sont utilisés dans les industries chimiques, du pétrole et de la pétrochimie, dans le traitement des déchets et dans les traitements biochimiques et électrochimiques etc.

Parmi les réacteurs triphasiques gaz – liquide - solide à lit fixe, le réacteur le plus rencontré dans l'industrie est le réacteur TBR (Dudukovic *et coll.*, 2002) car la perte de charge y est faible, l'engorgement rare et l'écoulement supposé piston. La configuration co-courant ascendant est peu utilisée industriellement, malgré certains avantages.

Une comparaison entre l'écoulement co-courant ascendant et descendant montre que le réacteur en écoulement co-courant ascendant donne un meilleur mélange radial, un coefficient de transfert de masse gaz - liquide comparable, voire plus élevé, une distribution liquide plus uniforme, un bien meilleur transfert de chaleur entre liquide et solide et à la paroi du réacteur et même quelquefois un meilleur vieillissement du catalyseur que le réacteur en écoulement co-courant descendant en conditions opératoires équivalentes.

Eftaxias (2002) a comparé les performances de l'écoulement ascendant et descendant pour l'oxydation du phénol sur charbon actif commercial aux températures typiques d'OCVH de 120 à 160°C et pression partielle d'oxygène 2 bar (dans un lit de 1,1 cm de diamètre et de 20 cm de long). Clairement, l'opération en sens descendant conduit à une plus forte vitesse de réaction, c'est-à-dire des concentrations en phénol plus faibles en sortie, pour toutes les températures

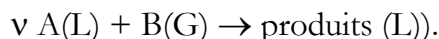
testées. Seul le mouillage partiel du catalyseur en conditions de limitation par le transfert de gaz peut expliquer ce résultat.

Dans sa thèse, Suwanprasop (2005) a étudié l'effet de l'écoulement ascendant et descendant, en réacteur beaucoup plus grand (0,025 m de diamètre et 1,2 m de long). Dans le domaine des paramètres choisis (température, pression partielle d'oxygène, temps de séjour), les performances du réacteur étaient contrôlées principalement par ces paramètres et peu par le transfert de matière d'oxygène vers la phase liquide. Le mouillage partiel du catalyseur en écoulement descendant compensait également les coefficients de transfert externe gaz - liquide et liquide - solide plus faibles dans ce mode. C'est probablement pour ces raisons qu'il n'y avait pas une grande différence de conversion en phénol entre les deux sens d'écoulement co-courant des fluides.

Khadilkar *et coll.* (1996) ont défini un critère unifié γ , pour choisir le sens d'écoulement approprié en réacteur triphasique à lit fixe. Les auteurs ont proposé la définition suivante pour le rapport des flux standards de réactifs, γ :

$$\gamma = \frac{D_{e,A} \cdot C_{L,A}}{\nu \cdot D_{e,B} \cdot C_{L,B}^*} \quad [I-34]$$

où D_e est le coefficient de diffusion effective du réactif (A liquide, B gazeux) dans la particule de catalyseur, $C_{L,A}$ est la concentration du réactif liquide, $C_{L,B}^*$ la concentration du gaz à saturation dans le liquide et ν le rapport des coefficients stœchiométriques des réactifs liquide et gazeux (pour une réaction du type :



D'après les auteurs (Khadilkar *et coll.*, 1996), quand $\gamma \gg 1$, la réaction est limitée par le réactif gazeux et l'écoulement descendant est recommandé pour obtenir un contact gaz - solide direct et une plus haute conversion du polluant. Inversement, $\gamma \ll 1$ correspond à une situation limitée par le réactif liquide où le sens d'écoulement ascendant devrait fournir de meilleures performances du réacteur.

L'application de ce critère aux conditions d'OCVH a donné de bons résultats. Les valeurs de γ calculées par Eftaxias (2002) ont varié de 17 à 34, indiquant donc une opération en lit ruisselant (TBR) avec mouillage partiel. Remarquons toutefois que ce critère ne prend pas du tout en compte la réalité du mouillage partiel et qu'en mouillage total, qui se produit à forte vitesse de liquide, les deux modes d'écoulement ne devraient pas conduire à des différences importantes au niveau de la vitesse de réaction apparente.

3.3. Application de l'Oxydation Catalytique en Voie Humide du phénol en lit fixe

Quelques-unes des études les plus pertinentes sur l'OCVH de phénol en lit fixe sont résumées ci-dessous. Le groupe de Tarragone (Fortuny *et coll.*, 1995, 1998, 1999 ; Eftaxias, 2002 ; Suarez-Ojeda *et coll.*, 2005) a publié une quinzaine d'articles sur ce sujet.

Fortuny *et coll.* (1995, 1998, 1999) ont comparé différents types de catalyseurs dans un réacteur à lit fixe de laboratoire pour vérifier la stabilité de l'activité et ils ont trouvé l'oxyde de cuivre supporté (Harshaw Cu0803 T1/8) et le charbon actif de bois (Merck AC) convenables pour le traitement continu d'eau résiduaire contenant du phénol en conditions douces de pression d'air

(< 5 MPa) et température (< 160°C). Cependant le catalyseur à base de cuivre a perdu rapidement son activité par lixiviation du métal actif. Après une période d'induction (24h), la conversion en phénol était de 78% ($P_{totale} = 4,7$ MPa ; $p_{O_2} = 0,9$ MPa ; $T = 140^\circ\text{C}$; temps de contact = 0,42 h), mais elle a brusquement diminué pour se stabiliser ensuite à 30% après 240 heures de travail.

Le catalyseur CA a donné la meilleure conversion de phénol en dépit de son temps de contact beaucoup plus faible (0,12 h), mais il a aussi présenté une chute progressive de la conversion du phénol : la conversion du phénol est passée de 100% à l'instant initial à 48% après 240 heures d'expérience. Ils ont observé que 33% (en masse) du CA initial avait été consommé par combustion pendant les expériences d'oxydation et que la surface du CA avait diminué d'un facteur de trois, ce qui expliquerait la baisse de performance observée. Cependant, cette consommation de charbon a été plus rapide en absence de phénol, suggérant que les réactions d'oxydation du charbon et du phénol pouvaient être des réactions compétitives. La diminution de la pression partielle d'oxygène de 9 bar à 2 bar a permis de réduire beaucoup la combustion du CA, en maintenant une conversion de phénol acceptable. Les auteurs ont aussi rapporté qu'il était difficile de relier l'activité du charbon en oxydation du phénol à ses propriétés physiques ou à son origine, en suggérant que la performance catalytique du charbon actif dépendait plutôt des caractéristiques chimiques de la surface, comme le nombre et le type de groupes oxygénés contenus sur le CA.

Eftaxias (2002) a trouvé que le mécanisme d'oxydation du phénol sur CA différait de celui sur CuO, en suivant deux voies distinctes : l'une en accord avec le schéma classique qui conduit à la benzoquinone, puis des composés intermédiaires de masses moléculaires inférieures jusqu'au dioxyde de carbone et à l'eau, l'autre qui conduit à la formation d'acide 4-hydroxybenzoïque, acide qui n'avait pas été détecté dans les travaux antérieurs. Pour un co-courant descendant des fluides, la conversion du phénol a été presque complète (> 99%) avec une réduction de la DCO de 85%, à faible temps de séjour (0,4 h), 160°C et pressions partielles d'oxygène de 0,1 à 0,2 MPa. Les principaux intermédiaires détectés étaient l'acide 4-hydroxybenzoïque, la benzoquinone, l'acide maléique, l'acide formique et l'acide acétique, ainsi que des traces d'hydroquinone et d'acide oxalique.

Singh *et coll.* (2004) ont analysé l'OCVH du phénol sur catalyseur CuO/Al₂O₃ dans un lit fixe ruisselant de diamètre 2,54 cm et de longueur de lit de 60 cm. Ils ont obtenu de meilleures conversions en phénol avec le catalyseur sous forme de trilobes (forme conçue par simulation) que sous forme d'extrudés en réduisant les effets de parois du lit. La conversion du phénol a diminué avec un débit croissant du liquide, alors que le débit du gaz (dans la gamme 0,03 – 0,07 kg.m⁻².s⁻¹) avait plutôt un effet marginal. La conversion a augmenté avec l'augmentation de la température et de la pression, la température ayant un effet plus important sur la conversion. Un modèle à dispersion axiale supposant le mouillage total du catalyseur explique leurs résultats expérimentaux avec un écart de $\pm 15\%$.

Suwanprasop (2005) a étudié l'oxydation du phénol sur CA en lit fixe avec les deux modes d'écoulement : à co-courant ascendant et descendant. Nous avons déjà mentionné et expliqué le peu d'écart observé entre les deux modes d'écoulement. Des thermocouples et des prises d'échantillon tout le long du réacteur donnent des informations sur l'évolution axiale du processus réactionnel avec, en particulier, le suivi des intermédiaires réactionnels.

Selon les conditions opératoires retenues et celles de l'expérience précédente, l'établissement du régime permanent peut prendre de 4 à 6 h.

La première donnée importante concerne les conditions de stabilité du catalyseur qui a été utilisé pendant plus de 300 h, en ayant ainsi traité plus de 5 g de phénol/g de CA, sans subir de

désactivation perceptible quand la température reste sous 150°C. Par contre à 160°C une désactivation significative (20%) est observé après la première série d'expériences, soit environ 30 h.

Si la désactivation à long terme n'est pas perceptible sous 150°C il faut cependant noter que les propriétés du CA ont été fortement altérées par l'oxydation, puisqu'il a perdu plus de 90% de sa surface spécifique et plus des 2/3 de sa porosité.

Les résultats essentiels de ce travail, en termes de performance réactionnelle, concernent l'influence limitée du débit gazeux (quasiment aucun effet en écoulement descendant) et de la pression d'oxygène qui confirme l'effet secondaire du transfert d'oxygène, et s'explique aussi par l'ordre $\frac{1}{2}$ par rapport à l'oxygène dans la cinétique intrinsèque. Au contraire, la température et le temps de contact sont les paramètres déterminants.

La minéralisation du phénol n'est certes pas complète, mais représente une part majoritaire de la disparition du phénol. Peu d'intermédiaires aromatiques se retrouvent à forte conversion du phénol, alors que, parmi les acides carboxyliques légers, l'acide formique est nettement majoritaire, contrairement aux résultats d'Eftaxias (2002).

Une modélisation (Suwanprasop, 2005), incluant l'ensemble des phénomènes de transfert et, en particulier, la vaporisation d'eau par le débit gazeux chauffé par double enveloppe, permet une représentation plausible des phénomènes, avec en particulier une légère augmentation de concentration du phénol vers l'entrée du réacteur consécutive à l'évaporation beaucoup plus rapide que la réaction. Ce phénomène est plus marqué en écoulement ascendant où le transfert thermique est plus efficace. Les phénomènes de transfert de matière apparaissent, comme attendu, assez peu limitants. La faiblesse essentielle de cette modélisation concerne la prise en compte du mouillage partiel qui donne à ce paramètre un effet exagéré en surestimant la contribution du transfert direct dès que le mouillage partiel intervient. Enfin il faut reconnaître que la prolifération de corrélations, donnant des résultats très dispersés pour les nombreux paramètres d'écoulement et de transfert dans ce système triphasique complexe, rend la modélisation assez peu prédictive, mais surtout utile pour prévoir des tendances et interpréter des effets couplés des principaux paramètres.

Enfin comme tous les travaux que nous avons cités, celui-ci ne prend pas en compte la forte capacité d'adsorption du CA et la possible variation de la quantité adsorbée pendant les expériences batch destinées à obtenir une loi cinétique d'oxydation.

Notre travail se situant dans le prolongement de celui-ci, nous serons amenés à réexaminer l'approche cinétique, tout en travaillant sur un nouveau polluant, l'acide 4-hydroxybenzoïque, seul ou en mélange avec le phénol.

4. Oxydation en Voie Humide de dérivés du phénol

4.1. Oxydation catalytique de dérivés du phénol

A l'échelle du laboratoire, les études d'OCVH ont porté sur différents composés phénoliques modèles comme les chlorophénols, les nitrophénols, les acides carboxyliques substitués et différents effluents réels comme ceux de la production d'huile d'olives, de la pétrochimie, des papeteries, des eaux usées domestiques, des boues des stations d'épuration etc. Le nombre de publications en OCVH augmente avec le temps.

Dec *et coll.* (2003) en utilisant des composés test marqués au ^{14}C à trois emplacements différents (groupement carboxyle, noyau aromatique ou chaîne aliphatique) ont démontré que l'évolution du $^{14}\text{CO}_2$ était principalement associée à la libération de groupes carboxyles. En conclusion, les déhalogénéation, décarboxylation et démethoxylation des substrats phénoliques paraissent être contrôlées par un mécanisme commun dans lequel plusieurs substituants sont libérés s'ils sont attachés à des atomes de carbone impliqués dans un couplage oxydant. Un substituant attracteur d'électrons, tel que $-\text{COOH}$ et $-\text{Cl}$, est plus susceptible d'être libéré qu'un donneur d'électrons, tel que $-\text{OCH}_3$ et $-\text{CH}_3$. Les mécanismes de libération des substituants ne sont cependant pas bien compris.

Les composés organiques chlorés et surtout les chlorophénols représentent une classe importante de polluants de l'eau (Keith *et coll.*, 1979). Les chlorophénols ont une biodégradabilité faible, et, par conséquent, sont des polluants persistants, posant des risques sérieux à l'environnement. Le 4-chlorophénol pourrait être dans certaines conditions complètement converti en produits écologiquement inoffensifs, CO_2 , H_2O et acides minéraux par oxydation catalysée par NiO (Stoyanova *et coll.*, 2003).

Suarez-Ojeda *et coll.* (2005) continuent à étudier l'OCVH comme un prétraitement avant le traitement biologique d'eau résiduelle industrielle contenant des dérivés du phénol (o-crésol, 2-chlorophénol et p-nitrophénol) et d'autres polluants comme aniline, sulfolane, nitrobenzène ou dodécylbenzène-sulfonate de sodium (DBS). Des expériences sur 72 h ont été effectuées dans un réacteur à lit fixe en régime ruisselant en utilisant comme catalyseur un charbon actif commercial (Merck #102518). La température et la pression totale étaient de 140°C et 13,1 bar. La surface du CA chargée positivement présenterait par conséquent une grande affinité pour les anions ou les formes ionisées des composés. Les conversions étaient entre 30 et 55% pour le phénol, le 2-chlorophénol, le DBS et l'o-crésol. En revanche, les conversions étaient au-dessous de 5% pour l'aniline, le p-nitrophénol, le sulfolane et le nitrobenzène. L'ordre de la réactivité est donc : 2-chlorophénol > phénol > DBS > o-crésol > aniline, sulfolane, et paraît correspondre à un mécanisme de *substitution aromatique nucléophile*. D'autres facteurs pouvant influencer les performances de l'OCVH comme l'adsorption, les réactions de couplage oxydant, l'obstruction des pores, ont été étudiés sans amener d'explication satisfaisante à l'ordre de réactivité obtenu précédemment. Les constantes cinétiques apparentes suggèrent que plus la masse de charbon actif (CA) augmente en cours de réaction (et donc que l'aire spécifique du catalyseur diminue), plus basse est la conversion. C'est vrai pour le phénol, l'o-crésol et le DBS, mais pas pour le 2-chlorophénol qui présente la plus haute conversion et la plus grande augmentation de masse de CA. Le gain en masse du CA peut être expliqué par la présence de polymères phénoliques adsorbés sur le CA, et produits par les réactions de couplage oxydant, comme le

montrent les résultats d'analyse thermogravimétrique (ATG) et les isothermes d'adsorption d'azote.

L'OCVH de phénol, o-crésol, p-crésol, o-nitrophénol et p-nitrophénol sur un autre CA commercial (Industrial React FE01606A), en milieu acide et basique, a également présenté des résultats prometteurs pour l'élimination de ces polluants (Santos *et coll.*, 2006). Le réacteur était un lit fixe à écoulement co-courant ascendant, fonctionnant à 160°C et 16 bar d'oxygène. Les intermédiaires produits étaient différents suivant le milieu, acide ou basique, le *pH* basique étant plus favorable à la diminution de la toxicité des effluents. L'ordre de réactivité a été le suivant : o- et p-crésol > phénol > o-nitrophénol > p-nitrophénol et expliqué par un mécanisme d'*addition électrophile*.

Une autre étude d'OCVH a porté sur des solutions aqueuses de phénol, 2-chlorophénol et 4-nitrophénol avec comme catalyseur : Cu/CeO₂ avec 4% de cuivre, à 160°C et 1 MPa. Le catalyseur Cu/CeO₂ est efficace pour l'OCVH. Pour évaluer la biodégradabilité des composés finaux d'oxydation, le rapport *DBO₅/DCO* a été calculé : son augmentation, par rapport aux conditions initiales pour les trois composés étudiés, indique une biodégradabilité améliorée (Posada *et coll.*, 2005).

Suarez-Ojeda *et coll.* (2007b) ont examiné l'association de l'OCVH sur CA et du traitement biologique en aérobie pour traiter un effluent riche en o-crésol. Dans un travail antérieur Suarez-Ojeda *et coll.* (2007a) avaient analysé l'influence de la pression partielle d'oxygène (2 et 9 bar) et de la température (140 et 160°C) sur l'OCVH d'eaux résiduaires contenant du phénol, du o-crésol et du 2-chlorophénol, afin d'établir la distribution des intermédiaires et d'améliorer la biodégradabilité. Les résultats montrent que la disparition du polluant, la diminution de la *DCO*, la diminution du *COT* et l'amélioration de la biodégradabilité, sont très sensibles à la température, mais dépendent peu de la pression partielle d'oxygène (*pO₂*). Au contraire, la stabilité du catalyseur CA a été fortement influencée à la fois par la température et la pression d'oxygène. Par exemple, pour l'OCVH du phénol à 2 bar de *pO₂*, quand la température augmente de 140 à 160°C, la conversion du phénol augmente de 45% à 78%, la conversion de la *DCO* de 33% à 65% et la diminution du *COT* de 21% à 62%.

Deux mécanismes de réaction différents, substitution nucléophile ou addition électrophile, ont été cités pour expliquer les différences de conversion obtenues selon le polluant aromatique étudié. Cependant, le CA peut aussi agir comme un promoteur dans la génération de radicaux oxygénés capables de réagir avec le polluant.

Pham Minh (2006) regroupe dans sa thèse plusieurs études faites en OCVH sur différents catalyseurs. Sur cette base, nous avons dressé un tableau des études les plus récentes (Tableau I-5).

4.2. Oxydation en voie humide de l'acide 4-hydroxybenzoïque

Nous avons ici concentré l'étude bibliographique sur l'oxydation de l'acide 4-hydroxybenzoïque (4AHB), notre composé modèle. Nous n'avons trouvé qu'un seul travail en OCVH, mais plusieurs en oxydation avancé (TOA) ; nous les avons donc aussi présentés, même si ce n'est pas le procédé retenu dans notre travail, car certaines conditions opératoires et certains résultats expérimentaux pourront nous donner des renseignements sur l'oxydation de notre molécule modèle.

Oxydation catalytique

L'OCVH de l'acide p-hydroxyphenylacétique et de l'acide p-hydroxybenzoïque (4AHB), deux polluants importants des eaux résiduaires résultant de l'industrie de l'huile d'olive, a été étudiée en réacteur batch avec comme catalyseurs platine et ruthénium supportés sur oxydes de titane et de zirconium à 140°C et 50 bar de pression d'air. Les substrats sont oxydés par les réactions d'hydroxylation et de décarboxylation, en phénol et hydroquinone, qui sont ensuite transformés en acide maléique. L'élimination presque totale de l'acide p-hydroxybenzoïque avec une diminution du *COT* jusqu'à 70% a été accomplie en 7–8 h (Pham Minh *et coll.*, 2007).

Oxydation avancée

La distribution du 4AHB dans l'environnement, obtenue par le modèle générique de Mackay (Source OECD) est présentée dans le Tableau I-4. Les résultats montrent que l'on en retrouve une grande quantité dans l'eau, même quand il est libéré dans l'air ou le sol.

Tableau I-4 Distribution dans l'environnement de 4AHB en utilisant le modèle générique de Mackay

Elément	Libération à 100% dans l'eau	Libération à 100% dans l'air	Libération à 100% dans le sol
Eau	99,5%	28,5%	23,3%
Air	0,0%	0,0%	0,0%
Sol	0,0%	71,4%	76,6%
Sédiment	0,5%	0,1%	0,1%

Beltran-Heredia *et coll.* (2001c) ont étudié l'effet des radiations UV sur le 4AHB, avec ou sans catalyseur TiO₂. Les expériences utilisant des concentrations variées de 4AHB ont montré que, plus la solution initiale est diluée, plus la dégradation du 4AHB est rapide. Les mêmes auteurs (2001b) ont étudié l'ozonation du 4AHB dans la gamme de température 20 - 40°C, un *pH* de 2 à 9 et une pression partielle d'ozone de 0,09 à 0,38 kPa. Un *pH* basique, une température et une pression partielle d'ozone élevées sont favorables à l'oxydation. Une autre étude d'ozonation et de photodécomposition du 4AHB a été effectuée par Benitez *et coll.* (2000). En ozonation, ils ont étudié l'influence de quelques paramètres opératoires comme la température, la pression partielle en ozone et le *pH*. En photodécomposition, une faible influence de la température (de 10°C à 40°C) et une nette influence du *pH* dans la gamme 2-5 ont été trouvées.

Miranda *et coll.* (2001) ont étudié la photodécomposition du 4AHB et d'autres dérivés de l'acide benzoïque, catalysée par du sel de pyrylium. Après 6 h d'exposition, 20 à 40% de la décomposition a été réalisée, même si la présence du groupement -COOH, attracteur d'électrons, attaché directement au noyau benzénique, peut gêner l'oxydation. Comme produit intermédiaire, seul l'acide oxalique a été identifié.

Le réactif de Fenton a été aussi utilisé pour étudier l'oxydation de cet acide (Rivas *et coll.*, 2001 ; Rivas *et coll.*, 2002). A 130°C, les conditions optimales sont des rapports H₂O₂/acide = 4/1 et H₂O₂/Fe²⁺ = 15/1 et un *pH* de 3. Parmi les intermédiaires identifiés par CLHP, le phénol, le catéchol, l'hydroquinone, le tri-hydroxybenzène, les acides maléique et oxalique suggèrent une étape de décarboxylation.

L'oxydation catalytique du 4AHB par H₂O₂ a été également réalisée sous ultrasons (Nikolopoulos *et coll.*, 2004). Le catalyseur est une argile pontée par des espèces mixtes Al-Fe.

Les ultrasons améliorent la conversion du 4AHB jusqu'à un facteur 15. Les produits intermédiaires identifiés sont l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque, les acides oxalique et acétique.

La combinaison de l'UV à des agents oxydants comme O₃, H₂O₂ et Fe²⁺ a été étudiée par Beltran-Heredia *et coll.* (2001a) à 20°C et pH 5. La comparaison de la conversion du substrat en 5 min et 10 min de réaction conduit au classement suivant des douze méthodes étudiées :

UV < UV/TiO₂ < O₃ < O₃/Fe²⁺ = O₃/ H₂O₂ < O₃/UV < UV/H₂O₂ = O₃/H₂O₂/Fe²⁺ < Fe²⁺/H₂O₂ < UV/H₂O₂/O₃ < H₂O₂/Fe²⁺/UV < O₃/UV/H₂O₂/Fe²⁺

Il y a donc un effet de synergie probable quand deux ou plusieurs systèmes simples d'oxydation sont combinés.

Tableau I-5. Exemples d'OCVH sur oxydes de métaux de transition ou de charbon (d'après Pham Minh, 2006)

Phase active	Substrat	Conditions de travail	Remarques	Réf.
Catalyseur – oxydes métalliques				
Oxyde mixte CuO, ZnO, Al ₂ O ₃ , BaCO ₃	Phénol	90-150°C ; 1-20 bar d'air ; 3 g.L ⁻¹ de phénol (réacteur agité)	26% CuO + 74% chromite de Cu et 8-15% Al ₂ O ₃ + 1-5% C + 35-45% CuO + 40-50% ZnO : catalyseurs les plus actifs	Akyurtlu <i>et coll.</i> , 1998
Oxyde mixte CuO et CeO ₂	Phénol	160°C ; 7,3 bar d'O ₂ (p partielle) ; 1 g.L ⁻¹ de phénol (réacteur agité)	Grande activité et sélectivité des catalyseurs Cu _{0,2} Ce _{0,8} O _{2-y} , sans perte significative de métal	Hocevar <i>et coll.</i> , 2000
CuO.Cr ₂ O ₃ .C (Réf. Cu-0203T, Engelhard)	Phénol	127-180°C ; 3,2-16 bar d'O ₂ ; 680-1200 ppm de phénol (réacteur agité)	Dissolution de Cu en solution après 160 h de réaction	Santos <i>et coll.</i> , 2001
MnO ₂ -CeO ₂ dopé K	Phénol	110°C ; 5 bar d'O ₂ (p partielle) ; 1 g.L ⁻¹ de phénol ; 5 g.L ⁻¹ de catalyseur (réacteur agité)	> 97% de conversion du COT après 10 min de réaction ; catalyseur dopé K légèrement meilleur	Hussain <i>et coll.</i> , 2001
Oxyde mixte CuO, CeO ₂ , MnO ₂ , ZrO ₂	p-nitrophénol	170-190°C ; 10 bar d'O ₂ (p partielle) ; 1250 ppm de COT; 2 g.L ⁻¹ de catalyseur	Grande activité catalytique pour la minéralisation et la détoxification de l'OVHC par rapport à l'OVH	Yoon <i>et coll.</i> , 2001
Composite de Mn/Ce, Co/Ce, Ag/Ce	Formaldéhyde ; effluent de l'industrie du formaldéhyde	190-220°C ; 15-35 bar d'O ₂ (p partielle) ; 800 ppm de COT; 6 g.L ⁻¹ catalyseur (réacteur agité)	Mn/Ce le plus actif ; importante influence de la teneur en Mn dans Mn/Ce	Silva <i>et coll.</i> , 2003

CuO	Effluents de l'industrie textile	150-300°C ; 26,5 bar ; 11100 ppm de DOC ; 3204 ppm de COT ; 440 ppm de DBO ₅ ; pH 6,6 ; 200 ppm de catalyseur	5-45% de conversion du COT après 120 min de réaction à 150-300°C sans catalyseur; 60% de conversion du COT avec catalyseur après 120 min de réaction à 200°C	Hu <i>et coll.</i> , 2001
Oxydes de Cu, Mn, Pd ou mélange d'oxydes Cu/Mn, Cu/Pd, Mn/Pd	Effluents de papeterie	140-190°C ; 5 bar d'O ₂ (p partielle) ; 5,8-28,6 g.L ⁻¹ de COT ; pH 10,4-14 modifié par ajout de NaOH (réacteur agité)	Pd > Cu > Mn et Cu/Pd > Mn/Pd > Cu/Mn (jusqu'à 78% de conversion du COT à 190°C après 200 min) ; pH basique moins favorable	Akolekar <i>et coll.</i> , 2002
Ni-oxyde	4-chlorophénol	35°C ; pH 6 ; air ; 2 g.L ⁻¹ de catalyseur	Concentration d'alimentation (200 mg.L ⁻¹) identique à celle d'effluents industriels	Stonayova <i>et coll.</i> , 2003
Cu/CeO ₂ + 4% Cu	Phénol, 2-chlorophénol, p-nitrophénol	160°C, 1 MPa	DBO ₅ /DCO pour évaluer la biodégradabilité	Posada <i>et coll.</i> , 2005
Catalyseur – métaux nobles				
Ru/TiO ₂	Acide succinique	> 150°C ; 5 MPa	-	Beziat <i>et coll.</i> , 1999
Pt, Ru, Rh/TiO ₂ , CeO ₂ , C	Phénol/acide acrylique	170°C; 2 MPa	-	Duprez <i>et coll.</i> , 1996
Pt, Ag/MnO ₂ /CeO ₂	Phénol	> 80°C ; 0, 5 MPa	-	Hamoudi <i>et coll.</i> , 2000
Pt/C	p-chlorophénol	170°C; 2,6 MPa	-	Qui <i>et coll.</i> , 2001
Catalyseur – charbon actif				
Charbon actif (CA)	Phénol	100-160°C ; 3,5-9,5 bar d'O ₂ (p partielle) ; 2,5 g.L ⁻¹ de phénol (réacteur agité et lit fixe ruisselant)	Faible influence de p _{O2} ; vitesses initiales plus élevées en réacteur agité qu'en lit fixe, mais forte désactivation pour le catalyseur en suspension	Stüber <i>et coll.</i> , 2001
Charbon actif (CA)	NH ₄ ⁺ en solution aqueuse	130-190°C ; 7,5-16 bar d'O ₂ ; 1000-1600 ppm de NH ₄ ⁺	CA prétraité par oxydation avec HNO ₃ moins actif à cause de la forte adsorption de NH ₄ ⁺ sur le catalyseur ; CA prétraité par réduction avec H ₂ plus actif	Aguilar <i>et coll.</i> , 2003

Charbon actif (CA)	Phénol	120-160°C ; 0,5-2 bar d'O ₂ (p partielle) ; 5 g.L ⁻¹ de phénol (lit fixe)	Pour le lit fixe de laboratoire (1,1 cm de diamètre, 20 cm de long), les performances sont meilleures en écoulement co-courant descendant qu'ascendant avec une destruction du phénol de 99% à 160°C et 2 bar d'O ₂ . Pour le lit fixe pilote (2,54 cm de diamètre, 1,2 m de long), les performances sont similaires dans les 2 modes.	Suwanprasop, 2005
Charbon actif (CA)	Phénol, o-crésol, 2-chlorophénol, p-nitrophénol, dodécylbenzène sulfonate de sodium, sulfolane, aniline, nitrobenzène	140°C ; 13,1 bar d'air (lit fixe ruisselant)	Ordre de conversion : 2-chlorophénol > phénol > dodécylbenzène sulfonate de sodium > o-crésol > aniline, sulfolane Conversion entre 30 et 55% pour phénol, o-crésol, 2-chlorophénol et dodécylbenzène sulfonate de sodium (conversion du <i>COT</i> entre 15 et 50%) et moins de 5% pour aniline, sulfolane, p-nitrophénol et nitrobenzène	Suarez-Ojeda <i>et coll.</i> , 2005
Charbon actif (CA)	Phénol	140°C ; 2 bar d'O ₂ (p partielle) (lit fixe ruisselant)	CA modifié par oxydation avec HNO ₃ , H ₂ O ₂ , (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ < CA original	Santiago <i>et coll.</i> , 2005
Charbon actif (CA)	Phénol, o- et p-crésol, o- et p-nitrophénol	160°C, 16 bar d' O ₂ ; 1000 mg.L ⁻¹ de polluant (lit fixe à écoulement co-courant ascendant)	Ordre de conversion : o- et p-crésol > phénol > o-nitrophénol > p-nitrophénol <i>pH</i> basique plus favorable que <i>pH</i> acide pour diminuer la toxicité des polluants	Santos <i>et coll.</i> , 2006
Charbon actif (CA)	o-crésol		OCVH + traitement biologique	Suarez-Ojeda <i>et coll.</i> , 2007a
Charbon actif (CA)	Phénol, o-crésol, 2-chlorophénol	140-160°C, 2-9 bar d' O ₂ (lit fixe ruisselant)	Analyse de la biodégradabilité par tests respirométriques	Suarez-Ojeda <i>et coll.</i> , 2007b

5. Procédé AD-OX

Le LGC (Laboratoire de Génie Chimique) a proposé un nouveau procédé pour combiner les avantages respectifs de l'adsorption et de l'oxydation catalytique en voie humide (Delmas et coll., 2002 ; Polaert *et coll.*, 2002). Ce procédé séquentiel est une hybridation des deux techniques (adsorption et oxydation) dans un seul et même réacteur. Par rapport à l'OCVH classique tout l'effluent ne doit pas être porté en continu à hautes température et pression, la purification de l'eau étant réalisée par adsorption aux conditions ambiantes. La dépollution par oxydation catalytique batch est aussi la régénération du CA, réalisée in situ. Ce procédé qui n'a pas de visée universelle en traitement d'eau peut s'envisager soit en post-traitement, soit en pré-traitement. Dans le premier cas, les effluents visés sont ceux contenant des micropolluants non/difficilement éliminés par les procédés biologiques conventionnels (*DCO* dure : pesticides, solvants aromatiques, margines). Le pré-traitement concernerait des déchets particuliers contenant des produits réfractaires et qui sont difficilement traités par OCVH, comme les effluents fortement salins. La mise au point de ce procédé dans le cadre du projet PHARE (ANR-Precodd) s'appuie sur des travaux déjà initiés dans les deux laboratoires partenaires (LIPE - Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement et LGC) sur l'adsorption et l'oxydation (notamment, la thèse de Suwanprasop, 2005) et sur l'acquisition de connaissances nouvelles, attendues dans ce travail.

Chapitre II

Systemes étudiés et outils expérimentaux

II. Systèmes étudiés et outils expérimentaux

1. Systèmes étudiés

1.1. Polluants

Les études ont été faites sur deux polluants organiques, seuls ou en mélange équimolaire : l'acide 4-hydroxybenzoïque (acide p-hydroxybenzoïque) et le phénol.

Le choix de ces molécules résulte de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses (pétrochimique, pharmaceutique, papetière, plastique, agroalimentaire etc.).

De plus, les recherches faites sur la destruction des polluants organiques en phase aqueuse s'intéressent le plus souvent aux composés réfractaires au traitement biologique que sont les composés aromatiques.

Les normes de rejet des effluents sont données dans les annexes n°1 et 2.

Le phénol est l'un des polluants aromatiques modèles les plus rencontrés dans la littérature (plus de 80% des publications analysent la destruction du phénol par différents procédés de traitement des eaux). De plus, l'oxydation catalytique du phénol a été étudiée au sein de notre laboratoire au cours de la thèse de Suwanprasop (2005).

L'acide 4-hydroxybenzoïque (4AHB) est un dérivé phénolique très fréquent dans les effluents agroindustriels, en particulier c'est le principal composé réfractaire rencontré en traitement catalytique des margines issues de l'extraction de l'huile d'olive. Le 4AHB est également l'un des produits intermédiaires de l'oxydation catalytique du phénol sur charbon actif (Eftaxias, 2002).

La Figure II-1 présente la formule chimique simple de ces deux molécules.

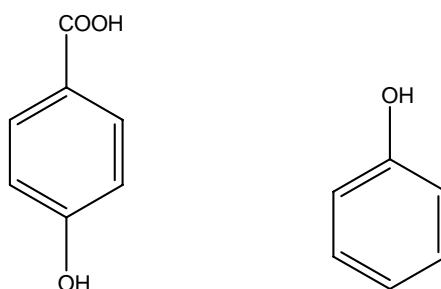


Figure II-1. Formules chimiques de l'acide 4-hydroxybenzoïque et du phénol

Ces molécules font partie de la famille des arènes puisqu'elles possèdent un noyau benzénique. Le cycle benzénique offre une forte densité électronique. Le groupement -OH a un effet mésomère donneur qui rend le noyau aromatique plus riche en électrons π . La tendance est inverse pour la fonction -COOH qui a un effet mésomère attracteur d'électrons.

1.1.1. Acide 4-hydroxybenzoïque (4AHB)

Le réactif, commercialisé par la société Sigma Aldrich (référence 54630), a été utilisé dans toutes les expériences sans purification préalable. Dans le Tableau II-1 sont regroupées certaines propriétés du 4AHB (voir annexe n°3 pour plus de détails).

Tableau II-1. Propriétés physico – chimiques de l'acide 4-hydroxybenzoïque

Formule brute	C ₇ H ₆ O ₃
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	138,12
<i>pH</i>	3,3
Etat physique	Solide (poudre)
Point de fusion (°C)	214
Masse volumique apparente (g.L ⁻¹)	600
Solubilité dans l'eau à 25°C (g.L ⁻¹)	5 (soit 36,2 mol.m ⁻³)
	<i>pKa</i> ₁ = 4,58 ; <i>pKa</i> ₂ = 9,23

Les solutions aqueuses de 4AHB ont été préparées avec de l'eau osmosée, à différentes concentrations initiales : entre 3,7 mol.m⁻³ et 30,4 mol.m⁻³ pour les expériences d'adsorption (à 25 et 150°C) et entre 14,5 et 29 mol.m⁻³ pour les oxydations.

1.1.2. Phénol

Le réactif a été acheté chez Sigma Aldrich (FE 0482). Dans le Tableau II-2 sont précisées certaines propriétés du phénol (d'après la fiche INRS n°15, annexe n°4).

Tableau II-2. Propriétés physico – chimiques du phénol

Formule brute	C ₆ H ₆ O
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	94,11
Point d'ébullition sous pression atmosphérique (°C)	182
Solubilité	Soluble dans l'eau à raison de 8,7% en poids à 25°C (soit 925 mol.m ⁻³) et en toutes proportions à 66°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels, notamment l'éthanol et l'oxyde de diéthyle.
Point de fusion (°C)	41
Densité (d ₄ ²⁵) (solide) (g.cm ⁻³)	1,071
Densité (d ₄ ⁵⁰) (liquide) (g.cm ⁻³)	1,049
Densité de vapeur	3,24 (air = 1)
<i>pKa</i>	9,99 à 20°C

La très grande solubilité du phénol dans l'eau permet de préparer des solutions initiales de concentrations plus élevées que dans le cas du 4AHB. Les expériences d'adsorption ont été

réalisées avec des solutions mères comprises entre 5 et 100 mol.m⁻³ (à 25 et 150°C) et les oxydations avec des solutions initiales entre 25,8 et 29 mol.m⁻³.

1.2. Oxydants

En réacteur batch, les oxydations ont été réalisées avec de l'air synthétique.

En lit fixe, les limitations sur la pression totale de l'installation ont conduit à utiliser différents mélanges oxygène - azote pour étudier l'influence de la pression d'oxygène : air synthétique, mélanges O₂/N₂ en proportion 50/50 et 85/15. Ces mélanges ont été soit achetés tels quels, soit réalisés directement sur le pilote à l'aide de débitmètres massiques.

Les différentes bouteilles d'air, azote, oxygène et mélanges O₂/N₂ proviennent de la société Linde Gas.

1.3. Charbon actif

Le catalyseur (et/ou adsorbant) utilisé est du charbon actif, commercialisé par la société Merck sous la forme de particules de 1,5 mm environ (référence no. 2514). Ce charbon actif (CA) est obtenu à partir du bois et contient peu de cendres (< 6%). Il comporte des traces de chlore (< 500 ppm), de fer (< 500 ppm), de zinc (< 100 ppm), de plomb (< 20 ppm) et d'arsenic (< 5 ppm).

Avant son utilisation, le CA a été broyé si nécessaire et tamisé pour obtenir différents lots de tailles de grains : de 1,25 à 1,6 mm, de 0,63 à 0,8 mm et de 0,2 à 0,4 mm. Les autres propriétés du CA ont été déterminées au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) et sont répertoriées dans le tableau ci-dessous. Ces propriétés physiques sont déterminées par les méthodes décrites dans le Chapitre II (paragraphe 2.2.).

Tableau II-3 Propriétés physiques du charbon actif Merck 2514

Taille des particules de CA (broyées et tamisées) [maille des tamis] (mm)	1,25...1,6	0,2...0,4
Diamètre moyen en volume, $D[4,3]$ (mm)	1,25	0,3
Densité vraie (g.L ⁻¹)	2500	
Densité apparente (g.L ⁻¹)	1032	
Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	0,37	
Diamètre moyen des micropores (Å)	7	
Volume mésoporeux (cm ³ .g ⁻¹)	0,20	
Diamètre moyen des mésopores (Å)	43	
Surface spécifique B.E.T. (m ² .g ⁻¹)	980	
Diamètre moyen de pores (Å)	22	
Porosité	0,59	

La distribution granulométrique du charbon tamisé entre 1,25 et 1,6 mm est donnée en annexe n°5.

2. Méthodes de dosage et de caractérisation

2.1. Dosage des polluants et des produits de réactions

Parmi les nombreuses méthodes d'analyse quantitative, les méthodes spectrométriques et chromatographiques ont été retenues du fait de leur large domaine d'application et de leur adéquation avec nos besoins. En adsorption, quand on n'a qu'un composé à doser (phénol ou 4AHB), la spectrométrie UV/Visible s'impose par sa simplicité. En oxydation, la complexité de la solution à analyser, qui contient de nombreux intermédiaires résultant d'oxydations partielles, nécessite l'utilisation de la chromatographie en phase liquide.

2.1.1. Analyse des composés organiques par spectrophotométrie UV/Visible

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de *colorimétrie* pour tout spectre enregistré dans le visible.

a. La spectrophotométrie UV/Visible

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif (Figure II-2).

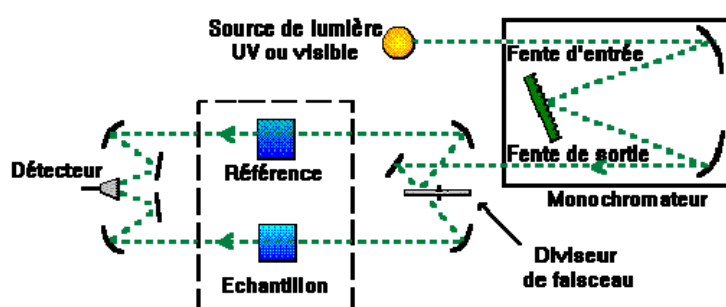


Figure II-2. Schéma d'un spectrophotomètre

Source lumineuse : elle est constituée par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de longueurs d'onde inférieures à 350 nm et, pour la partie visible de spectre, par une lampe à filament de tungstène.

Monochromateur : l'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

Cuve : elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de l'UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.

Détecteur : il est composé par une photodiode (semi-conducteur), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur.

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

Loi de Beer-Lambert

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot C_i \quad [\text{II-1}]$$

où A désigne l'absorbance (-) ;

I_0 - l'intensité du rayon incident (cd) ;

I - l'intensité du rayon transmis (cd) ;

l - l'épaisseur de la solution traversée (cm) ;

C_i - la concentration molaire du composé i (mol.L⁻¹) ;

ε_{λ} - le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (L.mol⁻¹.cm⁻¹) ;

λ - la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient ε_{λ} est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

La mesure d'absorbance

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- ✓ la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- ✓ les concentrations doivent être faibles ;
- ✓ la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- ✓ le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Expérimentalement, on commence par établir une droite d'étalonnage $A = f(C)$ (Figure II-3) à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser.

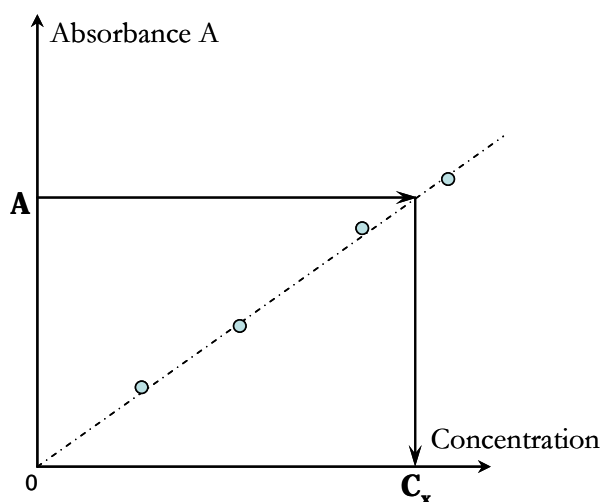


Figure II-3 Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,5$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3%. A partir de cette valeur nous avons considéré que le détecteur reçoit une intensité lumineuse trop faible et perd ainsi en sensibilité. Ce choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

La loi de Beer-Lambert étant additive, la spectrométrie UV ne sera utilisée que pour l'analyse de solutions contenant un seul composant. Dans les autres cas on choisira la chromatographie en phase liquide à haute performance.

b. Méthode expérimentale de dosage

Le spectrophotomètre utilisé dans notre étude, de marque Spectronic Genesys 2, permet de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde. Ces absorbances varient entre 0 et 4. La cuve utilisée est une cuve en quartz puisque l'analyse est effectuée dans le domaine de l'UV.

Pour les composés modèles utilisés (phénol et 4AHB), les maxima d'absorption pour les deux composés sont obtenus à une longueur d'onde $\lambda_{max} = 270$ nm. La valeur maximale d'absorbance mesurée que nous nous sommes fixés est 1,5. Le domaine de linéarité pour l'absorbance varie entre 0 et 1,2 pour le phénol et entre 0 et 1,5 pour le 4AHB. Pour une absorbance égale à 1, la concentration du phénol est égale à $1,38 \text{ mol.m}^{-3}$ et pour le 4AHB elle vaut $0,17 \text{ mol.m}^{-3}$. En fonction du pH , le 4AHB peut prendre plusieurs formes : HO-Ar-COOH , HO-Ar-COO^- et $^-\text{O-Ar-COO}^-$. Dans le cas du 4AHB, nous avons choisi d'effectuer la courbe d'étalonnage et les analyses en milieu tampon à $pH = 10$, de façon à s'assurer de la linéarité de la réponse et pour travailler toujours dans les mêmes conditions de mesure.

Les solutions de phénol ou de 4AHB sont analysées à l'aide du spectrophotomètre (270 nm) dans des cuves de quartz (cuves 282/QS). Dans la gamme des concentrations étudiées ($5 \dots 100 \text{ mol.m}^{-3}$ pour le phénol et $3,7 \dots 30,4 \text{ mol.m}^{-3}$ pour le 4AHB) les échantillons doivent être dilués entre 50 et 200 fois pour ne pas dépasser le maximum d'absorbance accepté pour ces composés.

En tenant compte de la droite d'étalonnage (annexe n°6) et de la dilution, nous calculons la concentration réelle du prélèvement.

Étalonnage des solutions

Pour tous les produits étudiés (4AHB ou phénol), nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous avons cherché, lors de l'établissement des droites d'étalonnage, à avoir $A < 1$. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert.

Ces solutions sont analysées à l'aide du spectrophotomètre UV. Nous établissons alors la droite d'étalonnage représentant l'absorbance à une longueur d'onde donnée ($\lambda = 270$ nm ici) en fonction de la concentration, C , en mol.m⁻³.

2.1.2. Analyse des composés organiques par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP)

a. La chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP)

La chromatographie, procédé de séparation des constituants d'un mélange, est aussi une méthode analytique de tout premier plan pour identifier et quantifier les composés d'une phase liquide ou gazeuse.

Le principe repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support (dite phase stationnaire) et l'autre, mobile, se déplace au contact de la phase stationnaire. L'entraînement à des vitesses différentes des composés présents, par la phase mobile, conduit à leur séparation.

Un constituant est caractérisé par son *temps de rétention*, temps écoulé entre l'instant de l'injection du soluté et celui déterminé au maximum du pic lui correspondant sur le chromatogramme. En analyse quantitative on se contente le plus souvent de séparer correctement du mélange le ou les constituants à doser pour ensuite établir des courbes de calibration pour ces différents constituants.

La chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP – HPLC en anglais) est applicable aux composés plus ou moins polaires, ainsi qu'aux molécules de masses moléculaires élevées. C'est une méthode particulièrement intéressante parce que l'on peut agir sur les interactions tripartites soluté/phase mobile/phase stationnaire (voir principe et description de la méthode en annexe n°7) pour réaliser la séparation des produits dans un mélange.

b. Méthode expérimentale de dosage

Les solvants constituant la phase mobile sont dégazés (dégazeur SCM1000) et entraînés dans la colonne par des pompes haute-pression (modèle P1000XR), via une chambre de mélange, assurant une composition bien définie (fixe ou variable dans le temps) et un débit total de 1 mL.min⁻¹.

La **solution A** est de l'eau ultra pure acidifiée avec l'acide ortho phosphorique (H_3PO_4) pour arriver à un *pH* de 2,2 (bien inférieur au *pK_a* du 4AHB et des acides formique et acétique). La **solution B** est de l'acétonitrile ($CH_3 - C \equiv N$) acidifié. Nous n'avons pas utilisé de tampon du fait de la forte proportion en acétonitrile de la phase mobile (pour éviter la formation de précipité).

L'échantillon est préalablement introduit dans la boucle d'échantillonnage (volume 20 μL) par l'injecteur automatique (modèle AS1000XR). A l'instant initial du chromatogramme, une partie de la boucle (10 μL) est entraîné par la phase mobile en tête de colonne par rotation de la vanne RHEODYNE.

La colonne utilisée est une ProntoSIL C18, AQ ou ace EPS (le type ace EPS pour améliorer la séparation des acides carboxyliques), de dimensions 250 mm \times 4 mm. Elle est constituée de microparticules sphériques (5 μm) de silice greffées avec des chaînes alkyles à 18 carbones. La colonne est thermostatée à 30°C.

Pour cette colonne apolaire, nous avons donc choisi une phase mobile polaire, l'eau, dont la polarité est modulée par de l'acétonitrile.

Lors de la traversée de la colonne, les différents polluants organiques sont élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés.

A la sortie de la colonne, nous avons utilisé un détecteur UV/Visible pour quantifier les polluants étudiés (4AHB et phénol) et leurs dérivés d'oxydation. Ce détecteur (UV2000 THERMO FINNIGAN) permet d'enregistrer l'absorbance à deux longueurs d'onde simultanément. Les composés aromatiques sont analysés à une longueur d'onde de 254 nm et les autres molécules (acides carboxyliques) à 210 nm.

L'acquisition et le traitement des chromatogrammes sont réalisés à l'aide du logiciel CHROMQUEST 4.2.

Méthodes d'analyse CLHP (cf. annexe n°8)

Les polluants étudiés et les produits intermédiaires d'oxydation ont été analysés par deux méthodes :

1. une *méthode isocratique* (éluant de composition constante au cours de l'analyse) correspondant à une durée d'analyse de moins de 10 minutes ;
2. une *méthode à élution graduée* correspondant à une durée d'analyse de 40 minutes (avant de réaliser l'injection, il y a une étape d'équilibrage de la colonne de 12 minutes).

La première méthode ne permet de séparer que les pics du 4AHB et/ou du phénol du reste des dérivés d'oxydation, mais elle s'avère très utile car elle permet une élution rapide de ces composés. Elle met en œuvre un mélange de solutions A et B en proportion 70:30 (v/v).

La seconde méthode permet de séparer les principaux intermédiaires réactionnels formés au cours de la réaction d'oxydation. Selon la nature des solutions de polluants à traiter, deux types de gradients ont été mis en œuvre (Figure II-4) :

Méthode 2 a (cas de l'oxydation du 4AHB)

- ✓ 0 – 3 minutes avec 100% de solution A ;
- ✓ 3 – 16 minutes en mode gradient : de 100% de solution A à un mélange des solvants A et B en proportion 60:40 (v/v) ;
- ✓ 16 – 25 minutes en mélange 60:40 de A et B.

Méthode 2 b (cas de l'oxydation du mélange 4AHB - phénol, pour améliorer la séparation du phénol d'un composé voisin non identifié)

- ✓ 0 – 3 minutes avec 100% de solution A ;

- ✓ 3 – 13 minutes en mode gradient : de 100% de solution A à un mélange des solvants A et B en proportion 80:20 (v/v) ;
- ✓ 13 – 16 minutes en mode gradient : d'un mélange A:B 80:20 à un mélange 60:40 ;
- ✓ 16 – 25 minutes en mélange 60:40 de A et B.

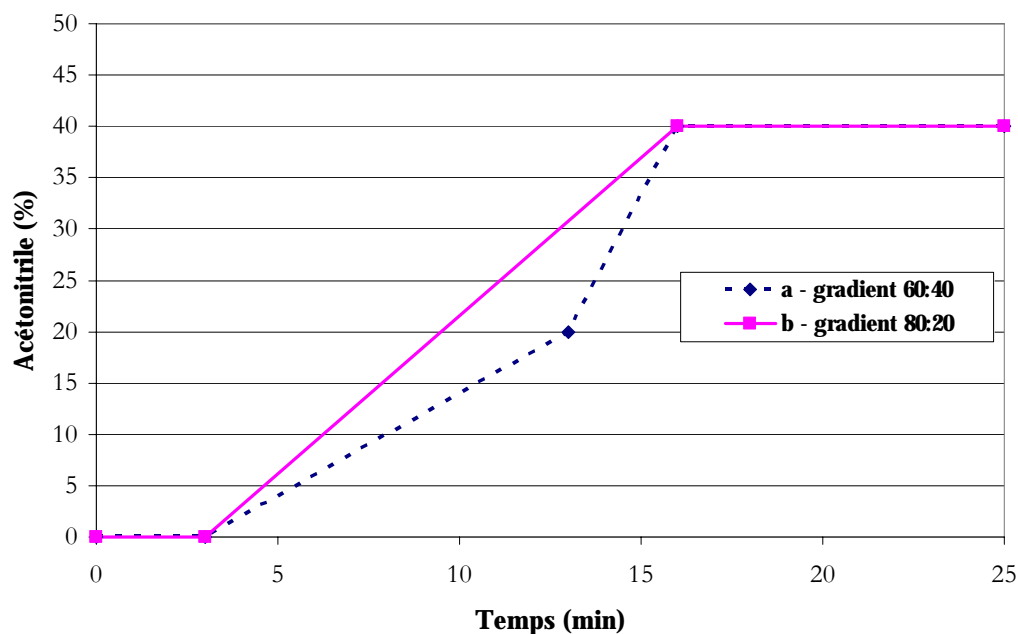


Figure II-4 Gradients d'acétonitrile (éluant de référence pour une colonne Prontosil C18) pendant l'analyse CLHP (méthode à élution graduée) :
a – gradient 60 :40 ; b – gradient 80 :20

Afin de procéder à l'analyse chromatographique, les échantillons prélevés pendant la réaction d'oxydation ont été dilués avec de l'eau osmosée pour ne pas saturer le détecteur et rester dans le domaine de linéarité de la réponse.

Pour la préparation des flacons d'analyse, approximativement 0,25 g de solution du milieu réactionnel ont été pesés et dilués pour obtenir 1,5 g de solution finale.

Les produits intermédiaires de réaction détectés dans cette étude ont déjà été pour la plupart recensés par Devlin et Harris (1984) lors de l'oxydation non-catalytique du phénol (le schéma réactionnel de Devlin et Harris est montré dans l'annexe n°9). Ces composés ont donc été identifiés sur le chromatogramme par comparaison avec des échantillons de produits purs (standards analytiques).

Différents exemples de chromatogrammes (méthode isocratique et méthode à élution graduée) sont présentés dans l'annexes n°10 où nous pouvons visualiser les pics correspondant au 4AHB et au phénol, ainsi qu'aux intermédiaires identifiés.

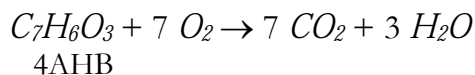
Nous avons également tracé les courbes de calibration pour chaque intermédiaire identifié (méthode d'étalonnage externe) et avant chaque expérience d'oxydation, des étalons de 4AHB et de phénol sont injectés afin de détecter d'éventuels problèmes du système CLHP.

2.1.3. Méthode globale de dosage : la demande chimique en oxygène

La *Demande Chimique en Oxygène* (DCO, en anglais COD - Chemical Oxygen Demand) représente la quantité d'oxygène utilisée pour l'oxydation totale des substances organiques et minérales par les oxydants chimiques forts. Cette méthode est souvent utilisée dans les laboratoires

municipaux et industriels pour mesurer le niveau global de contamination organique des eaux résiduaires. Cette quantité est exprimée en mg d'O₂ par litre d'échantillon.

Par exemple, pour estimer la quantité nécessaire d'oxygène pour oxyder totalement le 4AHB, il suffit d'écrire la réaction d'oxydation totale correspondante :



La *DCO* s'exprime alors de la façon suivante :

$$DCO_{4AHB} = \frac{7 \cdot M_{oxygène} \cdot C'_{4AHB}}{M_{4AHB}} \cdot 1000, \text{ mg.L}^{-1} \quad [\text{II-2}]$$

où C'_{4AHB} est la concentration massique du 4AHB (g.L⁻¹) ;

$M_{oxygène}$ - la masse molaire de l'oxygène (g.mol⁻¹) ;

M_{4AHB} - la masse molaire du 4AHB (g.mol⁻¹).

Le coefficient stœchiométrique 7 de l'oxygène correspond à la réaction d'oxydation complète du 4AHB.

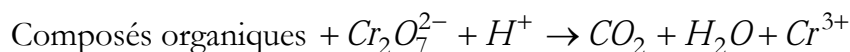
Par le fait qu'avec cette oxydation complète on parvient à oxyder un plus grand nombre de substances qu'avec des bactéries, la *DCO* est toujours plus grande que la *demande biologique en oxygène (DBO)* qui ne correspond donc qu'à la quantité des matières biodégradables. Dans une eau résiduaire urbaine, le rapport *DCO/DBO* est de l'ordre de 2 jusqu'à 2,6 (source Wikipédia).

On emploie fréquemment la *DCO* parce qu'elle est facile à utiliser et qu'elle est obtenue plus rapidement que la *DBO* (2 heures contre 5 jours). Ces deux mesures sont très complémentaires dans le domaine du traitement de l'eau (cf. annexe n°1).

DCO par méthode colorimétrique (Méthode Hach 8000)

Cette méthode (appelée aussi Méthode de Digestion par réacteur) est en particulier utilisée pour l'analyse de l'eau de mer et des eaux résiduaires.

L'oxydation s'effectue à chaud, en milieu acide et en présence d'un excès d'oxydant puissant, le dichromate de potassium. Les composés organiques oxydables réduisent l'ion dichromate (Cr₂O₇²⁻) en ion chrome (Cr³⁺), de couleur verte.



Le réactif DCO comprend aussi des sels d'argent et de mercure. L'argent est un catalyseur et le sel de mercure est utilisé pour empêcher, en le complexant, l'interférence de l'ion chlorure.

Les tubes à DCO (Hach) contiennent les réactifs en quantité nécessaire selon la gamme utilisée (la gamme 0 - 1500 mg.L⁻¹ a été choisie pour notre étude).

Dans la méthode colorimétrique et pour la gamme considérée, la quantité de Cr³⁺ produite est mesurée en utilisant un spectrophotomètre UV à une longueur d'onde de 620 nm (le résultat est en fait directement affiché en *DCO*) (Standard methods, 1997).

Pour déterminer la *DCO* par la méthode de digestion, certains échantillons obtenus lors de notre travail ont dû être dilués pour obtenir une concentration en *DCO* correspondant à la gamme des tubes standards.

Protocole opératoire

Le réacteur est préchauffé à 150°C. 2 mL d'échantillon, dilué ou non (ou de l'eau pure pour le blanc), sont introduits dans le tube DCO. Une fois refermé, le tube est retourné plusieurs fois pour mélanger son contenu, puis placé dans le réacteur DCO à 150°C pendant 2 heures.

Après les 2 heures, on laisse refroidir le tube pendant 20 minutes dans le réacteur jusqu'à 120°C environ. Puis le tube est retiré du four, retourné encore plusieurs fois et laissé à refroidir à température ambiante. L'extérieur du tube est essuyé avec un tissu propre avant de le placer dans le spectrophotomètre pour l'analyse.

Après avoir fait le réglage du zéro de l'appareil avec le blanc, la valeur de la *DCO* correspondant à l'échantillon analysé est directement lue sur l'afficheur numérique (en mg.L⁻¹).

Pour vérifier la précision de la méthode DCO, nous avons analysé des solutions standard de 4AHB. L'erreur obtenue est de ± 3% (reproductibilité sur 2 échantillons).

2.2. Méthodes de caractérisation du charbon actif

(d'après la thèse de Zapata-Massot, 2004)

2.2.1. La granulométrie laser

Cette technique permet de mesurer la distribution de taille des particules. Le granulomètre disponible au laboratoire est de type MALVERN MASTERSIZER 2000 utilisant le Scirocco comme accessoire de dispersion en voie sèche. Les mesures effectuées sont basées sur le principe de la diffusion simple et de la diffraction laser.

Un faisceau laser de 18 mm de diamètre est obtenu en colmatant un faisceau issu d'un tube à gaz Hélium – Néon. Ce faisceau est envoyé sur une cellule de mesure à travers laquelle circulent les particules en suspension dans l'air. Les particules sont acheminées à partir du Scirocco composé d'une trémie vibrante sur laquelle sont disposées les particules. Un système du type Venturi alimenté en air comprimé est placé à la sortie de la trémie d'alimentation et permet de créer une dépression permettant au flux de particules de s'écouler vers la cellule de mesure. En fin de circuit, les particules sont récupérées par un aspirateur.

Classiquement, les résultats d'une analyse granulométrique se présentent sous la forme d'un histogramme différentiel en portant en abscisse les limites des classes de taille et en ordonnée la fréquence de chaque classe. Nous avons principalement utilisé une caractéristique de cette distribution : le **diamètre moyen en volume de Herdan** ($D[4,3]$). Il correspond au centre de gravité de la distribution en volume et est calculé selon :

$$D[4,3] = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad [\text{II-3}]$$

où n_i désigne le nombre de particule i ;

d_i – diamètre de particules (mm).

La qualité des résultats obtenus dépend très fortement des conditions opératoires fixées pour l'analyse. Pour un fonctionnement classique en voie sèche, les paramètres qui influent le plus

sur la mesure sont l'amplitude de vibration de la trémie qui peut varier entre 0 (la trémie ne vibre pas) et 100% (amplitude maximale) et la pression en air comprimé qui peut varier entre 0,1 et 4 bar. Chaque poudre ou mélange de poudre possède son propre comportement vis-à-vis de la pression. Le choix des conditions opératoires réside donc dans une connaissance parfaite du système de particule à analyser. Les conditions d'analyse appliquées pour le charbon actif, neuf ou usagé, sont : 50% vibration, pression 4 bar.

2.2.2. La pycnométrie à hélium

La mesure de la **densité vraie** des particules s'effectue à l'aide d'un pycnomètre à hélium ACCUPYC 1330TC. Le principe de la mesure est basé sur la détermination du volume de l'objet solide possédant ou non une surface régulière. Un diagramme simplifié de l'appareillage est présenté dans la Figure II-5.

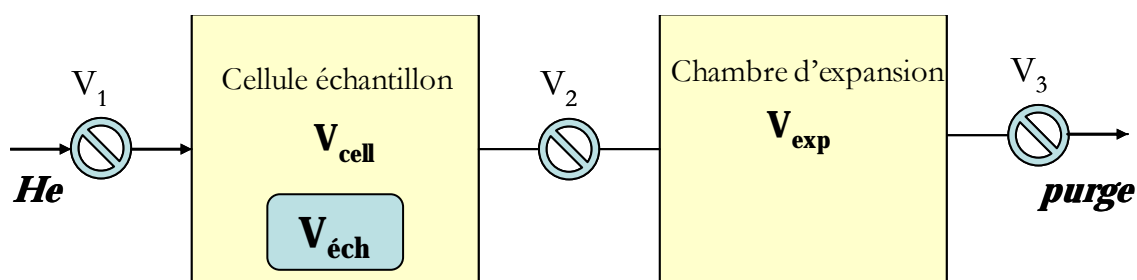


Figure II-5. Diagramme de fonctionnement simplifié du pycnomètre à hélium

Préalablement aux mesures, la cellule échantillon et la chambre d'expansion sont étalonnées en volume à l'aide d'une bille de calibration (bille métallique étalon de volume connu). Une masse connue d'échantillon est introduite dans la chambre de mesure puis un cycle de purge est lancé permettant d'éliminer les vapeurs pouvant se dégager de l'échantillon. Lorsque la pression dans la chambre n'évolue plus (signe que le dégazage de l'échantillon est terminé), la série de mesures (environ 20 mesures) est activée.

La cellule échantillon et la chambre d'expansion sont initialement à la même pression (la pression ambiante P_A), à la même température T_A avec la vanne V_2 ouverte (les vannes V_1 et V_3 fermées). La cellule échantillon est chargée avec de l'hélium en ouvrant V_1 (les vannes V_2 et V_3 fermées). La pression augmente pour se stabiliser à une nouvelle valeur P_1 . Quand la vanne V_2 est ouverte (V_1 fermée), la pression chute et s'équilibre à une valeur intermédiaire P_2 . L'évolution des pressions est enregistrée et le volume réel de l'échantillon est calculé à partir de l'équation :

$$V_{éch} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad [\text{II-4}]$$

2.2.3. La porosimétrie à gaz

La mesure de la **surface spécifique** s'effectue dans un porosimètre multi gaz ASAP 2010 M commercialisé par la société Micromeritics. La mesure est basée sur l'application de la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller). Elle repose sur l'adsorption physique d'un gaz sur un solide et sur les caractéristiques thermodynamiques de ce phénomène, à savoir son exothermicité et sa réversibilité. Cette technique consiste à laisser entrer un gaz (l'adsorbant) dans une cellule contenant l'échantillon de solide de masse connue (l'adsorbant). Préalablement, un dégazage de l'échantillon est effectué sous vide à une température appropriée, puis la masse

de l'échantillon dégazé est mesurée pour le calcul final de la surface spécifique. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions connues de gaz (ici l'azote) dans la cellule et par la mesure de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression dans le système. La température du système reste constante et égale à celle de l'azote liquide.

Pour calculer la surface spécifique, il faut traiter sur un plan analytique l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement qui permet de définir la quantité de gaz adsorbée sur la monocouche complète, puis calculer l'aire de la couche et donc la surface spécifique du solide.

L'équation générale pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide est :

$$V = \frac{V_m \cdot C' \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 + (C'-1) \cdot \frac{p}{p_0}\right)} \quad [\text{II-5}]$$

où p est la pression d'équilibre d'adsorption (Pa) ;

p_0 - la pression de vapeur de l'adsorbat à la température de l'adsorption (Pa) ;

V - le volume adsorbé de gaz (m^3) ;

V_m - le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche complète sur la surface (m^3) ;

C' - la constante d'adsorption du gaz utilisé (-).

L'équation B.E.T. peut être mise sous une forme linéaire pour des valeurs de pression relative $\left(\frac{p}{p_0}\right)$ comprises entre 0,05 et 0,3 :

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C'} + \left(\frac{C'-1}{V_m \cdot C'}\right) \cdot \frac{p}{p_0} \quad [\text{II-6}]$$

Cette équation est appelée transformée linéaire B.E.T. de l'isotherme d'adsorption. Les valeurs

de V_m et de C' sont obtenues à partir de la pente de la droite $\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)$ et de son

ordonnée à l'origine. Si l'aire d'encombrement d'une molécule de gaz, A_{gaz} , est connue ($16,2 \text{ \AA}^2$ pour l'azote), la surface spécifique du solide, $S_{B.E.T.}$, est obtenue grâce à la relation :

$$S_{B.E.T.} = \frac{N_A \cdot A_{\text{gaz}} \cdot V_m}{V_{\text{mol}} \cdot m_{\text{solide}}} \quad [\text{II-7}]$$

où N_A est le nombre d'Avogadro (-) ;

V_{mol} - le volume molaire du gaz ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

m_{solide} - la masse de l'échantillon solide (kg).

(d'après la thèse de Zapata-Massot, 2004)

La mesure du **volume poreux total** repose sur la mesure du volume d'azote adsorbé jusqu'à $p/p_0 = 0,98$. Le modèle de calcul DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) permet de déterminer la distribution de taille de pores, et donc les **volumes micro-** et **mésoporeux**. Le volume mésoporeux peut également être obtenu par application du modèle B.J.H. (Barrett,

Joyner et Halenda). Pour le charbon actif Merck 2514, le volume microporeux est de $0,37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et le volume mésoporeux $0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

2.2.4. La thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG), en anglais thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

Pour comprendre le comportement du charbon actif et pour le caractériser, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres.

La thermobalance SDT Q600 (TA Instruments) mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé ainsi que les pertes ou gains de masse associés à des événements thermiques pour un échantillon soumis à un traitement thermique (chauffe ou refroidissement).

L'analyse thermique simultanée mesure à la fois les flux de chaleur et la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps dans une atmosphère contrôlée. Le solide à analyser est placé dans le creuset échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1500°C suivant une rampe de 10°C par minute. Cette technique permet de détecter les événements thermiques avec une précision comprise entre 5 et 10°C .

3. Dispositifs expérimentaux et modes opératoires

3.1. Adsorption batch

L'adsorption des polluants (4AHB ou phénol ou mélange 4AHB – phénol) sur charbon actif a d'abord été réalisée à température et pression ambiantes dans différents réacteurs agités.

3.1.1. Réacteur batch à agitation mécanique

Le premier dispositif expérimental (Figure II-6) est un réacteur en verre (de volume 0,7 L), avec double enveloppe. L'agitateur est une hélice positionnée à un tiers de la hauteur de liquide par rapport au fond du réacteur.

Le réacteur est chargé avec 300 mL de solution de polluant de concentration connue et thermostaté à 20°C (bain Julabo MH FP 30). La vitesse d'agitation est fixée de sorte à obtenir une distribution homogène des grains de CA dans le réacteur : pour le CA (0,2...0,4 mm) la vitesse d'agitation est de 400 tr.min⁻¹ et pour le CA (1,25...1,6 mm) de 550 tr.min⁻¹.

Une quantité connue de CA (1,5 g) est introduite dans le réacteur, ce qui correspond au temps zéro des expériences dynamiques (au même moment l'agitation est démarrée).

Pour déterminer les dynamiques d'adsorption, des prélèvements (3 mL) ont été réalisés au cours du temps jusqu'à l'équilibre, avec une pipette de 2 mm de diamètre d'orifice. Avant analyse, ces prélèvements sont filtrés sur papier filtre afin d'enlever le CA entraîné. Au cours de l'expérience, le volume de la solution varie donc, ainsi que la masse de CA : pour calculer la quantité de polluant adsorbée, nous avons considéré que le rapport V/m_{CA} est resté constant. Cette hypothèse est certainement discutable, en particulier pour les expériences avec les plus grosses particules. Aussi pour éviter ce problème, quelques expériences ont été réalisées sans prélèvement, avec autant de réacteurs que de temps intermédiaires.



Figure II-6. Réacteur batch en verre

3.1.2. Système d'agitation rotatif multiposte (Rotamix)

Le Rotamix (Figure II-7) est un système d'agitation rotatif qui permet de réaliser jusqu'à 10 essais en même temps. Il consiste en un axe central sur lequel sont fixées à l'aide de pinces des fioles en verre fermées. Chaque flacon contient 100 mL de solution de polluant et le CA. Nous

avons fait varier soit la masse du CA à concentration initiale de polluant fixée, soit la concentration initiale de polluant à masse de CA donnée (0,5 g).



Figure II-7. Rotamix

3.1.3. Banc d'agitation magnétique multiposte

Le dernier dispositif utilisé pour obtenir les isothermes d'adsorption dans les conditions ambiantes est un agitateur magnétique multiposte (6 postes). L'adsorption y est réalisée dans des erlenmeyers identiques (Figure II-8) avec des rapports variables polluant/CA. La solution de polluant (100 mL) et le CA sont agités à l'aide de barreaux aimantés.



Figure II-8 Agitateur magnétique multiposte

3.1.4. Conditions opératoires

L'ensemble des conditions opératoires étudiées est récapitulé dans le Tableau II-4.

3.2. Réacteurs catalytiques

Deux types de réacteurs triphasiques sous pression ont été utilisés : un réacteur discontinu et un réacteur continu.

3.2.1. Réacteur batch sous pression (autoclave)

a. Description

La cinétique d'oxydation des polluants a été étudiée en réacteur autoclave (Figure II-9). Le réacteur (Parr Instrument), d'une capacité de 300 mL, est en Hastelloy C276 et résiste donc à la corrosion dans les conditions de l'oxydation catalytique en voie humide.

Tableau II-4 Conditions opératoires de l'adsorption batch à température et pression ambiantes

Paramètre		Réacteur batch			Rotamix		Agitateur magnétique multiposte	
		Phénol	4AHB	Mélange 50/50 mol 4AHB-phénol	Mélange 50/50 mol 4AHB-phénol		Mélange 50/50 mol 4AHB-phénol	
Concentration totale en polluant(s) (mol.m ⁻³)	CA: 0,2-0,4 mm	5-100	3,7-30,4	15-40	20	38	20	38
	CA: 1,25-1,6 mm	5-15	10-30	-	-	-	-	-
Volume de solution (mL)		300			100		100	
Masse de CA (g)	constante	1,5			0,5		-	
	variable	-			0,2-0,92	0,052-2,62	0,31-1,53	0,39-1,44
Durée d'expérience (h)	CA: 0,2-0,4 mm	1	1	max. 12 h	max. 12 h		max. 12 h	
	CA: 1,25-1,6 mm	4	-	-	-		-	

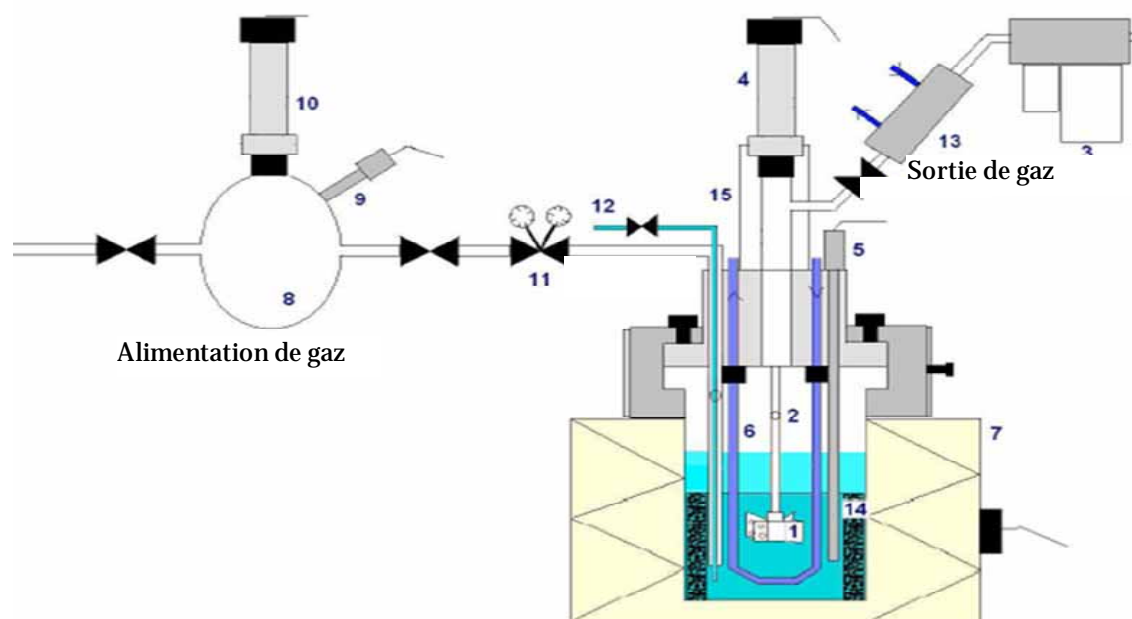


Figure II-9 Schéma du réacteur autoclave

1 - turbine de Rushton ; 2 - tube creux d'agitation ; 3 - contrôleur de débit massique de gaz ; 4, 10 - capteurs de pression ; 5, 9 - sondes de température (Pt-100) ; 6 - serpentin de refroidissement ; 7 - four circulaire ; 8 - réserve de gaz ; 11 - vanne de régulation de pression ; 12 - vanne pour les prélèvements de liquide ; 13 - condenseur ; 14 - panier de catalyseur ; 15 - entraînement magnétique.

Il est agité par une turbine autoaspirante (1) à entraînement magnétique ; l'arbre d'agitation est creux (pour l'aspiration du gaz) et perforé à deux niveaux afin d'assurer une parfaite recirculation du gaz dans le liquide.

Les grains du catalyseur (CA) sont placés dans un panier torique fixe (14), disposé autour de l'agitateur.

Le réacteur est équipé d'un système de contrôle de température : la température du liquide est maintenue à 1 K près à l'aide d'un régulateur PID qui contrôle la puissance de chauffe du four circulaire et l'ouverture de l'électrovalve alimentant le serpentin en eau froide.

Le gaz (air ou azote) est introduit dans le réacteur à partir d'un bac de réserve par le biais d'un manodétendeur qui permet de conserver la pression sélectionnée dans le réacteur et mesurée par un capteur.

L'air doit être renouvelé en continu de façon à assurer une pression constante d'oxygène lors de l'oxydation. La sortie de gaz est donc équipée d'un contrôleur de débit massique, ainsi que d'un condenseur pour contrebalancer la vaporisation du solvant.

Au cours de la réaction, des échantillons de liquide sont prélevés par l'intermédiaire du tube de prélèvement (12) pour analyse.

Un schéma de l'autoclave est montré Figure II-9.

b. Mode opératoire de l'oxydation

Une masse connue de CA en grains (5,3 g) est disposée dans le panier de l'autoclave et 200 mL de solution de polluant est introduite dans le réacteur.

Avant de démarrer l'oxydation effective, le charbon est mis en équilibre d'adsorption avec le polluant à la température de réaction sous 12 bar d'azote. Quelques prélèvements sont effectués pour vérifier que l'équilibre d'adsorption est atteint (généralement en moins de 2 heures) et connaître la concentration initiale pour l'étape suivante d'oxydation.

L'agitation est arrêtée brièvement et l'azote est purgé et remplacé par l'air. Dès que la pression de travail est de nouveau atteinte, l'agitation est redémarrée. La vitesse d'agitation est fixée à 800 tr.min⁻¹ de façon à ce que la réaction ne soit pas limitée par les transferts externes de matière, tout en limitant l'attrition du catalyseur.

Au cours de la réaction (environ 8 heures), des échantillons sont prélevés à intervalles de temps réguliers, filtrés (si nécessaire) et analysés rapidement par chromatographie en phase liquide pour suivre l'évolution de la concentration en polluant et la formation d'intermédiaires réactionnels.

Les études cinétiques sont réalisées en mode discontinu pour le liquide et en mode continu pour le gaz à un débit volumique de 60 NL.h⁻¹ (CNTP). Ce débit permet d'assurer une pression partielle d'oxygène constante malgré le CO₂ formé et l'O₂ consommé (un calcul sur la vitesse initiale de réaction donne une consommation d'oxygène de 0,22 NL.h⁻¹ pour les conditions de référence : $T = 150^{\circ}\text{C}$ et $p_{\text{O}_2} = 3,3 \text{ bar}$).

Les autres conditions opératoires sont récapitulées dans le Tableau II-5.

Pour toutes les séries d'expériences, nous avons utilisé le même type de CA en grains que celui du lit fixe (tamisé entre 1,25 et 1,6 mm).

En effet, des essais d'oxydation du phénol (Stüber *et coll.*, 2001) avaient montré qu'avec le CA en poudre la vitesse de réaction diminuait rapidement sans se stabiliser, tandis qu'en lit fixe le CA en grains montrait une activité pratiquement inchangée après plusieurs expériences.

Quelques essais ont aussi été réalisés avec des grains de tailles comprises entre 0,63 et 0,8 mm pour estimer la diffusivité dans les pores et calculer ainsi la tortuosité.

Tableau II-5. Conditions opératoires d'oxydation en réacteur autoclave

Polluant	4AHB	Mélange équimolaire 4AHB-phénol
Masse de catalyseur CA (g)	5,3	5,3
Volume de solution (mL)	200	
Concentration initiale (mol.m ⁻³)	15,63 ... 28	52... 57 (concentration totale en polluants)
Oxydant	Oxygène de l'air	
Température de travail (°C)	130 ... 160	
Pression totale (bar)	10 ... 20	
Pression partielle d'oxygène (bar)	1 ... 3,5	
Vitesse d'agitation (tr.min ⁻¹)	800	
Nombre d'expériences	21	18

Chaque série d'expériences est réalisée avec la même charge de CA qui est réutilisée environ 20 fois. L'activité du catalyseur a été vérifiée régulièrement pour s'assurer que, pour la modélisation cinétique, les résultats expérimentaux provenaient d'expériences utilisant un CA possédant la même activité.

Nous n'avons pas observé d'attrition du catalyseur. Les prélèvements sont restés clairs, sans particules fines en suspension. Une analyse granulométrique du CA usagé a aussi montré que la granulométrie du CA n'a pas changé.

Les propriétés de ce catalyseur sont données dans le Tableau III-7 du Chapitre III (paragraphe 3.2.1.).

c. Mode opératoire de l'adsorption à chaud sur charbon actif usagé

Durant l'oxydation catalytique, la quantité de polluant varie à la fois en phase liquide (que l'on analyse par CLHP) et en phase adsorbée. De façon à quantifier les variations sur le solide, il est nécessaire d'établir des isothermes sur CA usagé dans les mêmes conditions que la réaction (autour de 150°C). Les expériences d'adsorption correspondantes sont effectuées dans l'autoclave sous 12 bar d'azote et à faible vitesse d'agitation (600 tr.min⁻¹).

Du fait de la faible quantité de CA usagé disponible, les essais sont réalisés avec 0,3 g de CA et 60 mL de solution de polluant. Les prélèvements pour analyse sont effectués au bout de plusieurs heures pour s'assurer que l'équilibre est bien atteint.

Tableau II-6. Conditions opératoires pour l'adsorption sur CA usagé

Polluant	4AHB	Mélange équimolaire 4AHB-phénol
Masse de catalyseur CA (g)	0,3	≈ 0,3
Volume de solution (mL)	60	
Concentration initiale (mol.m ⁻³)	1,6 ... 35	5 ... 62 (concentration totale en polluants)
Température de travail (°C)	150	
Pression d'azote (bar)	12	
Vitesse d'agitation (tr.min ⁻¹)	600	

Avant de pouvoir établir les isothermes sur CA usagé, il faut d'abord éliminer les polluants réversiblement adsorbés à sa surface : le CA usagé est disposé en lit fixe pour être lavé en

continu à l'eau osmosée pendant plusieurs jours (approximativement 500 L d'eau pour 5 g de CA). Nous réalisons ensuite une désorption de ce charbon à température ambiante dans l'eau osmosée de façon à vérifier que la quantité de polluant restante est négligeable par rapport à la valeur à saturation du charbon neuf ($q_0 < 5.10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}\text{CA}$).

3.2.2. Réacteur à lit fixe

Le procédé d'oxydation en voie humide a été mis en œuvre en réacteur à lit fixe continu fonctionnant soit à co-courant descendant (lit ruisselant), soit à co-courant ascendant (lit noyé).

Le dispositif expérimental associé a été développé par Stüber (1995) et Julcour (1999) pour étudier l'hydrogénation catalytique du cyclododécatriène et modifié pour les besoins de la présente étude. Avant l'oxydation du 4AHB et du mélange 4AHB - phénol, Suwanprasop (2005) y a réalisé des essais d'oxydation du phénol.

Ce même pilote a enfin été utilisé pour réaliser 3 cycles adsorption – oxydation séquentielles (procédé AD-OX).

a. Description de la manipulation

Le pilote (Figure II-10) comprend deux parties distinctes : le circuit principal des réactifs (solution de polluant et gaz oxydant) et le dispositif de contrôle de la température du réacteur (assuré par la circulation d'une huile thermique).

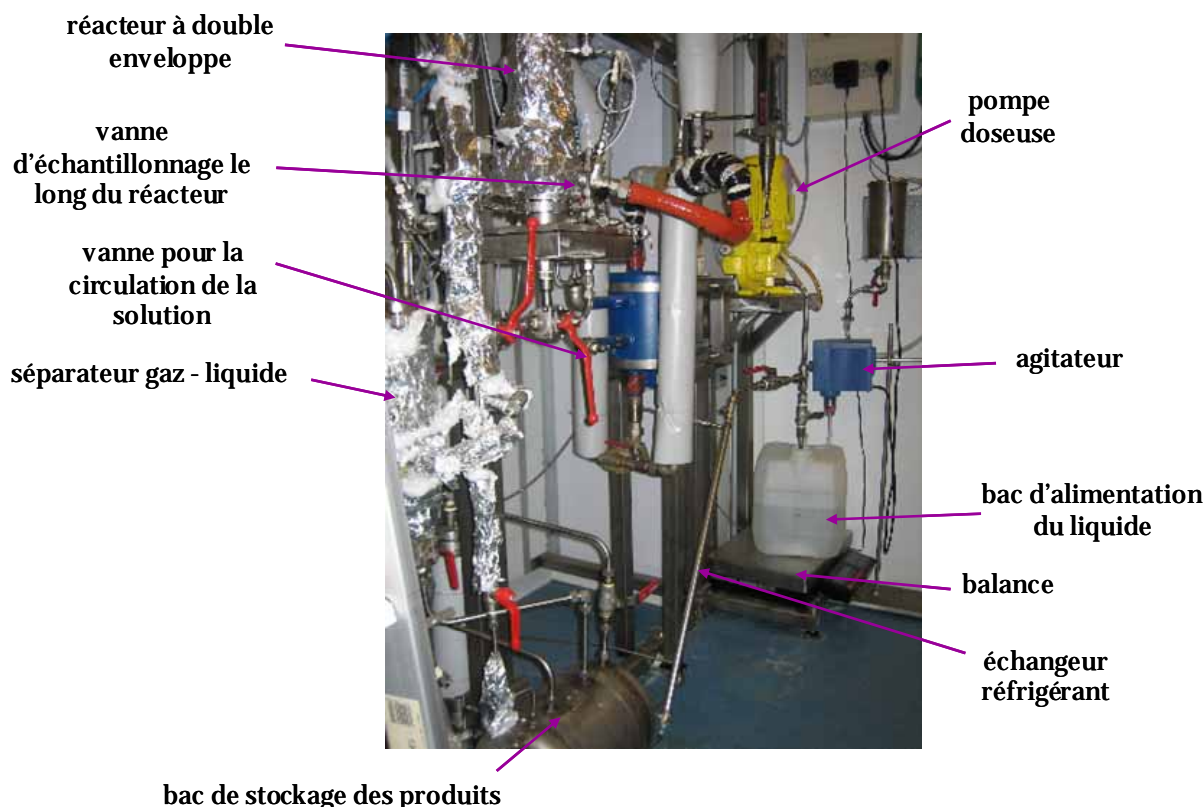


Figure II-10 Photo du réacteur catalytique à lit fixe avec écoulement à co-courant des fluides

Le sens de circulation des fluides (ascendant ou descendant) est contrôlé par un système de 5 vannes à 3 voies (V1 à V5).

La Figure II-11 schématise le réacteur et ses périphériques.

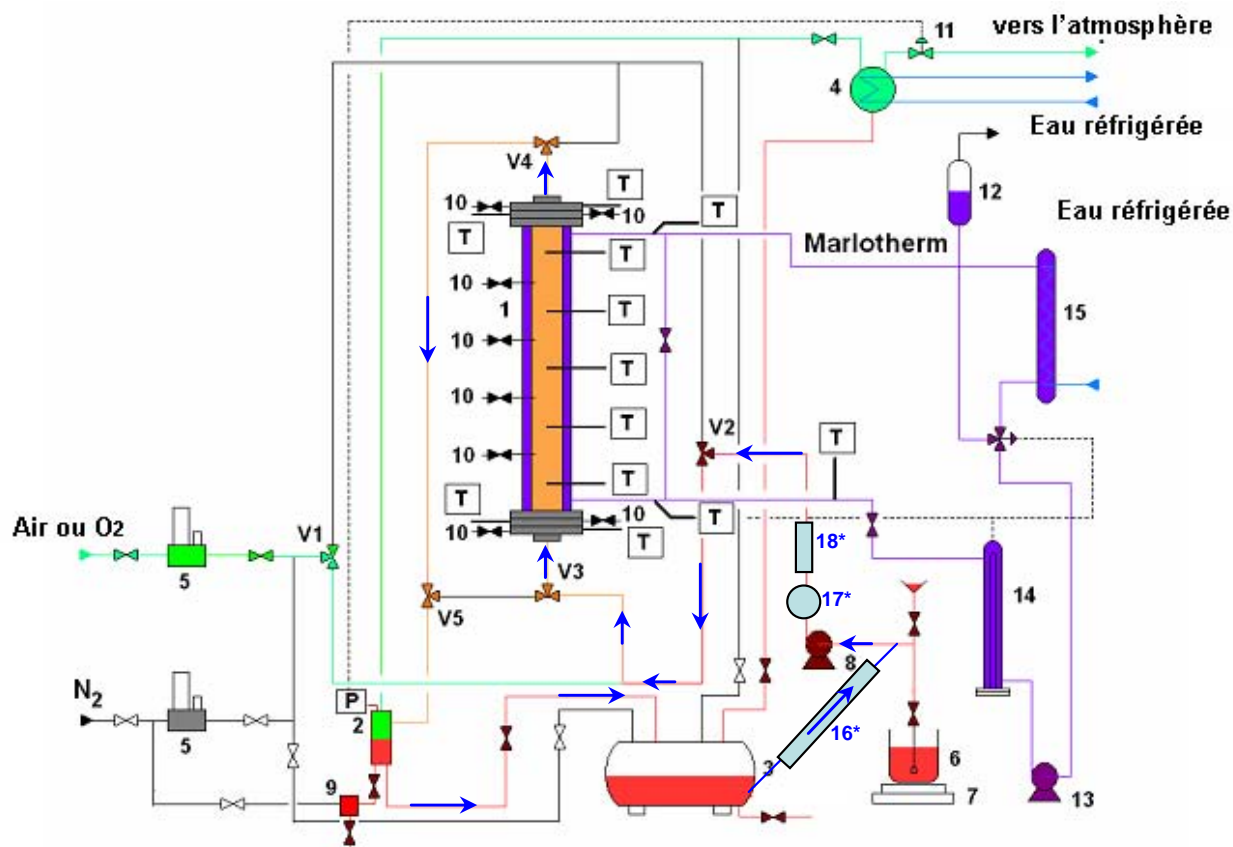


Figure II-11. Schéma du réacteur catalytique à lit fixe avec écoulement à co-courant des fluides

1 – réacteur à double enveloppe ; 2 – séparateur gaz – liquide ; 3 – bac de stockage des produits ; 4 – condenseur ; 5 – contrôleurs de débit massique ; 6 - bac d'alimentation du liquide ; 7 – balance ; 8 - pompe doseuse ; 9 - vanne d'échantillonnage du liquide en sortie du pilote ; 10 - vannes d'échantillonnage le long du réacteur ; 11 - vanne pneumatique de régulation de pression ; 12 - vase d'expansion ; 13 – pompe à engrenages ; 14 - résistance chauffante ; 15 - échangeur de chaleur ; V1-V5 - système de 5 vannes 3 voies contrôlant le sens d'écoulement ; P – capteur de pression ; T – sondes de température.

Pour le procédé AD-OX (circuit bleu) : 16* – échangeur réfrigérant ; 17* – capacité anti-pulsatoire (tampon d'air) ; 18* – débitmètre à flotteur

a.1. Circuit principal des réactifs

Le réacteur à lit fixe, qui est l'élément principal, est constitué d'un tube (1) en acier inox d'une hauteur de 1,2 m et de diamètre intérieur 0,025 m, muni d'une double enveloppe. Le lit de particules qu'il contient est formé de 320 g de charbon actif Merck en grains (1,25...1,6 mm).

Afin de minimiser l'attrition du catalyseur due à l'entraînement des particules en écoulement ascendant, une grille associée à un ressort a été mise en place au sommet du réacteur : au fur et à mesure du déplacement du lit au cours des manipulations, cette grille peut suivre le garnissage et le maintenir bien en place.

Le désengagement du mélange diphasique (solution de polluant – gaz oxydant) se fait après la sortie du réacteur dans un séparateur gaz – liquide en acier inox (2), équipé d'un capteur de pression pour contrôler la pression du système. En pied du séparateur gaz – liquide, il est également possible de prélever la solution traitée (9). Le liquide est ensuite stocké dans un récipient (3) en acier inox (volume de 7 L). Le gaz passe dans un condenseur (4) pour éliminer

les composés organiques volatils avant d'être évacué par extraction. Quand l'oxydation est réalisée avec de l'air enrichi en oxygène, le gaz de sortie est également dilué par sécurité avec de l'azote afin d'obtenir un mélange O_2/N_2 proche de la composition de l'air.

L'alimentation en liquide est assurée par une pompe doseuse (8). Le débit massique de liquide est ajusté par réglage de la course du piston de la pompe et/ou de la fréquence du variateur associé. Il est suivi dans le temps par mesure de la masse du bac d'alimentation liquide (6) à l'aide d'une balance (7) (Sartorius: 0 – 16 kg). Le gaz est fourni par des bouteilles stockées à l'extérieur.

La pression totale du réacteur est fixée à 6 bar, mais les expériences ont été réalisées à différentes pressions partielles d'oxygène en faisant varier la composition du mélange O_2/N_2 (bouteille prête à l'emploi ou mélange réalisé en continu sur le pilote).

Les débits de gaz sont fixés par des contrôleurs de débit massique Brooks (0 – 500 NL/h).

Des mesures de température (9 sondes) et de concentration (8 vanes de prélèvement) (10) sont réparties le long du réacteur (placées de façon symétrique) afin de déterminer l'évolution axiale de ces grandeurs. Les embouts des prises d'échantillon ont une forme biseautée pour recueillir le maximum de liquide (en particulier en lit ruisselant).

a.2. Dispositif de contrôle thermique

Le chauffage du réacteur est assuré par la circulation à fort débit d'une huile thermique, le Marlotherm S (voir propriétés en annexe n°11), dans la double enveloppe calorifugée. Cette huile, qui circule en boucle fermée, est mise en mouvement par une pompe à engrenages (13).

