Nancy-Université
INPL

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL: mailto:scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4
Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 – L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE – INPL
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES - ENSIC

Département de Chimie Physique des Réactions, UMR 7630 CNRS, Nancy-Université

THESE DE DOCTORAT

Présentée à l'INPL
Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des procédés

Par

Amélie QUEFFEULOU

Ingénieur ENSIC

Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides

Soutenue publiquement le 5 novembre 2009 devant la commission d'examen

Rapporteurs :
Pierre PICHAT (Ecole centrale Lyon, CNRS)
Nicolas KELLER (ULP Strasbourg, CNRS)

Examinateurs :
Sylvie BEGIN (ULP Strasbourg)
Laurent FALK (INPL/ENSIC, CNRS)
Catherine ARCHAMBEAU (ArcelorMittal, Liège)
Laurent GERON (ArcelorMittal, Liège)
Paul-Marie MARQUAIRE (INPL/ENSIC, CNRS)
Orfan ZAHRAA (INPL/ENSIC)

Ces travaux de recherche ont été réalisés au Département de Chimie Physique des Réactions (DCPR) à Nancy et au centre d'ArcelorMittal Liège Research en Belgique.

J'adresse mes remerciements à mes encadrants universitaires MM. Orfan Zahraa et Paul-Marie Marquaire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Mme Archambeau, responsable du projet sur le dioxyde de titane, qui m'a accordé sa confiance et m'a soutenu durant mes investigations de recherche.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M. Laurent Geron, pour son implication, ses précieux conseils et sa disponibilité. Je tiens à lui exprimer ma plus grande reconnaissance pour avoir rendu ce travail si motivant et enrichissant.

Que MM. Pierrre Pichat, Nicolas Keller, Mme Sylvie Bégin et M. Laurent Falk trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier très chaleureusement les personnes que j'ai côtoyées durant ces trois années, en particulier MM. Hervé Le Gall, Philippe Hanquet et David Wicky, qui m'ont apporté leur aide, leur expérience, leur soutien et leur amitié.

Merci enfin à Joffrey pour ses nombreuses relectures et son soutien, ainsi qu'à mes parents et amis qui m'ont aidé et encouragé aux moments opportuns.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 19

CHAPITRE I : POLLUTION DE L'AIR INTÉRIEUR PAR LES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS ET TRAITEMENT PAR PHOTOCATALYSE 23

1 QUALITE DE L'AIR INTERIEUR 26

1.1 FACTEURS PHYSIQUES 26
1.2 POLLUTION DE L'AIR INTERIEUR 26
1.3 PRINCIPE D'EVALUATION DU SICK BUILDING SYNDROME (SBS) 26

2 LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS 27

2.1 DEFINITION DES COV 27
2.2 COV PRESENTS EN AIR INTERIEUR 27
2.3 LEGISLATIONS ET RECOMMENDATIONS 28
2.4 ABATTEMENT DES COV 29
2.4.1 Contrôler les sources de pollution 29
2.4.2 Ventiler les locaux 29
2.4.3 Purifier l'air interieur 29

3 DEGRADATION DES COV PAR PHOTOCATALYSE 30

3.1 PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE 31
3.2 ETUDES DE DEGRADATION DE COV PAR PHOTOCATALYSE 33
3.2.1 Préparation du dioxyde de titane photocatalytique 33
3.2.2 Sources d'activation 33
3.2.3 Photoréacteurs 34
3.2.4 COV étudiés et méthodes d'analyse 34
3.2.5 Paramètres influents 34

4 CONCLUSION DU CHAPITRE I 34

REFERENCES DU CHAPITRE I 35

CHAPITRE II : CATALYSE HÉTÉROGÈNE ET MODÉLISATION CINÉTIQUE : APPLICATION AU PROCESSUS DE PHOTOCATALYSE SUR DIOXYDE DE TITANE 37

1 CATALYSE HETEROGENE ET MODELES CINETIQUES 40

1.1 LES REACTIONS GAZ-SOLIDE CATALYTIQUES 40
1.2 PROCESSUS DE LA CATALYSE HETEROGENE 41
1.2.1 Limitation par le transfert externe 42
1.2.2 Limitation par le transfert interne 42
1.2.3 Limitation par la réaction catalytique hétérogène 43
1.3 MODELISATION DE LA REACTION CATALYTIQUE HETEROGENE 43
1.3.1 Phénomènes d'adsorption-désorption et thermodynamique 43
1.3.2 Cinétiques d'adsorption et de désorption 45
1.3.3 Isothermes d'adsorption 46
1.3.4 Cinétique de catalyse hétérogène 49

2 PHOTOCATALYSE SUR DIOXYDE DE TITANE 51

2.1 ADSORPTION DE L'EAU ET DE COV A LA SURFACE DU DIOXYDE DE TITANE 51
2.1.1 Adsorption de l'eau 51
2.1.2 Adsorption de composés organiques 52
2.1.3 Influence de la mise en oeuvre du dioxyde de titane 53
2.2 DEGRADATION DE COV PAR PHOTOCATALYSE SUR LE DIOXYDE DE TITANE (ACTIVATION PAR L'UV) 53
2.2.1 Influence de l'eau 53

2.2.2 Influence de la température ... *54*
2.2.3 Influence de la nature des COV ... *55*
2.2.4 Influence de la mise en oeuvre du dioxyde de titane ... *55*
2.2.5 Intermédiaires, minéralisation et mécanisme ... *56*
2.2.6 Phénomène de désactivation ... *57*
2.2.7 Influence de la présence d'autres COV ... *57*
2.2.8 Influence de l'intensité lumineuse ... *58*
2.2.9 Remise en cause du modèle de Langmuir-Hinshelwood ... *60*

3 REACTEURS PHOTOCATALYTIQUES ET DETERMINATION DE LA VITESSE INTRINSEQUE ... 61

3.1 REACTEURS PHOTOCATALYTIQUES ET HYPOTHESES FORTES ... 61
3.2 LES REACTEURS IDEAUX ET EVALUATION DE L'ECART A UN REACTEUR IDEAL ... 62
3.2.1 Réacteur fermé, isotherme, parfaitement agité (RF) ... *62*
3.2.2 Réacteur ouvert parfaitement agité en régime permanent (RPA) ... *63*
3.2.3 Le réacteur à écoulement piston en régime permanent (RP) ... *64*
3.2.4 Distribution des temps de séjour (DTS) et modélisation des écoulements non idéaux ... *65*
3.3 DETERMINATION DE LA CINETIQUE A PARTIR D'ETUDES EXPERIMENTALES DANS UN PHOTOREACTEUR ... 70
3.3.1 Hypothèse d'un réacteur idéal et d'un régime chimique ... *70*
3.3.2 Evaluation de la résistance au transfert de matière ... *72*
3.3.3 Résolution de l'équation de transport du polluant ... *74*

4 CONCLUSION DU CHAPITRE II ... 74

REFERENCES DU CHAPITRE II ... 76

CHAPITRE III : ETUDE PRELIMINAIRE DE LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE D'ACETALDEHYDE DANS UN REACTEUR FERME 81

1 CARACTERISATION DES CATALYSEURS DE TYPE FILM MINCE DE DIOXYDE DE TITANE PHOTOCATALYTIQUE SUR ACIER ... 84

1.1 REALISATION DE CATALYSEURS TYPE FILM MINCE DE DIOXYDE DE TITANE PHOTOCATALYTIQUE SUR ACIER PAR PULVERISATION CATHODIQUE SOUS VIDE ... 84
1.1.1 Principe de la pulvérisation cathodique magnétron ... *84*
1.1.2 Application pour la réalisation de film mince de dioxyde de titane photocatalytique sur acier ... *84*
1.2 CARACTERISATIONS DE SURFACE DU CATALYSEUR ... 85
1.2.1 Evaluation de l'épaisseur de la couche de TiO_2 par fluorescence X ... *85*
1.2.2 Détermination de la cristallinité par diffraction des rayons X ... *85*
1.2.3 Etude de la morphologie par microscopie électronique à balayage ... *86*
1.3 EVALUATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DU CATALYSEUR ET DE L'AFFINITE DES MOLECULES ORGANIQUES ... 87
1.3.1 Caractéristiques des catalyseurs étudiés ... *88*
1.3.2 Méthododologie ... *88*
1.3.3 Protocole ... *88*
1.3.4 Résultats et discussion ... *88*

2 L'ACETALDEHYDE ET SA DEGRADATION PAR PHOTOCATALYSE ... 91

2.1 CARACTERISTIQUES DE L'ACETALDEHYDE ... 91
2.2 ETUDES CINETIQUES DE LA DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE PAR PHOTOCATALYSE ... 92
2.2.1 Type de catalyseur et réacteurs ... *92*
2.2.2 Modélisation de la cinétique ... *92*
2.2.3 Intermédiaires ... *93*
2.2.4 Influence de l'eau, de la configuration du photoreacteur, de la concentration initiale et de l'intensité lumineuse ... *93*
2.2.5 Effet de la température, désactivation et régénération ... *94*

3 DISPOSITIF EXPERIMENTAL ... 95

3.1 LE REACTEUR FERME PARFAITEMENT AGITE ... 95

3.2 LE SYSTEME D'ANALYSE ... 96
3.2.1 Le PID ... 96
3.2.2 La GC-MS ... 96
3.3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL ... 97

4 PRINCIPE DE L'EVALUATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE RECUE PAR LE DIOXYDE DE TITANE AVEC UN LOGICIEL D'OPTIQUE ... 97

4.1 CARACTERISATION DES LAMPES UV ET ETUDE DE VIEILLISSEMENT ... 97
4.2 EVALUATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE REÇUE PAR LE CATALYSEUR TiO_2 ... 97

5 ETUDE CINETIQUE DE LA DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE DANS UN REACTEUR FERME PARFAITEMENT AGITE ... 98

5.1 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE ET SUIVI D'INTERMEDIAIRES : 1ERE ETUDE ... 98
5.1.1 Conditions opératoires ... 98
5.1.2 Résultats et modélisations cinétiques ... 99
5.2 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE : 2EME ETUDE ... 105
5.2.1 Reproductibilité ... 105
5.2.2 Essais à différentes concentrations initiales ... 107
5.3 DURABILITE ... 109

6 CONCLUSION DU CHAPITRE III ... 110

REFERENCES DU CHAPITRE III ... 111

CHAPITRE IV : ETUDE CINÉTIQUE DE LA DÉGRADATION DE COV PAR PHOTOCATALYSE DANS UN RÉACTEUR ANNULAIRE CONTINU ... 115

1 PRINCIPE DU PILOTE EXPERIMENTAL ET DU REACTEUR ANNULAIRE PHOTOCATALYTIQUE ... 118

1.1 DESCRIPTION GENERALE DU PILOTE EXPERIMENTAL ... 118
1.2 PREPARATION DU MELANGE GAZEUX ... 120
1.3 SYSTEME D'ANALYSE ... 120
1.4 GEOMETRIE ET DIMENSIONNEMENT DU REACTEUR ... 120
1.4.1 Description du réacteur annulaire photocatalytique ... 121
1.4.2 Catalyseur étudié ... 121
1.4.3 Dimensionnement du réacteur ... 122
1.4.4 Description détaillée du réacteur photocatalytique annulaire ... 123
1.5 CONDITIONS OPERATOIRES D'UTILISATION DU PILOTE ET DU REACTEUR ... 124
1.5.1 Etalonnages ... 125
1.5.2 Gammes des paramètres opératoires ... 125