Le circuit de régulation de la température du Marlotherm comprend :

- trois résistances chauffantes de 2 kW chacune (14) ;
- un échangeur de chaleur multitubulaire en acier inox (15), dans lequel circule de l'eau à contre-courant pour refroidir l'huile (il n'est pas utilisé dans notre cas du fait des faibles concentrations de polluant à traiter et donc de la faible exothermicité effective);
- une vanne trois voies qui fait circuler une partie de l'huile soit dans l'échangeur, soit dans un simple tube ;
- un régulateur PID (de type Eurotherm 818) auto-réglable et auto-adaptif qui commande en continu, selon l'écart de température entre la consigne et la valeur réelle (mesurée dans la double enveloppe), la puissance de chauffe ainsi que la position d'ouverture de la vanne trois voies.

En raison des températures élevées, le circuit de l'huile thermique est équipé d'un vase d'expansion (12) en acier inox.

a.3. Appareillage de mesure et acquisition des résultats

Appareillage de mesure (et de contrôle)

- Pression : la régulation de pression est assurée par un régulateur PID (West 4200) qui actionne une vanne pneumatique en aval du séparateur (2) en fonction de la consigne et de la valeur mesurée au niveau du séparateur gaz-liquide (capteur de pression Huba Control 0-50 bar).
- Température : 8 sondes de type Pt 100 sont utilisées pour la mesure de la température le long du réacteur. Afin de vérifier l'absence ou la présence de gradient radial de

température, nous disposons également au milieu du réacteur d'une sonde spéciale formée de trois thermocouples de type K, chacun en retrait de 5 mm par rapport à l'autre et disposés sur un même diamètre.

Affichage et acquisition des résultats

Les températures et pressions mesurées sont visualisées sur des afficheurs et enregistrées en continu sur l'ordinateur à l'aide du logiciel DASYLab 7.

b. Oxydation continue

Preliminaires

Le chargement du catalyseur se réalise par une lente introduction des particules suivie d'une vibration de la paroi du réacteur, afin d'uniformiser la distribution des grains. Avant de procéder à un essai d'oxydation, il convient de prendre quelques précautions préliminaires, en particulier il faut vérifier l'étanchéité du réacteur en le mettant sous pression d'azote et en vérifiant la stabilité de la pression au cours de temps.

Avant de démarrer la série d'expériences d'oxydation, le lit de charbon a d'abord été saturé à 25°C avec la solution de 4AHB à 14,48 mol.m⁻³.

Les procédures de démarrage et d'arrêt du réacteur catalytique à lit fixe en fonctionnement continu sont décrites en annexe n°12.

Protocole opératoire

Le débit d'alimentation est vérifié périodiquement (toutes les heures) en mesurant, par la balance (7), la variation de masse de la solution d'alimentation au cours du temps.

Durant l'expérience, des prélèvements de liquide sont d'abord réalisés à intervalles de temps réguliers en 4 points différents de l'installation (Figure II-12) : bac d'alimentation, bride de sortie du réacteur, bride d'entrée du réacteur, sortie du pilote (au niveau du séparateur) pour vérifier la cohérence des résultats et l'obtention du régime permanent. Avant chaque prélèvement, il faut purger les vannes d'échantillonnage.

Suivant les conditions opératoires, le temps de mise en régime varie de 5 à 8 heures. Lorsque le régime stationnaire est atteint, on prélève des échantillons le long de l'axe du lit, à contre sens de l'écoulement des fluides (pour éviter toute interférence sur les mesures ultérieures).

Ces différents échantillons sont analysés par chromatographie en phase liquide (cf. chapitre II, paragraphe 2.1.2) afin d'obtenir les profils axiaux de concentrations des polluants et des intermédiaires réactionnels formés.

Conditions opératoires

Différentes séries d'expériences ont été réalisées sur le même lit de charbon :

- oxydation continue d'une solution de 4AHB à 14,48 mol.m⁻³;
- oxydation continue d'une solution de mélange équimolaire 4AHB - phénol (de concentrations totales 14,48 mol.m⁻³ et 51,64 mol.m⁻³);
- oxydation continue de solutions de phénol (25,82 mol.m⁻³).

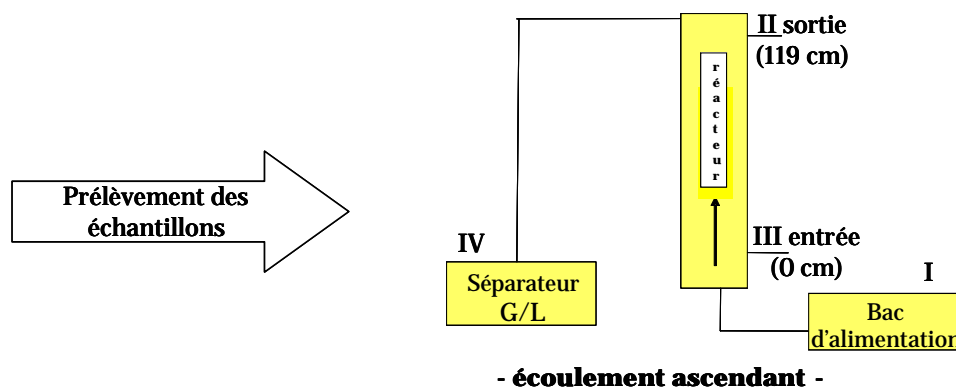


Figure II-12. Points de prélèvement avant l'obtention du régime

Nous avons conservé le même charbon actif (Merck 2514, 1,25...1,6 mm) que celui employé dans l'autoclave et par Suwanprasop (2005) dans le même lit fixe.

L'ensemble des conditions opératoires étudiées est récapitulé dans le tableau ci-dessous :

Tableau II-7. Conditions opératoires de l'oxydation continue en lit fixe

Composition de la solution à traiter	Concentration totale	
	(g.L ⁻¹)	(mol.m ⁻³)
4AHB	2	14,48
Mélange équimolaire 4AHB – phénol (expériences non exploitées)*	2	17,22
Mélange équimolaire 4AHB - phénol	6	51,64
Phénol	2,43	25,82
Autres paramètres		
Débit d'alimentation de solution à traiter : $Q_L = 0,5, 1$ ou 2 L.h^{-1}		
Catalyseur : charbon actif Merck 2514 en grains (1,25...1,6 mm), masse du lit = 320 g		
Gaz réactif : air ou air enrichi en oxygène		
Débit d'alimentation de gaz : $Q_G = 100 \text{ NL/h}$ (CNTP)		
Pression totale du gaz : 6 bar		
Pression partielle d'oxygène : 0,5, 1,2 ou 2 bar		
Sens d'écoulement des phases : co-courant ascendant ou descendant		
Température de réaction : 140°C		

* la mise en régime pour cette série d'expériences (concentration totale 2 g.L⁻¹) n'était pas réalisée à la fin d'une journée, donc nous n'avons pas pu exploiter ces données.

c. Procédé séquentiel adsorption – oxydation

Modifications préalables

Le pilote utilisé pour l'oxydation catalytique continue a également servi à réaliser trois cycles du procédé séquentiel ADSorption – OXYdation AD-OX (adsorption à froid suivie de l'oxydation batch à chaud et sous pression). Pour que le procédé AD-OX soit mis en œuvre, certaines modifications ont été réalisées sur le pilote : le bac de stockage des produits (3) (Figure II-11)

est connecté à la pompe doseuse (8) et, entre les deux, est monté un échangeur (16*) qui refroidit la solution de polluants sortant du lit fixe (à 140°C) pour protéger la membrane de la pompe. La sortie de la pompe est équipée d'une capacité anti-pulsatoire (tampon d'air) (17*) pour régulariser le débit et d'un débitmètre à flotteur (18*) (puisque la mesure par la balance n'est plus possible).

Le circuit du liquide dans la boucle est représenté par les flèches bleues sur la Figure II-11.

Protocole opératoire de l'oxydation batch

Le protocole opératoire est semblable à celui utilisé pour l'OCVH en mode continu (annexe n°12). Le seul mode d'écoulement des fluides étudié ici est le co-courant ascendant.

Avant de démarrer la chauffe (température de consigne = 140°C), nous avons fait un prélèvement à froid en sortie du lit fixe.

Lorsque la température et la pression du réacteur (sous N₂) sont stabilisées, un 2^{ème} prélèvement est réalisé avant l'introduction du gaz réactif (mélange O₂/N₂ : 85/15). Après le début de la réaction, des prélèvements sont pris à intervalles de temps réguliers jusqu'à atteindre une concentration très faible des polluants. Les prélèvements ne sont faits qu'en sortie du lit fixe pour minimiser le plus possible la perte de solution.

Les procédures d'arrêt du réacteur sont identiques à celles du mode continu (annexe n°12).

Conditions opératoires

Les oxydations en boucle simulant le procédé AD-OX ont été réalisées (toujours sur le même lit de charbon que celui utilisé en mode continu) pour le cas d'un lit saturé par un mélange équimolaire 4AHB - phénol de concentration totale 51,64 mol.m⁻³. C'est là la différence principale avec le procédé AD-OX réel, puisque l'étape d'adsorption s'achèverait bien avant la saturation du lit pour maintenir un seuil limite de pollution en sortie du lit.

La saturation du lit préliminaire au 1^{er} essai d'oxydation n'a pas été exploitée (et n'est pas détaillée dans le tableau), car le lit de CA était chargé et non homogène à la fin de la série d'oxydations continues.

L'oxydation de l'essai 3 a été réalisée pour éliminer du charbon usagé les espèces adsorbées (réversiblement) afin de déterminer ultérieurement sa capacité résiduelle d'adsorption.

Les autres propriétés physiques de ce charbon ont été mesurées (cf. Chapitre II, paragraphe 2.2.) à l'issue de cette dernière oxydation.

L'ensemble des conditions opératoires étudiées est récapitulé dans le Tableau II-8.

Tableau II-8 Conditions opératoires AD-OX

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
ETAPE OX (oxydation en boucle)			
Lit et solution à traiter	Lit de charbon actif Merck (320 g, grains de 1,25...1,6 mm) saturé à 25°C par un mélange équimolaire 4AHB – phénol à 51,64 mol.m ⁻³		
Volume initial de solution circulant en boucle (mélange équimolaire 4AHB – phénol à 51,64 mol.m ⁻³)	2 L	1,5 L	1,3 L
Débit de circulation pendant l'étape d'oxydation (Q_{L2})	2 L.h ⁻¹	0,5 L.h ⁻¹	2 L.h ⁻¹
Durée de l'oxydation	28 h	21 h	26 h
Gaz réactif : air enrichi en oxygène (mélange O ₂ /N ₂ : 85/15)			
Débit d'alimentation de gaz : $Q_G = 100$ NL/h (CNTP)			
Pression totale: 6 bar			
Pression partielle d'oxygène: 2 bar			
Sens d'écoulement des phases: co-courant ascendant			
Température de réaction : 140°C			
ETAPE AD (adsorption continue), ici jusqu'à saturation du lit			
Débit de circulation de solution à traiter pendant l'étape d'adsorption (Q_{L1})	3 L.h ⁻¹		
Concentration totale de la solution d'alimentation (mélange équimolaire 4AHB – phénol) (mol.m ⁻³)	51,64	51,64	-
Durée de l'adsorption	4,8 h	6,6 h	-
Sens d'écoulement des phases: co-courant ascendant			
Température d'adsorption : 25°C			

Dans les trois chapitres qui suivent (chapitres III, IV et V), le travail concernant la modélisation, bien que faisant partie intégrante de mon mémoire, est l'œuvre de Dr. Carine JULCOUR qui s'est beaucoup investie pour valoriser ce travail. Je voudrais lui adresser tous mes remerciements pour sa participation active dans ce domaine que je ne maîtrise pas personnellement.

Chapitre III

Adsorption sur charbon actif

III. Adsorption sur charbon actif

1. Introduction

Dans ce chapitre, une étude de l'adsorption sur charbon actif a été conduite dans des conditions très variées en fonction des besoins divers de ce travail. Rappelons que notre objectif est de mettre en œuvre différentes techniques de traitement d'eau polluée pour des composés non biodégradables et, en particulier, de procéder à une étude préliminaire du nouveau procédé AD-OX qui utilise l'oxydation catalytique comme régénération de l'adsorbant.

Du point de vue adsorption il faudra donc envisager des mesures sur du charbon neuf, caractéristiques du procédé d'adsorption traditionnel, puis sur du charbon ayant travaillé en oxydation catalytique de façon à représenter l'étape d'adsorption du procédé AD-OX.

De nombreuses études précédentes ont porté sur le traitement d'eau phénolée et nous avons donc conservé le phénol comme polluant de référence, avant d'étudier le traitement d'un autre polluant, l'acide 4-hydroxybenzoïque, et le traitement des deux polluants mélangés.

Enfin pour des raisons d'interprétation de données en réaction catalytique sur Charbon Actif (CA) il sera nécessaire de connaître les quantités de polluant adsorbées et leur variation au cours de la réaction. Pour ce faire il faudra donc obtenir les isothermes d'adsorption aux conditions réactionnelles, en température et pression, mais sous atmosphère inerte d'azote pour éviter l'oxydation.

Par manque de quantité importante de charbon actif usagé par oxydation l'essentiel du travail sur l'adsorption a été mené avec du charbon neuf.

Comme l'oxydation catalytique en voie humide, le procédé AD-OX est particulièrement adapté au traitement d'eau polluée par des composés aromatiques. Les polluants types choisis dans cette étude sont le phénol et l'acide 4-hydroxybenzoïque. Au cours de travaux précédents (Suwanprasop, 2005), l'étape d'oxydation catalytique sur charbon actif a été étudiée dans le cas particulier d'eau polluée par du phénol pur. Ce premier choix avait été motivé par la présence largement répandue de cette molécule dans les eaux industrielles et le choix généralisé du phénol comme polluant type dans la bibliographie. Notre travail s'inscrit dans la suite logique de cette première étude justifiant ainsi le choix de la molécule de phénol pour l'étape d'adsorption. L'objectif final de ce procédé étant l'assainissement d'eaux industrielles complexes, une seconde molécule a été introduite. La problématique du traitement des effluents aqueux issus de l'industrie de l'huile d'olive (margines) et, plus généralement, des effluents de l'industrie agroalimentaire, nous a conduit à choisir comme second polluant une molécule présente dans ces eaux : l'acide 4-hydroxybenzoïque, noté par la suite 4AHB. L'adsorption de ces composés seuls ou en mélange a été étudiée sans ajustement de *pH*. Outre leur caractère courant, ces composés présentent un autre intérêt notable : leur forte solubilité permet de balayer une large gamme de concentrations. Divers mélanges ont été testés afin de mettre en évidence les effets de compétition entre ces deux molécules.

Dans le procédé AD-OX, l'adsorption entre en jeu au cours des deux étapes. Elle a lieu à température ambiante durant l'opération d'adsorption, mais aussi à 150°C pendant l'oxydation. Au cours de cette seconde étape, dès le premier cycle, les propriétés physiques du charbon actif se modifient puisque l'activité catalytique chute très fortement (voir Chapitre IV, paragraphe 1.1.1.). Une étude spécifique de l'adsorption du charbon actif usagé a ainsi été nécessaire. Dans ce contexte, les conditions de travail ont donc été les suivantes :

- étude de l'adsorption à température ambiante des composés seuls et en mélange (mélange équimolaire, excès de phénol, excès de 4AHB) ;
- étude de l'adsorption sur charbon actif neuf et usagé du 4AHB seul à 150°C ;
- étude de l'adsorption sur charbon actif usagé du mélange équimolaire 4AHB - phénol à 150°C, pour mieux interpréter les résultats de la cinétique d'oxydation en incluant la variation du réactif adsorbé durant l'oxydation batch.

De manière classique, ces études ont consisté à déterminer expérimentalement des dynamiques et/ou des isothermes d'adsorption dans les conditions précitées. Les conditions expérimentales mises en place pour obtenir ces résultats expérimentaux sont décrites dans le Chapitre II.

Il est important de préciser que l'aspect fondamental de l'adsorption ne sera pas placé au cœur de ce travail. Le premier intérêt de cette étude est de faire le constat des effets de compétition entre les deux molécules cibles. Nous nous limiterons à avancer quelques hypothèses pour comprendre les interactions mises en jeu. Le second intérêt de ce travail est d'obtenir des modèles mathématiques qui seront ensuite intégrés au programme de modélisation du procédé AD-OX complet.

2. Adsorption sur charbon actif neuf

Dans cette première partie, l'adsorption du phénol et du 4AHB a été étudiée séparément pour chaque constituant en solution aqueuse en condition de température ambiante propice à une bonne séparation et sous atmosphère d'air. Dans un premier temps il convient de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide - solide étudié. Rappelons que le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voire instantané, mais qu'en réalité dans un grain adsorbant poreux c'est la migration de l'espèce adsorbée qui induit une certaine cinétique dite d'adsorption, en fait due à la diffusion dans les pores (et/ou de surface).

Le charbon actif utilisé est du charbon Merck 2514 dont les propriétés sont fournies dans le chapitre précédent (Chapitre II, paragraphe 1.3.). Des essais préliminaires ont donc été menés sur deux tailles de charbon actif (CA) et sur des temps suffisamment longs pour s'assurer de la stabilité de la concentration.

2.1. Adsorption mono-constituant

2.1.1. Adsorption du phénol en phase aqueuse

a. Estimation du temps d'équilibre pour le phénol sur charbon actif à température ambiante

L'évolution de la concentration du phénol au cours d'une expérience d'adsorption est présentée sur la Figure III-1. Deux tailles de particules de charbon actif ont été successivement utilisées dans une solution de concentration initiale en phénol de 15 mol.m^{-3} . La première taille (1,25...1,4 mm) est obtenue par tamisage du charbon Merck d'origine, alors que la seconde (0,2...0,4 mm) est issue d'une opération de broyage/tamisage de ce dernier.

Dans les deux cas présentés, la concentration décroît en apparence exponentiellement au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon et le phénol présent dans la solution aqueuse. Au bout d'environ 120 minutes, la concentration n'évolue plus pour les grains plus petits (0,2...0,4 mm) alors que l'équilibre n'est pas encore atteint pour les grains de grande dimension (1,25...1,4 mm). La comparaison de ces deux dynamiques montre que la vitesse d'adsorption est nettement plus lente pour des grains de grande taille. Cette différence s'explique par les phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption. Dans le cas du charbon actif, aux tailles de particules choisies, la cinétique apparente d'adsorption n'est pas limitée par le processus de transport externe à travers le film en surface du grain dès que les vitesses d'agitation du réacteur batch sont suffisantes pour mettre les particules en suspension. Seul le transport interne dans les pores du CA réduit la vitesse de fixation du polluant sur les sites d'adsorption du CA. Le temps caractéristique de diffusion augmente, quand la longueur des pores et donc la taille des grains poreux augmentent.

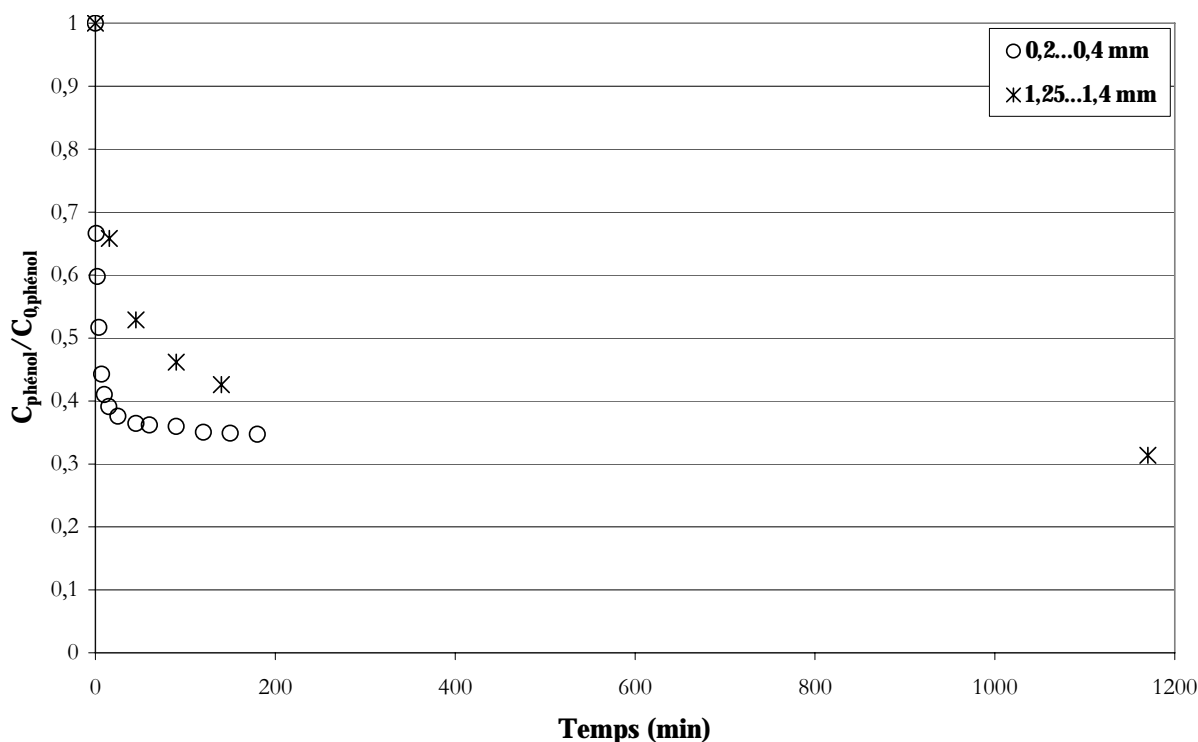


Figure III-1. Influence de la taille des grains de charbon actif sur l'évolution de la concentration en phase liquide pendant l'adsorption du phénol à température ambiante ($C_{0,\text{phénol}} = 15 \text{ mol.m}^{-3}$, $V_{\text{solution}} = 300 \text{ mL}$, $m_{\text{CA}} = 1,5 \text{ g}$)

Il est par contre intéressant de noter que le broyage n'a pas modifié la capacité d'adsorption du CA puisque la concentration finale est quasiment identique avec les deux tailles de CA. A cette échelle de taille, le broyage ne donne donc pas accès à une porosité interne inaccessible avec les grains d'origine ; de même il ne produit pas de bouchage de pores significatif.

Des résultats similaires ont d'ailleurs été plusieurs fois reportés (McKay et Duri, 1989 ; Wang *et coll.*, 1997).

Cette première étude nous permet de constater qu'une taille de grains comprise entre 0,2 mm et 0,4 mm conduit à un temps de mise en contact très réduit par rapport au charbon initial pour atteindre un même équilibre. Dans la suite de ce travail, nous choisirons donc cette taille de charbon pour effectuer l'étude de l'adsorption du phénol et nous considérerons l'équilibre atteint au bout de 180 min. En fin de chapitre une étude détaillée de la dynamique d'adsorption confirme que la durée de 180 minutes est bien supérieure dans tous les cas au temps d'obtention de l'équilibre.

b. Isothermes d'adsorption

Rappelons qu'à température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mol par kg d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mol.m^{-3}).

b.1. Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est défini par la relation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \tag{III-1}$$

Les paramètres K_F et n sont déterminés graphiquement en exprimant $\text{Log } q_e$ en fonction de $\text{Log } C_e$. La pente de la droite est la constante $1/n$ et l'ordonnée à l'origine $\text{Log } K_F$.

La Figure III-2 représente dans le cas du phénol le résultat de l'ajustement des constantes K_F et n . Le coefficient de corrélation R^2 exprime l'adéquation entre les points expérimentaux et le modèle après optimisation des paramètres.

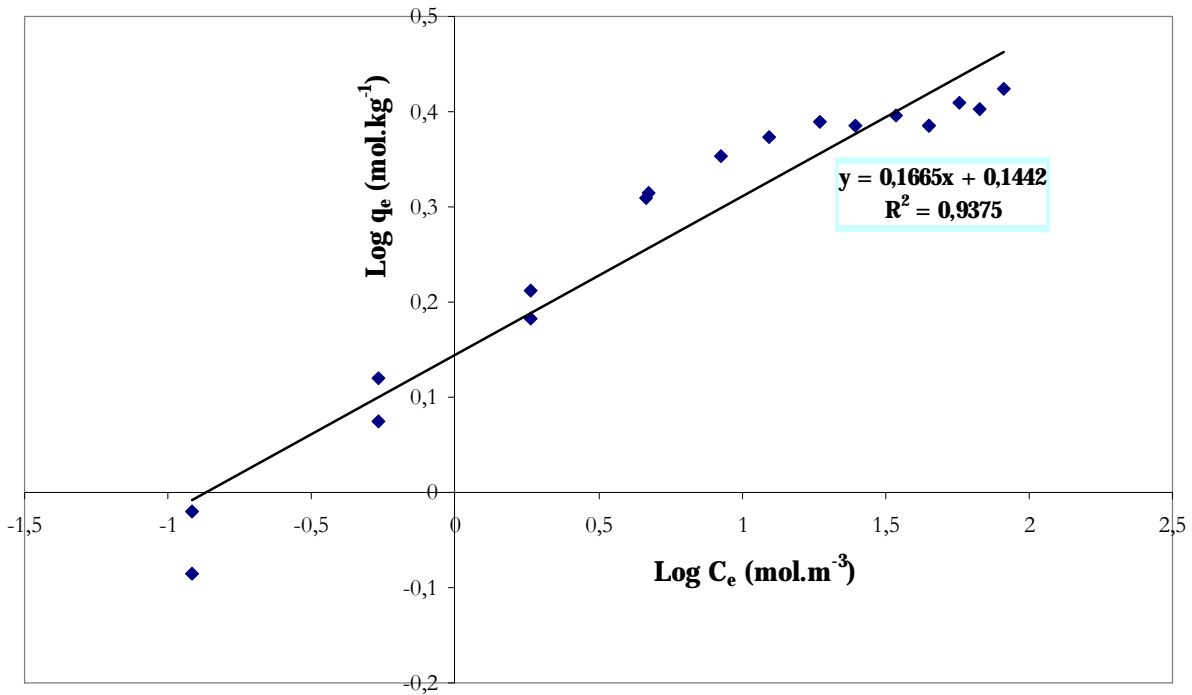


Figure III-2 Linéarisation de l'équation Freundlich pour l'adsorption du phénol sur CA à température ambiante

b.2. Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est représenté par la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \tag{III-2}$$

où q_{\max} est la quantité d'adsorption maximale (mol.kg⁻¹CA) ;

K_L - la constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir (m³.mol⁻¹).

Pour obtenir ces deux paramètres d'équilibre du modèle Langmuir, deux versions de linéarisation peuvent être envisagées. La première version consiste à représenter $\frac{C_e}{q_e}$ en

fonction de C_e (Figure III-3). La pente est $\frac{1}{q_{\max}}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{\max} \cdot K_L}$.

La seconde version de linéarisation est représentée sur la Figure III-4. Les grandeurs exprimées en abscisse et en ordonnée sont $\frac{1}{C_e}$ et $\frac{1}{q_e}$. La droite ainsi représentée a une pente $\frac{1}{q_{\max} \cdot K_L}$ et une ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{\max}}$.

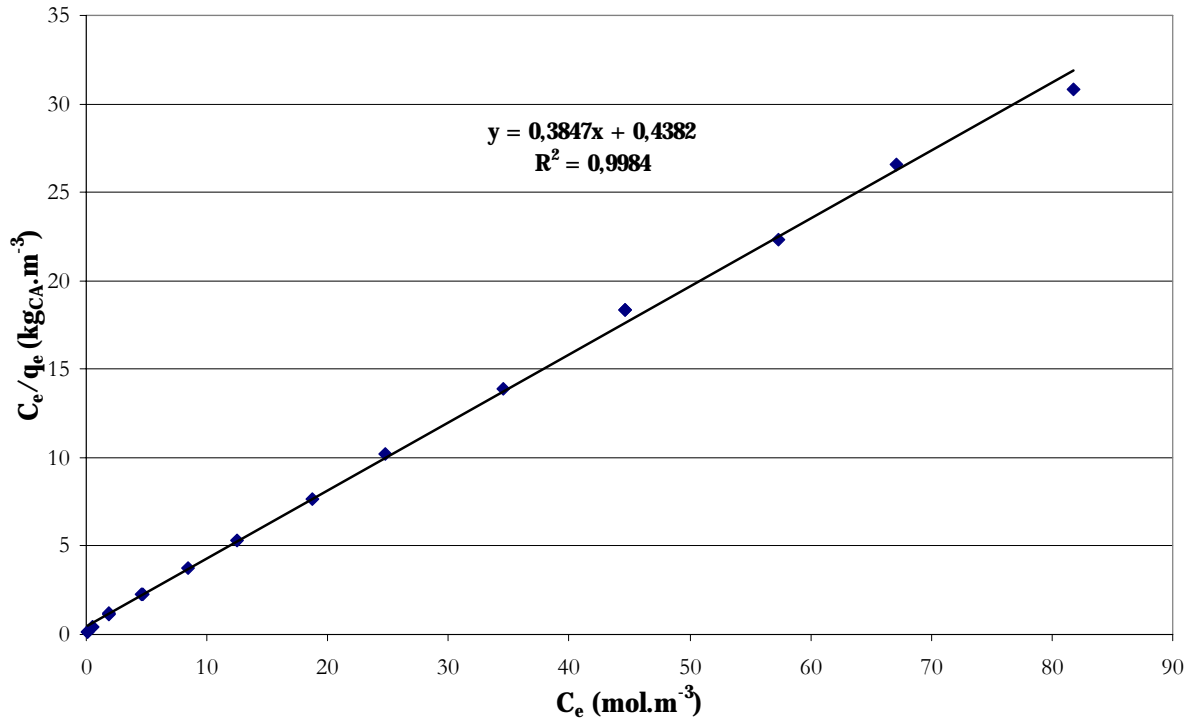


Figure III-3. Linéarisation (version 1) de l'équation Langmuir pour l'adsorption du phénol

sur CA à température ambiante :
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L}$$

En comparant les deux courbes de linéarisation du modèle Langmuir, nous remarquons que la représentation graphique $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$ donne la modélisation la plus fidèle aux points

expérimentaux. La représentation $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ a pour effet de donner une importance élevée

aux points à faibles concentrations, domaine le plus entaché d'erreurs expérimentales. Ce comportement est confirmé par la comparaison des coefficients de régression linéaire $R^2 = 0,998$ contre $0,853$. La méthode de linéarisation choisie par la suite pour le modèle

Langmuir sera la représentation de $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e . Il convient cependant de noter

qu'une représentation précise par l'équation de l'isotherme des données aux faibles concentrations est cruciale pour une bonne conception et modélisation du procédé d'adsorption.

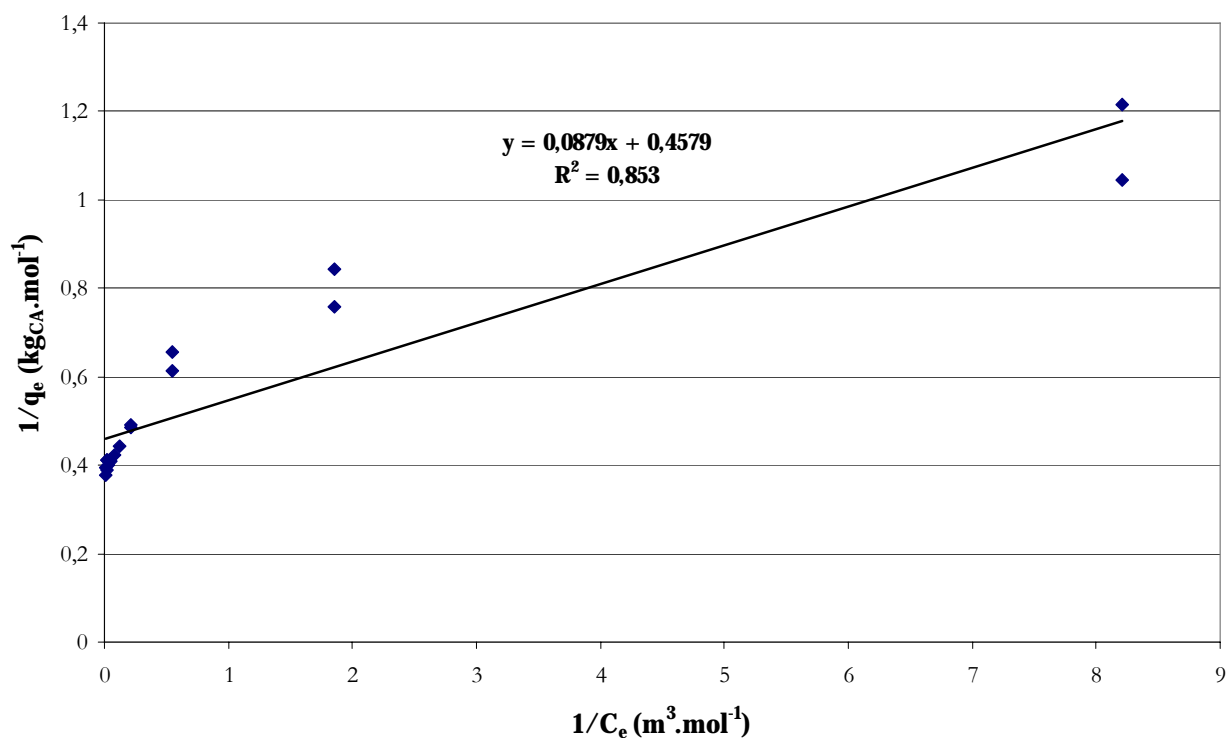


Figure III-4 Linéarisation (version 2) de l'équation Langmuir pour l'adsorption du phénol sur

CA à température ambiante :
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}}$$

c. Isotherme d'adsorption pour le phénol à température ambiante

La Figure III-5 représente l'isotherme d'adsorption sur charbon actif du phénol en solution aqueuse obtenue expérimentalement et les trois modèles mathématiques abordés dans le paragraphe précédent : le modèle de Freundlich, le modèle de Langmuir version 1 et le modèle de Langmuir version 2. Bien que ce dernier ait été remis en question, il nous a semblé intéressant de le faire apparaître sur le graphique pour appuyer ce choix.

L'isotherme d'adsorption du phénol présente une allure classique d'isotherme de type I. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation. La quantité maximale adsorbée q_{max} est $2,6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Ce charbon présente une particularité intéressante : il est efficace dès les faibles concentrations. Ce type d'isotherme est généralement caractéristique d'un charbon microporeux (Sun et Meunier, 2003). La taille des pores est de l'ordre de celle des molécules du phénol, il n'y a donc pas la possibilité de former des couches supplémentaires. Dans le cas du charbon utilisé, ses caractéristiques physiques font état d'un charbon mésoporeux ($0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et microporeux ($0,37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), le volume macroporeux n'étant pas déterminé par la méthode B.E.T. L'isotherme obtenue ne peut donc pas être uniquement interprétée par une adsorption physique.

Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour modéliser cette isotherme et les différents paramètres et les coefficients de corrélation sont rassemblés dans le Tableau III-1.

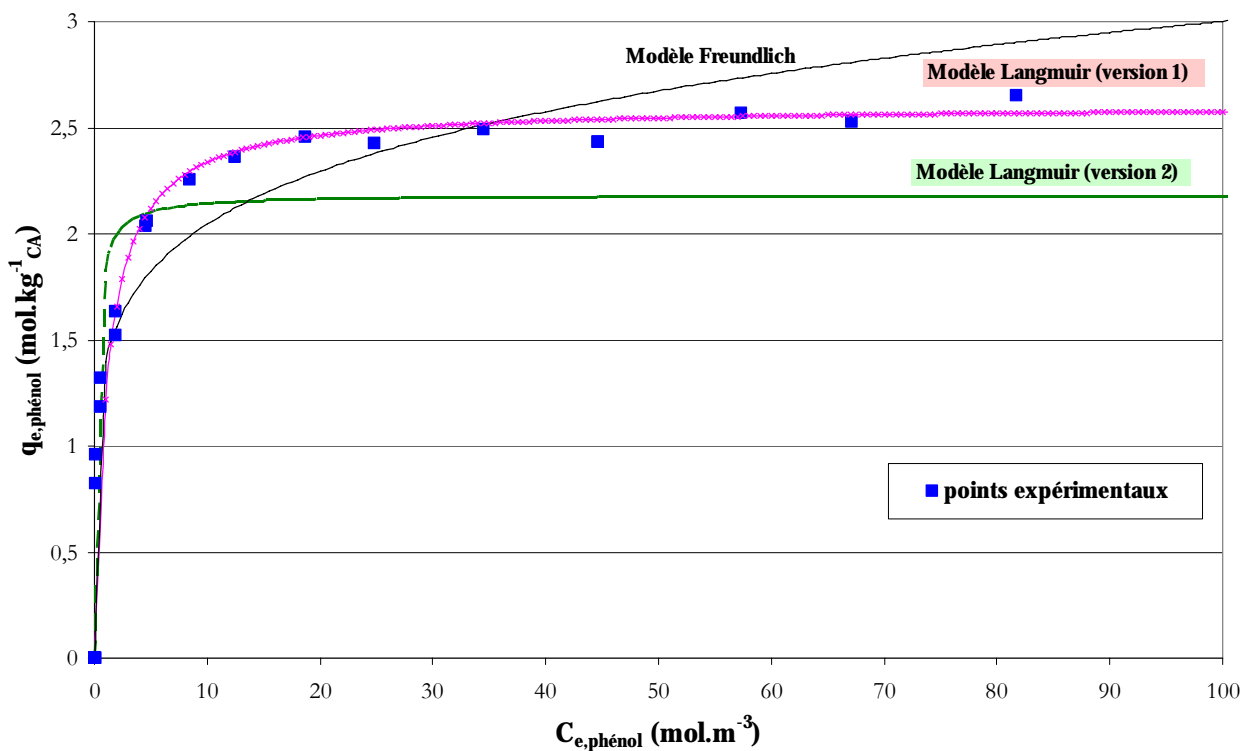


Figure III-5. Isotherme d'adsorption du phénol sur CA à température ambiante ($4 < pH < 5$)

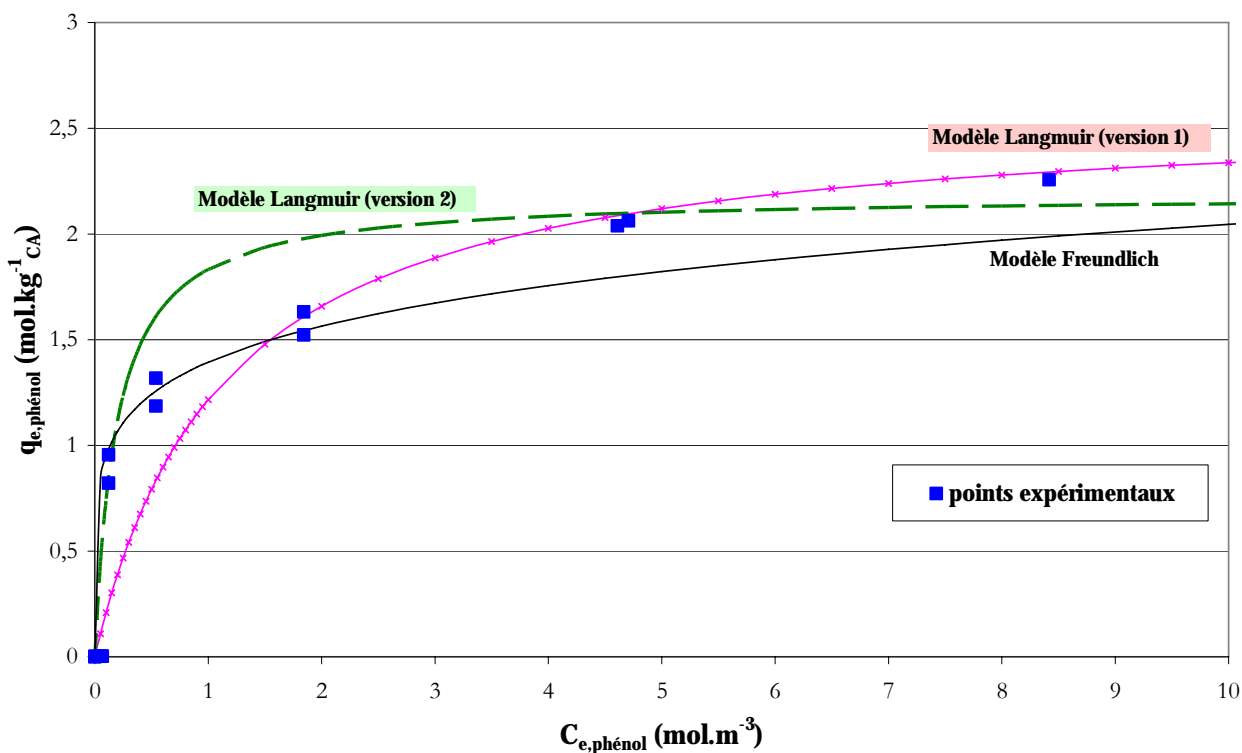


Figure III-6. Isotherme d'adsorption du phénol sur CA à température ambiante - domaine des faibles concentrations ($4 < pH < 5$)

Tableau III-1. Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur CA à température ambiante

Adsorbant	Modèle Freundlich			Modèle Langmuir (version 1)		
	K_F (mol.kg ⁻¹ .(m ³ .mol ⁻¹) ^{1/n})	1/n (-)	R^2	q_{max} (mol.kg ⁻¹)	K_L (m ³ .mol ⁻¹)	R^2
CA	1,3938	0,1665	0,9375	2,60	0,878	0,9984
phénol				Modèle Langmuir (version 2)		
				2,18	5,209	0,853

Le modèle de Langmuir (version 1) donne une bonne représentation de l'isotherme du phénol ($R^2 = 0,9984$). La présence d'un long plateau (Figure III-5) indique une faible formation multicouches. Dans le domaine des faibles concentrations (Figure III-6), ni ce modèle ni le modèle de Freundlich ne permettent de reproduire correctement l'isotherme d'adsorption expérimentale. La théorie de Langmuir avait été établie dans le cas de l'adsorption de gaz sur les solides et dans des conditions restrictives : adsorption monocouche, sites d'adsorption énergétiquement équivalents, une seule molécule par site, pas d'interactions entre les molécules. Cette théorie peut s'appliquer dans le cas des gaz, mais cette vision apparaît moins adaptée dans le cas de l'adsorption en solution aqueuse. Néanmoins, même si l'équation de Langmuir obtenue ne permet pas de rendre compte précisément des mécanismes d'adsorption, elle présente une relation empirique simple permettant de décrire les courbes expérimentales obtenues.

Remarquons dans la Figure III-5 l'influence du mode de linéarisation de l'équation de Langmuir sur la détermination de l'équation : le choix de la modélisation de Langmuir basée sur la deuxième version de linéarisation ne permet pas de représenter aussi bien les résultats expérimentaux, en particulier au niveau du plateau.

L'ensemble des données expérimentales et des calculs effectués pour l'adsorption du phénol sur CA à température ambiante sont regroupées dans l'annexe n°13.

2.1.2. Adsorption de l'acide 4-hydroxybenzoïque en phase aqueuse

a. Isotherme d'adsorption pour l'acide 4-hydroxybenzoïque - comparaison avec le phénol

La Figure III-7 représente les isothermes d'adsorption du 4AHB et du phénol, seuls, à température ambiante. Pour le 4AHB, le pH n'a pas été contrôlé, mais il reste compris entre 3,5 et 4.

L'ensemble des données expérimentales et des calculs effectués pour l'adsorption du 4AHB sur CA à température ambiante sont regroupés dans l'annexe n°14.

L'isotherme du 4AHB est du même type que celle du phénol : c'est une isotherme de type I. Dans le Tableau III-2 sont rassemblés les paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir (version 1) pour les deux espèces. La capacité d'adsorption du 4AHB est légèrement plus élevée que celle du phénol dont l'isotherme se situe toujours en dessous. Les valeurs des paramètres de Langmuir confirment ce résultat. La constante K_L , constante d'équilibre d'adsorption, est plus élevée pour le 4AHB traduisant une montée plus rapide vers le plateau et donc une bien meilleure possibilité de récupération par adsorption (Piscopo, 2002).

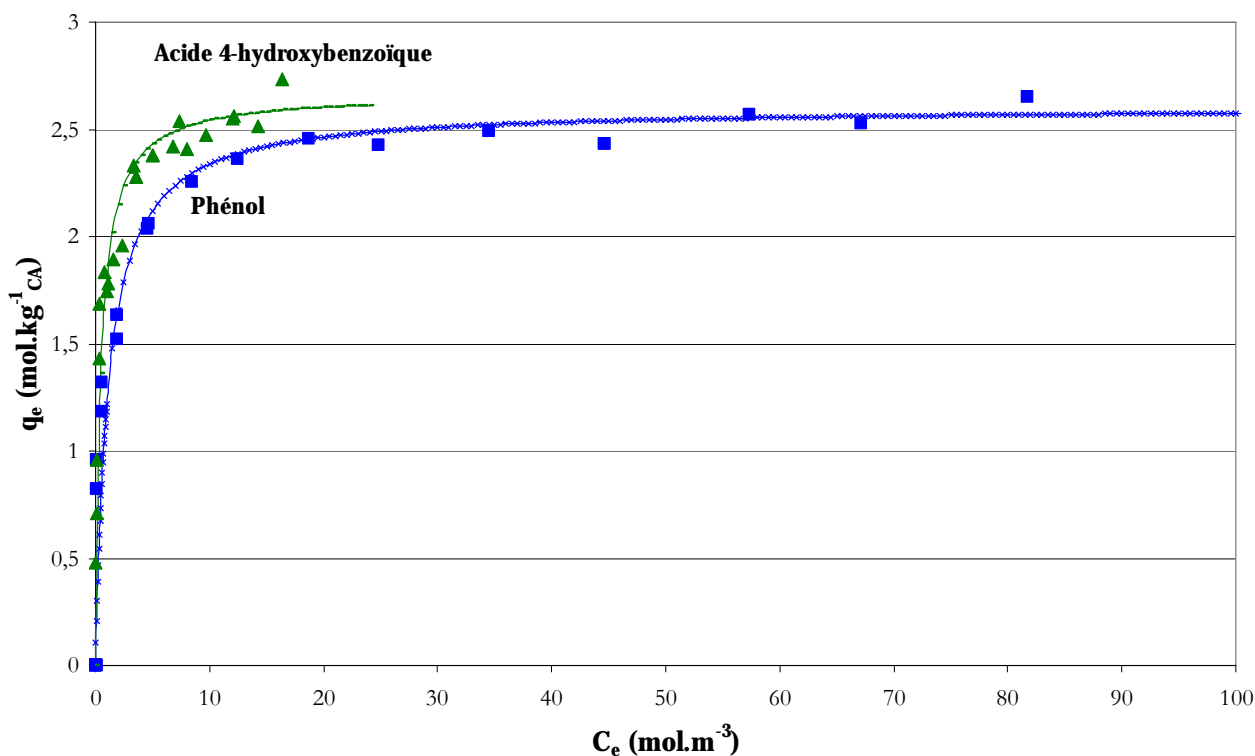


Figure III-7. Isothermes d'adsorption du 4AHB et du phénol, seuls en solution, sur CA à température ambiante : points expérimentaux (symboles) et modèles (traits continus)

La différence en termes de capacité maximale d'adsorption est moins marquée : $2,66 \text{ mol.kg}^{-1}_{CA}$ pour le 4AHB contre $2,60 \text{ mol.kg}^{-1}_{CA}$ pour le phénol. Ces résultats peuvent être rapprochés des différences de solubilité car plus une espèce est soluble moins elle s'adsorbe sur un même adsorbant. Ici la différence de solubilité est très importante et, la solubilité beaucoup plus faible du 4AHB (36 mol.m^{-3} contre 925 mol.m^{-3}), peut expliquer sa meilleure adsorption.

Tableau III-2. Paramètres d'adsorption du 4AHB et du phénol sur CA à température ambiante

Adsorbant/adsorbat	$T = 20^{\circ}\text{C}$
CA/4AHB	$q_{\max} = 2,66 \text{ mol.kg}^{-1}_{CA}$ $K_{L,4AHB} = 2,091 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$
CA/phénol	$q_{\max} = 2,60 \text{ mol.kg}^{-1}_{CA}$ $K_{L,\text{phénol}} = 0,878 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

La littérature met aussi l'accent sur l'influence de la nature des substituants. Dans le cas de molécules aromatiques, l'adsorption est le fruit de plusieurs mécanismes possibles dans lesquels intervient le système $\pi - \pi$ du noyau aromatique : l'interaction $\pi - \pi$ et la formation d'un complexe donneur – accepteur d'électrons (Terzyk, 2003 ; Moreno-Castilla, 2004 ; Dabrowski *et coll.*, 2005). Cette interaction s'effectue entre le système π du noyau aromatique, déficitaire en électrons, et le système π en surface des couches de charbon, donneur d'électrons. Le 4AHB possède en plus du phénol un groupement $-\text{COOH}$. Dans l'eau, il est partiellement dissocié : la forme $-\text{COOH}$ exerce sur le noyau aromatique de la molécule des effets inductifs et mésomères attracteurs alors que la forme $-\text{COO}^-$ a plutôt des effets donneurs. La forme $-\text{COOH}$ aurait donc tendance à augmenter la force des interactions alors que la forme $-\text{COO}^-$ la diminue. De

plus, cette seconde forme chargée peut créer des interactions/répulsions de nature électrostatique selon le type de charbon. Dans notre domaine de pH ($3,5 < pH < 4$), la forme prépondérante prise par le 4AHB est la forme non ionique. Dans ce cas les interactions sont plus fortes : en accord avec les résultats obtenus, la capacité d'adsorption est donc plus élevée.

b. Isotherme d'adsorption pour l'acide 4-hydroxybenzoïque – influence de la température

L'adsorption à température ambiante n'est que la première étape du procédé AD-OX étudié au cours de ce travail. La seconde étape de ce procédé est une étape d'oxydation à $150^{\circ}C$ et 50 bar au cours de laquelle l'adsorption a aussi son importance. En effet, les capacités d'adsorption à cette température vont conditionner les performances de la réaction d'oxydation puisque le charbon y tient lieu de catalyseur. Les résultats présentés dans ce paragraphe concernent donc l'étude de l'influence de la température sur l'adsorption. Ils nous permettront ensuite de définir le modèle mathématique qui décrit le mieux l'isotherme d'adsorption à $150^{\circ}C$.

La Figure III-8 permet de comparer les isothermes d'adsorption du 4AHB obtenues à température ambiante et à $150^{\circ}C$. Il faut cependant rappeler que les isothermes à température ambiante ont été obtenues sous atmosphère d'air alors que celles à $150^{\circ}C$ l'ont été sous atmosphère inerte d'azote (pour éviter l'oxydation simultanée).

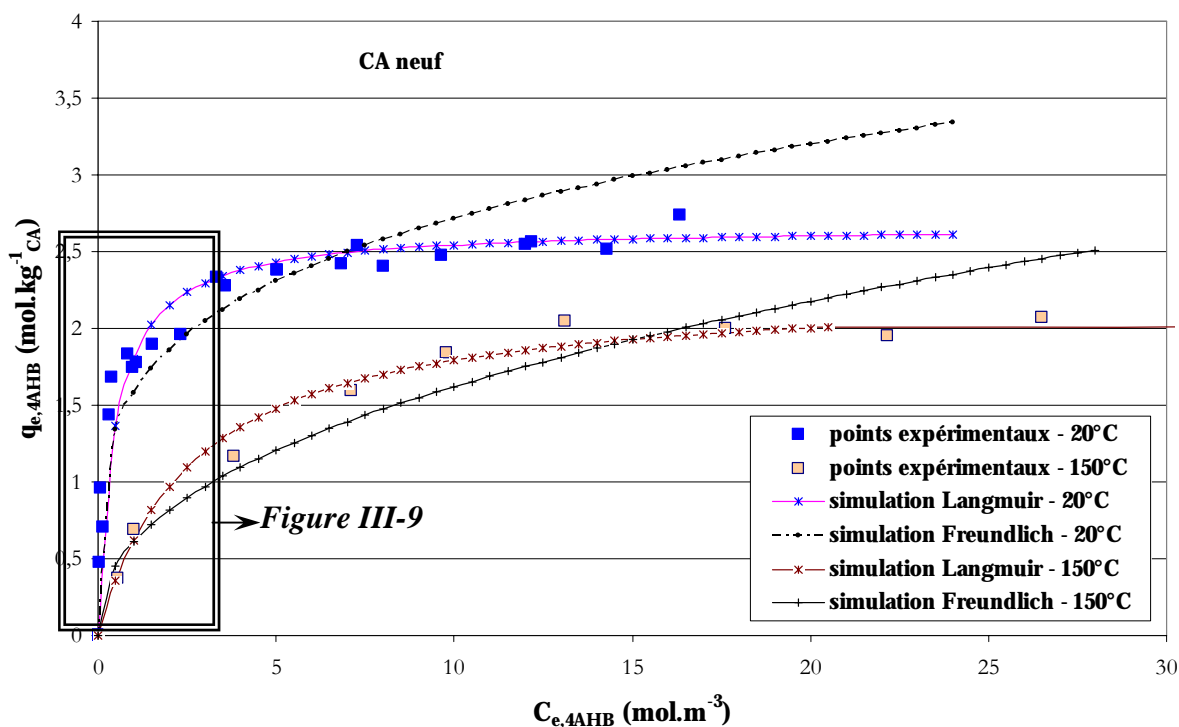


Figure III-8 Influence de la température sur l'isotherme d'adsorption du 4AHB seul sur CA ($T = 20^{\circ}C$ et $T = 150^{\circ}C$)

Les données expérimentales et des calculs effectués pour l'adsorption du 4AHB sur CA à $150^{\circ}C$ sont regroupés dans l'annexe n°15.

En accord avec la bibliographie, les résultats présentés sur la Figure III-8 montrent que les capacités d'adsorption du charbon actif sont fortement affectées par le changement de température, ce résultat étant particulièrement marqué aux faibles concentrations où la diminution peut atteindre 70% (Figure III-9).

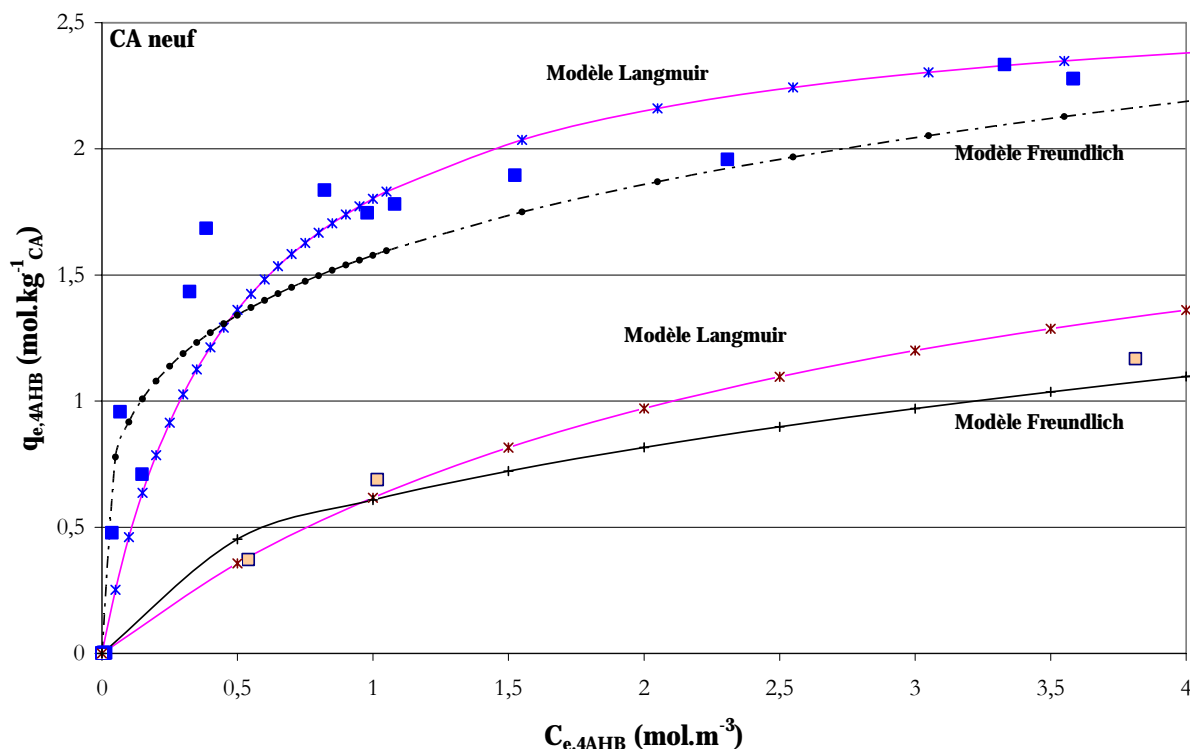


Figure III-9. Détail de la Figure III-8 - domaine des faibles concentrations ($T = 20^{\circ}\text{C}$ et $T = 150^{\circ}\text{C}$)

Dans le Tableau III-3 sont rassemblés les paramètres de Langmuir et Freundlich pour les deux températures. Comme à température ambiante, le modèle de Langmuir modélise correctement l'isotherme d'adsorption du 4AHB à 150°C ($R^2 = 0,9946$). Les valeurs des paramètres traduisent la chute des performances du charbon : la capacité maximale d'adsorption et la constante d'équilibre sont plus élevées à température ambiante (respectivement $2,66 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $2,091 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$) qu'à 150°C (respectivement $2,27 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $0,373 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$).

Tableau III-3. Paramètres des modèles pour le 4AHB à 20°C et à 150°C

Adsorbant/ Adsorbat	<i>Modèle Freundlich</i>			<i>Modèle Langmuir</i>		
	K_F ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$) ^{1/n}	$1/n$ (-)	R^2	q_{\max} (mol.kg^{-1})	K_L ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)	R^2
CA/4AHB à 20°C	1,578	0,2358	0,8630	2,66	2,091	0,9968
CA/4AHB à 150°C	0,608	0,4255	0,9397	2,27	0,373	0,9946

2.2. Adsorption compétitive acide 4-hydroxybenzoïque - phénol en phase aqueuse

L'adsorption d'un seul constituant (phénol ou 4AHB) représente la première étape de notre travail. La suite de cette étude est consacrée à l'adsorption des mélanges binaires de ces deux composés phénoliques : mélange initial équimolaire (50% - 50%), mélange avec un excès de phénol (30% - 70%) et mélange avec un excès de 4AHB (70% - 30%). La démarche adoptée est

la même que pour l'étude des constituants seuls : suivi des dynamiques d'adsorption des deux constituants à température ambiante pour déterminer le temps d'équilibre, établissement des isothermes d'adsorption à température ambiante, puis à 150°C. Nous envisageons ensuite leur représentation par des modèles simples I.A.S.T. et Langmuir généralisé.

2.2.1. Estimation du temps d'équilibre pour un mélange équimolaire d'acide 4-hydroxybenzoïque et de phénol sur charbon actif à température ambiante

La Figure III-10 présente la dynamique d'adsorption des mélanges équimolaires 4AHB - phénol et celles de chaque adsorbat seul.

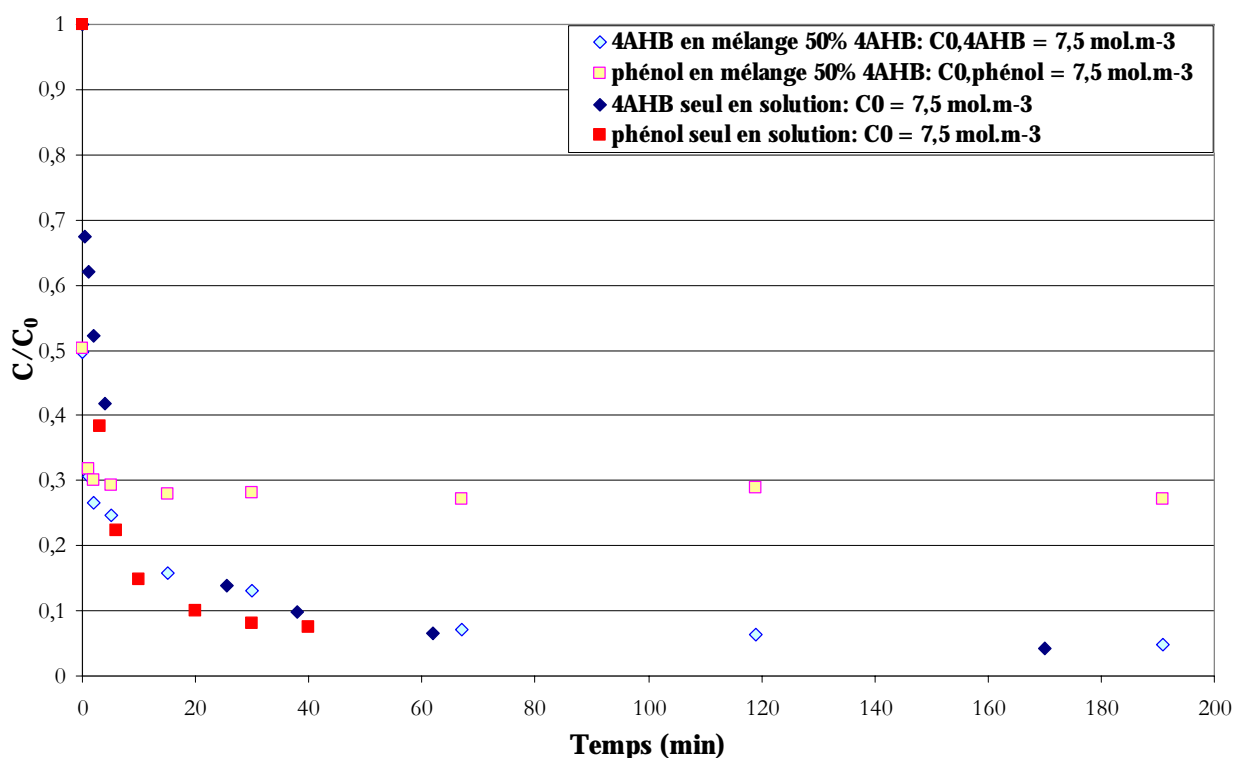


Figure III-10. Comparaison de l'adsorption d'un mélange équimolaire 4AHB – phénol avec celles du 4AHB et du phénol, seuls en solution (taille des grains : 0,2...0,4 mm, $V_{solution} = 100 \text{ mL}$, $m_{CA} = 0,5 \text{ g}$)

Les dynamiques d'adsorption du phénol et du 4AHB obtenues en compétition pour un mélange équimolaire ($C_{0,mélange} = 15 \text{ mol.m}^{-3}$, $C_{0,4AHB} = 7,5 \text{ mol.m}^{-3}$, $C_{0,phénol} = 7,5 \text{ mol.m}^{-3}$) mettent en évidence des différences de comportements amplifiées par rapport aux produits purs : l'équilibre est atteint beaucoup plus rapidement pour le phénol (moins de 10 minutes contre 40 minutes en phénol pur) que pour le 4AHB (plus de 60 minutes). A l'équilibre, il reste en solution 3 fois plus de phénol que de 4AHB : en compétition dans un mélange équimolaire, le 4AHB s'adsorbe très préférentiellement. Plusieurs études dynamiques de ce type ont été conduites et nous ont permis de fixer la durée des mesures d'adsorption à 180 minutes.

2.2.2. Isotherme d'adsorption compétitive du mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol à différentes compositions initiales à température ambiante

a. Comportement des polluants en proportions équimolaires

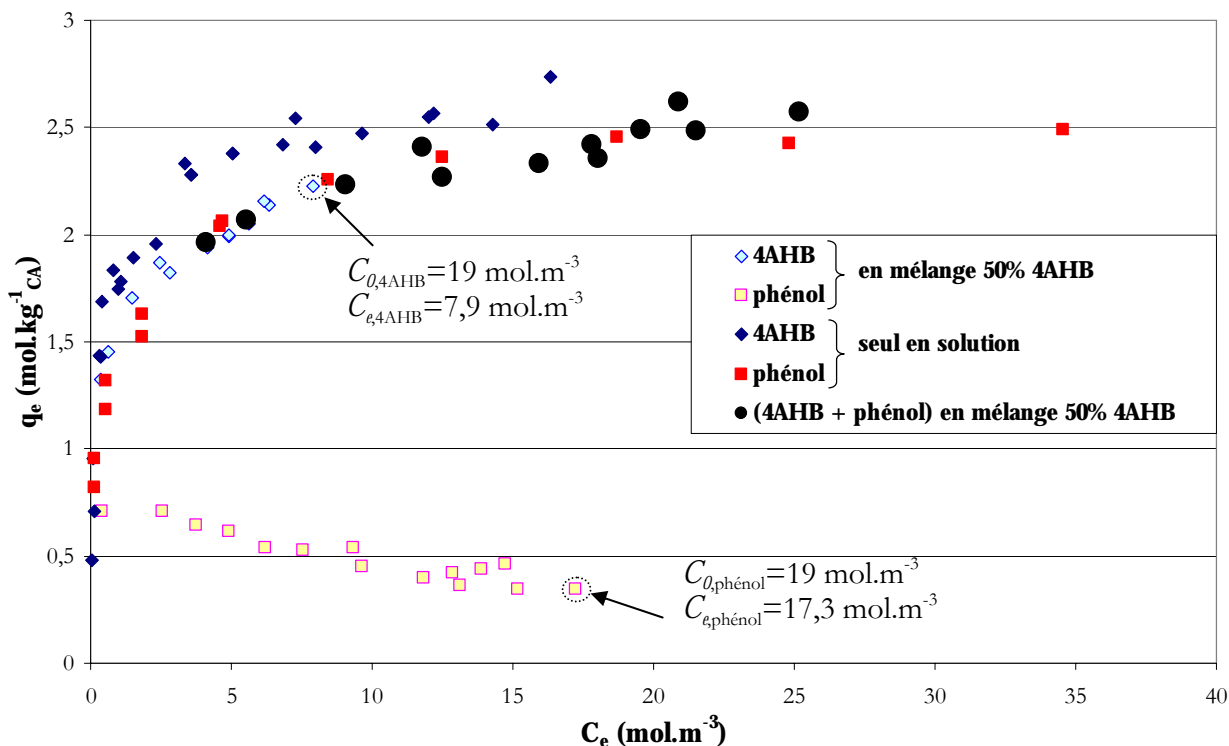


Figure III-11. Comparaison entre les isothermes d'adsorption du phénol et du 4AHB seuls et en mélange équimolaire 4AHB – phénol
(taille des grains : 0,2...0,4 mm, $V_{solution} = 100 \text{ mL}$, $m_{CA} = 0,5 \text{ g}$, $pH < 4,5$)

En mélange, les modèles classiques de Langmuir et Freundlich présentent des limites. Des modèles multi-constituants sont alors proposés et nos résultats seront présentés plus tard dans une partie uniquement destinée à la modélisation et à la prédiction.

La Figure III-11 représente les isothermes du phénol et du 4AHB seuls et en mélange équimolaire. Sur cette figure, la quantité adsorbée cumulée ($q_{e,phénol} + q_{e,4AHB}$) est également reportée en fonction de la concentration cumulée ($C_{e,phénol} + C_{e,4AHB}$).

Dans l'annexe n°16 est détaillé le calcul d'erreurs sur ces données en mélange.

Notons tout d'abord que cette représentation peut être trompeuse. En effet, à l'équilibre d'adsorption, les résultats en mélange ne correspondent plus à un mélange équimolaire dans la phase liquide. La proportion équimolaire n'est vérifiée que globalement c'est-à-dire en tenant compte de ce qui se trouve dans le liquide et sur le solide. Le résultat d'une expérience en mélange se place donc à deux concentrations différentes selon l'espèce (voir l'exemple de couple de points ($C_{0,phénol} = C_{0,4AHB} = 19 \text{ mol.m}^{-3}$) sur la Figure III-11).

Cette figure montre des comportements comparables pour le phénol pur, le 4AHB pur et en mélange, et le mélange global. Les isothermes correspondantes ont des allures traditionnelles avec une meilleure adsorption pour le 4AHB seul, comme observé précédemment, et un comportement très semblable de l'isotherme relative à l'acide en mélange et de l'isotherme

cumulative (phénol + 4AHB). Par contre le résultat le plus remarquable est la grande différence de comportement du phénol selon qu'il est seul ou avec du 4AHB. En mélange la quantité de phénol adsorbée est très inférieure à celle observée pour le phénol seul : l'isotherme passe d'abord par un maximum à très faible concentration, puis diminue au fur et à mesure que la concentration augmente. Cette décroissance de la quantité de phénol adsorbée, à concentration de phénol croissante, semble paradoxale et traduit la très forte adsorption préférentielle du 4AHB par rapport au phénol. Remarquons ici que ce type de comportement a déjà été reporté pour d'autres mélanges (Monneyron *et coll.*, 2002).

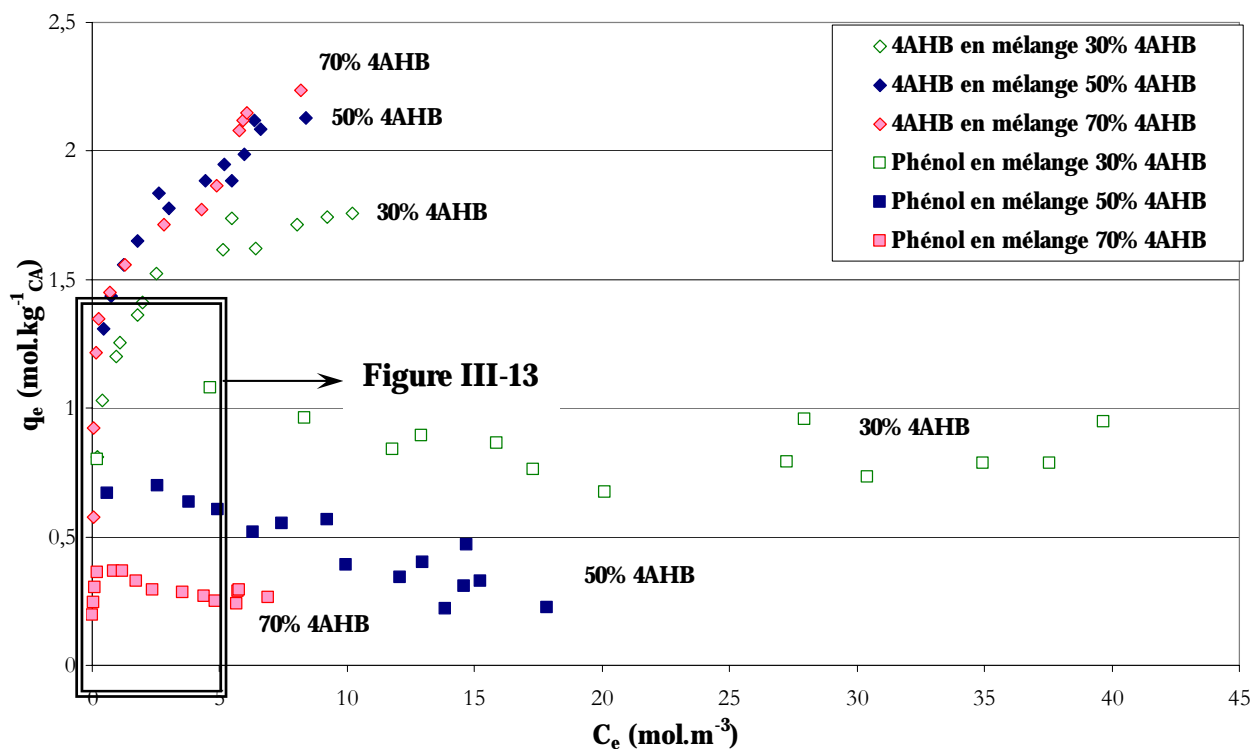


Figure III-12 Isothermes d'adsorption des mélanges de différentes proportions de 4AHB - phénol sur CA à température ambiante (tailles des grains : 0,2...0,4 mm)

Aux plus fortes concentrations la quantité de phénol adsorbée est environ cinq fois plus faible en présence d'acide. Ce phénomène n'est pas aussi marqué aux faibles concentrations, quand il y a assez de sites pour fixer une grande partie des molécules, aussi bien celles du phénol que du 4AHB ; la compétition entre les molécules n'est pas encore sévère. Ensuite, plus la concentration augmente, plus l'adsorption du 4AHB prend le pas sur celle du phénol : la quantité de phénol adsorbée diminue. Sur un même site d'adsorption, quand le phénol et le 4AHB sont en compétition, c'est le 4AHB qui s'adsorbe préférentiellement. L'adsorption préférentielle du 4AHB s'explique principalement par la différence de solubilité des deux molécules. Comme déjà mentionné, plus une espèce est soluble, moins elle s'adsorbe. Le 4AHB est environ 25 fois moins soluble dans l'eau que le phénol. En accord avec la littérature, ce phénomène est particulièrement marqué aux fortes concentrations près des limites de solubilité de l'espèce la moins soluble, le 4AHB (Singh et Yenki, 2006). Dans le domaine de pH de cette étude, le phénol prend sa forme protonée, par contre le 4AHB se trouve en solution sous deux formes : $HCOO-Ar-OH$ et $-OOC-Ar-OH$ sans qu'aucune ne prédomine. Le caractère attracteur d'électrons du groupement $-COOH$ augmente la force des interactions entre le système π du charbon et le système π du noyau aromatique, mais la forme déprotonée de ce groupement provoque l'effet inverse. Dans notre domaine de pH , il est difficile de relier la meilleure adsorption du 4AHB à la force des interactions $\pi-\pi$ (Garcia-Araya *et coll.*, 2003).

Il est intéressant de noter que des différences relativement faibles sur les capacités maximales d'adsorption du phénol et du 4AHB, seuls en solution ($q_{\max} = 2,66 \text{ mol.kg}^{-1}_{CA}$ pour le 4AHB et $q_{\max} = 2,60 \text{ mol.kg}^{-1}_{CA}$ pour le phénol) ne traduisent pas la très forte différence d'adsorption en compétition. C'est plutôt le paramètre K_L , la constante d'adsorption ($2,091 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ pour le 4AHB et $0,878 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ pour le phénol), qui traduit l'affinité d'une espèce pour l'adsorbant.

Enfin, cette figure permet de comparer les isothermes d'adsorption en produits purs et celle qui exprime les quantités molaires cumulées en mélange (phénol + 4AHB). La capacité d'adsorption du charbon en mélange est sensiblement la même que celle obtenue avec le phénol seul, mais reste un peu en deçà de celle obtenue avec le 4AHB seul.

b. Adsorption de mélanges avec excès d'acide 4-hydroxybenzoïque ou de phénol

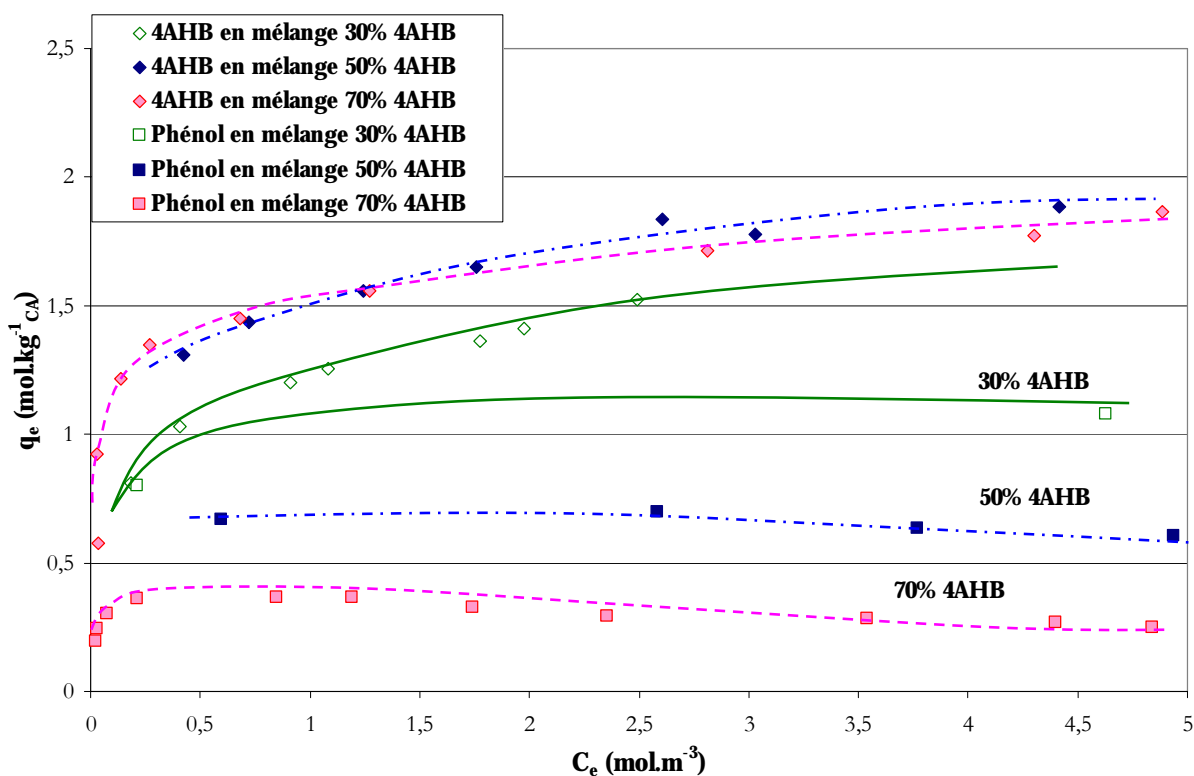


Figure III-13. Détail de la Figure III-12 sur les régions des faibles concentrations à l'équilibre (taille des grains : 0,2...0,4 mm)

L'allure des isothermes obtenues avec des mélanges 4AHB - phénol en différentes proportions est la même que pour un mélange équimolaire : l'isotherme du 4AHB présente une quantité adsorbée qui augmente avec la concentration en 4AHB. Pour le phénol on retrouve la tendance plus complexe observée en mélange équimolaire : aux très faibles concentrations, les isothermes du phénol présentent une première partie croissante (Figure III-13) puis la quantité adsorbée décroît. Dans la compétition d'adsorption le 4AHB s'impose, même en plus faible concentration.

c. Isotherme d'adsorption cumulative du mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol

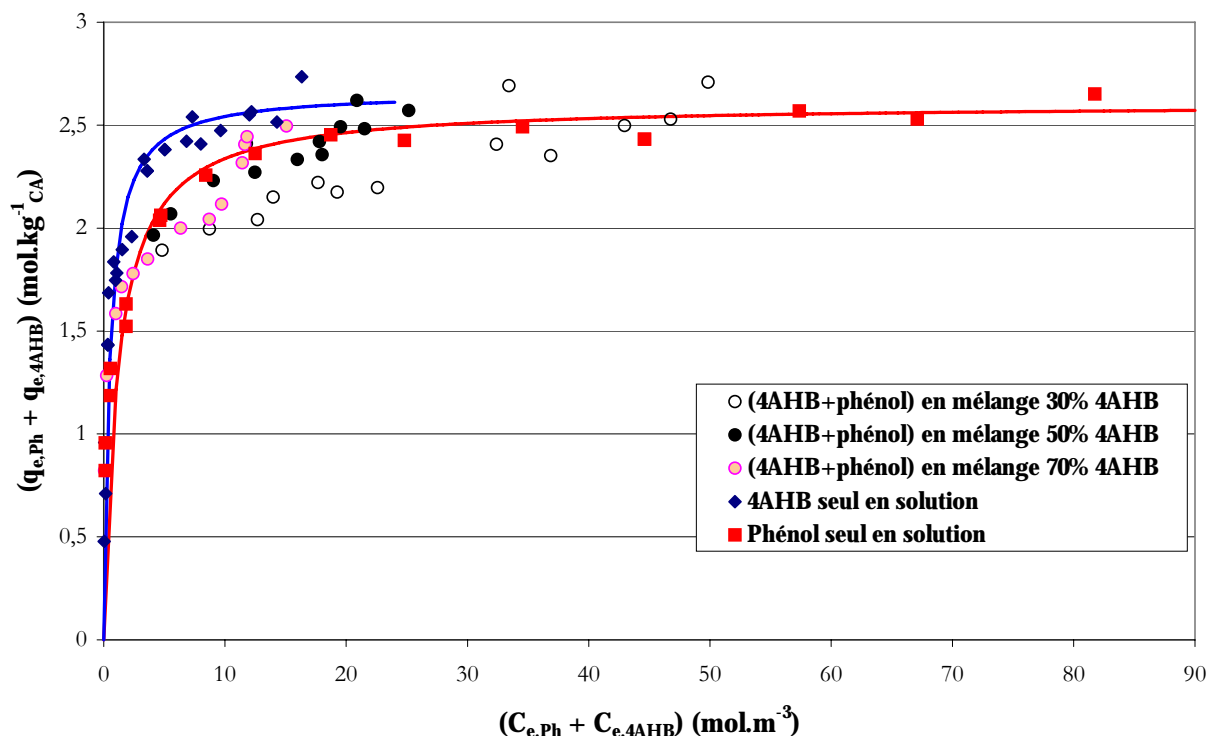


Figure III-14 Comparaison entre les isothermes des mélanges et ceux des composés purs, 4AHB et phénol (taille des grains : 0,2...0,4 mm)

La Figure III-14 représente la quantité totale des polluants adsorbée en fonction de la concentration totale à l'équilibre. Sur cette figure, les traits continus correspondent au modèle de Langmuir pour le 4AHB et le phénol seuls en solution. Quel que soit le mélange, il semble que la capacité d'adsorption en mélange ne dépasse pas celle de l'un ou l'autre des constituants purs contrairement à ce que d'autres auteurs ont pu observer pour d'autres mélanges (Garcia-Araya *et coll.*, 2003 ; Polaert *et coll.*, 2000).

2.2.3. Modélisation des isothermes d'adsorption du mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol

De nombreux modèles sont proposés pour représenter l'adsorption multi-constituants à l'équilibre, notamment les modèle de Langmuir généralisé, de Langmuir-Freundlich généralisé, les modèles I.A.S.T et R.A.S.T (*Real Adsorbed Solution Theory*) (Sun et Meunier, 2003). Chacun de ces modèles a été établi à partir d'hypothèses effectuées sur les mécanismes d'adsorption. Compte tenu de la forme des isothermes obtenues en mono-constituant et en mélange binaire, nous avons choisi deux modèles caractéristiques d'adsorption sur une surface homogène sans interaction entre les molécules adsorbées : le modèle de Langmuir généralisé et le modèle I.A.S.T.

a. Modèle de Langmuir généralisé

Le modèle de Langmuir généralisé repose sur les mêmes hypothèses que le modèle de Langmuir à un seul constituant : une molécule par site, surface homogène, pas d'interactions latérales (Do, 1989). Au cours d'une adsorption multi-constituants, ce modèle simple permet de représenter les isothermes de chaque espèce à partir des coefficients de Langmuir calculés pour des produits purs.

Le modèle de Langmuir généralisé est représenté par la relation suivante :

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} \cdot K_{L,i} \cdot C_{e,i}}{1 + \sum_j K_{L,j} \cdot C_{e,j}} \quad \text{[III-3]}$$

où $q_{\max,i}$ est la quantité d'adsorption maximale pour l'espèce i en produit pur ($\text{mol.kg}^{-1}_{\text{CA}}$) ;

$K_{L,i}$ - la constante de Langmuir de l'espèce i en produit pur ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$) ;

$q_{e,i}$ - la quantité de l'espèce i adsorbée à l'équilibre en compétition ($\text{mol.kg}^{-1}_{\text{CA}}$) ;

$C_{e,i}$ - la quantité de l'espèce i en solution à l'équilibre en compétition (mol.m^{-3}).

En binaire, ce modèle donne des résultats satisfaisants si les capacités maximales des deux espèces sont sensiblement les mêmes : $q_{\max,1} = q_{\max,2}$ (Suzuki, 1991). Cette dernière condition étant remplie dans le cas de l'adsorption du phénol ($q_{\max} = 2,60 \text{ mol.kg}^{-1}_{\text{CA}}$) et du 4AHB ($q_{\max} = 2,66 \text{ mol.kg}^{-1}_{\text{CA}}$), le modèle de Langmuir généralisé, appelé version 1, a été testé. Il est souvent reporté que ce modèle simplifié ne concorde pas avec les résultats expérimentaux et une autre version a été proposée. Dans cette version 2, les coefficients $q_{\max,i}$ et $K_{L,i}$ en mélange sont considérés comme différents de ceux calculés en produit pur. Ces paramètres doivent alors être identifiés à partir des résultats expérimentaux sur l'ensemble des données en produits purs et en mélange (Quinones *et coll.*, 1996). Le système d'équation est un système non-linéaire, l'identification est effectuée en utilisant la méthode du gradient réduit généralisé (solveur de Microsoft Excel) et en choisissant comme critère de convergence la minimisation de la fonction suivante :

$$\text{critère} = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,i \text{ exp}} - q_{e,i \text{ cal}})^2}{q_{e,i \text{ exp}}^2} \quad \text{[III-4]}$$

Les paramètres de la version 2 du modèle de Langmuir généralisé ont été identifiés en utilisant toutes les valeurs expérimentales : phénol pur (0% 4AHB - 100% phénol), 4AHB pur (100% 4AHB - 0% phénol), mélange équimolaire (50% 4AHB - 50% phénol), excès de phénol (30% 4AHB - 70% phénol) et excès de 4AHB (70% 4AHB - 30% phénol), soit au total 73 valeurs de couples ($C_{e,\text{phenol}}, q_{e,\text{phenol}}$) et ($C_{e,4\text{AHB}}, q_{e,4\text{AHB}}$).

Le Tableau III-4 rassemble les paramètres de Langmuir calculés et les valeurs du critère de convergence pour les deux versions. Notons que dans le cas de la version 1, qui est un modèle prédictif, ce critère n'est pas un critère d'optimisation, mais un critère d'adéquation entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées.

La valeur élevée du critère obtenu avec la version 1 met en évidence le désaccord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par ce modèle. La Figure III-15 montre que pour un mélange équimolaire ce modèle exprime une inversion de sélectivité alors que les résultats expérimentaux montrent une affinité très marquée du 4AHB sur toute la gamme de

concentrations. Ce désaccord est encore plus probant pour les autres mélanges : l'adsorption préférentielle du 4AHB ne se retrouve plus dans un mélange où il est en défaut (Figure III-16) ; dans ce cas, le modèle prédit l'inverse de l'expérience.

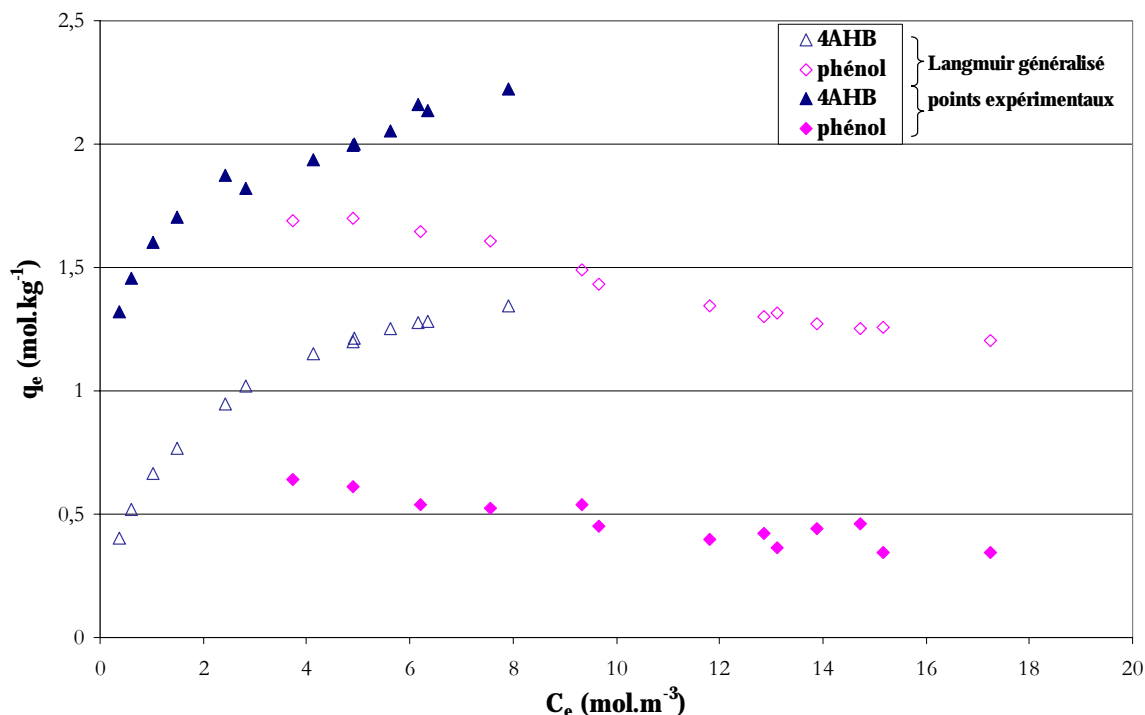


Figure III-15. Modèle de Langmuir généralisé – Version 1 – Mélange 50% 4AHB-50% phénol

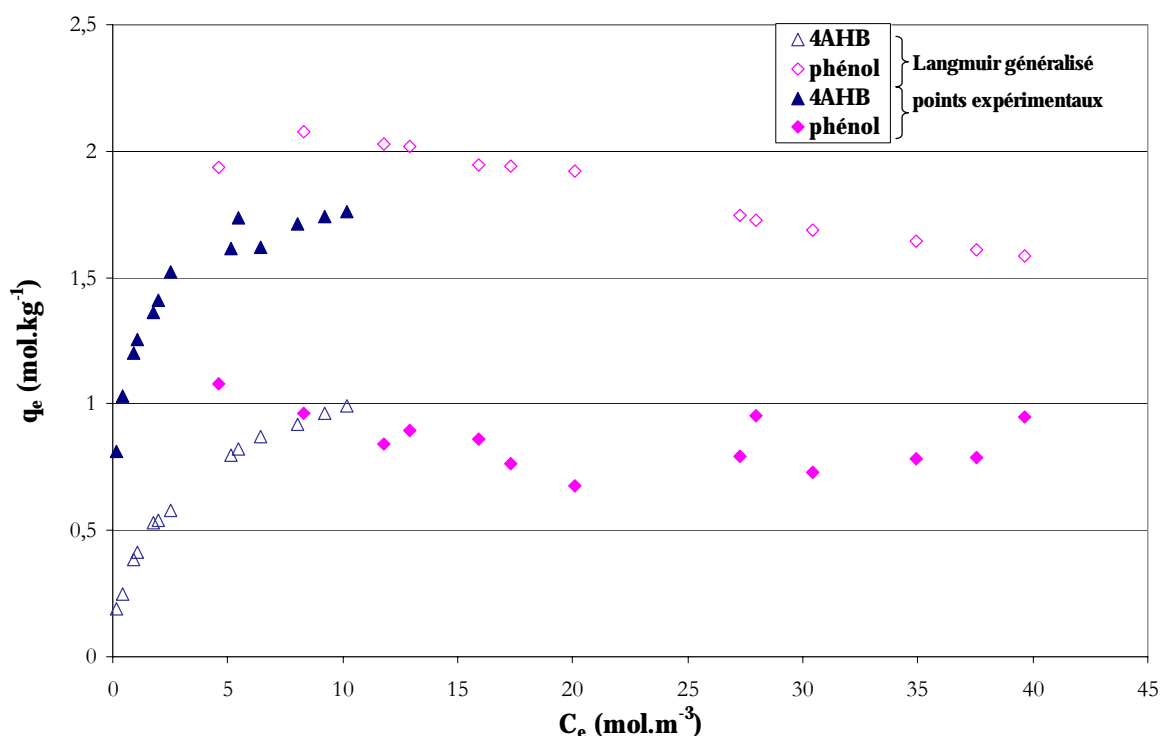


Figure III-16. Modèle de Langmuir généralisé – Version 1 – Mélange 30% 4AHB-70% phénol

La version 2 du Langmuir généralisé donne de meilleurs résultats (critère = 7). Les coefficients calculés pour la version 2 traduisent mieux l'adsorption prépondérante du 4AHB. En effet, le rapport $K_{L,4AHB}/K_{L,phénol}$ est égal à 2,4 pour la version 1 alors qu'il est égal à 13,8 pour la version 2. Ce second modèle reproduit relativement bien l'adsorption prépondérante du 4AHB qu'il soit

en défaut ou non (Figure III-17, Figure III-18 et Figure III-19). Lorsque le phénol est en excès les erreurs de prédiction atteignent au maximum 57% pour le phénol, car le modèle généralisé n'arrive pas à traduire les effets de compétition d'adsorption très défavorables au phénol.

Tableau III-4 Les paramètres des isothermes Langmuir généralisé

Modèle	$q_{\max, \text{phenol}}$ (mol.kg ⁻¹ _{CA})	$q_{\max, 4\text{AHB}}$ (mol.kg ⁻¹ _{CA})	$K_{L, \text{phenol}}$ (m ³ .mol ⁻¹)	$K_{L, 4\text{AHB}}$ (m ³ .mol ⁻¹)	critère (minimisation)
Version 1 Coefficients des produits purs	2,60	2,66	0,878	2,091	126
Version 2 Coefficients identifiés en mélange	2,49	2,25	0,660	9,118	7

b. Théorie de la solution adsorbée idéale (I.A.S.T.)

La théorie de la solution adsorbée idéale a été développée par Myers et Prausnitz (1965) pour prédire les équilibres d'adsorption d'un mélange à partir des isothermes en produits purs. Comme développé dans le Chapitre I, cette théorie repose sur la thermodynamique de l'adsorption. Elle a été établie pour l'adsorption des mélanges gazeux puis étendue aux solutions aqueuses. Rappelons les hypothèses de cette théorie : les propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée sont celles d'une phase liquide, la phase adsorbée se comporte comme une solution idéale (Baudu *et coll.*, 1989). Le modèle utilisé pour les isothermes des constituants purs est le modèle de Langmuir, les paramètres sont aussi ceux des produits purs. L'algorithme du modèle I.A.S.T. est rappelé en annexe n°17 (d'après Cheung *et coll.*, 2003).

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III-20, la Figure III-21 et la Figure III-22. Les résultats obtenus par le modèle I.A.S.T. donnent des résultats insatisfaisants. Quand le 4AHB est en excès (Figure III-20) ce modèle permet de retrouver l'isotherme du 4AHB, mais les erreurs sur l'isotherme du phénol peuvent atteindre 50%. Comme le modèle de Langmuir généralisé version 1, ce modèle ne permet pas de reproduire la forte affinité du 4AHB à l'égard du charbon dans le cas des autres mélanges (Figure III-21 et Figure III-22).

Certains auteurs affirment que I.A.S.T. ne peut prédire les équilibres d'adsorption multi-constituants que si les modèles choisis pour les produits purs décrivent parfaitement les isothermes en particulier dans le domaine des faibles concentrations. Baudu *et coll.* (1989) proposent même de séparer la gamme de concentrations en plusieurs domaines. Une modélisation du comportement aux basses concentrations peu fine est peut être à l'origine de la mauvaise adéquation avec nos résultats expérimentaux.

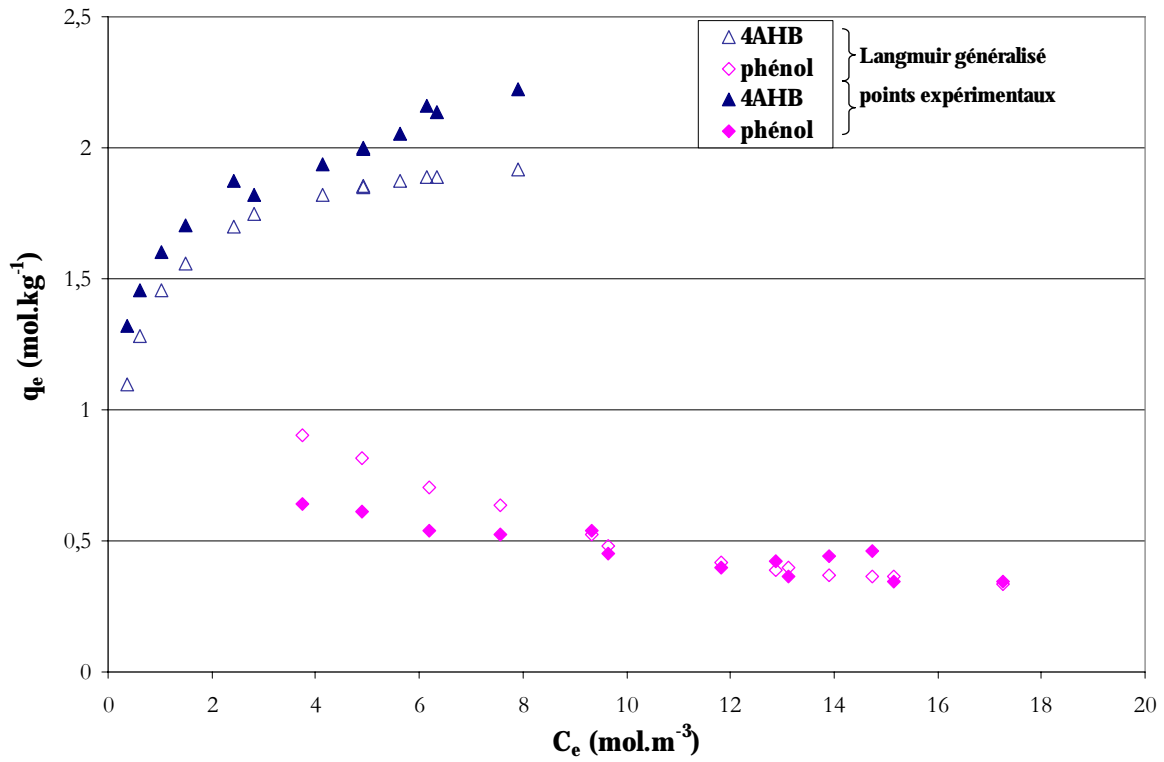


Figure III-17. Modèle de Langmuir généralisé – Version 2 – Mélange 50% 4AHB-50% phénol

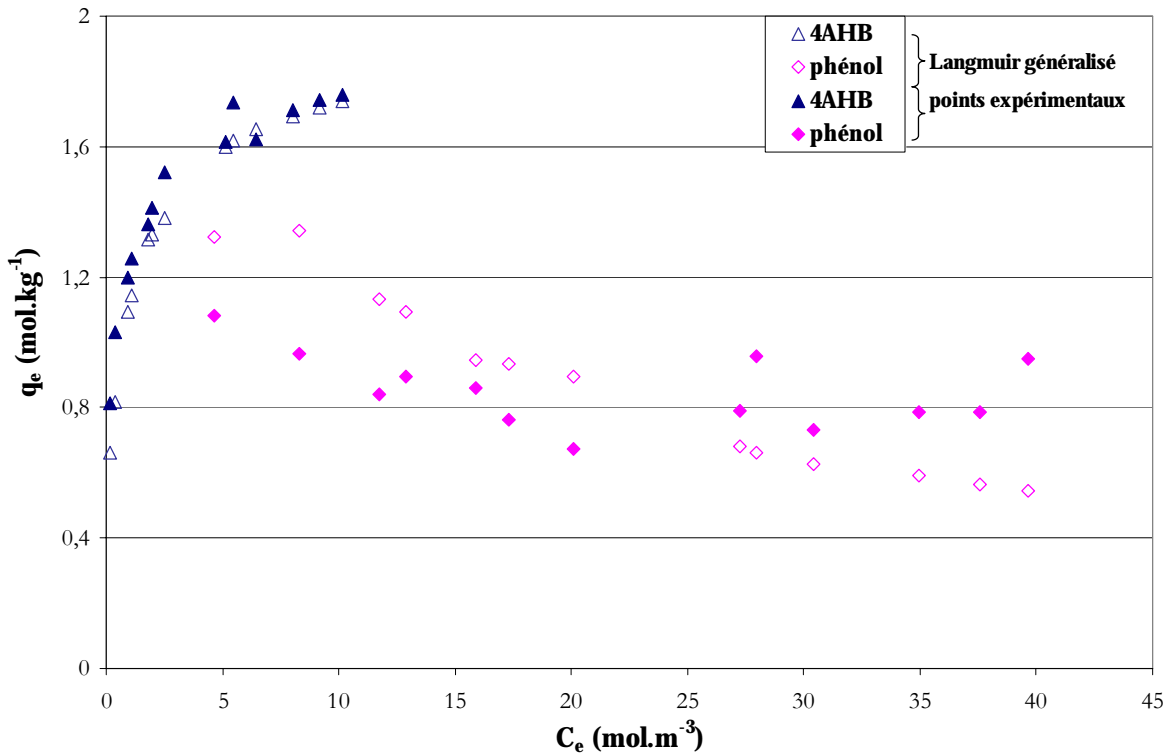


Figure III-18. Modèle de Langmuir généralisé – Version 2 – Mélange 30% 4AHB-70% phénol

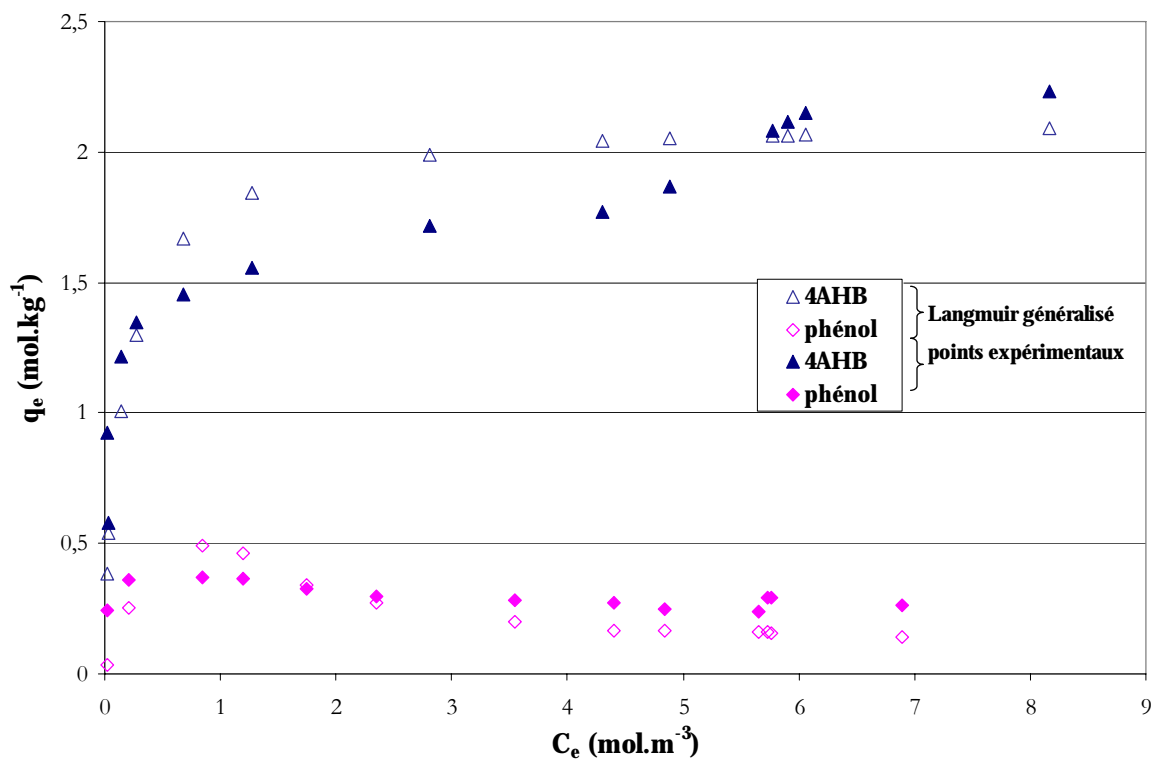


Figure III-19 Modèle de Langmuir généralisé – Version 2 – Mélange 70% 4AHB-30% phénol

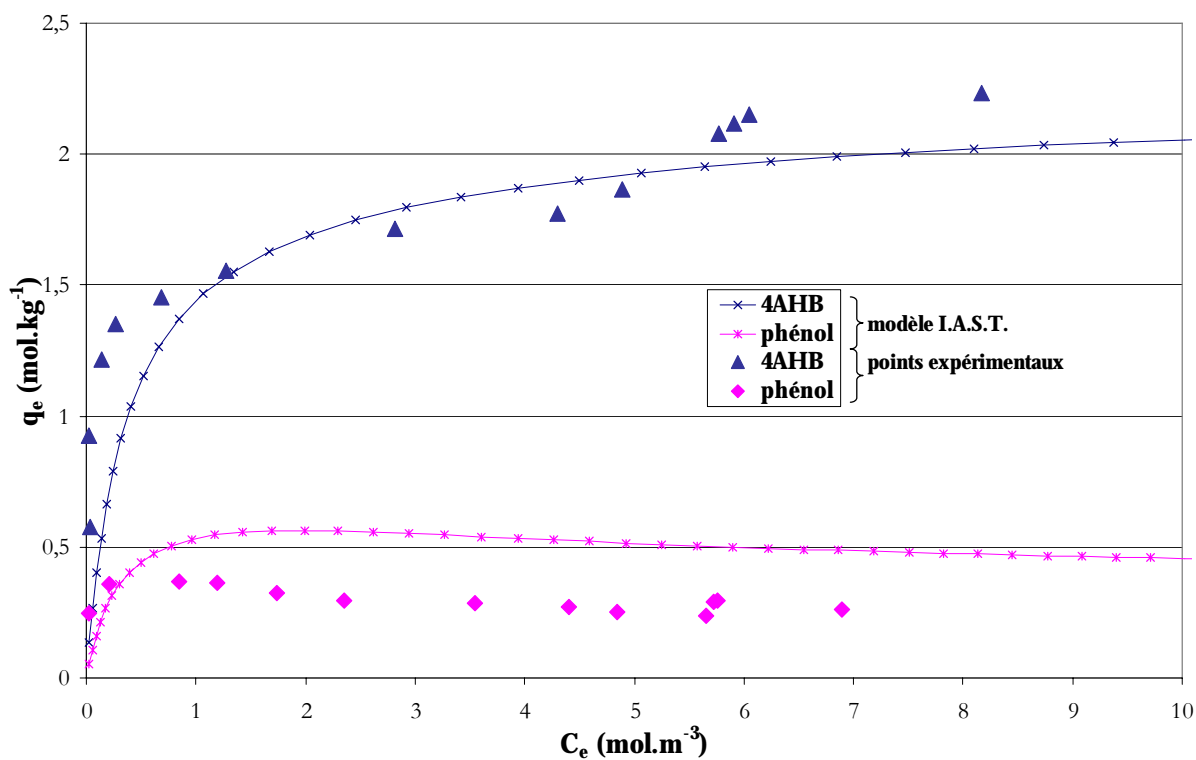


Figure III-20 Modèle I.A.S.T. – Mélange 70% 4AHB-30% phénol

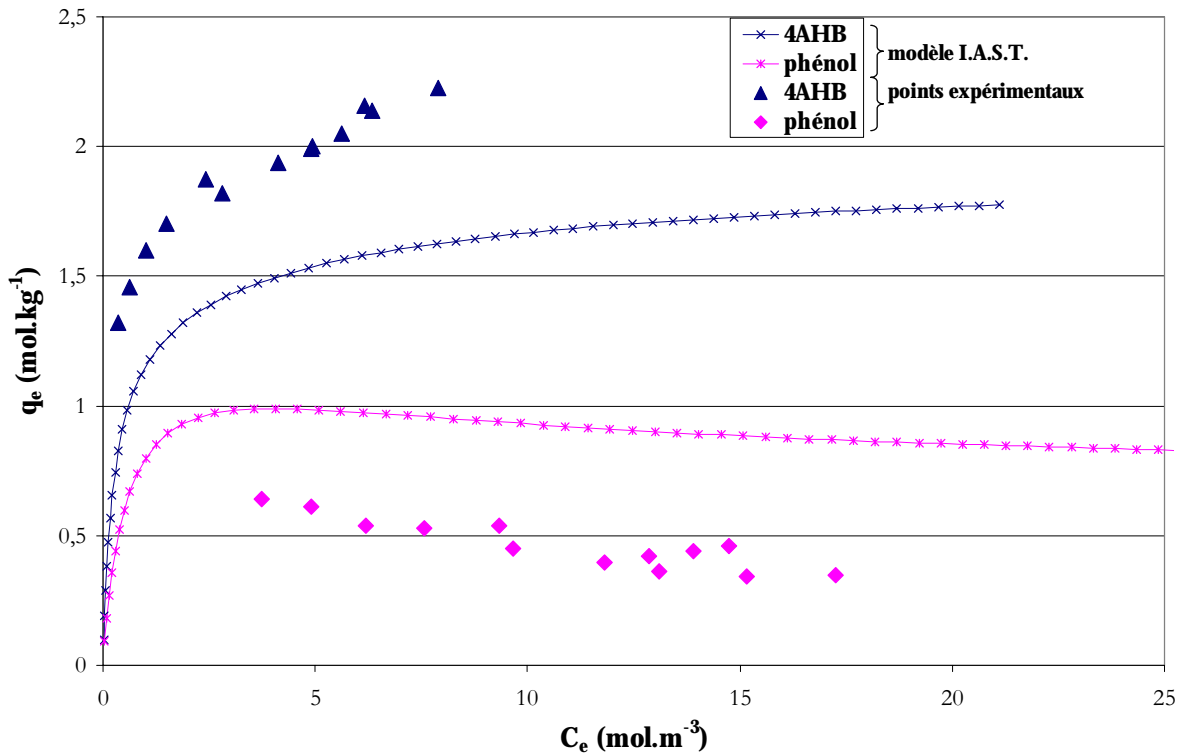


Figure III-21. Modèle I.A.S.T. – Mélange 50% 4AHB-50% phénol

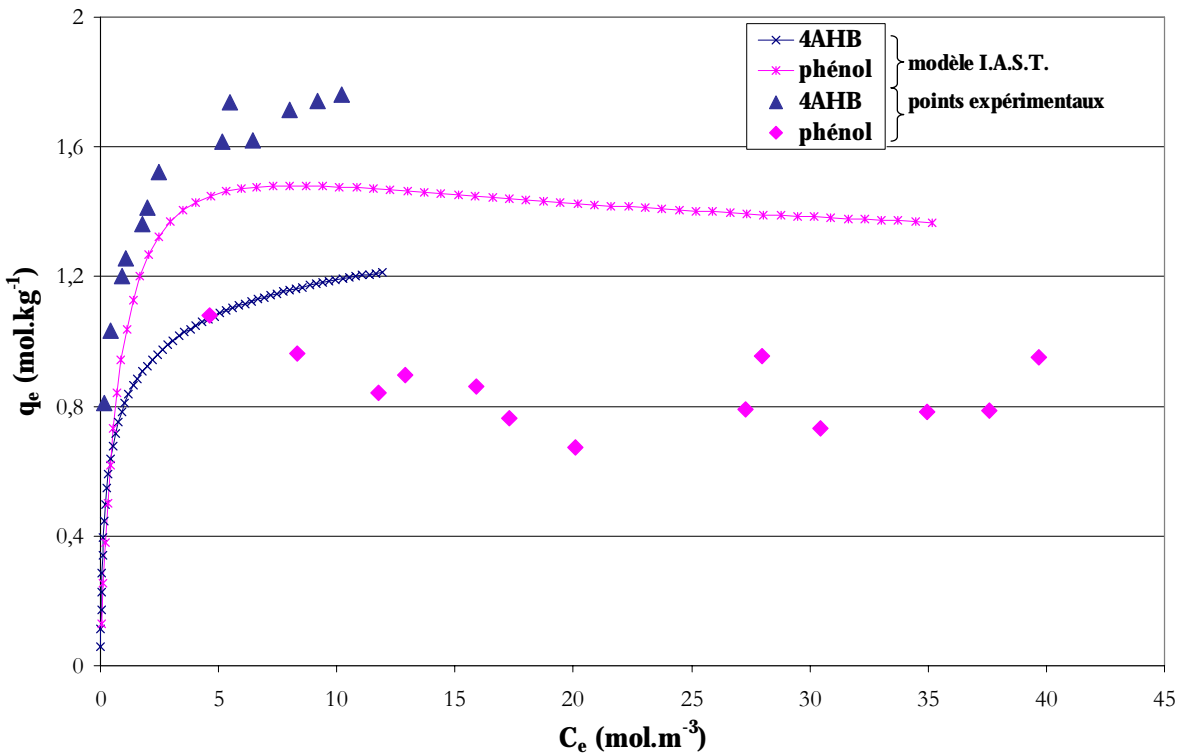


Figure III-22. Modèle I.A.S.T. – Mélange 30% 4AHB-70% phénol

Il ressort que le modèle I.A.S.T. et le modèle de Langmuir généralisé version 1 sont limités car ils utilisent les modèles de Langmuir des produits purs qui ne peuvent pas exprimer les forts effets de compétition particuliers aux mélanges étudiés. Nous avons alors choisi de tester I.A.S.T. en utilisant les coefficients de Langmuir généralisé calculés à partir des résultats en mélange (version 2). L'association de I.A.S.T. et du modèle de Langmuir généralisé version 2

donne des résultats très corrects en particulier pour les isothermes du phénol (Figure III-23, Figure III-24 et Figure III-25).

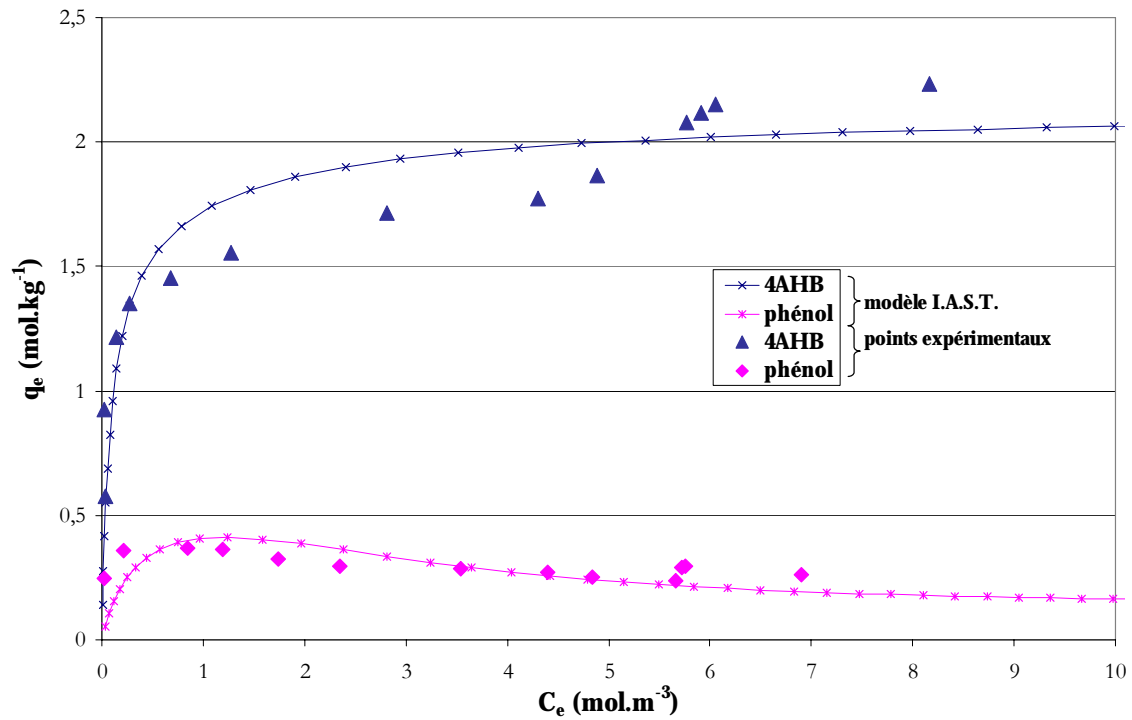


Figure III-23. Modèle I.A.S.T. – Mélange 70% 4AHB-30% phénol

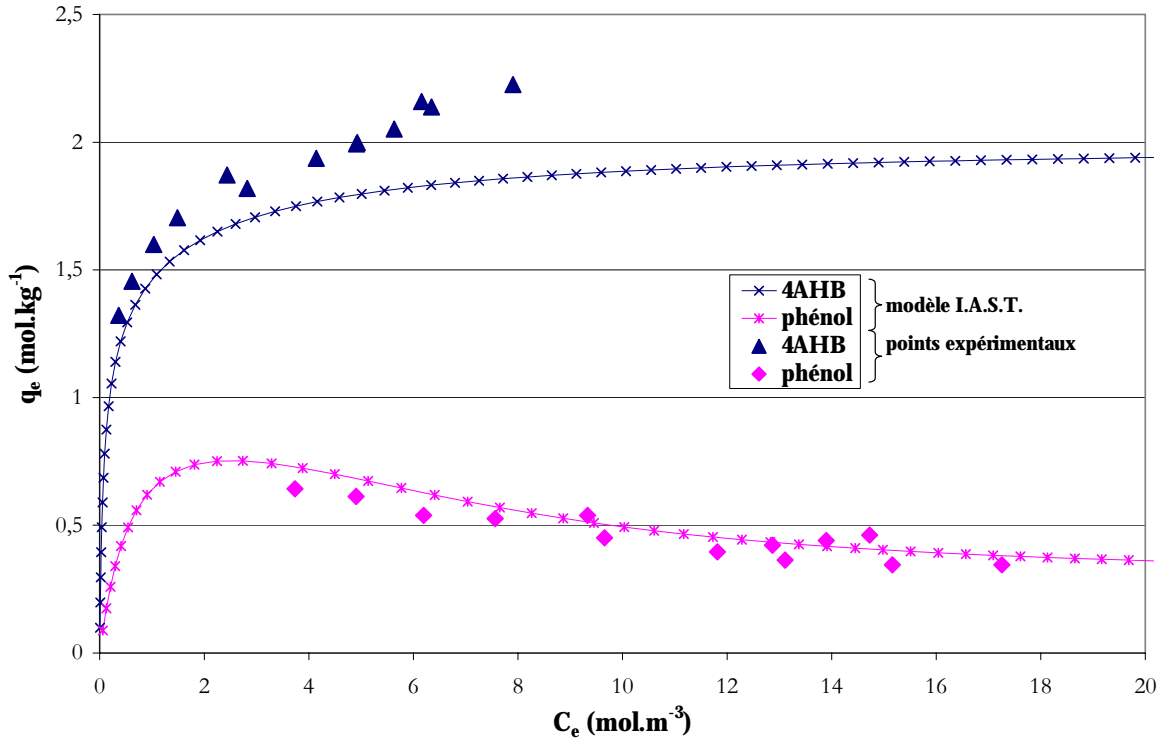


Figure III-24. Modèle I.A.S.T. – Mélange 50% 4AHB-50% phénol

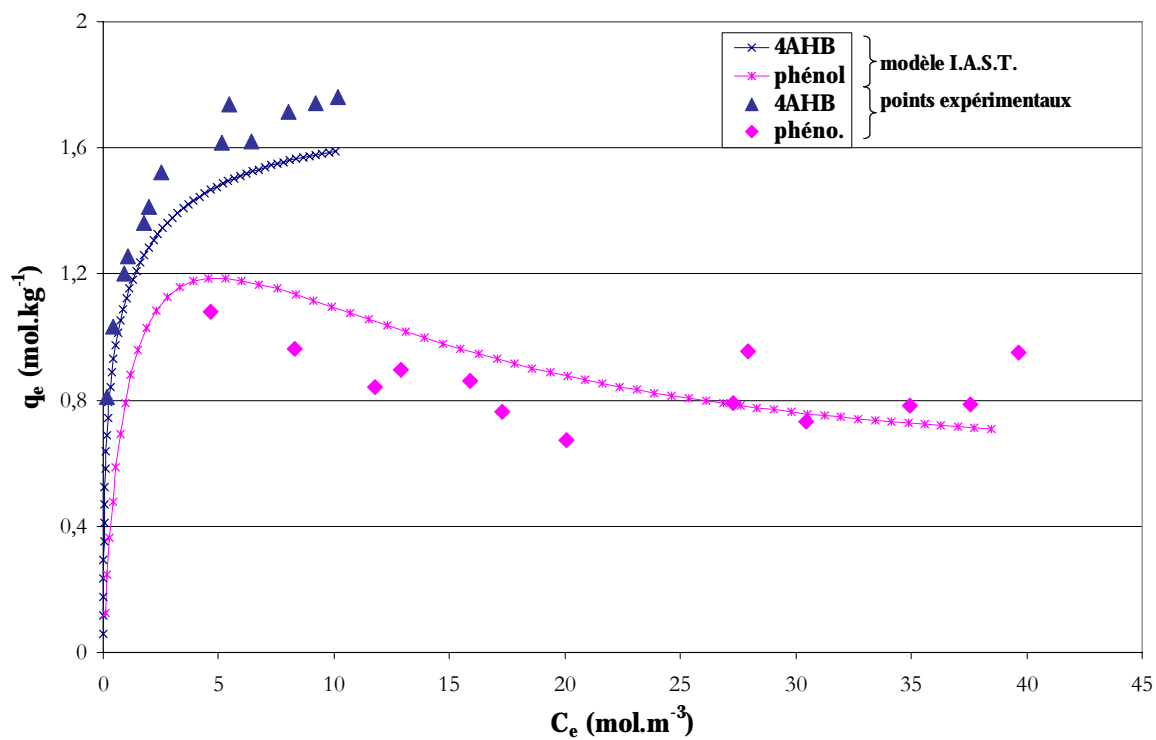


Figure III-25. Modèle I.A.S.T. – Mélange 30% 4AHB-70% phénol

3. Adsorption sur charbon actif usagé (par oxydation)

3.1. Adsorption d'acide 4-hydroxybenzoïque sur charbon actif usagé en phase aqueuse

Dans le procédé AD-OX, l'étape d'oxydation des polluants organiques est aussi une étape de régénération du charbon par oxydation catalytique. Quand cette réaction - régénération est terminée, une nouvelle opération d'adsorption s'en suit sur le charbon actif ayant servi de catalyseur. Au cours des réactions consécutives, le charbon actif perd ses caractéristiques d'origine. Dans ce paragraphe, les propriétés physiques de ce charbon actif usagé vont être mesurées et comparées à celles du charbon neuf. Ces données nous permettront d'interpréter les modifications des capacités d'adsorption de ce charbon usagé.

3.1.1. Origine et caractérisation du charbon actif usagé

Le charbon actif usagé est du charbon initialement neuf, non broyé, utilisé comme catalyseur au cours d'une campagne de nombreuses oxydations de 4AHB dans un réacteur batch (voir Chapitre IV). Ce charbon a ensuite été lavé en continu avec de l'eau osmosée à 20°C afin d'éliminer le 4AHB restant adsorbé à sa surface même après la réaction d'oxydation. L'eau de lavage en équilibre avec le charbon a été analysée régulièrement. Le lavage a été considéré comme suffisant (approximativement 500 L) lorsqu'il n'a été détecté que moins de 1 p.p.m. soit $1,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ de 4AHB dans la solution. Le charbon est ensuite séché dans une étuve à 50°C.

Les caractéristiques physiques du charbon usagé sont données dans le Tableau III-5.

Tableau III-5. Propriétés physiques du CA neuf et du CA usagé

	CA neuf (Merck 2514)	CA _{4AHB} ^{usagé} (après l'oxydation du 4HBA)
Diamètre moyen en volume, $D[4,3]$ (mm)	1,25	1,25
Masse volumique vraie (g.L ⁻¹)	2500	3160*
Masse volumique apparente (g.L ⁻¹)	1032	1623
Volume total des pores (cm ³ .g ⁻¹)	0,57	0,30
Surface spécifique B.E.T. (m ² .g ⁻¹)	980	380
Diamètre moyen de pores (Å)	22	32
Porosité (-)	0,59	0,49

* Cette valeur étonnamment élevée a été mesurée deux fois (mais sur un seul échantillon par manque de matériau).

Suite aux différentes oxydations, les propriétés physiques du charbon ont changé : la surface spécifique du CA a diminué de plus de 60% et le volume des pores de près de 50%. Ce constat s'explique par la modification physique de la surface du catalyseur. Des résultats similaires ont été reportés et des analyses en surface ont permis de montrer que des composés organiques de

grandes masses moléculaires s'y sont déposés. Ces polymères sont des co-produits formés au cours de la réaction d'oxydation (Suwanprasop, 2005). Compte tenu de leurs dimensions, ils sont piégés dans les macropores ou les mésopores et rendent l'accès impossible aux micropores. Globalement, le volume poreux diminue et par conséquent la surface spécifique.

L'analyse thermogravimétrique des deux charbons (annexe n°18) met ainsi en évidence la présence de composés lourds sur le charbon usagé qui ne sont pas présents sur le charbon initial.

3.1.2. Isotherme d'adsorption pour l'acide 4-hydroxybenzoïque – effet de la température

La Figure III-26 représente les isothermes d'adsorption du 4AHB obtenues à température ambiante et à 150°C pour le charbon actif neuf et celui usagé $CA_{4AHB}^{usagé}$ et le Tableau III-6 rassemble les paramètres de Langmuir calculés dans chaque cas.

Les données expérimentales et des calculs effectués pour l'adsorption du 4AHB sur $CA_{4AHB}^{usagé}$ à 150°C sont regroupés dans l'annexe n°19.

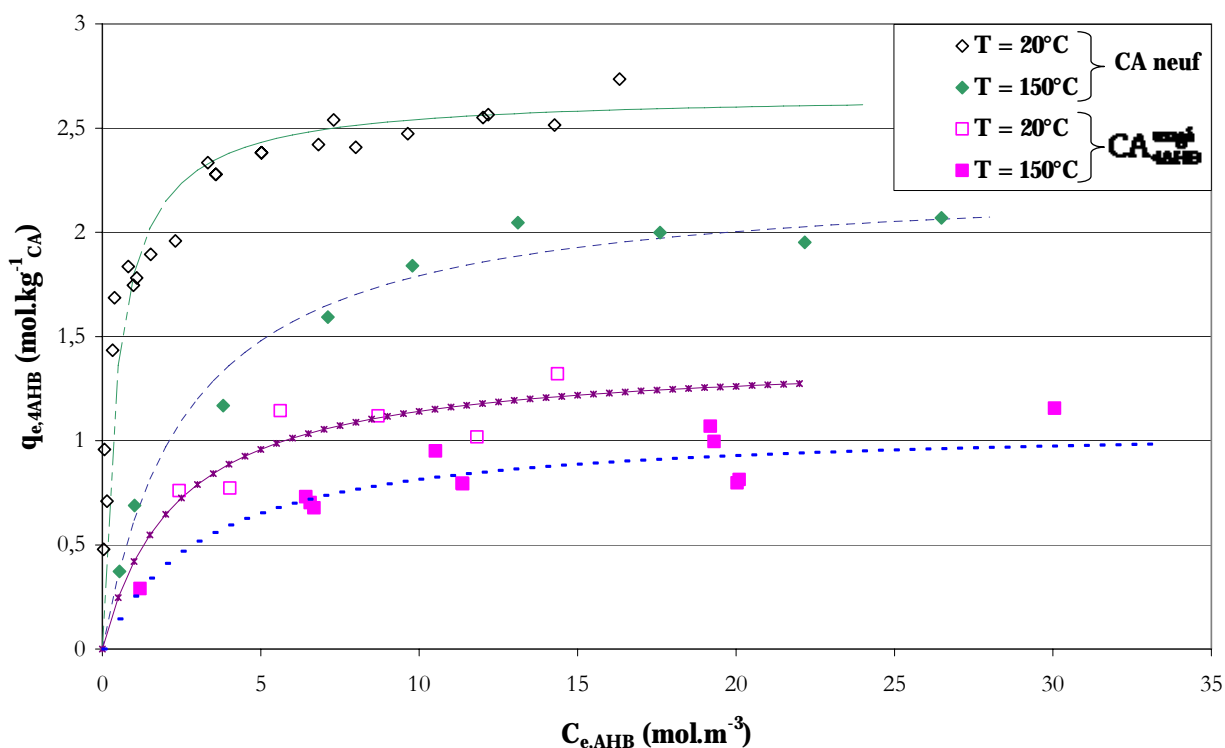


Figure III-26. Isothermes d'adsorption du 4AHB sur le CA neuf et $CA_{4AHB}^{usagé}$ - influence de la température ($CA_{4AHB}^{usagé}$ et CA neuf à 150°C : taille des grains : 1,25...1,6 mm , $V_{solution} = 60 \text{ mL}$, $m_{CA} = 0,3 \text{ g}$; CA neuf à 20°C : taille des grains : 0,2...0,4 mm , $V_{solution} = 100 \text{ mL}$, $m_{CA} = 0,5 \text{ g}$)

La dégradation de la surface du charbon a un effet non négligeable sur ses capacités d'adsorption. Pour le CA usagé, la chute de la capacité maximale d'adsorption est de l'ordre de 50% pour les deux températures. Le volume microporeux a aussi fortement chuté, moins de sites d'adsorption sont donc accessibles. Un autre phénomène peut être à l'origine de cette diminution des performances du charbon : la modification de ses fonctions de surface.

Tableau III-6. Paramètres de modèle Langmuir pour l'adsorption du 4AHB sur le CA neuf et CA usagé à température ambiante et à 150°C

Adsorbant	T = 20°C	T = 150°C
CA neuf	$q_{max} = 2,66 \text{ mol.kg}^{-1}_{CA}$ $K_L = 2,091 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$	$q_{max} = 2,27 \text{ mol.kg}^{-1}_{CA}$ $K_L = 0,373 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$
CA _{4AHB} ^{usagé}	$q_{max} = 1,41 \text{ mol.kg}^{-1}_{CA}$ $K_L = 0,424 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$	$q_{max} = 1,08 \text{ mol.kg}^{-1}_{CA}$ $K_L = 0,307 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

Il est aujourd'hui acquis que l'utilisation du charbon actif comme catalyseur d'oxydation a pour effet de diminuer ses capacités d'adsorption. En effet, l'oxydation s'accompagne de la formation de groupements carboxyliques et hydroxyles en surface qui augmentent l'affinité de l'eau pour le charbon. Des liaisons hydrogène se forment entre les atomes d'oxygène et les protons des molécules d'eau. Les molécules d'eau sont adsorbées empêchant ainsi l'accès du 4AHB aux sites d'adsorption (Terzyk *et coll.*, 2003). Un autre effet peut être à l'origine de cette chute des capacités d'adsorption : les groupements acides de surface en périphérie des molécules de graphène ont un effet mésomère attracteur d'électrons qui affaiblit les interactions $\pi - \pi$ à l'origine du mécanisme d'adsorption des composés phénolés (Coughlin et Ezra, 1968).

3.2. Adsorption du mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol sur charbon actif usagé à 150°C

Le travail présenté dans ce paragraphe a été conduit dans le même esprit que pour l'étude de l'adsorption du 4AHB seul sur charbon actif usagé. L'objectif de ce travail est de connaître pour le mélange les capacités d'adsorption du charbon à température élevée (150°C) après plusieurs opérations d'oxydation, précédées de ré-adsorption à chaud.

3.2.1. Origine et caractérisation du charbon actif usagé

Deux charbons actifs ont été utilisés dans cette étude (voir Chapitre IV) :

- le charbon actif usagé (CA_{mélange}^{usagé}) obtenu après une campagne d'oxydation d'un mélange équimolaire de phénol et de 4AHB (6,3 g de polluants traités par g de CA) ;
- le charbon actif usagé (CA_{4AHB}^{usagé}) obtenu après oxydation du 4AHB seul en solution aqueuse (2,1 g de 4AHB traités par g de CA).

Après oxydation, ces charbons ont été lavés et séchés avec le même protocole que celui présenté dans le Chapitre III, paragraphe 3.1.1. Les propriétés physiques des charbons (en complétant le Tableau III-5) ont ensuite été déterminées par porosimétrie à gaz (Tableau III-7). Même si les deux lots n'ont pas traité des charges de polluants identiques, les différences entre ces charbons usagés, montrées dans le Tableau III-7, s'expliquent plus par la nature des effluents que par la quantité traitée : il semble en effet que c'est durant les tous premiers essais batch que la structure du charbon se modifie puisque son activité reste ensuite relativement stable (voir Chapitre IV). L'oxydation du mélange 4AHB - phénol affecte encore plus les propriétés physiques du charbon que l'oxydation du 4AHB seul. La surface B.E.T. du

$CA_{mélange}^{usagé}$ est en effet 3 fois plus faible que celle du $CA_{4AHB}^{usagé}$. Le volume poreux est lui aussi fortement affecté puisqu'il est 2 fois plus faible.

Par contre, l'analyse thermogravimétrique (annexe n°18) ne montre pas de différence significative de comportement des 2 charbons au-delà de 160°C.

Tableau III-7. Propriétés physiques des CA neuf et usagés

	CA neuf (Merck 2514)	$CA_{mélange}^{usagé}$ (après l'oxydation du mélange 4AHB-phénol)	$CA_{4AHB}^{usagé}$ (après l'oxydation du 4AHB)
Diamètre moyen, $D[4,3]$ (mm)	1,25	1,25	1,25
Masse volumique vraie (g.L ⁻¹)	2500	1940	3160
Masse volumique apparente (g.L ⁻¹)	1032	1459	1623
Volume total des pores (cm ³ .g ⁻¹)	0,57	0,17	0,3
Surface spécifique B.E.T. (m ² .g ⁻¹)	980	140	380
Diamètre moyen de pores (Å)	22	48	32
Porosité	0,59	0,25	0,49

3.2.2. Isothermes d'adsorption pour l'acide 4-hydroxybenzoïque à 150°C

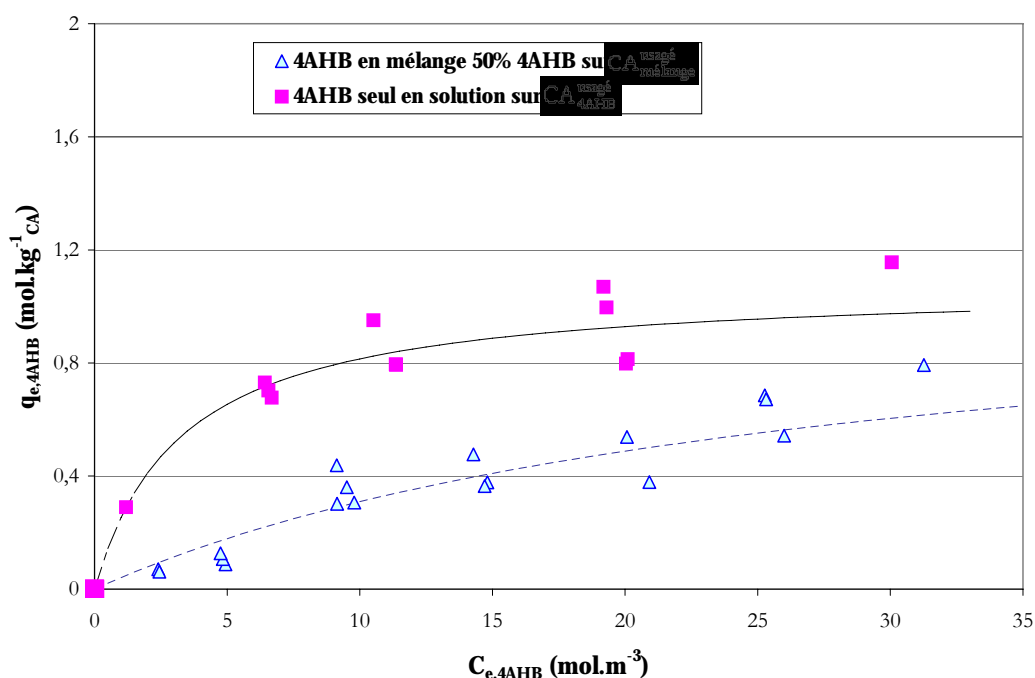


Figure III-27. Isothermes d'adsorption du 4AHB seul sur $CA_{4AHB}^{usagé}$ et du 4AHB dans un mélange 4AHB - phénol sur $CA_{mélange}^{usagé}$ à 150°C (taille des grains : 1,25...1,6 mm)

Dans la Figure III-27 sont représentées l'isotherme d'adsorption du 4AHB seul sur le charbon $CA_{4AHB}^{usagé}$ et l'isotherme d'adsorption du 4AHB dans un mélange équimolaire à l'équilibre

4AHB - phénol sur le charbon $CA_{mélange}^{usagé}$. L'adsorption du phénol dans le mélange sur $CA_{mélange}^{usagé}$ n'a pas été représentée car nous n'avons pas pu détecter la quantité de phénol adsorbée : elle a été considérée comme négligeable.

Tableau III-8 Les paramètres des isothermes Langmuir pour le 4AHB (seul et en mélange) sur CA usagé à 150°C

Adsorbant	Adsorbat	q_{max} (mol.kg ⁻¹ CA)	$K_{L,4AHB}$ (m ³ .mol ⁻¹)
$CA_{4AHB}^{usagé}$	4AHB seul	1,08	0,307
$CA_{mélange}^{usagé}$	4AHB dans mélange équimolaire à l'équilibre 4AHB - phénol	1,15	0,0367

L'altération des propriétés physiques du charbon se retrouve dans les performances des charbons usagés en adsorption. A concentration élevée le charbon $CA_{mélange}^{usagé}$ adsorbe 2 fois moins de molécules de 4AHB que le $CA_{4AHB}^{usagé}$. Le rapport de 8 entre les constantes d'équilibre de Langmuir obtenues pour les deux charbons traduit mieux la forte dégradation du charbon qui a oxydé aussi du phénol (Tableau III-8). Nous retrouvons à température élevée les mêmes effets de compétition qu'à température ambiante : le 4AHB s'adsorbe préférentiellement.

4. Optimisation des coefficients de diffusivité effective à partir des dynamiques d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont dans certains cas été conduites avec un suivi rapproché dans le temps de la concentration en phase liquide du constituant qui s'adsorbe, et ce, dès le tout début de l'opération batch. Sachant que la dynamique du phénomène d'adsorption en batch est gouvernée par la diffusion dans les pores et dépend aussi de l'isotherme d'adsorption, nous avons cherché à utiliser ces données de dynamique pour optimiser le coefficient de diffusion effective qui sera utile dans l'interprétation des résultats d'oxydation aussi bien en batch, pour déduire les lois de cinétique intrinsèque, qu'en réacteur continu à lit fixe.

Les résultats expérimentaux, obtenus à diverses charges solides et à diverses concentrations de 4AHB ont toujours la même allure avec une très forte décroissance initiale de la concentration et l'arrivée progressive au pallier.

Le modèle utilisé pour simuler les dynamiques d'adsorption repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ particules sphériques et donc symétrie sphérique pour la diffusion dans les pores de la particule. Nous utilisons dans les expériences des particules de deux (ou trois) tailles issues du même lot Merck ;
- ✓ transfert de matière liquide - solide rapide devant la diffusion. Cette hypothèse est toujours largement vérifiée dans un réacteur convenablement agité (ici la vitesse de rotation de 400 à 600 tr.min⁻¹ conduit à une mise en suspension totale du solide) ;
- ✓ diffusion de surface en phase adsorbée non prise en compte (dans le premier modèle). La diffusion de surface est assez mal connue et quantifiée, mais il est d'usage de négliger sa contribution ;
- ✓ équilibre d'adsorption instantané, en tout point du solide pseudo homogène, suivant les isothermes définies précédemment. C'est l'hypothèse clé puisque le phénomène d'adsorption est supposé très rapide devant la diffusion ;
- ✓ variations du volume et de la masse de charbon (dues à l'échantillonnage) négligeables. En fait nous supposons que le ratio liquide/solide n'est pas modifié par les prélèvements successifs (donc que les prélèvements sont exactement représentatifs du mélange liquide - solide).

Les équations associées correspondent aux bilans dynamiques dans le grain du catalyseur et en phase liquide ; elles sont données ci-dessous pour l'exemple du 4AHB :

$$\varepsilon_p \cdot \frac{\partial C_{4AHB}}{\partial t} + \rho_p \cdot \frac{\partial q_{4AHB}}{\partial t} = \frac{D_{e,4AHB}}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_{4AHB}}{\partial r} \right) \quad \text{[III-5]}$$

$$q_{4AHB} = q_{\max,4AHB} \cdot \frac{K_{L,4AHB} \cdot C_{4AHB}}{1 + K_{L,4AHB} \cdot C_{4AHB}} \quad \text{[III-6]}$$

Les valeurs des constantes $K_{L,4AHB}$ et $q_{\max,4AHB}$ à 20°C figurent dans le Tableau III-2.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\bullet \forall t, r = 0 : \frac{\partial C_{4AHB}}{\partial r} = 0 \text{ (symétrie sphérique)} \quad [\text{III-7}]$$

$$\bullet \forall t, r = r_p : C_{4AHB} = C_{L,4AHB} \text{ (résistance au transfert externe négligeable)} \quad [\text{III-8}]$$

$$\text{et } V_L \cdot \frac{d(C_{L,4AHB})}{dt} = -D_{e,4AHB} \cdot \left(\frac{\partial C_{4AHB}}{\partial r} \right)_{r=dp/2} \cdot \frac{m_{CA}}{\rho_p} \cdot \frac{6}{d_p} \quad [\text{III-9}]$$

Initialement le charbon est supposé vide de tout polluant.

Le système d'équations algébriques et différentielles partielles est d'abord normalisé, puis réduit par la méthode de collocation orthogonale (Villadsen et Stewart, 1967) : nous utilisons des matrices de collocation à 4 points (le 4^e point correspondant à la surface du grain) pour décrire les dérivées spatiales d'ordre 1 et 2 (cette étape est détaillée en annexe n°22 pour le cas de l'oxydation catalytique). Le système d'équations algébriques et différentielles ordinaires ainsi obtenu est alors résolu par le logiciel DISCo (Le Lann, 1996 ; Sargousse *et coll.*, 1999) qui utilise la méthode de Gear. Cette méthode est explicitée dans Sargousse (1999) et Julcour (1999).

L'identification de la diffusivité effective $D_{e,4AHB}$ est faite par la méthode de Gauss-Newton à partir de l'évolution au cours du temps de la concentration du polluant en phase liquide.

Nous cherchons à rendre minimal soit un critère absolu : $\sum_{i=1}^{N_{don}} \left(C_{L,4AHB,i}^{(exp)} - C_{L,4AHB,i}^{(mod)} \right)^2$, soit

$$\text{un critère relatif : } \sum_{i=1}^{N_{don}} \left(\frac{C_{L,4AHB,i}^{(exp)} - C_{L,4AHB,i}^{(mod)}}{C_{L,4AHB,i}^{(exp)}} \right)^2 \quad (\text{mod} - \text{modèle ; exp} - \text{experimental ;}$$

N_{don} – nombre des données).

Les deux critères ont été testés et, en général, le choix du critère est très peu important conduisant à des écarts de moins de 10% sur les valeurs optimisées de la diffusivité effective (voir Figure III-28 et Tableau III-9).

Notons que le choix du critère n'a d'importance que lorsque le pallier est obtenu à une très faible valeur de concentration, par exemple avec une faible concentration initiale de 4AHB et une masse élevée de CA. Dans ce cas, si le pallier de cette expérience particulière n'est pas en bon accord avec la prédiction de l'isotherme, les diffusivités obtenues par les deux critères sont très différentes. Il faut alors privilégier le critère absolu qui conduit à une bien meilleure représentation de l'évolution initiale gouvernée par la diffusion, et donc de la diffusivité (voir Figure III-29 pour le cas cette fois du phénol). Les résultats d'identification montrent bien l'effet spectaculaire de ce choix : la diffusivité effective optimisée passe ici de $1,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (absolu) à $9,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (relatif).

Rappelons à ce propos que dans la partie précédente sur les isothermes, les points expérimentaux étaient souvent assez dispersés autour de la courbe de Langmuir. Les expériences de dynamique traitées par l'optimisation de ce paragraphe « dynamique » devront être en bon accord avec la loi d'isotherme utilisée dans le modèle pour avoir une bonne estimation de la diffusivité effective. Cette condition nécessaire n'est cependant pas suffisante.

L'ensemble des résultats des diffusivités obtenues par cette méthode avec les conditions de masse et de concentration initiale et les deux critères d'optimisation sont rapportés dans le Tableau III-9.

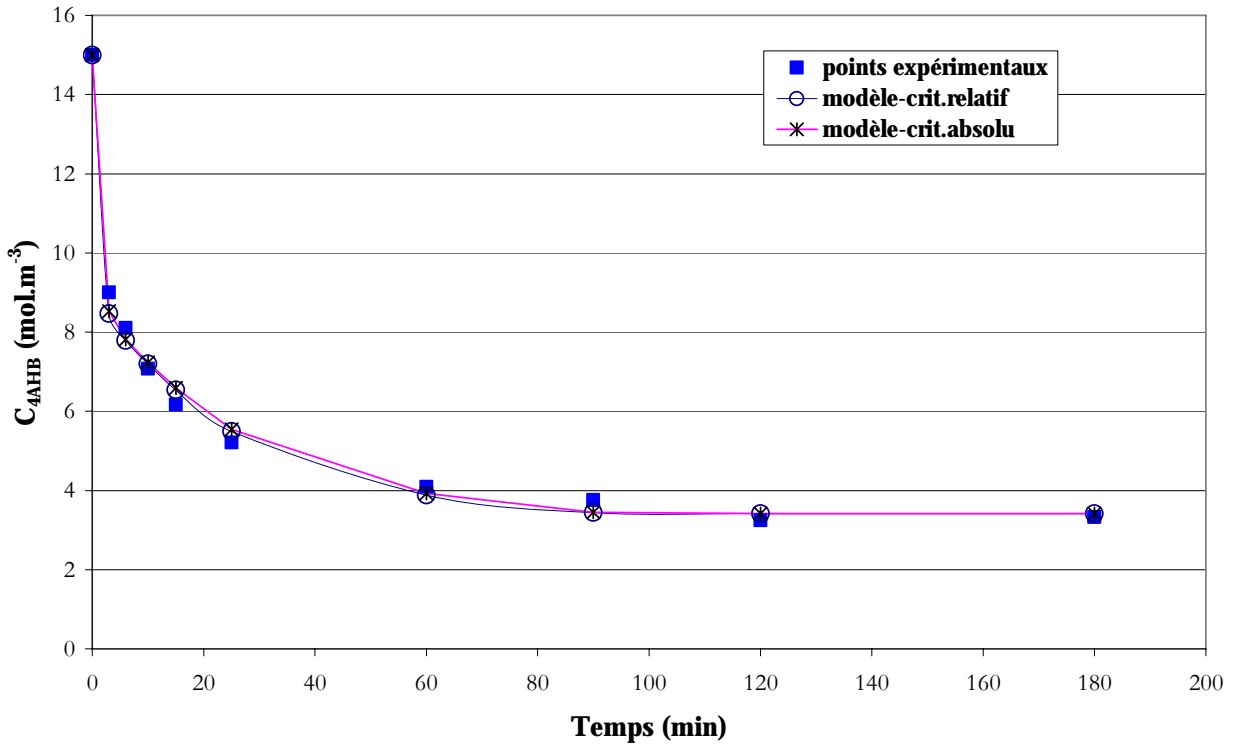


Figure III-28. Dynamique d'adsorption et comparaison des simulations optimisées avec critère absolu et critère relatif ($C_{0,4AHB} = 15 \text{ mol.m}^{-3}$, $d_p = 0,3 \text{ mm}$, $m_{CA} = 1,5 \text{ g}$, $m_{solution} = 300 \text{ g}$)

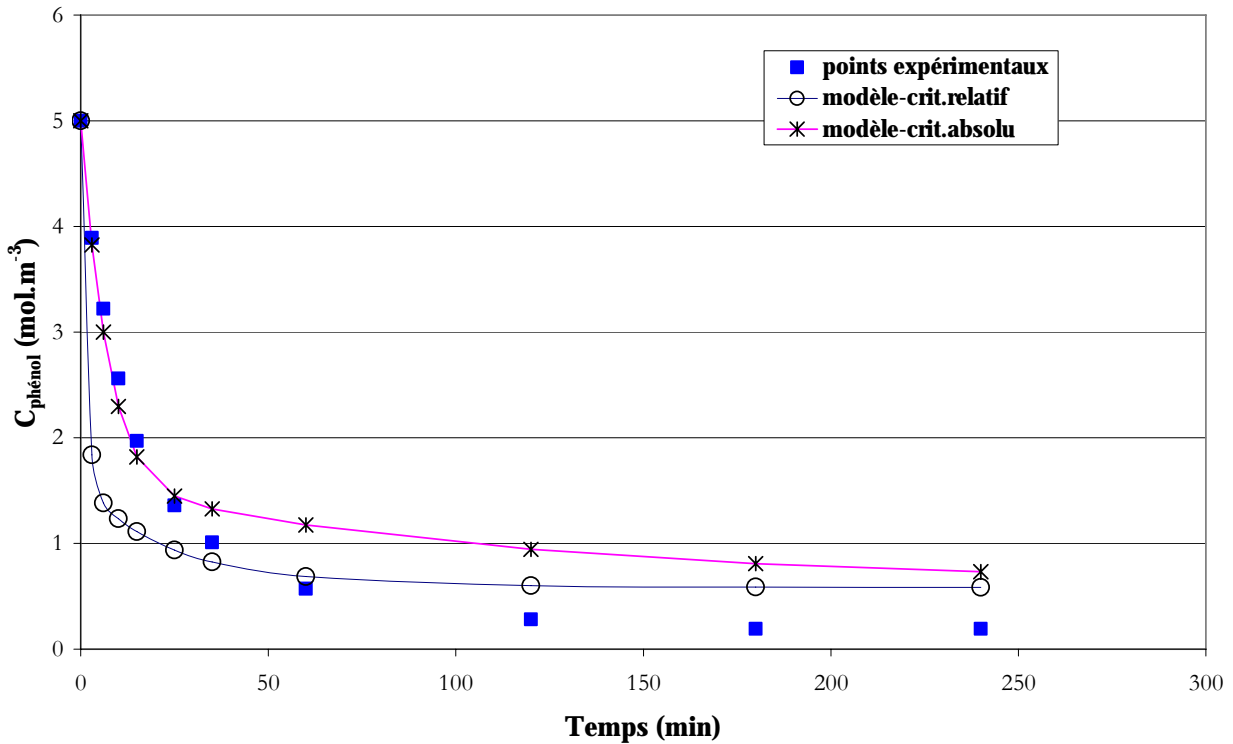


Figure III-29. Dynamique d'adsorption et comparaison des simulations optimisées avec critère absolu et critère relatif ($C_{0,phénol} = 5 \text{ mol.m}^{-3}$, $d_p = 1,08 \text{ mm}$, $m_{CA} = 1,5 \text{ g}$, $m_{solution} = 300 \text{ g}$)

Par manque de données utilisables, les résultats concernent uniquement le 4AHB.

Tableau III-9 Résultats d'optimisation de $D_{e,4AHB}$

N° exp	$D[4,3]$ (mm)	$C_{0,4AHB}$ (mol.m ⁻³)	m_{CA} (g) / m_{sol} (g)	Nbre de points	Critères absolus			Critères relatifs		
					$D_{e,4AHB}$ (m ² /s)	(1)	(2)	$D_{e,4AHB}$ (m ² /s)	(1')	(2')
1	0,3	15	1,5 / 300	9	$3,42 \cdot 10^{-10}$	0,7827	0,0028	$3,51 \cdot 10^{-10}$	0,0250	0,0028
2	0,3	28,6	1,5 / 300	10	$1,08 \cdot 10^{-10}$	3,3218	0,0009	$1,06 \cdot 10^{-10}$	0,0106	0,0011
3	0,3	7,49	1,5 / 300	8	$6,79 \cdot 10^{-10}$	2,4927	0,0534	$9,64 \cdot 10^{-10}$	0,8364	0,1046
4	1,08	15,03	1,5 / 300	7	$4,42 \cdot 10^{-10}$	3,9432	0,0090	$4,36 \cdot 10^{-10}$	0,1136	0,0162
5	1,25	29,06	0,5 / 100	9	$2,04 \cdot 10^{-10}$	9,9342	0,0021	$1,83 \cdot 10^{-10}$	0,0185	0,0021
6	0,3	10	1,5 / 300	13	$5,98 \cdot 10^{-10}$	1,6890	0,0178	$5,67 \cdot 10^{-10}$	0,1016	0,0078
7	0,3	20	1,5 / 300	15	$3,78 \cdot 10^{-10}$	8,1757	0,0057	$3,28 \cdot 10^{-10}$	0,0631	0,0042

Critères :

- absolus : (1)
$$\sum_{i=1}^{N_{don}} \left(C_{L,4AHB,i}^{(exp)} - C_{L,4AHB,i}^{(mod)} \right)^2$$

(2)
$$\frac{\sum_{i=1}^{N_{don}} \left(C_{L,4AHB,i}^{(exp)} - C_{L,4AHB,i}^{(mod)} \right)^2}{N_{don} \cdot (\bar{C}_{4AHB})^2}, \text{ avec } (\bar{C}_{4AHB})^2 = \left(\frac{\sum_{i=1}^{N_{don}} C_{L,4AHB,i}^{(exp)}}{N_{don}} \right)^2$$

- relatifs : (1')
$$\sum_{i=1}^{N_{don}} \left(\frac{C_{L,4AHB,i}^{(exp)} - C_{L,4AHB,i}^{(mod)}}{C_{L,4AHB,i}^{(exp)}} \right)^2$$

(2')
$$\frac{1}{N_{don}} \sum_{i=1}^{N_{don}} \left(\frac{C_{L,4AHB,i}^{(exp)} - C_{L,4AHB,i}^{(mod)}}{C_{L,4AHB,i}^{(exp)}} \right)^2$$

L'analyse de l'ensemble des résultats montre une très grande dispersion des diffusivités optimisées soulignant la difficulté de procéder à une mesure précise de $D_{e,4AHB}$ par cette technique, comme d'ailleurs par d'autres techniques de type réaction chimique sur grains de tailles différentes (voir Chapitre IV) ou traçage de la phase liquide (Baussaron, 2005). L'examen de ces données révèle une influence anormale de la concentration initiale : plus la concentration initiale est forte plus $D_{e,4AHB}$ optimisée est faible et plus les critères sont bons. Pour les expériences où la concentration finale est faible (faible concentration initiale, forte masse de charbon) le modèle est moins bon, les critères, en particulier relatifs, aussi et les diffusivités optimisées aberrantes car trop fortes en rapport à la diffusivité moléculaire en milieu infini, fournie par exemple par la corrélation de Wilke et Chang (cf. Chapitre I, paragraphe 1.1.3.) :

$$D_{m,i(\text{dans } j)} = 7,4 \cdot 10^{-12} \cdot \left(\frac{(\phi \cdot M_j)^{0,5} \cdot T}{\mu_j \cdot \tilde{V}_i^{0,6}} \right) (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad \text{[III-10]}$$

(\tilde{V}_i en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, M_j en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, T en K, μ_j en cP)

Cette inadéquation modèle – expérience dans ces cas là est difficile à expliquer, par contre on peut noter que la diffusivité optimisée ne dépend pas clairement du diamètre des particules ce qui est rassurant.

En ne conservant que les 4 résultats conduisant aux 4 meilleurs critères, la diffusivité varie tout de même dans le large intervalle de $1,1$ à $3,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ avec une valeur moyenne de $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Comparée à la valeur proposée par Wilke et Chang en diffusion en milieu infini, $D_{m,4AHB(eau)} = 7,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, cette valeur moyenne des 4 meilleures expériences conduit à une tortuosité :

$$\tau_p = \varepsilon_p \cdot \frac{D_{m,4AHB(eau)}}{D_{e,4AHB}} \quad (\varepsilon_p = 0,59) \quad \text{[III-11]}$$

de 1,9 qui paraît un peu faible par rapport à la gamme de 2 à 6 habituellement citée.

Parmi les explications que l'on peut avancer pour interpréter les trop fortes valeurs de diffusivité effective, surtout à faible concentration, nous avons privilégié l'hypothèse de l'effet de la diffusivité de surface en phase adsorbée qui n'a pas été prise en compte dans la modélisation précédente et qui pourrait accélérer le processus diffusionnel global puisque les deux mécanismes doivent agir en parallèle et non en série.

La modélisation a donc été reprise en ne tenant compte que de la diffusion de surface de l'adsorbat dans les pores et en négligeant le terme d'accumulation de matière dans le liquide des pores (il n'est alors besoin que de supposer l'équilibre instantané à la surface du catalyseur).

Les équations correspondantes sont présentées en annexe n°20.

Tableau III-10 Résultats d'optimisation de $D_{s,4AHB}$

N° exp	$D[4,3]$ (mm)	$C_{a,4AHB}$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	Nbre de points	$D_{s,4AHB}$ (m^2/s)	Critères absolus
1	0,3	15	9	$2,13 \cdot 10^{-12}$	1,7964
2	0,3	28,6	10	$1,68 \cdot 10^{-12}$	6,3898
3	0,3	7,49	8	$2,04 \cdot 10^{-12}$	2,0928
4	1,08	15,03	7	$3,08 \cdot 10^{-12}$	4,5473
5	1,25	29,06	9	$2,97 \cdot 10^{-12}$	7,2235
6	0,3	10	13	$2,10 \cdot 10^{-12}$	4,7234
7	0,3	20	15	$3,11 \cdot 10^{-12}$	15,1366

Les résultats obtenus (Tableau III-10) sont certes un peu moins dispersés, mais la représentation de l'évolution de la concentration est un peu moins précise, en particulier dans la zone intermédiaire entre la forte décroissance initiale et l'arrivée au pallier. Cette moindre adéquation du modèle se retrouve aussi au niveau du critère d'optimisation moins bon.

Une autre raison importante peut être suggérée pour expliquer le peu de précision de l'optimisation des diffusivités : la représentation des isothermes par Langmuir est certes précise

sur le plateau, mais comme nous l'avons mentionné et montré sur la Figure III-9 pour le 4AHB (et la Figure III-6 pour le phénol), elle est très erronée aux très faibles concentrations. Or cette zone de la courbe à faible concentration correspond dans les pores aux instants initiaux de la décroissance de concentration en dynamique. Une nouvelle simulation pourrait être tentée avec des isothermes plus précises à faible concentration.

Ajoutons enfin l'incertitude sur les mesures aux temps très courts liée au temps de prélèvement et surtout de filtration qui ne peuvent être réduits et rendus négligeables.

Notons enfin qu'une possibilité de représentation plus fine consisterait à modéliser les deux phénomènes diffusionnels, sur les parois des pores et dans les pores, en les couplant par la dynamique des phénomènes d'adsorption - désorption. Une telle démarche, qui dépasse clairement le cadre de cette étude, marginale par rapports à nos objectifs principaux, aurait pour conséquence de passer de 1 à 3 paramètres à identifier, ce qui bien sûr améliore la simulation, mais réduit beaucoup la confiance sur les valeurs des paramètres identifiés. Il y a certainement des études spécifiques intéressantes à mener sur ce sujet, mais que nous n'avons pas développées pour mieux nous consacrer à l'oxydation en batch et en continu et aux tests sur le procédé AD-OX.

La différence de dynamique entre phénol et 4AHB observée en adsorption mono-constituant et plus encore en compétition (Figure III-10) est difficile à interpréter. La meilleure diffusivité du phénol (15% de plus que celle du 4AHB, soit $D_{m,Ph(eau)} = 9,25.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) ne suffit pas à justifier des écarts aussi importants. L'optimisation, non reportée ici, donne des valeurs de diffusivité effective peu différentes ou même supérieures à l'estimation de la diffusivité moléculaire par Wilke et Chang. Une possibilité serait que les diffusivités de surface de l'espèce adsorbée soit très supérieure pour le phénol, moins bien adsorbé, mais des travaux spécifiques sur cette question seraient nécessaires.

5. Conclusion

Ce chapitre sur l'adsorption du phénol et de l'acide 4-hydroxybenzoïque sur charbon actif Merck apporte de nombreuses données en réponse aux différents besoins de notre étude. Tout d'abord nous avons vérifié que, si les temps d'adsorption diffèrent selon la taille des particules de CA (broyées ou non), l'équilibre final est identique. Nous avons donc retenu de travailler avec des particules broyées, dont la taille est comprise entre 0,2 et 0,4 mm et avec des durées d'agitation de 180 min très suffisantes pour déterminer les isothermes d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption sur le CA Merck neuf ont été obtenues successivement pour des solutions aqueuses de phénol, de 4AHB et de 3 mélanges phénol - 4AHB.

La représentation de ces isothermes est nettement meilleure par le modèle de Langmuir qui prévoit une capacité d'adsorption maximale et donc un plateau à forte concentration, que par le modèle de Freundlich en loi puissance. Il faut également noter que la linéarisation du type $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L}$ est bien plus précise que $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}}$, surtout aux fortes concentrations.

Les deux espèces s'adsorbent de façon analogue (Langmuir) avec des capacités d'adsorption très semblables, montrant une légère supériorité pour l'acide en capacité maximale (2,66 contre 2,60 mol.kg⁻¹CA), et une plus nette affinité en terme de constante d'adsorption (2,091 contre 0,878 m³.mol⁻¹).

L'augmentation de la température, de 20 à 150°C, réduit la capacité maximale d'adsorption de 20% environ, mais surtout diminue fortement la constante d'adsorption (divisée par 6 environ).

L'adsorption compétitive phénol - 4AHB met en évidence la nette supériorité du 4AHB, en particulier à fortes concentrations si bien que l'isotherme du phénol, obtenue à partir d'un mélange initial équimoléculaire, passe par un maximum assez marqué à très faible concentration d'équilibre.

La modélisation des résultats en adsorption compétitive souligne la complexité du sujet. Nous avons testé Langmuir généralisé et I.A.S.T. (solution adsorbée idéale) : aucun modèle ne peut prévoir convenablement le résultat de la compétition à partir des seules données d'adsorption mono-composant. Une approche Langmuir généralisé basée sur les données complètes, produits purs et mélanges, donne une représentation assez précise, mais bien sûr non prédictive.

L'étude cinétique et l'analyse du procédé AD-OX nécessitent des données d'adsorption sur charbon actif « usagé », c'est-à-dire ayant servi de catalyseur d'oxydation. Ces données d'adsorption sont utiles à 150°C pour l'obtention d'une cinétique prenant en compte les variations de réactifs adsorbés en cours de réaction et à 25°C pour estimer la perte de capacité d'adsorption pour le procédé AD-OX.

Le seul charbon usagé disponible vient de l'étude cinétique menée en batch. Nous avons testé successivement celui qui a oxydé le 4AHB et le mélange 4AHB - phénol.

Une forte dégradation des propriétés d'adsorbant est observée sur les deux charbons usagés, surtout sur celui qui a oxydé le mélange, laissant supposer que le phénol produit plus de produits lourds irréversiblement fixés sur le charbon. Des données sur la porosité, la masse

volumique, la surface spécifique confirment une différence significative de vieillissement du CA selon les espèces qu'il a oxydées.

Enfin nous avons cherché à tirer profit des dynamiques d'adsorption pour obtenir une évaluation de la diffusivité effective dans les pores pendant l'adsorption. Disposant de certains profils de concentration dans le temps pendant les expériences de détermination des points d'équilibre, nous avons modélisé l'évolution de cette concentration, en supposant l'équilibre d'adsorption vérifié en tout point du solide. Cette approche intéressante, mais hors de notre sujet principal, n'a pas conduit à une estimation précise de la diffusivité, en particulier en raison d'un effet anormal de la concentration. Après quelques tentatives d'incorporation de la diffusion de surface, nous pensons que ce thème mériterait d'être repris, également en adsorption compétitive en disposant d'isothermes très précises à faible concentration.

Chapitre IV

Oxydation Catalytique en Voie Humide de composés organiques non-biodégradables

IV. Oxydation Catalytique en Voie Humide (OCVH) de composés organiques non-biodégradables

Ce chapitre rassemble des résultats expérimentaux d'Oxydation Catalytique en Voie Humide (OCVH) sur charbon actif d'une molécule modèle, l'acide 4-hydroxybenzoïque, et du mélange équimolaire acide 4-hydroxybenzoïque - phénol. La réaction est d'abord réalisée en autoclave en discontinu, afin d'établir des lois cinétiques. Puis, elle est réalisée en réacteur à lit fixe triphasique, en continu, pour des conditions opératoires variées, en écoulement ascendant (lit noyé) et descendant (lit ruisselant).

1. Oxydation en réacteur batch sous pression (autoclave)

La première partie de notre étude porte sur les expériences batch en autoclave.

La procédure expérimentale d'oxydation batch est expliquée dans le Chapitre II (paragraphe 3.2.1). Elle présente deux étapes principales : l'étape d'adsorption sous azote pour saturer le CA à température de réaction (environ 2 h), puis l'étape d'oxydation où l'azote est remplacé par l'air et introduit de façon continue (5 à 7 h). Enfin la solution est laissée à refroidir.

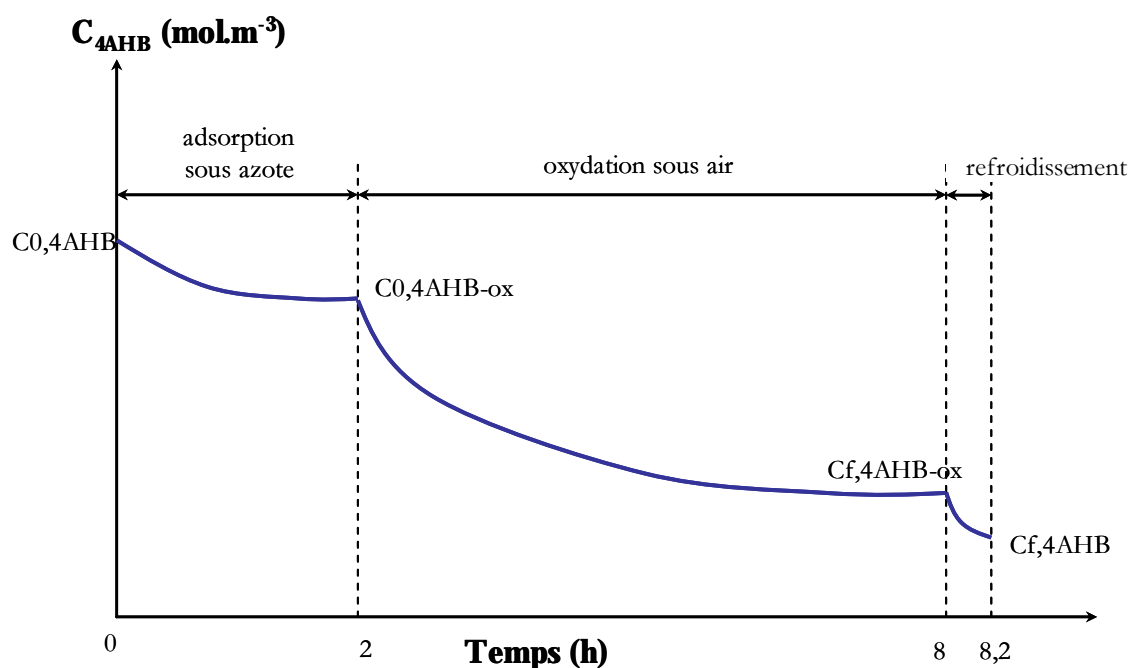


Figure IV-1. Schéma d'évolution de la concentration en 4AHB en phase liquide pendant une expérience : adsorption, oxydation puis refroidissement en autoclave

La Figure IV-1 montre la variation de concentration du 4AHB en phase liquide pendant les différentes étapes d'une expérience batch. Nous observons une première diminution de la concentration du 4AHB en phase liquide due à l'adsorption sur le CA, puis une deuxième lors de la réaction d'oxydation et enfin une dernière, pendant le refroidissement de la solution, due à l'adsorption d'acide sur le CA (puisque la température diminue). Nous avons donc une certaine quantité d'acide adsorbée sur le CA à la fin de l'expérience.

Le temps zéro de la réaction est choisi quand l'azote est remplacé par l'air.

Les conditions opératoires d'oxydation batch sont portées sur le Tableau II-5 (Chapitre II, paragraphe 3.2.1.).

Nous avons utilisé le même type de CA que dans le réacteur à lit fixe : non broyé mais tamisé (1,25...1,6 mm).

Pour l'oxydation du 4AHB, le même échantillon de charbon actif a été utilisé pour réaliser la série entière d'expériences en autoclave. De même, un second échantillon a été utilisé pour toute la campagne d'oxydation du mélange équimolaire 4AHB - phénol.

1.1. Propriétés du catalyseur

La première étape, avant de caractériser la cinétique de la réaction, est d'observer l'évolution du catalyseur au cours de la réaction d'oxydation du 4AHB.

1.1.1. Stabilisation du catalyseur

Stüber *et coll.* (2001) ont noté une diminution très forte de la vitesse de réaction lors des recyclages successifs du CA en poudre. Pour le CA en grains, il y a par contre une stabilisation de la vitesse de réaction après quelques recyclages.

Comme ces auteurs, nous observons (Figure IV-2) une désactivation rapide, puis une stabilisation du catalyseur : après la forte diminution d'activité entre les deux premières expériences, les profils de concentration dans la phase liquide sont semblables pour plusieurs expériences. Cette stabilisation de l'activité est vérifiée avec la dernière expérience réalisée dans les mêmes conditions standards ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $P_{total} = 20$ bar soit $p_{O_2} = 3,2$ bar).

Les résultats d'oxydation en batch, présentés dans ce paragraphe 1, ont donc été obtenus après stabilisation du catalyseur.

1.1.2. Evolution des propriétés du charbon actif au cours des réactions

Le CA a également été caractérisé avant et après son utilisation en oxydation du 4AHB et en oxydation du mélange équimolaire 4AHB - phénol en réacteur autoclave. Les résultats présentés rapidement au Chapitre III (paragraphe 3.2.1.) sont détaillés ci-dessous.

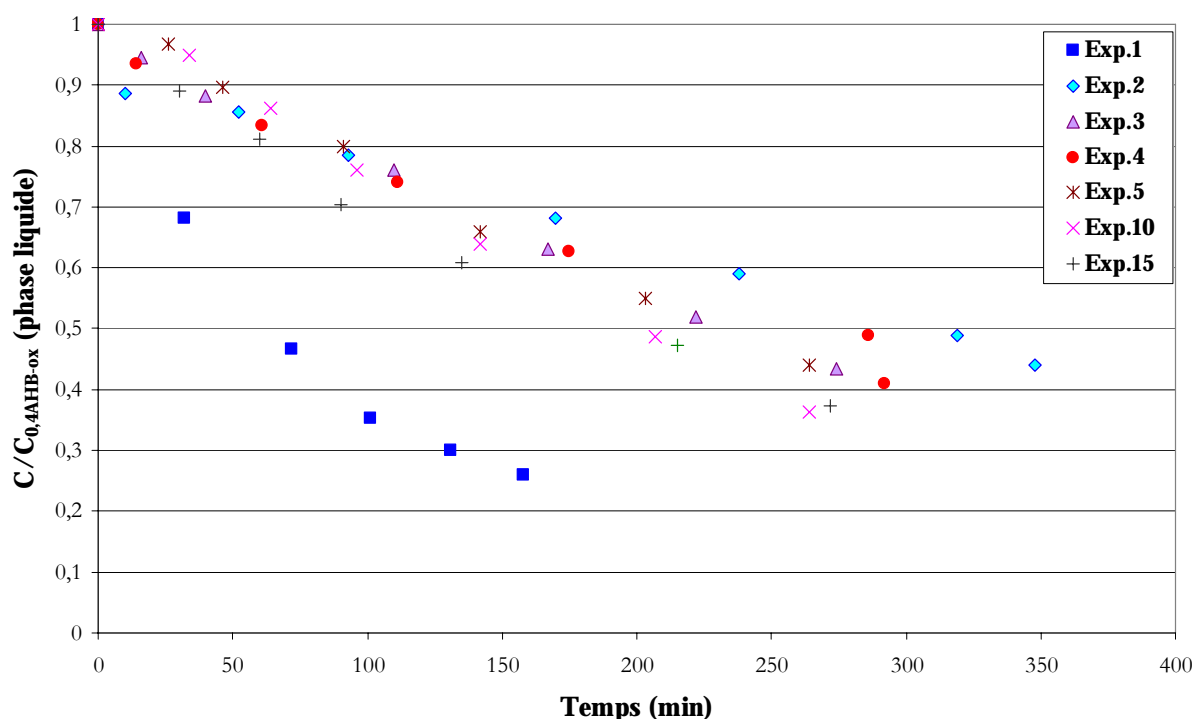


Figure IV-2 Suivi de la concentration du 4AHB en phase liquide lors de l'oxydation batch (concentration normalisée par la concentration initiale du 4AHB après adsorption préliminaire) $T = 150^{\circ}\text{C}$, $p_{O_2} = 3,2$ bar, $m_{CA} = 5,3$ g, $V_L = 200$ mL (soit un rapport masse de solution sur masse de charbon actif de 37,7), $\omega = 800$ tr.min⁻¹, concentrations initiales données en annexe n°21

Caractérisation par porosimétrie (et pycnométrie)

Tableau IV-1. Propriétés physiques du charbon actif usagé (après oxydation en réacteur batch)

	CA ^{usagé} _{4AHB} (après l'oxydation du 4AHB)	CA ^{usagé} _{mélange} (après l'oxydation du mélange 4AHB-phénol)
Diamètre moyen en volume, $D[4,3]$ (mm)	1,25	1,25
Masse volumique apparente (g.L ⁻¹)	1623	1459
Masse volumique vraie (g.L ⁻¹)	3160*	1940
Volume total des pores (cm ³ .g ⁻¹)	0,30	0,17
Aire de la surface spécifique B.E.T. (m ² .g ⁻¹)	380	140
Diamètre moyen de pores (Å)	32	48
Porosité (-)	0,49	0,25

* Cette valeur étonnamment élevée a été mesurée deux fois (mais sur un seul échantillon par manque de matériau).

La quantité totale de 4AHB traitée par le premier lot de charbon pendant les expériences d'oxydation a été d'environ 2,1 g par g de CA. Pendant l'oxydation du mélange 4AHB - phénol, la quantité de polluants traitée a été d'environ 6,3 g par g de CA.

Nous pouvons remarquer sur le Tableau IV-1 que la surface B.E.T. du CA a diminué de 980 m².g⁻¹ (catalyseur neuf) à 380 m².g⁻¹ après quelques expériences d'oxydation du 4AHB et à 140 m².g⁻¹ après oxydation du mélange. Le volume poreux a chuté de 0,57 cm³.g⁻¹ à 0,3 cm³.g⁻¹

pour le cas du 4AHB et à $0,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le cas du mélange. Une telle évolution des caractéristiques du CA a été mentionnée lors de l'OCVH du phénol et de certains dérivés et a été attribuée au dépôt de composés organiques de haut poids moléculaire à la surface du CA (Suarez-Ojeda *et coll.*, 2005 ; Santos *et coll.*, 2006 ; Suwanprasop, 2005). Lors de l'oxydation du phénol, la surface B.E.T. du charbon Merck avait diminué plus encore, jusqu'à $65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pour une série d'expériences similaire (1,7 g de phénol traités par g de CA) (Suwanprasop, 2005).

Il semble donc que le phénol entraîne des dépôts plus importants que le 4AHB, avec un comportement intermédiaire entre phénol et 4AHB pour le mélange des deux.

Analyse par thermogravimétrie (ATG)

Les résultats d'ATG sont rassemblés en Annexe 18 ; nous rappelons cependant ici l'ATG du CA avant et après oxydation batch du 4AHB sur la Figure IV-3.

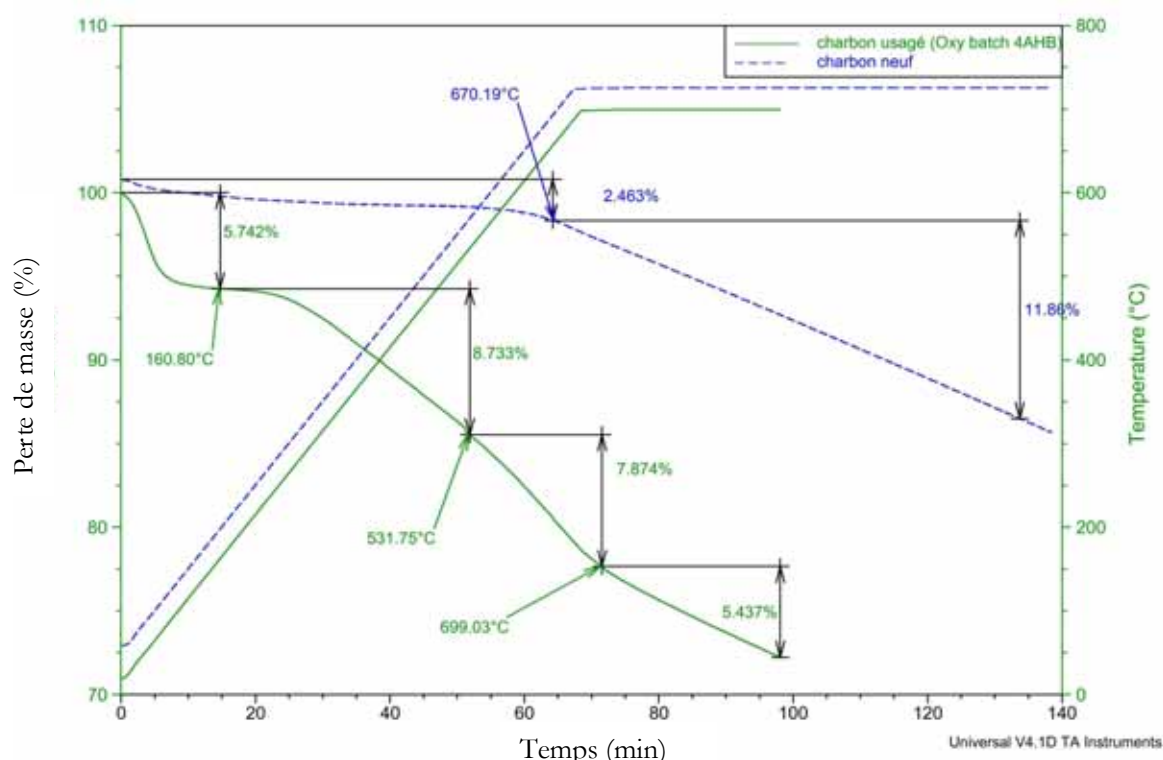


Figure IV-3. Analyse ATG du CA neuf et après oxydation du 4AHB en réacteur autoclave

L'analyse thermogravimétrique du charbon neuf (faite sous atmosphère d'azote) montre une perte de masse très faible et très progressive (2,46%) jusqu'à 670°C . Là, nous observons un point d'inflexion et une variation de masse bien plus importante, due vraisemblablement à la calcination de produits formés pendant l'activation du charbon.

Pour le charbon usagé, nous observons deux points d'inflexion supplémentaires : à 161°C (perte de masse de 5,74%), correspondant à la désorption de l'eau et des dérivés légers d'oxydation du 4AHB, et à 532°C . Entre 161°C et 699°C , la perte en masse de 16,6 % correspond à la décomposition de produits organiques lourds déposés sur le charbon lors de l'oxydation.

1.2. Cinétique d'oxydation apparente

Nous présentons ici les résultats expérimentaux bruts d'évolution des concentrations de polluants en phase liquide au cours du temps, lors de la variation des conditions opératoires : pression et température, et nous en déduisons des lois cinétiques apparentes. Nous analyserons ensuite ces résultats de façon détaillée dans le paragraphe suivant (paragraphe 1.3).

Nous rappelons que, sur les figures, $C_{0,\text{réactif-ox}}$ représente toujours la concentration initiale du 4AHB ou du phénol en phase liquide au début de la réaction d'oxydation (après saturation préalable du CA).

1.2.1. Influence de la pression d'oxygène

Acide 4-hydroxybenzoïque

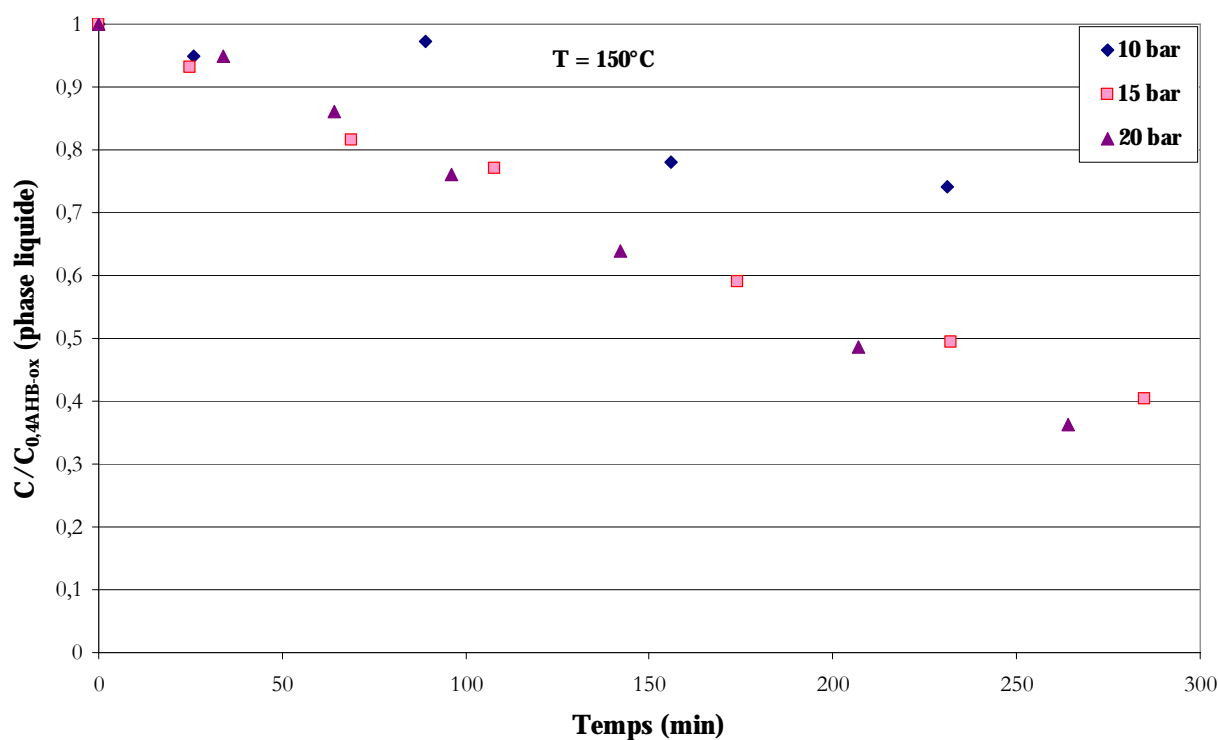


Figure IV-4 Influence de la pression totale d'air sur l'oxydation du 4AHB ($T = 150^\circ\text{C}$)

Pour l'oxydation du 4AHB, seul en solution, nous observons une influence positive de la pression d'air, mais d'importance modérée.

Mélange acide 4-hydroxybenzoïque – phénol

Comme pour le 4AHB seul, l'augmentation de la pression totale d'air influence de façon positive la conversion des réactifs.

Dans le mélange, nous remarquons que la dégradation apparente du phénol est toujours plus rapide que celle du 4AHB.