2 ETUDE CINETIQUE DE LA DEGRADATION PAR PHOTOCATALYSE DE L'ACETALDEHYDE ... 125

2.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL ... 125
2.2 REPRODUCTIBILITE ET DURABILITE ... 126
2.3 CARACTERISATION DU REACTEUR PHOTOCATALYTIQUE ANNULAIRE PAR UNE DISTRIBUTION DE TEMPS DE SEJOUR (DTS) NUMERIQUE ... 127
2.3.1 Principe de la modélisation de la DTS avec le logiciel FLUENT ... 127
2.3.2 Analayse des DTS en terme de nombre de mélangeurs en cascade ... 127
2.3.3 Comparaison avec les prédictions du modèle à dispersion axiale en terme de critère de Péclet 129
2.4 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE, DU TEMPS DE PASSAGE ET DE L'INTENSITE LUMINEUSE INCIDENTE ... 131
2.4.1 Variation et mesure de la concentration initiale en acétaldéhyde ... 131
2.4.2 Variation et évaluation du temps de passage ... 131
2.4.3 Variation et évaluation de l'intensité lumineuse incidente ... 132
2.4.4 Influence de la concentration initiale et du temps de passage ... 137
2.4.5 Bilan en carbone et intermédiaires ... 138
2.4.6 Détermination expérimentale de la vitesse initiale et vitesse courante à partir de la variation du temps de passage avec l'hypothèse d'un écoulement piston ... 139

2.4.7 Modélisation de la réaction chimique par une loi de Langmuir-Hinshelwood avec l'hypothèse d'un écoulement piston ... *142*
2.4.8 Loi reliant la constante de vitesse de réaction et l'intensité lumineuse incidente ... *146*
2.5 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA CONCENTRATION EN EAU ... 146
2.5.1 Contrôle de la température et du taux d'humidité ... *147*
2.5.2 Etude qualitative de l'influence de la température et de la concentration en eau sur la conversion d'acétaldéhyde ... *147*
2.5.3 Etude quantitative de l'influence de la température et de la concentration en eau ... *149*
2.6 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESENCE D'UN AUTRE COV : L'ACETONE ... 152
2.6.1 Etude de l'acétone seul ... *152*
2.6.2 Etude du mélange acétaldéhyde et acétone ... *153*

3 CONCLUSION DU CHAPITRE IV ... 154

REFERENCES DU CHAPITRE IV ... 156

CHAPITRE V : MÉCANIQUE DES FLUIDES ET RÉSOLUTION NUMÉRIQUE : APPLICATION ET INTÉRÊT DU COUPLAGE ENTRE L'ÉCOULEMENT ET LA RÉACTION CHIMIQUE DE PHOTOCATALYSE ... 157

1 MECANIQUE DES FLUIDES ET RESOLUTION NUMERIQUE ... 160

1.1 EQUATIONS DE LA MECANIQUE DES FLUIDES INCOMPRESSIBLES ... 160
1.1.1 Equation de conservation de la masse ... *160*
1.1.2 Equation de conservation de la quantité de mouvement ... *161*
1.1.3 Equation de conservation de l'énergie ... *164*
1.1.4 Equation de transport du polluant ... *165*
1.2 LA TURBULENCE ET SA MODELISATION ... 166
1.2.1 Caractéristiques de la turbulence ... *166*
1.2.2 Implications dans les équations de conservation ... *167*
1.2.3 Fermeture des équations : le modèle $k-\varepsilon$ ... *168*
1.3 MECANIQUE DES FLUIDES NUMERIQUES : METHODE DES VOLUMES FINIS ... 171
1.3.1 Généralités sur les codes commerciaux de CFD ... *171*
1.3.2 Principe de la méthode des volumes finis ... *172*

2 INTERET DU COUPLAGE ENTRE L'ECOULEMENT ET LA REACTION DE PHOTOCATALYSE ... 177

2.1 DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES INTRINSEQUES ... 177
2.1.1 Etude de la dégradation du chlorure de vinyle dans un reacteur plan ... *177*
2.1.2 Etude de la dégradation du trichloroéthylène dans un reacteur plan ... *177*
2.2 PREVISION DES PERFORMANCES D'UN PHOTOREACTEUR ... 178
2.2.1 Détermination de la conversion du chlorure de vinyle dans un réacteur annulaire ... *178*
2.2.2 Détermination de la vitesse de dégradation d'un polluant liquide dans un réacteur annulaire ... *178*
2.2.3 Détermination de la conversion de l'acétone dans un appareil de purification par photocatalyse ... *179*
2.2.4 Proposition de méthodologie et application à la dégradation du perchloroéthylène dans un réacteur multi-annulaire ... *179*
2.3 DIMENSIONNEMENT D'UN APPAREIL DE PURIFICATION ET OPTIMISATION DU DESIGN ... 180
2.3.1 Critère de conversion maximale ... *180*
2.3.2 Critère de vitesse de réaction ... *183*
2.3.3 Critère d'uniformité de la distribution en temps de sejour, de l'écoulement, de l'éclairement et de l'utilisation du photocatalyseur ... *183*
2.3.4 Critère de régime photonique ... *186*

3 CONCLUSION DU CHAPITRE V ... 187

REFERENCES DU CHAPITRE V ... 188

CHAPITRE VI : MÉTHODOLOGIE DE PRÉDICTION DES PERFORMANCES D'APPAREILS DE PURIFICATION D'AIR PAR PHOTOCATALYSE ET APPLICATIONS 191

1 PREDICTION DE LA DISTRIBUTION SPATIO-TEMPORELLE DE LA CONCENTRATION EN POLLUANT AVEC UNE APPROCHE CFD : METHODOLOGIE 194

1.1 OBJECTIFS ET PRINCIPE GENERAL DE LA METHODOLOGIE 194
1.2 DECOUPLAGE DES PROCESSUS PHYSIQUES ET CHIMIQUES 194
1.3 CALCUL DE L'ECOULEMENT 194
1.4 CALCUL DE LA DISTRIBUTION SPATIO-TEMPORELLE DU POLLUANT 195
1.4.1 Modélisation de la réaction chimique 195
1.4.2 Transport du polluant et distribution en concentration 198

2 ETUDE DU REACTEUR ANNULAIRE 198

2.1 GEOMETRIE ET MAILLAGE 198
2.2 MODELISATION CFD 199
2.3 COMPARAISON DES SIMULATIONS ET DES RESULTATS EN TERME DE CONVERSION 200
2.3.1 Résultats bruts 200
2.3.2 Ajustement d'un paramètre 201

3 ETUDE DUN APPAREIL DE PURIFICATION DE L'AIR INTERIEUR : LA PAROI PURIFICATRICE 203

3.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA PAROI PURIFICATRICE 203
3.2 MODELISATION CFD 203
3.2.1 Géometrie et maillage 203
3.2.2 Calcul de l'écoulement et de la distribution en température 205
3.2.3 Validation de l'écoulement 206
3.3 DETERMINATION DU RENDEMENT DE LA PAROI PURIFICATRICE 208
3.4 EVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE DE LA CONCENTRATION EN POLLUANT DANS UNE PIECE : COMPARAISON DES MODELISATIONS ET DES RESULTATS EXPERIMENTAUX 209
3.4.1 Utilisation du rendement de l'appareil 209
3.4.2 Simulation complète : paroi dans la pièce 210
3.4.3 Etude expérimentale de la dégradation d'acétaldéhyde dans la pièce 211
3.4.4 Comparaison des résultats expérimentaux et des modélisations 211

4 CONCLUSION DU CHAPITRE VI 212

REFERENCES DU CHAPITRE VI 214

CONCLUSIONS 215

PERSPECTIVES 221

ANNEXES 225

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

FIGURE 1.1 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN COV EN AIR INTERIEUR ET AIR EXTERIEUR 28
FIGURE 1.2 : PROCESSUS APPARAISSANT APRES ACTIVATION PHOTONIQUE D'UN SEMI-CONDUCTEUR (ZHAO ET YANG, 2003) 31
FIGURE 1.3 : POSITION DES BANDES DE VALENCE ET DE CONDUCTION DE PLUSIEURS SEMI-CONDUCTEURS EN COMPARAISON AVEC PLUSIEURS COUPLES REDOX (CARP ET AL., 2004) 32

CHAPITRE II

FIGURE 2.1 : COMPARAISON D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE AVEC OU SANS CATALYSEUR 41
FIGURE 2.2 : ETAPES DU PROCESSUS DE CATALYSE HETEROGENE (VUE GLOBALE) 41
FIGURE 2.3 : ETAPES DU PROCESSUS DE CATALYSE HETEROGENE (VUE ZOOMEE) 41
FIGURE 2.4 : DIAGRAMMES ENTHALPIQUES DES PROCESSUS DE PHYSISORPTION ET DE CHIMISORPTION 45
FIGURE 2.5 : ISOTHERME DE LANGMUIR 46
FIGURE 2.6 : LES 5 TYPES FONDAMENTAUX DE PHYSISORPTION 48
FIGURE 2.7 : PHENOMENE DE PHYSISORPTION AVEC FORMATION DE MULTICOUCHES (METHODE BET) 48
FIGURE 2.8 : MECANISME REACTIONNEL D'UNE REACTION MONOMOLECULAIRE AVEC CHIMISORPTION MOLECULAIRE 50
FIGURE 2.9 : REACTEUR FERME PARFAITEMENT AGITE (RF) 62
FIGURE 2.10 : REACTEUR OUVERT PARFAITEMENT AGITE EN REGIME PERMANENT (RPA) 63
FIGURE 2.11 : REACTEUR A ECOULEMENT PISTON EN REGIME PERMANENT (RP) 64
FIGURE 2.12 : DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR CARACTERISTIQUES 66
FIGURE 2.13 : REPRESENTATION D'UN ECOULEMENT PISTON ET D'UN ECOULEMENT A DISPERSION AXIALE 67
FIGURE 2.14 : COURBES DE DISTRIBUTION DE SEJOUR AVEC LE CRITERE DE PECLET 69
FIGURE 2.15 : CASCADE DE J REACTEURS PARFAITEMENT AGITES DE MEME VOLUME 69
FIGURE 2.16 : COURBES DE DISTRIBUTION DE SEJOUR AVEC LE MODELE DES MELANGEURS EN CASCADE 70