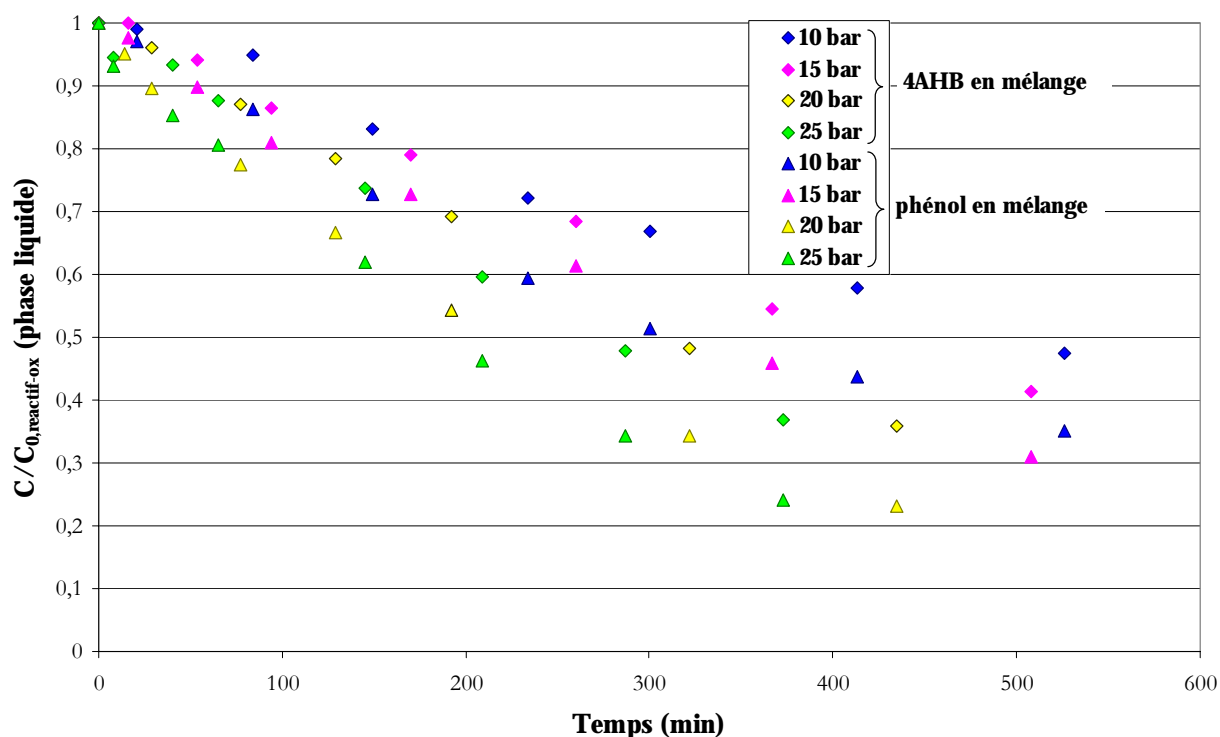


Figure IV-5. Influence de la pression totale d'air sur l'oxydation du mélange équimolaire 4AHB - phénol ($T = 150^{\circ}\text{C}$)

1.2.2. Influence de la température

Acide 4-hydroxybenzoïque

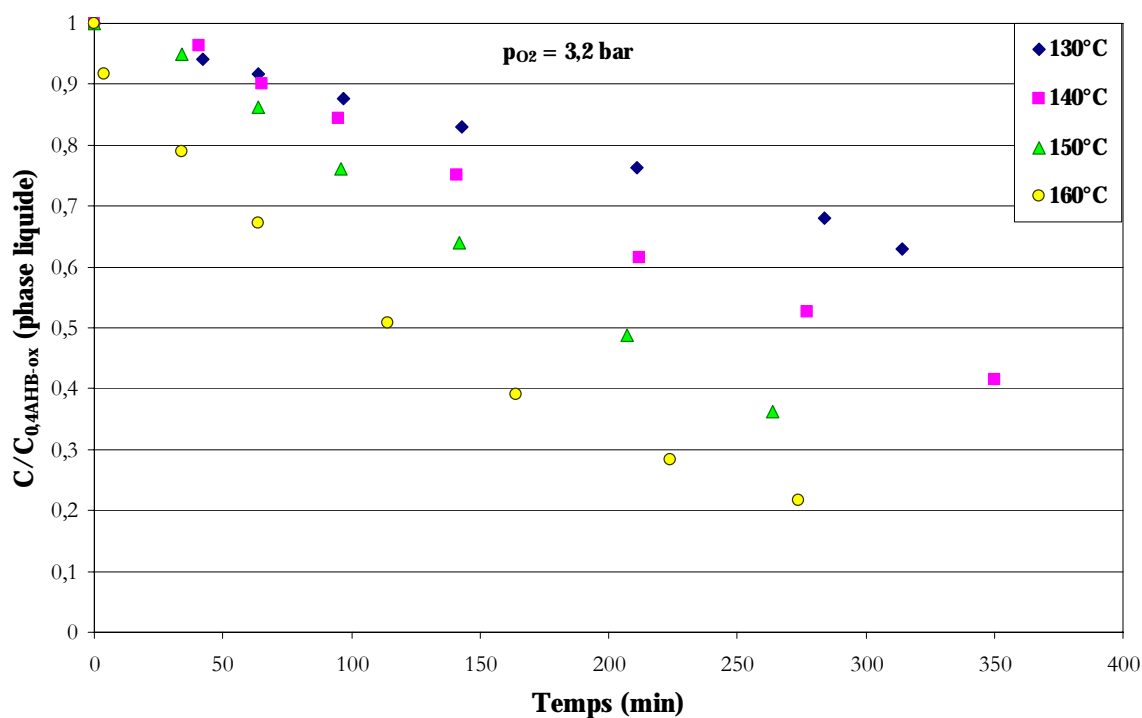


Figure IV-6. Influence de la température de réaction sur l'oxydation du 4AHB ($p_{O_2} = 3,2 \text{ bar}$)

L'étude de l'influence de la température a été effectuée à pression partielle d'oxygène fixée (3,2 bar). La Figure IV-6 présente les valeurs normalisées des concentrations de 4AHB en phase liquide aux températures étudiées. La consommation du substrat augmente significativement avec la température de réaction. En 300 minutes de réaction (5 h), à 130°C, la fraction du 4AHB dégradée est de 35%, contre plus de 80% à 160°C.

Mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol

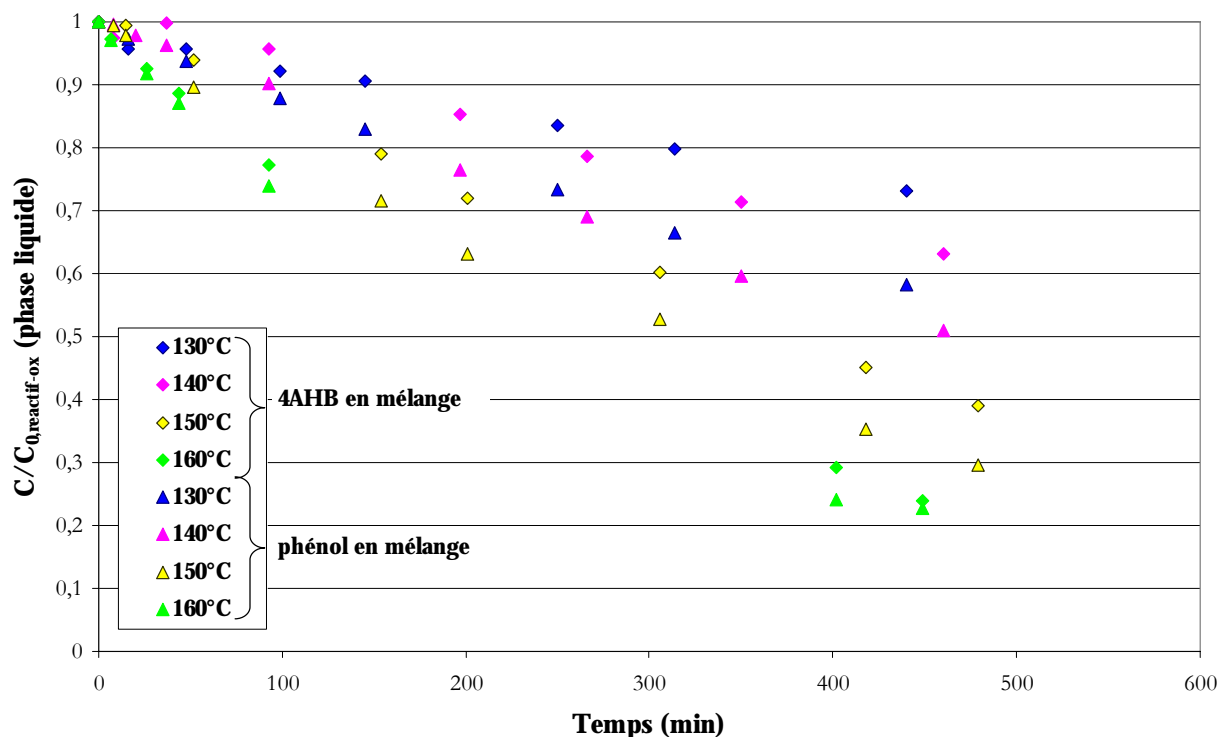


Figure IV-7. Influence de la température de réaction sur l'oxydation du mélange 4AHB - phénol ($x_{O_2} = 5,3 \cdot 10^{-5}$, soit $p_{O_2} = 3 \dots 3,5$ bar)

Nous observons toujours l'effet positif de la température.

Nous notons, là encore, que l'oxydation du phénol est toujours un peu plus rapide que celle du 4AHB.

1.2.3. Influence de la taille des particules de charbon actif

Une analyse qualitative préliminaire du régime de la réaction est accomplie avec deux tailles de particules suffisamment différentes (1,25...1,6 mm et 0,63...0,8 mm) et à deux températures (130°C ou 150°C) comme le montre la Figure IV-8. Pour les deux températures utilisées la réaction est plus rapide avec les plus petites particules, mais à 130°C cette différence est très faible, alors qu'à 150°C la différence est nettement plus importante, ce qui peut s'interpréter ainsi : à 130°C régime chimique, à 150°C réaction ralentie par la diffusion dans les pores.

Nous avons noté une perte de catalyseur plus importante avec les plus petites particules, ce qui a exclu leur utilisation pour l'étude cinétique complète.

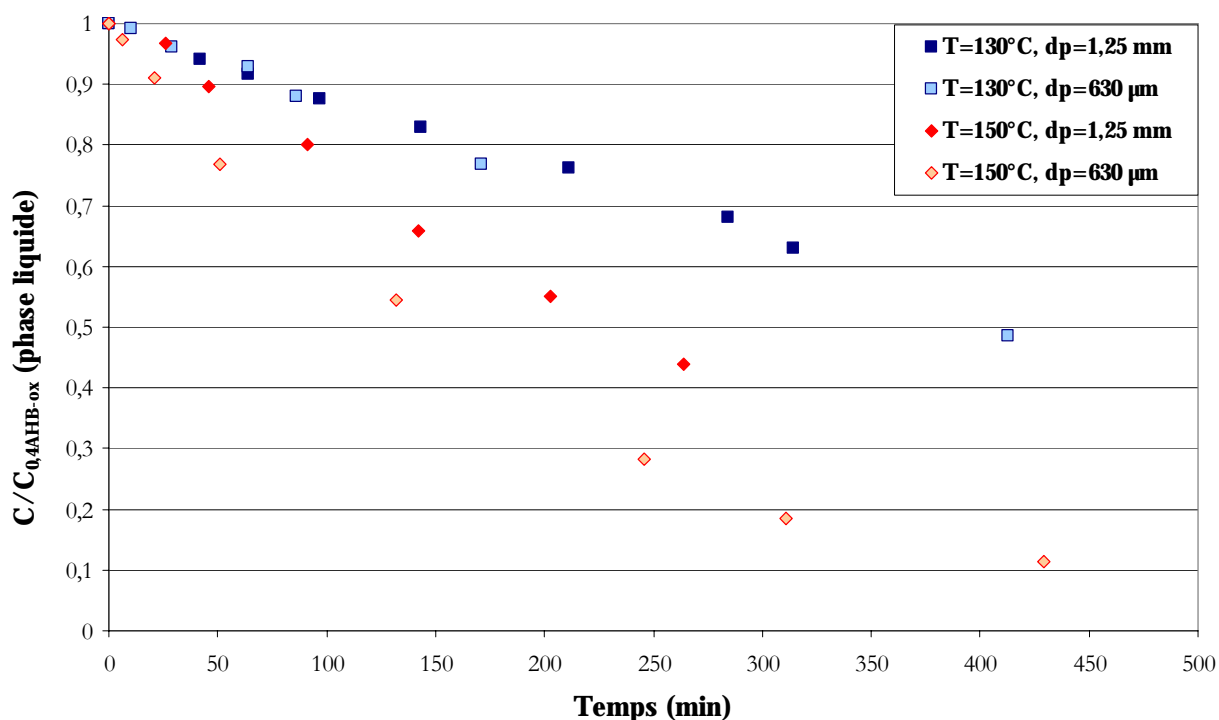


Figure IV-8 Evolution de la concentration du 4AHB en phase liquide (normalisée par la concentration initiale du 4AHB après adsorption préliminaire) pour deux tailles de grains ($p_{O_2} = 3,2$ bar)

1.2.4. Détermination des paramètres de la loi cinétique apparente d'oxydation

Une cinétique apparente de réaction catalytique peut sous-estimer la vitesse de transformation réelle du polluant en raison de la diffusion dans les grains de catalyseur. Nous obtenons alors une vitesse observée qui peut être une fonction du diamètre des particules.

Mais ces cinétiques sont ici doublement apparentes, puisqu'elles sont réalisées à partir des courbes de disparition du 4AHB (et du phénol) en phase liquide, c'est-à-dire sans tenir compte de la variation de concentration sur le solide.

a. Acide 4-hydroxybenzoïque

A partir des courbes $\ln(C_{4AHB})$ en fonction du temps, les constantes de vitesses apparentes (k_{app}) ont été déterminées pour les différentes conditions opératoires.

Les droites trouvées indiquent un premier ordre de réaction en 4AHB.

La représentation de $\ln(k_{app})$ en fonction de $(1/T)$ selon la formulation d'Arrhenius (Figure IV-9) permet de calculer l'énergie apparente d'activation, E_{app} , pour une fraction molaire d'oxygène en phase liquide x_{O_2} approximativement constante ($x_{O_2} = 5,3 \cdot 10^{-5}$).

Suivant les études antérieures sur l'oxydation du phénol (Eftaxias, 2002 ; Fortuny *et coll.*, 1999), une simple loi puissance est utilisée pour décrire la consommation du 4AHB sur CA, avec un premier ordre pour le 4AHB, alors que l'ordre de l'oxygène doit être déterminé par optimisation.

L'équation suivante de la vitesse de réaction peut donc être proposée :

$$R_{4\text{AHB}app} = k_{0app} \cdot \exp\left(\frac{-E_{app}}{R \cdot T}\right) \cdot C_{4\text{AHB}} \cdot X_{O_2}^{\alpha_{app}} \quad [\text{IV-1}]$$

soit encore à X_{O_2} fixée :

$$R_{4\text{AHB}app} = k'_{0app} \cdot \exp\left(\frac{-E_{app}}{R \cdot T}\right) \cdot C_{4\text{AHB}} = k'_{app} \cdot C_{4\text{AHB}} \quad [\text{IV-2}]$$

L'ordre de réaction pour X_{O_2} , sauf si il vaut 1, est différent en cinétique apparente et en cinétique intrinsèque.

Nous avons donc préféré se placer à X_{O_2} constant pour calculer E_{app} de façon à ne pas être tributaire des imprécisions sur l'estimation de cet ordre apparent (qui peut en plus changer en fonction de la température). C'est pourquoi la 2^e écriture a été utilisée par la suite.

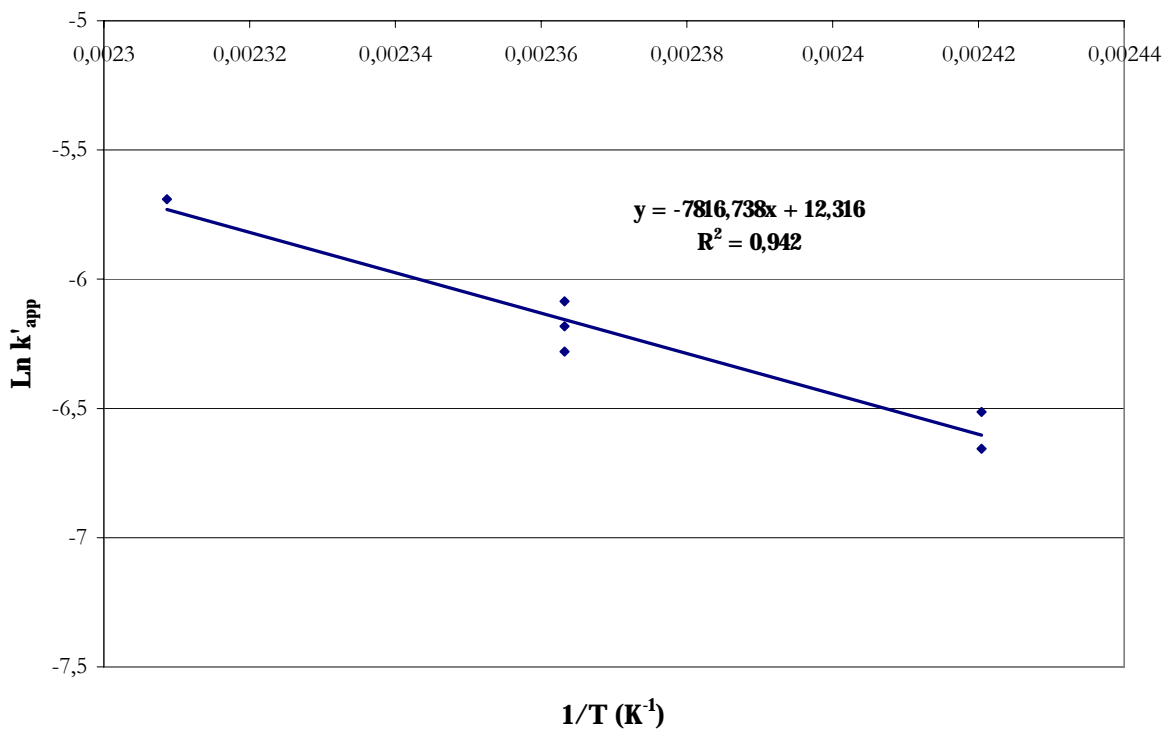


Figure IV-9 Transformation linéaire de la loi d'Arrhenius pour l'oxydation du 4AHB à différentes températures de réaction et à $X_{O_2} = 5,3 \cdot 10^{-5}$

La courbe représentative du logarithme de la constante de vitesse apparente exprimée en $\text{m}^3 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \text{CA}$ en fonction de $1/T$ peut être considérée comme linéaire au vu des incertitudes.

L'équation de la droite représentative de $\text{Ln } k'_{app}$ en fonction de $1/T$ nous permet de calculer la constante cinétique et l'énergie d'activation apparentes :

$$\text{pente} = -\frac{E_{app}}{R} \quad [\text{IV-3}]$$

où R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

$$k'_{0,app} = 2,23 \cdot 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \text{CA} \text{ à } X_{O_2} = 5,3 \cdot 10^{-5}$$

$$E_{app} = 65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b. Mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol

Les valeurs de constantes cinétiques apparentes k'_{app} calculées à $x_{O_2} = 5,3 \cdot 10^{-5}$ sont données dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 Valeurs expérimentales des constantes cinétiques apparentes k'_{app} dans le mélange et pour le 4AHB seul, calculées à $x_{O_2} = 5,3 \cdot 10^{-5}$

Température (K)	$k'_{4AHB,app}$ ($m^3_L \cdot (s \cdot m^3_{CA})^{-1}$) apparente (seul)	$k'_{4AHB,app}$ ($m^3_L \cdot (s \cdot m^3_{CA})^{-1}$) apparente (mélange)	$k'_{Ph,app}$ ($m^3_L \cdot (s \cdot m^3_{CA})^{-1}$) apparente (mélange)
413,15	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$5,81 \cdot 10^{-4}$	$8,66 \cdot 10^{-4}$
423,15	$2,07 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$
433,15	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$

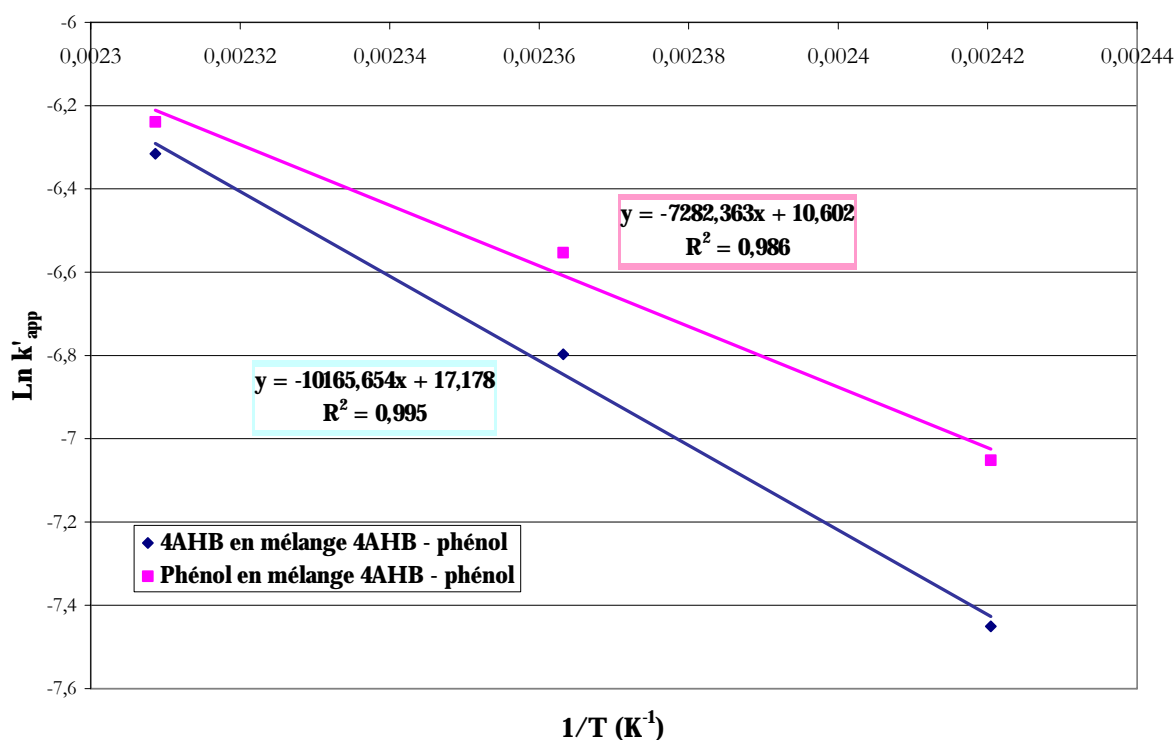


Figure IV-10 Transformation linéaire de la loi d'Arrhenius pour l'oxydation du mélange 4AHB - phénol à x_{O_2} constante

Les valeurs des énergies d'activation apparentes sont aussi calculées : $E_{1,app} = 84,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $E_{2,app} = 60,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivement pour le 4AHB et le phénol dans le mélange.

Les données du Tableau IV-2 confirment que dans le mélange, la dégradation apparente du phénol est plus rapide que celle du 4AHB (les rapports des constantes cinétiques sont: 1,5 à 413 K et 1,1 à 433 K). Nous pouvons aussi remarquer que les constantes cinétiques pour le 4AHB seul sont environ deux fois supérieures à celles du même composé en mélange.

1.3. Cinétique d'oxydation intrinsèque

Le CA étant un adsorbant très efficace, la quantité de 4AHB adsorbée dans les conditions opératoires retenues est comparable à la quantité en solution. Pendant l'oxydation du 4AHB en batch nous pouvons considérer que l'ensemble du système liquide - solide évolue, mais vérifie l'équilibre d'adsorption. La consommation du 4AHB par oxydation entraîne, dans le cas général, une diminution à la fois de la concentration en phase liquide et de la quantité adsorbée. Cette dernière n'est généralement pas prise en compte dans les études cinétiques antérieures et, le plus souvent, sans commentaires justificatifs.

En fait il y a deux situations où ce terme est négligeable :

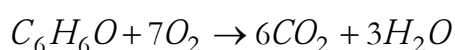
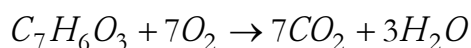
- quand la masse adsorbée est très faible devant la masse en solution (faible capacité d'adsorption du catalyseur ou faible ratio solide/liquide) ;
- quand cette masse adsorbée varie très peu pendant l'oxydation, ce qui se produit quand la concentration en phase liquide varie en restant sur le palier de l'isotherme de Langmuir.

1.3.1. Modélisation de l'oxydation en batch

La cinétique intrinsèque a été obtenue en utilisant un modèle de réacteur batch qui traduit la diffusion transitoire de l'oxygène et des polluants à l'intérieur des pores du catalyseur et la variation des quantités de polluants adsorbés sur la surface solide.

Le modèle est écrit, de façon générale, pour le mélange des deux espèces ; si le 4AHB est seul, nous ne tiendrons pas compte des bilans sur le phénol et de la vitesse de réaction du phénol.

Les équations d'oxydation totale pour 4AHB et phénol sont :



Hypothèse du modèle :

- particules sphériques ;
- particules isothermes ;
- minéralisation complète du 4AHB et du phénol en CO₂ et H₂O ;

$$R_{O_2} = 7 \cdot R_{4AHB} + 7 \cdot R_{phénol} \quad [IV-4]$$

- limitation négligeable des transferts de matière, gaz-liquide et autour de la particule ;
- équilibre local d'adsorption instantané (en tout point du solide) ;
- aucune compétition de l'adsorption des intermédiaires d'oxydation ;
- réacteur parfaitement mélangé.

Les variations du volume réactionnel dues à l'échantillonnage et à la vaporisation (limitée par la présence d'un condenseur) sont prises en compte dans le modèle. Elles peuvent en effet atteindre 40 mL (pour un volume initial de 200 mL) entre le début et la fin de chaque expérience.

Lois de cinétique intrinsèque

Conformément aux études précédentes d'oxydation du phénol (Suwanprasop, 2005 ; Eftaxias, 2002 ; Fortuny *et coll.*, 1999), une simple loi puissance a été utilisée pour décrire la cinétique de dégradation du polluant sur CA : un ordre 1 en polluant et un ordre par rapport à l'oxygène, α , à déterminer par optimisation.

Nous avons donc utilisé les lois suivantes :

$$R_{4\text{AHB}} = k_{4\text{AHB},0} \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \cdot C_{4\text{AHB}} \cdot X_{\text{O}_2}^{\alpha_1} \quad [\text{IV-5}]$$

$$R_{\text{Ph}} = k_{\text{Ph},0} \cdot \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \cdot C_{\text{Ph}} \cdot X_{\text{O}_2}^{\alpha_2} \quad [\text{IV-6}]$$

Équations du modèle

D'après les hypothèses formulées plus haut, les bilans matières conduisent aux équations suivantes pour chacun des réactifs à l'intérieur des particules :

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{4\text{AHB}}}{\partial t} + \rho'_p \cdot \frac{\partial q_{4\text{AHB}}}{\partial t} = \frac{D'_{e,4\text{AHB}}}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_{4\text{AHB}}}{\partial r} \right) - R_{4\text{AHB}} \quad [\text{IV-7}]$$

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{\text{Ph}}}{\partial t} + \rho'_p \cdot \frac{\partial q_{\text{Ph}}}{\partial t} = \frac{D'_{e,\text{Ph}}}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_{\text{Ph}}}{\partial r} \right) - R_{\text{Ph}} \quad [\text{IV-8}]$$

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial t} = \frac{D'_{e,\text{O}_2}}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial r} \right) - (7 \cdot R_{4\text{AHB}} + 7 \cdot R_{\text{Ph}}) \quad [\text{IV-9}]$$

$$q_{\text{Ph}} = 0, \quad q_{4\text{AHB}} = q_{\text{max}} \cdot \frac{K_{L,4\text{AHB}} \cdot C_{4\text{AHB}}}{1 + K_{L,4\text{AHB}} \cdot C_{4\text{AHB}}} \quad [\text{IV-10}]$$

où les constantes $K_{L,4\text{AHB}}$ et q_{max} sont données dans le Tableau III-8 du Chapitre III (paragraphe 3.2.2.) pour l'adsorption sur CA usagé à 150°C.

Conditions limites :

- $\forall t, r = 0 \quad \frac{\partial C_j}{\partial r} = 0$ (condition de symétrie) [IV-11]

- $\forall t, r = r_p \quad C_j = C_{L,j}$ (résistance au transfert de matière externe négligeable) [IV-12]

Bilans en phase liquide :

$$\frac{d(V_L \cdot C_{L,4\text{AHB}})}{dt} = -D'_{e,4\text{AHB}} \cdot \left(\frac{\partial C_{4\text{AHB}}}{\partial r} \right)_{r=dp/2} \cdot \frac{m_{\text{CA}}}{\rho_p} \cdot \frac{6}{d_p} \quad [\text{IV-13}]$$

$$\frac{d(V_L \cdot C_{L,\text{Ph}})}{dt} = -D'_{e,\text{Ph}} \cdot \left(\frac{\partial C_{\text{Ph}}}{\partial r} \right)_{r=dp/2} \cdot \frac{m_{\text{CA}}}{\rho_p} \cdot \frac{6}{d_p} \quad [\text{IV-14}]$$

$$C_{L,\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{H_e^*} \quad [\text{IV-15}]$$

Conditions initiales :

$$t = 0 \quad C_{4\text{AHB}} = C_{0,4\text{AHB-ox}} \text{ (après adsorption)} \quad \forall r \quad [\text{IV-16}]$$

$$C_{\text{Ph}} = C_{0,\text{Ph-ox}} \quad \forall r \quad [\text{IV-17}]$$

$$C_{\text{O}_2} = 0 \quad \forall r \quad [\text{IV-18}]$$

$$q_{4\text{AHB}} = q_{\text{max}} \cdot \frac{K_{L,4\text{AHB}} \cdot C_{4\text{AHB}}}{1 + K_{L,4\text{AHB}} \cdot C_{4\text{AHB}}} \quad [\text{IV-10}]$$

Méthode de résolution

Le modèle conduit à un système d'équations aux dérivées partielles (EDP). Après normalisation, il est transformé grâce à une méthode de collocation orthogonale pour les dérivées spatiales (Villadsen et Stewart, 1967), et le système algèbro - différentiel ordinaire est ensuite intégré par la méthode de Gear (Hindmarsh, 1980 ; Sargousse *et coll.*, 1999). Le détail de la normalisation et de la transformation par collocation orthogonale est donné dans l'annexe n°22 pour le cas de l'oxydation du 4AHB.

Nous avons appliqué une méthode de Gauss-Newton pour identifier, à partir des profils de concentration en polluants en phase liquide, les ordres α_i par rapport à l'oxygène et les constantes cinétiques aux différentes températures.

Pour réaliser l'identification avec ce modèle complexe, nous avons en fait opéré en plusieurs étapes : tout d'abord nous avons calculé la tortuosité en analysant les données obtenues pour l'oxydation du 4AHB avec les deux tailles de particules (1,25...1,6 mm et 0,63...0,8 mm) à 130°C et 150°C ($p_{\text{O}_2}=3,2$ bar, $m_{\text{CA}}=5,3$ g).

Puis nous avons calculé les paramètres cinétiques à 150°C, température où nous avons le plus de données expérimentales (à différentes p_{O_2} , de 1 à 3,5 bar). Finalement, nous avons évalué l'énergie d'activation à partir de la loi d'Arrhenius et des données à plusieurs températures.

Evaluation des paramètres du modèle

Propriétés du CA

ε'_p et ρ'_p sont respectivement la porosité et masse volumique apparente du catalyseur usagé (voir le Tableau IV-1, Chapitre IV, paragraphe 1.1.2).

ρ_p est la masse volumique du catalyseur neuf (nous avons considéré que le volume de la particule n'est pas modifié par le dépôt de produits carbonés, puisque le diamètre moyen en volume reste inchangé).

Diffusivité

Nous calculons la diffusivité effective $D'_{e,j}$ à partir de la diffusivité moléculaire $D_{m,j}$ (calculée par la corrélation de Wilke-Chang pour le polluant et de Diaz *et coll.* (1987) pour O_2) selon :

$$D'_{e,j} = \frac{\varepsilon'_p}{\tau_p} \cdot D_{m,j} \quad [\text{IV-19}]$$

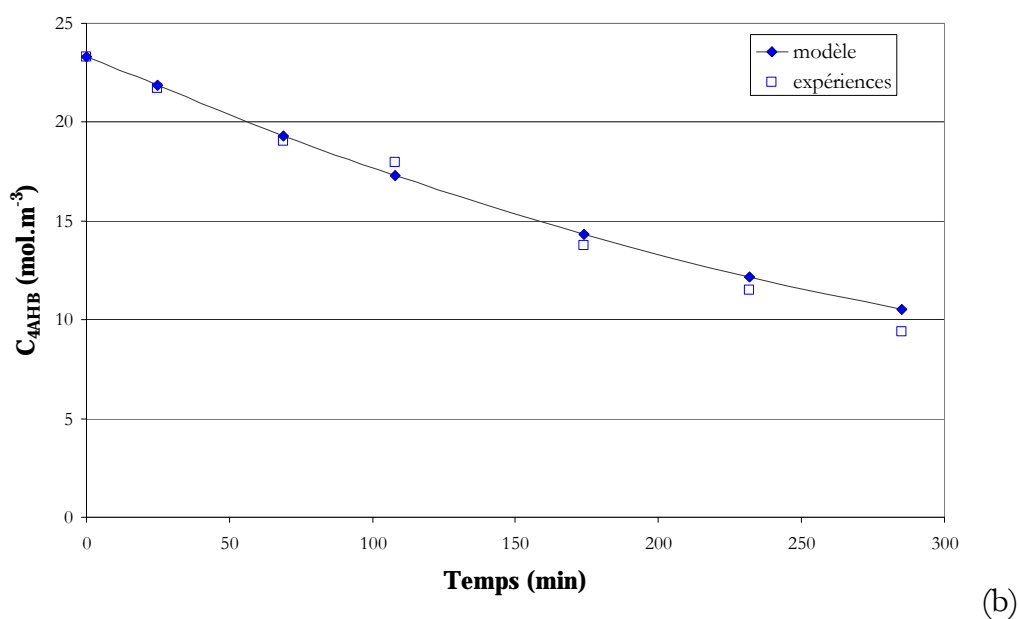
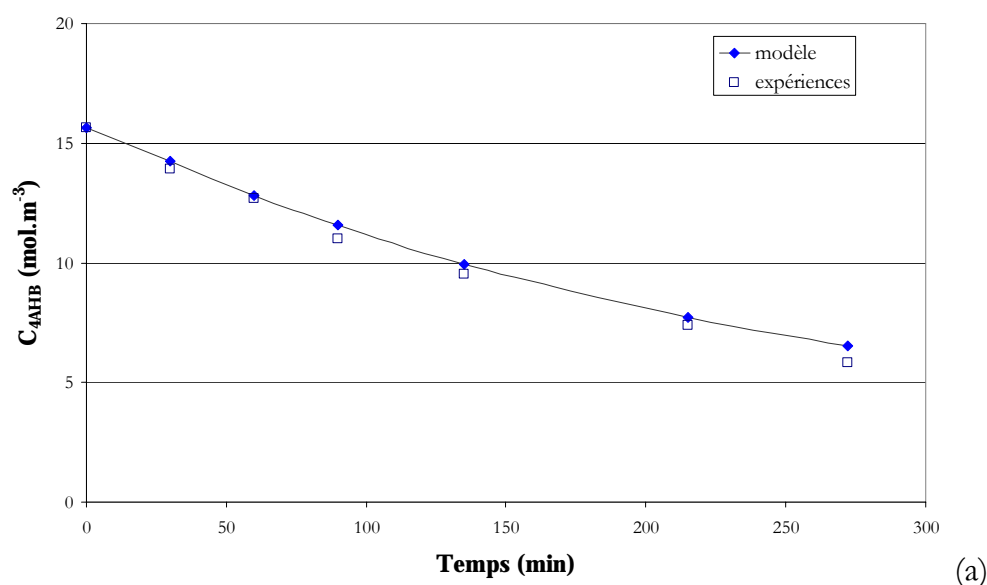
où τ_p est le facteur de tortuosité du catalyseur.

Nous avons estimé le facteur de tortuosité à 3, valeur pour laquelle la constante intrinsèque d'oxydation du 4AHB est la même pour les deux tailles de particules, ce qui est cohérent avec les valeurs usuelles ($2 \leq \tau_p \leq 5$).

1.3.2. Identification des paramètres de la cinétique intrinsèque

a. Acide 4-hydroxybenzoïque

Un ordre partiel de 0,5 par rapport à l'oxygène permet de réduire l'écart entre modèle et expériences ; nous pouvons vérifier sur la Figure IV-11 la bonne adéquation du modèle aux expériences. Les constantes cinétiques optimisées aux différentes températures sont portées dans le Tableau IV-3.



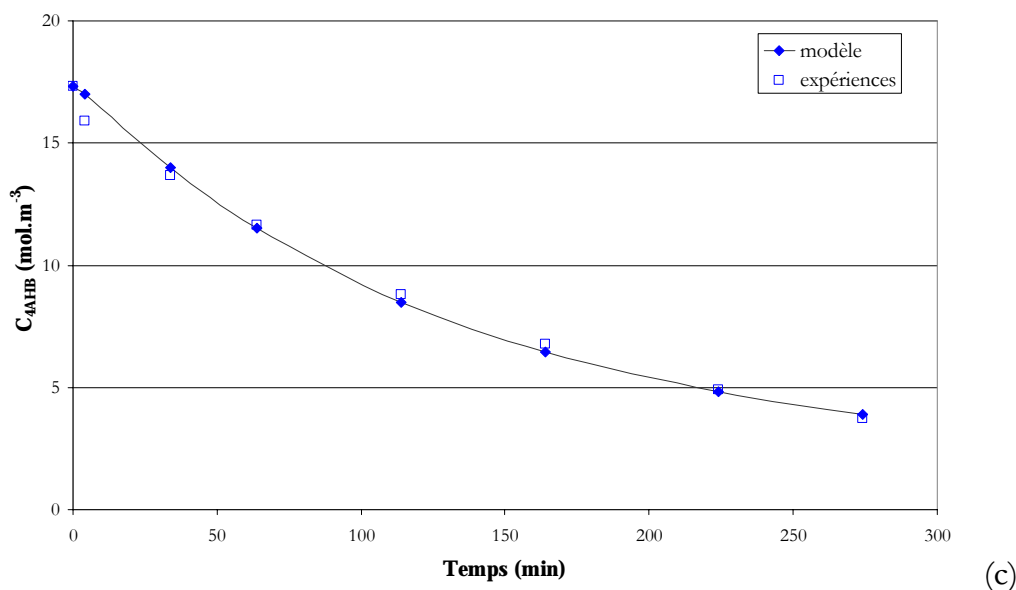


Figure IV-11. Profils de concentration en phase liquide, expérimentaux et théoriques ($m_{CA} = 5,3$ g, vitesse d'agitation de 800 tr.min⁻¹):

(a) $p_{O_2} = 3,2$ bar, $T = 150^\circ\text{C}$; (b) $p_{O_2} = 2,2$ bar, $T = 150^\circ\text{C}$; (c) $p_{O_2} = 3,2$ bar, $T = 160^\circ\text{C}$.

Tableau IV-3 Constantes cinétiques intrinsèques identifiées à différentes températures pour l'oxydation du 4AHB

Température (K)	k (m ³ L.(s.m ³ CA) ⁻¹)
403,15	0,18
413,15	0,33
423,15	0,81
433,15	1,85

L'application de la loi d'Arrhenius (Figure IV-12) donne des valeurs d'énergie d'activation et de facteur pré-exponentiel de : $114,2$ kJ.mol⁻¹ et $1,167.10^{14}$ m³L.(s.m³CA)⁻¹, respectivement.

Si nous ne tenons pas compte de l'évolution du 4AHB en phase adsorbée, nous obtenons les mêmes valeurs de α et du facteur de tortuosité ($\tau_p = 3$). L'optimisation donne alors les valeurs de constantes cinétiques reportées dans le Tableau IV-4, correspondant à une énergie d'activation et un facteur pré-exponentiel : $E = 86,6$ kJ.mol⁻¹ et $k_0 = 2,131.10^{10}$ m³L.(s.m³AC)⁻¹, respectivement.

Tableau IV-4 Constantes cinétiques intrinsèques à différentes températures, sans prendre en compte la variation de la quantité de 4AHB adsorbée

Température (K)	k (m ³ L.(s.m ³ CA) ⁻¹)
403,15	0,13
413,15	0,22
423,15	0,47
433,15	0,75

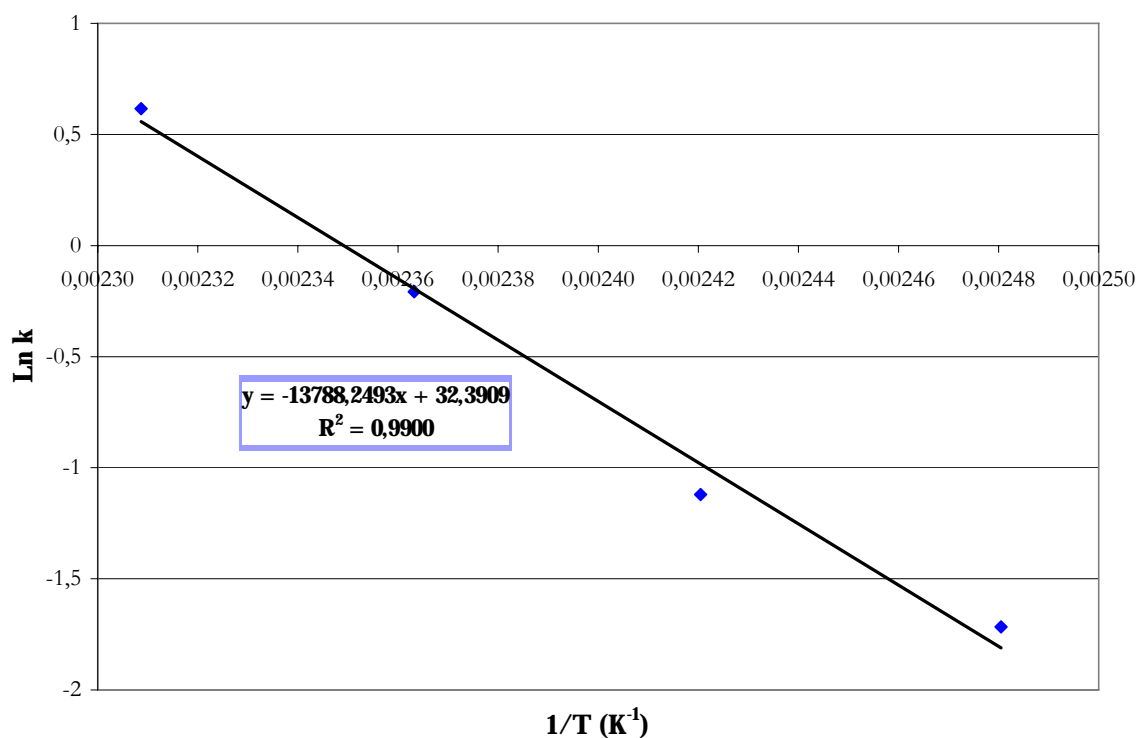


Figure IV-12. Graphique d'Arrhenius pour la cinétique intrinsèque tenant compte de l'adsorption

La comparaison du Tableau IV-3 avec le Tableau IV-4 montre bien l'importance de la contribution de la variation de concentration en phase adsorbée qui peut aller jusqu'à doubler la valeur de la constante de vitesse ; cette contribution doit donc être prise en compte dans le processus d'optimisation de la cinétique dans les conditions de nos expériences.

b. Mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol

Nous trouvons là aussi que l'ordre 0,5 par rapport à l'oxygène permet la meilleure adéquation des concentrations (en 4AHB et en phénol) au cours du temps aux courbes modèles (Figure IV-13).

Les valeurs des constantes cinétiques optimisées sont rassemblées dans le Tableau IV-5.

Le tracé de la loi d'Arrhenius donne une énergie d'activation de $109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le 4AHB et $79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le phénol dans le mélange.

Tableau IV-5. Constantes cinétiques intrinsèques pour le 4AHB seul et pour le mélange 4AHB - phénol

Température (K)	k_{4AHB} ($\text{m}^3\text{L}\cdot(\text{s}\cdot\text{m}^3\text{CA})^{-1}$) seul	k_{4AHB} ($\text{m}^3\text{L}\cdot(\text{s}\cdot\text{m}^3\text{CA})^{-1}$) dans le mélange	k_{Ph} ($\text{m}^3\text{L}\cdot(\text{s}\cdot\text{m}^3\text{CA})^{-1}$) dans le mélange
413,15	0,33 (0,22)	0,32 (0,19)	0,32 (0,28)
423,15	0,81 (0,47)	0,74 (0,40)	0,60 (0,51)
433,15	1,85 (0,75)	1,37 (0,65)	0,92 (0,74)

Si nous ne tenons pas compte de l'évolution des polluants en phase adsorbée, l'optimisation donne les valeurs de constantes entre parenthèses dans le Tableau IV-5.

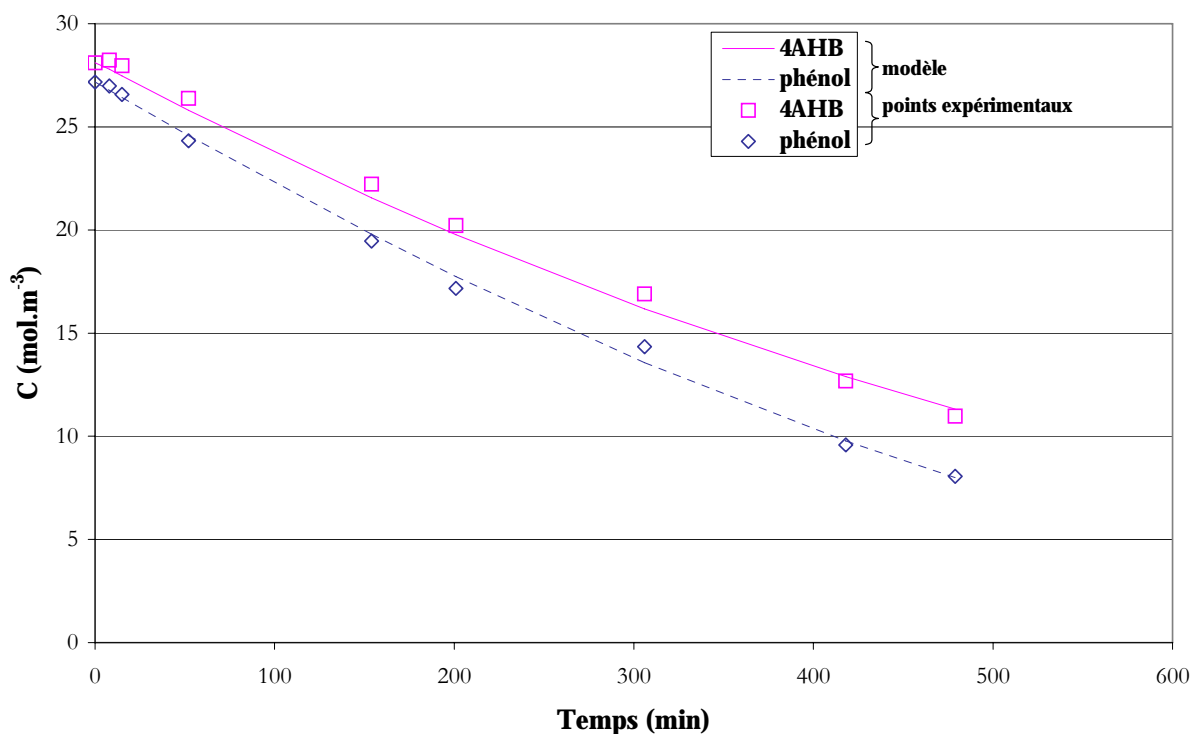


Figure IV-13 Evolution des concentrations en polluants dans le mélange
($T = 150^{\circ}\text{C}$, $p_{O_2} = 3,2$ bar)

Comme pour l'oxydation de l'acide seul, du fait de la capacité d'adsorption importante du charbon (même réduite après réaction) et du rapport de volumes liquide sur solide autour de 40, la contribution des variations des quantités adsorbées n'est pas négligeable et doit être prise en compte dans l'optimisation. Nous noterons un effet bien supérieur sur l'acide, nettement plus adsorbé que le phénol en mélange comme nous l'avons vu au Chapitre III (l'adsorption du phénol n'est même pas quantifiable dans ces conditions). L'effet sur la constante du phénol ne s'explique alors que par une diffusion de l'oxygène plus limitante lorsque l'adsorption du 4AHB est prise en compte (vitesse de consommation réelle du 4AHB plus forte).

Cependant, cette méthode d'identification, nécessaire dans nos conditions opératoires, est lourde, tant numériquement qu'expérimentalement, puisqu'elle requiert une connaissance précise des isothermes sur charbon usagé à la température de réaction.

Nous pouvons malgré tout tirer quelques conclusions du Tableau IV-5 :

- les valeurs des constantes cinétiques du 4AHB seul ou en mélange sont très proches ;
- les valeurs des constantes cinétiques du phénol et du 4AHB dans le mélange sont du même ordre de grandeur.

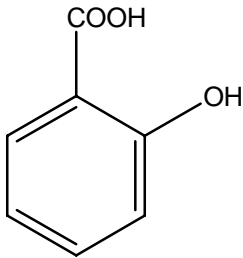
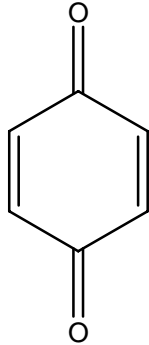
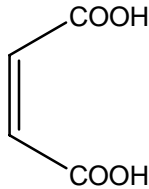
Par conséquent, la dégradation du 4AHB seul, apparemment plus rapide qu'en mélange, est surtout due à la diffusion de l'oxygène qui est plus limitante dans le mélange (car sa consommation est double de celle avec un composé seul dans les conditions de concentration retenues et la porosité du catalyseur est deux fois moindre).

La dégradation apparemment plus rapide du phénol par rapport au 4AHB doit être relativisée : en prenant en compte l'évolution des quantités adsorbées, très différentes entre phénol (négligeable) et 4AHB, nous retrouvons des vitesses de réaction comparables.

1.4. Intermédiaires formés pendant l'oxydation de l'acide 4-hydroxybenzoïque et du mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol

Les échantillons prélevés en phase liquide pendant la réaction d'oxydation ont été analysés par CLHP pour obtenir les concentrations en 4AHB et en intermédiaires. Nous avons détecté approximativement dix pics parmi lesquels neuf ont pu être identifiés : acide 2-hydroxybenzoïque (2AHB), phénol, p-benzoquinone, acide fumarique, acide maléique, acide malonique, acide acétique, acide oxalique, acide formique (Tableau IV-6).

Tableau IV-6. Formules des intermédiaires réactionnels

Produits intermédiaires	Formule chimique	Formule structurale
Acide 2-hydroxybenzoïque	$C_7H_6O_3$	
p-benzoquinone	$C_6H_4O_2$	
Acide maléique (fumarique)	$C_4H_4O_4$	
Acide malonique	$C_3H_4O_4$	HOOC-CH ₂ -COOH
Acide oxalique	$C_2H_2O_4$	HOOC-COOH
Acide acétique	$C_2H_4O_2$	H ₃ C-COOH
Acide formique	CH_2O_2	HCOOH

1.4.1. Acide 4-hydroxybenzoïque

Une évolution type des concentrations des intermédiaires d'oxydation pendant une expérience est montrée sur la Figure IV-14 et la Figure IV-15. Comme il est rapporté dans le cas de l'oxydation du phénol (Suwanprasop, 2005), les acides formique et acétique sont les composés majeurs, obtenus comme produits organiques ultimes du processus d'oxydation. Les

concentrations des composés aromatiques, à l'exception du phénol, et des autres acides carboxyliques restent très basses (Figure IV-15).

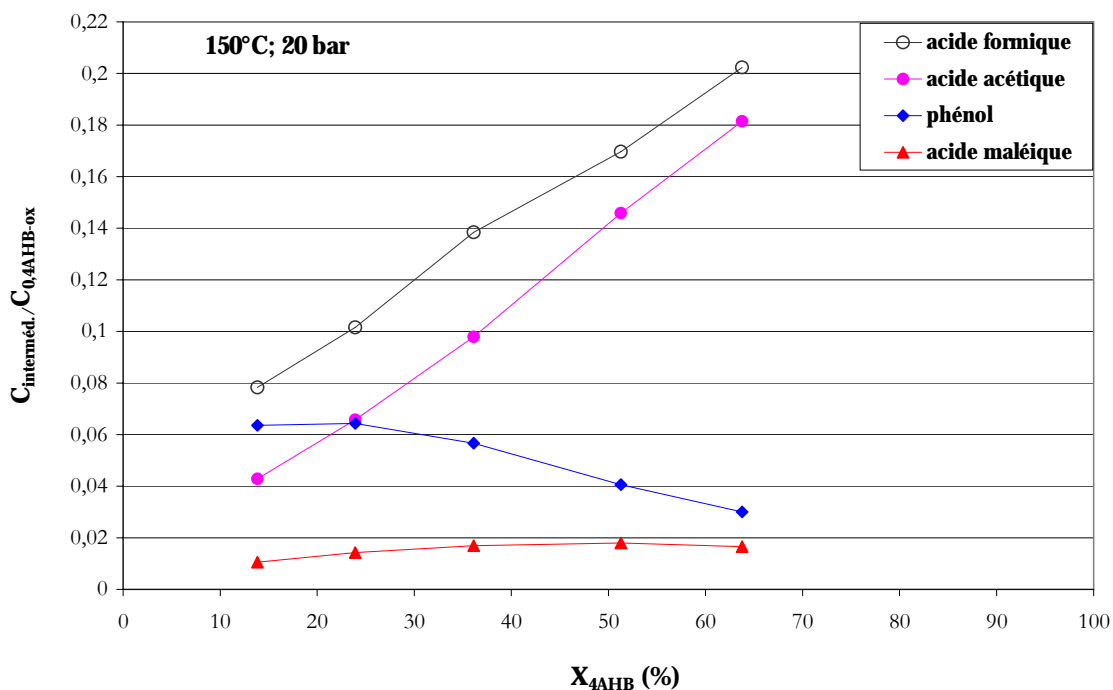


Figure IV-14 Evolution des intermédiaires majeurs formés pendant l'oxydation du 4AHB en autoclave ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 3,2 \text{ bar}$, $C_{0,4\text{AHB-ox}} = 26,5 \text{ mol.m}^{-3}$)

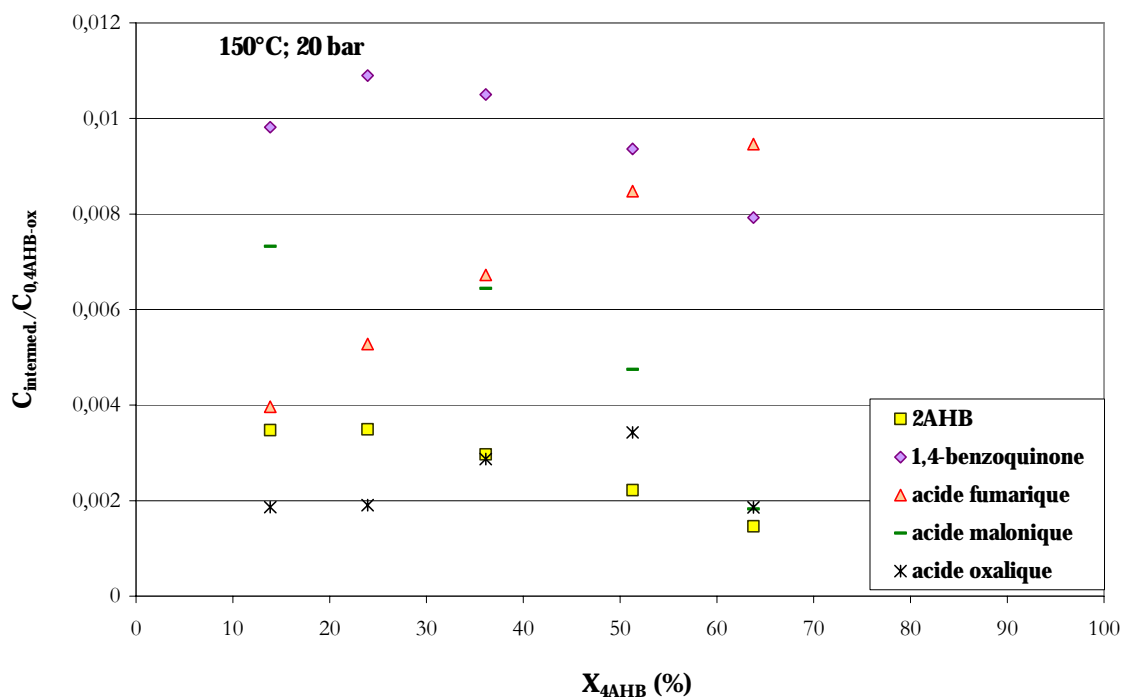


Figure IV-15 Evolution des intermédiaires mineurs formés pendant l'oxydation du 4AHB en autoclave ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 3,2 \text{ bar}$, $C_{0,4\text{AHB-ox}} = 26,5 \text{ mol.m}^{-3}$)

En abscisse $X_{4\text{AHB}}$ représente le taux de conversion du 4AHB.

Les prélèvements réalisés pendant la réaction d'oxydation batch n'ont pas été tous analysés par CLHP, surtout en début de réaction d'où le manque de points dans la partie gauche de la Figure IV-14 et de la Figure IV-15.

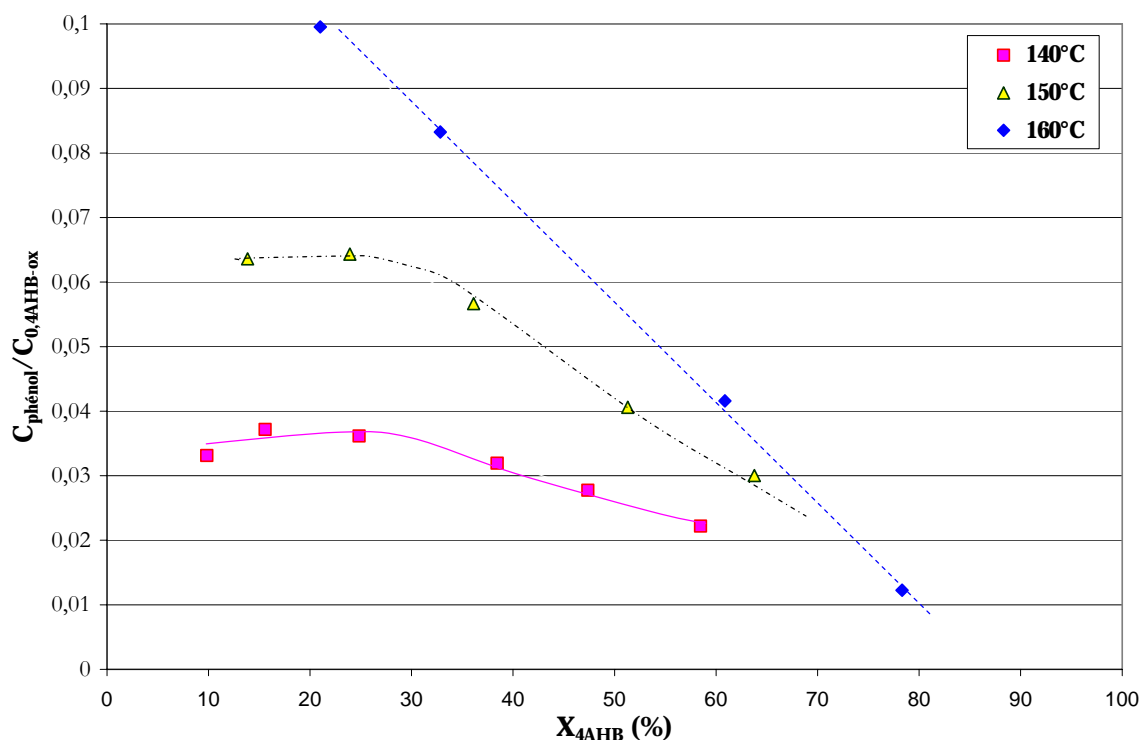


Figure IV-16. Evolution de la concentration en phénol au cours de l'oxydation du 4AHB en autoclave à différentes températures ($p_{O_2} = 3,2$ bar)

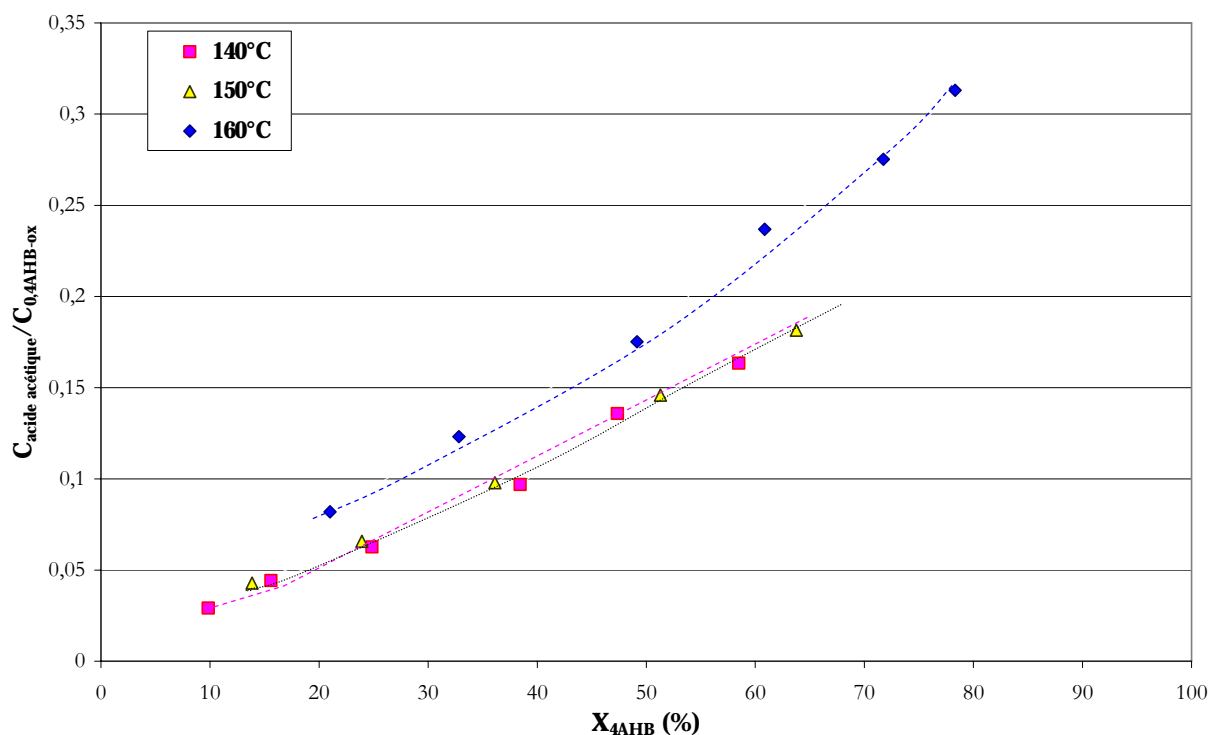


Figure IV-17. Evolution de la concentration en acide acétique au cours de l'oxydation du 4AHB en autoclave à différentes températures ($p_{O_2} = 3,2$ bar)

La formation et la consommation des intermédiaires de réaction peuvent être influencées par la température :

- ✓ pendant la réaction le phénol est obtenu en plus grande quantité à haute température, mais à la fin de l'expérience sa concentration semble toujours similaire (Figure IV-16).

✓ l'acide acétique est également produit en quantité un peu plus grande à 160°C, les essais à 140°C et 150°C donnant des résultats quasi-identiques (Figure IV-17).

1.4.2. Mélange acide 4-hydroxybenzoïque - phénol

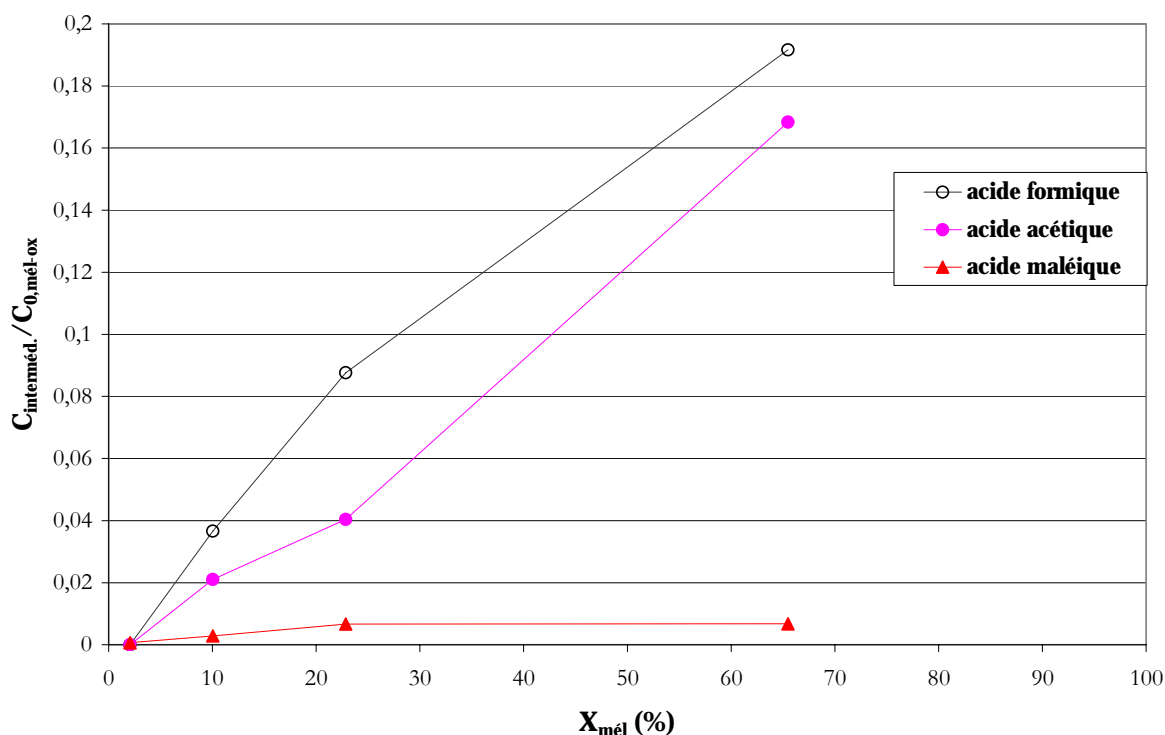


Figure IV-18 Evolution des intermédiaires majeurs formés pendant l'oxydation du mélange 4AHB - phénol en autoclave ($T = 150^{\circ}C$, $p_{O_2} = 3,2 \text{ bar}$, $C_{0,mél-ox} = 55,3 \text{ mol.m}^{-3}$)

Sur la Figure IV-18 et la Figure IV-19, $X_{mél} = 1 - \frac{C_{mél}}{C_{0,mél-ox}}$ avec $\frac{C_{mél}}{C_{0,mél-ox}}$ égal à :

$$\frac{C_{4AHB} + C_{Ph}}{C_{0,4AHB-ox} + C_{0,Ph-ox}}, \text{ avec des concentrations exprimées en mol.m}^{-3}.$$

Les concentrations en intermédiaires formés pendant l'oxydation batch du mélange équimolaire 4AHB - phénol présentent la même allure que pendant l'oxydation batch du 4AHB. L'acide acétique et l'acide formique sont aussi obtenus majoritairement.

1.5. Evolution de la Demande Chimique en Oxygène

Deux estimations de DCO sont comparées ici pour le cas de l'oxydation du 4AHB :

- la DCO calculée à partir de l'ensemble des composés identifiés par CLHP ;
- la DCO calculée à partir du 4AHB seul.

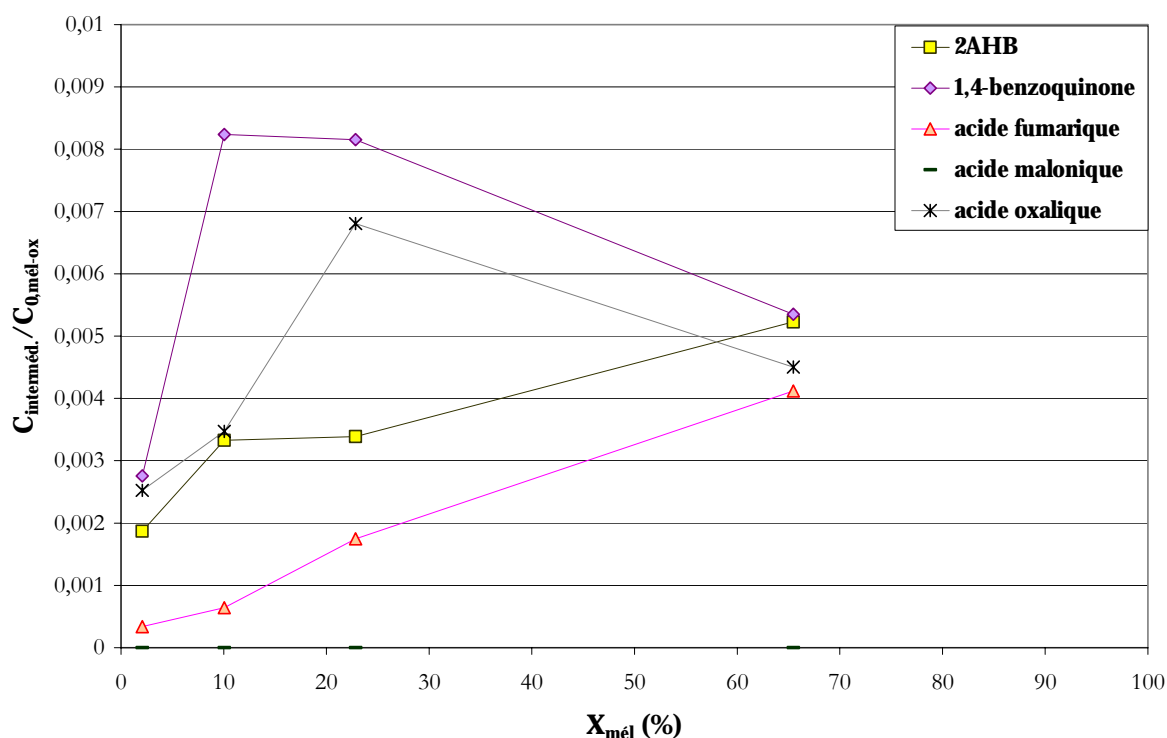


Figure IV-19. Evolution des intermédiaires mineurs formés pendant l'oxydation du mélange 4AHB - phénol en autoclave ($T = 150^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 3,2 \text{ bar}$, $C_{0,\text{mél-ox}} = 55,3 \text{ mol.m}^{-3}$)

Nous pouvons obtenir par un simple calcul la *DCO basée sur le 4AHB* :

$$DCO_{4\text{AHB}} = \frac{7 \cdot 32 \cdot C'_{4\text{AHB}}}{138,12} \cdot 1000 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} \quad [\text{IV-20}]$$

où 7 est le coefficient stœchiométrique de l' O_2 dans la réaction d'oxydation totale du 4AHB ;

32 - masse molaire de l' O_2 (g.mol^{-1}) ;

138,12 - masse molaire du 4AHB (g.mol^{-1}) ;

$C'_{4\text{AHB}}$ - concentration massique du 4AHB (g.L^{-1}).

La demande chimique en oxygène « théorique » est calculée à partir des concentrations, mesurées par CLHP, des composés intermédiaires identifiés et avec l'hypothèse d'oxydation complète (minéralisation) de ces composés en CO_2 et H_2O . Le Tableau IV-7 présente les équations d'oxydation totale de ces différents intermédiaires.

La somme des contributions de toutes les espèces présentes dans l'échantillon permet donc d'obtenir une DCO équivalente : *DCO totale basée sur l'analyse CLHP*.

Sur la Figure IV-20, l'évolution de la *DCO basée sur le 4AHB* est comparée avec l'évolution de la *DCO totale basée sur tous les composés dosés par l'analyse CLHP*. Nous pouvons constater que plus de 80% de la DCO équivalente est constituée par le 4AHB.

Après cette étude complète de l'oxydation catalytique du 4AHB et du mélange 4AHB - phénol en autoclave batch, nous avons mis en œuvre la réaction en lit fixe continu.

Tableau IV-7. Equations d'oxydation totale des différents intermédiaires

Espèce	Equation de réaction
4AHB, 2AHB	$C_7H_6O_3 + 7O_2 \rightarrow 7CO_2 + 3H_2O$
acide maléique, fumarique	$C_4H_4O_4 + 3O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O$
1,4-benzoquinone	$C_6H_4O_2 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 2H_2O$
phénol	$C_6H_6O + 7O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$
acide oxalique	$C_2H_2O_4 + 0,5O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$
acide formique	$CH_2O_2 + 0,5O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
acide acétique	$C_2H_4O_2 + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$
acide malonique	$C_3H_4O_4 + 2O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O$

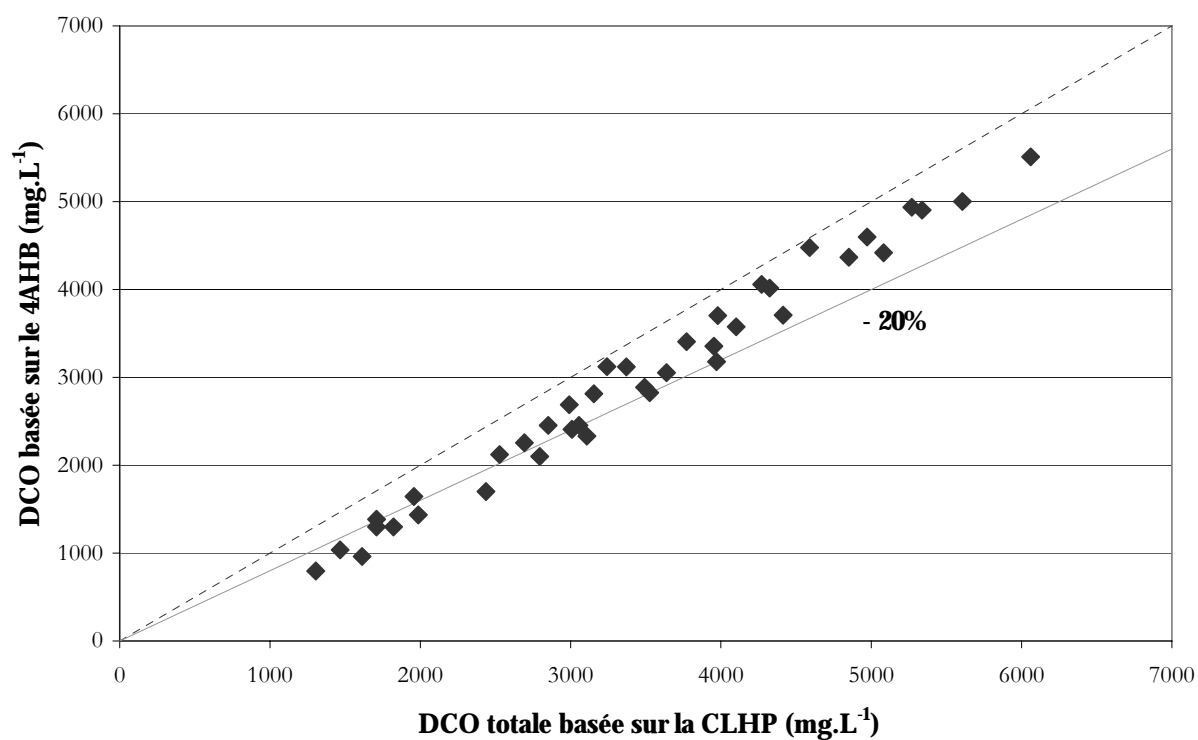


Figure IV-20. Comparaison de la DCO équivalente basée sur toutes les espèces identifiées par CLHP à celle basée sur le seul 4AHB restant

2. Oxydation en réacteur continu à lit fixe catalytique à co-courant gaz – liquide, ascendant ou descendant

Les expériences d'oxydation en continu ont été effectuées dans le réacteur à lit fixe à double enveloppe (Figure II-11, Chapitre II, paragraphe 3.2.2.) avec successivement le 4AHB et le mélange équimolaire 4AHB - phénol.

Rappelons que dans les études précédentes sur l'oxydation du phénol dans le même réacteur, Suwanprasop (2005) avait observé que le sens d'écoulement (ascendant ou descendant) n'influait pas l'efficacité du procédé d'oxydation et que l'écoulement co-courant ascendant permettait d'éviter les problèmes de prélèvement de la phase liquide. Le débit de gaz avait aussi un effet limité sur les conversions.

D'autre part, en faisant varier la température (120...160°C), elle avait noté une désactivation rapide du CA à 160°C, tandis qu'à 140°C l'activité du catalyseur était restée stable pendant plus de 300 h.

Par conséquent, nous avons retenu comme condition de référence l'oxydation catalytique à la température de 140°C, en écoulement co-courant ascendant et avec un débit de gaz de 100 NL.h⁻¹. Les expériences réalisées s'intéressent aux paramètres suivants (Tableau II-7, Chapitre II, paragraphe 3.2.2.) :

- influence de la nature du substrat, seul ou en mélange :
 - 4AHB seul (14,48 mol .m⁻³);
 - mélange équimolaire 4AHB - phénol (51,64 mol.m⁻³);
 - phénol seul (25,82 mol.m⁻³);
- influence du sens d'écoulement ;
- influence de la pression d'oxygène ;
- influence du débit de liquide.

Afin de préciser les mécanismes de l'oxydation et de les comparer à l'opération en batch, nous avons analysé la concentration en intermédiaires de réaction et avons aussi caractérisé l'abaissement global de la DCO.

2.1. Expériences préliminaires

2.1.1. Mise en régime

La Figure IV-21 (a) montre les points de prélèvement du liquide (I - IV) pendant la mise en régime du réacteur à lit fixe. Lorsque le régime permanent est établi, les prélèvements sont effectués à différentes hauteurs du lit : 0, 1, 24, 48, 72, 96, 119, et 120 cm (Figure IV-21 (b)).

Les échantillons prélevés sont analysés en CLHP par la méthode d'analyse *isocratique* pour évaluer les variations de concentration des polluants (4AHB et phénol). Dès que le régime

permanent est atteint, les échantillons prélevés le long du réacteur sont analysés par la méthode analytique à *élution gradué*, plus précise (voir le protocole des méthodes dans le Chapitre II paragraphe 2.1.2.), afin de déterminer les concentrations des intermédiaires réactionnels.

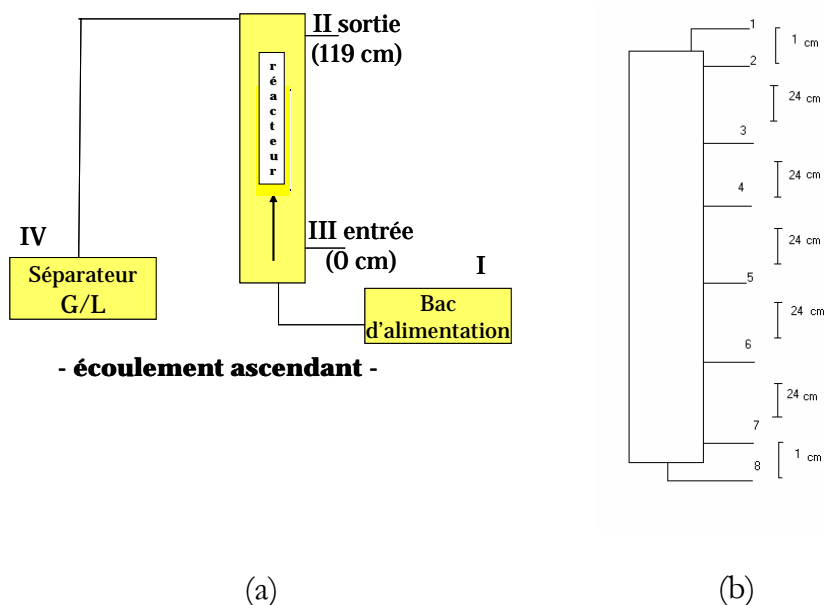


Figure IV-21. Visualisation de la position des prélèvements pour le réacteur à lit fixe

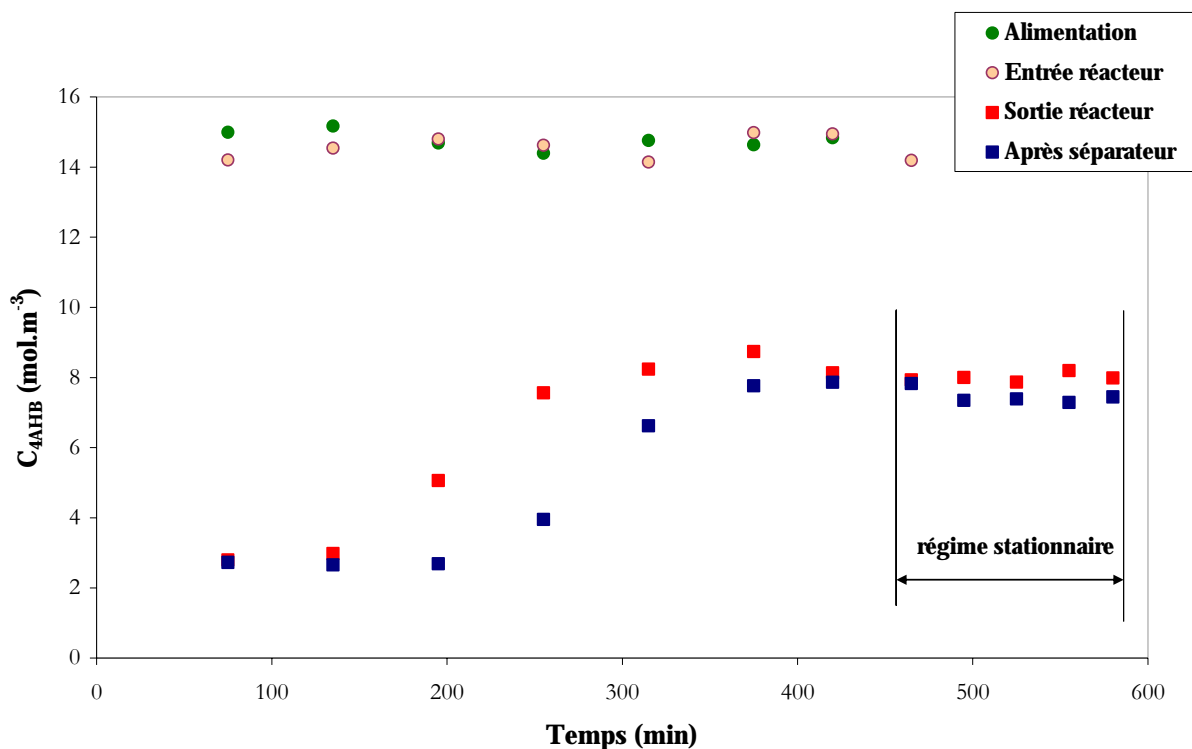


Figure IV-22. Suivi temporel de la concentration du 4AHB ($C_{0,4AHB} = 14,48 \text{ mol.m}^{-3}$) en 4 points de prélèvement, en écoulement ascendant ($Q_L = 1 \text{ L.h}^{-1}$; $T = 140^\circ\text{C}$; $p_{O_2} = 2 \text{ bar}$)

Sur la Figure IV-22, nous avons représenté des profils types de concentration au cours du temps lors de l'oxydation du 4AHB seul, en écoulement ascendant, pour un débit d'alimentation $Q_L = 1 \text{ L.h}^{-1}$. L'expérience précédente avait été réalisée à un débit de $0,5 \text{ L.h}^{-1}$,

donc à plus forte conversion, ce qui explique l'augmentation des concentrations en sortie du réacteur pendant les 300 premières minutes.

Nous vérifions que la concentration d'alimentation reste constante pendant la journée, autour de sa valeur initiale $C_{0,4AHB} = 14,48 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. L'obtention du régime stationnaire est vérifiée en répétant l'échantillonnage (Figure IV-22). Le régime stationnaire est atteint ici au bout de 450 min (7h30).

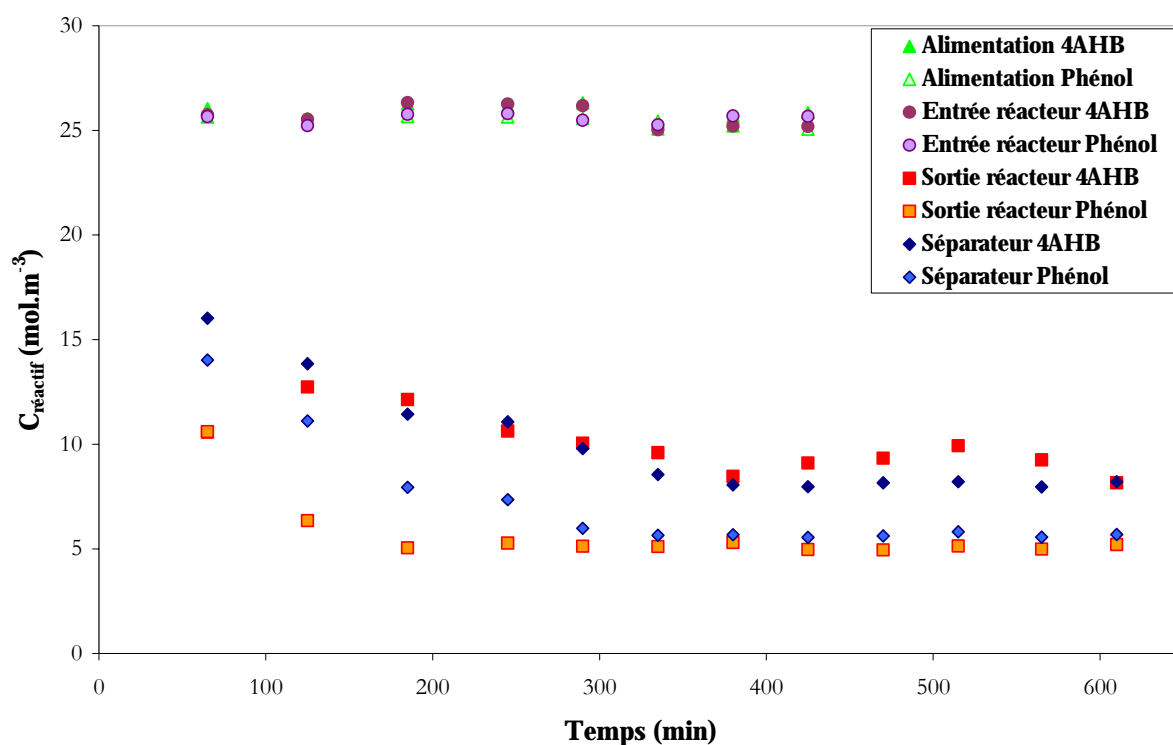


Figure IV-23. Suivi temporel aux 4 points de prélèvement de la concentration des réactifs (4AHB et phénol, en mélange équimolaire de concentration totale $51,64 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$) : écoulement ascendant avec $Q_L = 0,5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, $T = 140^\circ\text{C}$ et $p_{\text{O}_2} = 2 \text{ bar}$

La Figure IV-23 montre l'évolution des concentrations en 4AHB et phénol lors de l'oxydation du mélange équimolaire, en écoulement ascendant pour un débit liquide de $0,5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Le régime stationnaire est atteint après 400 min d'expérience environ.

Le temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire dépend en fait du débit du liquide d'alimentation choisi et des conditions de fonctionnement de l'expérience précédente.

2.1.2. Profils axiaux de température

Le réacteur à lit fixe est équipé avec 7 thermocouples répartis axialement. Les profils axiaux de température sont enregistrés pour connaître la longueur de réacteur nécessaire pour obtenir un comportement isotherme (température égale à la température de l'huile circulant dans la double enveloppe, sans points chauds puisque la solution de polluants est très diluée).

Le profil axial de température dans le réacteur à lit fixe a été enregistré pour les deux sens d'écoulement et des tendances similaires ont été observées. Un profil axial type est présenté sur la Figure IV-24. Les conditions expérimentales sont : pression partielle d'oxygène $p_{\text{O}_2} = 1,2 \text{ bar}$, température de l'huile $T_{\text{huile}} = 140^\circ\text{C}$, débit de gaz $Q_G = 100 \text{ NL} \cdot \text{h}^{-1}$ et débit de liquide $Q_L = 0,5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$.

Comme le montre la Figure IV-24, les deux modes d'écoulement permettent d'obtenir une température de réacteur très proche de celle de la double-enveloppe après seulement 30 cm de lit, et le réacteur pourra, en première approximation, être supposé isotherme à la température de l'huile. Nous noterons toutefois que le mode ascendant fournit un profil de température plus raide (pente initiale presque deux fois plus forte) et donc plus rapidement isotherme, grâce au coefficient de transfert de chaleur à la paroi bien meilleur en phase liquide continue.

Il est à noter que les valeurs plus basses de la température à $Z = 1,2$ m proviennent du fait que la sonde de température n'est plus dans le lit.

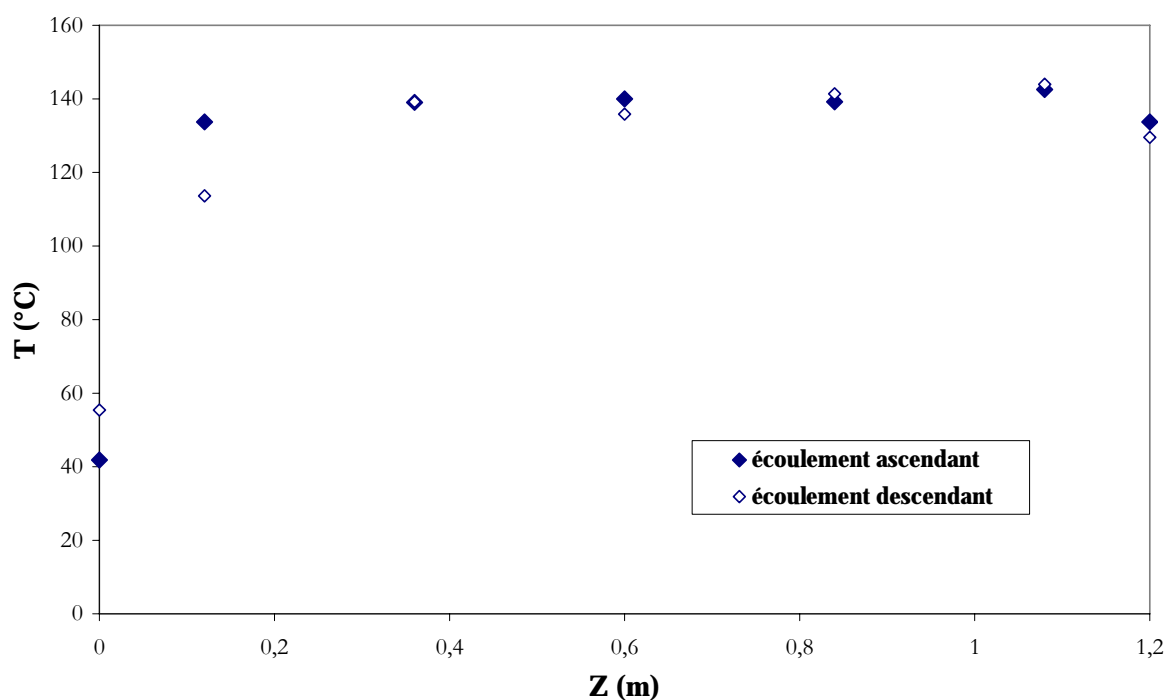


Figure IV-24 Profil axial de température pour l'oxydation du mélange équimolaire 4AHB - phénol ($p_{O_2} = 1,2$ bar, $T_{huile} = 140^\circ\text{C}$, $Q_G = 100$ NL/h, $Q_L = 0,5$ L.h⁻¹), en écoulement ascendant et descendant

2.1.3. Activité du catalyseur

L'activité du catalyseur a été vérifiée régulièrement aux conditions standards suivantes : température de 140°C , débit d'alimentation du liquide de 1 L.h⁻¹, débit de gaz de 100 NL.h⁻¹ et pression partielle d'oxygène de $1,2$ bar. Après plus de 160 heures de travail en oxydation du 4AHB, qui correspondent à environ $0,8$ g de 4AHB traité par g de CA, aucune diminution d'activité n'a été observée.

De même l'activité du CA est restée stable pendant la série d'oxydations du mélange 4AHB - phénol ($1,3$ g de polluants traités par g de CA).

2.2. Influence des différents paramètres opératoires

Pour l'oxydation du 4AHB et du mélange 4AHB - phénol, deux paramètres sont étudiés : la pression partielle d'oxygène, p_{O_2} et le temps de contact, τ_S (grâce à la variation du débit liquide) pour chaque sens d'écoulement co-courant des fluides.

2.2.1. Effet du temps de contact

Le temps de contact entre la phase liquide et la phase solide (catalyseur) est calculé comme le rapport entre la masse de catalyseur du lit fixe et le débit massique d'alimentation de la solution :

$$\tau_S = \frac{m_{CA}}{F_L} \text{ (h)} \quad \text{[IV-21]}$$

où m_{CA} est la masse du CA du réacteur à lit fixe (0,320 kg) ;

F_L - le débit massique de la solution (kg.h⁻¹).

L'influence du temps de contact dans le réacteur à lit fixe a été étudiée pour une pression partielle d'oxygène de 2 bar à 140°C, en faisant varier le débit de liquide.

a. Acide 4-hydroxybenzoïque

Nous vérifions que la conversion du 4AHB augmente avec le temps de contact (Figure IV-25) : pour une pression partielle d'oxygène de 2 bar, la conversion du 4AHB, X_{4AHB} , augmente de 26% à 78% dans la gamme de débit liquide étudiée.