CHAPITRE III

FIGURE 3.1 : DIFFRACTOGRAMME D'UN ECHANTILLON DE TiO_2 ANATASE SUR FER NOIR 86
FIGURE 3.2 : IMAGE MEB DE LA SURFACE D'UN ECHANTILLON DE TiO_2 SUR INOX 87
FIGURE 3.3 : IMAGE MEB D'UNE COUPE D'UN ECHANTILLON DE TiO_2 SUR INOX 87
FIGURE 3.4 : ISOTHERMES D'ADSORPTION DU PENTANOL ET DE L'HEXANOL SUR LES CATALYSEURS C1 ET C2 A 30°C 88
FIGURE 3.5 : FONCTION DE DISTRIBUTION EN ENERGIE D'ADSORPTION DES SITES POUR RESPECTIVEMENT LE PENTANOL ET L'HEXANOL 91
FIGURE 3.6 : MECANISME REACTIONNEL DE LA DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE PAR PHOTOCATALYSE 93
FIGURE 3.7 : LE REACTEUR FERME 95
FIGURE 3.8 : SPECTRE DE LA LAMPE UV CLÉO 15 W (PHILIPS) 97
FIGURE 3.9 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN ACETALDEHYDE POUR UNE CONCENTRATION INITIALE DE 10 PPM 99
FIGURE 3.10 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN ACETALDEHYDE POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACETALDEHYDE 100
FIGURE 3.11 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN FORMALDÉHYDE POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACETALDEHYDE 100
FIGURE 3.12 : REGRESSION LINEAIRE SUR LES POINTS EXPERIMENTAUX CORRESPONDANTS A UNE CONCENTRATION INITIALE DE 10 PPM AFIN DE DETERMINER K ET K 102

FIGURE 3.13 : COMPARAISON DE L'EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN FONCTION DU TEMPS OBTENUE EXPERIMENTALEMENT ET MODELISEE PAR UNE LOI DE LH 102
FIGURE 3.14 : MODÉLISATION DE LA COURBE D'ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN ACÉTALDÉHYDE EN FONCTION DU TEMPS PAR UN POLYNÔME POUR UNE CONCENTRATION INITIALE DE 10 PPM 104
FIGURE 3.15 : REGRESSION LINEAIRE AFIN DE DETERMINER LES PARAMETRES K ET K A PARTIR DE L'ESTIMATION DE LA VITESSE INITIALE 104
FIGURE 3.16 : COMPARAISON DES MODELISATIONS BASEES SUR UNE LOI LH AVEC LES POINTS EXPERIMENTAUX 105
FIGURE 3.17 : ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE SUR LE MEME CATALYSEUR 106
FIGURE 3.18 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION POUR DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS INITIALES 107
FIGURE 3.19 : REGRESSION LINEAIRE AFIN DE DETERMINER LES PARAMETRES K ET K AVEC LE CATALYSEUR C4 108
FIGURE 3.20 : COMPARAISON DES MODELISATIONS BASEES SUR UNE LOI LH AVEC LES POINTS EXPERIMENTAUX POUR UNE CONCENTRATION INITIALE EN ACETALDEHYDE DE 5,9 PPM AVEC LE CATALYSEUR C4 108
FIGURE 3.21 : ESSAIS DE DURABILITE SUR LE MEME CATALYSEUR 110

CHAPITRE IV

FIGURE 4.1 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU PILOTE 118
FIGURE 4.2 : SCHEMA DE L'EVAPORATEUR 119
FIGURE 4.3 : IMAGE MEB DE LA SURFACE DU TIO_2 SUR INOX AVANT DEFORMATION 121
FIGURE 4.4 : IMAGE MEB DE LA SURFACE DU TIO_2 SUR INOX APRES DEFORMATION 121
FIGURE 4.5 : LE RÉACTEUR ANNULAIRE : PHOTOGRAPHIE ET SCHÉMA DE PRINCIPE 123
FIGURE 4.6 : SPECTRE DE LA LAMPE UV BLACK LIGHT PHILIPS TL-D 18W 124
FIGURE 4.7 : COURBE DE DTS POUR UN DEBIT DE 995 $NML.MIN^{-1}$ ET UNE HAUTEUR DE SUPPORT CATALYTIQUE DE 30 CM 127
FIGURE 4.8 : COURBE DE DTS POUR UN DEBIT DE 305 $NML.MIN^{-1}$ ET UNE HAUTEUR DE SUPPORT CATALYTIQUE DE 30 CM 128
FIGURE 4.9 : COURBE DE DTS POUR UN DEBIT DE 178 $NML.MIN^{-1}$ ET UNE HAUTEUR DE SUPPORT CATALYTIQUE DE 10 CM 128
FIGURE 4.10 : MODELISATION DE LA COURBE DE DTS CORRESPONDANT A UN DEBIT DE 995 $NML.MIN^{-1}$ ET UNE HAUTEUR DE DEPOTS DE CATALYSEUR DE 30 CM 129
FIGURE 4.11 : MODELISATION DE LA COURBE DE DTS CORRESPONDANT A UN DEBIT DE 305 $NML.MIN^{-1}$ ET UNE HAUTEUR DE DEPOTS DE CATALYSEUR DE 30 CM 130
FIGURE 4.12 : MODELISATION DE LA COURBE DE DTS CORRESPONDANT A UN DEBIT DE 178 $NML.MIN^{-1}$ ET UNE HAUTEUR DE DEPOTS DE CATALYSEUR DE 10 CM 130
FIGURE 4.13 : ETUDE DU VIEILLISSEMENT DE LA LAMPE UV, 18W PHILIPS 133
FIGURE 4.14 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DE L'INTENSITE LUMINEUSE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN NIGROSINE 134
FIGURE 4.15 : TRANSMISSION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN NIGROSINE 134
FIGURE 4.16 : TRANSMISSION DES SOLUTIONS DE NIGROSINE EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE 135
FIGURE 4.17 : INFLUENCE DU TEMPS DE PASSAGE SUR LE TAUX DE CONVERSION POUR UNE CONCENTRATION INITIALE EN POLLUANT COMPRISE ENTRE 5 ET 95 PPM ET UNE INTENSITE LUMINEUSE INCIDENTE SUR LE TIO_2 DE 15,5 $W.M^{-2}$ 138
FIGURE 4.18 : COURBES DE CONCENTRATION DE SORTIE EN ACETALDEHYDE ET DE CONCENTRATION EN CO_2 GENERE POUR UNE CONCENTRATION INITIALE DE 7,2 PPM EN ACETALDEHYDE ET UNE INTENSITE LUMINEUSE INCIDENTE SUR LE TIO_2 DE 8 $W.M^{-2}$ EN FONCTION DU TEMPS DE PASSAGE 138
FIGURE 4.19 : CONCENTRATION DE SORTIE EN FONCTION DU TEMPS DE PASSAGE POUR UNE INTENSITE LUMINEUSE INCIDENTE DE 39,5 $W.M^{-2}$ ET UNE CONCENTRATION INITIALE DE 40 PPM 140
FIGURE 4.20 : CONCENTRATION DE SORTIE EN FONCTION DU TEMPS DE PASSAGE POUR UNE INTENSITE LUMINEUSE INCIDENTE DE 2,5 $W.M^{-2}$ ET UNE CONCENTRATION INITIALE DE 3 PPM 141
FIGURE 4.21 : REGRESSION LINEAIRE SUR LES POINTS EXPERIMENTAUX REALISES A 39,5 $W.M^{-2}$ AFIN DE DETERMINER LES PARAMETRES CINETIQUES K ET K 143

FIGURE 4.22 : REGRESSION LINEAIRE SUR LES POINTS EXPERIMENTAUX REALISES A 2,5 W.M^{-2} AFIN DE DETERMINER LES PARAMETRES CINETIQUES K ET K..... 143
FIGURE 4.23 : DETERMINATION DE LA VITESSE SURFACIQUE DE REACTION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN ACETALDEHYDE POUR UNE INTENSITE DE 39,5 W.M^{-2} EN SE BASANT SUR UNE LOI DE LANGMUIR-HINSHELWOOD 144
FIGURE 4.24 : DETERMINATION DE LA VITESSE SURFACIQUE DE REACTION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN ACETALDEHYDE POUR UNE INTENSITE DE 2,5 W.M^{-2} EN SE BASANT SUR UNE LOI DE LANGMUIR-HINSHELWOOD..... 144
FIGURE 4.25 : DEPENDANCE DE LA CONSTANTE DE VITESSE A L'INTENSITE LUMINEUSE 146
FIGURE 4.26 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CONVERSION D'ACETALDEHYDE POUR DEUX CONCENTRATIONS INITIALES DIFFERENTES 147
FIGURE 4.27 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA CONCENTRATION EN EAU (PPM) SUR LA CONVERSION D'ACETALDEHYDE POUR UNE CONCENTRATION INITIALE DE 10 PPM 148
FIGURE 4.28 : INFLUENCE DE L'EAU SUR LA CONVERSION D'ACETALDEHYDE POUR UNE CONCENTRATION INITIALE DE 10 PPM..... 149
FIGURE 4.29 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE POUR DES CONCENTRATIONS INITIALES COMPRISES ENTRE 4 ET 10 PPM 150
FIGURE 4.30 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EAU POUR DES CONCENTRATIONS INITIALES COMPRISES ENTRE 4 ET 10 PPM ET UNE TEMPERATURE FIXEE A 22°C..... 151
FIGURE 4.31 : COMPARAISON DES CONVERSIONS DE L'ACETONE ET DE L'ACETALDEHYDE POUR LES MEMES CONDITIONS OPERATOIRES (30°C ET 2000 PPM D'EAU) 152
FIGURE 4.32 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CONVERSION DE L'ACETONE POUR UNE CONCENTRATION INITIALE DE 1 PPM ET UNE CONCENTRATION EN EAU DE 2000 PPM 153
FIGURE 4.33 : INFLUENCE DU TAUX D'HUMIDITE RELATIVE SUR LA CONVERSION DE L'ACETONE POUR UNE CONCENTRATION INITIALE DE 1 PPM ET UNE TEMPERATURE DE 30°C..... 153
FIGURE 4.34 : INFLUENCE DE LA PRESENCE D'ACETONE SUR LA CONVERSION D'ACETALDEHYDE..... 154
FIGURE 4.35 : INFLUENCE DE LA PRESENCE D'ACETALDEHYDE SUR LA CONVERSION D'ACETONE 154

CHAPITRE V

FIGURE 5.1 : STOCKAGE DU VECTEUR SOLUTION (GERON, 2005)..... 172
FIGURE 5.2 : MAILLAGE HYBRIDE (GERON, 2005) 173
FIGURE 5.3 : MAILLAGES SUCCESSIFS RAFFINES POUR LA METHODE MULTI-GRILLE (ANSANAY-ALEX, 2006)..... 176
FIGURE 5.4 : PRINCIPE DU REACTEUR PHOTOCATALYTIQUE DE TYPE COLONNE (PAREEK ET AL., 2003) 178
FIGURE 5.5 : DESCRIPTION DES REACTEURS ANNULAIRES ET MULTI-ANNULAIRES (IMOBERDOF ET AL., 2007)..... 181
FIGURE 5.6 : RESULTATS EN TERME DE CONVERSION SELON LE REACTEUR ETUDIE (IMOBERDOF ET AL., 2007)..... 182
FIGURE 5.7 : LE PHOTO-CREC-AIR ORIGINAL (ROMERO-VARGAS CASTRILLON ET DE LASA, 2007) 184
FIGURE 5.8 : LE PHOTO-CREC-AIR AVEC LE NOUVEAU DESIGN (ROMERO-VARGAS CASTRILLON ET DE LASA, 2007) 186

CHAPITRE VI

FIGURE 6.1 : GEOMETRIE ET MAILLAGE D' ¼ DU REACTEUR ANNULAIRE..... 199
FIGURE 6.2 : CHAMP DE VITESSE (CM.S^{-1}) POUR UN ECOULEMENT DE 995 NML.MIN^{-1} A MI-HAUTEUR DU REACTEUR 199
FIGURE 6.3 : DISTRIBUTION DE LA CONCENTRATION AU SEIN DU REACTEUR ANNULAIRE EN REGIME STATIONNAIRE POUR UN ECOULEMENT DE 995 NML.MIN^{-1} ET UNE CONVERSION DE 46 % 200
FIGURE 6.4 : DEPENDANCE DE LA CONSTANTE DE VITESSE A L'INTENSITE LUMINEUSE..... 202
FIGURE 6.5 : LA PAROI PURIFICATRICE (VUE ECLATEE)..... 203
FIGURE 6.6 : GEOMETRIE UTILISEE POUR LA MODELISATION..... 204

FIGURE 6.7 : GEOMETRIE ET MAILLAGE DE LA PAROI (VUE DE COTE)..... 204
FIGURE 6.8 : MODÉLISATION MATHÉMATIQUE DE L'INTENSITÉ LUMINEUSE INCIDENTE 205
FIGURE 6.9 : CHAMP DE VITESSE ($M.S^{-1}$) (VUE DE CÔTÉ, X = 0,2 M, PLAN YZ)..... 206
FIGURE 6.10 : MAILLAGE PARTICULIER AUTOUR DES LAMPES UV 206
FIGURE 6.11 : DISTRIBUTION DE LA TEMPÉRATURE EN CONVECTION NATURELLE (°C) (VUE DE CÔTÉ, PLAN YZ)..... 207
FIGURE 6.12 : COMPARAISON DES TEMPERATURES DETERMINEES EXPERIMENTALEMENT ET OBTENUES PAR SIMULATION CFD 207
FIGURE 6.13 : DISTRIBUTION DE LA CONCENTRATION NORMALISEE EN ACETALDEHYDE DANS LA PAROI PURIFICATRICE EN REGIME STATIONNAIRE POUR X = 0,2 M (YZ PLAN) POUR UNE CONCENTRATION INITIALE DE 7 PPM ET UNE VITESSE NORMALE DE SORTIE DE 0,8 $M.S^{-1}$ 208
FIGURE 6.14 : GÉOMÉTRIE UTILISÉE LORS DE LA MODÉLISATION CFD COMPLÈTE : PAROI DANS LA PIÈCE..... 210
FIGURE 6.15 : MAILLAGE DU SYSTEME PAROI ET PIECE..... 210
FIGURE 6.16 : COURBES EXPERIMENTALES DE DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE EN PLAÇANT LA PAROI PURIFICATRICE DANS LE REACTEUR FERME 211
FIGURE 6.17 : COMPARAISON DE L'EVOLUTION TEMPORELLE DE LA CONCENTRATION EN ACETALDEHYDE AU SEIN DE LA PIECE (SIMULATIONS ET EXPERIENCE) 212

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE III

TABLEAU 3.1 : RAPPORT DE LA SURFACE DEVELOPPEE SUR LA SURFACE GEOMETRIQUE EN FONCTION DU CATALYSEUR ET DE LA MOLECULE ORGANIQUE ETUDIES 89
TABLEAU 3.2 : ESTIMATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE ($M^2.G^{-1}$) EN FONCTION DU CATALYSEUR ET DE LA MOLECULE ORGANIQUE ETUDIES 89
TABLEAU 3.3 : VALEUR DE LA CONSTANTE C_{BET} EN FONCTION DU CATALYSEUR ET DE LA MOLECULE ORGANIQUE ETUDIES 89
TABLEAU 3.4 : VALEURS DE K (PPM^{-1}) A PARTIR D'UNE MODELISATION BET EN FONCTION DU CATALYSEUR ET DE LA MOLECULE ORGANIQUE ETUDIES 90
TABLEAU 3.5: PARAMETRES K ET K EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN ACETALDEHYDE ETUDIEE AVEC LE CATALYSEUR C3 102
TABLEAU 3.6 : VITESSE INITIALE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN ACETALDEHYDE ETUDIEE 104
TABLEAU 3.7 : DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES K ET K POUR LE CATALYSEUR C4 106
TABLEAU 3.8 : PARAMETRES K ET K EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN ACETALDEHYDE ETUDIEE 107
TABLEAU 3.9 : VITESSE INITIALE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN ACETALDEHYDE ETUDIEE 107
TABLEAU 3.10 : COMPARAISON DES VALEURS DE K ET K AVEC LA LITTERATURE 109

CHAPITRE IV

TABLEAU 4.1 : VALEURS DE VITESSE MOYENNE D'ECOULEMENT, DE NOMBRE DE REYNOLDS, DE TEMPS DE PASSAGE ET DE NOMBRE DE PECLET POUR DIFFERENTES CONDITIONS OPERATOIRES 122
TABLEAU 4.2 : CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES DE L'ESPACE D'ECOULEMENT 124
TABLEAU 4.3 : GAMMES DES PARAMETRES OPERATOIRES DU PILOTE EXPERIMENTAL 125
TABLEAU 4.4 : VALEURS DE VITESSE MOYENNE D'ECOULEMENT, DE TEMPS DE SEJOUR MOYEN, DE LA VARIANCE ET DU NOMBRE DE MELANGEURS EN CASCADE OBTENUS A PARTIR DE L'ECOULEMENT REALISE PAR CFD ET DE LA DTS NUMERIQUE 128
TABLEAU 4.5 : COMPARAISON DES RESULTATS EN TERME DE CRITERE DE PECLET ENTRE LES PREDICTIONS DU MODELE A DISPERSION AXIALE ET LA MODELISATION DE LA DTS 131
TABLEAU 4.6 : DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION MOYENS DES SOLUTIONS DE NIGROSINE 136
TABLEAU 4.7 : VALIDATION DES VALEURS DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION MOYENS DES SOLUTIONS DE NIGROSINE AVEC LE LOGICIEL SPEOS 136
TABLEAU 4.8 : INTENSITE LUMINEUSE REÇUE PAR LE TIO_2 DANS LE REACTEUR ANNULAIRE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION DE NIGROSINE 137
TABLEAU 4.9 : BILAN EN NOMBRE DE CARBONE POUR UNE CONCENTRATION INITIALE EN ACETALDEHYDE DE 7 PPM ET UNE INTENSITE LUMINEUSE INCIDENTE DE 8 $W.M^{-2}$ 139
TABLEAU 4.10 : VITESSE VOLUMIQUE INITIALE EN FONCTION DE L'INTENSITE LUMINEUSE ET DE LA CONCENTRATION INITIALE 141
TABLEAU 4.11 : VALEURS DES PARAMETRES DE LANGMUIR-HINSHELWOOD EN FONCTION DE L'INTENSITE LUMINEUSE 144
TABLEAU 4.12 : COMPARAISON DES VITESSES SURFACIQUES OBTENUES DANS LE REACTEUR FERME ET LE REACTEUR ANNULAIRE 146
TABLEAU 4.13 : CORRESPONDANCE ENTRE LA CONCENTRATION EN EAU ET LE TAUX D'HUMIDITE RELATIVE 148
TABLEAU 4.14 : PARAMETRES CINETIQUES DE LANGMUIR-HINSHELWOOD EN FONCTION DE LA TEMPERATURE 150
TABLEAU 4.15 : PARAMETRES CINETIQUES DE LANGMUIR-HINSHELWOOD EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN EAU 151

CHAPITRE VI

TABLEAU 6.1 : COMPARAISON DES TAUX DE CONVERSION OBTENUS EXPERIMENTALEMENT ET PAR SIMULATION POUR UNE INTENSITE LUMINEUSE INCIDENTE ESTIMEE A 39,5 $W.M^{-2}$ 201
TABLEAU 6.2 : COMPARAISON DES TAUX DE CONVERSION POUR L'ACETALDEHYDE OBTENUS EXPERIMENTALEMENT ET PAR SIMULATION..... 201
TABLEAU 6.3 : COMPARAISON DES INTENSITES I_{SPEOS} ET I_{FLUENT} 202

INTRODUCTION GENERALE

Les questions de développement durable, de respect de l'environnement, d'économies d'énergie et de pérennité des espèces sont devenues aujourd'hui des thèmes d'actualité majeurs dans notre société et soulèvent les grands défis de demain.
La pollution atmosphérique, à laquelle chaque individu est désormais sensibilisé, fait partie de ces problématiques. Les phénomènes qui y sont associés (effet de serre, pluies acides, eutrophisation, pollution photochimique et appauvrissement de l'ozone stratosphérique) ainsi que leurs impacts sur l'environnement, les écosystèmes et la santé sont une préoccupation majeure à la fois pour les politiques, les industriels mais aussi pour la population.
Dans les pays occidentaux, un individu passe en moyenne 20 % de son temps à l'extérieur, où il peut être exposé à cette pollution atmosphérique et 80 % dans des lieux clos, dans lesquels une autre forme de pollution est présente : la pollution de l'air intérieur. Ce phénomène est paradoxalement moins bien connu du grand public. Mais depuis quelques années, il devient de plus en plus médiatisé et des études scientifiques y sont consacrées (campagnes de mesures de polluants en air intérieur, étude de l'impact des polluants sur la santé, étude et développement de méthodes permettant la réduction de polluants). Le problème est relativement complexe : les polluants sont nombreux et variés, les sources de pollution également.

Une méthode émergente permet l'épuration d'un lieu clos et en particulier la dégradation de polluants caractéristiques de la pollution d'air intérieur, les composés organiques volatils (COV) : la photocatalyse. Cette technique repose notamment sur l'utilisation des propriétés oxydantes du dioxyde de titane (TiO_2) sous lumière ultraviolette (UV) pour dégrader les COV. Ce procédé propre a les avantages de ne requérir aucun autre composé chimique, d'être durable (le TiO_2 n'est pas consommé) et de permettre une minéralisation complète des COV dans certaines conditions. Ce processus s'effectue de plus à température ambiante et pression atmosphérique. La thématique de la pollution en air intérieur et le principe de la photocatalyse seront présentés dans le premier chapitre.

La photocatalyse appartient au domaine plus large de la catalyse hétérogène. Il s'agit essentiellement d'un phénomène de surface. Le catalyseur sous forme solide permet d'accélérer la vitesse de réaction d'un processus chimique possible thermodynamiquement. Le chapitre II décrit de manière théorique la catalyse hétérogène et les modèles cinétiques qui y sont associés. Un état de l'art sur les études cinétiques relatives à la dégradation photocatalytique de COV est également présenté. L'objectif de cette sous-partie est de mettre en évidence les paramètres influençant la réaction photocatalytique. Enfin, sur la base d'articles scientifiques liés à l'étude expérimentale de dégradation photocatalytique de COV, les méthodes permettant d'extraire la cinétique sont présentées.