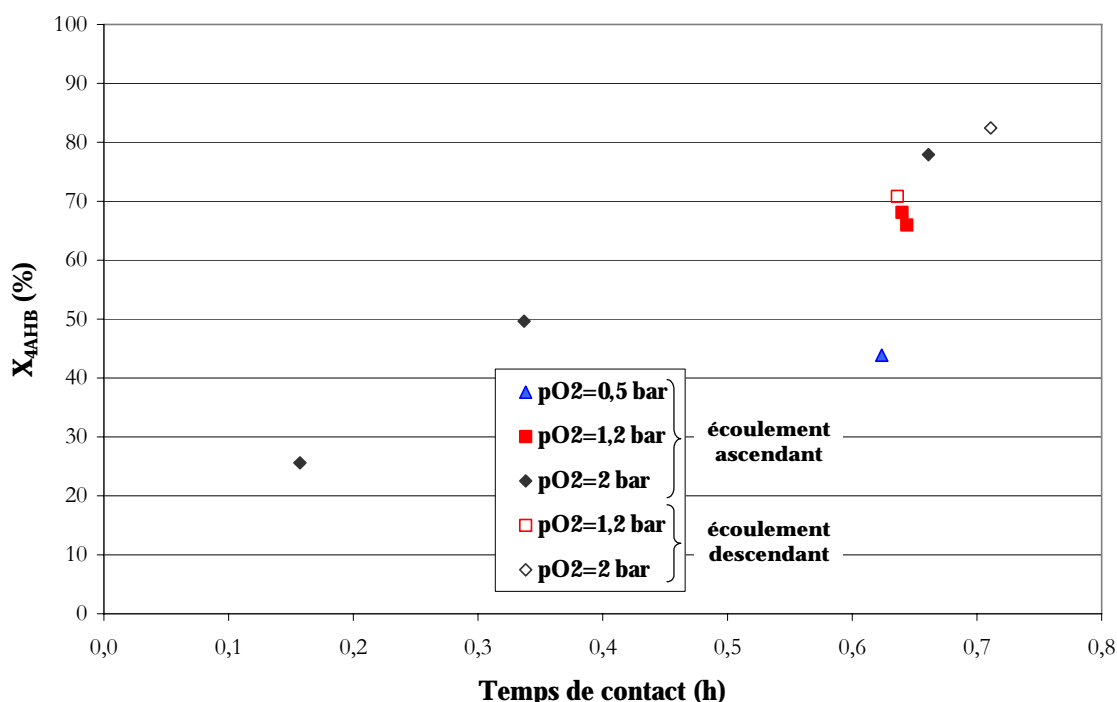


Figure IV-25. Conversion du 4AHB en fonction du temps de contact aux différents pressions partielles d'oxygène p_{O_2} ($T_{huile}=140^\circ\text{C}$, $Q_G = 100 \text{ NL.h}^{-1}$) : écoulement ascendant (symboles pleins) et descendant (symboles vides).

b. Mélange équimolaire acide 4-hydroxybenzoïque – phénol

La Figure IV-26 et la Figure IV-27 montrent bien l'augmentation de la conversion en 4AHB et en phénol avec le temps de contact.

Pour comprendre si les performances d'oxydation de chacun des polluants en mélange sont influencées par la présence de l'autre polluant, nous avons comparé sur la Figure IV-26 et la Figure IV-27 l'oxydation du 4AHB et celle du phénol, seuls et en mélange. Les concentrations

de 4AHB sont différentes dans les 2 cas, mais les résultats de conversion peuvent être comparés puisque la réaction d'oxydation est d'ordre 1 par rapport au polluant.

Nous pouvons faire les commentaires suivants :

- la conversion du 4AHB seul en sortie de réacteur est un peu meilleure que pour l'oxydation en mélange (Figure IV-26), résultat observé aussi pour l'oxydation batch ;
- la conversion du phénol en sortie de réacteur est un peu meilleure dans le cas de l'oxydation du mélange (Figure IV-27).

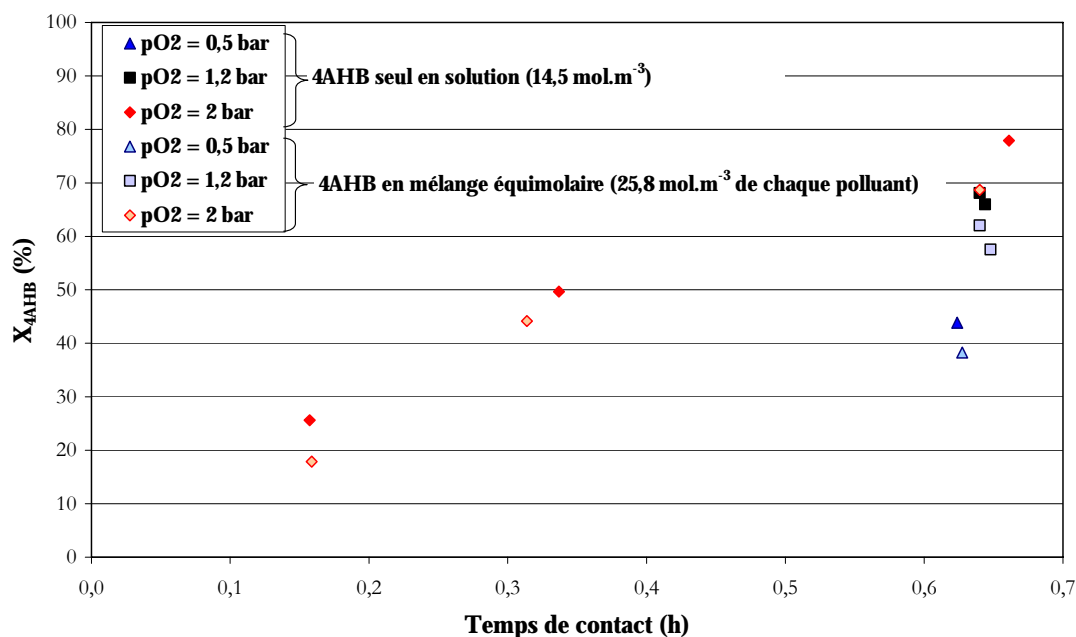


Figure IV-26 Influence du temps de contact sur la conversion du 4AHB, seul et dans le mélange équimolaire 4AHB - phénol, en sortie du lit : écoulement ascendant à 140°C ($Q_G = 100 \text{ NL.h}^{-1}$)

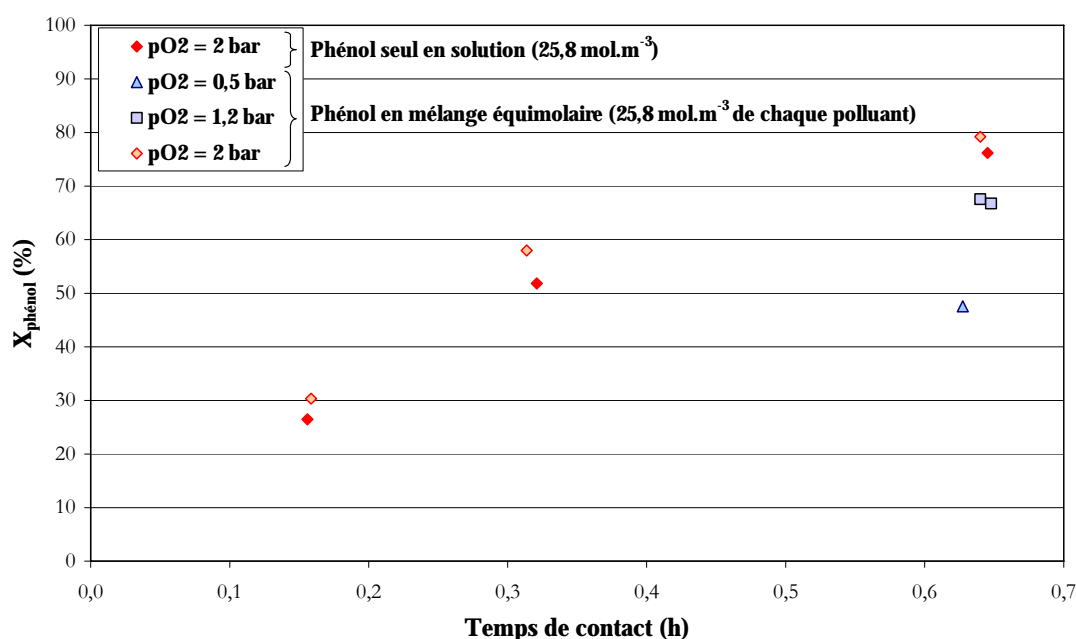


Figure IV-27 Influence du temps de contact sur la conversion du phénol, seul et dans le mélange équimolaire 4AHB - phénol, en sortie du lit : écoulement ascendant à 140°C ($Q_G = 100 \text{ NL.h}^{-1}$)

Enfin la Figure IV-28 montre que l'oxydation du phénol est un peu plus rapide que celle du 4AHB, résultat aussi observé en batch sur les cinétiques apparentes.

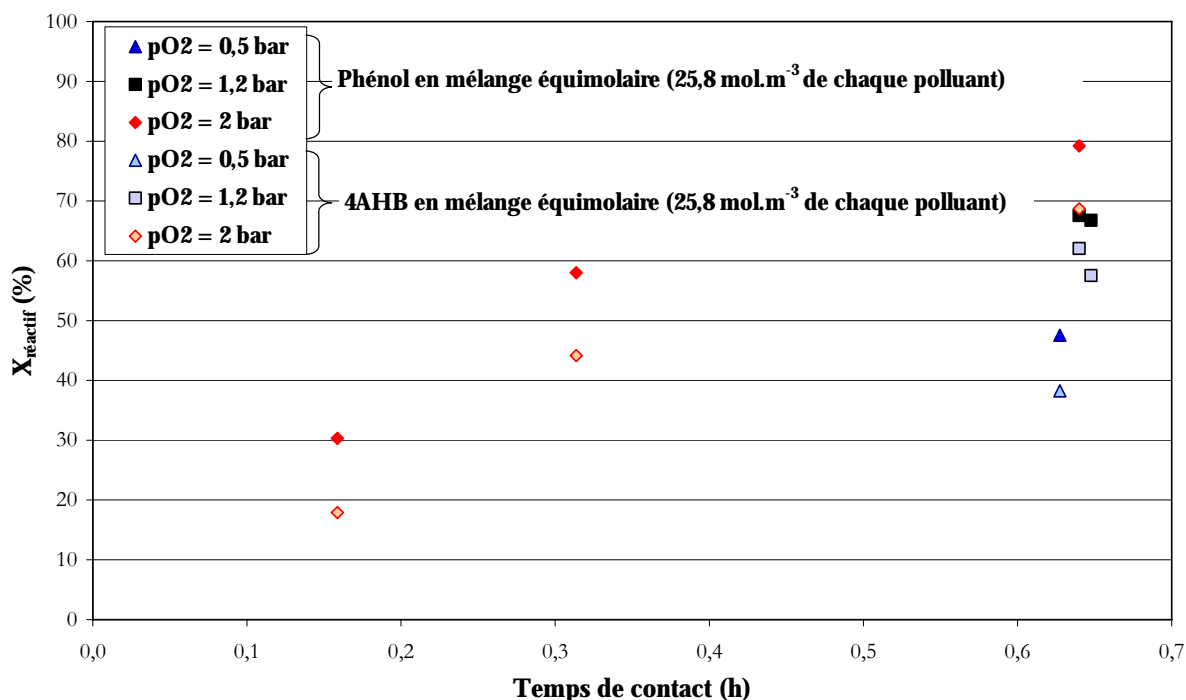


Figure IV-28 Influence du temps de contact sur la conversion du phénol et du 4AHB dans le mélange équimolaire 4AH B -phénol, en sortie du lit : écoulement ascendant à 140°C ($Q_G = 100 \text{ NL.h}^{-1}$)

Nous avons aussi observé les profils axiaux de conversion le long du réacteur, lorsque le régime permanent est atteint.

La Figure IV-29 montre l'évolution de la conversion du phénol et du 4AHB en fonction de la position dans le lit fixe. Pour le 4AHB, une conversion légèrement négative en début de lit suggère que le phénol, qui est plus rapidement oxydé, peut donner du 4AHB, qui se dégradera ensuite : nous reverrons mieux ce phénomène lors du fonctionnement AD-OX (Chapitre V). L'écart entre les conversions du phénol et du 4AHB se réduit donc le long du lit pour devenir assez faible en sortie de réacteur.

Les profils de conversion du phénol seul et en mélange le long du réacteur montrent peu de différences : la conversion semble un peu meilleure lorsque le phénol est en mélange plutôt que seul (Figure IV-30).

2.2.2. Effet de la pression partielle d'oxygène

L'effet de la pression partielle d'oxygène (0,5, 1,2 et 2 bar) sur la conversion du 4AHB a été étudié à 140°C, pour un temps de contact $\tau_S = 0,65 \text{ h}$ (au plus faible débit).

Pour minimiser l'effet de la vaporisation, nous avons préféré garder la même pression totale du gaz et changer la proportion d'oxygène dans ce gaz. Ainsi, le réacteur fonctionne sous différentes pressions partielles d'oxygène : 0,5 bar (obtenu avec l'air à 6 bar), 1,2 bar (avec un mélange O₂/N₂ 50/50 à 6 bar), 2 bar (avec un mélange O₂/N₂ 85/15 à 6 bar).

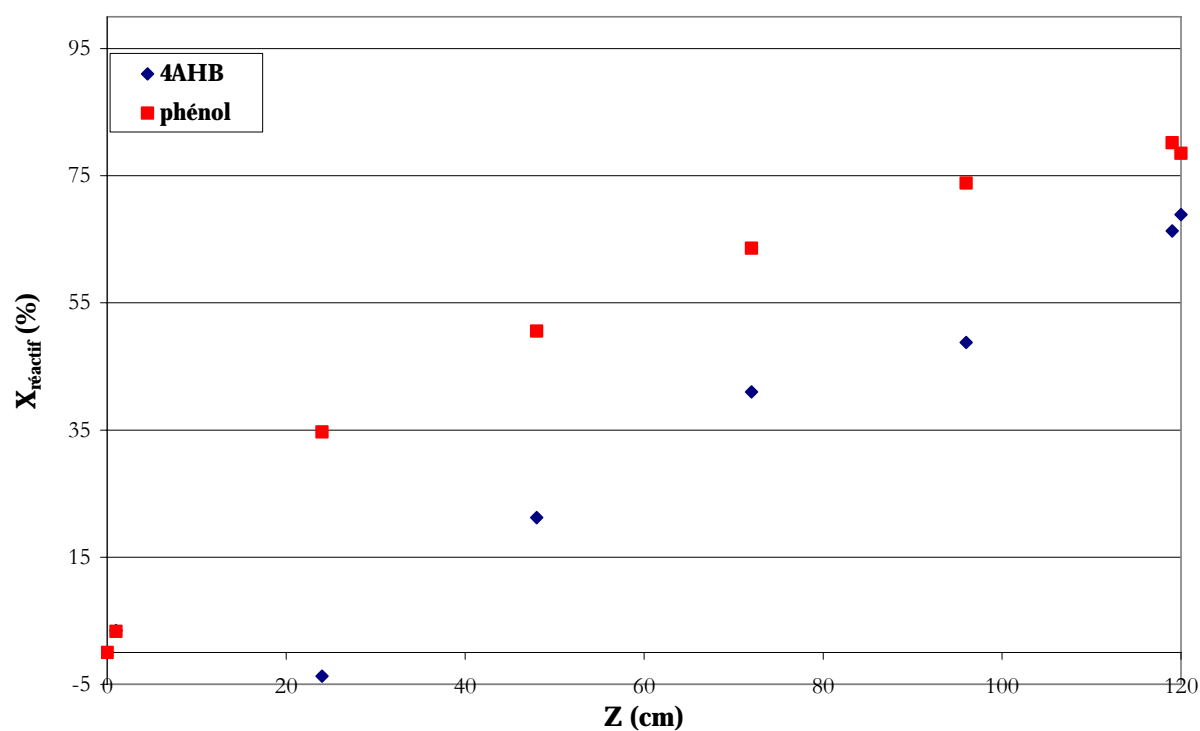


Figure IV-29 Conversion des réactifs (4AHB et phénol) le long du réacteur pendant l'oxydation du mélange équimolaire 4AHB - phénol en écoulement ascendant ($Q_L=0,5 \text{ L.h}^{-1}$; $T = 140^\circ\text{C}$; $p_{\text{O}_2} = 2 \text{ bar}$)

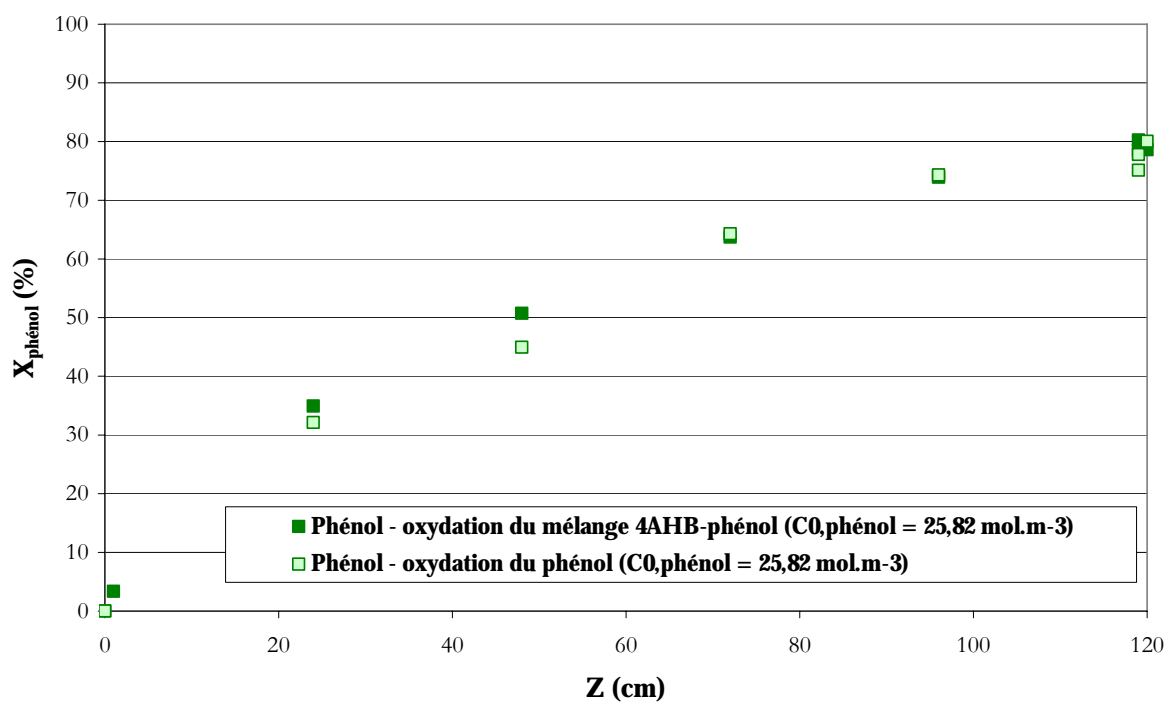


Figure IV-30 Conversion du phénol le long du réacteur pour l'oxydation du mélange équimolaire 4AHB - phénol et l'oxydation du phénol seul ($Q_L = 0,5 \text{ L.h}^{-1}$, $T = 140^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 2 \text{ bar}$)

Comme le montre la Figure IV-25, la conversion du 4AHB (notée X_{4AHB}) a augmenté nettement quand la pression partielle d'oxygène a augmenté (de 0,5 bar à 2 bar) en accord avec la loi cinétique.

L'effet du temps de contact est cependant plus grand que celui de la pression : en multipliant τ par un facteur 4, il en résulte une augmentation de la conversion du 4AHB de 26 à 78%, alors qu'en multipliant la pression d'oxygène par 4, la conversion augmente seulement de 44 à 78%. Cela confirme que l'ordre de réaction d'oxygène est plus petit que l'unité, même si la situation réelle est plutôt complexe, impliquant la dispersion axiale et surtout la vaporisation de l'eau qui peuvent varier sensiblement sur la gamme du débit de liquide.

Les conclusions sont similaires pour le 4AHB et le phénol en mélange (Figure IV-28).

2.2.3. Effet du sens d'écoulement

Quelques expériences ont aussi été effectuées en écoulement descendant (symboles vides dans la Figure IV-25), montrant une conversion semblable à celle de l'écoulement ascendant.

Nous rappelons que l'écoulement ascendant permet cependant une montée en température un peu plus rapide en entrée de réacteur que l'écoulement descendant (Figure IV-24).

Des performances similaires en écoulement ascendant et descendant avaient été aussi observées dans ce réacteur pilote pour l'oxydation du phénol (Suwanprasop, 2005). D'un côté, en écoulement descendant, le mouillage partiel des particules induit un meilleur transfert d'oxygène vers le catalyseur par contact direct à la surface solide sèche. Mais en revanche, les coefficients de transfert de matière liquide - solide et gaz - liquide sont inférieurs en écoulement descendant. Ces deux phénomènes semblent ici se compenser et conduire à des performances similaires.

2.3. Caractérisation des intermédiaires réactionnels

Lorsque le régime stationnaire est atteint, les échantillons prélevés à différentes hauteurs de lit sont analysés (par la méthode d'analyse chromatographique à *élution graduée*) pour évaluer la concentration en intermédiaires réactionnels.

2.3.1. Acide 4-hydroxybenzoïque

Comme en oxydation batch, neuf composés sont obtenus en quantités significatives : phénol, 2AHB, 1,4-benzoquinone, acide maléique, acide fumarique, acide acétique, acide formique, acide malonique, acide oxalique.

Devlin et Harris (1984) et Eftaxias (2002) ont recensé d'autres composés intermédiaires possibles pour l'oxydation du phénol, molécule voisine : acide propanoïque, acide muconique, acide succinique, acide acrylique, pyrogallol, phloroglucinol, glyoxal, acide glyoxylique, hydroquinone, catéchol, acide 3,4-hydroxybenzoïque. Mais ces molécules n'ont pas été trouvées en concentrations significatives dans nos échantillons.

Les profils de concentration des neuf intermédiaires sont présentés sur la Figure IV-31 et la Figure IV-32 pour les concentrations inférieures à $0,2 \text{ mol.m}^{-3}$.

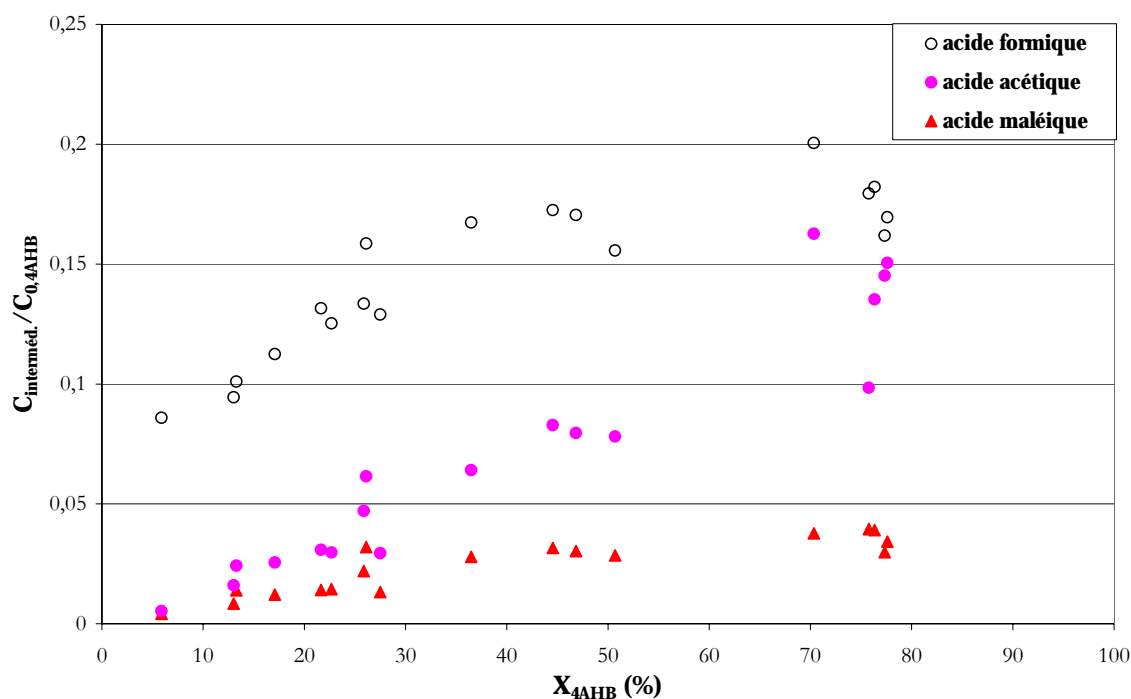


Figure IV-31. Evolution des concentrations en intermédiaires majeurs en fonction de la conversion du 4AHB (pour 3 temps de contact différents) : écoulement ascendant ; $p_{O_2} = 2$ bar ; $T = 140^{\circ}C$; $C_{0,4AHB} = 14,5$ mol.m⁻³

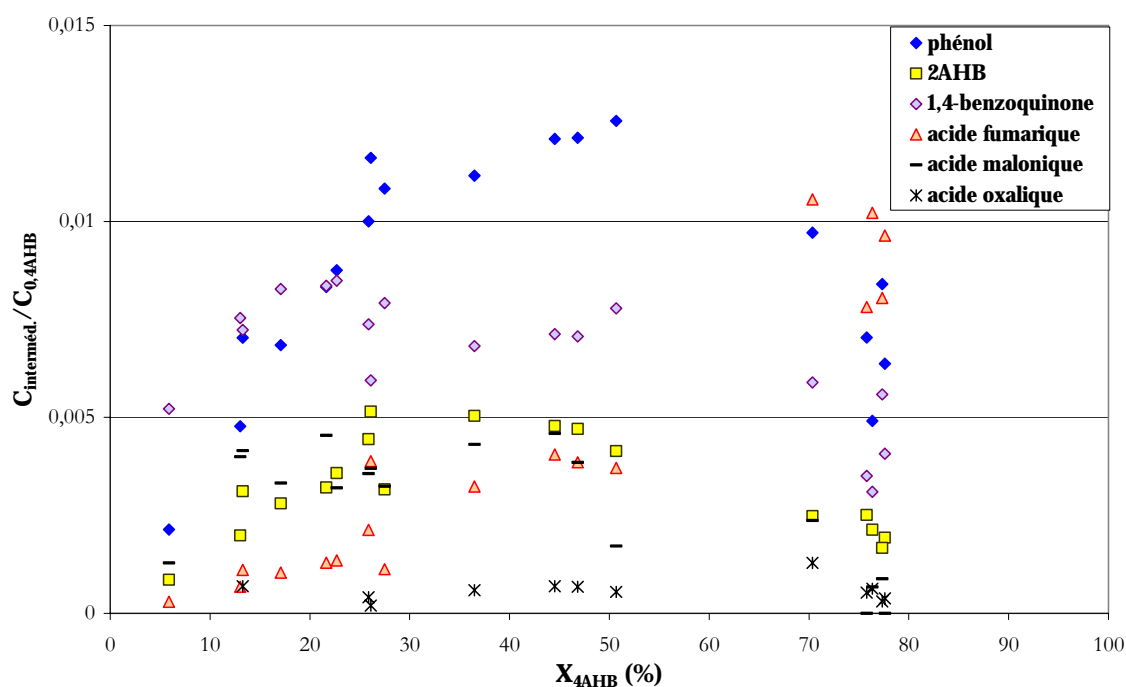


Figure IV-32. Evolution des concentrations en intermédiaires mineurs en fonction de la conversion en 4AHB (pour 3 temps de contact différents) : écoulement ascendant ; $p_{O_2} = 2$ bar ; $T = 140^{\circ}C$; $C_{0,4AHB} = 14,5$ mol.m⁻³

Sur la Figure IV-31 et la Figure IV-32, nous pouvons remarquer que les concentrations d'acides acétique, formique, maléique et fumarique augmentent clairement et régulièrement avec la conversion du 4AHB, alors que les courbes des intermédiaires aromatiques (phénol, 2AHB, 1,4-benzoquinone) présentent un maximum en fonction de la conversion du 4AHB. Ce résultat confirme le fait que les aromatiques détectés ne sont que des intermédiaires de réaction, eux-

mêmes oxydables, et qu'à conversion de 4AHB élevée, nous n'aurons plus dans le mélange que des acides organiques de courte chaîne et sans danger. En effet, les acides formique et acétique sont considérés comme non bio-toxiques, puisqu'ils peuvent même être utilisés comme source de carbone par certains microorganismes (Kragelund, 1996 ; Morimoto, 2000 ; Constantin, 1997).

Les trois espèces présentes en plus grandes quantités en fin d'oxydation sont les acides formique, acétique et maléique. Nous avons trouvé des concentrations en acide formique allant jusqu'à 3 mol.m⁻³ et des concentrations d'acide acétique jusqu'à 2,3 mol.m⁻³.

Ce résultat est conforme aux résultats de la bibliographie (Suarez-Ojeda *et coll.*, 2005 ; Fortuny *et coll.*, 1999 ; Suwanprasop, 2005) : les produits majeurs de l'OVH du phénol (par réaction non-catalytique et catalytique) sont des produits organiques stables et oxydés comme l'acide acétique, l'acide formique et l'acide oxalique. Comme le phénol et le 4AHB font partie de la même classe de produits organiques aromatiques, il est logique de retrouver les mêmes produits ultimes d'oxydation.

L'évolution des concentrations en intermédiaires avec la conversion du 4AHB est comparable à celle observée lors des expériences en autoclave batch (voir aussi annexe n°23). Des valeurs similaires des concentrations normalisées de la phase liquide sont aussi trouvées dans les deux réacteurs, sauf une concentration plus forte de phénol dans l'autoclave et d'acide maléique dans le lit fixe. Nous pouvons conclure que l'oxydation doit se réaliser de la même façon dans le réacteur batch et le réacteur continu, même si le rapport des volumes liquide/solide est très différent.

2.3.2. Mélange équimolaire acide 4-hydroxybenzoïque – phénol

Sur la Figure IV-33 et la Figure IV-34, nous appelons

$$X_{mél} = 1 - \frac{C_{mél}}{C_{0,mél}} = 1 - \frac{C_{4AHB} + C_{phénol}}{C_{0,4AHB} + C_{0,phénol}}$$

La Figure IV-34 montre que l'acide formique est l'intermédiaire formé en plus grande quantité, suivi de l'acide acétique et de l'acide maléique.

Comme pour l'oxydation du 4AHB, nous remarquons que les concentrations des acides acétique et formique augmentent régulièrement pendant l'oxydation et donc qu'ils sont parmi les derniers composés formés, tandis que les aromatiques, comme la benzoquinone, présentent un maximum : ils sont parmi les premiers intermédiaires formés puis détruits.

Les profils axiaux de concentration des intermédiaires identifiés sont montrés sur la Figure IV-35 et la Figure IV-36.

Comme nous pouvons le prévoir à partir des résultats précédents, ces figures montrent que les concentrations d'acides acétique et formique augmentent continuellement le long du réacteur (au fur et à mesure que les concentrations de phénol et de 4AHB diminuent). Nous pouvons noter par ailleurs que les concentrations de certains acides carboxyliques (malonique et oxalique) passent par un maximum, tant dans le réacteur à une condition donnée (Figure IV-36), que reportées en fonction de la conversion (Figure IV-34). Ces acides carboxyliques sont donc aussi oxydables sur CA, mais à vitesse plus faible.

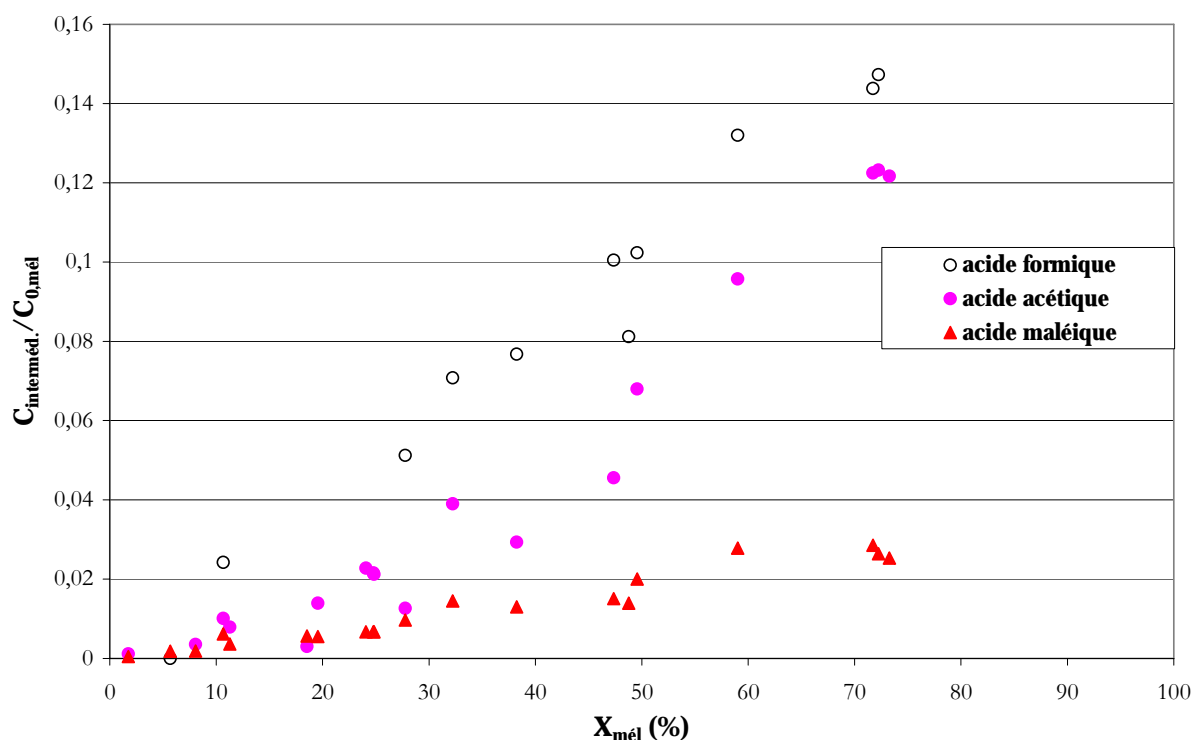


Figure IV-33 Evolution des concentrations des intermédiaires majeurs pendant l'oxydation du mélange 4AHB - phénol en lit fixe en écoulement ascendant
($T = 140^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 2 \text{ bar}$, $C_{0,\text{mél}} = 51,6 \text{ mol.m}^{-3}$)

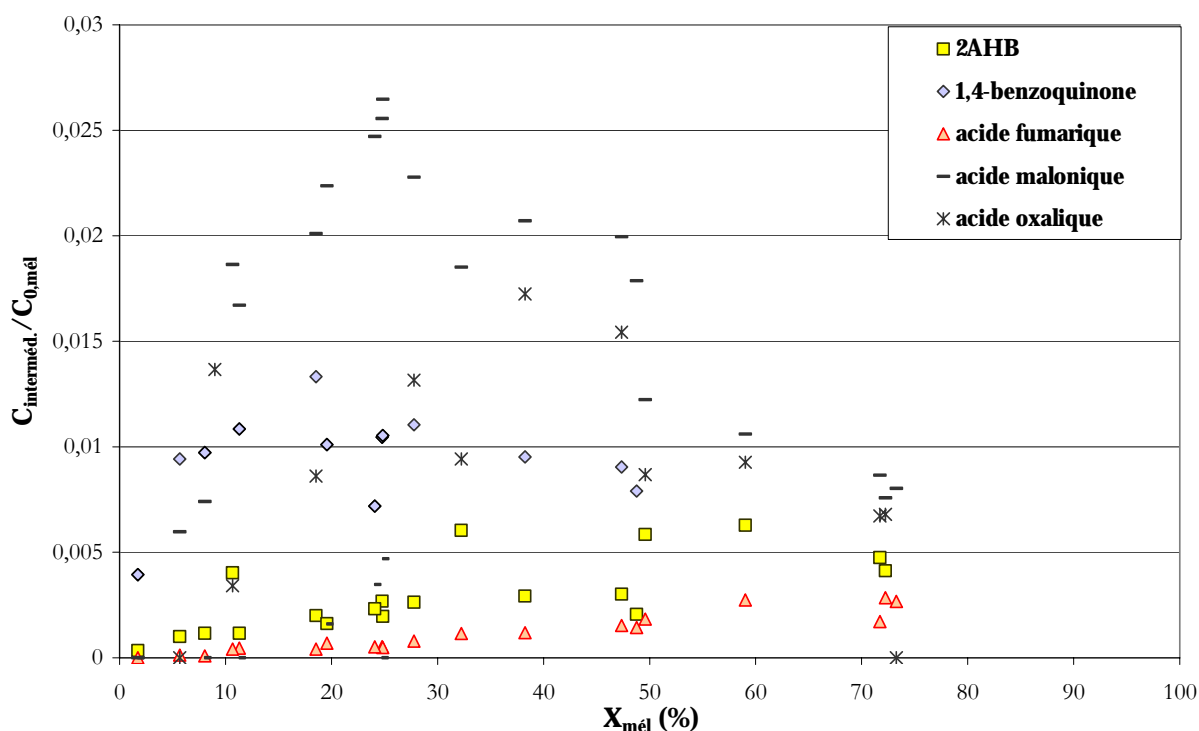


Figure IV-34 Evolution des concentrations en intermédiaires mineurs pendant l'oxydation du mélange 4AHB - phénol en écoulement ascendant
($T = 140^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 2 \text{ bar}$, $C_{0,\text{mél}} = 51,6 \text{ mol.m}^{-3}$)

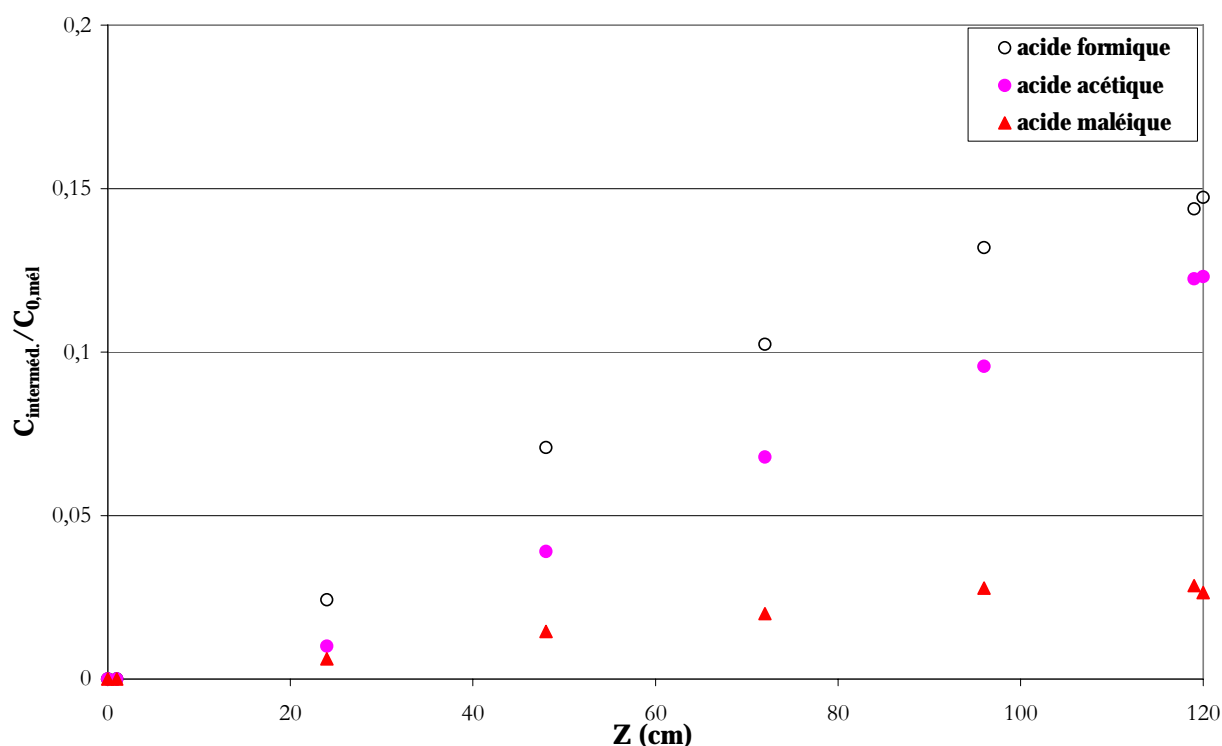


Figure IV-35. Profils axiaux de concentration en intermédiaires majeurs lors de l'oxydation du mélange équimolaire 4AHB - phénol ($C_{0,4AHB} = C_{0,phénol} = 25,8 \text{ mol.m}^{-3}$) pour $Q_L = 0,5 \text{ L.h}^{-1}$, $T = 140^\circ\text{C}$ et $p_{O_2} = 2 \text{ bar}$ en écoulement ascendant

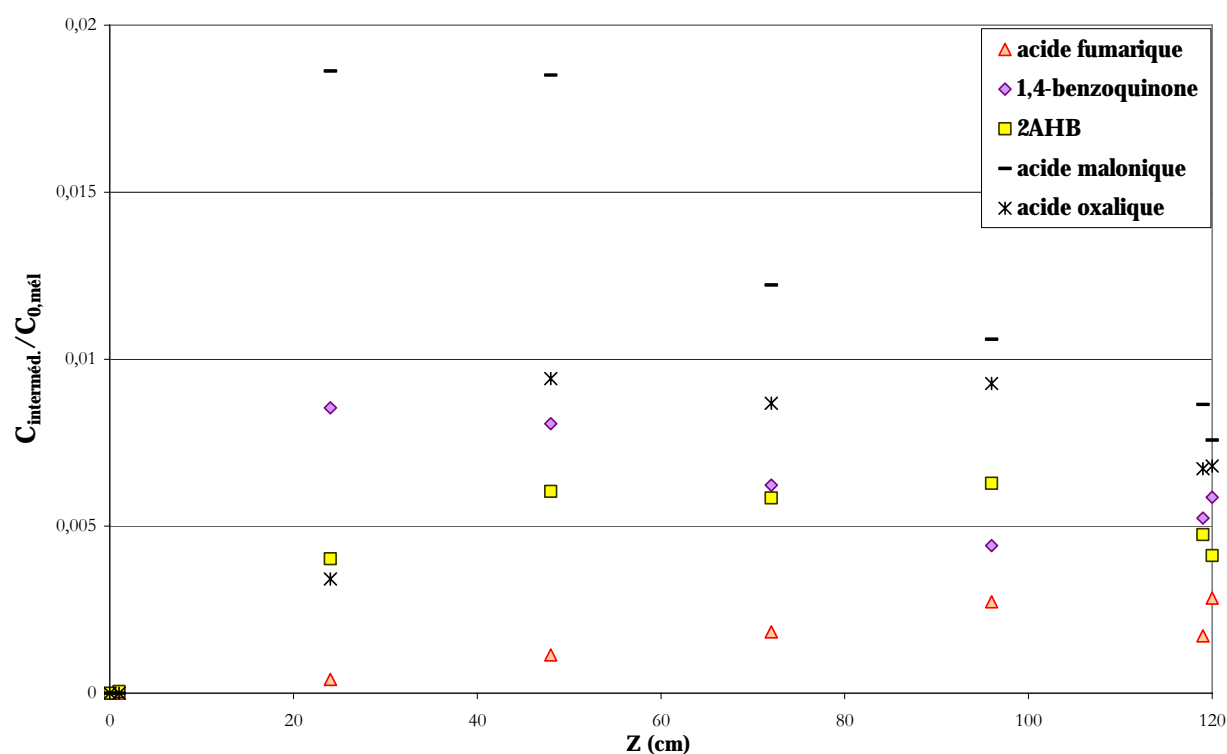


Figure IV-36 Profils axiaux de concentration en intermédiaires mineurs lors de l'oxydation du mélange équimolaire 4AHB - phénol ($C_{0,4AHB} = C_{0,phénol} = 25,8 \text{ mol.m}^{-3}$) pour $Q_L = 0,5 \text{ L.h}^{-1}$, $T = 140^\circ\text{C}$ et $p_{O_2} = 2 \text{ bar}$ en écoulement ascendant

2.4. Suivi de la Demande Chimique en Oxygène

Comme mentionné précédemment, une dizaine d'intermédiaires sont identifiés lors de l'oxydation du 4AHB et 9 ont pu être identifiés. Pour fournir une estimation globale de la performance de l'oxydation catalysée par CA, la demande chimique en oxygène (DCO) a été utilisée pour évaluer l'ensemble des matières organiques restant dans le milieu réactionnel. La technique retenue est la technique colorimétrique. L'erreur observée pour l'analyse de la DCO de solutions standards est $< 5\%$.

La comparaison entre les valeurs de DCO obtenues par méthode colorimétrique et les valeurs obtenues à partir des composés détectés par CLHP et identifiés est présentée sur la Figure IV-37 pour l'oxydation du 4AHB.

Comme attendu, la *DCO totale basée sur la CLHP* donne des valeurs légèrement inférieures aux valeurs de *DCO obtenues par méthode colorimétrique*: les valeurs calculées par CLHP ne correspondent qu'aux intermédiaires identifiés sur le chromatogramme, tandis que la DCO colorimétrique mesure la demande en oxygène de tous les composés oxydables présents dans l'échantillon. Nous pouvons conclure que les composés non identifiés représentent moins de 15% de la DCO totale dans la plupart des conditions.

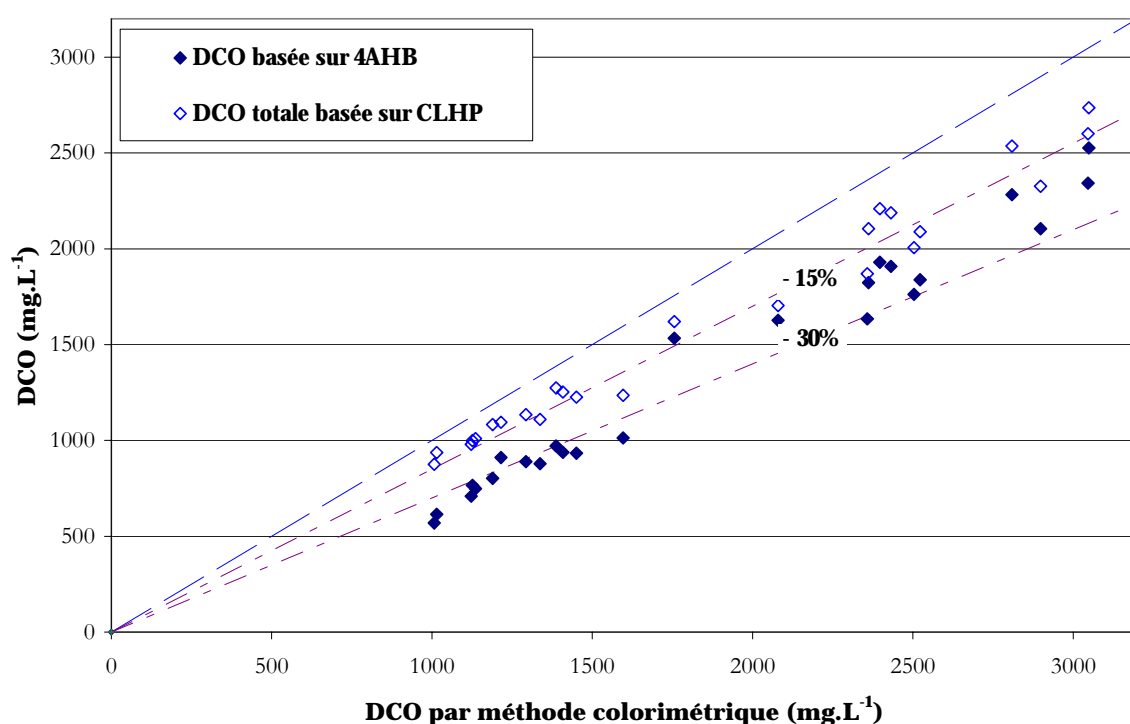


Figure IV-37. Comparaison entre les valeurs de *DCO totale basée sur la CLHP* ou *DCO basée sur le seul 4AHB* et celles déterminées par méthode colorimétrique pour les deux sens d'écoulement, en réacteur à lit fixe : $C_{0,4AHB} = 14,48 \text{ mol.m}^{-3}$, $T = 140^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 0,5 \dots 2 \text{ bar}$, débit d'alimentation : $0,5 \dots 2 \text{ L.h}^{-1}$, débit de gaz : 100 NL.h^{-1}

La Figure IV-37 montre aussi que le 4AHB constitue la plus grande partie de la DCO, en particulier en début de réaction. Aux plus fortes conversions plus de 65% de la DCO est encore due au 4AHB.

Cette part prééminente du 4AHB justifie partiellement notre approche simplificatrice au niveau de la cinétique et de l'analyse des résultats en lit fixe ne considérant que le 4AHB transformé.

2.5. Schéma réactionnel de l'oxydation d'acide 4-hydroxybenzoïque sur charbon actif en réacteur à lit fixe

La Figure IV-38 présente le chemin réactionnel pour l'OCVH du phénol catalysée par Fe/charbon actif (Quintanilla *et coll.*, 2006). Le phénol est consommé par deux réactions différentes : il peut être soit hydroxylé ou carboxylé, les deux en position para, pour donner l'hydroquinone ou l'acide p-hydroxybenzoïque (4AHB), respectivement. Ces molécules sont ensuite oxydées en acides carboxyliques et CO₂ + H₂O.

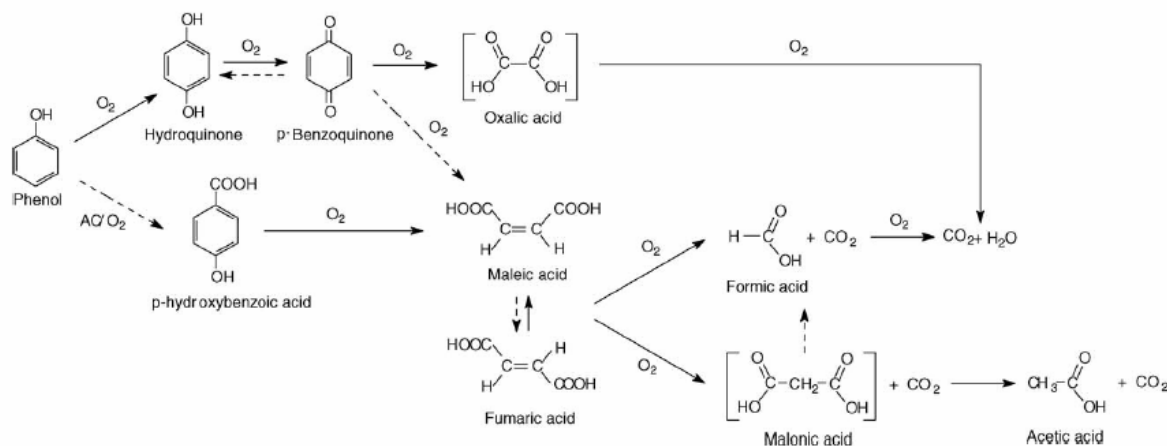


Figure IV-38 Schéma réactionnel proposé par Quintanilla *et coll.* (2006) pour l'oxydation du phénol catalysée par Fe/charbon actif

Eftaxias (2002) avait proposé un schéma un peu similaire, mais avec 3 voies de dégradation du phénol, dont l'une donnant directement l'acide formique (Figure IV-39).

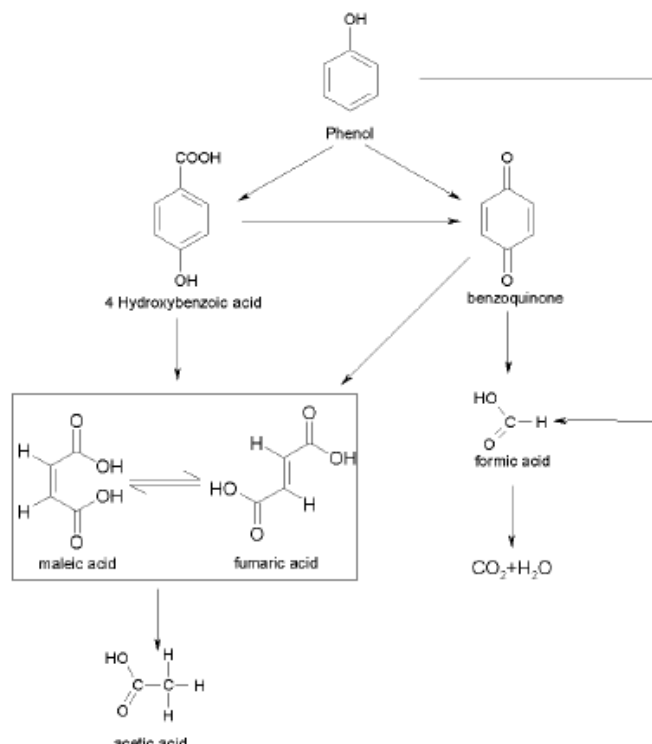


Figure IV-39 Schéma réactionnel proposé par Eftaxias (2002) pour l'oxydation du phénol sur charbon actif

Le phénol et le 4AHB sont des composés phénoliques qui diffèrent par un seul groupement -COOH, ce qui nous conduit à un schéma de réaction semblable à celui de l'oxydation du phénol. Les intermédiaires d'oxydation du 4AHB identifiés dans cette étude sont semblables à ceux déterminés pour l'oxydation du phénol dans le même type de réacteur à lit fixe (Suwanprasop, 2005).

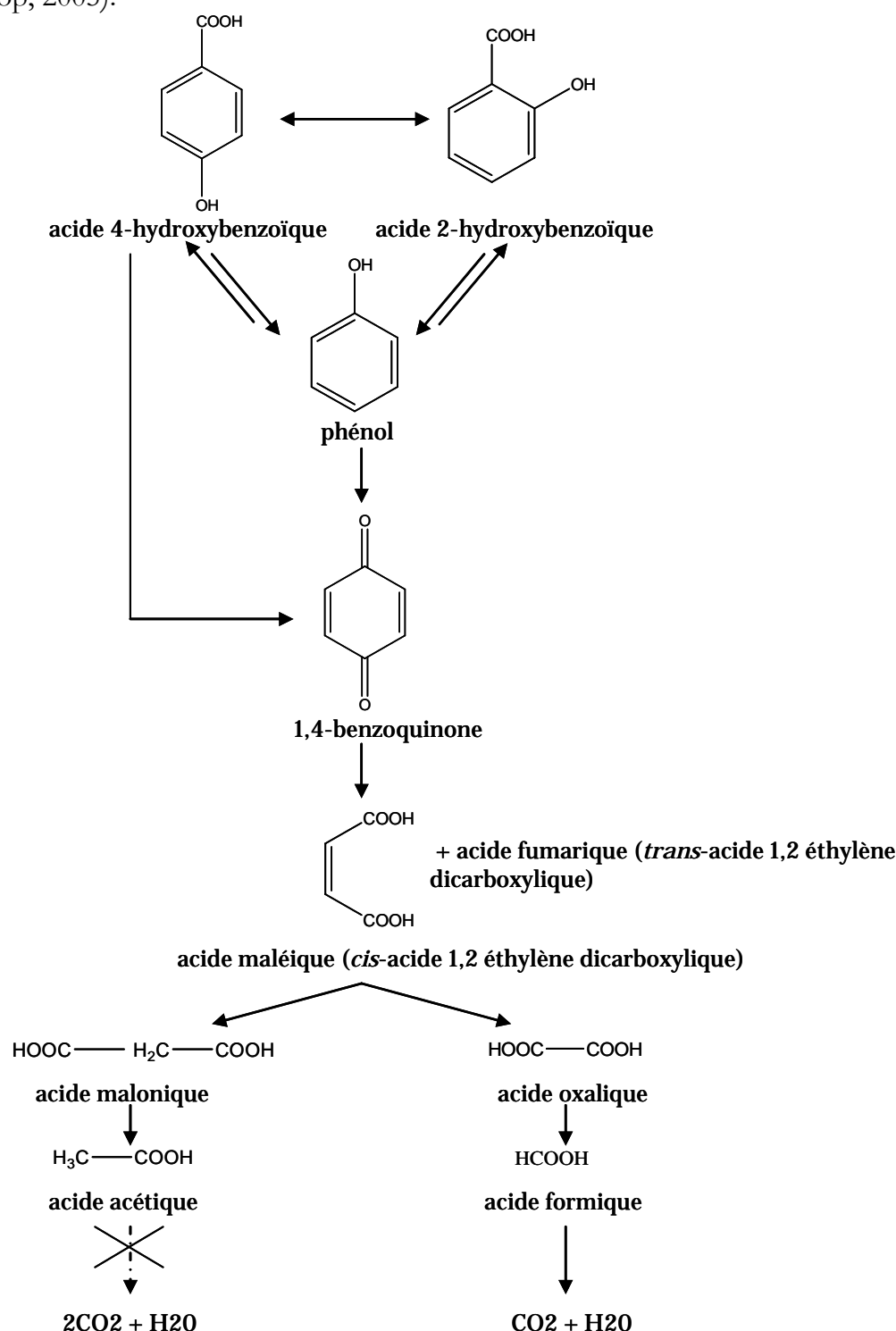


Figure IV-40. Schéma réactionnel simplifié de l'oxydation en voie humide du 4AHB sur CA

A partir des schémas réactionnels proposés pour l'oxydation du phénol, nous suggérons un schéma réactionnel d'oxydation du 4AHB par OCVH sur CA sur la Figure IV-40.

Pendant la réaction catalytique, le 4AHB subit en partie une décarboxylation pour former le phénol. Ce dernier est hydroxylé et déshydrogéné pour former la 1,4-benzoquinone. La

coupure du phénol et de la 1,4-benzoquinone donne comme intermédiaires l'acide maléique (et l'acide fumarique par isomérisation). La transformation de l'acide maléique en dioxyde de carbone s'effectue ensuite par oxydation et décarboxylation. Les acides oxalique et formique sont les intermédiaires de cette étape.

Une autre voie conduit à partir de l'acide maléique à la formation de l'acide acétique. C'est une décarboxylation directe de l'acide maléique en acide acrylique, suivi d'une oxydation en acide malonique. La décarboxylation de celui-ci conduit à la formation de l'acide acétique.

Enfin on suppose comme Eftaxias (2002) que l'acide formique peut être formé directement à partir du 4AHB du fait des fortes concentrations de ce produit observées à faible conversion de 4AHB.

2.6. Comparaison des résultats d'oxydation catalytique des polluants, seuls ou en mélange

En guise de conclusion sur les données expérimentales du Chapitre IV, paragraphe 2, nous souhaitons approfondir la comparaison entre les résultats d'oxydation continue obtenus avec les polluants seuls ou en mélange. Pour ce faire, nous avons présenté les conversions en fonction du temps de contact pour les systèmes suivants :

- phénol, seul et en mélange ; pour le phénol seul, nous avons aussi rappelé les résultats antérieurs de Suwanprasop (2005) ;
- 4AHB, seul et en mélange ;
- ensemble des données.

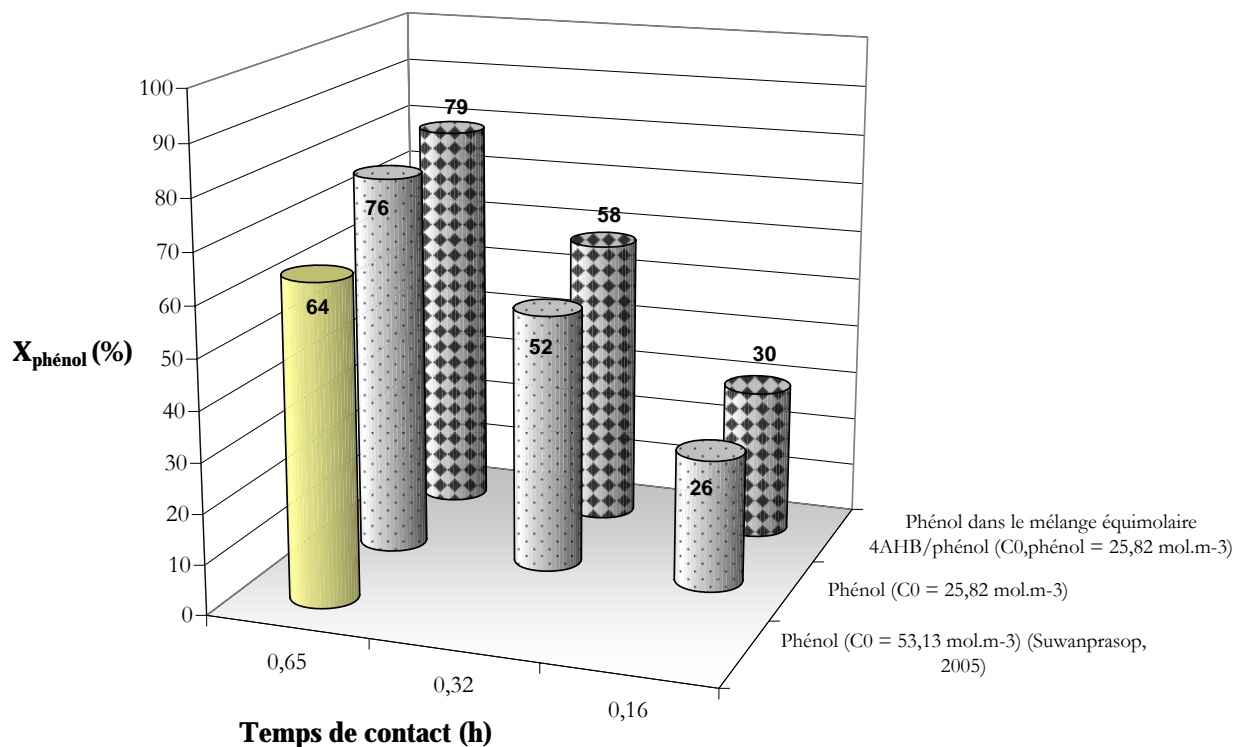


Figure IV-41. Conversion du phénol en lit fixe en écoulement ascendant ($p_{O_2} = 2 \text{ bar}$, $T = 140^\circ\text{C}$)

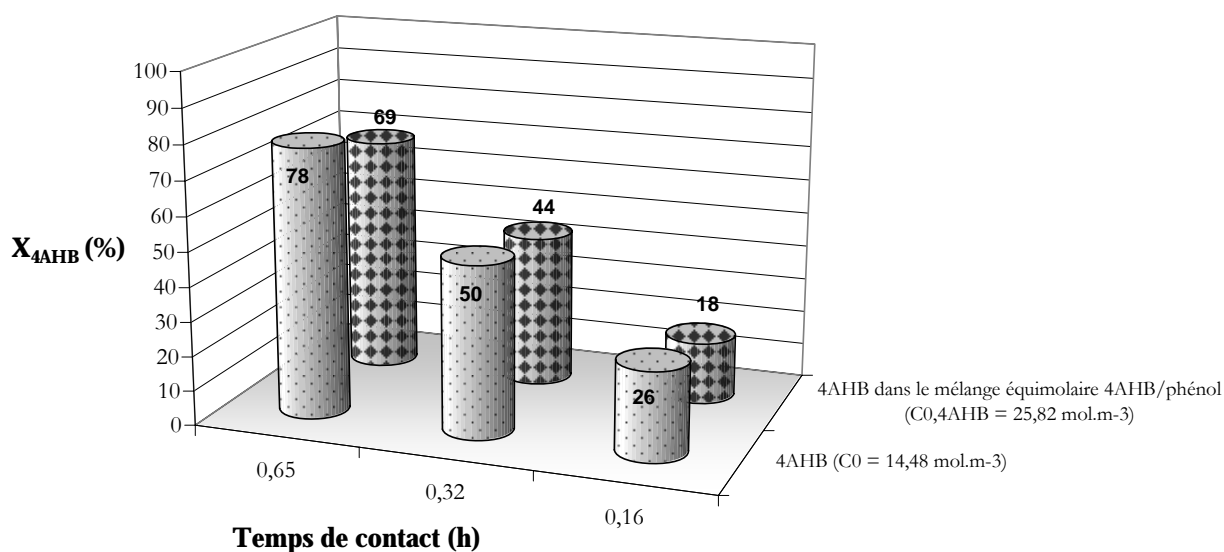


Figure IV-42. Conversion du 4AHB en lit fixe en écoulement ascendant ($p_{O_2} = 2 \text{ bar}$, $T = 140^\circ\text{C}$)

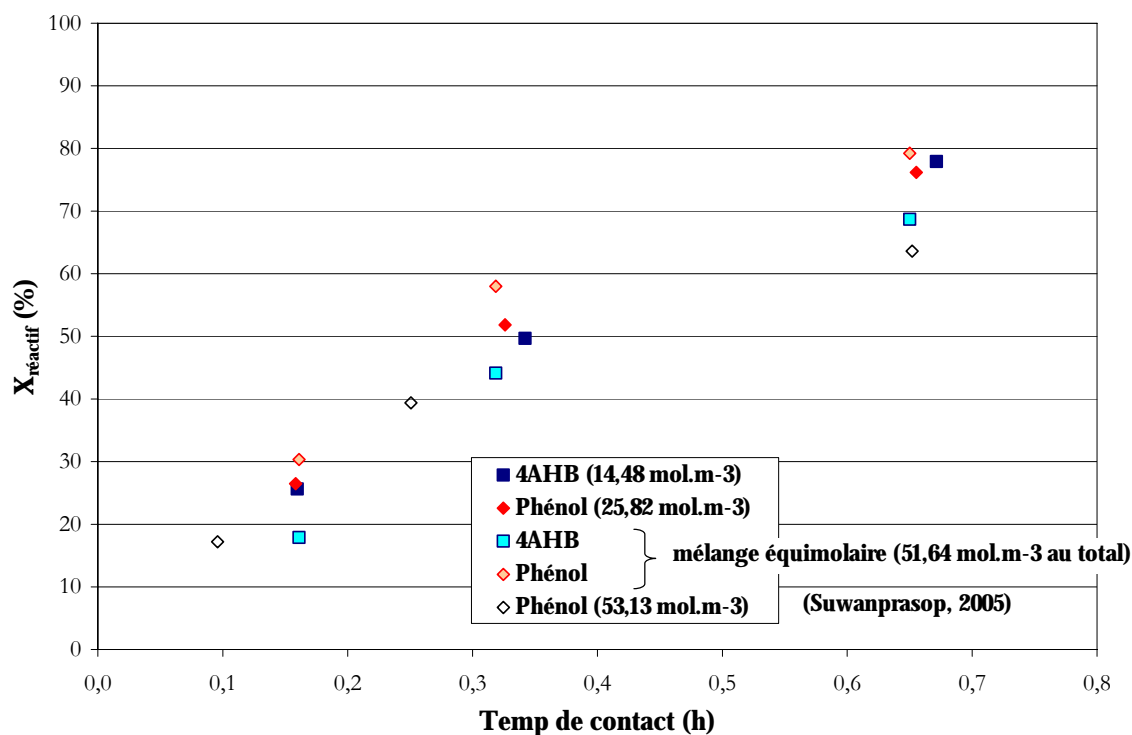


Figure IV-43. Conversion des réactifs (4AHB ou phénol) en lit fixe en écoulement ascendant ($p_{O_2} = 2 \text{ bar}$, $T = 140^\circ\text{C}$)

Même si ces expériences ont été réalisées avec des concentrations initiales de phénol et de 4AHB différentes, les résultats de conversion peuvent être comparés car les études cinétiques ont montré que les vitesses d'oxydation étaient d'ordre 1 par rapport au polluant dans tous les cas. Il semble que l'influence sur le procédé d'oxydation du deuxième composé ajouté est

différente selon le réactif de référence. Pour le phénol, la présence de l'autre composé (4AHB) dans le mélange augmente sa conversion ; pour le 4AHB, au contraire, la présence du phénol diminue faiblement sa conversion. Le résultat montrant l'accélération de l'oxydation du phénol est étonnant a priori car l'addition d'un deuxième composé à oxyder conduit à une compétition pour l'oxygène dissous et à une possible limitation diffusionnelle encore accrue. Nous pouvons donc revenir à l'idée d'une désactivation supérieure du catalyseur en phénol pur, liée à une plus forte production irréversible de polyphénols non oxydables sur le catalyseur, ce qui peut aussi se voir comme un effet protecteur du 4AHB.

Cette explication semble corroborée par l'évolution de la porosité du CA observée dans les expériences batch (Tableau IV-1 de ce chapitre) : en lit fixe, le phénol est mieux converti dans le mélange ($\varepsilon'_p = 0,25$) que seul ($\varepsilon'_p = 0,16$ calculée d'après l'analyse du CA utilisé par Suwanprasop), alors que la conversion du 4AHB est plus forte pour le 4AHB seul ($\varepsilon'_p = 0,49$) que dans le mélange ($\varepsilon'_p = 0,25$). Mais ces différences de conversions restent faibles, surtout dans le cas du 4AHB, alors que la consommation d'O₂ est beaucoup plus grande pour le mélange.

Notons cependant que nous n'avons pas pu suivre comme pour le batch les évolutions de porosité du catalyseur dans ce lit fixe qui a travaillé successivement avec des effluents différents, essentiellement 4AHB et mélange 4AHB - phénol. Après l'ensemble des essais (correspondant à environ 3,5 de polluants traités par g de CA), nous avons obtenu une variation de la porosité plus faible (Tableau IV-8) que dans le cas de l'oxydation batch du mélange (ou du phénol) pour laquelle nous avons traité séparément les polluants avec des lots de catalyseur différents.

Tableau IV-8 Propriétés physiques du charbon actif usagé en lit fixe (après la série d'oxydations et les cycles AD-OX)

	CA _{lit fixe} ^{usagé}
Masse volumique apparente (g.L ⁻¹)	1251
Masse volumique vraie (g.L ⁻¹)	1820
Volume total des pores (cm ³ .g ⁻¹)	0,25
Aire de la surface spécifique B.E.T. (m ² .g ⁻¹)	250
Diamètre moyen de pores (Å)	40
Porosité (-)	0,31

Nous remarquerons que la conversion du phénol dans ce lit fixe est légèrement améliorée par rapport à celle obtenue dans l'étude de Suwanprasop *et coll.* (2005) : le lit fixe avait alors traité seulement du phénol pur (5 g par g de CA), ce qui semble confirmer l'effet protecteur du 4AHB ou du moins la moindre désactivation en mélange.

En comparant les résultats de la cinétique intrinsèque, les meilleures conversions de phénol que de 4AHB peuvent aussi suggérer une surestimation de l'effet de l'adsorption de ce composé dans le calcul des paramètres de la cinétique. Il faut rappeler que les isothermes sur charbon usagé et à température de réaction sont relativement imprécises. Par ailleurs, en cours de réaction, l'adsorption d'intermédiaires réactionnels est probable et doit modifier l'adsorption du 4AHB.

L'ébauche de modélisation présentée dans le paragraphe suivant n'a pu être menée jusqu'au mélange et il semble peu probable qu'elle puisse donner une réponse aux questions

précédentes, en l'absence de données précises sur l'état du catalyseur à l'obtention du régime permanent pour chaque milieu réactionnel.

2.7. Modélisation du réacteur à lit fixe pour l'oxydation de l'acide 4-hydroxybenzoïque

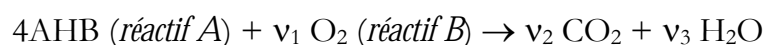
Pour la modélisation de l'oxydation continue du 4AHB, un modèle hétérogène non isotherme a été utilisé, incluant les limitations au transfert de matière et de chaleur aux interfaces gaz - liquide et liquide - solide, ainsi que le phénomène de vaporisation du solvant et le transfert de chaleur à la paroi.

2.7.1. Hypothèses du modèle

Le modèle de réacteur à lit fixe triphasique repose sur les hypothèses suivantes :

- écoulement unidirectionnel des deux phases fluides ;
- uniformité de la vitesse, de la température et des concentrations dans chaque phase sur une section droite (faible exothermicité observée, les polluants étant fortement dilués) ;
- grain de catalyseur isotherme ;
- transfert de chaleur supposé rapide entre les phases ($T_G = T_L = T_S = \bar{T}$) ;
- équilibre liquide-vapeur instantané ;
- description des transferts de matière gaz - liquide et liquide - solide ainsi que du transfert de chaleur à la paroi par le modèle du film.

Par ailleurs, seule la vaporisation du solvant (eau) est considérée. Nous supposons également que l'oxydation du polluant est totale (nous négligeons la formation des intermédiaires) selon la réaction :



avec $\nu_1 = 7$, $\nu_2 = 7$ et $\nu_3 = 3$.

La vitesse d'oxydation du 4AHB est décrite par la loi suivante : $R_{4\text{AHB}} = k(T) \cdot C_A \cdot x_B^\alpha$ (C_A désignant la concentration de 4AHB et x_B la fraction molaire d'oxygène dissous).

Enfin, nous nous intéressons ici au *seul mode co-courant ascendant des phases*, si bien que le mouillage du catalyseur est supposé total.

2.7.2. Système d'équations à résoudre

Dans ces conditions, les équations de bilan régissant les phénomènes dans le réacteur à lit fixe sont les suivantes (cf. Eftaxias, 2002) :

Bilans de matière

Phase liquide (modèle piston – dispersion)

$$0 = -\frac{\partial(u_{SL} \cdot C_{LA})}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon_{L\text{ext}} \cdot D_{\text{axLA}} \cdot \frac{\partial C_{LA}}{\partial z} \right) - (1 - \varepsilon_B) \cdot \frac{3}{r_p} \cdot D_{eA} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \Big|_{r=r_p} \quad [\text{IV-22}]$$

$$0 = -\frac{\partial(u_{SL} \cdot C_{LB})}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon_{Lext} \cdot D_{axLB} \cdot \frac{\partial C_{LB}}{\partial z} \right) + \left[k_L a \cdot (C_{LB}^* - C_{LB}) \right] - (1 - \varepsilon_B) \cdot \frac{3}{r_p} \cdot D_{eB} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial r} \Big|_{r=r_p} \quad [IV-23]$$

Phase gaz (écoulement piston)

$$0 = -\frac{\partial(u_{SG} \cdot C_{GB})}{\partial z} - k_L a \cdot (C_{LB}^* - C_{LB}) \quad [IV-24]$$

$$(C_{LB}^* = C_{GB} / He(T))$$

Phase catalytique

$$0 = D_{eA}(T) \cdot \left(\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right) - k_1(T) \cdot C_A \cdot x_B^\alpha \quad [IV-25]$$

$$0 = D_{eB}(T) \cdot \left(\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_B}{\partial r} \right) \right) - \nu_1 \cdot k_1(T) \cdot C_A \cdot x_B^\alpha \quad [IV-26]$$

$$(x_B = 0,018 C_B / \rho_L, k_1 = k_{10} \cdot \exp(-E_1 / RT))$$

avec les conditions aux limites :

$$r = 0 \quad \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial C_B}{\partial r} \right) = 0 \quad [IV-27], [IV-28]$$

$$r = r_p \quad \begin{cases} -D_{eA} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} = k_{LS,A} \cdot (C_A - C_{LA}) \\ -D_{eB} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial r} = k_{LS,B} \cdot (C_B - C_{LB}) \end{cases} \quad [IV-29], [IV-30]$$

Bilan thermique

Phase fluide (gaz + liquide)

$$0 = -(u_{SG} \cdot \rho_G \cdot C_{PG} + u_{SL} \cdot \rho_L \cdot C_{PL}) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{h_w \cdot A_1}{V_R} \cdot (T - T_w) \quad [IV-31]$$

$$- \Delta H_R \frac{3}{r_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot D_{eA} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \Big|_{r=r_p} - \Delta H_{ev,sol} \cdot \frac{\Phi_{sol}}{S_R}$$

$$(T_w = \text{température de paroi})$$

Flux d'évaporation

$$n_{Gsol} = (n_{Gsol})_{entrée} + \int_0^z \Phi_{sol}(z) dz \quad [IV-32]$$

$$n_{Gtotal} = (n_{Gtotal})_{entrée} + \int_0^z \Phi_{sol}(z) dz - S_R \cdot u_{SL} \cdot \nu_1 \cdot ((C_{LA})_{z=0} - C_{LA}) \quad [IV-33]$$

$$+ S_R \cdot u_{SL} \cdot \nu_2 \cdot ((C_{LA})_{z=0} - C_{LA})$$

$$\frac{n_{Gsol}}{n_{Gtotal}} = \frac{P_{sol}^v(T)}{P_{total}} \quad [IV-34]$$

Conditions aux limites

- $z = 0$

$$\frac{\varepsilon_{Lext} \cdot D_{axLA}}{u_{SL}} \frac{\partial C_{LA}}{\partial z} = (C_{LA})_{z=0} - (C_{LA})_{entrée} \quad [IV-35]$$

$$\frac{\varepsilon_{Lext} \cdot D_{axLB}}{u_{SL}} \frac{\partial C_{LB}}{\partial z} = (C_{LB})_{z=0} - (C_{LB})_{entrée} \quad [IV-36]$$

$$C_{GB} = (C_{GB})_{entrée} \quad [IV-37]$$

$$T = (T)_{entrée} \quad [IV-38]$$

- $z = L_R$

$$\frac{\partial C_{LB}}{\partial z} = 0 \quad [IV-39]$$

$$\frac{\partial C_{LA}}{\partial z} = 0 \quad [IV-40]$$

2.7.3. Résolution du modèle

Les équations précédentes ont été résolues à l'aide du solveur d'équations différentielles partielles COMSOL Multiphysics. Ce logiciel possède en effet une interface conviviale et les équations correspondant aux phénomènes de transport usuels (diffusion/convection) y sont déjà implémentées. L'effort consiste donc principalement à réécrire le système d'équations pour qu'il s'intègre dans l'interface existante.

En particulier pour résoudre en chaque point du lit les équations de diffusion - réaction dans le grain de catalyseur, nous sommes amenés à définir une coordonnée « virtuelle » pour localiser le grain dans le lit et permettre ainsi l'échange d'informations entre le grain et son environnement dans le lit.

L'objectif est également à terme d'utiliser l'environnement COMSOL pour résoudre précisément les équations de diffusion-réaction d'un grain partiellement mouillé (et donc soumis à des conditions aux limites non homogènes) dans un lit fixe ruisselant.

La réécriture des équations et leur intégration dans l'interface COMSOL sont décrites en annexe n° 24.

Les valeurs des paramètres correspondant au cas de référence (débit et composition du gaz : $Q_{G0} = 100$ NL/h, $w_{O_2} = 0,85$; débit et composition de la solution : $Q_{L0} = 1$ L.h⁻¹, $C'_{LA0} = 2 \cdot 10^{-3}$ kg/kg ; pression et température de paroi : $P_{total} = 6$ bar, $T_W = 413,15$ K) sont données dans l'annexe n°25.

2.7.4. Résultats du modèle

Nous n'avons effectué que quelques simulations, essentiellement dans les conditions standards données ci-dessus. Les paramètres retenus et fournis dans l'annexe n°25 correspondent à ceux qui donnaient les meilleurs résultats pour l'oxydation de phénol modélisée par Suwanprasop *et coll.* (2005) à partir d'Eftaxias (2002). Nous serons amenés à les modifier pour en évaluer la sensibilité et aussi nous rapprocher des données expérimentales.

L'ensemble des résultats en termes de conversion est présenté sur la Figure IV-44.

Si la forme générale d'évolution de la conversion en fonction du temps de contact est bien retrouvée avec les données initiales déduites de Suwanprasop, le modèle surestime fortement la conversion de 4AHB observée expérimentalement et ce d'autant plus que le temps de contact est court : de 23% à $\tau = 0,64$ à près de 90% à $\tau = 0,16$.

Nous avons cherché à savoir si cet écart important pouvait être lié à la mauvaise évaluation de divers paramètres, difficiles à mesurer ou à estimer à l'aide de corrélations douteuses.

Le premier paramètre étudié est la porosité ε_p du charbon actif que nous n'avons pu mesurer qu'en toute fin de campagne, après que le lit ait aussi servi en oxydation de mélange 4AHB - phénol, tant en continu qu'en batch pour simuler le procédé AD-OX (ainsi que pour quelques expériences d'oxydation continue du phénol). Or nous savons après l'étude en autoclave que l'évolution de la porosité du charbon dépend beaucoup du polluant qui a été oxydé : le phénol conduit à une réduction de porosité beaucoup plus forte que l'acide. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi la porosité $\varepsilon_p = 0,49$ observée en oxydation batch du 4AHB en autoclave, alors que la mesure en fin de campagne donne $\varepsilon_p = 0,31$. En reprenant le calcul avec cette valeur, nous constatons que l'effet de la porosité (qui s'exerce via la diffusivité effective diminuée) reste très insuffisant pour expliquer l'ampleur de l'écart.

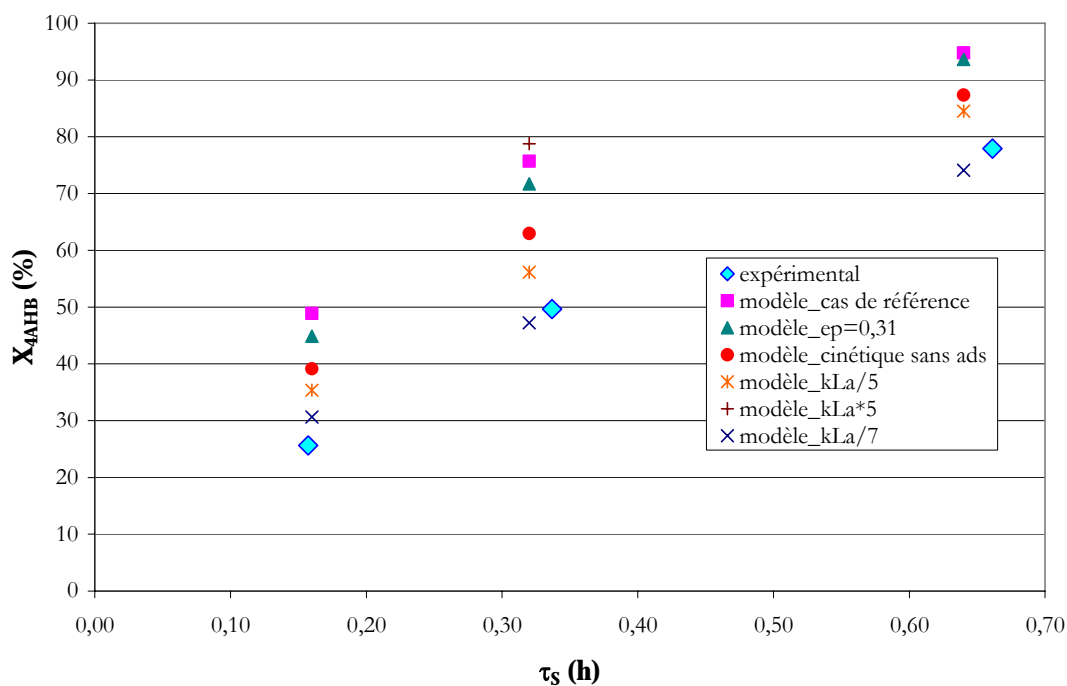


Figure IV-44. Comparaison des taux de conversion mesurés en sortie de réacteur et estimés par le modèle. Influence de divers paramètres sur la simulation. $Q_{G0} = 100$ NL/h ; $w_{O_2} = 0,85$; $C'_{LA0} = 2 \cdot 10^{-3}$ kg/kg ; $P_{total} = 6$ bar ; $T_W = 413,15$ K

Nous avons également pensé que la cinétique estimée en tenant compte de l'adsorption pouvait surestimer les vitesses de réaction. En effet les mesures d'adsorption n'ont bien sûr pas pu être faites en conditions réactionnelles, avec des intermédiaires qui eux aussi doivent s'adsorber au détriment de l'acide. Nous avons donc repris la simulation avec la cinétique estimée dans le cas extrême d'adsorption non prise en compte. Les résultats pour les trois temps de contact montrent un effet sensible avec une réduction d'environ moitié de l'écart avec l'expérience.

Enfin, nous avons testé la sensibilité du modèle au coefficient de transfert gaz - liquide k_{LA} , qui peut paraître très fort dans les conditions modérées d'écoulement gaz et liquide, mais qui semblait convenir dans la modélisation de Suwanprasop. Nous avons donc multiplié, puis divisé k_{LA} par 5 pour le cas de référence (débit liquide de 1 L.h⁻¹). L'augmentation de k_{LA} n'augmente que très peu l'estimation de la conversion, ce qui suggère que la limitation par le transfert gaz - liquide (avec $k_{LA} = 0,134$ pour le cas de référence) est très faible. Au contraire, diviser k_{LA} par 5 revient à diminuer très sensiblement la conversion calculée. Nous avons fait un dernier calcul avec k_{LA} divisé par 7 qui donne des simulations très voisines des résultats expérimentaux.

On constate cependant que toutes ces modifications de paramètres ne permettent pas d'expliquer le plus grand écart à fort débit (ou faible temps de contact).

En analysant les résultats de simulation sur la température (Figure IV-45), il apparaît nettement que les profils de température expérimentaux sont beaucoup plus sensibles au débit liquide que ne le prédit la simulation, qui prévoit trois courbes très rapprochées.

Cette différence importante est difficile à expliquer, mais permet par contre de mieux comprendre la plus forte surestimation de conversion fournie par le modèle à fort débit : la température réelle réduite conduit à une vitesse de réaction plus faible dans le premier tiers du lit et donc à une plus faible conversion expérimentale en sortie.

Cet écart des températures réelles et simulées peut provenir d'une surestimation de l'évolution du coefficient de transfert de chaleur à la paroi (h_w passe de 356 à 706 W.m⁻².K⁻¹ entre 0,5 et 2 L.h⁻¹). En gardant la valeur de 356 pour 2 L.h⁻¹ aussi, le profil de température modèle se confond en effet avec l'expérimental.

On rappelle que le dernier point expérimental de température est en fait hors du lit.

Pour terminer cette analyse de première modélisation sur COMSOL Multiphysics nous présentons la comparaison des profils de concentration simulés et mesurés le long du lit sur les Figure IV-46, Figure IV-47 et Figure IV-48. Nous avons retenu les conditions où la sortie est la mieux retrouvée par le modèle, soit avec k_{LA} (réf) divisé par 7.

Peu d'enseignements peuvent être tirés de ces résultats. Le profil expérimental au plus faible débit semble anormalement marqué vers le milieu du lit ; mais on sait qu'à faible débit les prélèvements sont difficiles et les résultats souvent discutables.

En conclusion de cette partie modélisation, une première étape est franchie avec l'utilisation d'un nouvel outil de simulation qui s'est avéré assez déroutant au premier abord, avec le couplage particulier grain - réacteur et la nécessité de rentrer le problème dans la structure disponible. Au-delà de ces difficultés initiales, la convivialité et la minimisation de problèmes de type numérique en font un outil très intéressant, en particulier pour aborder les réacteurs à mouillage partiel qui deviendraient très lourds à traiter de façon traditionnelle.

Cet aspect positif ne doit donc pas cacher la grande difficulté de la modélisation des réacteurs triphasiques qui tient essentiellement à la faible fiabilité des nombreuses corrélations indispensables et, en particulier, pour le transfert de matière gaz - liquide et le transfert thermique.

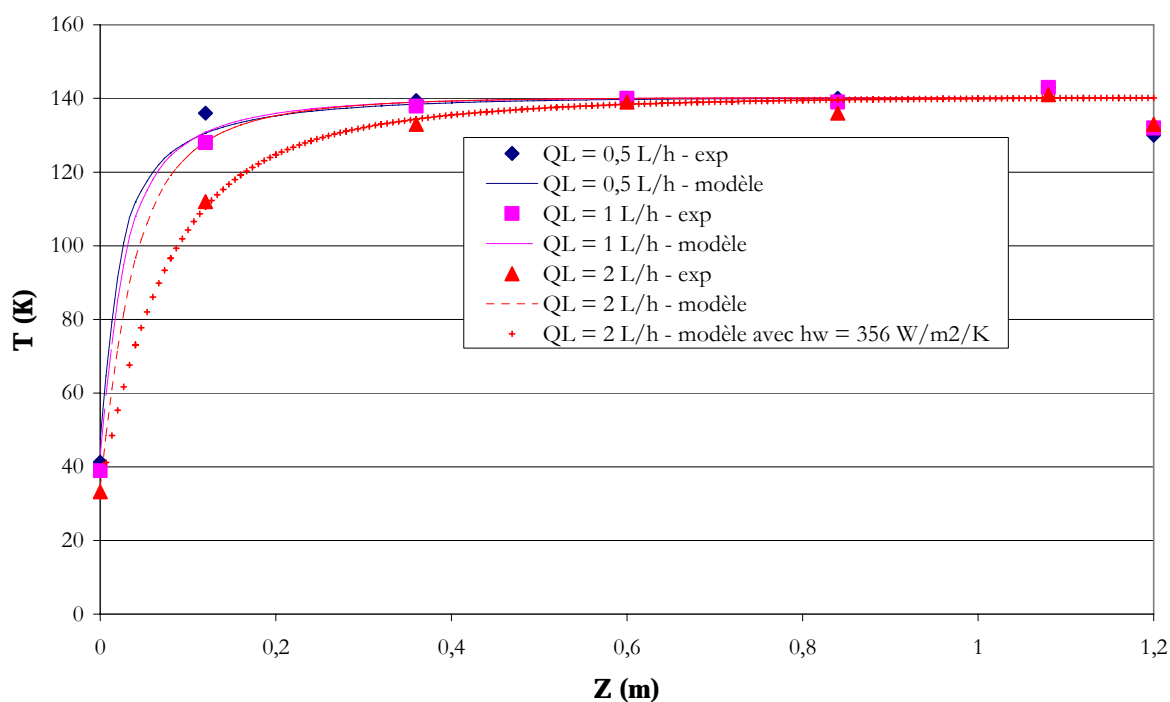


Figure IV-45. Profils de température dans les trois conditions de débit liquide. Comparaison avec les profils de température simulés. $Q_{G0} = 100 \text{ NL/h}$; $w_{O_2} = 0,85$; $C'_{LA0} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}$; $P_{total} = 6 \text{ bar}$; $T_W = 413,15 \text{ K}$

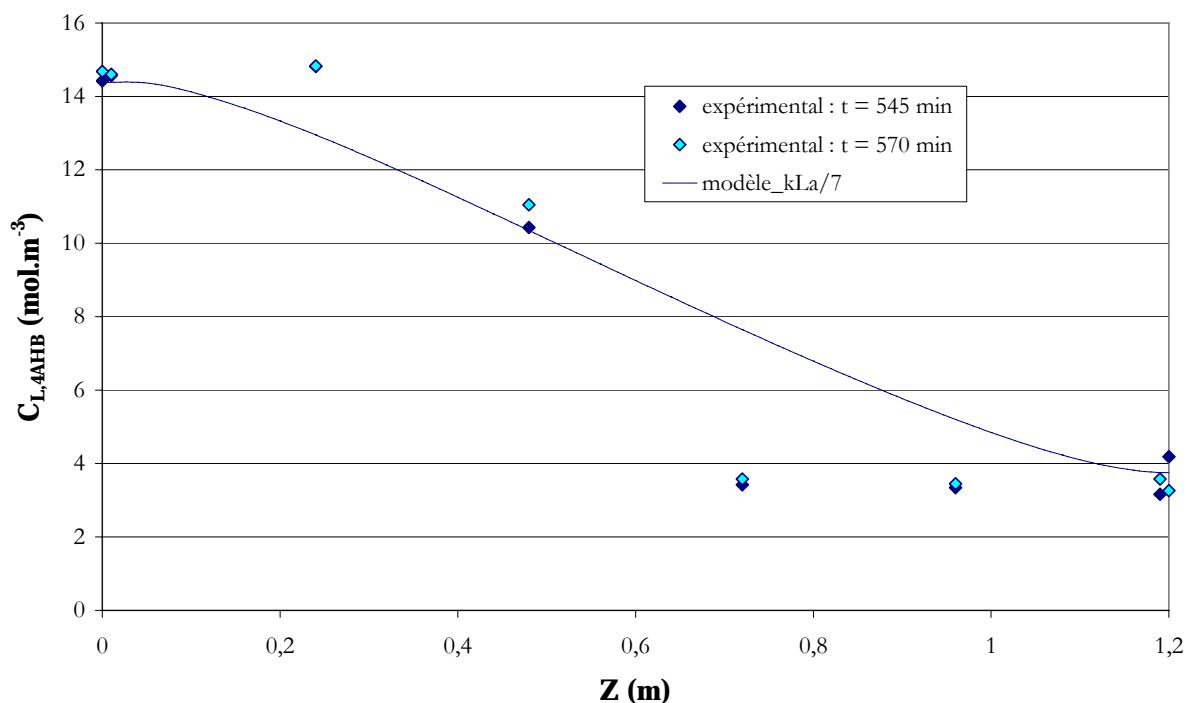


Figure IV-46. Profil de concentration en réacteur co-courant ascendant avec $Q_{L0} = 0,5 \text{ L.h}^{-1}$. Comparaison expérience-modèle. $Q_{G0} = 100 \text{ NL/h}$; $w_{O_2} = 0,85$; $C'_{LA0} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}$; $P_{total} = 6 \text{ bar}$; $T_W = 413,15 \text{ K}$

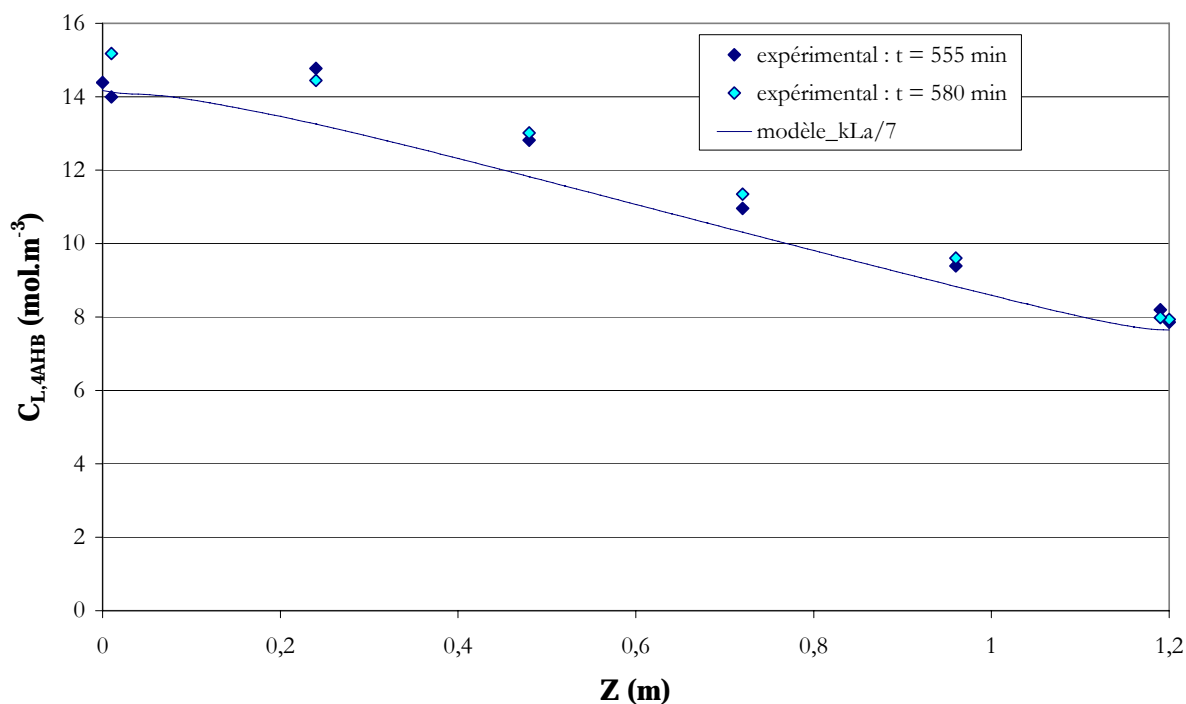


Figure IV-47. Profil de concentration en réacteur co-courant ascendant avec $Q_{L0} = 1 \text{ L.h}^{-1}$. Comparaison expérience-modèle. $Q_{G0} = 100 \text{ NL/h}$; $w_{O2} = 0,85$; $C'_{LA0} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}$; $P_{total} = 6 \text{ bar}$; $T_W = 413,15 \text{ K}$

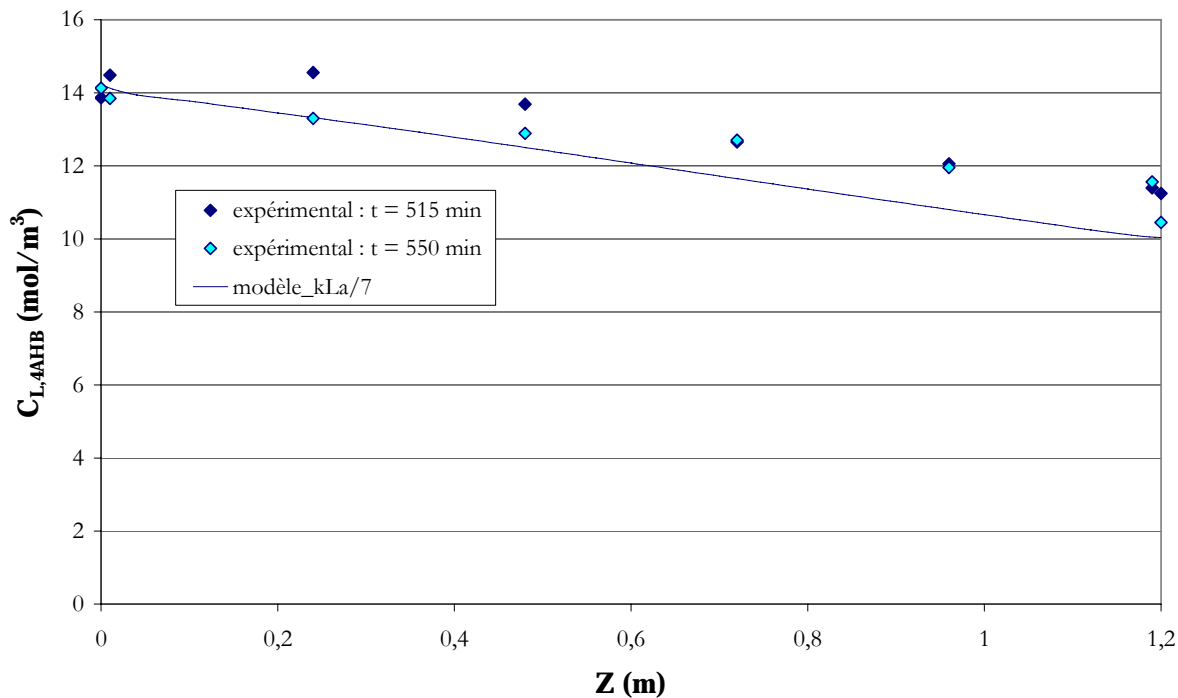


Figure IV-48. Profil de concentration en réacteur co-courant ascendant avec $Q_{L0} = 2 \text{ L.h}^{-1}$. Comparaison expérience-modèle. $Q_{G0} = 100 \text{ NL/h}$; $w_{O2} = 0,85$; $C'_{LA0} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}$; $P_{total} = 6 \text{ bar}$; $T_W = 413,15 \text{ K}$

3. Conclusion

L'étude en autoclave de l'oxydation d'acide 4-hydroxybenzoïque sur charbon actif Merck a donné des résultats relativement comparables à ceux obtenus avec le même charbon en oxydation du phénol. Nous retrouvons en effet une bonne aptitude du charbon pour l'ouverture du noyau aromatique, les produits intermédiaires étant essentiellement des acides carboxyliques, comme l'acide formique et l'acide acétique. La difficulté à minéraliser ces acides par oxydation restera un problème de ce procédé qui ne peut être envisagé sans post traitement.