Le centre ArcelorMittal Liège Research (Belgique) développe depuis quelques années des solutions acier utilisant le TiO_2 photocatalytique. Les dépôts de TiO_2 photocatalytiques sur des substrats acier sont réalisés au centre de recherche par PVD (Physical Vapour Deposition) : il s'agit d'une méthode de dépôt sous vide de film mince. La dépollution de l'air intérieur est le domaine d'application visé par cette recherche, en particulier l'abattement de COV. Deux objectifs ont alors été identifiés :

- Concevoir et développer un pilote expérimental intégrant les films minces de TiO_2 photocatalytiques déposés sur acier afin de réaliser une étude cinétique (identification des paramètres ayant une influence notable sur la vitesse de dégradation de COV et modélisation de la réaction chimique),

- Développer et valider une méthodologie permettant la prédiction des performances de systèmes photocatalytiques en couplant la réaction chimique et le transport des polluants par l'écoulement.

Pour répondre au premier objectif, une étude préliminaire a d'abord été initiée en réacteur fermé avec l'acétaldéhyde comme COV. Cette étude expérimentale fait l'objet du chapitre III. Après caractérisation des films minces de TiO_2 et un état de l'art sur les études cinétiques réalisées avec ce polluant caractéristique de l'air intérieur, l'étude cinétique de la dégradation photocatalytique de l'acétaldéhyde est présentée. Les principaux objectifs sont d'évaluer l'influence de la concentration initiale, la génération éventuelle d'intermédiaires réactionnels et surtout la possibilité de modéliser la vitesse de réaction par une loi relativement simple.

Dans un second temps, un pilote expérimental a été conçu et réalisé afin de déterminer et quantifier l'influence d'un ensemble de paramètres sur la vitesse de dégradation de COV. La réaction prend place dans un réacteur annulaire continu dans lequel les films minces de TiO_2 sont intégrés. Le chapitre IV, présentant cette étude, se scinde en deux parties. Le principe du fonctionnement du pilote et le dimensionnement du réacteur annulaire sont exposés et suivis de l'étude cinétique à proprement parler. L'acétaldéhyde a également été choisi comme polluant. Les influences du temps de passage, de la concentration initiale, de l'intensité lumineuse, de l'humidité, de la température, de la présence d'un deuxième composé sur la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acétaldéhyde ont été étudiées. Après caractérisation du réacteur annulaire, la détermination des paramètres cinétiques à partir des résultats expérimentaux obtenus est présentée.

Notamment dans le cas d'études de photoréacteurs réels, la connaissance du transport de polluants au sein de l'écoulement est primordiale. Un état de l'art sur l'intérêt de coupler l'écoulement et la réaction chimique de photocatalyse est présenté dans le chapitre V. Dans le cadre de nos travaux, le calcul de l'écoulement est réalisé par résolution numérique des équations de la mécanique des fluides à l'aide du logiciel commercial FLUENT. Le chapitre V présente également les équations classiques de mécanique des fluides et leurs résolutions par la méthode des volumes finis, utilisée dans ce code de calcul.
ArcelorMittal a pour objectif d'intégrer ces catalyseurs utilisant le TiO_2 sur acier dans des appareils de purification afin d'épurer des espaces clos. Dans un tel contexte, la prise en compte de l'écoulement au sein du local considéré devient nécessaire afin de déterminer la distribution spatio-temporelle de la concentration en polluant. Le développement et la validation de la méthodologie employée sont exposés dans le chapitre VI. Celle-ci est basée sur un couplage entre les résultats expérimentaux et les simulations. L'écoulement est calculé à l'aide du logiciel de mécanique des fluides numériques FLUENT et la réaction de photocatalyse est imposée comme condition à la limite dans l'équation de transport du polluant. Les phénomènes de dégradation sont considérés comme surfaciques et l'expression de la vitesse est basée sur les résultats obtenus expérimentalement. Les paramètres cinétiques intrinsèques au couple catalyseur-polluant sont en particulier déterminés dans une configuration indépendante, le réacteur fermé. Cette méthodologie est appliquée à deux systèmes de purification puis validée en comparant les simulations et les résultats expérimentaux.

Finalement, une conclusion présente les points majeurs étudiés dans ce travail. Des perspectives sont également présentées afin de proposer des pistes de développement et de recherche.

CHAPITRE I :

Pollution de l’air intérieur par les composés organiques volatils et traitement par photocatalyse

INTRODUCTION

Un air intérieur sain est évidemment favorable pour la santé et le confort de ses occupants. Durant ces dernières années, l'optimisation de la gestion énergétique des bâtiments est au cœur des préoccupations dans un contexte de développement durable, de gestion des ressources non renouvelables et de fluctuation du coût de l'énergie. La gestion et le confort thermique dans les bâtiments ont été ainsi nettement améliorés notamment avec des systèmes de conditionnement d'air performants, des progrès dans les domaines de l'isolation des bâtiments et une meilleure gestion des apports thermiques solaires.
Cependant, des problèmes de santé liés à une mauvaise qualité de l'air apparaissent désormais plus fréquemment et constituent un des challenges actuels. La présence de polluants en est notamment la cause. Les sources de pollutions à l'intérieur des bâtiments peuvent provenir de l'air extérieur, être dues aux activités humaines, à la présence d'animaux ou encore imputables au mobilier et matériaux.

Après avoir présenté les facteurs influençant la qualité de l'air intérieur, nous décrirons plus spécifiquement une catégorie de polluants particulièrement impliqués dans la mauvaise qualité de l'air au sein des bâtiments : les composés organiques volatils (COV). Ce sont des substances chimiques qui se volatilisent à des températures ambiantes. Les sources de COV sont nombreuses : peinture, vernis, moquette, bois, fumée de cigarette, nettoyants… Les conséquences sur la santé sont multiples et dépendent de la nature du COV.

Les différentes méthodes permettant d'éliminer ces composés en air intérieur seront alors exposées et en particulier l'abattement des COV par photocatalyse. Ce procédé repose sur l'utilisation des propriétés oxydantes du dioxyde de titane (TiO_2) en présence d'un rayonnement ultraviolet (UV) pour dégrader les COV. Il ne requiert aucun autre composé chimique, il s'effectue à température ambiante et pression atmosphérique. Un bref état de l'art sur les études cinétiques de dégradation de COV par photocatalyse sera présenté.

1 QUALITE DE L'AIR INTERIEUR

Les individus passent en moyenne 70 % à 90 % de leur temps dans des espaces clos : logement, lieu de travail, école… Divers polluants peuvent y être présents et avoir des effets néfastes sur la santé et le confort. L'impact sur la santé d'une mauvaise qualité de l'air intérieur est connu sous le terme de « Sick Building Syndrome ». Sur le lieu de travail, il peut être responsable d'une diminution de la capacité de concentration et aussi d'un taux d'absentéisme plus élevé [1]. Actuellement, de nombreuses recherches sont menées, de l'identification des polluants présents en air intérieur et leurs mesures, à l'établissement du lien entre l'exposition au polluant et le développement de maladies. Il n'existe pas pour l'instant de réglementations. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) propose cependant des valeurs guides et des agences ou observatoires ont été mis en place dans plusieurs pays sur le thème de la qualité de l'air intérieur.
Après avoir balayé les facteurs physiques et chimiques régissant la qualité de l'air intérieur, l'évaluation du Sick Building Syndrome (SBS) sera discutée.

1.1 FACTEURS PHYSIQUES

La température au sein d'un bâtiment doit être maintenue entre 20 et 26 °C, en fonction du taux d'humidité et des habitudes vestimentaires. Il a été observé qu'une température supérieure à 24 °C entraîne une diminution de la capacité de concentration au travail [1].
Un inconfort est ressenti lorsque le taux d'humidité relative est élevé, c'est-à-dire supérieur à environ 70 %. De plus, un taux d'humidité élevé favorise le développement de micro-organismes ainsi que des réactions allergiques [2]. Cependant, à faible taux d'humidité, des irritations et des dessèchements de la peau peuvent apparaître [1].
La plupart des pays ont une législation sur le renouvellement de l'air par ventilation. Ce taux dépend du lieu considéré. Le taux de renouvellement d'air varie entre 2,5 et 20 $L.s^{-1}$/personne [1]. L'apport d'air extérieur permet de réduire la concentration en polluants présents en air intérieur. Cette assertion est évidemment à relativiser si une zone urbaine fortement polluée est considérée [2]. Il faut veiller cependant à nettoyer les systèmes de ventilation qui peuvent être source de pollution. Le bruit et les vibrations sont évidemment une génération de stress et peuvent rendre irritables. La présence de particules et de fibres peut provoquer également des irritations au niveau des yeux et de la peau.

1.2 POLLUTION DE L'AIR INTERIEUR

Les sources de pollutions intérieures sont très nombreuses : émissions de matériaux du bâtiment, émanations de colle et de peinture, tabac…
Les catégories de polluants répertoriés sont les particules inertes, les composés organiques volatils (COV, décrits plus largement dans la seconde partie), les allergènes d'animaux, les bactéries, les champignons, le monoxyde de carbone CO, le dioxyde d'azote NO_2 [3]… Les conséquences sur la santé sont multiples et dépendent de la nature du polluant ainsi que de sa concentration : irritation, somnolence, insomnies voir plus graves comme des maladies pulmonaires ou cancers [3]…

1.3 PRINCIPE D'EVALUATION DU SICK BUILDING SYNDROME (SBS)

Deux types de méthodes permettent d'évaluer le SBS : (1) des analyses subjectives basées sur la perception humaine et (2) des mesures de concentrations en polluants. La première

catégorie d'analyses consiste à évaluer le SBS sur base du sens olfactif, de la sensation d'inconfort, d'irritation... Cependant, certains composés nocifs ne sont pas perceptibles à l'odorat et il est difficile de standardiser ce type de méthode. Concernant les mesures de polluants, notamment pour les COV, deux résultats peuvent être fournis : (1) l'analyse d'un certain nombre de COV, (2) le total COV avec pour les deux cas, un prélèvement d'échantillon et une méthode de mesure adaptés [4].

Une méthodologie pour évaluer un problème de pollution au sein d'un bâtiment est proposée par un groupe de travail européen oeuvrant sur l'air intérieur [1]. La première étape consiste à ce que les occupants du lieu remplissent un questionnaire de satisfaction. Si un problème général semble apparaître, les systèmes de ventilation doivent être vérifiés et les paramètres physiques, tels que l'humidité, doivent être mesurés. Enfin, si le problème persiste, des analyses de polluants doivent être effectuées et un médecin doit ausculter les occupants.

2 LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

Suite aux mesures d'économie d'énergie dans le bâtiment lancées depuis les années 70, les constructions datant de cette époque sont beaucoup mieux isolées. Le renouvellement naturel d'air par infiltration a donc fortement diminué. Parallèlement, des produits synthétiques, notamment pour les matériaux du bâtiment et de décoration ont été largement utilisés en intérieur. La combinaison d'un faible renouvellement de l'air intérieur et l'utilisation massive de produits chimiques synthétiques ont conduit à une augmentation des teneurs en COV en air intérieur [5].

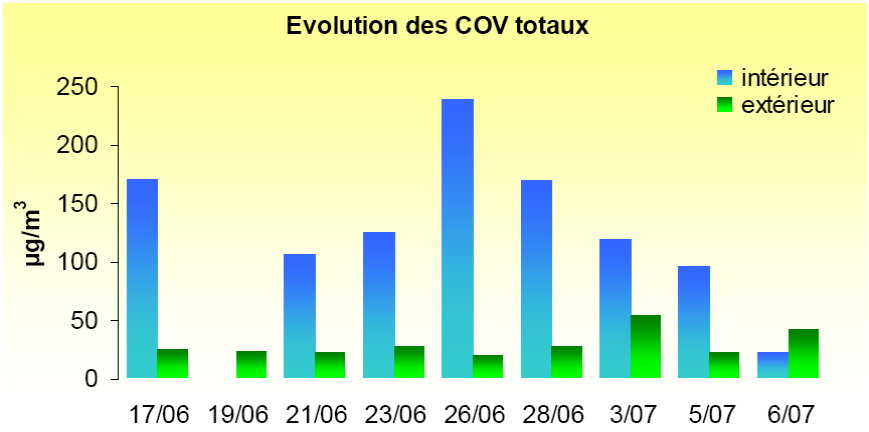
2.1 DEFINITION DES COV

Un COV est défini par la directive européenne 1999/13/CE comme un composé ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K (donc volatiles à température ambiante) et qu'il s'agit d'un composé comportant au moins l'élément carbone, à l'exception des oxydes de carbones, des carbonates et des bicarbonates inorganiques.

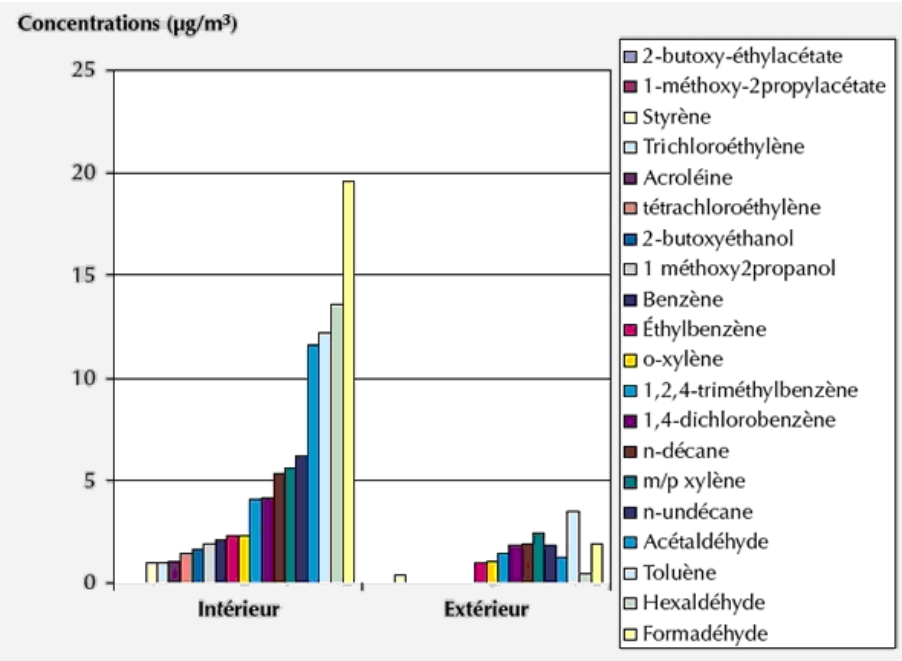
2.2 COV PRESENTS EN AIR INTERIEUR

Depuis 2000, plusieurs études ont été menées en France sur le recensement des COV présents en air intérieur (habitat, bureaux, crèches…). De manière générale, les concentrations en COV sont plus élevées à l'intérieur des bâtiments qu'à l'extérieur (Fig.1.1). Les sources peuvent être la fois ponctuelles (fumée de tabac) et/ou permanentes (relargage par une moquette). Il est évalué qu'entre 50 et 100 COV différents sont présents en air intérieur, chaque composé ayant une concentration de l'ordre du $\mu g.m^{-3}$, soit quelques ppb (Fig.1.1) [6].
Les composés les plus fréquemment identifiés lors d'investigations dans les logements sont les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène), les alcanes, les aldéhydes, notamment l'acétaldéhyde et le formaldéhyde, les terpènes [7].
En France, les principaux COV faisant l'objet de recherches sont les BTEX, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Les BTEX proviennent des gaz d'échappement de véhicules. Le benzène est également un des composés de la fumée de cigarette et le toluène est présent dans les vernis, peintures et colles [3]. Ces deux composés sont irritants pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. Le toluène est suspecté d'être tératogène et le benzène est reconnu comme cancérigène. Le formaldéhyde est présent dans de très nombreux produits d'usage courant (vernis, colle, produits ménagers…) ainsi que dans les bois agglomérés et contreplaqués. Le

formaldéhyde est un irritant pour les yeux, le nez et la gorge. Il est considéré par l'OMS depuis 2004 comme cancérogène. L'acétaldéhyde est un des constituants de la fumée de cigarette [3]. De plus amples informations sur les sources d'acétaldéhyde et les conséquences de ce COV sur la santé sont exposées au Chapitre III, partie 2.



Etude réalisée dans un centre commercial de Troyes en 2004 (Réseau national des associations agréées de surveillance de la qualité de l'air)



Concentrations moyennes en COV dans les logements français, étude réalisée sur 567 résidences réparties sur 74 communes entre 2003 et 2005 (Campagne nationale logements : Etat de la qualité de l'air dans les logements francais, 2006, Observatoire de la qualité de l'air intérieur)

Figure 1.1 : Comparaison des concentrations en COV en air intérieur et air extérieur

2.3 LEGISLATIONS ET RECOMMENDATIONS

Il n'existe pas à proprement parler de législations sur la qualité de l'air intérieur. Il est tout de même à souligner que depuis 1991 avec la loi Evin, il est interdit de fumer dans un lieu public et donc sur le lieu du travail en France.

A titre d'exemple concernant des valeurs guides, considérons le formaldéhyde. Pour ce composé, 1 µg.m^{-3} correspond à 0,8 ppb à 20°C. En extérieur, le formaldéhyde est présent

dans des concentrations de l'ordre d'1 $\mu g.m^{-3}$ et entre 5 et 10 $\mu g.m^{-3}$ en zone urbaine. Ce composé présent en air intérieur, en particulier dans les panneaux en bois et d'isolation, se mesure dans des concentrations comprises entre 10 et 200 $\mu g.m^{-3}$ selon les lieux de prélèvement. Les valeurs guides proposées par les pays européens dépendent de la durée d'exposition mais sont globalement comprises entre 120 et 150 $\mu g.m^{-3}$, tandis que l'OMS préconise une valeur inférieure à 100 $\mu g.m^{-3}$ pour une durée maximale de 30 minutes quelque soit la population considérée [8].
En Corée, une réglementation en vigueur depuis 2006, obligent les constructeurs de nouveaux logements à communiquer les résultats de mesures de concentrations de 6 COV avant l'occupation du logement neuf. Les six COV concernés sont le formaldéhyde, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le xylène et le styrène [9].

2.4 ABATTEMENT DES COV

Il existe trois manières de réduire la concentration de COV en air intérieur : (1) contrôler directement la source d'émission, c'est-à-dire utiliser des matériaux qui émettent peu de COV, (2) réduire la concentration de COV par apport d'air frais, soit par ventilation naturelle soit par ventilation mécanique, (3) nettoyer l'air intérieur par un système de dépollution. Pour ce dernier point, la photocatalyse apparaît actuellement comme la méthode la plus prometteuse.

2.4.1 CONTROLER LES SOURCES DE POLLUTION

Afin de contrôler la pollution en air intérieur, une première méthode consiste à utiliser des matériaux qui n'émettent pas ou peu de COV et de mettre au point des systèmes qui limitent la production de ces composés. Parmi ces méthodes de contrôle, on identifie : (1) filtrer l'air extérieur pour empêcher les composés nocifs de pénétrer à l'intérieur, (2) isoler les sources de pollution ou les ventiler, (3) imposer des lois sur les matériaux commercialisables [5]. L'émission de COV d'un matériau dépend des propriétés du matériau considéré, de la température, du taux d'humidité, du rapport surface émettrice sur volume de la pièce, du taux de renouvellement de l'air et de la vitesse d'écoulement de l'air [10]. Pour la caractérisation des émissions de COV et de formaldéhyde pour les produits de construction et pour certains produits spécifiques (comme les panneaux à base de bois) des normes européennes de mesure ont été établies (EN ISO 16000, NF EN 717).
Le comportement des occupants peut évidemment avoir un impact sur la génération de COV, il est donc recommander d'aérer après avoir cuisiner, d'éviter de fumer,…

2.4.2 VENTILER LES LOCAUX

Le renouvellement de l'air au sein d'un local peut être opéré par ventilation naturelle ou par ventilation mécanique contrôlée. La maintenance d'un système de ventilation est primordiale pour limiter l'accumulation de particules et la présence d'eau. Ce type de milieu favorise en effet la prolifération de bactéries et les particules retenues par exemple sur un filtre peuvent réagir avec l'ozone pour former des produits tels que le formaldéhyde [5].
La ventilation naturelle est une solution simple pour améliorer la qualité de l'air intérieur. Cependant, pour des raisons énergétiques et économiques, les bâtiments ne sont pas toujours aérés. De plus, en zone urbaine, l'aération peut apporter des polluants au sein du bâtiment contribuant ainsi à la dégradation de la qualité de l'air intérieur.

2.4.3 PURIFIER L'AIR INTERIEUR

Les principales méthodes pour purifier l'air intérieur sont l'adsorption, les générateurs d'ions négatifs, le plasma non thermique et l'oxydation par photocatalyse [5].

2.4.3.1 L'adsorption

Les absorbants utilisés pour purifier l'air sont principalement le charbon actif, les zéolithes, le gel de silice et les tamis moléculaires. Le plus communément utilisé est le charbon actif du fait de sa grande surface spécifique et de sa grande capacité d'adsorption. Cette technique, consiste seulement en un transfert des polluants de la phase gazeuse à la phase solide. De plus, le charbon actif perd en efficacité au cours du temps, il ne présente pas la même capacité d'adsorption sur tous les composés présents en air intérieur et il doit être retraité après utilisation [5].

2.4.3.2 Les générateurs d'ions négatifs

Les générateurs d'ions négatifs ou ioniseurs produisent majoritairement l'ion superoxide O^{2-} et permettent l'élimination des particules, des microbes et des COV par oxydation. Cependant la réaction entre les ions négatifs et les COV est fortement ralentie avec l'humidité et les risques de générer de l'ozone et des NOx sont très élevés [5].

2.4.3.3 Le plasma non-thermique

La formation d'un plasma non thermique permet la génération d'électrons excités qui vont eux-mêmes produire des espèces actives pouvant éliminer les COV. Cependant cette technique génère des produits intermédiaires tels que le CO, l'ozone, des NOx et globalement son efficacité est faible [5].