Par rapport au phénol, la différence essentielle se situe au niveau de la dégradation du charbon actif, qui était beaucoup plus marquée avec le phénol, même si l'analyse ATG du charbon usagé ne donne pas d'indications claires sur la différence de produits lourds formés dans les deux cas.

Notre contribution essentielle, en plus de fournir des données nouvelles pour un polluant important, a consisté à aborder l'analyse cinétique de réactions catalytiques en tenant compte de la variation de masse de réactif en phase adsorbée et non plus seulement en phase liquide comme dans les travaux antérieurs. Cette approche lourde demande de déterminer séparément les isothermes d'adsorption à la température de réaction et sur le catalyseur déjà utilisé et donc altéré par le dépôt irréversible de produits lourds. Dans le cas d'un adsorbant efficace comme le charbon actif, utilisé à forte concentration dans le milieu réactionnel, cette démarche est tout à fait nécessaire, même si sa précision reste discutable puisque l'adsorption est mesurée en absence d'intermédiaires réactionnels, pourtant présents en réalité. Elle permet de plus de préciser que les comportements apparents très différents du phénol et de l'acide 4-hydroxybenzoïque en oxydation simultanée sont dus à leur grande différence d'adsorption en mélange, alors que leurs vitesses d'oxydation sont en réalité assez voisines.

Au niveau de l'oxydation continue en lit fixe, la comparaison des résultats expérimentaux obtenus en changeant le sens d'écoulement (ascendant ou descendant) ne montre pas de grand écart de performance entre les deux modes de fonctionnement.

En fait les performances du réacteur résultent d'un couplage complexe entre réaction, hydrodynamique, transfert de masse et de chaleur. Même si le mouillage partiel doit favoriser l'accès du réactif gazeux au catalyseur en mode descendant, des coefficients de transfert de matière externe (gaz - liquide et liquide - solide) et de transfert de chaleur à la paroi plus élevés en mode ascendant peuvent peut-être expliquer le peu de différence observée.

Une modélisation nouvelle a été développée pour le seul cas de l'oxydation de 4AHB en écoulement ascendant, mettant en évidence le rôle des paramètres les plus sensibles et aussi les plus discutables au niveau de la précision des corrélations : le transfert gaz - liquide et le transfert thermique en paroi.

Le composé principal pour l'oxydation du 4AHB et aussi pour l'oxydation du mélange équimolaire 4AHB - phénol est l'acide formique, qui peut être ensuite dégradé par un procédé biologique, car l'acide formique est peu toxique pour les microorganismes et peut même leur servir de source de carbone. Nous avons vérifié par ailleurs que la concentration des intermédiaires aromatiques pour l'oxydation du mélange équimolaire 4AHB - phénol ne dépassait jamais 2% de la concentration initiale.

La comparaison de la DCO calculée à partir des concentrations mesurées par CLHP et des mesures de la DCO par méthode colorimétrique montre que les composés identifiés représentent 85% de la DCO totale pour l'oxydation du 4AHB et qu'aux taux de conversion les plus élevés, seulement 35% de la DCO restante provient des intermédiaires.

Un mécanisme d'oxydation a été proposé en s'appuyant sur des mécanismes déjà postulés dans la bibliographie et sur les résultats expérimentaux qui montrent la formation et la décomposition des principaux intermédiaires.

Des conversions jusqu'à 78% pour le 4AHB seul et 79% pour le phénol dans le mélange (à 2 bar et 0,5 L.h⁻¹) montrent que le procédé d'oxydation continue sur charbon actif permet une importante réduction des polluants présents dans les effluents aqueux, même si la surface spécifique du charbon usagé subit une diminution très significative au cours de l'oxydation. La stabilité du charbon dans les conditions retenues (< 160°C) permet d'envisager une extrapolation pour une conversion plus poussée satisfaisant aux normes de rejet des produits aromatiques.

Chapitre V

Mise en œuvre du procédé AD-OX

V. Mise en œuvre du procédé AD-OX

1. Principe du procédé AD-OX

Rappelons que le procédé Adsorption – Oxydation (AD-OX) est composé d'une première étape d'adsorption sur charbon actif, réalisée en continu à température ambiante. Lorsque le lit de charbon commence à se saturer, que la concentration de sortie atteint la valeur limite de rejet, l'alimentation en solution à traiter est arrêtée et une deuxième étape débute : l'oxydation en voie humide à l'air, sous pression et température. Cette opération est réalisée sans alimentation ni soutirage du liquide, que l'on peut faire circuler en boucle dans le réacteur pour en améliorer le fonctionnement. Cette deuxième étape joue donc un double rôle : oxydation des polluants préalablement adsorbés et régénération du CA pour une nouvelle adsorption.

Dans ce procédé, le charbon sert donc à la fois d'adsorbant (très efficace), dans la première étape qui purifie l'eau et de catalyseur pour sa propre régénération, dans la seconde. C'est un exemple d'intensification de procédé puisque le même réacteur réalise successivement deux opérations alors que les procédés classiques de régénération se font ex situ dans des centres spécialisés souvent très éloignés du site de traitement d'eau.

Potentiellement ce procédé est très intéressant puisqu'il permet :

- de traiter l'eau par adsorption sans l'inconvénient majeur de ce procédé qui est la régénération du CA, coûteuse en main d'œuvre (transport), en énergie (transport et traitement à 900°C) et en matière première (10 à 15% de CA perdu lors de la régénération) ;
- d'oxyder les polluants sans avoir à porter en continu la totalité de l'effluent aux conditions de réaction (environ 150°C), mais seulement un pied d'eau conservé dans le réacteur en fin d'adsorption. Cette étape n'étant pas décisive sur la qualité du rejet, elle n'est pas nécessairement aussi poussée qu'en oxydation continue : cette eau repassera par l'étape d'adsorption.

Bien sûr divers inconvénients sont déjà prévisibles : nécessité d'automatiser un fonctionnement séquentiel toujours plus complexe que le fonctionnement continu, perte de capacité d'adsorption liée aux produits d'oxydation irréversiblement adsorbés sur le CA, comme nous avons pu le voir au Chapitre III.

L'objet de notre travail n'était pas d'étudier ce procédé intégré, mais d'en approfondir séparément les deux étapes. Après ces deux études, d'adsorption et d'oxydation catalytique en voie humide, il a semblé utile de procéder à quelques essais sur le cycle complet adsorption à froid – chauffage – pressurisation – oxydation à l'air.

La problématique essentielle du procédé AD-OX est l'évolution du CA comme oxydant et surtout comme adsorbant. Il faudrait suivre cette évolution à partir d'un CA neuf en observant l'évolution des durées respectives d'adsorption (qui vont diminuer au fur et à mesure de l'accumulation des produits lourds à la surface du CA) et d'oxydation (qui vont augmenter pour

obtenir une même conversion si le CA se désactive). Cette approche est en cours dans le cadre d'une autre thèse, avec comme premier jalon la construction d'un mini-réacteur automatisé à lit fixe pour réduire les temps d'adsorption et de chauffage – refroidissement.

Ici nous avons seulement réalisé des essais en utilisant le lit fixe qui a travaillé auparavant pour l'oxydation du 4AHB et du mélange 4AHB - phénol : nous avons effectué les deux étapes du procédé AD-OX pour le même mélange équimolaire 4AHB - phénol (concentration initiale totale 51,6 mol.m⁻³).

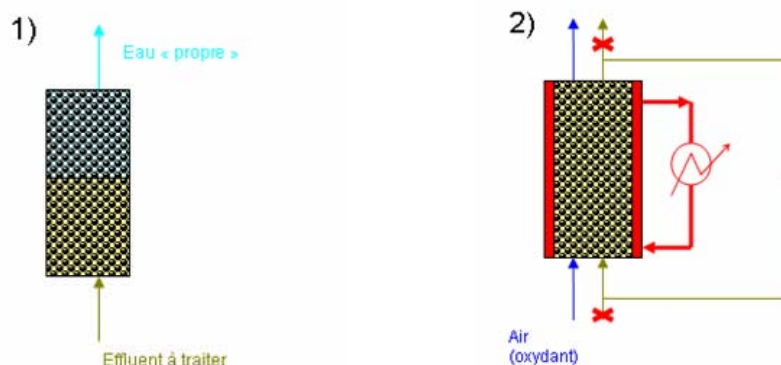


Figure V-1. Schéma du procédé AD-OX : 1) étape d'adsorption en continu ; 2) étape d'oxydation discontinue (chauffage par double enveloppe, circulation de l'eau traitée en boucle)

Nous avons réalisé les opérations suivantes :

1. Saturation préliminaire du lit fixe avec le mélange 4AHB - phénol (sans analyses au cours du temps) ;
2. Oxydation discontinue du mélange 4AHB - phénol contenu sur le CA et dans le liquide qui circule en boucle fermée :

$$(Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}, p_{O_2} = 2 \text{ bar}, T = 140^\circ\text{C}, \text{volume de solution} = 2 \text{ L})$$

3. Adsorption en lit fixe (idem 1, mais avec suivi dans le temps de la concentration de sortie) :

$$(Q_L = 3 \text{ L.h}^{-1}, p = 1 \text{ atm}, T = 25^\circ\text{C})$$

4. Oxydation discontinue du mélange 4AHB - phénol (idem 2, avec autre débit liquide) :

$$(Q_L = 0,5 \text{ L.h}^{-1}, p_{O_2} = 2 \text{ bar}, T = 140^\circ\text{C}, \text{volume de solution} = 1,5 \text{ L})$$

5. Adsorption en lit fixe (idem 3, répétabilité) :

$$(Q_L = 3 \text{ L.h}^{-1}, p = 1 \text{ atm}, T = 25^\circ\text{C})$$

6. Oxydation discontinue du mélange 4AHB - phénol (idem 2, avec autre volume de liquide et après avoir attendu la stabilisation des concentrations à chaud – sous N₂ – avant d'introduire le gaz réactif) :

$$(Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}, p_{O_2} = 2 \text{ bar}, T = 140^\circ\text{C}, \text{volume de solution} = 1,3 \text{ L}).$$

Nous présenterons donc successivement les deux étapes d'adsorption (réalisées dans les mêmes conditions), puis les trois étapes d'oxydation (réalisées à deux débits différents : 0,5 et 2 L.h⁻¹).

2. Adsorption - courbes de perçage à 25°C

2.1. Expériences de perçage

L'adsorption a été effectuée sur le lit fixe en écoulement ascendant du liquide (sans gaz) dans les conditions suivantes : pression atmosphérique, température dans la double enveloppe de 25°C, débit d'alimentation de 3 L.h⁻¹ et concentration initiale totale d'alimentation de 51,6 mol.m⁻³ (mélange équimoléculaire 4AHB - phénol).

La courbe de perçage correspondante est présentée sur la Figure V-2.

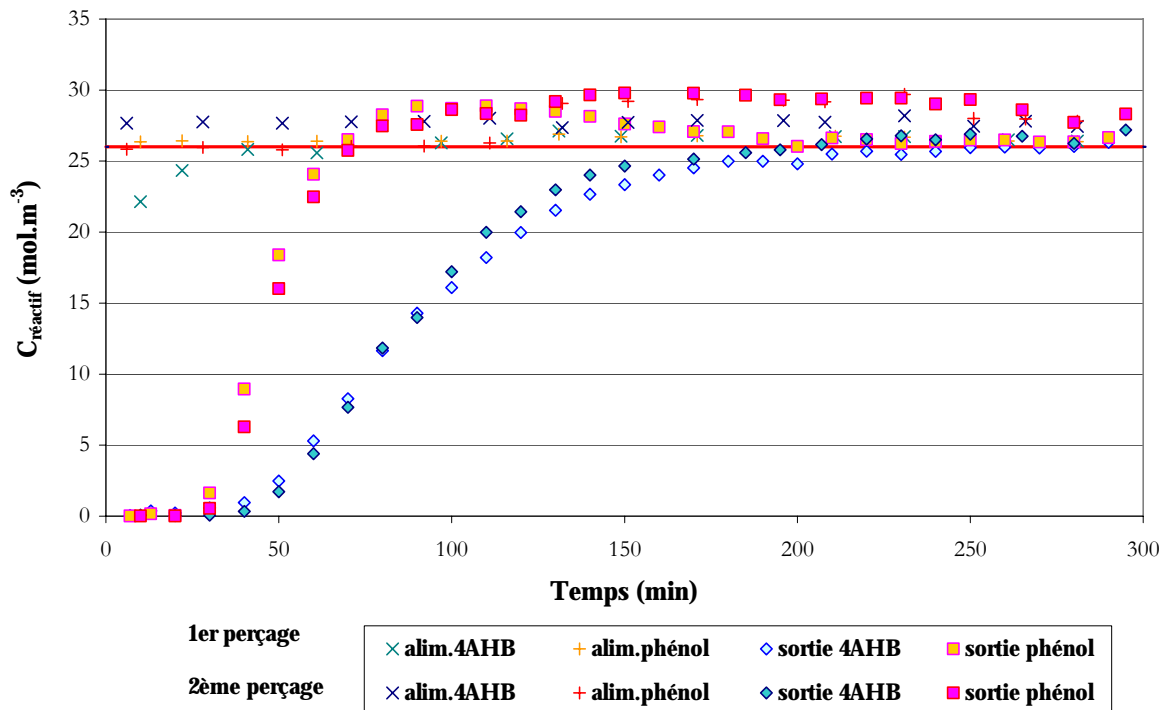


Figure V-2. Courbe de perçage du mélange équimolaire 4AHB - phénol en lit fixe en écoulement ascendant (3 L.h⁻¹, 2 bar, 25°C)

Nous pouvons vérifier la bonne reproductibilité des expériences et, donc, la stabilité de la capacité d'adsorption du CA, ce qui n'a rien d'étonnant après plus de 300 h de fonctionnement en oxydation continue. L'opération discontinue, bien que poussée jusqu'à une oxydation plus avancée qu'en continu, n'a pas modifié la capacité d'adsorption du CA. Il n'y a donc pas, a priori, à espérer l'élimination par simple oxydation des polluants lourds, de type polyphénols qui obstruent les pores du CA et en réduisent la capacité d'adsorption.

Nous remarquons une montée lente et progressive de la concentration en 4AHB, alors que la concentration en phénol augmente plus rapidement, puis passe par un maximum (supérieur à la concentration d'alimentation) pour redescendre en tendant vers la concentration d'alimentation. Ce type de comportement, bien connu en adsorption de mélange quand la compétition d'adsorption se fait nettement au profit d'une des deux espèces (ici le 4AHB), est en bon accord avec les résultats du Chapitre III. Comme nous l'avons vu en dynamique d'adsorption batch, en mélange, le phénol s'adsorbe plus vite que le 4AHB. Toujours en accord avec les résultats de l'adsorption compétitive, le phénol est progressivement désorbé au profit du 4AHB, ce qui

correspondait à une pente négative de l'isotherme d'adsorption compétitive (Figure III-12, Chapitre III, paragraphe 2.2.2.).

Notons que cette courbe de perçage complet ne correspond pas exactement à la phase d'adsorption du procédé AD-OX puisque nous avons continué l'alimentation bien après le seuil de concentration désiré en sortie. En pratique, il faudra disposer d'une mesure continue sur la sortie de la colonne d'adsorption pour arrêter l'alimentation et commencer le chauffage du lit et sa pressurisation avant l'oxydation.

Un calcul de l'aire sous les courbes de perçage (par différence avec l'alimentation) donne les quantités de polluants s'étant accumulées à la fois dans le liquide (interne et externe) et en phase adsorbée. En faisant l'hypothèse que ces quantités avant alimentation sont négligeables, nous pouvons en déduire la capacité d'adsorption du CA usagé pour les 2 composés, en équilibre avec la concentration d'alimentation. En ramenant à la masse actuelle d'adsorbant (corrigée par la variation de densité apparente entre CA neuf et CA usagé), nous obtenons ainsi par exemple pour le 1^{er} perçage :

$$q_{e,4AHB} = 0,28 \text{ mol.kg}^{-1}_{CA}$$

$$q_{e,Ph} = 0,079 \text{ mol.kg}^{-1}_{CA}$$

Ces valeurs sont bien inférieures à celles prédites en appliquant l'équation de Langmuir généralisée au CA neuf (paramètres dans le Tableau III-4 du Chapitre III, paragraphe 2.2.3.) extrapolée à $C_{e,4AHB} = C_{e,phénol} = 25,8 \text{ mol.m}^{-3}$:

$$q_{e,4AHB} = 2,09 \text{ mol.kg}^{-1}_{CA}$$

$$q_{e,Ph} = 0,17 \text{ mol.kg}^{-1}_{CA}$$

2.2. Modélisation du perçage

Une simulation de ce perçage est réalisée à partir du modèle détaillé ci-dessous.

Les études de dynamique d'adsorption effectuées en réacteur batch ne nous ayant pas permis de trancher entre les mécanismes de diffusion (dans les pores et/ou de surface) à l'origine de la lente évolution des concentrations pour l'adsorbant en grains, nous avons pris le parti de conserver l'écriture classique adoptée en Génie de la Réaction avec une diffusion effective dans les pores. Par contre, au niveau du grain, le terme d'accumulation tient, bien sûr, compte à la fois de l'accumulation dans les pores du liquide et dans la phase adsorbée.

Hypothèses du modèle

Les hypothèses du modèle sont donc les suivantes :

- ✓ la contribution de la diffusion de surface est négligée ;
- ✓ l'équilibre d'adsorption est instantané localement dans le grain ;
- ✓ le transfert de matière externe (autour des particules) est pris en compte via la corrélation classique de Ranz- Levenspiel (citée par Kunii et Levenspiel, 1969) ;
- ✓ la colonne d'adsorbant est assimilée à une série de N_{cell} cuves parfaitement agitées identiques en cascade. Le nombre de cuves nécessaire est donné à partir de l'estimation du nombre de Péclet. Dans les conditions utilisées ($Re_L = 2,3$), le nombre de Bodenstein est égal à 0,5, le nombre de Péclet vaut 480 et le nombre de bacs 241 (Villiermaux, 1993).

Pour voir rapidement les tendances, quelques simulations ont été faites avec un nombre de bacs plus réduit ($N_{cell} = 41$ et $N_{cell} = 101$).

Rappelons que ce charbon actif, utilisé préalablement en oxydation de 4AHB puis de mélange 4AHB - phénol, n'a pu être caractérisé en termes d'adsorption et qu'il faut donc identifier les isothermes d'adsorption.

Pour traiter ce cas de l'adsorption compétitive acide 4-hydroxybenzoïque (A) – phénol (B), nous avons utilisé, par souci de simplicité, une loi du type Langmuir généralisé, en supposant la même valeur de q_{max} pour les 2 espèces de façon à limiter le nombre de paramètres à identifier (q_{max} , K_{LA} et K_{LB}) :

$$q_A = \frac{q_{max} \cdot K_{L,A} \cdot C_A}{1 + K_{L,A} \cdot C_A + K_{L,B} \cdot C_B} \quad [V-1]$$

$$\text{et } q_B = \frac{q_{max} \cdot K_{L,B} \cdot C_B}{1 + K_{L,A} \cdot C_A + K_{L,B} \cdot C_B} \quad [V-2]$$

(q exprimée par unité de masse de CA usagé)

Enfin on suppose le liquide et le solide exempts de tout polluant avant le perçage (en réalité l'oxydation batch précédente n'est pas totale).

Systeme d'équations à résoudre

Les équations dans un bac i donné s'écrivent alors :

Bilan dans le grain :

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{A,i}}{\partial t} + \rho'_p \cdot \frac{\partial q_{A,i}}{\partial t} = \frac{D'_{e,A}}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_{A,i}}{\partial r} \right) \quad [V-3]$$

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{B,i}}{\partial t} + \rho'_p \cdot \frac{\partial q_{B,i}}{\partial t} = \frac{D'_{e,B}}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_{B,i}}{\partial r} \right) \quad [V-4]$$

ε'_p et ρ'_p désignant la porosité et la masse volumique apparente du charbon usagé dans ce lit fixe (respectivement $\varepsilon'_p = 0,31$ et $\rho'_p = 1251 \text{ kg.m}^{-3}$).

Les premières identifications faites en calculant les diffusivités effectives à partir des diffusivités moléculaires et une tortuosité de grains de 3 ou de 2 ont conduit à des courbes d'évolution des concentrations en sortie très différentes de celles observées expérimentalement. Nous avons dû augmenter les diffusivités effectives (en gardant le rapport $D'_{e,A}/D'_{e,B}$ égal à celui des diffusivités moléculaires) pour pouvoir observer des perçages semblables aux données expérimentales.

2 cas ont été envisagés :

- dans le premier, les diffusivités effectives restent fixées, mais à des valeurs supérieures (équivalentes à une tortuosité de 1) :

$$D'_{e,A} = 2,80 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D'_{e,B} = 3,26 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

- dans le second, elles sont identifiées en même temps que q_{max} , K_{LA} et K_{LB} (avec le rapport $D'_{e,A}/D'_{e,B}$ fixé).

Conditions aux limites

$$\blacksquare \forall t, r = 0, \frac{\partial C_{A,i}}{\partial r} = 0 \quad (\text{symétrie sphérique}) \quad [\text{V-5}]$$

$$\frac{\partial C_{B,i}}{\partial r} = 0 \quad [\text{V-6}]$$

$$\blacksquare \forall t, r = d_p/2, k_{LS,A} \cdot (C_{LA,i} - C_{SA,i}) = D'_{e,A} \cdot \left(\frac{\partial C_{A,i}}{\partial r} \right)_{r=d_p/2} \quad [\text{V-7}]$$

$$k_{LS,B} \cdot (C_{LB,i} - C_{SB,i}) = D'_{e,B} \cdot \left(\frac{\partial C_{B,i}}{\partial r} \right)_{r=d_p/2} \quad [\text{V-8}]$$

Bilan dans le liquide (externe) :

$$\frac{\varepsilon_B \cdot V_R}{N_{cell}} \cdot \frac{dC_{LA,i}}{dt} = k_{LS,A} \cdot \frac{6}{d_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot (C_{SA,i} - C_{LA,i}) \cdot \frac{V_R}{N_{cell}} - Q_L \cdot (C_{LA,i} - C_{LA,i-1}) \quad [\text{V-9}]$$

$$\frac{\varepsilon_B \cdot V_R}{N_{cell}} \cdot \frac{dC_{LB,i}}{dt} = k_{LS,B} \cdot \frac{6}{d_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot (C_{SB,i} - C_{LB,i}) \cdot \frac{V_R}{N_{cell}} - Q_L \cdot (C_{LB,i} - C_{LB,i-1}) \quad [\text{V-10}]$$

Résolution numérique

La résolution numérique est similaire à celle adoptée pour la modélisation des dynamiques d'adsorption.

L'identification des paramètres est faite par la méthode de Gauss-Newton à partir de l'évolution au cours du temps de la concentration des polluants en sortie du lit.

On cherche à rendre minimal le critère absolu :

$$\sum_{j=1}^{N_{don}} \left(C_{LA\text{sortie},j}^{(\text{exp})} - C_{LA\text{sortie},j}^{(\text{mod})} \right)^2 + \left(C_{LB\text{sortie},j}^{(\text{exp})} - C_{LB\text{sortie},j}^{(\text{mod})} \right)^2$$

Résultats d'identification et comparaison aux données expérimentales

Les résultats de l'identification sont présentés dans le Tableau V-1 et la comparaison aux profils expérimentaux sur la Figure V-3 et la Figure V-4.

Rappelons que l'optimisation n'a pas donné de résultats convenables pour les profils de concentration avec des valeurs de tortuosité habituelles (2 et 3) et donc qu'il a fallu la ramener à 1 ce qui a peu de sens physique ou même l'identifier pour améliorer (légèrement) l'optimisation.

Le Tableau V-1 indique les valeurs des différents paramètres optimisés pour les deux calculs ($\tau_p = 1$ et τ_p optimisé). On a aussi noté les quantités fixées sur le charbon à l'équilibre après la fin du perçage, calculées à partir des courbes optimisées. Il est intéressant de noter que si le critère n'a pas beaucoup diminué (de 20% environ) en identifiant un quatrième paramètre, les valeurs de q_{max} et surtout des deux constantes d'adsorption ont beaucoup varié : en passant de

$\tau_p = 1$ à $\tau_p = 0,64$ les constantes d'adsorption sont divisées par 2,5 pour le 4AHB et 2,1 pour le phénol alors que q_{max} augmente de 37%. Cette forte évolution des paramètres sans réduction sensible du critère montre leur faible identifiabilité.

Tableau V-1. Optimisation des paramètres de Langmuir généralisé pour le mélange 4AHB – phénol. Valeurs optimisées des capacités d'adsorption à l'équilibre

Optimisation	q_{max} (mol.kg ⁻¹ CA)	$K_{L,phénol}$ (m ³ .mol ⁻¹)	$K_{L,4AHB}$ (m ³ .mol ⁻¹)	τ_p	critère (min)	$q_{e,phénol}$ (mol.kg ⁻¹ CA)	$q_{e,4AHB}$ (mol.kg ⁻¹ CA)
avec $\tau_p = 1$	0,47	0,027	0,099	1 (fixé)	37,4	0,078	0,28
avec τ_p à identifier	0,65	0,013	0,039	0,64	29,8	0,092	0,28

Par ailleurs, une fois encore, le problème de la diffusivité effective trop élevée d'après diverses identifications se repose. Rappelons que les dynamiques d'adsorption conduisaient déjà à des diffusivités trop fortes (Chapitre III) en particulier pour le phénol. Si dans la partie dynamique on pouvait incriminer des isothermes imprécises utilisées pour l'identification des diffusivités effectives, il n'en est plus de même dans cette partie où les isothermes sont identifiées (avec toutefois la condition d'un même q_{max} pour les deux espèces).

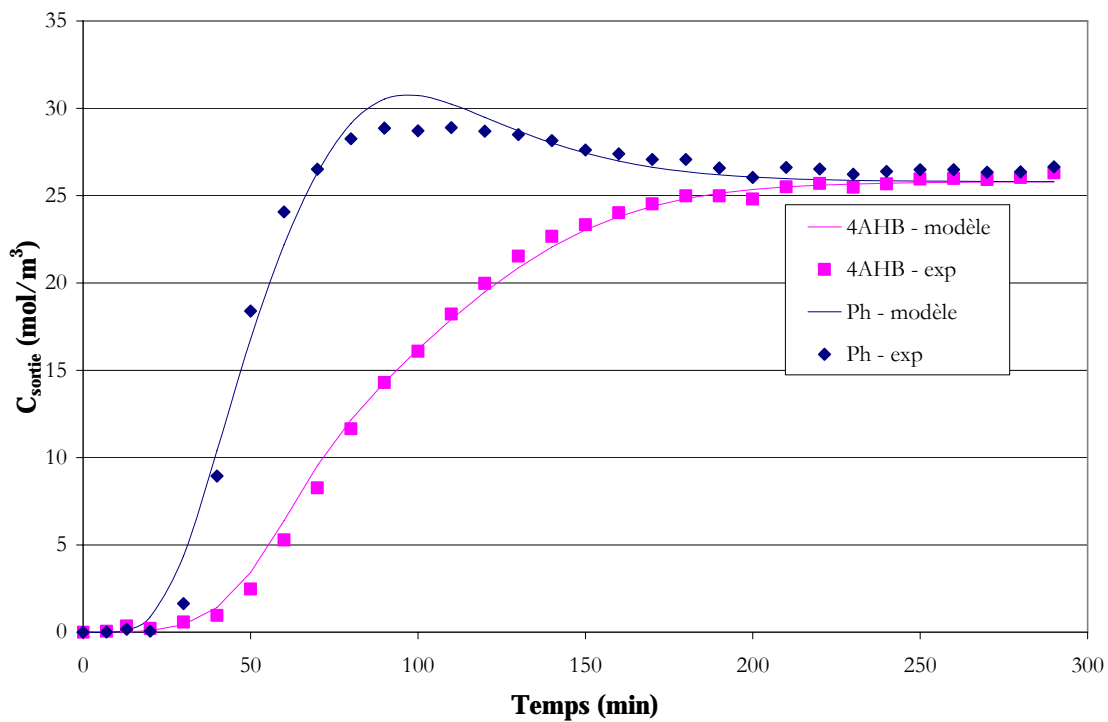


Figure V-3 Comparaison du perçage expérimental et de la simulation pour le mélange équimoléculaire 4AHB - phénol (tortuosité τ_p fixée à 1)

De plus, ici aussi, il semble que l'hypothèse d'un rapport des diffusivités effectives égal au rapport des diffusivités moléculaires ne corresponde pas tout à fait à la tendance observée, puisque l'essentiel de l'écart modèle – expérience semble porté par la courbe du phénol. Il serait nécessaire d'aborder cette question plus en détail en particulier en cherchant à analyser le rôle de la diffusion de surface difficile à cerner dans les travaux antérieurs d'adsorption.

Côté très positif, il faut noter l'aptitude du modèle à représenter, avec une bonne précision, le phénomène caractéristique du perçage d'un mélange avec adsorption préférentielle d'une

espèce (ici le 4AHB) qui entraîne l'expulsion de l'espèce la moins adsorbée (ici le phénol), dont la concentration passe par un maximum supérieur à la concentration d'alimentation.

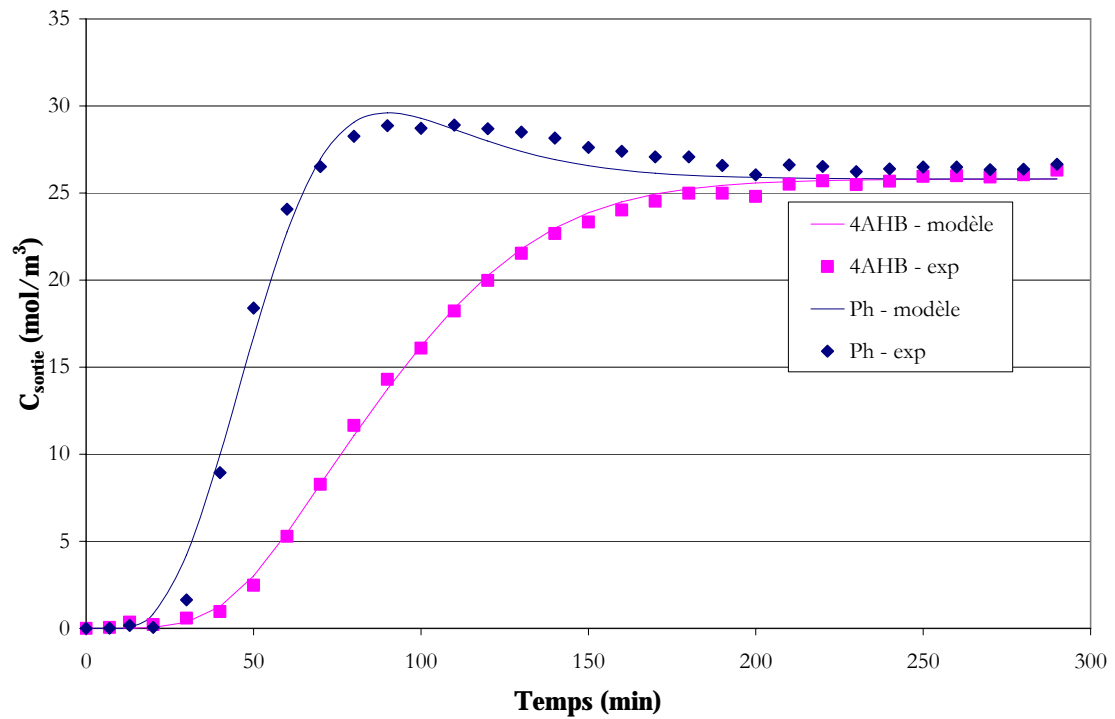


Figure V-4 Comparaison du perçage expérimental et de la simulation pour le mélange équimoléculaire 4AHB - phénol (optimisation des diffusivités via la tortuosité τ_p)

3. Oxydation batch du mélange équimolaire acide 4-hydroxybenzoïque - phénol à 140°C en lit fixe

Ici encore, en oxydation, ce n'est pas exactement le protocole probable du procédé AD-OX qui a été mis en œuvre. Partant d'un lit totalement saturé (et non pas de la saturation partielle correspondant au seuil fixé de concentration maximale de polluant en sortie), nous avons procédé au chauffage - pressurisation sous azote. Cette procédure, bien sûr exclue en procédé industriel où nous le chaufferons et mettrons en pression sous air, est destinée à mieux définir le temps zéro de l'oxydation qui démarre quand la température est atteinte et que l'azote est remplacé par l'air.

Nous présentons tout d'abord sur la Figure V-5 l'enregistrement des températures pour un débit de circulation de 0,5 L.h⁻¹ qui montre que le chauffage est rapide et que le lit atteint son profil de température stable en 30 minutes environ. A l'exception de la première sonde de température (située à l'entrée) stabilisée à 40°C, les autres températures sont comprises entre 128 et 143°C, donc le lit est proche du fonctionnement isotherme.

A un débit de 2 L.h⁻¹ l'établissement de température est encore réalisé approximativement au bout de 30 minutes, mais les températures sont plus faibles, ce qui semble normal puisque le débit liquide a augmenté (Figure V-6).

Rappelons que cette différence de profils de température a déjà été soulignée dans le chapitre précédent (Chapitre IV, paragraphe 2.7.4.).

Il convient de signaler que pour des raisons de mauvaise tenue de la pompe à la température, nous avons dû refroidir la solution polluée avant la pompe de recirculation. Ceci aussi ne devra pas se produire dans le procédé industriel où l'on peut en outre suggérer par économie de ne pas faire recirculer le liquide.

Pour l'oxydation, les résultats sont reportés sur la Figure V-7 et la Figure V-8 qui comparent l'évolution de la concentration de sortie de lit pour deux débits de recyclage de l'eau à traiter (Figure V-7) et pour deux expériences à même débit, mais avec des volumes de solution différents et des conditions de démarrage un peu modifiées (cf. Chapitre V, paragraphe 1) (Figure V-8).

Remarquons tout d'abord la similitude de comportement des trois expériences, avec au début des très fortes concentrations, bien supérieures à celle qui servait d'alimentation (25,8 mol.m⁻³ de chaque polluant) dans la phase précédente et que nous retrouvons en sortie du lit saturé (Figure V-2). Cette surconcentration résulte de la désorption consécutive au chauffage de 20 à 150°C. Nous noterons que cette fois-ci c'est l'acide (4AHB) qui est majoritairement relargué ce qui indique que la compétition d'adsorption, très favorable à l'acide à 20°C, l'est moins à 150°C. Nous observons aussi que ce phénomène n'est pas instantané, il est contrôlé par la diffusion et éventuellement par une cinétique de désorption, dont nous savons qu'elle est nettement plus lente que l'adsorption qui peut être considérée comme instantanée. Après 200 minutes toutes les courbes suivent une décroissance continue, du type exponentiel (voir Figure V-7 et Figure V-8), à l'exception des périodes de reprise après arrêt nocturne où le phénomène de désorption, très atténué par rapport au démarrage, produit des petites augmentations de concentration.

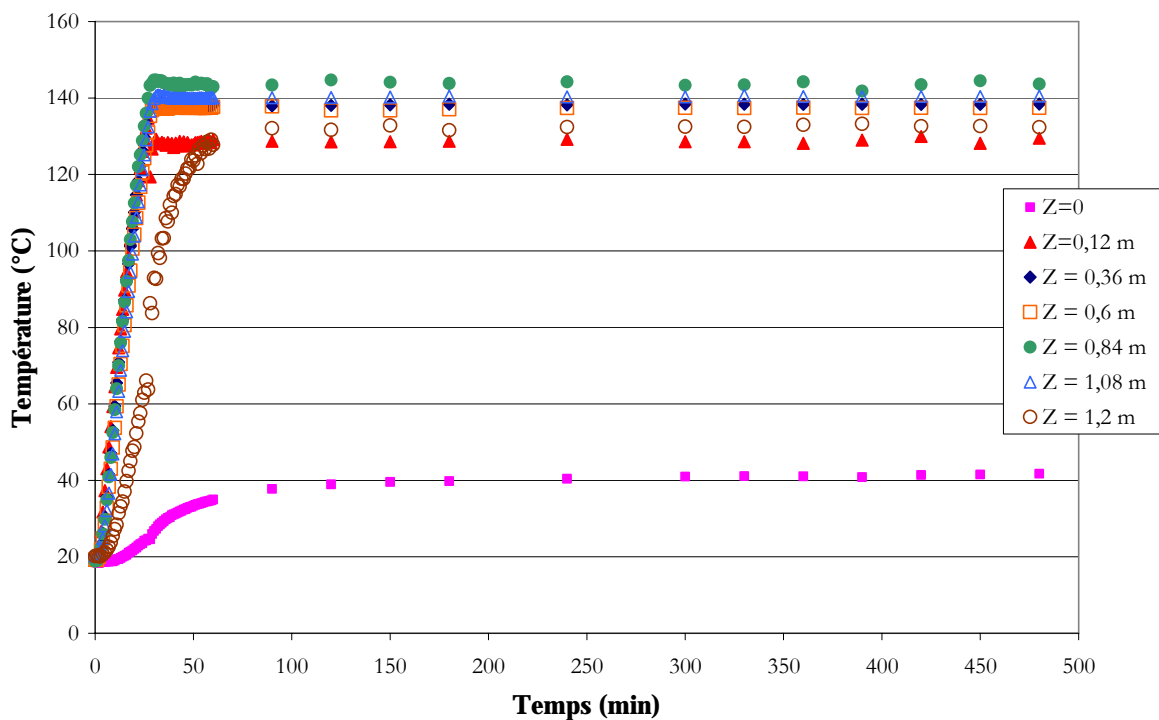


Figure V-5. Evolution des températures le long du lit à partir du début de chauffe

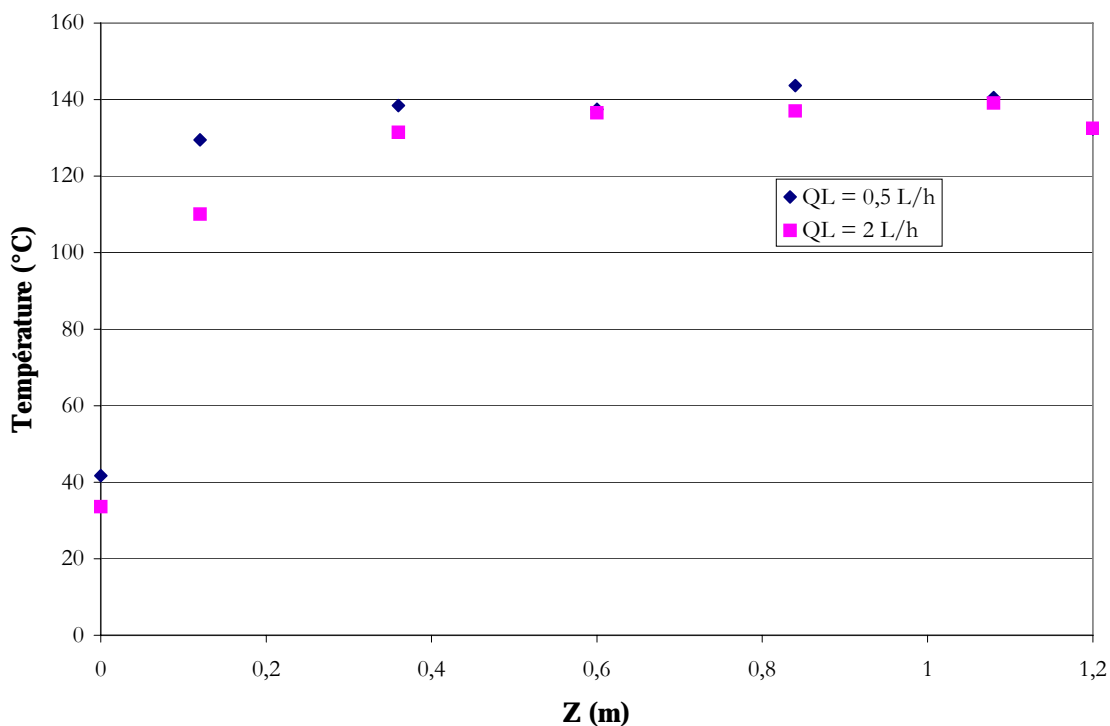


Figure V-6. Profils de température le long du lit pendant l'oxydation batch

Cette évolution exponentielle globalement conforme à une réaction d'ordre 1 est ici étonnante car l'essentiel du réactif n'est pas dans la phase liquide dont nous suivons l'évolution, mais adsorbé sur le solide. C'est d'ailleurs ce réservoir de réactif sur le solide qui explique les durées de réaction extrêmement longues comparées aux réactions batch en autoclave du chapitre précédent mais aussi en lit fixe continu où, en régime permanent, l'adsorption n'intervient plus.

Le comportement de type exponentiel décroissant mis en évidence sur la Figure V-9 et la Figure V-10 suggère donc une linéarité approchée entre la concentration dans le liquide et la concentration en phase adsorbée, c'est-à-dire des isothermes plutôt linéaires. Rappelons que c'était bien cette tendance qui était observée sur l'évolution de l'adsorption sur charbon usagé par rapport au charbon neuf.

Dans les trois expériences le phénol est toujours nettement moins concentré que le 4AHB conformément aux expériences d'oxydation continue du mélange. Ici, où il n'y a pas d'alimentation équimolaire, l'écart ne se réduit pas et la concentration du phénol devient très faible alors qu'il reste encore beaucoup d'acide en solution. Dans les 3 expériences les dernières mesures indiquent un rapport supérieur à 10.

La différence significative entre les oxydations menées avec un débit de 2 L.h⁻¹ et un débit de 0,5 L.h⁻¹ (Figure V-7) peut être interprétée par la différence, signalée plus haut, entre les profils de température : à 0,5 L.h⁻¹, la température supérieure conduit à une vitesse de réaction plus élevée et le temps mis pour atteindre une même concentration est plus court (environ 30% pour une réduction de 80% de la concentration en phase liquide).

Enfin les comportements similaires observés dans des conditions identiques en changeant essentiellement le volume d'eau dans la boucle liquide (Figure V-8) ne sont pas surprenants puisque, comme signalé plus haut, l'essentiel du réactif est sur le solide et non dans le liquide.

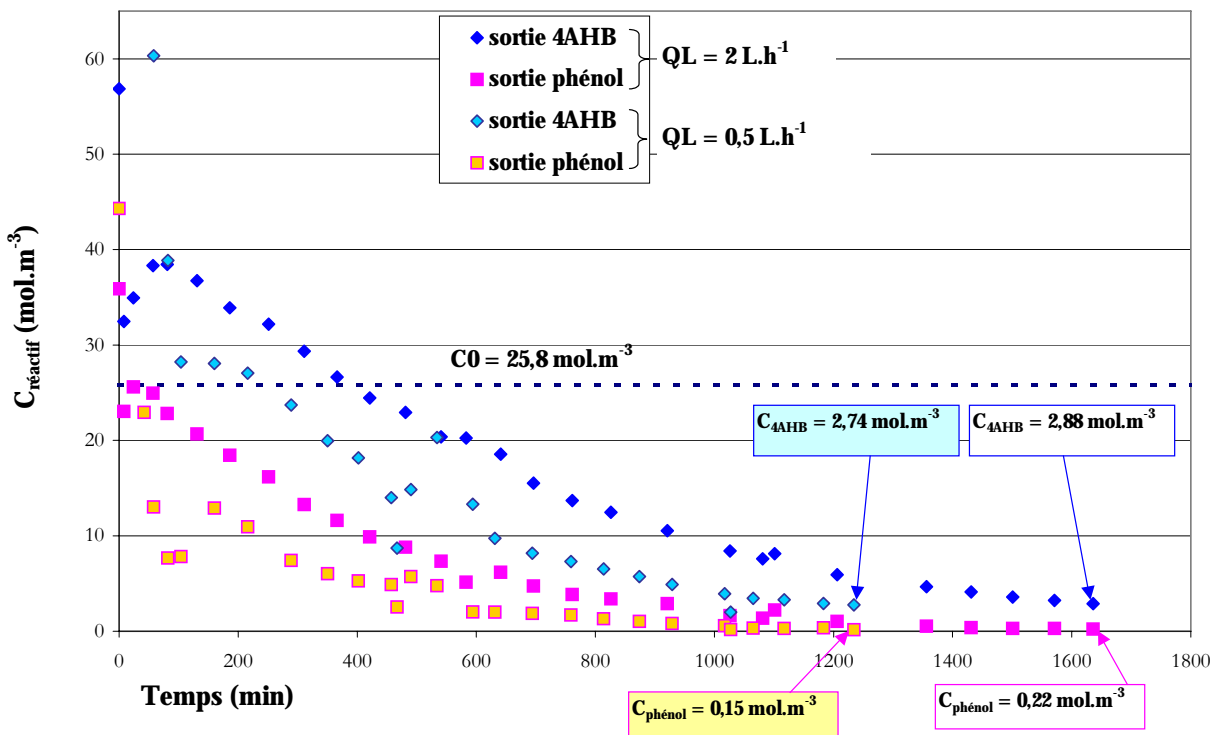


Figure V-7. Oxydation discontinue du mélange équimolaire 4AHB - phénol pendant trois jours avec coupure la nuit ($p_{O_2} = 2 \text{ bar}$, $T = 140^\circ\text{C}$, écoulement ascendant). Effet du débit liquide

Nota : - pour plus de clarté les 1^{ers} points correspondant à la sortie 4AHB pour $Q_L = 0,5 \text{ L.h}^{-1}$ ont été coupés : C_{4AHB} atteint jusqu'à 106 mol.m⁻³ à $t = 0$;

- le temps $t = 0$ correspond ici à l'introduction du gaz réactif, une fois que la température et la pression (N₂) sont stabilisées.

Les profils de concentrations en 4AHB et en phénol le long du réacteur sont représentés sur la Figure V-11. Dans les deux cas ils sont relativement plats, ce qui s'explique par le temps de passage dans le réacteur qui reste faible par rapport à la durée totale de l'oxydation. Logiquement nous observons un profil légèrement plus marqué au plus faible débit, mais la montée initiale de 0 à 24 cm est plus difficile à interpréter, même si à l'entrée la réaction est négligeable vu la faible température.

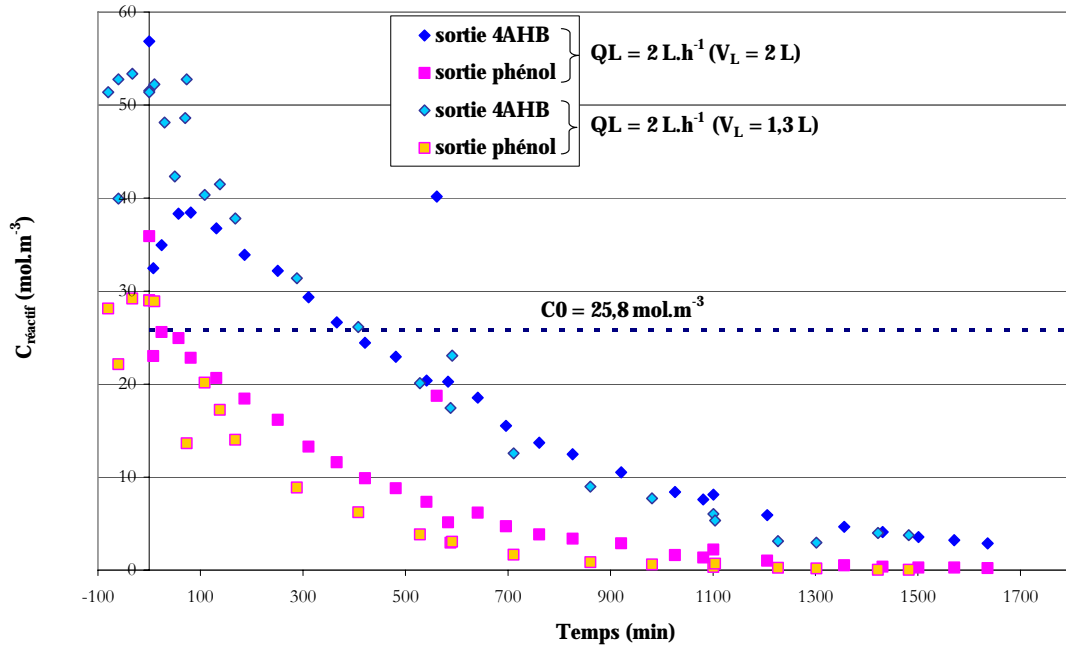


Figure V-8 Oxydation discontinue du mélange équimolaire 4AHB - phénol pendant trois jours avec coupure la nuit ($p_{O_2} = 2 \text{ bar}$, $T = 140^\circ\text{C}$, écoulement ascendant). Effet du volume de liquide. La période avant $t = 0$ (introduction du gaz réactif) correspond à une stabilisation des concentrations à chaud – sous N_2 – pour la 2^e expérience

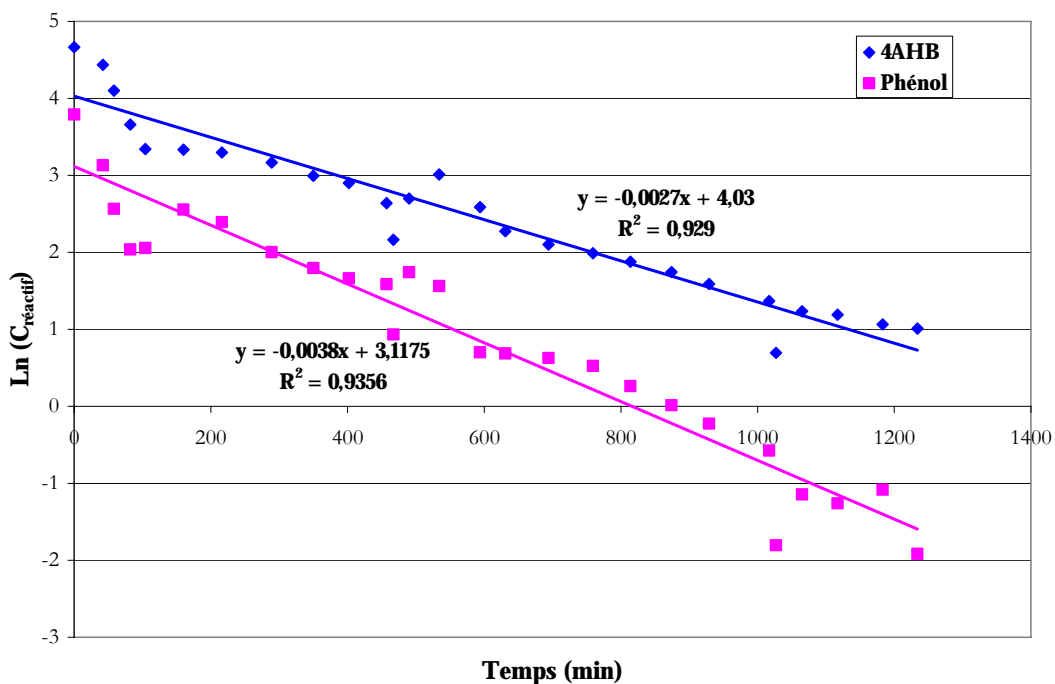


Figure V-9 $\ln(C_{\text{réactif}}) = f(\text{temps})$. $Q_L = 0,5 \text{ L.h}^{-1}$, $V_L = 1,5 \text{ L}$ ($p_{O_2} = 2 \text{ bar}$, $T = 140^\circ\text{C}$, écoulement ascendant)

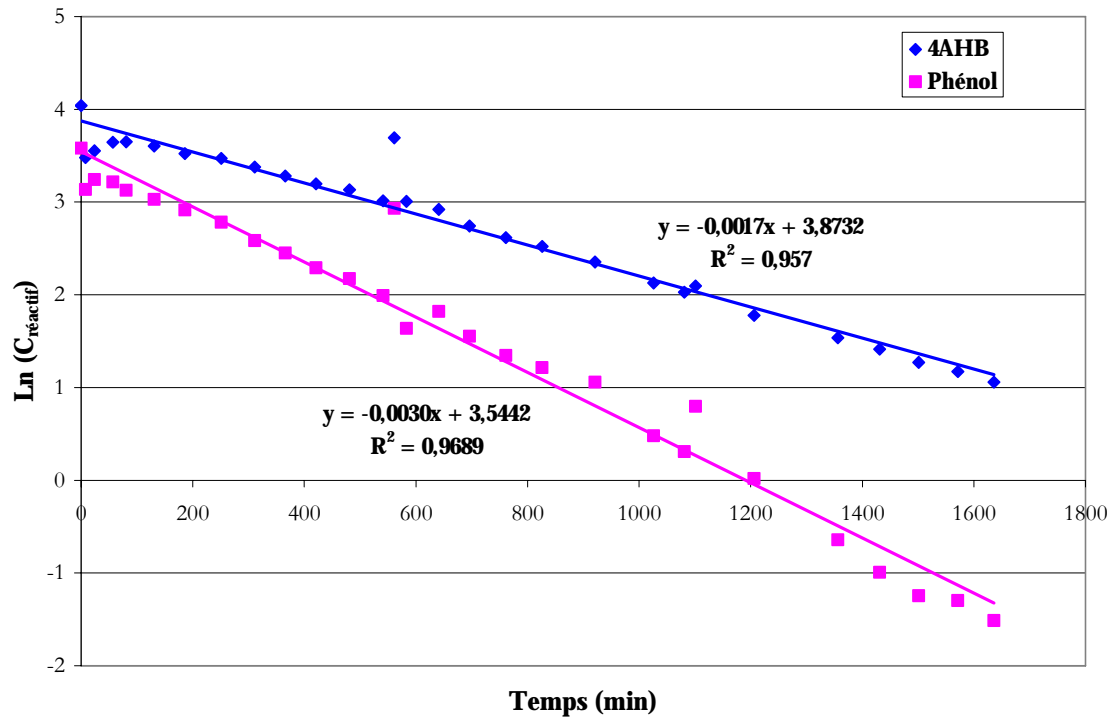


Figure V-10 $\text{Ln}(C_{\text{réactif}}) = f(\text{temps})$. $Q_L = 2 \text{ L.h}^{-1}$, $V_L = 2 \text{ L}$
 ($p_{\text{O}_2} = 2 \text{ bar}$, $T = 140^\circ\text{C}$, écoulement ascendant)

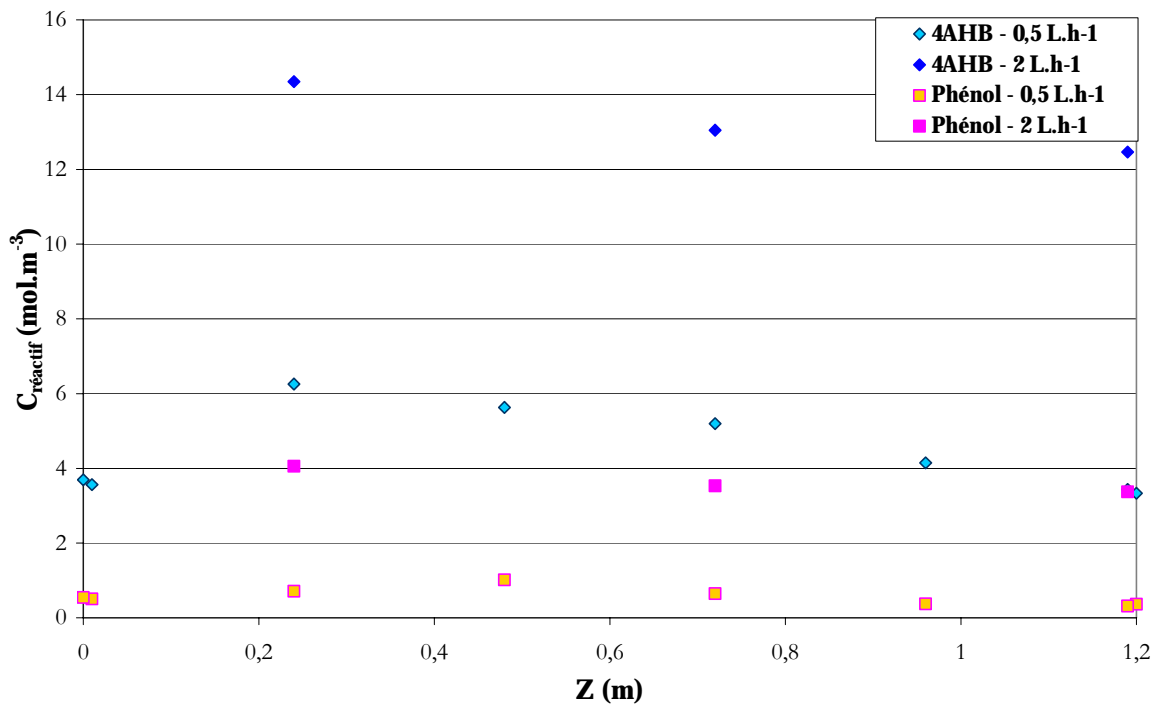


Figure V-11. Profils axiaux de concentrations pendant l'oxydation discontinue en lit fixe pour un mélange équimolaire 4AHB - phénol en écoulement ascendant ($p_{\text{O}_2} = 2 \text{ bar}$; $T = 140^\circ\text{C}$)

Une interprétation plus poussée de ces résultats nécessiterait une modélisation soignée du procédé qui est hors du cadre de ce travail. Rappelons que pour mettre en œuvre un modèle complet, il faudrait disposer des isothermes d'adsorption des deux constituants mélangés sur ce charbon fortement usagé, à diverses températures, entre l'entrée à 40°C et la sortie à 140°C . De même nous ne savons pas si les vitesses de réaction mesurées sur CA en batch, avec le degré de désactivation correspondant, sont bien utilisables dans les conditions du procédé séquentiel

puisque la modélisation de l'oxydation continue ne permet pas pour le moment une validation précise.

Cette modélisation du procédé complet qui permettra son optimisation si nécessaire, en particulier au niveau du taux de régénération oxydative, vient de débuter et, avec la mise au point du mini réacteur automatisé et l'expérimentation associée, elle constitue en soi un travail de thèse.

4. Conclusion

Cette brève étude du procédé AD-OX confirme la reproductibilité des cycles adsorption - oxydation régénérative pour un charbon déjà beaucoup utilisé en oxydation continue.

Les courbes de perçage sont en effet remarquablement similaires après des oxydations qui ne sont pas rigoureusement identiques, en particulier au niveau de leur temps total.

Du point de vue oxydation discontinue, outre la bonne reproductibilité également observée, les deux résultats les plus remarquables concernent d'une part l'effet inattendu du débit de recirculation du liquide et d'autre part la grande différence entre les deux polluants.

Contrairement à ce que l'on pouvait penser intuitivement, augmenter le débit de liquide, n'améliore pas l'oxydation en raison de nos contraintes expérimentales. En effet, malgré de meilleurs transferts de matière et de chaleur, la nécessité de refroidir avant le pompage et l'alimentation du lit, pour assurer la durée de vie de la pompe, conduit à une température plus faible dans le lit et donc à une réaction moins rapide.

La différence de comportement des deux polluants est plus marquée en fin d'oxydation discontinue qu'en continu : le phénol a quasiment disparu alors que l'acide reste en concentration significative.

Si l'on aborde maintenant l'analyse succincte du procédé AD-OX on doit constater que, dans le cas étudié, les potentialités d'adsorption sont très limitées puisque la courbe de perçage montre la possibilité de traiter environ $\frac{1}{2}$ h de solution équimolaire à $25,8 \text{ mol.m}^{-3}$ de chaque polluant. C'est bien sûr extrêmement court par rapport au temps d'oxydation de l'ordre de 20 h, même si cette durée est certainement surdimensionnée par la saturation préalable totale du CA. Il est donc clair que sur ce mélange de polluants et à ces concentrations, le procédé AD-OX n'est pas compétitif par rapport à l'oxydation continue. Il conviendra donc d'étudier dans quelles conditions de polluants (certains ne donnent pas lieu à une diminution des capacités d'adsorption aussi forte que le phénol), de concentration, de taux de régénération par oxydation, ce procédé pourrait être rentable. Vu les grandes difficultés à traiter les eaux fortement salines c'est certainement dans ce domaine que ce procédé pourrait trouver sa place.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

En préliminaire à une étude approfondie du procédé séquentiel AD-OX, ce travail aborde les deux opérations, adsorption et oxydation catalytique, indépendamment.

En adsorption, le charbon actif (CA) s'est montré particulièrement efficace pour retenir l'acide 4-hydroxybenzoïque (4AHB). Par rapport au phénol, sa capacité maximale d'adsorption est légèrement plus élevée et surtout la pente de l'isotherme d'adsorption est nettement supérieure. Cette affinité plus forte se retrouve très amplifiée au niveau des isothermes d'adsorption de mélanges où la compétition d'adsorption entre les deux espèces tourne clairement à l'avantage du 4AHB.

La représentation des isothermes par les modèles les plus employés, Langmuir et Freundlich, montre la meilleure précision de Langmuir, mais surtout vers le plateau final. L'accord expérience - modèle dans la partie initiale des courbes est moins bon et nous pouvons penser à apporter quelques améliorations qui inévitablement augmenteront le nombre de paramètres à ajuster. Une proposition simple consisterait à n'utiliser que les deux premiers points du pallier final, à optimiser les 2 paramètres de Langmuir sur l'ensemble des données ainsi retenues et prendre la valeur du pallier pour les concentrations supérieures.

La représentation des isothermes en mélange a confirmé la complexité du problème de compétition, puisqu'aucune des techniques simples n'a été capable de prédire le comportement du mélange en adsorption à partir de l'adsorption séparée de constituants. Nous avons cependant montré comment nous pouvons représenter approximativement le mélange avec un modèle Langmuir généralisé, utilisant à la fois les données en mono-constituant et en mélange. Cette technique ne semble toutefois pas capable de restituer l'aspect fortement préférentiel de l'adsorption de 4AHB par rapport au phénol. Il y a donc là un travail de fond à mener à partir d'hypothèses moins simplificatrices que celles de la solution idéale ou de Langmuir.

Une partie importante du travail, bien que menée plus tardivement, a consisté à caractériser les capacités d'adsorption du charbon actif utilisé comme catalyseur dans les expériences batch destinées à l'étude cinétique de l'oxydation. Les deux lots ayant oxydé respectivement le 4AHB seul et le mélange 4AHB - phénol ont tous deux perdu beaucoup de performance d'adsorption surtout au niveau des constantes d'adsorption très réduites, mais ce « vieillissement » du CA est beaucoup plus net pour le mélange. Cette forte dégradation confirme que le phénol conduit à plus de dépôt de produits lourds irréversiblement fixés sur le CA qui voit sa surface spécifique diminuer de plus de 85%.

Une étude additionnelle par rapport à nos objectifs initiaux a été entreprise sur la dynamique d'adsorption. L'idée était de déterminer la diffusivité effective dans le charbon actif, propriété qui sera utile en analyse de cinétique d'oxydation catalytique et qui reste très méconnue dans un milieu poreux aléatoire comme le charbon actif. A partir du bilan matière transitoire sur le liquide en cours d'adsorption nous avons optimisé la diffusivité effective sur quelques expériences variant la taille de particule, la concentration initiale et la masse de CA. Les résultats sont assez surprenants puisque les diffusivités semblent surestimées, parfois même supérieures à la diffusivité moléculaire calculée par les corrélations classiques. Par ailleurs l'influence anormale de la concentration initiale fait penser que la représentation du transfert dans les pores par la seule diffusion en phase liquide est insuffisante et que le phénomène parallèle de diffusion de surface pourrait aussi intervenir et expliquer les diffusivités effectives élevées.

Ce travail mériterait d'être repris avec aussi une meilleure représentation des isothermes à faible concentration. Le cas très remarquable de la dynamique d'adsorption compétitive où le phénol, quoique perdant de la compétition d'adsorption, est nettement le plus rapide en adsorption initiale et plus rapide en mélange que seul, devrait aussi être abordé.

En oxydation catalytique, nous avons tout d'abord entrepris une étude cinétique à partir d'expériences menées en autoclave semi-batch, successivement avec l'acide 4-hydroxybenzoïque seul et mélangé au phénol.

Ces mesures en autoclave ont montré que le charbon actif se stabilise après 2 à 3 oxydations, pour ensuite se maintenir à une activité sensiblement constante permettant l'étude des divers paramètres opératoires : pression, température, concentrations.

Comme pour le phénol, les essais d'oxydation du 4AHB montrent bien la capacité du charbon actif à ouvrir le cycle benzénique : le phénol et la benzoquinone sont les deux seuls aromatiques formés dont les concentrations dépassent 1% du 4AHB initial. Nous retrouvons, aux plus fortes concentrations, les acides carboxyliques les plus réfractaires : l'acide formique et l'acide acétique.

L'obtention de lois cinétiques significatives dans les conditions opératoires utilisées nécessite une approche nettement plus complexe que l'approche classique. En effet la forte capacité d'adsorption du charbon, même réduite par les dépôts de lourds à sa surface, doit être prise en compte dans les bilans matière utilisés en cinétique, contrairement aux bilans traditionnels basés sur la seule variation dans le temps de la concentration en phase liquide. Pour procéder à un traitement plus rigoureux des données, il faut donc utiliser les isothermes d'adsorption sur charbon usagé, aux conditions de température de la réaction. Cette procédure complexe, d'autant plus que la diffusion dans les pores doit aussi être modélisée, s'est avérée nécessaire puisque les constantes de vitesse peuvent varier du simple au double, selon que nous négligeons ou non, cette variation d'adsorption en cours d'oxydation. A notre connaissance c'est la première fois que des lois cinétiques sont obtenues par cette approche, la question de la prise en compte de l'adsorption n'étant généralement même pas posée dans les travaux antérieurs.

Cette cinétique étant établie au mieux, nous avons ensuite procédé à l'expérimentation sur l'oxydation en continu, en lit fixe de taille significative (1,2 m de long), pour le 4AHB seul et en mélange équimolaire avec le phénol. Si l'adsorption n'influence plus les résultats d'oxydation continue en régime permanent, elle intervient sur la durée de mise en régime qui peut atteindre 7h, selon les conditions opératoires et l'état du lit à la fin de l'expérience précédente.

Les données, longues à obtenir, sont donc moins nombreuses. Nous avons vérifié que les principaux paramètres ont qualitativement l'effet attendu (positif pour la température, la pression partielle d'oxygène et surtout le temps de contact).

Comme Suwanprasop (2005) avec l'oxydation du phénol, nous n'avons pas observé de différence significative entre l'écoulement ascendant (lit noyé) et l'écoulement descendant (lit ruisselant), alors que les vitesses de réaction sont légèrement plus fortes dans notre cas - le catalyseur étant moins dégradé qu'en phénol seul.

Une modélisation, originale par l'utilisation du logiciel COMSOL Multiphysics et la prise en compte de tous les phénomènes quantifiables (dont l'évaporation d'eau dans le débit d'air, le transfert thermique en paroi, la diffusion dans les pores), a été réalisée pour le seul cas du lit noyé et de l'oxydation de 4AHB seul. Les premiers résultats ont montré l'importance des

corrélations, en particulier du transfert gaz-liquide ($k_L a$) et du transfert thermique en paroi. En ce qui concerne la thermique, les profils de température expérimentaux sont suffisants pour optimiser des coefficients de transfert en paroi beaucoup plus significatifs que ceux fournis par les rares corrélations en écoulement ascendant.

La généralisation de cette modélisation au cas de l'écoulement descendant en lit ruisselant dans les conditions de mouillage partiel (avec diffusion non symétrique dans les grains de catalyseur) constitue un challenge très motivant puisque ce point constitue la faiblesse des modélisations précédentes.

Enfin notre contribution s'est terminée par la mise en œuvre de quelques expériences successives de saturation du lit fixe par adsorption, suivies d'oxydations semi-batch des polluants retenus sur ce lit de charbon actif. Ce faisant nous avons approximativement reproduit les deux étapes principales du procédé AD-OX sur un lit de charbon déjà longuement utilisé en oxydation continue de 4AHB puis de mélange 4AHB-phénol.

La très forte altération des capacités d'adsorption du charbon actif qui a servi de catalyseur d'oxydation réduit considérablement les potentialités du procédé AD-OX. Il est clair que les conditions opératoires retenues dans ces essais ne sont pas économiquement viables. Les concentrations de polluants doivent être fortement revues à la baisse avec les polluants types testés ici. Nous nous orientons vers une application du procédé restreinte à certaines espèces ne désactivant pas l'adsorbant (par exemple le nitrophénol actuellement testé dans le cadre du projet ANR-PHARE) et surtout dans les cas où les autres procédés ne sont pas applicables comme les solutions fortement salées qui ne conviennent ni aux procédés biologiques, ni à l'oxydation continue, ni à la régénération thermique du charbon. Une possibilité de modification du procédé AD-OX pour l'adapter à ces conditions difficiles est en cours d'analyse, les premiers essais montrant que ni l'adsorption ni l'oxydation ne sont altérées par l'ajout de sels.

Annexes

Annexe

ANNEXE 1. Les normes de rejet des eaux et les paramètres d'analyse de la pollution

Les normes de rejet des eaux usées et d'effluents (normes guides) *Chambre de Commerce et d'Industrie de Paris (CCIP)*

www.environnement.ccip.fr

Les matières en suspension - MES

Définition et impact	<p>La pollution d'une eau peut être associée à la présence d'objets flottants, de matières grossières et de particules en suspension.</p> <p>En fonction de la taille de ces particules, on distingue généralement :</p> <ul style="list-style-type: none"> - les matières grossières (décantables ou flottables) - les matières en suspension (de nature organique ou minérale) qui sont des matières insolubles, fines. <p>Cette pollution particulière est à l'origine de nombreux problèmes comme ceux liés au dépôt de matières, à leur capacité d'adsorption physico-chimique ou aux phénomènes de détérioration du matériel (bouchage, abrasion, ...).</p> <p><i>Adsorption : fixation d'une substance à la surface d'une particule par des liaisons faibles.</i></p> <p>Leur principal effet est de troubler l'eau, diminuant ainsi le rayonnement lumineux indispensable pour une bonne croissance des végétaux au fond des cours d'eau : c'est la turbidité.</p>
Unité de mesure	- mg/litre
Valeur limite de rejet pour les ICPE ¹ soumises à autorisation	<p>- 100 mg/L si le flux journalier maximal autorisé par l'arrêté n'excède pas 15 kg/j.</p> <p>- 35 mg/L au delà.</p> <p><i>Arrêté du 2 février 1998 modifié relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation dit "arrêté intégré".</i></p>
Méthodes de mesure	<p>Il existe deux méthodes normalisées d'analyse des MES :</p> <ul style="list-style-type: none"> - la méthode par filtration sur filtre en fibres de verre (NF EN 872) - la méthode par centrifugation (NF T 90-105-2). <p>Il est très difficile de mesurer les MES en continu. En conséquence, la méthode la plus utilisée est la mesure de la turbidité (NF EN ISO 7027). Elle consiste en une mesure de la réduction de l'intensité lumineuse d'un rayon traversant un liquide contenant des matières en suspension. L'unité de mesure de la turbidité est l'unité néphélométrique (NTU).</p>

¹ ICPE : Installations Classées pour la Protection de l'Environnement

Oxygène dissous et demande en oxygène

Définition et impact	<p>L'oxygène dissous est indispensable à toute forme de vie aquatique animale. La présence de matière organique réduit la teneur en oxygène dissous dans l'eau par oxydation à travers un procédé microbiologique.</p> <p>Il existe ainsi deux types d'analyse qui permettent de déterminer la quantité d'oxygène dans l'eau :</p> <ul style="list-style-type: none"> - une mesure directe de la teneur en oxygène dissous dans un échantillon prélevé (cette mesure donne une indication sur la santé du cours d'eau à un instant et un endroit donné), - une mesure de la quantité de matières organiques qui, lors de leur décomposition, sont susceptibles de consommer l'oxygène présent (cette mesure, nommée demande en oxygène, permet d'apprécier la santé globale d'un cours d'eau).
Unité de mesure	mg/L d'oxygène ou en % de saturation
Méthodes de mesure	<p>La détermination de l'oxygène peut être réalisée :</p> <ul style="list-style-type: none"> - par titrage (méthode Winkler), - grâce à une électrode sensible à l'oxygène dissous. <p>La valeur mesurée dépend de la température, de la pression et de la salinité de l'eau.</p>

DBO - Demande biochimique en oxygène

Définition et impact	<p>La DBO correspond à l'oxygène qui a été utilisé par des bactéries pour détruire ou dégrader les matières organiques biodégradables présentes dans l'eau. Cette mesure traduit donc indirectement la fraction biodégradable dans l'eau et représente assez fidèlement le processus de dégradation naturel.</p> <p>Les transformations des matières organiques s'effectuent en deux stades :</p> <ul style="list-style-type: none"> - le 1er stade, se rapportant aux composés carbonés, débute immédiatement et s'achève au bout de 20 jours environ, - le 2ème stade, se rapportant aux composés azotés, ne commence qu'au bout d'une dizaine de jours et s'étend sur une période très longue. <p>Il est convenu d'évaluer la demande biochimique en oxygène pendant 5 jours à 20°C désignée par le sigle DBO₅. Le résultat est exprimé en mg/l d'oxygène consommé pendant 5 jours.</p>
Unité de mesure	mg/L d'oxygène
Valeur limite de rejet pour les ICPE soumises à autorisation	<ul style="list-style-type: none"> - 100 mg/L si le flux journalier maximal autorisé par l'arrêté n'excède pas 30 kg/j. - 30 mg/L au delà <p><i>Arrêté du 2 février 1998 modifié relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation dit "arrêté intégré".</i></p>
Méthodes de mesure	<p>Les méthodes normalisées :</p> <ul style="list-style-type: none"> - méthode par dilution et ensemencement avec apport d'allyl thio-urée (NF EN 1899-1) - méthode pour les échantillons non dilués (NF EN 1899-2). <p>Les méthodes commerciales :</p> <ul style="list-style-type: none"> - mesure respirométrique ou manométrique, - mesure de la consommation d'oxygène. <p>La mesure en continu de la DBO₅ n'est pas envisageable compte tenu du temps de l'analyse (5 jours).</p>

DCO - Demande Chimique en oxygène

Définition et impact	La DCO correspond à la quantité d'oxygène (en milligramme) qui a été consommée par voie chimique pour oxyder l'ensemble des matières oxydables présentes dans un échantillon d'eau de 1 litre. Elle est moins représentative que la DBO de la décomposition des matières organiques qui a lieu dans le milieu naturel mais elle est rapide, et contrairement à cette dernière, possède une bonne reproductibilité. La DCO est particulièrement indiquée pour mesurer la pollution d'un effluent industriel.
Unité de mesure	mg/litre d'oxygène
Valeur limite de rejet pour les ICPE soumises à autorisation	- 300 mg/L si le flux journalier maximal autorisé par l'arrêté n'excède par 100 kg/j. - 125 mg/L au delà. <i>Arrêté du 2 février 1998 modifié relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation dit "arrêté intégré".</i>
Méthodes de mesure	La méthode normalisée est appelée "détermination de la demande chimique en oxygène" : NFT 90-101. On définit la demande chimique en oxygène comme la concentration d'oxygène, exprimée en mg/l, équivalente à la quantité de dichromate (oxydant) consommé par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans des conditions définies. Des DCO-mètres existent sur le marché : l'analyse se fait généralement dans les conditions de la norme et la mesure peut s'effectuer soit par titrimétrie, soit par colorimétrie.

Rapport DCO / DBO5 comme indice de biodégradabilité

Définition et impact	Le rapport DCO / DBO5 détermine la possibilité et le rendement de dégradation que l'on peut espérer par un traitement d'oxydation biologique. Si le rapport DCO / DBO5 est inférieur à 3, on peut dire que l'effluent est facilement biodégradable, un traitement biologique devant être capable d'éliminer l'essentiel de la pollution.
----------------------	--

MO - Matières organiques ou oxydables

Définition et impact	La plupart des matières organiques ne deviennent polluantes que lorsqu'elles se retrouvent en excès dans le milieu. On distingue : - les matières organiques biodégradables qui se décomposent dans le milieu naturel, - les matières organiques non biodégradables (hydrocarbures). De nombreux micro polluants organiques d'origine industrielle ou urbaine affectent la qualité des cours d'eau. Ils traversent les stations d'épuration sans être altérés, résistent à l'auto-épuration et se retrouvent à l'état de traces dans les rivières. Outre la réduction d'oxygène dissous qu'ils entraînent, certains confèrent aux eaux de consommation des propriétés irritantes parfois toxiques ainsi qu'une odeur et un goût désagréables. Ces micro-polluants peuvent avoir une action nuisible sur la flore bactérienne et gêner, sinon empêcher le bon fonctionnement des stations d'épuration.
Méthodes de calcul	$MO = 1/3 DCO + 2/3 DBO5$

COT - Carbone organique total

Définition et impact	Aucune des méthodes de mesure de la demande en oxygène ne permet d'évaluer précisément la charge organique totale de l'eau. L'analyse du Carbone Organique Total a l'avantage d'être rapide, reproductible et facilement automatisée.
Unité de mesure	mg/litre de carbone
Méthodes de mesure	L'analyse du carbone organique total se fait en plusieurs phases : - production et dosage du gaz carbonique d'origine minérale et organique (CO2 total), - production et dosage du gaz carbonique d'origine minérale, - la différence entre les deux mesures précédentes donne la production et le dosage du gaz carbonique d'origine organique.

Substances prioritaires / dangereuses

Définition et impact	Un certain nombre de substances considérées comme particulièrement dangereuses pour le milieu et pour l'homme ont été définies comme prioritaires par la directive européenne 2000/60/CE sur l'eau du 23/10/00. L'objectif fixé par la directive est de réduire progressivement voire de supprimer les rejets, les émissions et les pertes de ces substances dans un délai de 20 ans. Afin de dresser un état des lieux de la présence de ces substances dans le milieu aquatique en France, une <u>campagne de recherche</u> a été lancée en 2002 par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. En Ile-de-France, cette action de recherche a débuté en mai 2003 et concerne de 350 à 400 Installations Classées pour la Protection de l'Environnement.
Méthodes de mesure	La recherche de ces toxiques impose de faire appel à un laboratoire spécialisé agréé par le ministère de l'environnement.

Toxicité de l'effluent

Unité de mesure	Equitox = le nombre de dilutions produites. L'équitox correspond au pouvoir inhibiteur d'un mètre ³ d'eau dans lequel 50% des daphnies (petit crustacé d'eau douce) introduites sont immobilisées après 24 heures.
Méthodes de mesure	Le dosage des composés toxiques dans l'eau peut avoir lieu selon deux méthodes : - le test des daphnies (détermination des équitox) : on définit le taux de dilution qu'il faut appliquer pour que 50% des daphnies (petit crustacé d'eau douce) soient encore mobiles après 24 heures, - le test Microtox® : mesure de la toxicité de l'effluent sur des bactéries "luminescentes".

Métox

Définition et impact	Les métox sont des paramètres établis par les Agences de l'eau, afin de percevoir les <u>redevances pollution</u> . Le METOX est calculé par la somme pondérée (exprimée en g/litre) de huit métaux et métalloïdes, affectés de coefficients de pondération liés aux différences de toxicité des éléments : Mercure 50, Arsenic 10, Plomb 10,- Cadmium 10, Nickel 5, Cuivre 5, Chrome 1, Zinc 1.
Unité de mesure	g/litre

Substances azotées

(Deuxième Groupe - échantillon sur 24 h)

Niveaux	Azote Kjeldahl organique et ammoniacal, en mg/L de N	Niveaux	Azote global organique + ammoniacal + nitreux + nitrique en mg/L de N
NK1	40*	NGL1	20*
NK2	10*	NGL2	idem*
NK3	10*		

* échantillon moyen sur 24 h

Selon l'arrêté du 2 février 1998 (normes guides)

Azote global, comprenant l'azote organique, l'azote ammoniacal et l'azote oxydé : 15 mg/L en concentration moyenne mensuelle lorsque le flux journalier maximal autorisé est égal ou supérieur à 150 kg/j.

Elle est de 10 mg/L en concentration moyenne mensuelle lorsque le flux journalier maximal autorisé est égal ou supérieur à 300 kg/j.

Toutefois, des valeurs limites de concentrations différentes peuvent être fixées par l'arrêté d'autorisation lorsque le rendement de la station d'épuration atteint au moins 80% pour l'azote.

Substances Phosphorées

(Troisième Groupe - échantillon sur 24 h)

Phosphore total (en mg/L de P)	
PT1	80% d'élimination ou 2 mg/L si les effluents sont très dilués
PT2	idem

Selon l'arrêté du 2 février 1998 (normes guides)

Phosphore total: 2 mg/L en concentration moyenne mensuelle lorsque le flux journalier maximal

autorisé est égal ou supérieur à 40 kg/j.

Elle est d'1 mg/L en concentration moyenne mensuelle lorsque le flux journalier maximal autorisé est supérieur à 80 kg/j.

Toutefois des valeurs limites de concentration différentes peuvent être fixées par l'arrêté d'autorisation lorsque le rendement de la station d'épuration atteint au moins 90% pour le phosphore.

Pour l'azote et le phosphore : la concentration moyenne sur un prélèvement de 24 heures ne dépassant pas le double des valeurs limites fixées.

ANNEXE 2. Les normes de rejet des effluents

(normes guides)

Selon l'arrêté du 2 février 1998

pH : $5,5 < pH < 8,5$; 9,5 s'il y a neutralisation alcaline
Température: inférieure à 30 ° C
Indice Phénols : 0,3 mg/L si le rejet dépasse 3 g/j
Cyanures : 0,1 mg/L si le rejet dépasse kg/j
Chrome hexavalent et composés : 0,1 mg/L si le rejet dépasse 1g/j
Plomb et composés : 0,5 mg/L si le rejet dépasse 5 g/j
Cuivre et composés : 0,5 mg/L si le rejet dépasse 5 g/j
Chrome et composés : 0,5 mg/L si le rejet dépasse 5 g/j
Nickel et composés : 0,5 mg/L si le rejet dépasse 5 g/j
Zinc et composés : 2 mg/L si le rejet dépasse 20 g/j
Manganèse et composés: 1mg/L si le rejet dépasse 10 g/j
Etain et composés : 2 mg/L si le rejet dépasse 20 g/j
Fer, aluminium et composés : 5 mg/L si le rejet dépasse 20 g/j
Composés organiques halogénés : (en AOX ou EOX) (2) 1mg/L si le rejet dépasse 30 g/j

Vous trouverez l'intégralité de l'arrêté du 2 février 1998 dans le Journal Officiel de la république française publié le 3 mars 1998.

ANNEXE 3. Fiche de données de sécurité pour l'acide 4-hydroxybenzoïque

SIGMA ALDRICH

1. Identification du produit et de la société			
Nom du produit		Acide 4-hydroxybenzoïque	
Code produit		54630	
Société		Sigma Aldrich Chimie S.A.R.L. L'Isle D'Abeau Chesnes F-38297 St. Quentin Fallavier	
Numéro de téléphone			
	Technique	08 00 31 24 67	
	Fax	08 00 03 10 52	
	Numéro d'appel d'urgence	05 56 91 99 19	
2. Informations sur les composants			
Nom du produit	Numéro CAS	N° CEE	Numéro d'index
<i>acide 4-hydroxybenzoïque</i>	99-96-7	202-804-9	None
Formule	C ₇ H ₆ O ₃		
Poids moléculaire	138,12 AMU		
Synonymes	Acido p-idrossibenzoico (Italian) * benzoic acid, 4 – hydroxy – (9CI) * 4 – carboxyphénol * p – hydroxybenzoic acid * 4 – hydroxybenzoic acid * kyselina 4 – hydroxybenzoova (Czech) * p – oxybenzoesaure (German) * p – salicylic acid		
3. Identification des dangers			
Indication spécifique des risques pour les hommes et l'environnement			
Irritant pour les yeux			
4. Mesures de premiers secours			
<i>Après inhalation</i>			
En cas d'inhalation, renouveler l'air. En cas d'arrêt respiratoire, utiliser une respiration artificielle. En cas de respiration difficile, donner de l'oxygène.			
<i>Après contact avec la peau</i>			
En cas de contact, laver immédiatement la peau avec du savon et à grande eau.			
<i>Après contact avec l'œil</i>			
En cas de contact, laver immédiatement les yeux à grande eau pendant 15 minutes au minimum.			
<i>Après ingestion</i>			
En cas d'ingestion, rincer la bouche avec de l'eau à condition que la personne soit consciente. Appeler au médecin.			
5. Mesures de lutte contre l'incendie			
<i>Moyen d'extinction</i>			
Adapté : atomiseur d'eau. Anhydride carbonique, poudre chimique sèche ou mousse appropriée.			
<i>Risques spéciaux</i>			
Danger(s) spécifique(s) : émet des fumées toxiques durant un incendie.			
<i>Équipement de protection spéciale pour combattre l'incendie</i>			
Porter un équipement respiratoire autonome et des vêtements de protection pour empêcher tout contact avec la peau et les yeux.			

6. Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle		
<i>Procédure(s) de(s) précaution(s) individuelle(s)</i>		
Porter un appareil respiratoire, des bottes en caoutchouc et de gros gants en caoutchouc.		
<i>Méthodes de nettoyage</i>		
Balayer, placer dans un sac et évacuer avec les déchets. Eviter de soulever la poussière. Ventiler la zone et laver le lieu de déversement après avoir complètement absorbé le produit.		
7. Manipulation et stockage		
<i>Manipulation</i>		
Instruction pour une manipulation en toute sécurité : ne pas respirer les poussières. Eviter tout contact avec les yeux, la peau et les vêtements. Eviter toute exposition prolongée ou répétée.		
<i>Stockage</i>		
Conditions de stockage : conserver le récipient bien fermé		
8. Contrôles d'exposition / Equipement de protection Individuelle		
<i>Contrôles par engineering</i>		
Douche de sécurité et bain d'œil, mécanisme d'évacuation nécessaire		
<i>Mesures générales d'hygiène</i>		
Bien se laver après manipulation		
<i>Equipement de protection individuelle</i>		
Protection respiratoire : appareil de protection respiratoire homologué par NIOSH / MSHA Protection manuelle : gants adaptés, résistant aux produits chimiques Protection oculaire : lunettes de sécurité		
9. Propriétés physiques et chimiques		
Aspect	Etat physique:	solide
	Couleur :	très légèrement beige
Propriété	Valeur	A température ou pression
pH	3,3	Concentration : 1 g/L
Point d'ébullition / variation du point d'ébullition	N / A	
Point de fusion / variation du point de fusion	214°C	
Point éclair	N / A	
Inflammabilité	N / A	
Température d'auto-allumage	N / A	
Propriétés oxydantes	N / A	
Propriétés explosives	N / A	
Limites d'explosion	N / A	
Pression de vapeur	N / A	
Gravité spécifique / densité	N / A	
Viscosité	N / A	
Densité de vapeur	N / A	
Conc. de vapeur saturé	N / A	
Taux d'évaporation	N / A	
Masse volumique apparente	600 kg/L	
Température de décomposition	N / A	
Pouvoir de solvatation	N / A	
Teneur en eau	N / A	
Tension de surface	N / A	
Conductivité	N / A	
Données diverses	N / A	
Solubilité	Hydro solubilité : 5 mg/mL H ₂ O	

10. Stabilité et réactivité			
<i>Stabilité</i>			
Stable : stable Produit à éviter : agents oxydants fort			
<i>Produits de décomposition dangereux</i>			
Produits de décomposition dangereux : monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, phénol			
<i>Polymérisation dangereuse</i>			
Polymérisation dangereuse : ne se produira pas			
11. Informations toxicologiques			
Numéro de RTECS DH1925000			
Toxicité aiguë			
DL50 Oral Rat > 10000 mg/kg Remarque : effet comportemental : faiblesse musculaire poumons, thorax ou respiration : dyspnée			
DL50 Intra péritonéal Rat 340 mg/kg Remarque : effet comportemental : faiblesse musculaire			
DL50 Oral Souris 2200 mg/kg			
DL50 Intra péritonéal Souris 210 mg/kg Remarque : sensibilité et nerf périphérique : paralysie flasque sans anesthésie (habituellement blocage neuromusculaire). Effet comportemental : somnolence (activité générale diminuée), ataxie			
DL50 Sous-cutané Souris 1050 mg/kg			
<i>Données sur l'irritation RTECS</i>			
Yeux Lapin Remarque : conséquence d'une irritation modérée			
Peau Lapin 24h Remarque : conséquence d'une irritation modérée			
<i>Signes et symptômes d'une exposition</i>			
Autant que nous sachions, les propriétés chimiques, physiques et toxicologiques doivent être examinées minutieusement.			
<i>Voie d'exposition</i>			
Contact avec la peau : peut irriter la peau. Absorption cutanée : peut être nocif par contact avec la peau. Contact avec les yeux : irritant pour les yeux. Inhalation : peut être nocif par inhalation. Le produit est un irritant des muqueuses et des voies respiratoires supérieures.			