2.4.3.4 La photocatalyse

La technique de purification d'air la plus étudiée et la plus prometteuse actuellement est la photocatalyse. Un système photocatalytique peut être en effet utilisé pour traiter en recirculation l'air d'un espace fermé et/ou placé sur l'arrivée de l'air extérieur.

L'oxydation photocatalytique est basée sur l'utilisation d'un semi-conducteur. Ce procédé présente l'avantage de pouvoir dégrader des faibles teneurs en polluants à température ambiante et pression atmosphérique [11]. La réaction dépend de l'humidité, de l'intensité lumineuse, de la concentration en polluant et du photocatalyseur [5][11]. Les réacteurs photocatalytiques présentent l'avantage de pouvoir être facilement intégrés au sein de systèmes de ventilations et d'air conditionné [11]. Les principaux inconvénients de cette technique sont le fait de requérir un rayonnement UV (si le catalyseur considéré est le TiO_2) et enfin le risque de générer des intermédiaires [5]. En effet, avec les aromatiques et les halogénés notamment, une minéralisation incomplète risque de produire des intermédiaires stables qui peuvent être nocifs et/ou entraîner une désactivation du catalyseur [11].

3 DEGRADATION DES COV PAR PHOTOCATALYSE

Le principe de la photocatalyse sera présenté ainsi qu'un bref état de l'art sur les études cinétiques à l'échelle laboratoire réalisées sur la dégradation photocatalytique de COV à l'aide du TiO_2. L'influence des paramètres sur la réaction photocatalytique, la modélisation de la vitesse et l'extraction de la cinétique à partir d'études expérimentales seront étudiées plus particulièrement dans le Chapitre II.

3.1 PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE

Lors de réactions photocatalytiques hétérogènes, des semi-conducteurs purs ou dopés sont utilisés comme photocatalyseurs. L'étape importante de la réaction consiste à former des paires électron-trou en fournissant un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite du semi-conducteur. Un transfert de charge prend alors place à la surface du semi-conducteur entre les paires électron-trou ayant migré et les espèces adsorbées (Fig.1.2) [12].

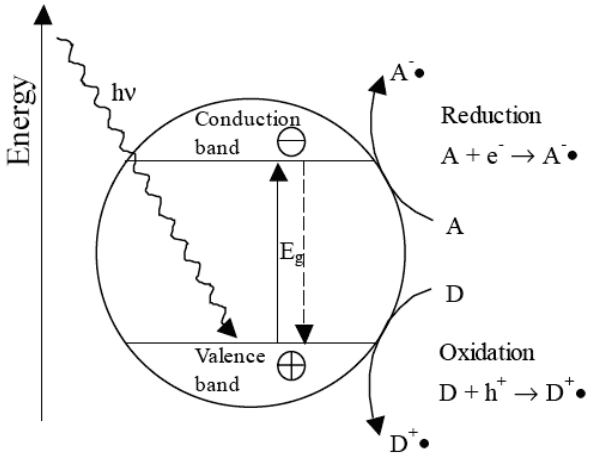


Figure 1.2 : Processus apparaissant après activation photonique d'un semi-conducteur (Zhao et Yang, 2003)

La capacité d'un semi-conducteur à subir le transfert d'un électron photoinduit vers une espèce adsorbée dépend de la position des bandes énergétiques du semi-conducteur et du potentiel redox de l'adsorbat. Le niveau énergétique du bas de la bande de conduction (BC) détermine le pouvoir réducteur des électrons et le haut de la bande de valence (BV) détermine le pouvoir oxydant des trous. Afin de réduire une espèce adsorbée, la bande de conduction du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel redox de l'espèce chimique. A l'inverse, pour oxyder une espèce adsorbée, le potentiel de la bande de valence du semi-conducteur doit être plus positif que le potentiel rédox de l'adsorbat (Fig.1.3) [11].
Les photocatalyseurs les plus couramment utilisés sont : TiO_2, ZnO, ZnS, CdS, WO_3, Fe_2O_3, SnO_2 [11]. Actuellement, TiO_2 est le plus utilisé et en particulier la forme cristalline anatase. Au-delà de ses performances photocatalytiques, le TiO_2 présente l'avantage d'être stable chimiquement et non toxique [11]. La bande interdite du TiO_2 anatase est de 3,2 eV. L'activation de ce semi-conducteur requiert alors des photons dont la longueur d'onde est inférieure à 388 nm, c'est à dire dans le spectre ultra-violet [13].

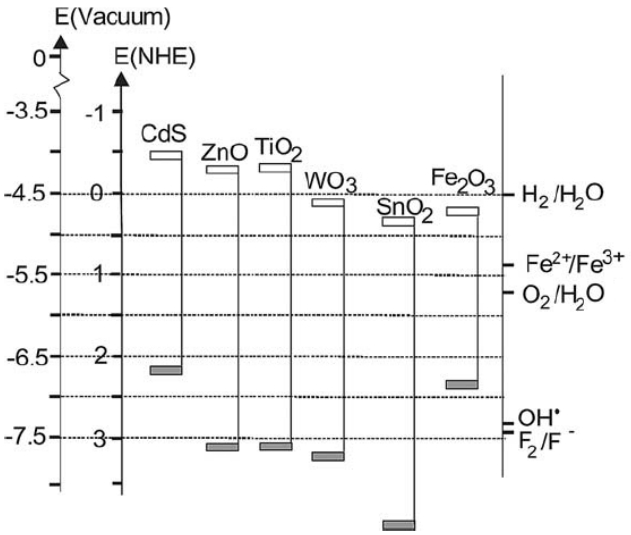


Figure 1.3 : Position des bandes de valence et de conduction de plusieurs semi-conducteurs en comparaison avec plusieurs couples redox (Carp et al., 2004)

En considérant le TiO_2, les étapes du processus de dégradation photocatalytique d'un COV en phase gazeuse sont les suivantes [14] :

- Photoactivation du TiO_2 et génération de paires électron-trou

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu \geq E_{BI}} TiO_2 + e^- \rceil_{BC} + h^+ \rceil_{BV} \quad (1.1)$$

La paire d'électron-trou généré par l'absorption d'un photon d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite est séparée en un électron libre et un trou libre. L'électron et le trou migrent à la surface du catalyseur, ils peuvent subir des recombinaisons au sein du cristal, à la surface du catalyseur ou réagir respectivement avec un accepteur (étape 2) et un donneur à la surface (étape 3) (cf Fig. 1.2).

- Création de radicaux libres actifs : oxydation de l'eau et réduction de l'oxygène

$$O_{2(ads)} + e^- \rightarrow O_2^- \cdot \quad (1.2)$$

$$H_2O_{(ads)} + h^+ \rightarrow OH \cdot + H^+ \quad (1.3)$$

- Production d'espèces oxydantes très réactives

$$O_2^- \cdot + H^+ \rightarrow HO_2 \cdot \quad (1.4)$$

$$HO_2 \cdot + e^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (1.5)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH \cdot + OH^- \quad (1.6)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH \cdot \quad (1.7)$$

$$H_2O_2 + O_2^- \cdot \rightarrow OH \cdot + OH^- + O_2 \quad (1.8)$$

L'ensemble des espèces oxydantes : O_2, h^+, $OH\cdot$, $HO_2\cdot$, $O_2^-\cdot$, H_2O_2 vont donc conduire à la minéralisation des COV adsorbés à la surface

- Oxydation des composés organiques adsorbés par les espèces réactives

3.2 ETUDES DE DEGRADATION DE COV PAR PHOTOCATALYSE

La photocatalyse apparaît comme une méthode prometteuse et adaptée à la purification d'air intérieur. La majorité des articles scientifiques consacrés à l'étude et la compréhension de ce processus à l'échelle laboratoire emploie des concentrations en COV de l'ordre d'une dizaine voire une centaine de ppm pour des raisons de métrologie alors qu'en air intérieur, les COV sont présents dans des teneurs de l'ordre du ppb. Une des difficultés rencontrées est que l'extrapolation à des échelles différentes n'est pas directe [13]. De plus, la majorité des études sont réalisées avec un ou deux polluants alors qu'en air intérieur, le nombre de COV est proche de la centaine [5]. Quelques études ont été réalisées avec des concentrations très faibles, de l'ordre d'une dizaine de ppb [15][16][17] afin de soit mettre en évidence les paramètres influents la réaction à une telle échelle de concentration ou soit d'optimiser le photoréacteur étudié afin d'atteindre une conversion proche de 100 %. Une étude à l'échelle pilote, dans un local de 54,4 m^3, a été réalisée avec 16 COV de nature différente afin d'évaluer l'interférence des COV [18]. Il s'avère qu'il n'est pas possible de considérer que chaque COV se comporte indépendamment lors de l'étude d'un mélange. Enfin, quelques autres études sont consacrées à la conception et optimisation d'appareils de purification photocatalytiques destinés à épurer un espace clos [19][20].

Plusieurs industriels proposent des matériaux photocatalytiques pouvant être intégrés dans des appareils de purification ainsi que des systèmes de purification. Les matériaux étudiés dans ce travail sont produits par ArcelorMittal. Actuellement, des normes d'essais pour caractériser les performances d'un matériau photocatalytique sont en cours de rédaction en France (Afnor).
Concernant les perspectives au niveau de la recherche, la compréhension et le contrôle de la production d'intermédiaires semblent être primordiaux. La conception et le dimensionnement d'appareil de purification adapté apparaissent également comme des axes de recherche importants.

3.2.1 PREPARATION DU DIOXYDE DE TITANE PHOTOCATALYTIQUE

Le TiO_2 photocatalytique peut se présenter sous forme de poudre libre ou être supporté (revêtement à la surface d'un substrat). Deux catégories de méthodes permettent la réalisation de photocatalyseurs : en phase liquide et en phase gazeuse. Sont regroupés dans la première catégorie, les méthodes de précipitation, solvothermiques, de microémulsions, synthèses électrochimiques, méthodes sol-gel, dip coating [11][21]. Les méthodes en phase gazeuse regroupent l'hydrolyse de $TiCl_4$, l'oxydation de $TiCl_4$, les méthodes CVD (Chemical Vapour Deposition) et PVD (Physical Vapour Deposition), les dépôts par spray [11][21].
Dans notre cas, le TiO_2 photocatalytique est préparé par PVD sur substrats acier.

3.2.2 SOURCES D'ACTIVATION

Un des éléments essentiels est l'activation du catalyseur par rayonnement UV. Les lampes les plus couramment utilisées sont les lampes germicides (UVC-254 nm), noires fluorescentes (300-370 nm), à décharge et à excimère [12][21]. Des LED émettant dans l'UV sont actuellement utilisées. Elles sont plus robustes, plus petites et plus efficaces [21].
Des recherches sont actuellement en cours pour que l'activation du photocatalyseur soit possible en lumière visible afin d'utiliser une plus grande partie du spectre solaire. Dans cette optique, la bande interdite du semi-conducteur est modifiée notamment par dopage [13][21].
Dans nos études, les lampes UVA utilisées seront de deux types : des lampes fluorescentes (Cléo Philips) et des lampes noires fluorescentes (black light Philips).