Ingestion : peut être nocif en cas d'ingestion.			
12. Informations écotoxicologiques			
<i>Elimination</i>			
Elimination : > 90%			
<i>Conséquences écotoxicologiques</i>			
Type de test : LC0 poisson Espèce : Leuciscus idus Temps : 48h Valeur : 200 mg/L			
13. Informations sur les possibilités d'élimination des déchets			
<i>Elimination de substance</i>			
Se mettre en rapport avec une entreprise spécialisée dans l'élimination de déchets pour procéder à l'élimination de ce produit. Dissoudre ou mélanger le produit avec un solvant combustible et brûler dans un incinérateur chimique équipé d'un système de postcombustion et d'épuration. Se conformer aux réglementations fédérales de l'état et locales sur l'environnement.			
14. Informations relatives au transport			
<i>RID / ADR</i>			
Non-dangereux pour le transport routier			
<i>IMDG</i>			
Non-hazardous for sea transport			
<i>IATA</i>			
Non-hazardous for air transport			
15. Informations réglementaires			
<i>Classification et étiquetage selon les directives de l'UE</i>			
	Indication du danger : Xi		
		Irritant	
	Prases – R : 36		
		Irritant pour les yeux	
	Phrases S : 26		
		En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste	
<i>Information spécifique au pays</i>			
	Allemagne	WGK : 1	
	Suisse	Classe des poisons suisses : 4	
16. Autres informations			
<i>Garantie</i>			
Les informations ci-dessus ont été préparées sur la base des renseignements disponibles les plus sûrs. Elles ne prétendent pas être exhaustives et devront être considérées comme un guide. Le groupe Sigma-Aldrich Inc. Ne pourra être tenu responsable des dommages résultant de l'utilisation ou de tout contact avec le produit susmentionné. Voir verso de la facture ou du bulletin de livraison pour nos termes et conditions de vente. Copyright 2005 Sigma Aldrich Co. Copies en papier autorisées pour usage interne uniquement.			
<i>Limite de responsabilité</i>			
A utilisation exclusive pour la recherche et le développement ; ne pas utiliser à des fins pharmaceutiques.			

*** Conformément OECD SIDS – www.inchem.org/documents/sids/sids/99967.pdf :

Propriétés physiques et chimiques	
Point d'ébullition :	Décomposé
Pression de vapeur :	$3,9 \cdot 10^{-3}$ Pa à 100°C
Coefficient de partage (Log Pow) :	1,37
Propriétés environnementales	
Stabilité dans l'eau :	Stable à $pH = 4,7$ et 9
	$pK_1 = 4,582$ $pK_2 = 9,23$
Biodégradabilité :	Facilement biodegradable 100% dans 28 jours

ANNEXE 4. Fiche toxicologique pour le phénol

INRS

1. Informations sur les composants			
Nom du produit	Numéro CAS	N° CEE	Numéro d'index
<i>Phénol</i>	108-95-2	203-632-7	604-001-00-2
Formule	C ₆ H ₆ O		
Poids moléculaire	94,11 AMU		
Synonymes	Monohydroxybenzène, phenyl alcohol, phenyl hydrate, fenol, fenolo, carbohic acid, phenylic acid, phenyl hydroxide		
2. Identification des dangers			
Toxique par contact avec la peau et par ingestion Provoque des brûlures			
3. Mesures de premiers secours			
<i>Après contact avec la peau</i>			
En cas de contact, laver immédiatement et abondamment la peau avec de l'eau.			
4. Stockage			
Le stockage du phénol peut s'effectuer dans des récipients galvanisés, étamés, en nickel, en verre ou en aluminium (dans ce cas, la présence de traces d'eau – 0,3% minimum – est nécessaire pour prévenir la corrosion). Les récipients en cuivre ou en fer sont à déconseiller.			
5. Propriétés physiques et chimiques			
Aspect	A 20°C, le phénol pur est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopique et d'odeur particulière à la fois âcre et douceâtre (limite olfactive : 0,05 ppm).		
Couleur :	Ce produit peut se teinter en jaune, brun ou rouge en présence d'impuretés ou sous l'influence d'humidité, de la lumière, de l'air.		
Propriété	Valeur	A température ou pression	
pH			
Point d'ébullition	182°C	Sous pression atmosphérique	
Point de fusion	41°C		
Point d'éclair	79°C en coupelle fermée 85°C en coupelle ouverte		
Température d'auto-inflammation	715°C		
Limites d'explosivité en volume % dans l'air	Limite inférieure : 1,5 Limite supérieure : 9,0		
Tension de vapeur	0,047 kPa	25°C	
	5,3 kPa	100°C	
	53,3 kPa	160°C	
Densité (D ₄ ²⁵) (solide)	1,071		
Densité (D ₄ ⁵⁰) (liquide)	1,049		

Densité de vapeur	3,24 (air = 1)		
Solubilité	Soluble dans l'eau à raison de 8,7% en poids à 25°C et en toutes proportions à 66°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels, notamment l'éthanol et l'oxyde de diéthyle.		
Propriétés chimiques :	Par chauffage vers 800°C, le phénol est entièrement décomposé en oxyde de carbone, hydrogène et carbone. Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants. La réduction du phénol en présence de zinc conduit au benzène. A chaud, le phénol liquide attaque l'aluminium, le magnésium, le plomb et le zinc.		
6. Informations réglementaires			
<i>Classification et étiquetage selon les directives de l'UE</i>			
	Indication du danger : T		
		Toxique	
	R 34	Provoque des brûlures	
	R 24/25	Toxique par contact avec la peau et par ingestion	
	S 28	Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec l'eau	
	S 45	En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette)	

ANNEXE 5. Distribution de tailles des particules de charbon tamisées entre 1,25 et 1,6 mm



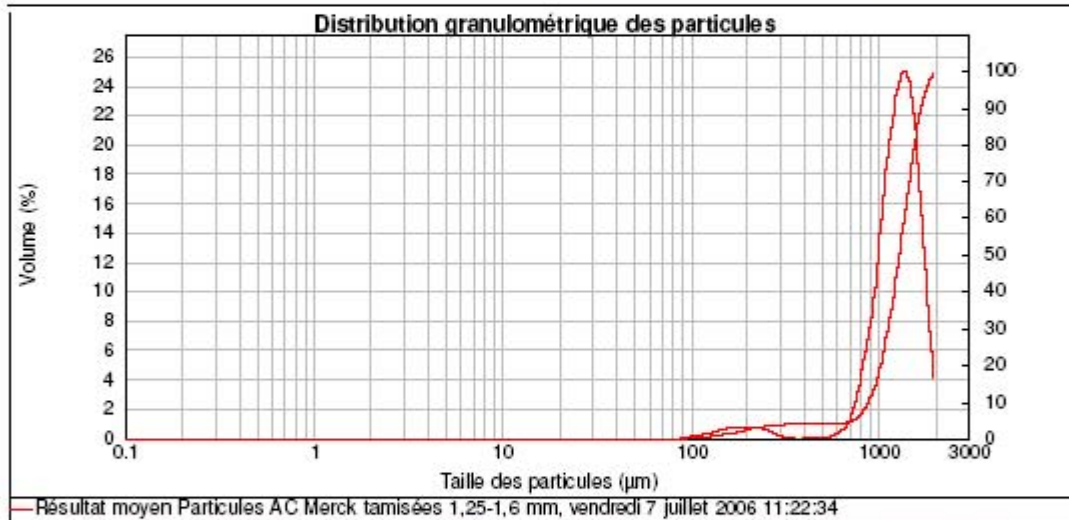
Laboratoire de Chimie Analytique
 ISP - INDUACT
 Site Espace Carbone - 5, rue Pratin Talbot - BP1061
 31106 Toulouse cedex 03
 Tél : +33 (0) 574 615 252 - Fax : +33 (0) 574 615 253
<http://abc-industrie.fr>



Rapport d'analyse

Echantillon: Résultat moyen Particules AC Merck tamisées 1,25-1,6 mm Sample bulk lot ref:	SOP: Sirocco DEFAULT 4_50 Mesuré par: Christine Rey-Rouch Source Resultat: Edité	Mesuré: vendredi 7 juillet 2006 11:22:34 Analysé: vendredi 7 juillet 2006 11:22:36 Pression : 4 Bars
Nom Particule: Default RI Particule: 1.500 Dispersant: Concentration: 0.0030 %Vol Surface Spécifique: 0.0059 m ² /g	Accessoire: Sirocco 2000 (A) Absorption: 0.1 RI Dispersant: 1.000 Span : 0.619 Surface Weighted Mean D[3,2] ou Diamètre de Sauter : 1017.412 µm	Modèle d'analyse: Analyse standard Gamme de Mesure: 0.020 to 2000.000 µm Résiduel Pondéré: 5.946 % Uniformité: 0.209 Vol. Weighted Mean D[4,3] ou Diam Moyen pondéré (dm) : 1266.750 µm
		Sensitivity: Normal Obscuracion: 0.97 % Modif. de Resultat: Désactivé Type de Distribution: Volume

d(0.1): 881.920 µm d(0.5): 1285.976 µm d(0.9): 1678.424 µm

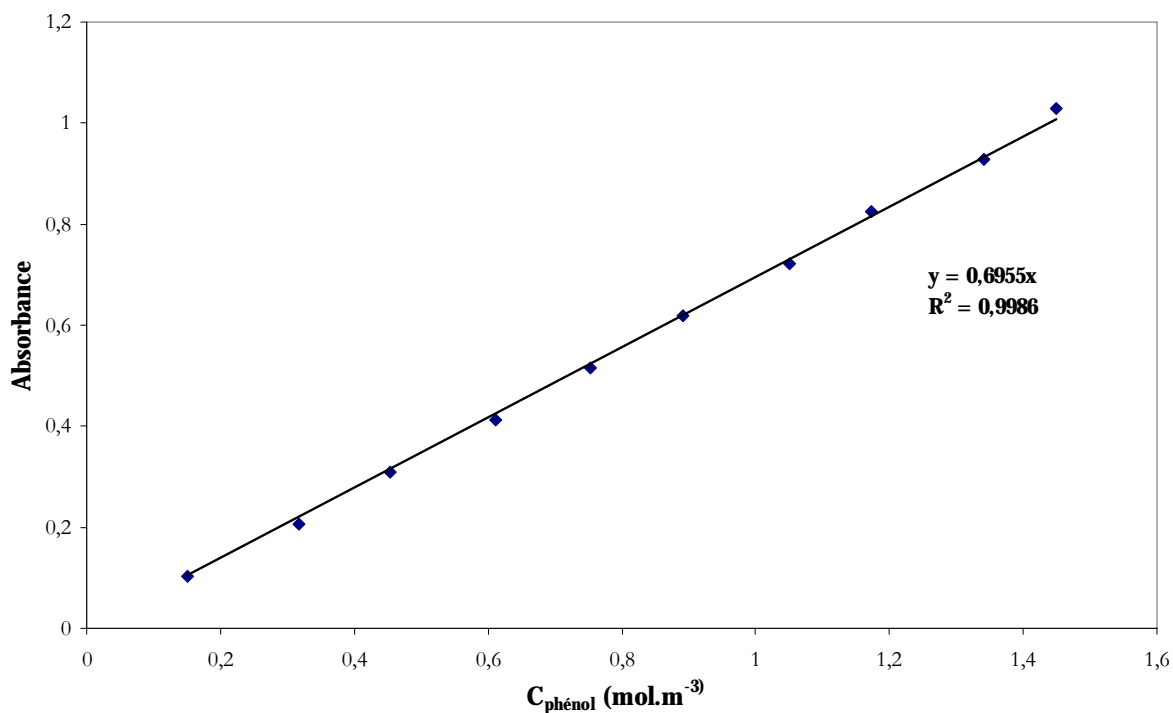


— Résultat moyen Particules AC Merck tamisées 1,25-1,6 mm, vendredi 7 juillet 2006 11:22:34

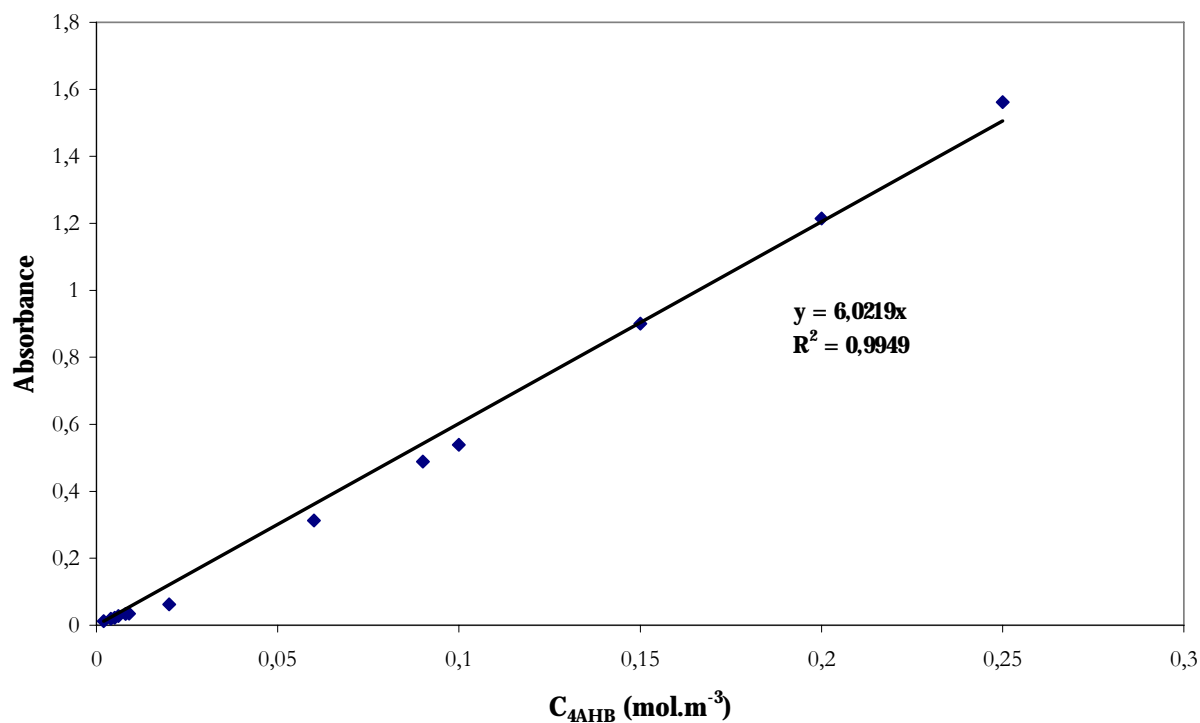
Taille (µm)	Volume en %	Taille (µm)	Volume en %	Taille (µm)	Volume en %	Taille (µm)	Volume en %	Taille (µm)	Volume en %	Taille (µm)	Volume en %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.00	7.068	0.00	50.238	0.00	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.126	0.00	7.962	0.00	55.368	0.00	390.062	0.00
0.025	0.00	0.175	0.00	1.282	0.00	8.934	0.00	83.246	0.00	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.00	10.024	0.00	70.983	0.00	502.377	0.01
0.032	0.00	0.224	0.00	1.580	0.00	11.247	0.00	70.821	0.00	583.677	0.18
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	0.00	12.610	0.00	80.337	0.00	632.456	0.57
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	0.00	14.150	0.00	100.237	0.02	709.627	0.67
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	0.00	15.887	0.00	112.468	0.11	796.234	1.78
0.050	0.00	0.358	0.00	2.518	0.00	17.825	0.00	125.191	0.20	893.357	4.37
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	0.00	20.000	0.00	141.580	0.32	1002.374	7.18
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	0.00	22.440	0.00	163.889	0.44	1124.893	12.57
0.071	0.00	0.502	0.00	3.557	0.00	25.170	0.00	188.899	0.54	1261.915	16.84
0.080	0.00	0.564	0.00	3.991	0.00	28.251	0.00	218.250	0.60	1415.802	17.59
0.089	0.00	0.632	0.00	4.477	0.00	31.808	0.00	254.404	0.40	1586.656	11.55
0.100	0.00	0.710	0.00	5.024	0.00	35.866	0.00	281.785	0.31	1782.502	5.02
0.112	0.00	0.796	0.00	5.637	0.00	40.005	0.00	322.508	0.00	2000.000	0.00
0.126	0.00	0.895	0.00	6.325	0.00	44.774	0.00	315.070	0.00		
0.142	0.00	1.002	0.00	7.093	0.00	50.238	0.00	355.656	0.00		

Operator notes: Moyenne de 2 mesures de Julcour - charbon actif 06-07-06

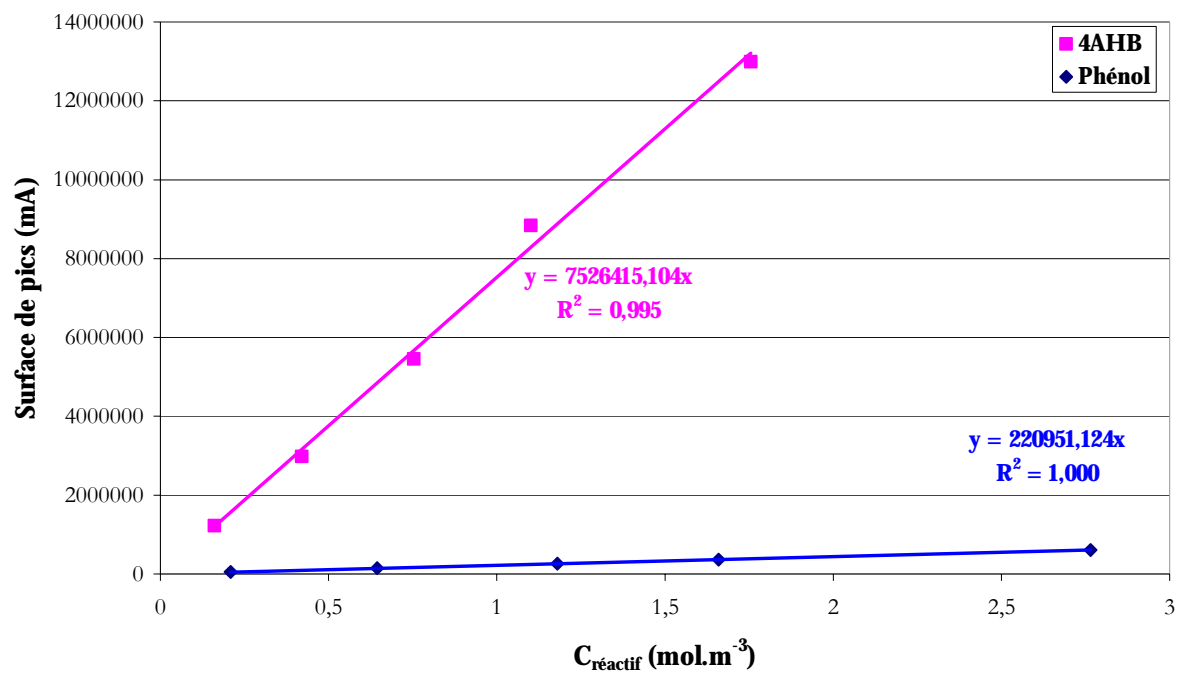
ANNEXE 6. Courbes de calibration du spectrophotomètre UV et de la CLHP



Droite d'étalonnage du phénol (obtenue par spectrophotométrie UV-visible) - $\lambda = 270 \text{ nm}$



Droite d'étalonnage du 4AHB (obtenue par spectrophotométrie UV-visible) - $\lambda = 270 \text{ nm}$



Droites d'étalonnage obtenues par CLHP pour le 4AHB et le phénol à 254 nm (méthode à élution graduée)

ANNEXE 7. Chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP). Principe et description

Une chaîne de CLHP comprend différents éléments décrits ci-dessous :

Réservoir de solvants (éluants)

Plusieurs flacons d'éluants (solvants de polarités différentes) sont disponibles pour pouvoir réaliser des gradients d'éluants (mélange de plusieurs solvants à des concentrations variables) à l'aide des pompes doseuses ou de vannes de mélange.

Pompe et gradients d'éluants

Pompes pour phase mobile

Toute installation de CLHP comporte une pompe pour forcer le passage de la phase mobile à travers la colonne dont le remplissage, très compact, produit une perte de charge qui peut atteindre 20000 kPa en utilisation courante. Celle-ci se traduit, en amont de l'injecteur, par une pression élevée qui dépend du débit, de la viscosité de la phase mobile et de la taille des grains de la phase stationnaire. On utilise des pompes débitmétriques conçues pour maintenir un débit stable et non pulsé, même lorsque la composition de la phase mobile varie.

Les pompes sont munies d'un système de gradient permettant d'effectuer une programmation de la nature du solvant. Il permet de travailler :

- en mode isocratique, c'est-à-dire avec 100% d'un même éluant tout au long de l'analyse ;
- en mode gradient, c'est-à-dire avec une variation de la concentration des constituants du mélange d'éluants.

Injecteur

L'injection doit se faire en un temps très bref afin de perturber le moins longtemps possible le régime dynamique établi dans la colonne et le détecteur. La difficulté consiste à introduire en tête de colonne, sans stopper la circulation de la phase mobile, un volume précis d'échantillon, là où la pression dépasse souvent 10000 kPa. On utilise pour ce faire, une vanne d'injection haute pression à plusieurs voies, montée sur le parcours de la phase mobile, juste avant la colonne. Cette vanne permet d'injecter différents volumes d'échantillons à partir d'une boucle de volume bien défini (de 5 à 100 μL). Le choix du volume de la boucle se fait en fonction de la taille de la colonne et de la concentration supposée des produits à analyser.

Colonne

La colonne est un tube droit calibré, en acier (matériau inerte et résistant aux produits chimiques), qui mesure entre 3 et 25 cm de longueur. Sa section est constante, de diamètre compris entre 4 et 20 mm. Cette colonne contient le plus souvent des grains poreux (colonne remplie) constituant la phase stationnaire. Celle-ci est maintenue entre deux disques poreux situés aux extrémités dont les volumes morts sont rendus aussi petits que possible.

Phase stationnaire

La réussite d'une séparation repose essentiellement sur le bon choix de la phase stationnaire caractérisée par plusieurs paramètres de surface.

La phase normale

La phase normale est constituée de gel de silice. Il s'utilise sous forme de microsphères de diamètre aussi uniforme que possible, de l'ordre de 2 à 5 μm . Les grains doivent être de dimension régulière afin d'éviter l'existence de chemins préférentiels dans la colonne.

Le gel de silice est un matériau très polaire. Les groupements silanols sont responsables des propriétés catalytiques acides de ce matériau (le pK_a de $Si-OH$ est comparable à celui du phénol). Son mécanisme d'action repose sur l'adsorption, phénomène qui consiste en l'accumulation d'un composé à l'interface entre deux phases. Dans les cas les plus simples, il y a formation d'une monocouche (isotherme de Langmuir), mais souvent il se crée aussi une attraction entre les molécules déjà adsorbées et celles qui sont restées en solution. C'est la raison principale de la non-symétrie des pics d'élution. Bien qu'ayant une capacité d'adsorption élevée, et permettant d'obtenir de bonnes résolutions, le gel de silice est peu utilisé tel quel en analyse.

Pour ce matériau très polaire il faut donc utiliser un éluant apolaire. Ainsi lors de l'injection d'une solution, les produits polaires sont retenus dans la colonne, contrairement aux produits apolaires qui sortent en tête.

L'inconvénient d'une telle phase, c'est une détérioration rapide au cours du temps du gel de silice, ce qui entraîne un manque de reproductibilité des séparations.

La phase inverse

La phase inverse est majoritairement composée de silices greffées par des chaînes linéaires de 8 ou 18 atomes de carbones (C_8 et C_{18}). Cette phase est apolaire et nécessite donc un éluant polaire (acétonitrile – ACN , eau – H_2O). Dans ce cas, ce sont les composés polaires qui seront élués en premier.

Par rapport à une phase normale, il n'y a moins d'évolution de la phase stationnaire au cours de temps et la qualité de la séparation est donc maintenue constante plus longtemps.

Phase mobile

Comme indiqué précédemment, l'interaction plus ou moins forte entre phase mobile et phase stationnaire se répercute sur le temps de rétention des solutés. Selon la polarité de la phase stationnaire (normale ou inverse), on utilisera une phase mobile très peu polaire ou polaire.

Ainsi avec un éluant polaire, un composé polaire migre plus vite qu'un composé apolaire. Dans ces conditions les hydrocarbures sont fortement retenus. On réalise souvent des gradients d'élution en diminuant au cours de la séparation la polarité de l'éluant (ex : mélange eau/acétonitrile dont la concentration en acétonitrile va en croissant au cours de l'élution).

Le débit de phase mobile ne peut dépasser quelques mL par minute.

On ajoute souvent dans la phase mobile un tampon pour minimiser les variations du pH dues à l'échantillon ou à un gradient d'élution et ainsi assurer la reproductibilité du chromatogramme. En se plaçant à un pH bien plus faible que le pK_a des molécules à doser, on s'assure de n'avoir qu'une seule forme des molécules (forme protonée).

Détecteur

L'analyse par chromatographie liquide a pour but principal de connaître avec précision la concentration d'une espèce présente, pour laquelle on a choisi un détecteur bien adapté. Son choix repose sur les propriétés spécifiques du composé (absorbance, fluorescence, indice de

réfraction ...), le degré d'information nécessaire (pureté de pics, identification du composé par comparaison à une bibliothèque ...) et la sensibilité du détecteur (en particulier aux faibles concentrations).

Parmi les plus couramment utilisés, on trouve les détecteurs spectrophotométriques, qui mesurent en permanence l'absorbance de la phase mobile à la sortie de colonne, à une ou plusieurs longueurs d'onde dans l'UV/Visible (Figure 1).

Par détection polychromatique il est possible de capter tout un domaine de longueurs d'ondes sans interrompre la circulation dans la colonne. Cela permet non seulement d'obtenir un chromatogramme, mais de fournir des renseignements spectraux pouvant servir à l'identification des composés.

Pour que ce type de détecteur soit utilisable, il faut que :

- le produit à détecter absorbe la lumière à une longueur d'onde accessible à l'appareil et que son coefficient d'absorption ε soit suffisamment grand ;
- la phase mobile n'absorbe pas la lumière à la longueur d'onde choisie par l'opérateur (c'est généralement le cas pour des longueurs d'ondes supérieures à 200 nm avec les éluants classiques).

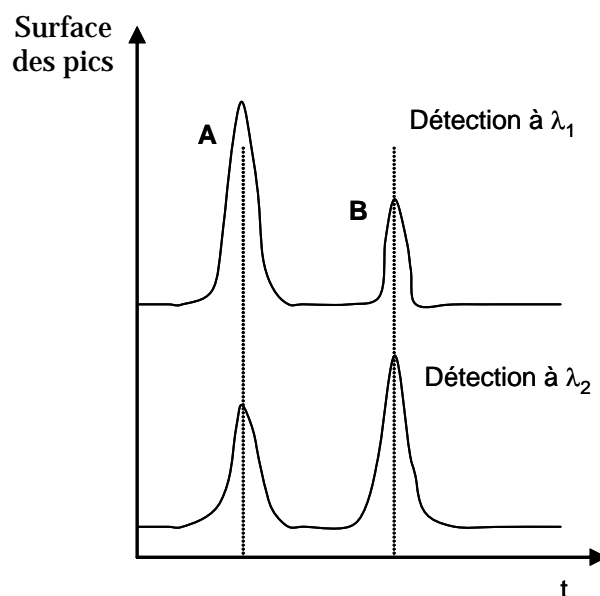


Figure 1. Chromatogramme d'un échantillon contenant deux composés A et B, dont les spectres UV sont différents. Selon le choix de la longueur d'onde de détection, le chromatogramme sera différent. Les phases éluantes demeurent transparentes pour les longueurs d'onde considérées.

Une bonne analyse se traduira par une séparation distincte des pics correspondant à chacun des produits (Figure 2).

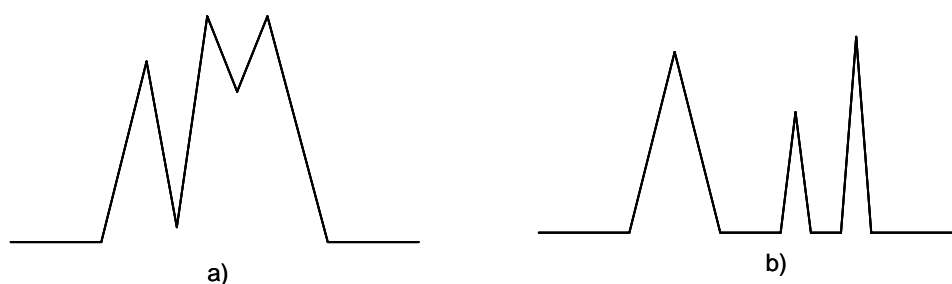


Figure 2. Chromatogrammes : a) mauvais ; b) bon

Le chromatogramme obtenu dépend :

- de la colonne : nature de la phase stationnaire, diamètre, longueur, etc.
- de l'éluant : nature du (des) solvant(s), composition, débit, mode de détection (λ pour la spectrophotométrie UV/Visible) ;
- de la quantité injectée, de la sensibilité du détecteur, etc.

Pour une analyse quantitative, un chromatogramme doit être parfaitement reproductible.

Analyse quantitative par chromatographie

Ce type d'analyse repose sur la relation entre la *masse injectée* du composé dans la colonne du chromatographe et l'*aire du pic* correspondante sur le chromatogramme.

Pour calculer la concentration massique d'un composé responsable d'un pic sur le chromatogramme il faut réunir deux conditions : disposer du composé que l'on veut doser à l'état de référence pour déterminer la sensibilité du détecteur à son égard, et disposer d'un appareil donnant les aires des différents pics d'élution.

Pour un réglage donné de l'appareil, on admet qu'il existe pour chaque pic du chromatogramme une relation linéaire entre son aire et la quantité du composé correspondant dans l'échantillon injecté, pour une plage de concentrations qui dépend du type de détecteur employé. On traduit cette hypothèse par :

$$A_i = K_i \cdot C_i$$

où A_i représente l'aire du pic d'élution du composé i ;
 K_i le coefficient de réponse du composé i ;
 C_i la concentration massique du composé i injecté dans la colonne.

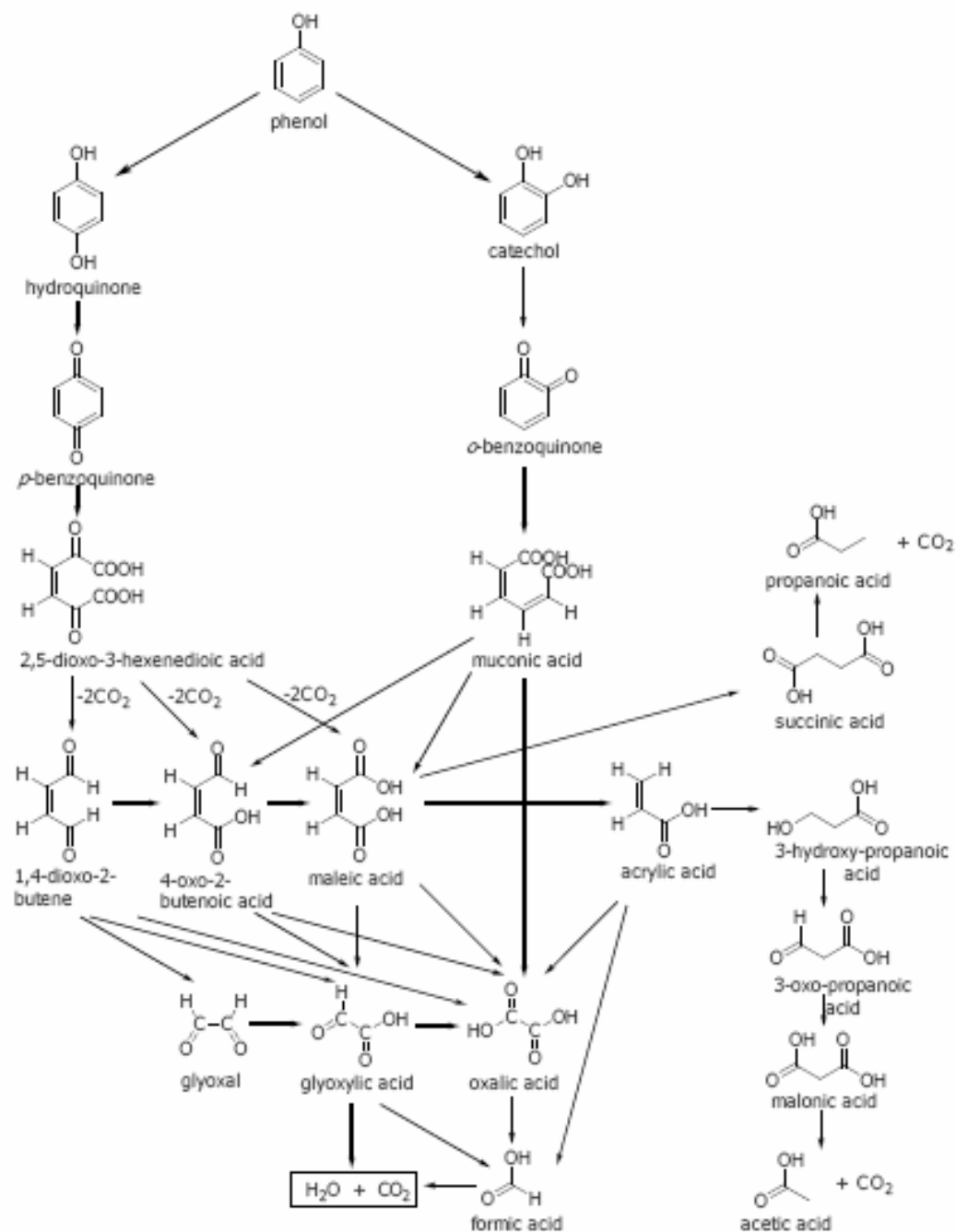
ANNEXE 8. Description de la chaîne CLHP utilisée

Équipement

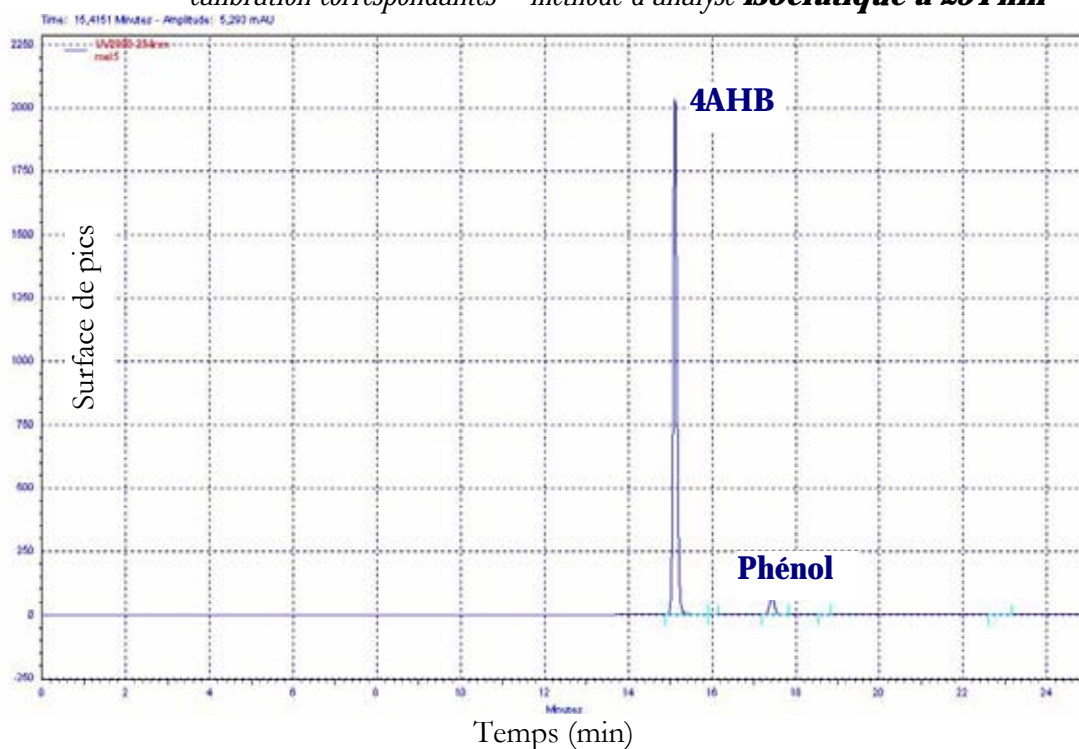
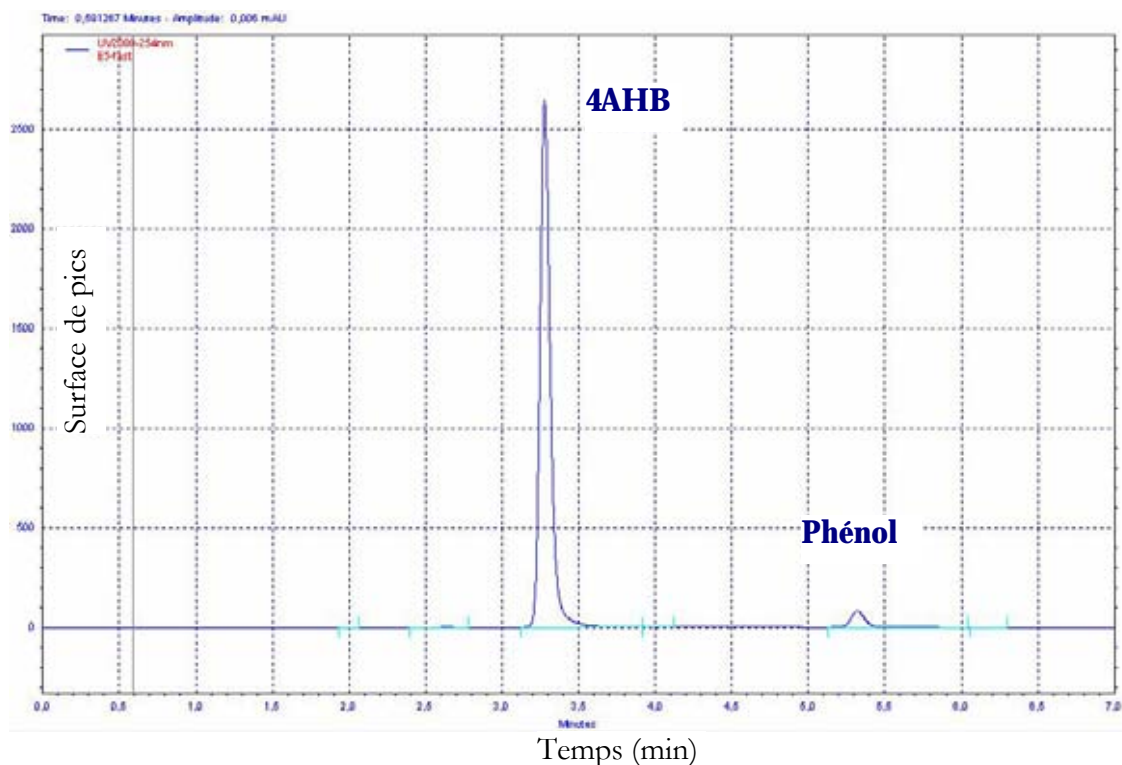
- Dégazeur : SCM 1000
- Pompes : SpectraSystem P 1000XR
- Injecteur (automatique) : AS 1000
- Boucle d'échantillonnage de 20 µl
- Vanne d'injection : RHEODYNE
- Colonne : ProntoSil C18, AQ ou ace EPS
Dimensions : Longueur x diamètre = 250 mm x 4 mm
Particules de silice greffées de 5 µm
- Détecteur : SpectraSystem UV 2000, marque Thermo Finnigan
Lampe : Deuterium

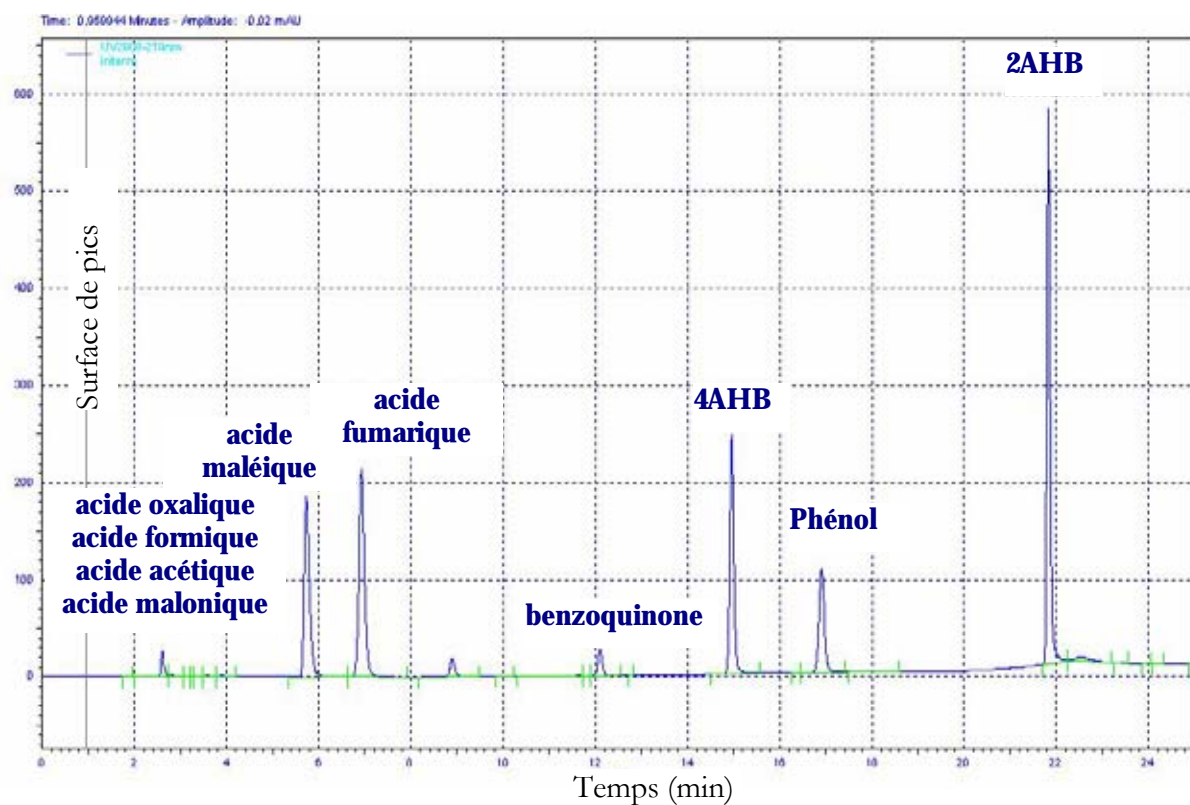
Méthode d'analyse CLHP	Temps (min)	Gradient de concentration (%)	
		Eau	Acétonitrile
isocratique	0	70	30
	7	70	30
à élution graduée - a	0	100	0
	3	100	0
	16	60	40
	25	60	40
à élution graduée - b	0	100	0
	3	100	0
	13	80	20
	16	60	40
	25	60	40

ANNEXE 9. Mécanisme de l'oxydation du phénol (d'après Devlin et Harris, 1984)

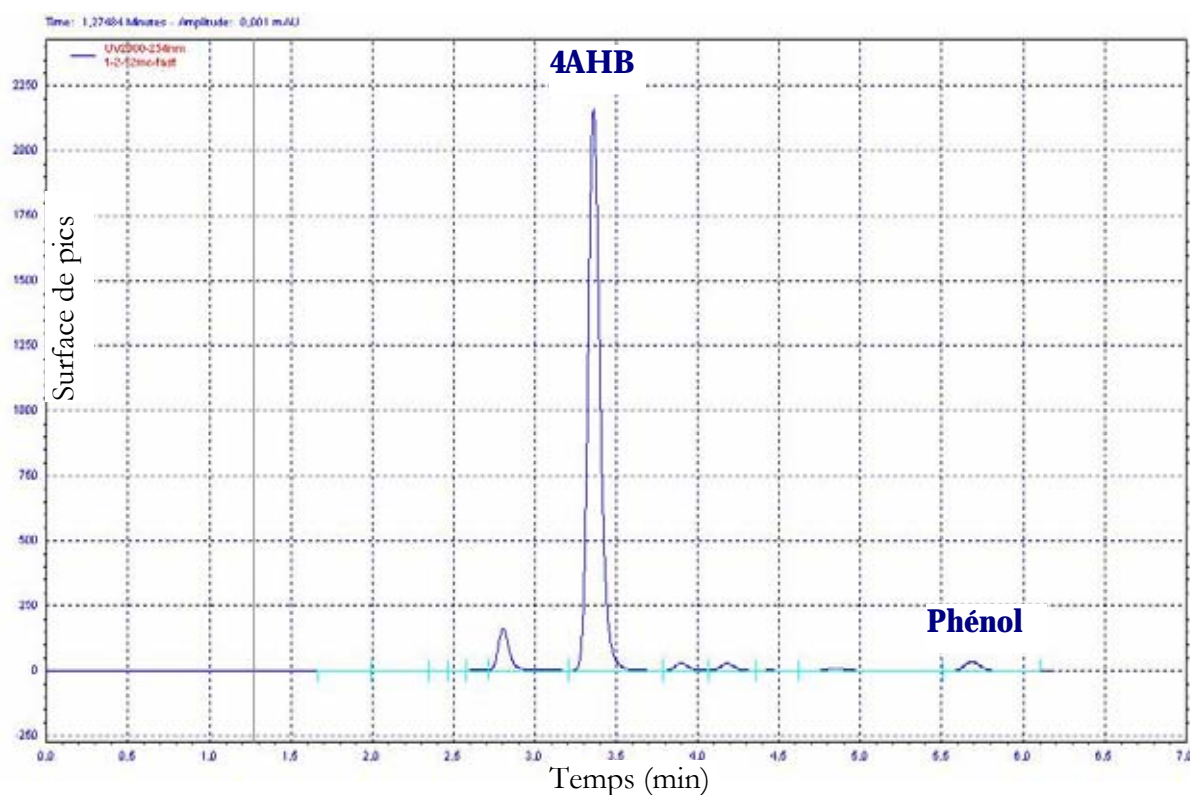


ANNEXE 10. Chromatogrammes CLHP pour les différentes méthodes d'analyse

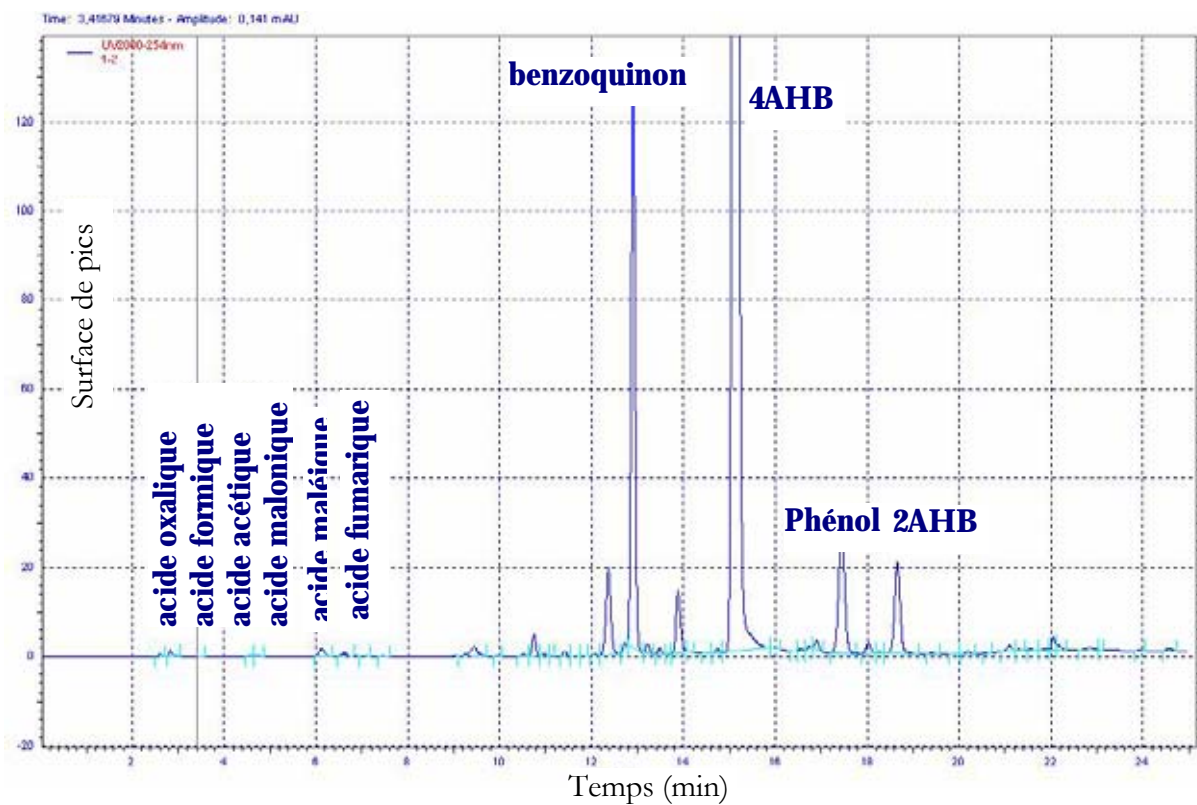




Chromatogramme CLHP d'une solution étalon des intermédiaires d'oxydation du 4AHB et du phénol afin d'identifier leurs temps de rétention – méthode d'analyse à élution graduée à 210 nm



Chromatogramme CLHP d'un échantillon réel d'oxydation du 4AHB en lit fixe – méthode d'analyse isocratique à 254 nm



Chromatogramme CLHP d'un **échantillon réel** d'oxydation du 4AHB en lit fixe – méthode d'analyse à élution graduée à 254 nm

ANNEXE 11. Propriétés du Marlotherm S²

Caractéristiques physiques, chimiques et thermiques du Marlotherm S

Propriétés	Valeurs	Unité	Méthode test
Masse moléculaire	272	g/mole	-
Aspect à 20°C	Liquide clair	-	visuelle
Quantité de chlores	< 10	ppm	DIN 51408
Quantité de groupes acides	< 0,02	mg KOH/g	DIN EN ISO 3682
Masse volumique à 20°C	1,04 – 1,05	g/mL	DIN 51757
Viscosité à 20°C	(42...52).10 ⁻³	Pa.s	DIN 51562
Point d'ébullition (à température normale)	Approx. 385 - 395	°C	ASTM D1078
Chaleur de vaporisation (au point normal d'ébullition)	264	kJ/kg	-
Point de congélation	Approx. -35	°C	DIN 51583
Point éclair	Approx. 200	°C	EN 22719
Température de calcination	Approx. 450	°C	DIN 51794
Température admissible à la paroi	Max. 370	°C	-
Conductivité électrique spécifique à 20°C	6,7.10 ⁻⁹	μS/cm	DIN 53779

Evolution des caractéristiques physiques du Marlotherm S avec la température

Température (K)	Pression de vapeur (mbar)	Masse volumique du liquide (kgm ⁻³)	Viscosité du liquide (10 ⁻³ Pa.s)	Conductivité thermique du liquide (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Chaleur spécifique vraie du liquide (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
253		1056	1100	0,136	1,44
273		1043	188	0,134	1,51
293		1029	41	0,132	1,58
313		1015	15	0,130	1,65
333		1001	7,6	0,128	1,71
353		988	4,3	0,126	1,78
373		974	2,9	0,123	1,85
393		959	2,3	0,120	1,92
413		945	1,6	0,119	1,99
433		931	1,3	0,117	2,06
453	1	918	1,0	0,115	2,13
473	4	904	0,86	0,113	2,20
493	8	890	0,73	0,110	2,27
513	17	876	0,62	0,108	2,34
533	33	862	0,54	0,106	2,41
553	64	848	0,47	0,104	2,48
573	114	834	0,42	0,102	2,55
593	190	820	0,38	0,100	2,62
613	326	806	0,34	0,098	2,69
633	513	792	0,32	0,096	2,76

² Le Marlotherm S est un mélange d'isomères du dibenzyltoluène. Cet hydrocarbure est immiscible dans l'eau et ne réagit pas avec l'eau.

ANNEXE 12. Procédures de démarrage et d'arrêt du réacteur catalytique à lit fixe pour l'oxydation continue de polluants

Démarrage de l'installation

- ✓ Mettre en marche l'extraction dans la salle.
- ✓ Ouvrir les vannes de circulation d'eau réfrigérée.
- ✓ Allumer la balance et faire la tare du bac d'alimentation avec la solution de polluant, agiter la solution d'alimentation.
- ✓ Vérifier la position des vannes V_1 à V_5 en fonction du mode d'écoulement que l'on souhaite (ascendant ou descendant).
- ✓ Réamorcer la pompe d'alimentation liquide si nécessaire et régler le débit de liquide en fonction de la courbe de calibration.
- ✓ Mettre le réacteur sous pression d'azote (6 bar) et démarrer la chauffe (température de consigne = 140°C).
- ✓ Lorsque la température et la pression du réacteur sont stabilisées, fixer le débit de gaz réactif.
- ✓ Démarrer l'acquisition sur DASyLab afin d'enregistrer l'évolution des températures et de la pression.

Arrêt de la manipulation

- ✓ Arrêter l'acquisition des données.
- ✓ Arrêter la chauffe et mettre la consigne de température du réacteur à 20°C.
- ✓ Couper les alimentations de gaz.
- ✓ Dès que la température atteint environ 40°C, dépressuriser progressivement le réacteur et arrêter la circulation de l'huile thermique.
- ✓ Laisser circuler la solution de polluant plusieurs minutes afin de chasser les produits du réacteur.
- ✓ Fermer les vannes d'eau réfrigérée.
- ✓ Après chaque expérience, penser à vidanger le bac de stockage (mise sous pression d'azote).

ANNEXE 13. Isotherme d'adsorption du phénol sur le CA Merck (0,2...0,4 mm) à température ambiante et représentation par les modèles de Langmuir et de Freundlich

Données expérimentales : phénol à 20°C				Modèle de Langmuir		
C_e (mol.m ⁻³)	q_e (mol.kg ⁻¹ CA)	$1/q_e$ (kg _{CA} .mol ⁻¹)	C_e/q_e (kg _{CA} .m ⁻³)	$1/C_e$ (m ³ .mol ⁻¹)	q_e calculé (mol.kg ⁻¹ CA) version 1	q_e calculé (mol.kg ⁻¹ CA) version 2
0,1218	0,9557	1,0464	0,1274	8,2136	0,2510	0,8476
0,5392	1,3182	0,7586	0,4090	1,8547	0,8355	1,6105
1,8436	1,6313	0,6130	1,1302	0,5424	1,6084	1,9779
4,6090	2,0382	0,4906	2,2613	0,2170	2,0873	2,0966
8,4170	2,2564	0,4432	3,7303	0,1188	2,2932	2,1352
12,4870	2,3624	0,4233	5,2856	0,0801	2,3861	2,1508
18,7257	2,4530	0,4077	7,6339	0,0534	2,4546	2,1617
24,8017	2,4257	0,4122	10,2244	0,0403	2,4896	2,1671
34,5415	2,4917	0,4013	13,8627	0,0290	2,5209	2,1718
81,7448	2,6510	0,3772	30,8350	0,0122	2,5683	2,1788
44,6000	2,4320	0,4112	18,3388	0,0224	2,5392	2,1745
4,7072	2,0618	0,4850	2,2831	0,2124	2,0959	2,0983
57,3629	2,5690	0,3893	22,3290	0,0174	2,5534	2,1766
67,1007	2,5289	0,3954	26,5341	0,0149	2,5606	2,1777
44,6000	2,4320	0,4112	18,3388	0,0224	2,5392	2,1745
0,1218	0,8219	1,2168	0,1481	8,2136	0,2510	0,8476
0,5392	1,1863	0,8429	0,4545	1,8547	0,8355	1,6105
1,8436	1,5225	0,6568	1,2109	0,5424	1,6084	1,9779

Equation linéaire de Langmuir pour la représentation graphique (version 1) $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$:

$$y = 0,3847 \cdot x + 0,4382$$

Equation linéaire de Langmuir pour la représentation graphique (version 2) $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$:

$$y = 0,0879 \cdot x + 0,4579$$

Données expérimentales : phénol à 20°C			Modèle de Freundlich	
C_e (mol.m ⁻³)	q_e (mol.kg ⁻¹ CA)	Log(q_e)*	Log(C_e)*	q_e calculé (mol.kg ⁻¹ CA)
0,1218	0,9557	-0,9145	-0,0197	0,9816
0,5392	1,3182	-0,2683	0,1200	1,2576
1,8436	1,6313	0,2657	0,2125	1,5432
4,6090	2,0382	0,6636	0,3092	1,7976
8,4170	2,2564	0,9252	0,3534	1,9872
12,4870	2,3624	1,0965	0,3734	2,1221
18,7257	2,4530	1,2724	0,3897	2,2702
24,8017	2,4257	1,3945	0,3848	2,3789
34,5415	2,4917	1,5383	0,3965	2,5138
81,7448	2,6510	1,9125	0,4234	2,9015
44,6000	2,4320	1,6493	0,3860	2,6231
4,7072	2,0618	0,6728	0,3142	1,8039
57,3629	2,5690	1,7586	0,4098	2,7353
67,1007	2,5289	1,8267	0,4029	2,8077
44,6000	2,4320	1,6493	0,3860	2,6231
0,1218	0,8219	-0,9145	-0,0852	0,9816
0,5392	1,1863	-0,2683	0,0742	1,2576
1,8436	1,5225	0,2657	0,1826	1,5432

*Log = logarithme base 10

Equation linéaire de Freundlich $Log q_e = f(Log C_e)$:

$$y = 0,1665 \cdot x + 0,1442$$

ANNEXE 14. Isotherme d'adsorption du 4AHB sur le CA Merck (0,2...0,4 mm) à température ambiante et représentation par les modèles de Langmuir et de Freundlich

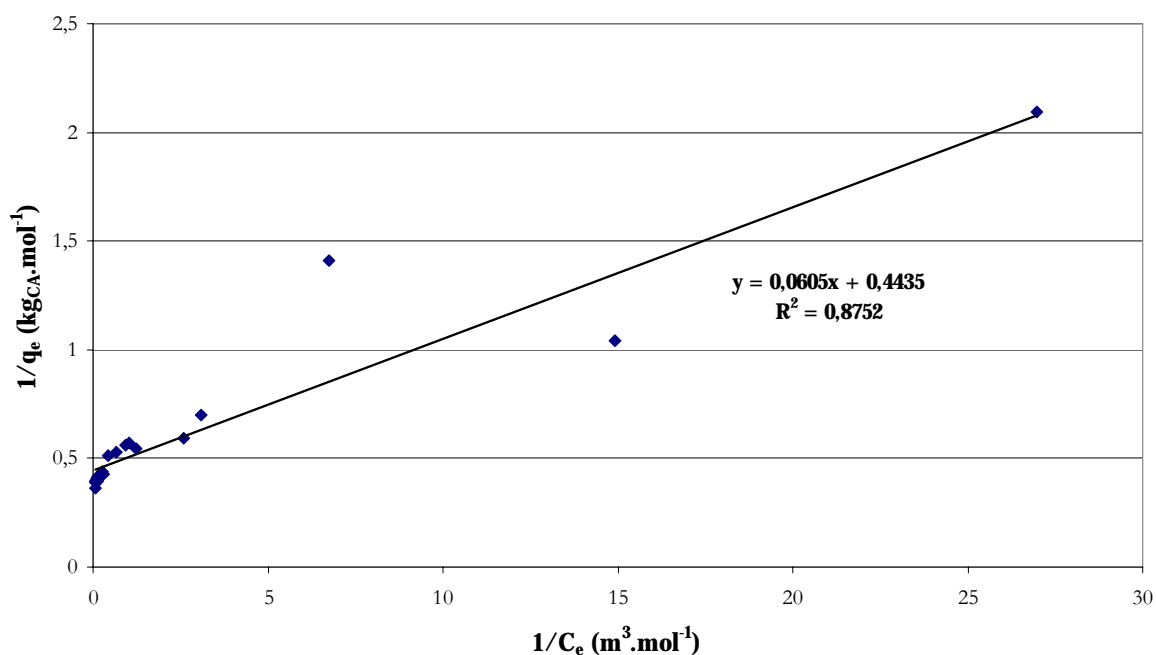
Données expérimentales : 4AHB à 20°C					Modèle de Langmuir	
C _e (mol.m ⁻³)	q _e (mol.kg ⁻¹ CA)	1/q _e (kg _{CA} .mol ⁻¹)	C _e /q _e (kg _{CA} .m ⁻³)	1/C _e (m ³ .mol ⁻¹)	q _e calculé (mol.kg ⁻¹ CA) version 1	q _e calculé (mol.kg ⁻¹ CA) version 2
0,1484	0,7103	1,4078	0,2090	6,7373	0,6310	1,1749
0,8212	1,8358	0,5447	0,4473	1,2177	1,6835	1,9336
3,3299	2,3340	0,4284	1,4267	0,3003	2,3293	2,1661
7,2988	2,5402	0,3937	2,8733	0,1370	2,5000	2,2134
12,1751	2,5650	0,3899	4,7467	0,0821	2,5632	2,2298
16,3238	2,7352	0,3656	5,9680	0,0613	2,5880	2,2361
0,0671	0,9577	1,0441	0,0700	14,9091	0,3277	0,7432
0,9787	1,7465	0,5726	0,5604	1,0218	1,7895	1,9790
0,0371	0,4782	2,0914	0,0775	26,9834	0,1916	0,4817
0,3236	1,4340	0,6974	0,2257	3,0900	1,0752	1,5862
1,0804	1,7812	0,5614	0,6065	0,9256	1,8466	2,0020
1,5239	1,8948	0,5278	0,8043	0,6562	2,0276	2,0695
2,3080	1,9584	0,5106	1,1785	0,4333	2,2067	2,1290
3,5832	2,2783	0,4389	1,5727	0,2791	2,3502	2,1721
5,0248	2,3816	0,4199	2,1098	0,1990	2,4324	2,1952
6,8214	2,4213	0,4130	2,8172	0,1466	2,4893	2,2106
5,0248	2,3816	0,4199	2,1098	0,1990	2,4324	2,1952
3,5832	2,2783	0,4389	1,5727	0,2791	2,3502	2,1721
7,9949	2,4082	0,4153	3,3199	0,1251	2,5135	2,2170
9,6424	2,4735	0,4043	3,8983	0,1037	2,5380	2,2233
12,0133	2,5505	0,3921	4,7101	0,0832	2,5619	2,2295
14,2732	2,5151	0,3976	5,6751	0,0701	2,5775	2,2334
0,3847	1,6853	0,5934	0,2283	2,5996	1,1876	1,6645

Equation linéaire de Langmuir pour la représentation graphique (version 1) $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$:

$$y = 0,3754 \cdot x + 0,1795$$

Equation linéaire de Langmuir pour la représentation graphique (version 2) $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$:

$$y = 0,0605 \cdot x + 0,4435$$



Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du 4AHB sur CA Merck

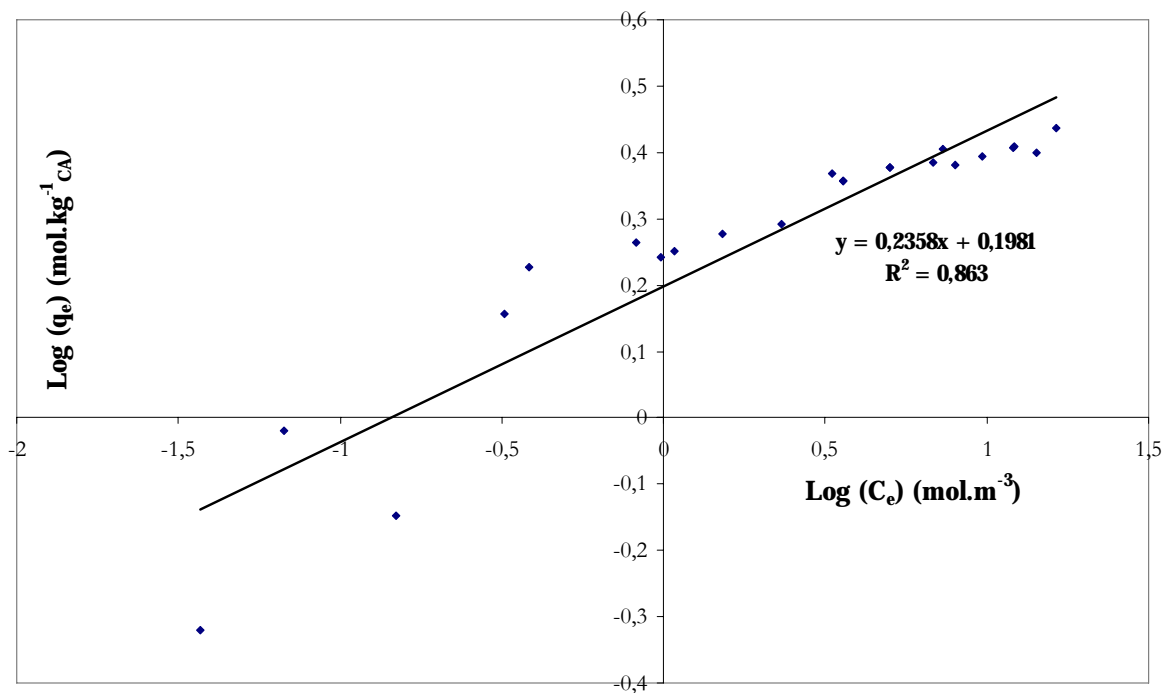
à température ambiante : $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$

Données expérimentales : 4AHB à 20°C			Modèle de Freundlich	
C_e ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	q_e ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{CA}}$)	$\text{Log}(C_e)^*$	$\text{Log}(q_e)^*$	q_e calculé ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{CA}}$)
0,1484	0,7103	-0,8285	-0,1485	1,0063
0,8212	1,8358	-0,0856	0,2638	1,5064
3,3299	2,3340	0,5224	0,3681	2,0955
7,2988	2,5402	0,8633	0,4049	2,5215
12,1751	2,5650	1,0855	0,4091	2,8448
16,3238	2,7352	1,2128	0,4370	3,0485
0,0671	0,9577	-1,1735	-0,0188	0,8344
0,9787	1,7465	-0,0094	0,2422	1,5700
0,0371	0,4782	-1,4311	-0,3204	0,7255
0,3236	1,4340	-0,4900	0,1565	1,2094
1,0804	1,7812	0,0336	0,2507	1,6070
1,5239	1,8948	0,1830	0,2776	1,7428
2,3080	1,9584	0,3632	0,2919	1,9220
3,5832	2,2783	0,5543	0,3576	2,1321
5,0248	2,3816	0,7011	0,3769	2,3090
6,8214	2,4213	0,8339	0,3841	2,4816
5,0248	2,3816	0,7011	0,3769	2,3090
3,5832	2,2783	0,5543	0,3576	2,1321
7,9949	2,4082	0,9028	0,3817	2,5762
9,6424	2,4735	0,9842	0,3933	2,6926
12,0133	2,5505	1,0797	0,4066	2,8359
14,2732	2,5151	1,1545	0,4006	2,9535
0,3847	1,6853	-0,4149	0,2267	1,2597

*Log = logarithme base 10

Equation lineaire de Freundlich $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$

$$y = 0,2358 \cdot x + 0,1981$$



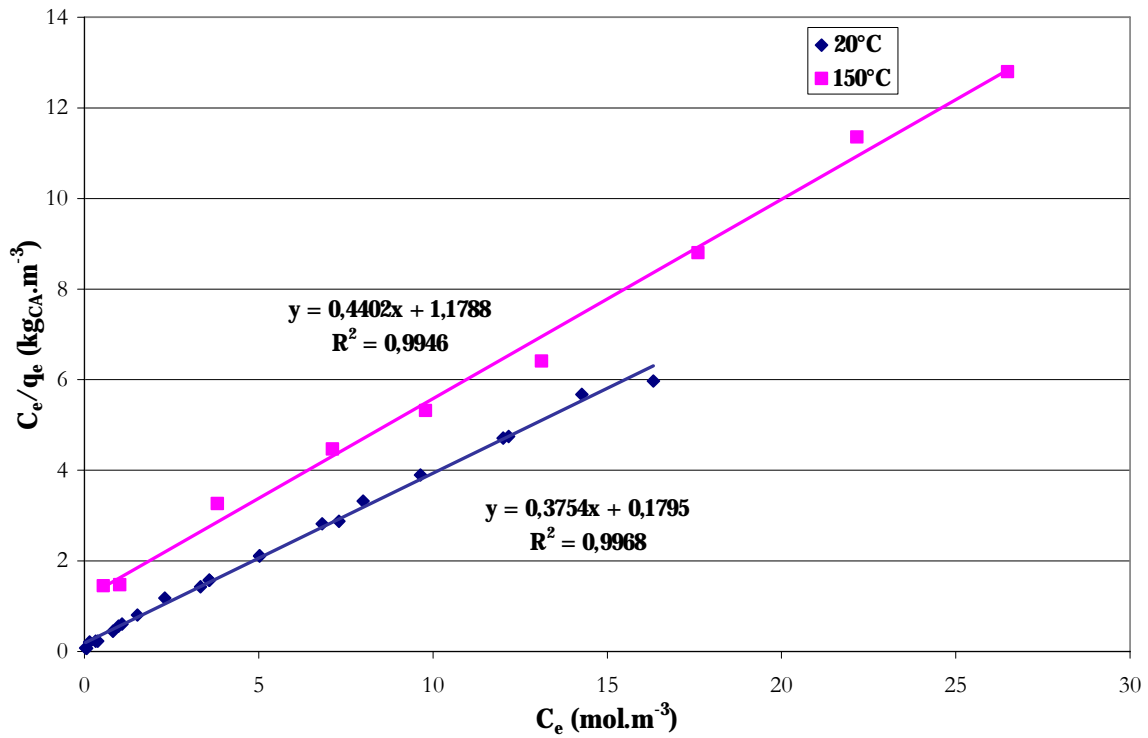
Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du 4AHB sur le CA Merck à température ambiante : $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$

ANNEXE 15. Isotherme d'adsorption du 4AHB sur le CA Merck (1,25...1,6 mm) à 150°C et représentation par les modèles de Langmuir et de Freundlich

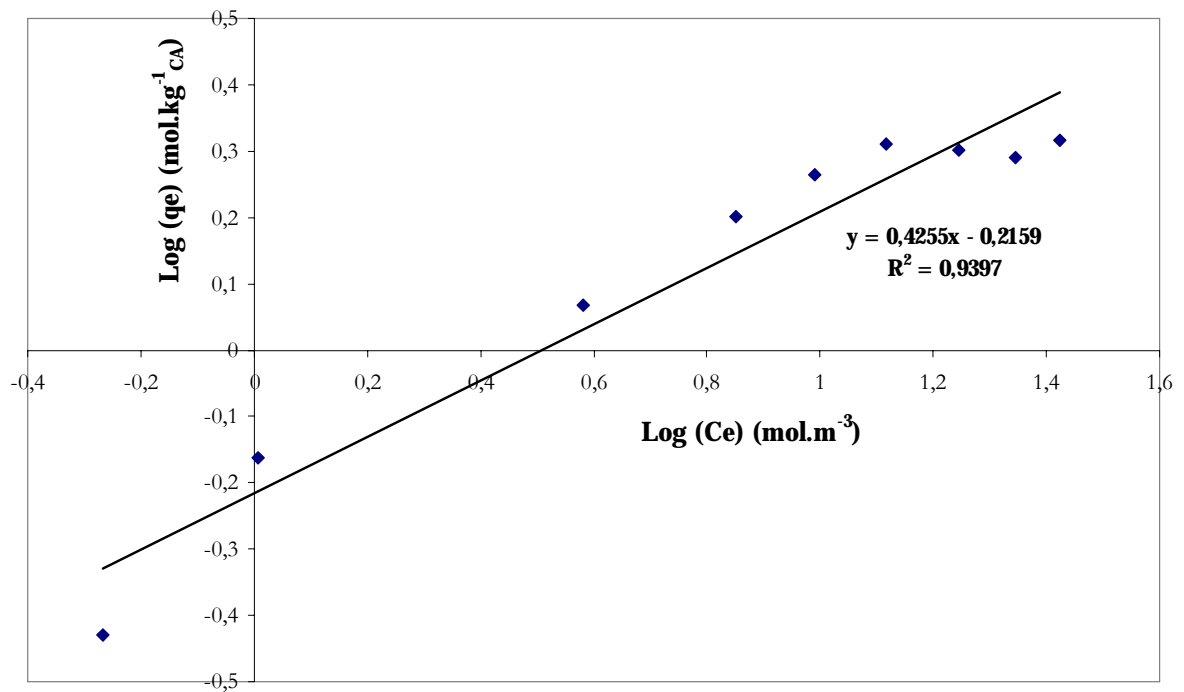
Données exp 4AHB – 150°C		Linéarisation Langmuir			Linéarisation Freundlich	
C_e (mol.m ⁻³)	q_e (mol.kg ⁻¹ CA)	$1/q_e$ (kg _{CA} .mol ⁻¹)	C_e/q_e (kg _{CA} .m ⁻³)	$1/C_e$ (m ³ .mol ⁻¹)	Log(C_e)*	Log(q_e)*
1,0163	0,6891	1,4512	1,4748	0,9840	0,0070	-0,1617
3,8130	1,1682	0,8560	3,2641	0,2623	0,5813	0,0675
7,1169	1,5928	0,6278	4,4681	0,1405	0,8523	0,2022
0,5400	0,3723	2,6863	1,4506	1,8519	-0,2676	-0,4292
13,1187	2,0460	0,4888	6,4119	0,0762	1,1179	0,3109
17,6022	1,9991	0,5002	8,8049	0,0568	1,2456	0,3008
22,1650	1,9515	0,5124	11,3579	0,0451	1,3457	0,2904
26,4858	2,0692	0,4833	12,8001	0,0378	1,4230	0,3158
9,7881	1,8396	0,5436	5,3207	0,1022	0,9907	0,2647

*Log = logarithme base 10

Modèle de Langmuir		Modèle de Freundlich
q_e calculé (mol.kg ⁻¹ CA) version 1	q_e calculé (mol.kg ⁻¹ CA) version 2	q_e calculé (mol.kg ⁻¹ CA)
0,6250	0,6253	0,6125
1,3345	1,3354	1,0751
1,6506	1,6519	1,4020
0,3812	0,3814	0,4680
1,8866	1,8881	1,8187
1,9717	1,9734	2,0610
2,0268	2,0285	2,2734
2,0631	2,0649	2,4524
1,7837	1,7851	1,6056



Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du 4AHB sur CA Merck à température ambiante et à 150°C : $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$



Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du 4AHB sur CA Merck à 150°C : $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$

ANNEXE 16. Calcul d'erreur pour l'adsorption du mélange équimolaire acide 4-hydroxybenzoïque - phénol à température ambiante

L'expression de l'erreur ou incertitude sur la valeur de q_e , quantité adsorbée par unité de masse de charbon actif à l'équilibre, s'obtient par la méthode classique de la différentielle logarithmique.

La valeur de q_e est calculée à partir de l'expression suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m_{CA}}$$

D'abord on prend le logarithme :

$$\ln q_e = \ln(C_0 - C_e) + \ln V - \ln m_{CA}$$

Puis la différentielle logarithmique :

$$\frac{dq_e}{q_e} = \frac{d(C_0 - C_e)}{C_0 - C_e} + \frac{dV}{V} + \frac{dm_{CA}}{m_{CA}}$$

$$\frac{dq_e}{q_e} = \frac{dC_0}{C_0 - C_e} - \frac{dC_e}{C_0 - C_e} + \frac{dV}{V} + \frac{dm_{CA}}{m_{CA}}$$

On peut alors remplacer chaque différentielle par l'incertitude de mesure correspondante :

$$\frac{\Delta q_e}{q_e} = \frac{\Delta C_0}{C_0 - C_e} - \frac{\Delta C_e}{C_0 - C_e} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m_{CA}}{m_{CA}}$$

L'expression finale de l'incertitude s'obtient en prenant la valeur absolue de chaque membre de l'égalité :

$$\frac{\Delta q_e}{q_e} = \frac{\Delta C_0}{C_0 - C_e} + \frac{\Delta C_e}{C_0 - C_e} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m_{CA}}{m_{CA}} \quad (1)$$

Dans cette expression apparaît l'incertitude absolue sur la concentration initiale C_0 : ΔC_0 . Elle peut être calculée en suivant la même procédure que précédemment en partant de

l'expression d'origine : $C_0 = \frac{m_p}{M_p \cdot V_f}$.

où V_f est le volume de la fiole (m^3) ;

m_p - la masse du produit pesé (kg) ;

M_p - la masse molaire du produit pesé ($kg \cdot mol^{-1}$).

On obtient finalement :
$$\Delta C_0 = C_0 \left(\frac{\Delta V_f}{V_f} + \frac{\Delta m_p}{m_p} \right) \quad (2)$$

Les incertitudes absolues associées sont :

- $\Delta m_p = 10^{-6}$ kg (balance analytique de précision)
- $\Delta V_f = 10^{-6}$ m^3 pour une fiole de 0,5 L ($5 \cdot 10^{-4}$ m^3) ; $2 \cdot 10^{-6}$ m^3 pour une fiole de 1L (10^{-3} m^3)
- $\Delta M_p = 0$

L'incertitude relative sur la concentration à l'équilibre C_e : $\frac{\Delta C_e}{C_e}$ est aussi calculée en partant de l'expression d'origine : $C_e = \frac{m_2}{m_1} \cdot C_{e,CLHP}$ qui prend en compte une éventuelle dilution de l'échantillon avant analyse par CLHP.

$$\text{On obtient : } \frac{\Delta C_e}{C_e} = \frac{\Delta m_2}{m_2} + \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta C_{e,CLHP}}{C_{e,CLHP}} \quad (3)$$

où $C_{e,CLHP}$ est la concentration obtenue analytiquement par CLHP ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) ;
 m_1 - la masse d'échantillon prélevée avant dilution (kg) ;
 m_2 - la masse après dilution (kg).

Les incertitudes absolues associées sont :

- $\Delta m_1 = \Delta m_2 = 10^{-6}$ kg (balance analytique de précision)
- $\frac{\Delta C_{e,CLHP}}{C_{e,CLHP}} = 0,02$: incertitude relative sur la valeur de la concentration obtenue analytiquement par CLHP sans tenir compte de l'erreur par dilution. Elle a été estimée à 2%.

Les autres incertitudes relatives qui apparaissent dans l'expression (1) sont :

- $\frac{\Delta V}{V} = \frac{0,2 \cdot 10^{-6}}{10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-3}$ ($\Delta V = 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ pour les fioles jaugées de 100 mL (10^{-4} m^3))
- $\Delta m_{CA} = 10^{-6}$ kg (balance analytique de précision)

Exemple de calcul (Phénol : $C_e = 15,25 \text{ mol m}^{-3}$; $q_e = 0,345 \text{ mol kg}^{-1}_{CA}$ – voir figure ci-après)

- Concentration initiale C_0 :

$$\Delta C_{0,phenol} = C_{0,phenol} \left(\frac{\Delta V_f}{V_f} + \frac{\Delta m_{phenol}}{m_{phenol}} \right) = 16,888 \left(\frac{1 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^{-4}} + \frac{1 \cdot 10^{-6}}{0,7947} \right) = 0,055$$

$$C_0 = 16,888 \pm 0,055 \text{ mol m}^{-3}$$

- Concentration à l'équilibre C_e :

$$\Delta C_e = C_e \left(\frac{\Delta m_2}{m_2} + \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta C_{e,CLHP}}{C_{e,CLHP}} \right)$$

$$= 15,249 \left(\frac{10^{-6}}{24,8836 \cdot 10^{-3}} + \frac{10^{-6}}{0,3135 \cdot 10^{-3}} + 0,02 \right) = 0,35$$

$$C_e = 15,25 \pm 0,35 \text{ mol m}^{-3}$$

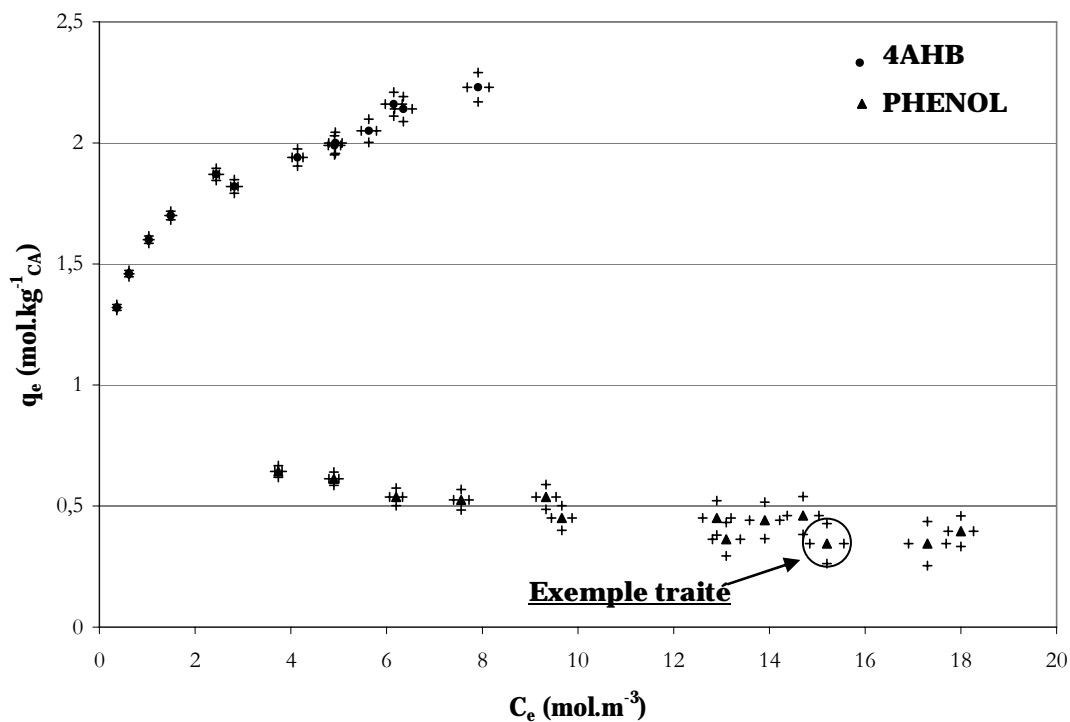
- Quantité adsorbée à l'équilibre q_e :

$$\Delta q_e = q_e \left(\frac{\Delta C_0}{C_0 - C_e} + \frac{\Delta C_e}{C_0 - C_e} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m_{CA}}{m_{CA}} \right)$$

$$\Delta q_e = 0,3454 \left(\frac{0,055}{(16,888 - 15,249)} + \frac{0,35}{(16,888 - 15,249)} + \frac{0,2 \cdot 10^{-6}}{10^{-4}} + \frac{10^{-6}}{1,5011 \cdot 10^{-3}} \right) = 0,086$$

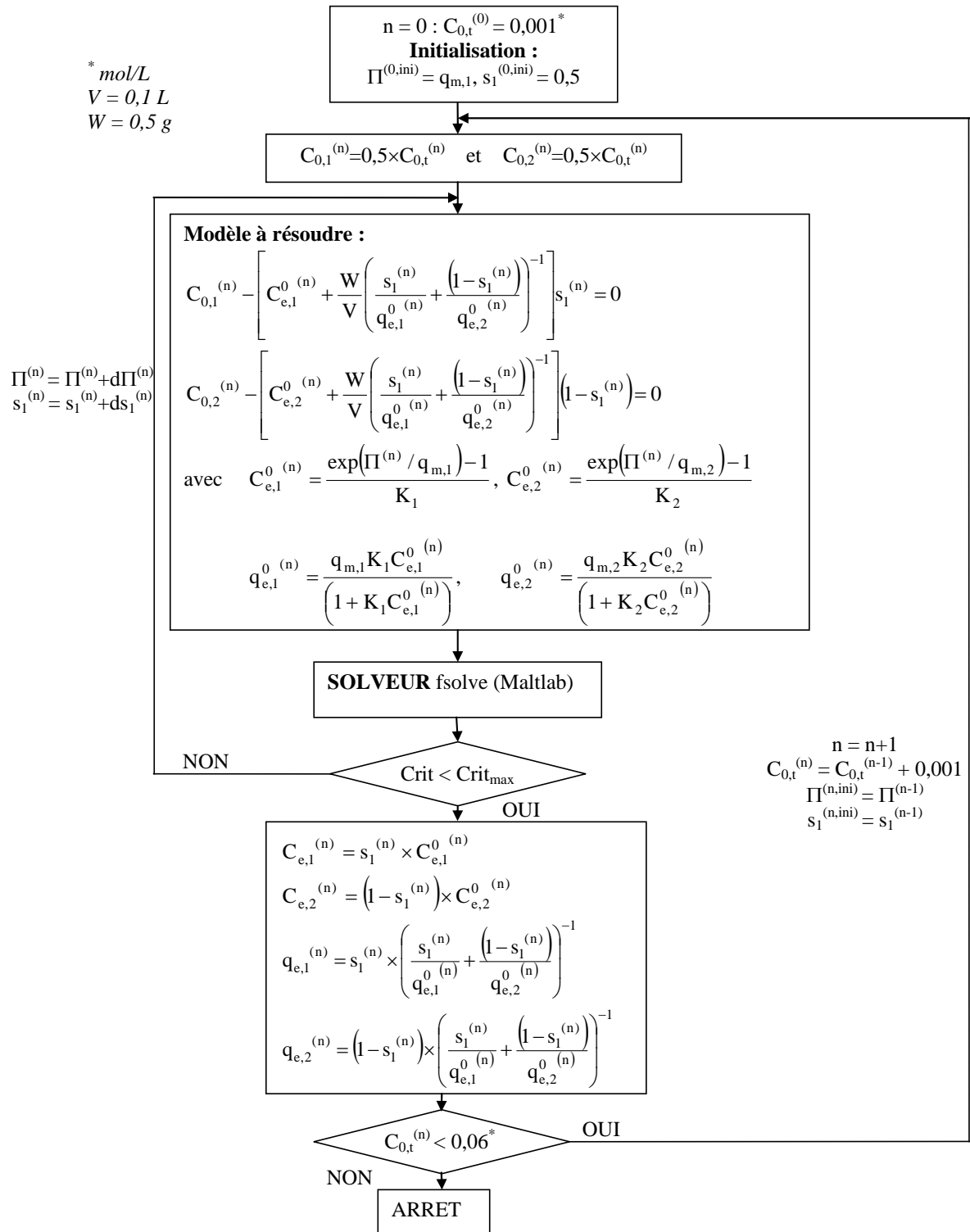
$$q_e = 0,345 \pm 0,086 \text{ mol kg}^{-1}_{CA}$$

L'ensemble des calculs d'incertitudes sur la concentration à l'équilibre C_e et sur la quantité adsorbée à l'équilibre q_e a été rassemblé dans la figure suivante :

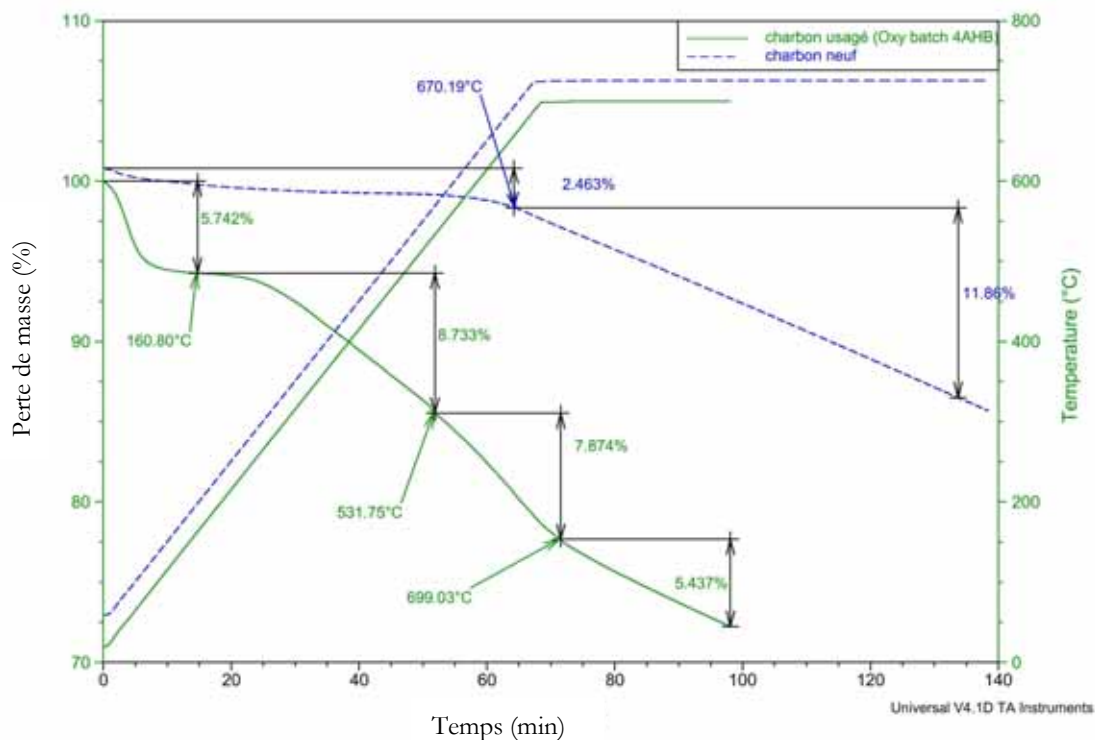


Incertitudes de calculs de la concentration à l'équilibre C_e et de la quantité adsorbée à l'équilibre q_e pour chaque point de l'isotherme d'adsorption sur CA du mélange équimolaire 4AHB/phénol

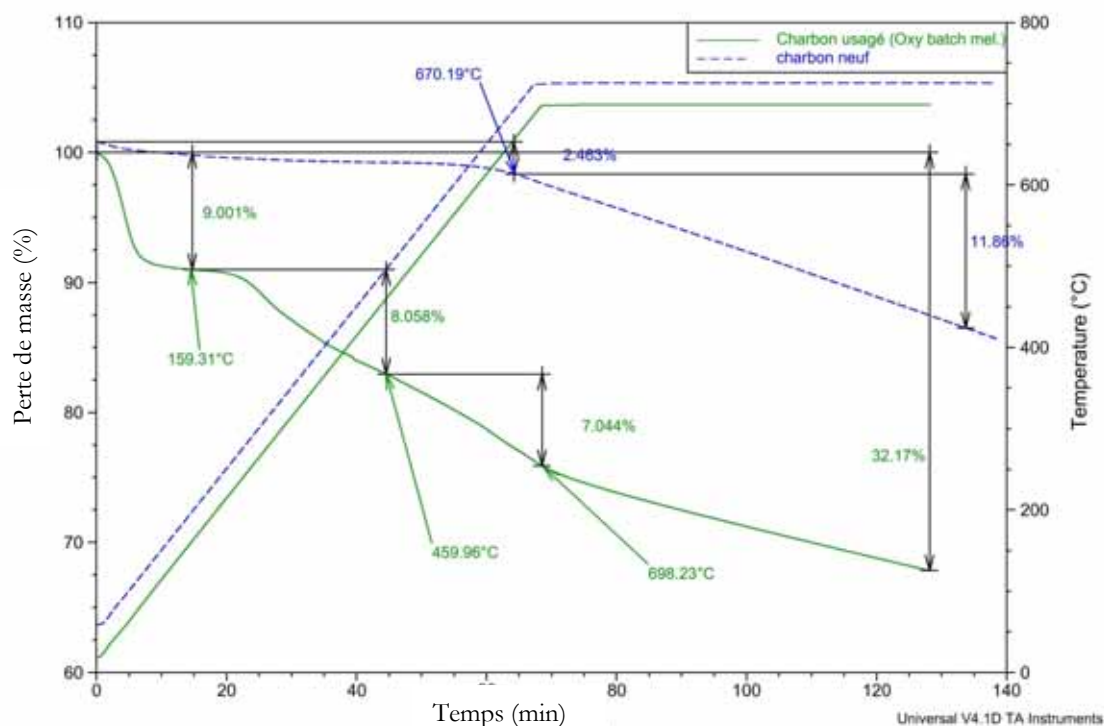
ANNEXE 17. Algorithme I.A.S.T. pour le mélange 4AHB/Ph : 50/50



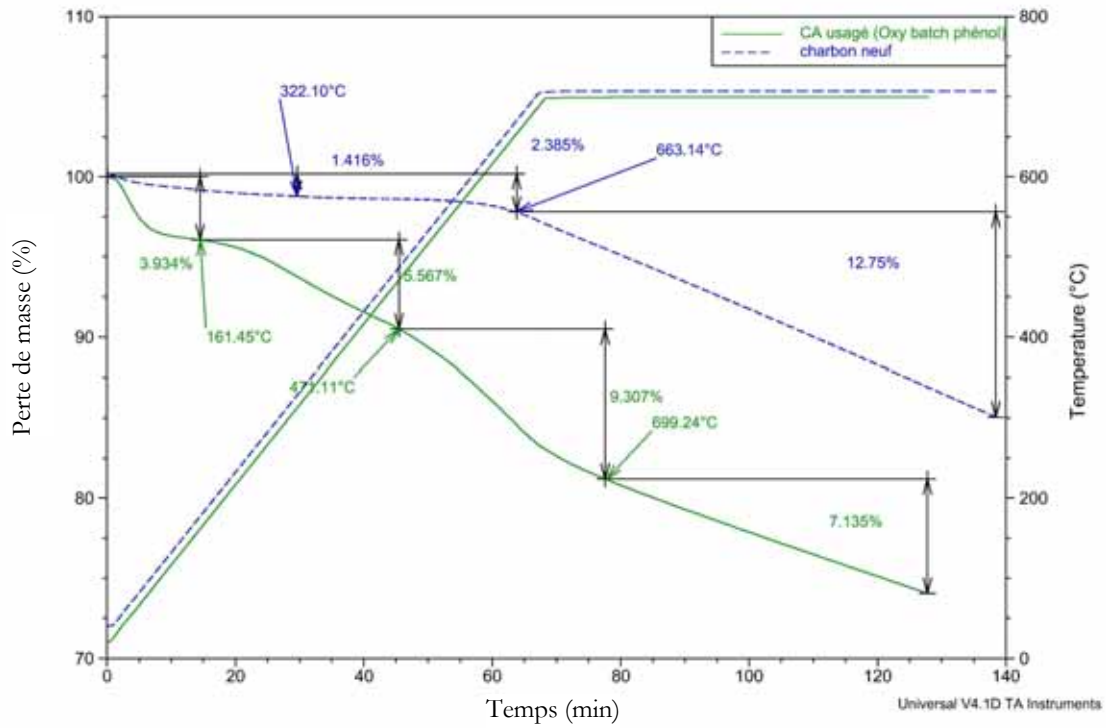
ANNEXE 18. Analyse thermogravimétrique des charbons neuf et usagés



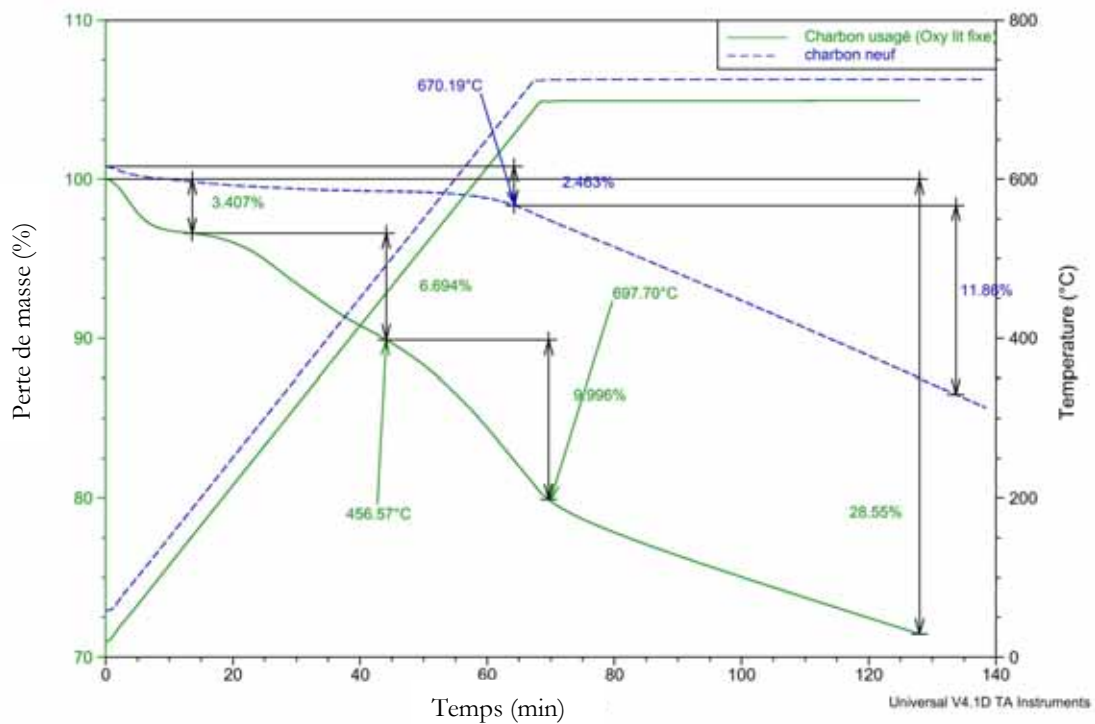
Charbon neuf et charbon utilisé pour l'oxydation du 4AHB en réacteur batch



Charbon neuf et charbon utilisé pour l'oxydation du mélange équimolaire 4AHB-phénol en réacteur batch



Charbon neuf et charbon utilisé pour l'oxydation du phénol en réacteur batch (Suwanprasop, 2005)

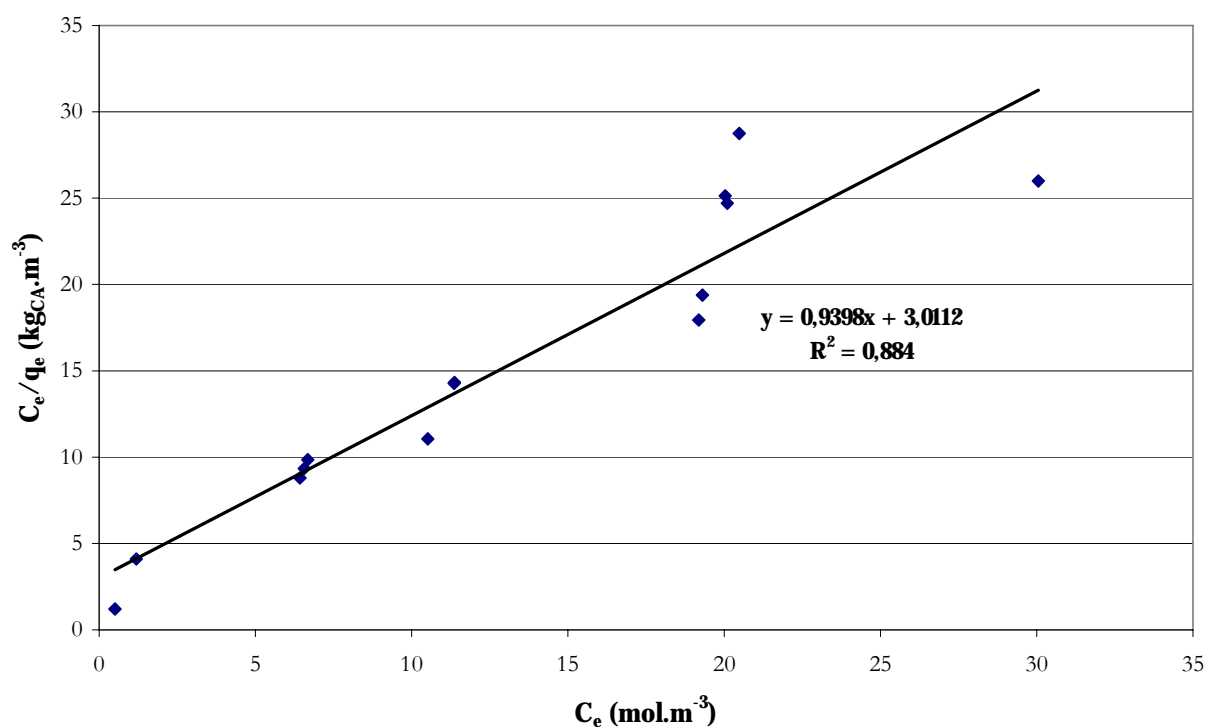


Charbon neuf et charbon utilisé en réacteur à lit fixe (série d'oxydations continues des 4AHB, mélange équimolaire 4AHB-phénol, phénol et cycles AD-OX)

ANNEXE 19. Isotherme d'adsorption à 150°C du 4AHB sur le CA utilisé pour l'oxydation du 4AHB en réacteur batch : représentation par les modèles de Langmuir et de Freundlich

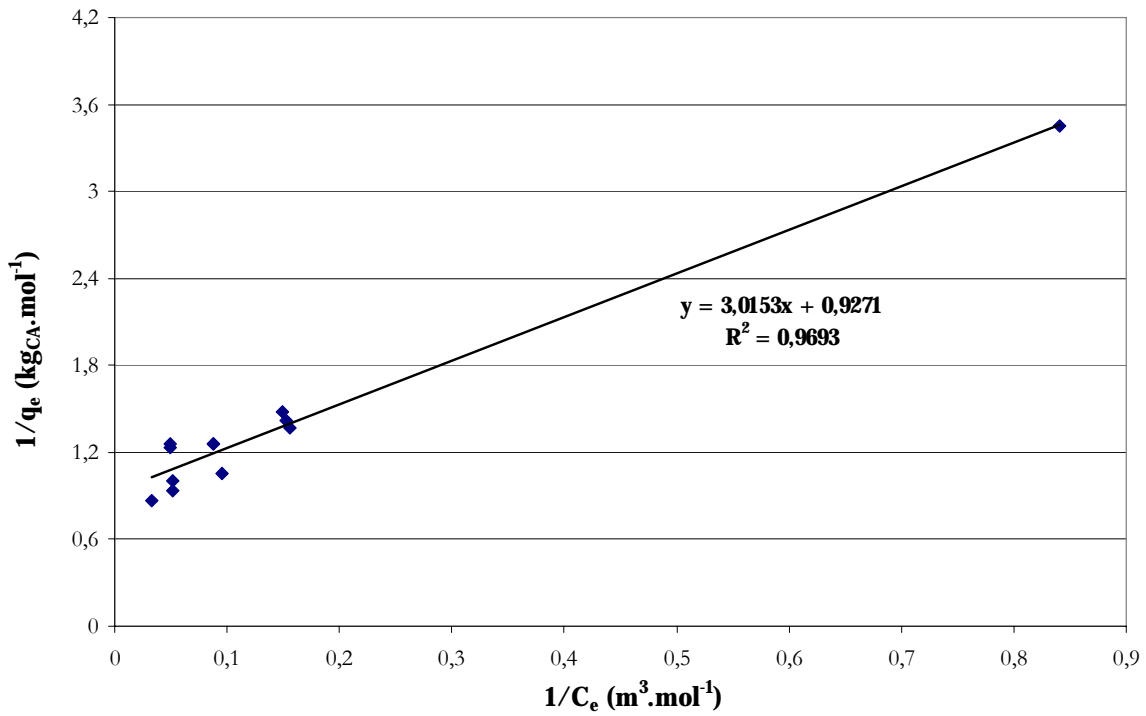
Données exp 4AHB – 150°C		Linéarisation Langmuir		Linéarisation Freundlich	
C_e (mol.m ⁻³)	q_e (mol.kg ⁻¹ CA)	$1/C_e$ (m ³ .mol ⁻¹)	$1/q_e$ (kg _{CA} .mol ⁻¹)	Log(C_e)*	Log(q_e)*
6,4239	0,7311	0,1557	1,3677	0,8078	-0,1360
6,5620	0,7027	0,1524	1,4230	0,8170	-0,1532
6,6775	0,6774	0,1498	1,4761	0,8246	-0,1691
10,5152	0,9510	0,0951	1,0515	1,0218	-0,0218
11,3702	0,7937	0,0879	1,2600	1,0558	-0,1004
11,3605	0,7954	0,0880	1,2573	1,0554	-0,0994
20,0372	0,7973	0,0499	1,2542	1,3018	-0,0984
1,1889	0,2898	0,8411	3,4502	0,0752	-0,5378
19,1857	1,0695	0,0521	0,9350	1,2830	0,0292
20,1017	0,8138	0,0497	1,2288	1,3032	-0,0895
19,3061	0,9960	0,0518	1,0040	1,2857	-0,0017
30,0515	1,1559	0,0333	0,8651	1,4779	0,0629

*Log = logarithme base 10



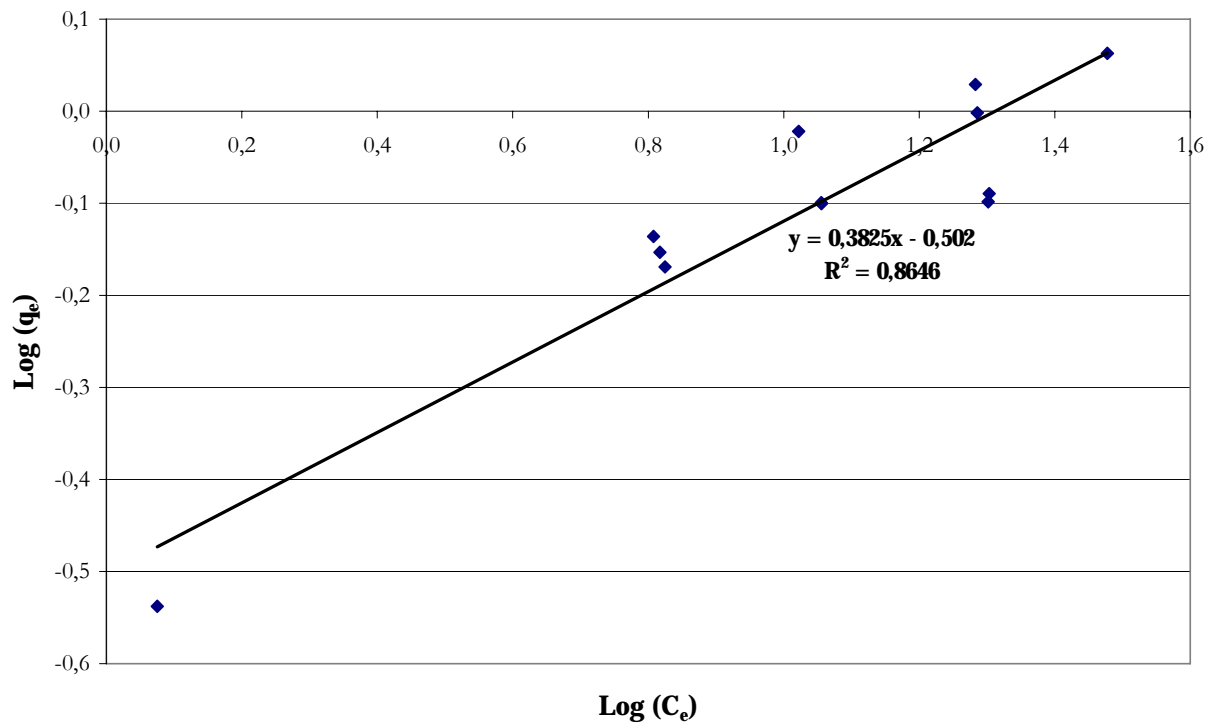
Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du 4AHB sur CA Merck usagé à 150°C :

$$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$$



Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du 4AHB sur CA Merck usagé à 150°C :

$$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$$



Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du 4AHB sur CA Merck usagé à 150°C :

$$\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$$

ANNEXE 20. Modélisation des dynamiques d'adsorption en ne tenant compte que de la diffusion de surface

Le bilan dans le grain s'écrit (en négligeant le terme d'accumulation dans le liquide des pores) :

$$\frac{\partial q_{4\Delta\text{HB}}}{\partial t} = \frac{D_{s,4\Delta\text{HB}}}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial q_{4\Delta\text{HB}}}{\partial r} \right) \quad (1)$$

$$q_{4\Delta\text{HB}} = q_{\text{max},4\Delta\text{HB}} \cdot \frac{K_{4\Delta\text{HB}} \cdot C_{4\Delta\text{HB}}}{1 + K_{4\Delta\text{HB}} \cdot C_{4\Delta\text{HB}}} \quad (2)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\bullet \forall t, r = 0 \quad \frac{\partial q_{4\Delta\text{HB}}}{\partial r} = 0 \quad (\text{symétrie sphérique}) \quad (3)$$

$$\bullet \forall t, r = r_p \quad q_{4\Delta\text{HB}} = q_{\text{max},4\Delta\text{HB}} \cdot \frac{K_{4\Delta\text{HB}} \cdot C_{4\Delta\text{HB}}}{1 + K_{4\Delta\text{HB}} \cdot C_{4\Delta\text{HB}}} \quad (4)$$

(résistance au transfert externe négligeable)

$$\text{et } V_L \cdot \frac{d(C_{L,4\Delta\text{HB}})}{dt} = -\rho_p \cdot D_{s,4\Delta\text{HB}} \cdot \left(\frac{\partial q_{4\Delta\text{HB}}}{\partial r} \right)_{r=d_p/2} \cdot \frac{m_{\text{CA}}}{\rho_p} \cdot \frac{6}{d_p} \quad (5)$$

Initialement le charbon est supposé vide de tout polluant.

ANNEXE 21. Série d'expériences d'oxydation du 4AHB en réacteur autoclave

No.exp.	T (°C)	p_{O_2} (bar)	$C'_{0,4AHB}$ (g.L ⁻¹) ^(b)	$t_{\text{oxydation}}$ (min)	$C_{0,4AHB-ox}$ (g.L ⁻¹) ^(c)	$C_{f,4AHB-ox}$ (g.L ⁻¹) ^(d)	$C_{f,4AHB}$ (g.L ⁻¹) ^(e)
1	150	3,19	5,00	158	0,72	0,19	0,09
2	150	3,19	5,00	348	2,86	1,26	0,44
3	150	3,19	2,63	274	3,15	1,37	0,79
4	150	3,19	2,52	292	2,67	1,09	0,59
5 ^(a)	150	3,14	4,36	264	3,83	1,68	1,07
6 ^(a)	140	3,35	4,15	328	3,87	1,86	1,23
7	130	3,57	3,79	331	2,87	2,38	1,97
8	150	1,26	3,32	231	3,02	2,24	1,65
9	150	2,17	3,11	285	3,22	1,30	0,72
10 ^(a)	150	3,17	4,13	264	3,66	1,33	0,73
11	130	3,18	3,38	314	3,03	1,91	1,39
12 ^(a)	140	3,15	3,07	350	3,42	1,42	0,84
13 ^(a)	160	2,90	3,25	284	3,22	0,63	0,23
14	160	3,16	2,96	274	2,39	0,52	0,18
15 ^(a)	150	3,19	2,79	272	2,16	0,81	0,43
16	140	3,18	3,18	348	2,86	1,49	0,91

^(a) expériences utilisées pour l'évaluation cinétique (cf. Figure IV.9)

^(b) avant l'étape d'adsorption (concentration initiale)

^(c) avant l'étape d'oxydation

^(d) après l'étape d'oxydation

^(e) après le refroidissement de la solution

ANNEXE 22. Réduction du modèle d'oxydation du 4AHB par la méthode de collocation orthogonale

1) Système d'équations à résoudre

Le modèle proposé repose sur les bilans dynamiques en oxygène et en 4AHB dans le grain de catalyseur et en phase liquide :

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{4\text{AHB}}}{\partial t} + \rho'_p \cdot \frac{\partial q_{4\text{AHB}}}{\partial t} = \frac{D'_{e,4\text{AHB}}}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_{4\text{AHB}}}{\partial r} \right) - R_{4\text{AHB}} \quad (1)$$

$$q_{4\text{AHB}} = q_{\text{max}} \cdot \frac{K_{L,4\text{AHB}} \cdot C_{4\text{AHB}}}{1 + K_{L,4\text{AHB}} \cdot C_{4\text{AHB}}} = f(C_{4\text{AHB}}) \quad (\text{mol.kg}_{\text{CA}}^{-1}) \quad \forall r, \forall t \quad (2)$$

$$R_{4\text{AHB}} = k \cdot C_{4\text{AHB}} \cdot x_{\text{O}_2}^\alpha \quad (\text{mol}/\text{m}^3_{\text{CA}} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (3)$$

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial t} = \frac{D'_{e,\text{O}_2}}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial r} \right) - 7 \cdot R_{4\text{AHB}} \quad (4)$$

Conditions aux limites

$$\bullet \forall t, r = 0 \quad \frac{\partial C_j}{\partial r} = 0 \quad (5)$$

$$\bullet \forall t, r = r_p \quad C_j = C_{L,j} \quad (6)$$

$$\frac{d(V_L \cdot C_{L,4\text{AHB}})}{dt} = -D'_{e,4\text{AHB}} \cdot \left(\frac{\partial C_{4\text{AHB}}}{\partial r} \right)_{r=d_p/2} \cdot \frac{m_{\text{CA}}}{\rho_p} \cdot \frac{6}{d_p} \quad (7)$$

$$C_{L,\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{H_{e^*}} \quad (8)$$

Conditions initiales

$$t = 0 \quad C_{4\text{AHB}} = C_{L,4\text{AHB}0} \quad \forall r$$

$$q_{4\text{AHB}} = f(C_{L,4\text{AHB}0})$$

2) Normalisation

Elle utilise les variables adimensionnelles suivantes :

$$q^* = \frac{q}{q_{\text{max}}} \quad R = \frac{2 \cdot r}{d_p} \quad C^* = \frac{C}{C_{L,4\text{AHB}0}} \quad T = \frac{4 \cdot D'_{e,4\text{AHB}} \cdot t}{d_p^2} \quad V_L^* = \frac{V_L}{V_{L0}}$$

Les équations (1) à (8) deviennent alors :

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{4\text{AHB}}^*}{\partial T} + \frac{\rho'_p \cdot q_{\text{max}}}{C_{L,4\text{AHB}0}} \cdot \frac{\partial q_{4\text{AHB}}^*}{\partial T} = \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \cdot \frac{\partial C_{4\text{AHB}}^*}{\partial R} \right) - \frac{d_p^2}{4 \cdot D'_{e,4\text{AHB}} \cdot C_{L,4\text{AHB}0}} \cdot R_{4\text{AHB}} \quad (1^*)$$

$$q_{4\text{AHB}}^* = \frac{K_{L,4\text{AHB}} \cdot C_{4\text{AHB}}^*}{1 + K_{L,4\text{AHB}} \cdot C_{4\text{AHB}}^*} \quad (2^*)$$

$$R_{4\text{AHB}} = k \cdot C_{L,4\text{AHB}0} \cdot C_{4\text{AHB}}^* \cdot x_{\text{O}_2}^\alpha \quad (3^*)$$

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{O_2}^*}{\partial T} = \frac{D'_{e,O_2}}{D'_{e,4\Delta HB}} \cdot \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \cdot \frac{\partial C_{O_2}^*}{\partial R} \right) - 7 \cdot \frac{d_p^2}{4 \cdot D'_{e,4\Delta HB} \cdot C_{L,4\Delta HB0}} R_{4\Delta HB} \quad (4^*)$$

$$R = 0 ; \frac{\partial C_j^*}{\partial R} = 0 \quad (5^*)$$

$$R = 1 ; C_j^* = C_{L,j}^* \quad (6^*)$$

$$V_{L,0} \cdot \frac{d(V_L^* \cdot C_{L,4\Delta HB}^*)}{dT} = - \left(\frac{\partial C_{4\Delta HB}^*}{\partial R} \right)_{R=1} \cdot \frac{3m_{CA}}{\rho_p} \quad (7^*)$$

$$C_{L,O_2}^* = \frac{P_{O_2}}{He^* \cdot C_{L,4\Delta HB0}} \quad (8^*)$$

3) Méthode de collocation orthogonale

Cette méthode, développée par Villadsen et Stewart (1967), s'appuie sur l'hypothèse que l'on peut écrire les variables $C_j^*(R, T)$ sous la forme d'une somme de polynômes de degré n en R^2 :

$$C_j^*(R, T) = \sum_{k_j=1}^n d_{k_j} \cdot R^{2k_j}$$

On peut alors calculer les dérivées d'ordre 1 et 2 selon :

$$\frac{\partial C_{i,j}^*(R, T)}{\partial R} = \sum_{k=1}^{n+1} A_{ik} \cdot C_{k,j}^*$$

$$\frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \cdot \frac{\partial C_{i,j}^*(R, T)}{\partial R} \right) = \sum_{k=1}^{n+1} B_{ik} \cdot C_{k,j}^*$$

Les termes des matrices de collocation correspondant respectivement au gradient (A_{ik}) et au laplacien (B_{ik}) sont donnés dans la publication de Villadsen pour $n = 3$ (le 4^e point correspondant à la surface du catalyseur) et le cas de la symétrie sphérique. Ils sont rappelés dans le paragraphe suivant.

Un algorithme est également fourni pour le calcul des matrices d'ordres supérieurs.

Pour $n = 3$, les équations dans le grain s'écrivent finalement :

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{1,4\Delta HB}^*}{\partial T} + \frac{\rho'_p \cdot q_{\max}}{C_{L,4\Delta HB0}} \cdot \frac{\partial q_{1,4\Delta HB}^*}{\partial T} = (B_{11} \cdot C_{1,4\Delta HB}^* + B_{12} \cdot C_{2,4\Delta HB}^* + B_{13} \cdot C_{3,4\Delta HB}^* + B_{14} \cdot C_{4,4\Delta HB}^*) - \frac{d_p^2 \cdot R_{1,4\Delta HB}}{4 \cdot D'_{e,4\Delta HB} \cdot C_{L,4\Delta HB0}} \quad (1^2-1)$$

$$q_{1,4\Delta HB}^* = \frac{K_{L,4\Delta HB} \cdot C_{1,4\Delta HB}^*}{\frac{1}{C_{L,4\Delta HB0}} + K_{L,4\Delta HB} \cdot C_{1,4\Delta HB}^*} \quad (2^2-1)$$

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{1,02}^*}{\partial T} = \frac{D'_{e,02}}{D'_{e,4AHB}} \cdot (B_{11} \cdot C_{1,02}^* + B_{12} \cdot C_{2,02}^* + B_{13} \cdot C_{3,02}^* + B_{14} \cdot C_{4,02}^*) - 7 \cdot \frac{d_p^2 \cdot R_{1,4AHB}}{4 \cdot D'_{e,4AHB} \cdot C_{L,4AHB0}} \quad (4'-1)$$

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{2,4AHB}^*}{\partial T} + \frac{\rho'_p \cdot q_{\max}}{C_{L,4AHB0}} \cdot \frac{\partial q_{2,4AHB}^*}{\partial T} = (B_{21} \cdot C_{1,4AHB}^* + B_{22} \cdot C_{2,4AHB}^* + B_{23} \cdot C_{3,4AHB}^* + B_{24} \cdot C_{4,4AHB}^*) - \frac{d_p^2 \cdot R_{2,4AHB}}{4 \cdot D'_{e,4AHB} \cdot C_{L,4AHB0}} \quad (1'-2)$$

$$q_{2,4AHB}^* = \frac{K_{L,4AHB} \cdot C_{2,4AHB}^*}{\frac{1}{C_{L,4AHB0}} + K_{L,4AHB} \cdot C_{2,4AHB}^*} \quad (2'-2)$$

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{2,02}^*}{\partial T} = \frac{D'_{e,02}}{D'_{e,4AHB}} \cdot (B_{21} \cdot C_{1,02}^* + B_{22} \cdot C_{2,02}^* + B_{23} \cdot C_{3,02}^* + B_{24} \cdot C_{4,02}^*) - 7 \cdot \frac{d_p^2 \cdot R_{2,4AHB}}{4 \cdot D'_{e,4AHB} \cdot C_{L,4AHB0}} \quad (4'-2)$$

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{3,4AHB}^*}{\partial T} + \frac{\rho'_p \cdot q_{\max}}{C_{L,4AHB0}} \cdot \frac{\partial q_{3,4AHB}^*}{\partial T} = (B_{31} \cdot C_{1,4AHB}^* + B_{32} \cdot C_{2,4AHB}^* + B_{33} \cdot C_{3,4AHB}^* + B_{34} \cdot C_{4,4AHB}^*) - \frac{d_p^2 \cdot R_{3,4AHB}}{4 \cdot D'_{e,4AHB} \cdot C_{L,4AHB0}} \quad (1'-3)$$

$$q_{3,4AHB}^* = \frac{K_{L,4AHB} \cdot C_{3,4AHB}^*}{\frac{1}{C_{L,4AHB0}} + K_{L,4AHB} \cdot C_{3,4AHB}^*} \quad (2'-3)$$

$$\varepsilon'_p \cdot \frac{\partial C_{3,02}^*}{\partial T} = \frac{D'_{e,02}}{D'_{e,4AHB}} \cdot (B_{31} \cdot C_{1,02}^* + B_{32} \cdot C_{2,02}^* + B_{33} \cdot C_{3,02}^* + B_{34} \cdot C_{4,02}^*) - 7 \cdot \frac{d_p^2 \cdot R_{3,4AHB}}{4 \cdot D'_{e,4AHB} \cdot C_{L,4AHB0}} \quad (4'-3)$$

$$C_{4,4AHB}^* = C_{L,4AHB}^* \quad (6',8')$$

$$C_{4,O_2}^* = C_{L,O_2}^* = \frac{p_{O_2}}{He^*} \cdot \frac{1}{C_{L,4AHB0}}$$

$$V_{L,0} \cdot \frac{d(V_L^* \cdot C_{L,4AHB}^*)}{dT} = -(A_{41} \cdot C_{1,4AHB}^* + A_{42} \cdot C_{2,4AHB}^* + A_{43} \cdot C_{3,4AHB}^* + A_{44} \cdot C_{4,4AHB}^*) \cdot \frac{3 \cdot m_{CA}}{\rho_p} \quad (7')$$

On a donc réduit le système initial en un système d'équations algébriques et différentielles ordinaires.

4) Matrices de collocation pour la symétrie sphérique (d'après Villadsen et Stewart, 1967)

	B _{IK}			
	k = 1	k = 2	k = 4	k = 3
i = 1	- 23,8531	30,5937	- 9,7463	3,0057
i = 2	11,0999	- 43,2377	40,8188	- 8,6810
i = 3	- 3,3228	38,3568	- 125,4093	90,3753
i = 4	- 33,6756	152,3752	- 311,1996	192,5
A _{4k}	- 1,0727	5,3256	- 20,7528	16,5

ANNEXE 23. Validation de la méthode numérique d'intégration des équations différentielles partielles (méthode de collocation orthogonale à 4 points)

1) Diffusion transitoire

$$\varepsilon_p \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

$$t > 0 \quad r = d_p/2 \quad C = C_S$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0$$

$$t = 0 \quad \forall r \quad C = 0$$

Solution analytique :

$$\frac{C}{C_S} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot K_n(x) \cdot \exp(-\xi_n^2 \cdot \tau)$$

$$x = \frac{r}{r_p} ; \quad \tau = \frac{D}{\varepsilon_p \cdot r_p^2} \cdot t ; \quad a_n = \frac{2 \cdot (\sin \xi_n - \xi_n \cdot \cos \xi_n)}{\xi_n^2} ; \quad K_n(x) = \frac{\sin(\xi_n \cdot x)}{x}$$

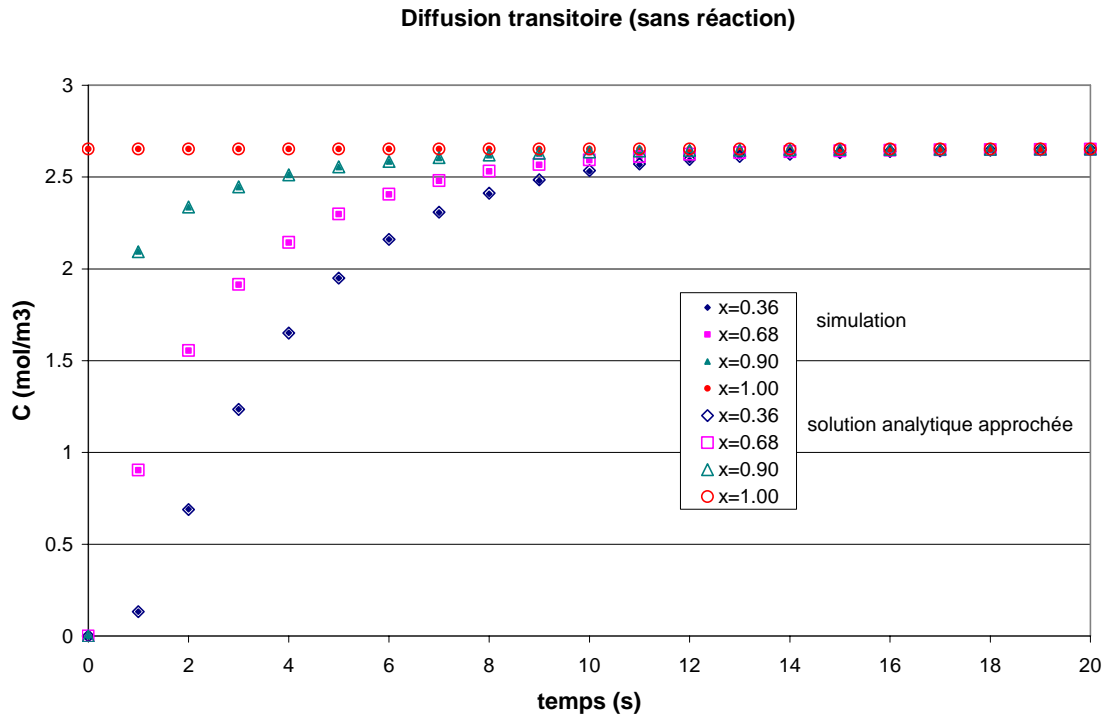
N	ξ_n	N	ξ_n
1	3,141592654	6	18,84955592
2	6,28318531	7	21,99114858
3	9,42477796	8	25,13274123
4	12,56637061	9	28,27433388
5	15,70796327	10	31,41592654

Exemple :

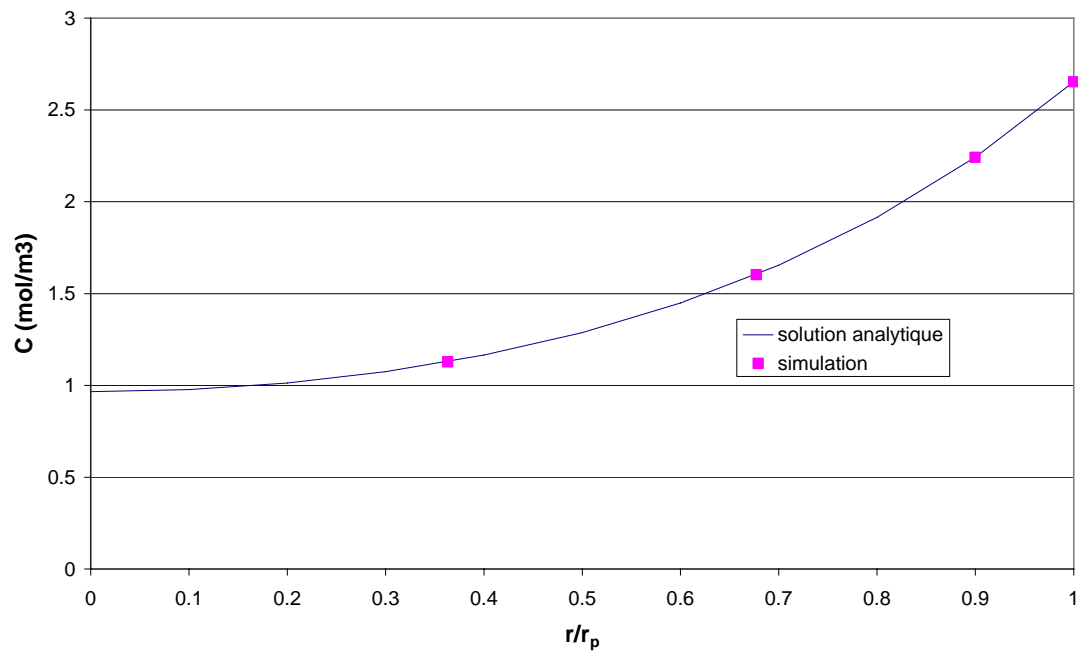
$$d_p = 10^{-3} \text{ m}$$

$$D/\varepsilon_p = 9,08 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

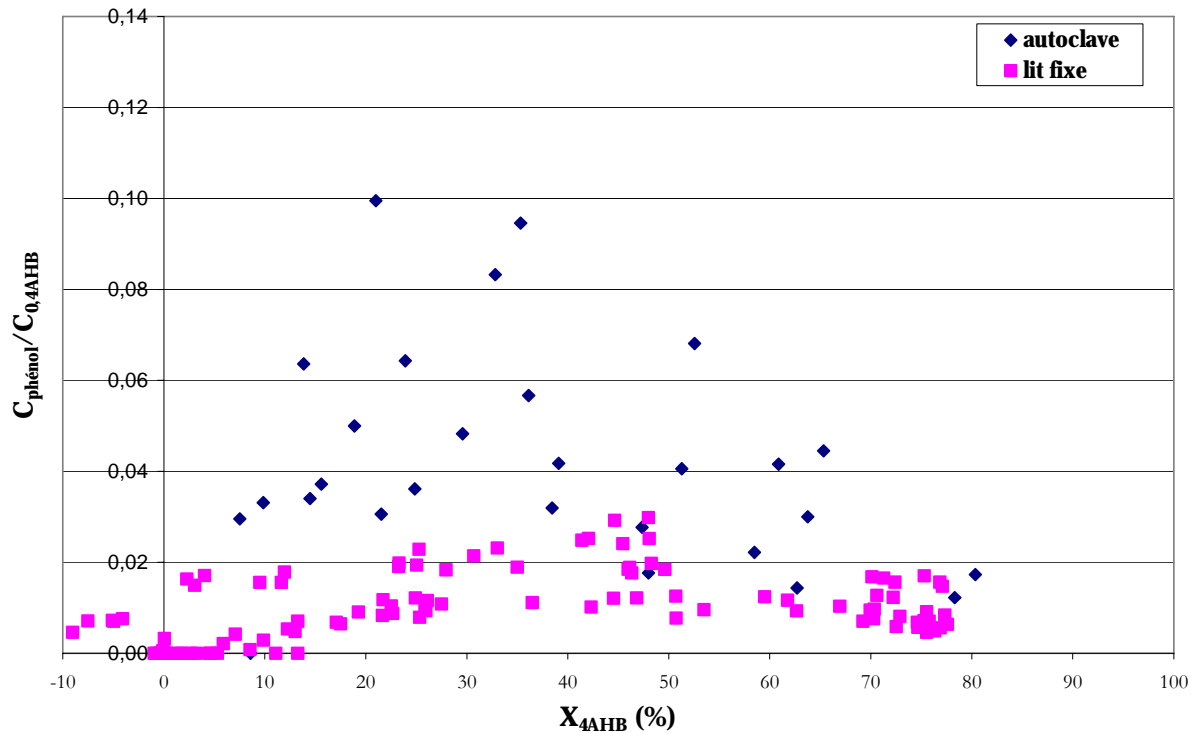
$$C_S = 2,653 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$



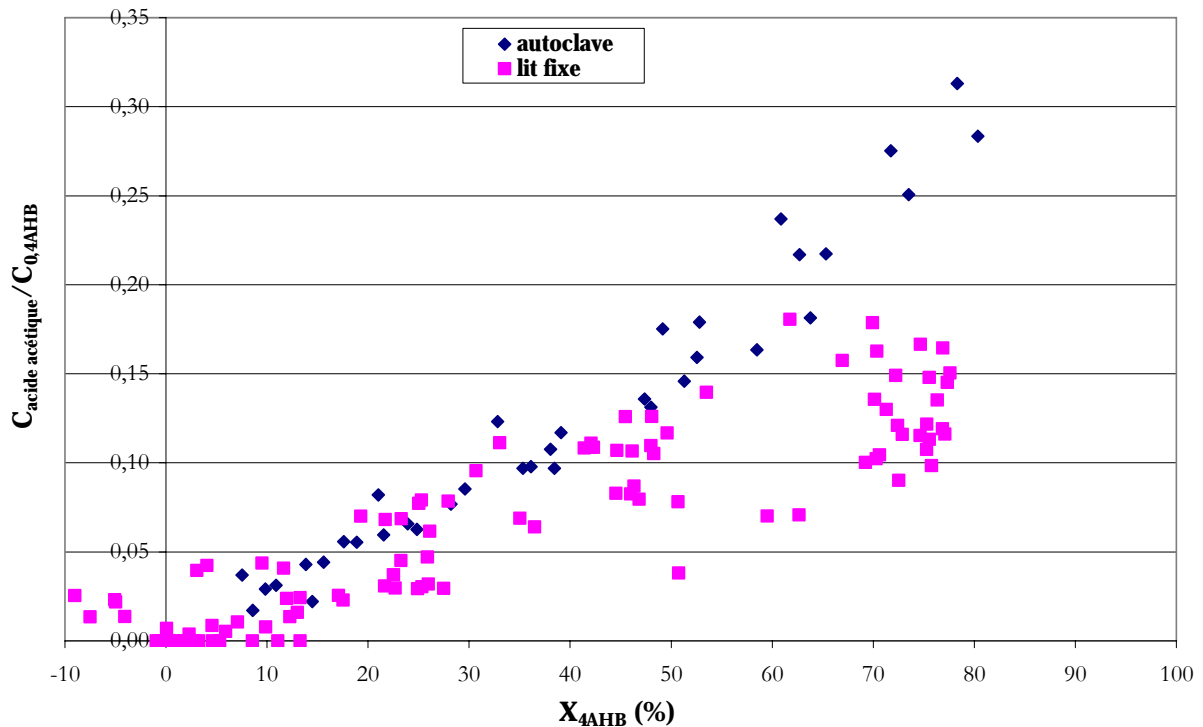
Réaction d'ordre 1 avec diffusion limitante (régime permanent)



ANNEXE 24. Comparaison de la formation des intermédiaires en réacteurs batch et continu pour l'oxydation du 4AHB



Formation du phénol au cours de l'oxydation du 4AHB en réacteurs batch et continu (écoulement ascendant)



Formation d'acide acétique au cours de l'oxydation du 4AHB en réacteurs batch et continu (écoulement ascendant)

ANNEXE 25. Résolution du modèle de réacteur à lit fixe noyé à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics : application à l'oxydation (totale) de l'acide 4-hydroxybenzoïque

Les équations de bilan dans les phases gaz et liquide, décrites dans le Chapitre IV, sont représentées par un modèle 1D fonction de la variable adimensionnelle $x = z/L_R$ (où L_R désigne la longueur du lit). A chaque coordonnée x du lit, on doit également associer un modèle décrivant les phénomènes à l'échelle d'une particule, représentative de toutes les particules situées à cette cote.

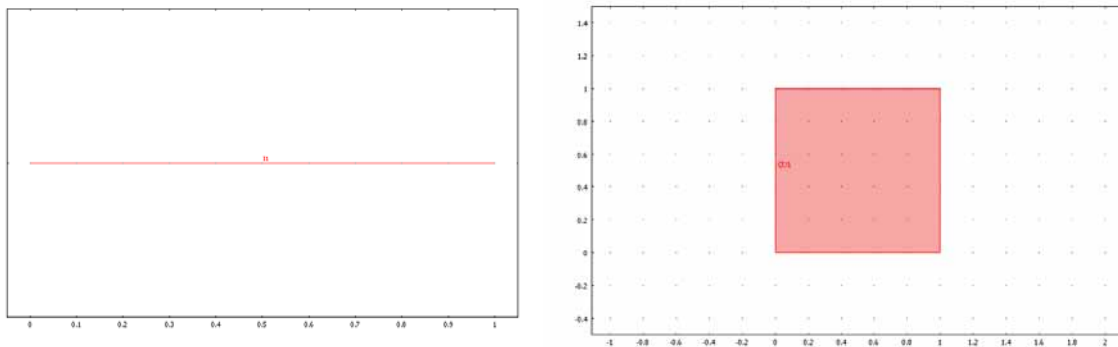
Comme les particules présentent une symétrie sphérique, une représentation 1D en fonction de la variable adimensionnelle $R = r/r_p$ peut être utilisée. Ces éléments 1D sont disposés côte à côte le long de x pour créer finalement une géométrie 2D des particules, dépendant de R et de x pour les conditions limites.

Ces 2 géométries (de la particule et du lit) sont doublement couplées : les concentrations et température dans le lit sont utilisées comme conditions limites de la particule et les flux de matière en surface des particules servent à calculer le terme de réaction dans le lit.

Les unités des variables sont données dans l'ANNEXE 26.

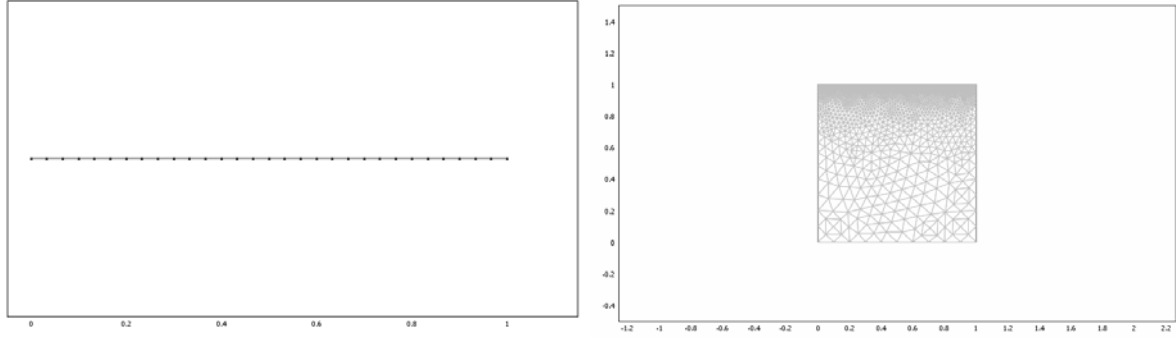
1. Représentation graphique

On définit alors dans COMSOL 2 domaines : 1 domaine « Réacteur », qui est figuré par une ligne de longueur 1 (associée à la coordonnée x) et un domaine « Particule », représentant l'ensemble des grains de catalyseur dans le lit et pour lequel on dessine un carré de 1 par 1 (associé aux coordonnées x et R).



Représentation des domaines « Réacteur » et « Particule »

On doit également spécifier un maillage pour chaque domaine. Pour le lit un maillage en 30 éléments a été choisi et pour la particule on a maillé plus finement près la frontière représentant la surface des particules de façon à calculer avec précision le flux : les éléments loin de la frontière ont une taille maximale de 0,2, tandis que près de la surface ils sont réduits à 0,01.



Maillage des domaines « Réacteur » et « Particule »

2. Domaine Particule

La coordonnée x ne servant qu'à situer les particules dans le lit, on est amené à utiliser une diffusion anisotrope dans le domaine, puisque la diffusion ne se fait effectivement que dans la direction R .

Les équations dans le domaine sont réécrites sous la forme :

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{D_{eA}(T) \cdot R^2}{r_p^2} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial R} \right) \right) - k_1 \cdot C_A \cdot X_B^\alpha \cdot R^2$$

$$0 = \left(\frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{D_{eB}(T) \cdot R^2}{r_p^2} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial R} \right) \right) - \nu_1 \cdot k_1 \cdot C_A \cdot X_B^\alpha \cdot R^2$$

soit encore :

$$\nabla(-D_A \cdot \nabla C_A) = R_A \text{ avec } D_A = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \frac{D_{eA} \cdot R^2}{r_p^2} \end{bmatrix} \text{ et } R_A = -k_1 \cdot C_A \cdot X_B^\alpha \cdot R^2$$

$$\nabla(-D_B \cdot \nabla C_B) = R_B \text{ avec } D_B = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \frac{D_{eB} \cdot R^2}{r_p^2} \end{bmatrix} \text{ et } R_B = -\nu_1 \cdot k_1 \cdot C_A \cdot X_B^\alpha \cdot R^2$$

Les conditions aux limites se mettent sous la forme :

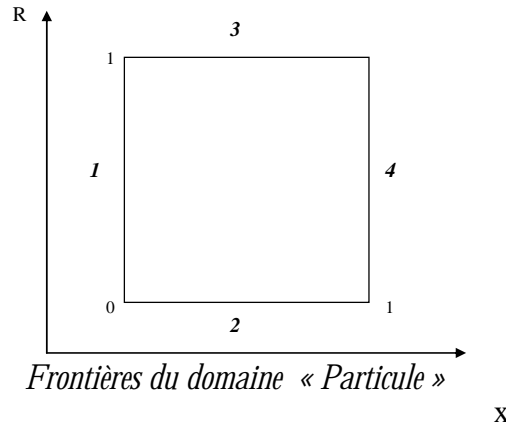
Frontières 1 et 4 : isolation

Frontière 2 : symétrie

Frontière 3 (surface du grain) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{D_{eA} \cdot R^2}{r_p^2} \right)_{R=1} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial R} = \frac{k_{LS,A}}{r_p} \cdot (C_{A-x} - C_A) \\ \left(\frac{D_{eB} \cdot R^2}{r_p^2} \right)_{R=1} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial R} = \frac{k_{LS,B}}{r_p} \cdot (C_{B-x} - C_B) \end{array} \right.$$

où C_{A-x} et C_{B-x} désignent les variables de couplage correspondant aux concentrations dans la phase liquide (respectivement C_{LA} et C_{LB}).



3. Domaine Réacteur

Bilans de matière

Phase liquide

En remplaçant z par L_{RX} dans les équations correspondantes du chapitre IV, on obtient :

$$0 = -\frac{\partial(u_{SL} \cdot C_{LA})}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\varepsilon_{Lext} \cdot D_{axLA}}{L_R} \cdot \frac{\partial C_{LA}}{\partial X} \right) - (1 - \varepsilon_B) \cdot \frac{3}{r_p} \cdot \frac{D_{eA}}{r_p} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial R} \Big|_{R=1} \cdot L_R$$

$$0 = -\frac{\partial(u_{SL} \cdot C_{LB})}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\varepsilon_{Lext} \cdot D_{axLB}}{L_R} \cdot \frac{\partial C_{LB}}{\partial X} \right) + [k_L a \cdot (C_{LB}^* - C_{LB})] \cdot L_R$$

$$- (1 - \varepsilon_B) \cdot \frac{3}{r_p} \cdot \frac{D_{eB}}{r_p} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial R} \Big|_{R=1} \cdot L_R$$

ce qui s'écrit aussi :

$$\nabla(-D'_A \cdot \nabla C_{LA} + u_L \cdot C_{LA}) = R'_A$$

$$\nabla(-D'_B \cdot \nabla C_{LB} + u_L \cdot C_{LB}) = R'_B$$

avec

$$D'_A = \frac{\varepsilon_{Lext} \cdot D_{axLA}}{L_R}, \quad D'_B = \frac{\varepsilon_{Lext} \cdot D_{axLB}}{L_R}, \quad u_L = u_{SL}, \quad R'_A = -\frac{6}{d_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot N_{A-x} \cdot L_R,$$

$$R'_B = k_L a \cdot (C_{LB}^* - C_{LB}) \cdot L_R - \frac{6}{d_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot N_{B-x} \cdot L_R$$

où N_{A-x} et N_{B-x} désignent les variables de couplage correspondant aux flux de matière en surface de la particule :

$$N_{A-x} = \frac{D_{eA}}{r_p} \cdot \left(\frac{\partial C_A}{\partial R} \right)_{R=1}, \quad N_{B-x} = \frac{D_{eB}}{r_p} \cdot \left(\frac{\partial C_B}{\partial R} \right)_{R=1}$$

Phase gaz

En procédant de façon analogue à la phase liquide, on obtient :

$$0 = -\frac{\partial(u_{SG} \cdot C_{GB})}{\partial X} - k_L a \cdot (C_{LB}^* - C_{LB}) \cdot L_R$$

soit encore :

$$\nabla(-D''_B \cdot \nabla C_{GB} + u_G \cdot C_{GB}) = R''_B$$

avec

$$D''_B = \frac{\varepsilon_{Gext} \cdot D_{axGB}}{L_R}, \quad u_G = u_{SG}, \quad R''_B = -k_L a \cdot (C_{LB}^* - C_{LB}) \cdot L_R$$

(avec D_{axGB} fixée à une valeur très faible = 10^{-8})

Bilan thermique

$$0 = -(u_{SG} \cdot \rho_G \cdot C_{PG} + u_{SL} \cdot \rho_L \cdot C_{PL}) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{h_w \cdot A_1}{V_R} \cdot (T - T_W) \cdot L_R$$

$$- \Delta H_R \cdot \frac{3}{r_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot \frac{D_{eA}}{r_p} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial R} \Big|_{R=1} L_R - \Delta H_{ev,sol} \cdot \frac{\Phi_{sol}}{S_R} \cdot L_R$$

ce qui se présente sous la forme :

$$\nabla(-k \cdot \nabla T') = Q - \rho \cdot C_p \cdot U \cdot \nabla T'$$

avec $T' = T - 273,15$

$$k = k_{ax}/L_R \text{ (} k_{ax} \text{ fixée à une valeur très faible = } 10^{-8}\text{), } \rho = 1, C_p = 1,$$

$$U = u_{SG} \cdot \rho_G \cdot C_{PG} + u_{SL} \cdot \rho_L \cdot C_{PL}$$

$$Q = -\frac{h_w \cdot 4}{d_R} \cdot ((T' + 273,15) - T_W) \cdot L_R - \Delta H_R \cdot \frac{6}{d_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot N_{A_x} \cdot L_R - \Delta H_{ev,sol} \cdot \frac{\phi_{sol}}{S_R} \cdot L_R$$

Conditions aux limites

- $x = 0$

$$-D'_A \cdot \nabla C_{LA} + u_L \cdot C_{LA} = N_{LA0}$$

$$-D'_B \cdot \nabla C_{LB} + u_L \cdot C_{LB} = N_{LB0}$$

$$-D'_B \cdot \nabla C_{GB} + u_G \cdot C_{GB} = N_{GB0}$$

$$-k \cdot \nabla T' + \rho \cdot C_p \cdot U \cdot T' = q_0$$

avec

$$D'_A = \frac{\varepsilon_{Lext} \cdot D_{axLA}}{L_R}, D'_B = \frac{\varepsilon_{Lext} \cdot D_{axLB}}{L_R}, D''_B = \frac{\varepsilon_{Gext} \cdot D_{axGB}}{L_R}, u_L = u_{SL}, u_G = u_{SG},$$

$$N_{LA0} = u_{SL} \cdot (C_{LA})_{entrée}, N_{LB0} = u_{SL} \cdot (C_{LB})_{entrée}, N_{GB0} = u_{SG} \cdot (C_{GB})_{entrée}$$

$$k = k_{ax} / L_R, \rho = 1, C_p = 1, U = u_{SG} \cdot \rho_G \cdot C_{PG} + u_{SL} \cdot \rho_L \cdot C_{PL},$$

$$q_0 = (u_{SG} \cdot \rho_G \cdot C_{PG} + u_{SL} \cdot \rho_L \cdot C_{PL}) \cdot (T_0 - 273,15)$$

- $x = 1$

$$\frac{\partial C_{LB}}{\partial x} = 0, \frac{\partial C_{LA}}{\partial x} = 0, \frac{\partial C_{GB}}{\partial x} = 0, \frac{\partial T'}{\partial x} = 0$$

Flux d'évaporation

Il est calculé selon :

$$\int_0^z \Phi_{sol}(z) dz = \frac{P_{sol}^v}{P_{total}} \cdot \left[(n_{Gtotal})_{entrée} - (n_{Gsol})_{entrée} \cdot \frac{P_{total}}{P_{sol}^v} - S_R \cdot \frac{(u_{SL} \cdot \rho_L)_{entrée}}{\rho_L} \cdot (v_1 - v_2) \cdot ((C_{LA})_{entrée} - C_{LA}) \right]$$

$$\left[1 - \frac{P_{sol}^v}{P_{total}} - (v_1 - v_2) \cdot \frac{0,018}{\rho_L} \cdot \frac{P_{sol}^v}{P_{total}} \cdot ((C_{LA})_{entrée} - C_{LA}) \right]$$

d'après les équations définissant le débit molaire d'eau vaporisée, le débit molaire total de gaz et l'équilibre liquide-vapeur (Chapitre IV), ainsi que la vitesse de liquide :

$$u_{SL} = \frac{(u_{SL} \cdot \rho_L)_{entrée}}{\rho_L} - \frac{0,018 \cdot \int_0^z \Phi_{sol}(z) dz}{S_R \cdot \rho_L}$$

Φ_{sol} est alors obtenu à partir de $\Phi_{sol} = \frac{1}{L_R} \cdot \frac{d}{dx} \left(\int_0^z \Phi_{sol}(z) dz \right)$ en dérivant analytiquement l'expression précédente.

4. Couplage entre les 2 domaines

Les 2 domaines (« grain » et « réacteur ») étant décrits séparément, il faut définir les variables d'échange entre ces 2 entités.

Sur le logiciel COMSOL, le couplage entre les variables des 2 domaines se fait en utilisant ce que l'on appelle des « variables d'extrusion », « sur sous domaine » (si elles sont définies dans tout le domaine) ou « sur frontière » (si elles ne sont définies qu'à la frontière du domaine).

Dans le *domaine Réacteur* on définit ainsi les variables d'extrusion :

$$\begin{aligned} C_{A_x} &= C_{LA} \\ C_{B_x} &= C_{LB} \\ T_{_x} &= T \end{aligned}$$

qui seront utilisées sur la frontière 3 du domaine Particule ou en tout point de la Particule. (nous utilisons aussi la « transformation générale x : x » pour associer la coordonnée x du réacteur à celle « virtuelle » du grain).

A la *frontière 3 du domaine Particule*, on définit de même les variables d'extrusion :

$$\begin{aligned} N_{A_x} &= \frac{D_{eA}}{r_p} \cdot \left(\frac{\partial C_A}{\partial R} \right)_{R=1} \\ N_{B_x} &= \frac{D_{eB}}{r_p} \cdot \left(\frac{\partial C_B}{\partial R} \right)_{R=1} \end{aligned}$$

qui seront utilisées dans le domaine Réacteur.

ANNEXE 26. Paramètres du modèle à lit fixe d'oxydation de l'acide 4-hydroxybenzoïque pour le cas de référence

Le cas de référence correspond aux conditions suivantes :

- débit de liquide = 1 kg.h⁻¹
- teneur en 4AHB = 2 · 10⁻³ kg/kg
- débit de gaz = 100 NL/h
- température de paroi = 140°C
- température d'entrée = 40°C
- pression totale = 6 bar
- mélange O₂/N₂ : 85/15

Constantes du modèle

d_R (m)		$2,54 \cdot 10^{-2}$
L_R (m)		1,2
S_R (m ²)	$\frac{\pi \cdot d_R^2}{4}$	$5,07 \cdot 10^{-4}$
V_R (m ³)	$S_R \cdot L_R$	$6,08 \cdot 10^{-4}$
ε_B		0,49
r_p (m)		$0,625 \cdot 10^{-3}$
ε_p		0,487
τ_p		3
ν_1		7
ν_2		7
α		0,5
Conditions opératoires		
$(T)_{\text{entrée}}$ (K)		313,15
Q_{G0} (NL/h)		100
w_{O_2}		0,85
F_{L0} (kg.h ⁻¹)		1
P_{total} (bar)		6
T_W (K)		413,15
C'_{LA0} (kg/kg)		$2 \cdot 10^{-3}$
P'_{sol0} (bar)		0,074
$(\rho_L)_{\text{entrée}}$ (kg.m ⁻³)		992,2
$(\rho_G)_{\text{entrée}}$ (kg.m ⁻³)		6,62

$(D_{vap})_{entrée}$ (kg.h ⁻¹)	$\frac{\frac{P_{sol0}^v}{P_{total}} \cdot Q_{G0} \cdot 0,018}{\left(1 - \frac{P_{sol0}^v}{P_{total}}\right) \cdot 22,4}$	0,001
$(u_{SL})_{entrée}$ (m.s ⁻¹)	$\frac{(F_{L0} - (D_{vap})_{entrée})}{(\rho_L)_{entrée} \cdot 3600 \cdot S_R}$	5,52 · 10 ⁻⁴
$(C_{LA})_{entrée}$ (mol.m ⁻³)	$\frac{F_{L0} \cdot C_{LA0}}{(F_{L0} - (D_{vap})_{entrée})} \cdot \frac{(\rho_L)_{entrée}}{138,12 \cdot 10^{-3}}$	14,38
$(P_{O2})_{entrée}$ (bar)	$w_{O2} \cdot (P_{total} - P_{sol0}^v)$	5,04
$(C_{GB})_{entrée}$ (mol.m ⁻³)	$\frac{(P_{O2})_{entrée} \cdot 10^5}{8,314 \cdot (T)_{entrée}}$	193,5
$(n_{Gtotal})_{entrée}$ (mol.s ⁻¹)	$\frac{Q_{G0}}{22,4 \cdot 3600 \left(1 - \frac{P_{sol0}^v}{P_{total}}\right)}$	0,00126
$(u_{SG})_{entrée}$ (m.s ⁻¹)	$\frac{(n_{Gtotal})_{entrée} \cdot 8,314}{S_R \cdot P_{total} \cdot 10^5} \cdot (T)_{entrée}$	0,0108
He_0^{**} (bar)		52754,8
$(C_{LB})_{entrée}$ (mol.m ⁻³)	$\frac{(P_{O2})_{entrée} \cdot (\rho_L)_{entrée}}{He_0^{**} \cdot 18 \cdot 10^{-3}}$	5,26
$(C_{LB}^*)_{entrée}$ (mol.m ⁻³)	$\frac{(C_{GB})_{entrée} \cdot 8,314}{He_0^{**} \cdot 10^5 \cdot 18 \cdot 10^{-3}} \cdot (T)_{entrée} \cdot (\rho_L)_{entrée}$	5,26
$(n_{Gsol})_{entrée}$ (mol.s ⁻¹)	$\frac{Q_{G0}}{22,4 \cdot 3600 \cdot \left(1 - \frac{P_{sol0}^v}{P_{total}}\right)} \cdot \frac{P_{sol0}^v}{P_{total}}$	1,56 · 10 ⁻⁵
Paramètres hydrodynamiques et de transfert (calculés à 413,15 K)		
\mathcal{E}_{Lext}	Yang et coll. (1989)	0,332
\mathcal{E}_{Gext}	$\mathcal{E}_B \cdot \mathcal{E}_{Lext}$	0,158
D_{axLA} (m ² .s ⁻¹)	Syaiful (1992), corrigée par Stüber (1995)	6,40 · 10 ⁻⁵
D_{axLB} (m ² .s ⁻¹)	Syaiful (1992), corrigée par Stüber (1995)	6,40 · 10 ⁻⁵
$k_{LS,A}$ (m.s ⁻¹)	Specchia et coll. (1978)	3,04 · 10 ⁻⁴
$k_{LS,B}$ (m.s ⁻¹)	Specchia et coll. (1978)	7,77 · 10 ⁻⁴
k_{LA} (s ⁻¹)	Saada (1972)	0,134
D_{axGB} (m ² .s ⁻¹)		10 ⁻⁸
k_{ax} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)		10 ⁻⁸
h_w (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Sokolov et Yablokova (1983)	511

Réaction		
k_{10} (mL ³ .mCA ⁻³ .s ⁻¹)		1,167 · 10 ¹⁴
E_I (J.mol ⁻¹)		114636
ΔH_R (J.mol ⁻¹)		-3 · 10 ⁶

Paramètres variables

Propriétés physico-chimiques (ici calculées à 413,15K)

ρ_L (kg.m ⁻³)	926
ρ_G (kg.m ⁻³)	3,89
μ_L (Pa.s)	1,93 · 10 ⁻⁴
D_{mA} (m ² .s ⁻¹)	5,77 · 10 ⁻⁹
D_{mB} (m ² .s ⁻¹)	2,36 · 10 ⁻⁸
D_{eA} (m ² .s ⁻¹)	9,37 · 10 ⁻¹⁰
D_{eB} (m ² .s ⁻¹)	3,82 · 10 ⁻⁹
He^{**} (bar)	63370,4
C_{PL} (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	4286,6
C_{PG} (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	1050,3
P^v_{sol} (bar)	3,63
$\Delta H_{ev,sol}$ (J.mol ⁻¹)	39303,3

Références bibliographiques

Références bibliographiques

A

- Aguilar, C., Garcia, R., Soto-Garrido, G., Arriagada, R. (2003). Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon, *Appl. Catal. B: Environ.*, 46, 229-237.
- Akolekar, D.B., Bhargava, S.K., Shirgoankar, I., Prasad, J. (2002). Catalytic wet oxidation: an environmental solution for organic pollutant removal from paper and pulp industrial waste liquor, *Appl. Catal. A: Gen.*, 236, 255-262.
- Akyurtlu, J.F., Akyurtlu, A., Kovenklioglu, S. (1998). Catalytic oxidation of phenol in aqueous solutions, *Catalysis Today*, 40, 343-352.
- Alkhamis, K.A., Wurster, D.E. (2002). Prediction of Adsorption from Multicomponent Solutions by Activated Carbon Using Single-Solute Parameters. Part II - Proposed Equation, *AAPS PharmSciTech*, 3 (3) article 23 (<http://www.aapspharmscitech.org>).
- Alvarez, P.M., Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Masa, F.J., Medina, F. (2005). Ozonation of activated carbons: effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 283, 503-512.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. (1999). Advanced Oxidation Process (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- Arnaud, P. (1996). Chimie organique - cours, 16^e édition, Dunod.
- Atwater, J.E., Akse, J.R., Mckinnis, J.A., Thompson, J.O. (1997). Low temperature aqueous phase catalytic oxidation of phenol, *Chemosphere*, 34, 203-212.
- Awad, R.M., Nusayr, A. (1989). *J. Separation Science and Technology*, 24 (9&10), 697.

B

- Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F. (1988). *Active Carbon*, New York..
- Bansal, R.C., Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*, Taylor&Francis Group.
- Barbier, Jr., J., Delanoe, F., Jabouille, F., Duprez, D., Blanchard, G., Isnard, P. (1998). Total oxidation of acetic acid in aqueous solutions over noble metal catalysts, *Journal of Catalysis*, 177, 378-388.
- Bart, H.J., von Gemmingen, U. (2005). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, article « Adsorption ».
- Baudu, M., Le Cloires, P., Martin, G. (1989). Modélisation des isothermes d'adsorption sur charbon actif des composés aromatiques en solution aqueuse, *Chem. Eng. J.*, 41, 81-89.
- Baussaron, L. (2005). Etude du mouillage partiel et du transfert de matière liquide-solide en réacteur à lit fixe arrosé, *Thèse de l'INP Toulouse* (France).
- Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., Peres, J. A. (2001a). Comparison of the degradation of p-hydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation processes, *Chemosphere*, 42, 351.

Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Peres, J.A. (2001b). Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters, *Water Research*, 35 (4), 1077-1085.

Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Peres, J.A. (2001c). Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO₂/UV radiation: comparison and modeling of reaction kinetic, *J. Hazard. Mater.*, B83, 255-264.

Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Peres, J.A., Domingues, J.R. (2000). Kinetics of p-hydroxybenzoic acid photodecomposition and ozonation in a batch reactor, *J. Hazard. Mater.*, B73, 161-178.

Beziat, J.C., Besson, M., Gallezot, P., Durecu, S. (1999). Catalytic Wet Air Oxidation on a Ru/TiO₂ Catalyst in a Trickle-Bed Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1310-1315.

Boonamnuayvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon W. (2004). The preparation and characterisation of activated carbon from coffee residue, *J. Chem. Eng. Japan*, 37 (12), 1504-1512.

C

Cheung, C.W., Ko, D.C.K., Porter, J.F., McKay, G. (2003). Binary Metal Sorption on Bone Char Mass Transport Model Using IAST, *Langmuir*, 19 (10), 4144 -4153.

Choy, K.K., Porter, J.F., McKay, G. (2004). Single and multicomponent equilibrium studies for the adsorption of acidic dyes on carbon from effluents, *Langmuir*, 20, 9646-9656.

Colin-Cruz, A., Barrera-Diaz, C., Jiménez Maleon, M.C.M., Cheick Fall (2003). Activated Carbon from Sewage Sludges, *4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4 ; GRANADA (Spain) ; 21-25 Septembre*.

Constantin, H., Fick, M. (1997). Influence of C-sources on the denitrification rate of a high-nitrate concentrated industrial wastewater, *Water Research*, 31, 583-589.

Costa, E., Calleja, G., Marijuan, L. (1989). Comparative adsorption of phenol, p-nitrophenol and p-hydroxybenzoic acid on activated carbon, *Adsorp. Sci. Technol.*, 5, 213-229.

Coughlin, R.W., Ezra, F.S. (1968). Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 2, 291-297.

D

Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, *Chemosphere*, 58, 1049-1070.

Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S. (2003). Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX, *Colloids Surf. A*, 214, 181-193.

Dec, J., Haider, K., Bollag, J.M. (2003). Release of substituents from phenolic compounds during oxidative coupling reactions, *Chemosphere*, 52, 549-556.

Delmas, H., Wilhelm, A.M., Polaert, I, Fabregat, A., Stüber, F., Font, J. (2002). Sequential process of adsorption and catalytic oxidation on activated carbon for (pre)treatment of water polluted by non-biodegradable organic products, *Fr (2002) FRXXBL FR 2826356 A1 20021227*.

- Deng, X.H., Yue, Y.H., Gao, Z. (1997). Preparation and characterization of active carbon adsorbents for wastewater treatment from elutrilithe, *J. Colloid Interf. Sci.*, 192, 475–480.
- Devlin, H.R., Harris, I.J. (1984). Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 23, 387-392.
- Diaz, M., Vega, A., Coca, J. (1987). Correlation for the estimation of gas – liquid diffusivity, *Chem. Eng. Comm.*, 52, 271.
- Do, D.D. (1989). *Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering*, Imperial College Press (vol.2).
- Dubinín, M.M. (1979). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, p.1961.
- Dudukovic, M.P., Larachi, F., Mills, P.L. (2002). Multiphase catalytic reactors: a perspective on current knowledge and future trends, *Catalysis Review*, 44 (1), 123-246.
- Duprez, S., Delano, F., Barbier, J., Isnard, P., Blanchard, G. (1996). Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media, *Catalysis Today*, 29, 317-322.

E

- Eftaxias, A. (2002). Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol in a Trickle Bed Reactor: Kinetics and Reactor Modelling, *Ph. D. thesis*, Universitat Rovira i Virgili, Tarragone (Espagne).
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodriguez, M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Research*, 36, 1034-1042.

F

- Fennimore, J., Ruder, G., Simmonite, D. (1978), *U.S. Patent*, 4, 076, 892, Frb. 28.
- Fortuny, A., Ferrer, C., Bengoa, C., Font, J., Fabregat, A. (1995). Catalytic removal of phenol from aqueous phase using oxygen or air as oxidant, *Catalysis Today*, 24, 79-83.
- Fortuny, A., Font, J., Fabregat, A. (1998). Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, 19, 165-173.
- Fortuny, A., Miró, C., Font, J., Fabregat, A. (1999). Three-phase reactors for environmental remediation catalytic wet oxidation of phenol using active carbon, *Catalysis Today*, 48, 323-328.
- Franz, M., Arafat, H.A., Pinto, N.G. (2000). Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, 38, 1807–1819.
- Freundlich, H. (1926). *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London.
- Fritz, W., Schlünder, E.U. (1981). Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon, *J. Chem. Eng. Sci.*, 36, 721-730.

G

- Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Alvarez, P., Masa, F.J. (2003). Activated carbon adsorption of some phenolic compounds, *Adsorption*, 9, 107-115.
- García Galdo, J., Jáuregui Haza, U. (2001). Análisis de los modelos para describir el equilibrio de adsorción en sistemas cromatográficos, *Revista Facultad de Ingeniería*, 23, 55-70.

Gomez, H.T., Samant, P.V., Serp, Ph., Kalck, Ph., Figueiredo, J.L., Faria, J.L. (2004). Carbon nanotubes and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B: Environ.*, 54, 175-182.

Grant, T.M., King, K.J. (1990). Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 264-271.

Gregg, S.J., Sing, K.S. (1982). *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London.

H

Hamoudi, S., Sayari, A., Belkacemi, K., Bonneviot, L., Larachi, F., (2000). Catalytic wet oxidation of phenol over $Pt_xAg_{1-x}MnO_2/CeO_2$ catalysts, *Catalysis Today*, 62, 379-388.

Heimbuch, J.A., Wilhelmi, A.R. (1985), Wet air oxidation - a treatment means for aqueous hazardous waste streams, *J. Hazard. Mater.*, 12, 187-200.

Hindmarsh, A.C. (1980). LSODE and LSODI, two new initial value ordinary differential equation solvers, *ACM SIGNUM Newsletter*, 15 (4), 10-11.

Hocevar, S., Krasovec, U.O., Orel, B., Arico, A.S., Kim, H. (2000). CWO of phenol on two differently prepared $CuO-CeO_2$ catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, 28, 113-125.

Hu, X., Lei, L., Chen, G., Yue, P.L. (2001). On the degradability of printing and dyeing wastewater by wet air oxidation, *Water Research*, 35 (8), 2078-2080.

Hussain, S.T., Sayari, A., Larachi, F. (2001). Novel K-Doped Mn-Ce-O Wet Oxidation Catalysts with Enhanced Stability, *J. of Catalysis*, 201, 153-157.

I

Iyer, K.P.D., Wariyar, N.S. (1966). *J. Proc. Inst. Chem. (India)*, 38, 221.

J

Julcour, C. (1999). Réacteur catalytique à lit fixe et co-courant ascendant : modélisation dynamique, sélectivité et comparaison avec le co-courant descendant, *Thèse de l'INP Toulouse* (France).

K

Khadilkar, M.R., Wu, Y.X., Al-Dahhan, M.H., Dudukovic, M.P., Colakyan, M. (1996). Comparison of trickle-bed and upflow reactor performance at high pressure: Model predictions and experimental observations, *Chem. Eng. Sci.*, 51, 2139-2148.

Keith, L.H., Telliard, W.A. (1979). Priority pollutants. I. A perspective view., *Environ. Sci. Technol.*, 13, 416-423.

Kolaczowski, S. T., Plucinski, P., Beltran, F. J., Rivas, F. J., McLurgh, D. B. (1999). Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design, *Chem. Eng. J.*, 73, 143-160.

Kragelund, L., Nybroe, O. (1996). Competition between *Pseudomonas fluorescens* Ag1 and *Alcaligenes eutrophus* JMP134 (pJP4) during colonization of barley roots, *FEMS Microbiology Ecology*, 20, 41-51.

Kunii D., Levenspiel. O. (1969). *Fluidization Engineering*, Wiley.

L

Laszlo, K., Bota, A., Nagy, L.G., Cabasso, I. (1999). Porous carbon from polymer waste materials, *Colloid Surface A*, 151, 311–320.

Langmuir, I. (1918). The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.

Le Lann (1996). Internal Report, User Manual.

Leng, C.C., Pinto, N.G. (1997). Effects of surface properties of activated carbons on adsorption behaviors of selected aromatics, *Carbon*, 35 (9), 1375-1385.

Leon, C.A., Solar, J.M., Calemma, V., Radovic, L.R. (1992). Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, *Carbon*, 30 (5), 797-811.

LeVan, M.D., Vermeulen, T. (1981). Binary Langmuir-like and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions, *J. Phys. Chem.*, 85, 3247-3250.

Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U. (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon*, 40, 2085–2100.

Lillo-Ródenas, M.A., Fletcher, A.J. , Thomas, K.M., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. (2006). Competitive adsorption of a benzene–toluene mixture on activated carbons at low concentration, *Carbon*, 44 (8), 1455-1463.

Liu, X., Pinto, N.G. (1997). Ideal adsorbed phase model for adsorption of phenolic compounds on activated carbon, *Carbon*, 35, 1387–1397.

Lu, Q., Sorial, G.A. (2004). Adsorption of phenolics on activated carbon—impact of pore size and molecular oxygen, *Chemosphere*, 55, 671-679.

Luck, F., Djafer, M., Bourbigot, M.M. (1995). Catalytic wet air oxidation of biosolids in a monolithic reactor, *Catalysis Today*, 24, 73-78.

Luck, F. (1999). Wet air oxidation: past, present and future, *Catalysis Today*, 53, 81-91.

M

Magne, P., Walker, P.L. (1986). Phenol adsorption on activated carbons: application to the regeneration of the activated carbons polluted with phenol, *Carbon*, 24, 101-107.

Matatov-Meytal, Y.I., Sheintuch, M. (1998). Catalytic abatement of water pollutants, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 309-326.

Mattson, J.S., Mark Jr., H.B., Malbin, M.D., Weber Jr., W.J., Crittenden, J.C. (1969). Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols, *J. Colloid Interf. Sci.*, 31, 116–130.

McKay, G. (1982). Adsorption of Dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon: equilibrium and batch contact time studies, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 32, 759-772.

- McKay, G., Al Duri, B. (1989). Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlations, *Chem. Eng. J.*, 41, 9-23.
- Miranda, M.A., Galindo, F., Amat, A.M., Arques, A. (2001). Pyrylium salt-photosensitised degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewaters with solar light. Part II. Benzoic acid derivatives, *Appl. Catal. B: Environ.*, 30, 437-444.
- Monneyron, P., Faur-Brasquet, C., Sakoda, A., Suzuki, M., Le Cloirec P. (2002). Competitive Adsorption of Organic Micropollutants in the Aqueous Phase onto Activated Carbon Cloth: Comparison of the IAS Model and Neural Networks in Modeling Data, *Langmuir*, 18 (13), 5163-5169.
- Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Lopez-Ramon, M.V., Carrasco-Marin, F. (1995). Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal, *Carbon*, 33, 845-851.
- Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42, 83-94.
- Morimoto, T., Tashiro, F., Nagashima, H., Nishizawa, K., Nagata, F., Yokogawa, Y., Suzuki, T. (2000). Production of poly-hydroxybutyric acid by microorganisms accumulated from river water using a two-stage perfusion culture system, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 89, 97-99.
- Müller, G., Radke, C.J., Prausnitz, J.M. (1985). Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part I. Single-solute systems, *J. Colloid Interf. Sci.*, 103, 466-483.
- Munter, R. (2001). Advanced oxidation process-current status and prospects. Proceedings of the Estonian Academy Sciences, *Chemistry*, 50 (2), 59-80.
- Myers, A.L., Prausnitz, J.M. (1965). Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE J.*, 11 (1), 121-127.

N

- Nevskaia, D., Santianes, A., Munoz, V., Guerrero-Ruiz, A. (1999). Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbon: an adsorption and kinetic study, *Carbon*, 37, 1065-1074.
- Nevskaia, D.M., Castillejos-Lopez, E., Guerrero-Ruiz, A., Munoz, V. (2004). Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol – aniline mixture from water, *Carbon*, 42, 653-665.
- Nimali, T. (1996). Rôle des charbons actifs dans les réactions d'oxydation par le dioxygène : application à l'oxydation de divers acides carboxyliques, *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris VI (France).
- Nikolopoulos, A.N., Igglessi-Markopoulou, O., Papayannakos, N. (2004). Degradation of 4-hydroxybenzoic acid by combined ultrasound irradiation and catalytic wet peroxide oxidation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 183-186.
- Nouri, S., Haghseresht, F. (2004). Research on the BET Surface Area and packing of Molecules on the Activated Carbon, *Adsorption*, 10, 69-77.
- Nunoura, T., Lee, G. H., Matsumura, Y., Yamamoto, K. (2002). Modeling of supercritical water oxidation of phenol catalyzed by activated carbon, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 3061-3071.

O

Oliviero, L., Barbier Jr., J., Duprez, D. Guerrero-Ruiz, A., Bachiller-Baeza, B. Rodriguez-Ramos, I. (2000). Catalytic wet air oxidation of phenol and acrylic acid over Ru/C and Ru-CeO₂/C catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, 25, 267-275.

P

Pereira, M.F.R., Orfao, J.J. M., Figueiredo, J.L. (1999). Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts: I. Influence of chemical groups, *Appl. Catal. A: Gen.*, 184, 153-160.

Pereira, M.F.R., Orfao, J.J.M., Figueiredo, J.L. (2000). Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts: 2. Kinetic modelling, *Appl. Catal. A: Gen.*, 196, 43-54.

Pereira, M.F.R., Orfao, J.J.M., Figueiredo, J.L. (2001). Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts: 3. Catalyst deactivation, *Appl. Catal. A: Gen.*, 218, 307-318.

Pham Minh, D. (2006). Oxydation par voie humide catalytique des eaux usées de la production d'huile d'olives: catalyseurs métaux noble supportés, *Thèse de l'Université Claude Bernard – Lyon 1* (France).

Pham Minh, D., Aubert, G., Gallezot, P., Besson, M. (2007). Degradation of olive oil mill effluents by catalytic wet air oxidation: 2-Oxidation of p-hydroxyphenylacetic and p-hydroxybenzoic acids over Pt and Ru supported catalysts, *Applied catalysis: B. Environmental*, 73, 236-246.

Piccione, S., Urbanic, J.E. (1966). Impregnation of carbon with silver, *U.S. Patent*, 3, 294, 572.

Pintar, A, Levec, J. (1992). Catalytic liquid-phase oxidation of refractory organics in waste water, *Chem. Eng. Sci.*, 47, 2395-2400.

Pintar, A., Levec, J. (1995). Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters, *Catalysis Today*, 24, 51-58.

Pintar, A., Besson, M., Gallezot, P. (2001). Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium, *Appl. Catal. B: Environ.*, 30, 123-139.

Piscopo A. (2002). Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées : applications aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés, *Thèse de l'Université de Metz* (France).

Polaert, I., Fortuny, A., Stuber, F., Fabregat, A., Delmas, H. (2000). Competitive adsorption of some phenolic compounds in water on activated carbon, *14th International Congress of Chemical and Process Engineering*, Praha, Czech Republic.

Polaert, I., Wilhelm, A.M., Delmas, H. (2002). Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption–oxidation process on activated carbon, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1585-1590.

Portela Miguelez, J. R., Lopez Bernal, J., Nebot Sanz, E. Martinez de la Ossa, E. (1997). Kinetics of wet air oxidation of phenol, *Chem. Eng. J.*, 67, 115-121.

Posada, D., Betancourt, P., Liendo, F., Brito, J.L. (2005). Catalytic wet air oxidation of Aqueous solutions of substituted phenols, *Catalysis Letters*, 106 (1-2), 81-88.

Q

Qin, J., Zhang, Q., Chuang, K. T. (2001). Catalytic wet oxidation of *p*-chlorophenol over supported noble metal catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, 29, 115-123.

Quinones, I., Guiochon, G. (1996). Derivation and application of a Jovanovic-Freundlich isotherm model for single-component adsorption on heterogeneous surfaces, *J. Colloid and Interf. Sc.*, 183, 57-67.

Quintanilla, A., Casas, J. A., Zazo, J. A., Mohedano, A. F., Rodriguez, J. J. (2006). Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, 62, 115-120.

Quintanilla, A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J. (2006). Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, 67, 206-216.

R

Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. (2000). Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: Radovic LR, editor. *Chemistry and physics of carbon*, Vol. 27, Marcel Dekker: New York, 227-405.

Ravi, V.P., Jasra, R.V., Bhat, T.S.G. (1998). Adsorption of phenol, cresol isomers and benzyl-alcohol from aqueous solution on activated carbon at 278, 298 and 323 K, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 71, 173-179.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Pauling, B.E. (1987). *The properties of gases and liquids*, 4th Edition, McGraw Hill, New York.

Rio, S., Faur-Brasquet, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P. (2005). Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4249-4257.

Rivas, F.J., Beltran, F.J., Frades, J., Buxeda, P. (2001). Oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent, *Water Research*, 35 (2), 387-396.

Rivas, F.J., Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., Navarrete, V., Gimeno, O. (2002). Co-oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid and atrazine by the Fenton's like system Fe(III)/H₂O₂, *J. Hazard. Mater.*, B91, 143-157.

Rouessac, F., Rouessac, A. (1997). *Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Masson, Paris.

S

Saada, M.Y. (1972). Assessment of interfacial area in co-current two-phase flow in packed beds, *Chimie et industrie, Génie chimique*, 105 (20), 1415.

Salame, I.I., Bandosz, T.J. (2003). Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.*, 264, 307-312.

- Santiago, M., Stüber, F., Fortuny, A., Fabregat, A., Font, J. (2005). Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol, *Carbon*, 43, 2134–2145.
- Santos, A., Yustos, P., Durban, B., Garcia-Ochoa, F. (2001). Catalytic Wet Oxidation of Phenol: Kinetics of the Mineralization Rate, *Ing. Eng. Chem. Res.*, 40, 2773-2781.
- Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Garcia-Ochoa, F., Cassas, J.A., Rodriguez, J.J. (2004). Evolution of Toxicity upon Wet Catalytic Oxidation of Phenol, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 133-138.
- Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Garcia-Ochoa, F. (2005). Kinetic model of wet oxidation of phenol at basic pH using a copper catalyst, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 4866-4878.
- Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., Garcia-Ochoa, F. (2006). Wet oxidation of phenol, cresols, and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media, *Appl. Catal. B: Environ.*, 65, 269-281.
- Sargousse, A., Le Lann, J.M., Joulia, X., Jourda, L. (1999). DISCo : Un nouvel environnement de simulation orienté – objet, *MOSIM'99* (Annecy), 61 (SCS International).
- Shin, H.C., Park, J.W., Park, K., Song, H.C. (2002). Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption, *Environ. Pollut.*, 119 (2), 227–236.
- Shirgaonkar, I.Z., Joglekar, H.S., Mundale V.D., Joshi, J.B. (1992). Adsorption equilibrium data for substituted phenols on activated carbon, *J. Chem. Eng. Data*, 37 (2), 175-179.
- Silva, A.M.T., Castelo-Branco, I.M., Quinta-Ferreira, R.M., Levec, J. (2003). Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 963-970.
- Singh, A., Pant, K.K., Nigam, K.D.P. (2004). Catalytic wet oxidation of phenol in a trickle bed reactor, *Chem. Eng. J.*, 103, 51-57.
- Singh, S., Yenkie, M.K.N. (2006). Scavenging of priority organic pollutants from aqueous waste using granular activated carbon, *J. Chinese Chem. Soc.*, 53, 325-334.
- Snoeyink, V.L., Weber Jr., W.J., Mark, H.B. (1969). Sorption of phenol and nitrophenol by active carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 3, 918–926.
- Sokolov, V.N., Yablokova, M.A. (1983). Thermal conductivity of a stationary granular bed with upward gas-liquid flow, *J. Appl. Chem. USSR*, 56, 551.
- Sorial, G.A., Suidan, M.T., Vidic, R.D., Maloney, S.W. (1993). Competitive Adsorption of Phenols on GAC. I: Adsorption Equilibrium, *J. Env. Engineering*, 119, 1026-1043.
- Specchia, V., Baldi, G., Gianetto, A. (1978). Solid-liquid mass transfer in concurrent two-phase flow through packed beds, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 17 (3), 362.
- Stoyanova, M., Christoskova, St.G., Georgieva, M. (2003). Low-temperature catalytic oxidation of water containing 4-chlorophenol over Ni-oxide catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.*, 248, 249-259.
- Stüber, F. (1995). Sélectivité en réacteur catalytique triphasique : analyse expérimentale et théorique d'hydrogénations consécutives en lit fixe catalytique à co-courant ascendant de gaz et de liquide, *Thèse de l'INP Toulouse* (France).
- Stüber, F., Polaert, I., Delmas, H., Font, J., Fortuny, A., Fabregat, A. (2001). Catalytic wet air oxidation of phenol using active carbon: performance of discontinuous and continuous reactors, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 76, 743-751.

Suarez-Ojeda, M.E., Stuber, F., Fortuny, A., Fabregat, A., Carrera, J., Font, J. (2005). Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, 58, 107-116.

Suarez-Ojeda, M.E., Fabregat, A., Stuber, F., Fortuny, A., Carrera, J., Font, J. (2007a). Catalytic wet air oxidation of substituted phenols: Temperature and pressure effect on the pollutant removal, the catalyst preservation and the biodegradability enhancement, *Chem. Eng. J.*, doi: 10.1016/j.cej.2007.01.025.

Suarez-Ojeda, M.E., Guisasola, A., Baeza, J.A., Fabregat, A., Stuber, F., Fortuny, A., Font, J., Carrera, J. (2007b). Integrated catalytic wet air oxidation and aerobic biological treatment in a municipal WWTP of a high-strength o-cresol wastewater, *Chemosphere*, 66, 2096-2105.

Sun, L.M., Meunier, F. (2003). Adsorption. Aspects théoriques, *Les Technique de l'Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés*, J 2 730.

Suzuki, M. (1991). *Adsorption engineering*. New York, NY: Elsevier Science Publishing Company.

Suwanprasop, S. (2005). I – Aromatisation de n-hexane et d'essence sur zheolites ZSM-5. II – Oxydation catalytique en voie humide du phénol sur charbon actif, *Thèse de l'INP Toulouse* (France).

Suwanprasop, S., Eftaxias, A., Stuber, F., Polaert, I., Julcour-Lebigue, C., Delmas, H. (2005). Scale-up and Modeling of Fixed-Bed Reactors for Catalytic Phenol Oxidation over Adsorptive Active Carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(25), 9513-9523.

Syaiful (1992). Réacteurs polyphasiques à co-courant ascendant : influence de la viscosité sur les rétentions, dispersions axiales et transfert gaz – liquide, *Thèse de l'INP Toulouse* (France).

T

Terzyk, A.P. (2003). Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 268, 301-329.

Tukac, V., Hanika, J. (1996). Catalytic effect of active carbon black Chezacarb in wet oxidation of phenol, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 61, 1010-1017.

Tukac, V., Hanika, J. (1998). Catalytic wet oxidation of substituted phenols in the trickle bed reactor, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 71, 262-266.

V

Vidic, R.D., Suidan, M.T. (1992). Selecting batch studies for adsorber design: molecular oxygen's role, *J. Am. Water Works Assoc.*, 84 (3), 101-109.

Vidic, R.D., Suidan, M.T., Brenner, R.C. (1993). Oxidative coupling of phenols on activated carbon: impact on adsorption equilibrium, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2079– 2085.

Villacanas, F., Pereira, M.F.R., Orfao, J.J.M. , Figueiredo, J.L. (2006). Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.*, 293, 128–136.

Villadsen, J. V., Stewart, W. E. (1967). Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation, *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1483.

Y

Yang, X.L., Euzen, J.P., Wild, G. (1989). Etude de la rétention liquide dans les réacteurs à lit fixe avec écoulement ascendant de gaz et de liquide, *Entropie*, 150, 17.

Yoon, C.H., Cho, S.H., Kim, S.H., Ha, S.R. (2001). *Water Science and Technology*, 43, 229-236.

Z

Zapatta-Massot, C. (2004). Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimique et d'usage des matériaux, *Thèse de l'INP Toulouse* (France).

W

Wang R.C., Kuo C.C., Shyu C.C. (1997). Adsorption of phenols onto granular activated carbon in liquid-solid fluidized bed, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 68, 187-194.

Weber, J.W., Smith, E.H. (1987). Simulation and design models for adsorption processes. *Environ. Sci. Technol.*, 21 (11), 1040-1049.

Divers

www.aapspharmscitech.org/scientificjournals/pharmscitech/volume1issue3/031/manuscript.htm.

www.environnement.ccip.fr – normes de rejet des eaux usées

www.scpscience.com

http://www.ec.gc.ca/water/fr/manage/poll/f_life.htm

<http://www.lenntech.com/fran%E7ais/oxydation.htm>

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/dossiers-chimie-societe-article-TraitementCOVSolMicropor.html>

www.inchem.org/documents/sids/sids/99967.pdf

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/dossiers-chimie-societe-article-TraitementCOVSolMicropor.html>.

http://wwwens.uqac.ca/chimie/Cinetique_chimique/Jeu_de_cadres/Cadre_8.htm

www.wikipedia.com

Techniques spectrométriques – centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Osmonics Pure Water Handbook ; 2. Edition ; 1997.

UICPA 1985 – types d'isothermes de physisorption.

Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edition, 1997.

Source OECD.