3.2.3 PHOTOREACTEURS

Différentes configurations de photoréacteurs sont utilisées en laboratoire pour étudier la dégradation de COV gazeux : les réacteurs monolithiques, annulaires, à lit fluidisé, plans, à fibre optique [12][21]…
Dans le cadre de nos travaux, un réacteur fermé a été utilisé (Chapitre III) ainsi qu'un réacteur annulaire dont la conception et le principe de fonctionnement seront présentés au chapitre IV.

3.2.4 COV ETUDIES ET METHODES D'ANALYSE

Les cov étudies appartiennent à un large groupe de composés, à savoir les aldéhydes, les cétones, les alcools et les aromatiques. Les méthodes analytiques pour suivre le réactif et les intermédiaires générés sont diverses : chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme, à un spectromètre de masse, chromatographie en phase liquide à haute performance, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, l'oxydation en température programmée, la réduction en température programmée, la spectroscopie photoacoustique [21]…
Les COV étudiés durant nos travaux de recherche sont principalement l'acétaldéhyde, polluant caractéristique de l'air intérieur, ainsi que l'acétone.

3.2.5 PARAMETRES INFLUENTS

La réaction de photocatalyse dépend de la structure et de la morphologie du TiO_2, de la charge de catalyseur en lit fluidisé et pour un réacteur fixe, de la surface et de l'épaisseur du film de TiO_2 [11]. Pour un photocatalyseur donné, la vitesse de réaction dépend de la concentration en polluant, de la température, du flux photonique, de la concentration en eau, de la présence d'autres polluants [11][12][13][21]. Cette partie sera développée dans le Chapitre II.

4 CONCLUSION DU CHAPITRE I

La qualité de l'air intérieur est assurément un problème majeur de santé publique mais également un enjeu économique. Une mauvaise qualité de l'air sur le lieu de travail peut entraîner une perte de productivité, engendrer des frais médicaux et des jours d'arrêt maladie. Cette perte d'argent est évidemment difficile à chiffrer, il est cependant estimé aux Etats-Unis que le SBS entraîne une perte de productivité de 3 %, soit 4 minutes par jour et 0,6 jours maladie/an. En Norvège, les coûts médicaux associés à ce phénomène sont évalués entre 250 et 350 euros par habitant [2].

La photocatalyse apparaît comme une méthode prometteuse et adaptée à la purification d'air intérieur. De nombreux articles scientifiques y sont consacrés. Un des objectifs de nos travaux de recherche est d'évaluer l'influence de divers paramètres sur la dégradation de quelques ppm de COV caractéristiques de l'air intérieur lorsque le photocatalyseur étudié consiste en un fim mince de TiO_2 déposé sur acier.

REFERENCES DU CHAPITRE I

[1] *European Concerted Action (ECA) "Urban air, Indoor environment and human exposure", "Sick Building Syndrom", Report n°4 (EUR 12294 EN), 1989, Luxembourg*

[2] *European Concerted Action (ECA) "Urban air, Indoor environment and human exposure", "Ventilation, Good indoor air quality and rational use of energy", Report n°23 (EUR 20741 EN), 2003, Luxembourg*

[3] *Observatoire de la qualité de l'air intérieur, "Pollution intérieure", Paris, http://www.air-interieur.org/*

[4] *European Concerted Action (ECA) "Urban air, Indoor environment and human exposure", "Sensory evaluation of indoor air quality", Report n°20 (EUR 18676 EN), 1999, Luxembourg*

[5] *B.F. Yu, Z.B. Hu, M. Liu, H.L. Yang, Q.X. Kong, Y.H. Liu, Review of research on air-conditioning systems and indoor air quality control for human health, International Journal of Refrigeration, Volume 3, 2009, Pages 3-20*

[6] *Observatoire de la qualité de l'air intérieur, « Inventaire des données françaises sur la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments », octobre 2004*

[7] *CSTB, « Analyse des concentrations en composés organiques volatils mesurés lors de l'étude pilote », décembre 2003*

[8] *European Concerted Action (ECA) "Urban air, Indoor environment and human exposure", "Indoor air pollution by formaldehyde in European countries", Report n°7 (EUR 13216 EN), 1990, Luxembourg*

[9] *S.S. Kim, D.H. Kang, D.H. Choi, M.S. Yeo, K.W. Kim, Comparison of strategies to improve indoor air quality at the pre-occupancy stage in new apartment buildings, Building and Environment, Volume 43, 2008, Pages 320-328*

[10] *European Concerted Action (ECA) "Urban air, Indoor environment and human exposure", "Formaldehyde emissions from wood based materials: guideline for the determination of steady state concentrations in test chambers", Report n°2 (EUR 12196 EN), 1989, Luxembourg*

[11] *O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry, Volume 32, 2004, Pages 33-177*

[12] *J. Zhao, X. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, Building and Environment, Volume 38, 2003, Pages 645-654*

[13] *S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tade, Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art, Environment International, Volume 33, 2007, Pages 694-705*

[14] *A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena, Surface Science Reports, Volume 63, 2008, Pages 515-582*

[15] *C. H. Ao, S. C. Lee, J. Z. Yu, J. H. Xu, Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO_2: effects on the presences of NO, SO_2 and VOCs, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 54, 2004, Pages 41-50*

[16] *W.K. Jo, J.H. Park, H.D. Chun, Photocatalytic destruction of VOCs for in-vehicle air cleaning, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 148, 2002, Pages 109-119*

[17] *M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J.M. Chovelon, Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 86, 2009, Pages 159-165*

[18] *W. Chen, J.S. Zhang , UV-PCO device for indoor VOCs removal: Investigation on multiple compounds effect, Building and Environment, Volume 43, 2008, Pages 246-252*

[19] *F. Shiraishi, K. Toyoda, H. Miyakawa , Decomposition of gaseous formaldehyde in a photocatalytic reactor with a parallel array of light sources: 2. Reactor performance, Chemical Engineering Journal, Volume 114, 2005, Pages 145-151*

[20] *S.B. Riffat, X. Zhao, Preliminary study of the performance and operating characteristics of a mop-fan air cleaning system for buildings, Building and Environment, Volume 42, 2007, Pages 3241-3252*

[21] *J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J. Joaquin Lamson, R. Zhao, Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review, Atmospheric Environment, Volume 43, 2009, Pages 2229-2246*

CHAPITRE II :

Catalyse hétérogène et modélisation cinétique : application au processus de photocatalyse sur dioxyde de titane

INTRODUCTION

Dans ce second chapitre, la photocatalyse hétérogène en phase gazeuse sur dioxyde de titane (TiO_2), qui se rattache à la famille des réactions gaz-solide catalytiques, est abordée de manière générale.

Dans la première partie de ce chapitre, les généralités sur la catalyse hétérogène sont rappelées, en particulier, l'ensemble des étapes qui interviennent dans ce processus. Le phénomène catalytique dépend en effet du transfert de réactif à la surface externe du catalyseur, du transfert de réactif au sein même du solide et de la réaction chimique proprement dite qui a lieu à la surface du catalyseur. Les phénomènes d'adsorption, à savoir la physisorption et chimisorption, sont également décrits ainsi que leurs modélisations cinétiques. Enfin, la modélisation de la cinétique de la réaction catalytique globale par une loi de Langmuir-Hinshelwood, c'est-à-dire l'ensemble des phénomènes d'adsorption-désorption et de la réaction chimique surfacique, est décrite ainsi que les hypothèses sur lesquelles repose ce modèle.

La seconde partie est axée sur la dégradation de composés organiques gazeux par photocatalyse sur TiO_2 et en particulier sur la cinétique de la réaction. Premièrement, les phénomènes d'adsorption de l'eau et de composés organiques sont décrits. Dans un second temps, en se basant sur une large gamme d'études expérimentales de dégradation de COV réalisées sur le TiO_2, l'ensemble des paramètres influant la réaction chimique sont listés et critiqués. L'analyse est focalisée principalement sur l'influence de la concentration en eau, de la température, de la nature des composés organiques, de la nature du TiO_2, de la présence de plusieurs composés organiques et de l'intensité lumineuse. Les tendances observées ne sont pas nécessairement cohérentes suivant les études expérimentales considérées. Ces divergences mènent alors à la remise en question de l'utilisation courante du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour décrire la cinétique de photocatalyse.

Finalement, l'obtention de paramètres cinétiques à partir d'études expérimentales réalisées dans des photoréacteurs est décrite dans la troisième partie du chapitre. Un rappel sur les réacteurs idéaux est proposé ainsi que sur les méthodes permettant de caractériser l'écart d'un réacteur réel à un réacteur idéal. La détermination de la cinétique peut être réalisée soit en considérant le photoréacteur comme idéal, soit en tenant compte du transfert de matière et en évaluant ce dernier à partir de corrélations, ou encore en résolvant l'équation de transport du polluant ce qui implique la prise en compte du transfert de matière et de la réaction chimique.

1 CATALYSE HETEROGENE ET MODELES CINETIQUES

Un catalyseur permet globalement d'accélérer une réaction qui est possible thermodynamiquement. La réaction chimique n'est cependant qu'une étape dans le processus global de la catalyse hétérogène, le transport des réactifs et des produits le complètent. L'accès à la chimie intrinsèque n'est donc pas triviale et nécessite de prendre en compte les phénomènes de transfert de matière. Cette considération que ce soit dans l'étude du photoréacteur fermé au chapitre III, du photoréacteur annulaire au chapitre IV, ou encore des appareils de purification d'air intérieur au chapitre VI, sera prise en compte.
Les phénomènes d'adsorption et les modélisations de la réaction catalytique hétérogène sont présentés, en particulier la méthode BET et le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood. La méthode BET permet de déterminer l'aire spécifique d'un catalyseur, cette méthode sera appliquée dans le chapitre III pour décrire les catalyseurs de type film mince de TiO_2 sur acier. Enfin, le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrivant des réactions avec chimisorption est présenté puisqu'il s'agit du modèle le plus couramment utilisé pour décrire les réactions photocatalytiques en phase gazeuse.
Cette première partie théorique s'appuie largement sur les ouvrages de cinétique et catalyse de G. Scacchi et al [1] et de génie de la réaction chimique de J. Villermaux [2].

1.1 LES REACTIONS GAZ-SOLIDE CATALYTIQUES

Un catalyseur est une substance qui permet d'accélérer la cinétique d'une transformation chimique sans modifier son enthalpie libre de réaction. L'intervention du catalyseur a pour but de remplacer une ou plusieurs étapes difficiles par une succession d'étapes plus faciles. L'énergie totale d'activation de la réaction catalysée est plus faible que celle de la réaction spontanée.
En considérant une réaction bimoléculaire, soit : $A+B \rightarrow D$, l'action du catalyseur est illustrée sur la figure 2.1 en représentant l'énergie potentielle en fonction des coordonnées de réaction. Les réactifs forment dans un premier temps un complexe activé C^* qui par décomposition donne les produits, soit $A+B \leftrightarrow C^* \rightarrow D$. L'énergie d'activation correspond à la différence entre l'énergie potentielle des réactifs et celle du complexe activité. Le catalyseur modifie les étapes élémentaires permettant de passer des réactifs aux produits en conduisant à la diminution de l'énergie d'activation.

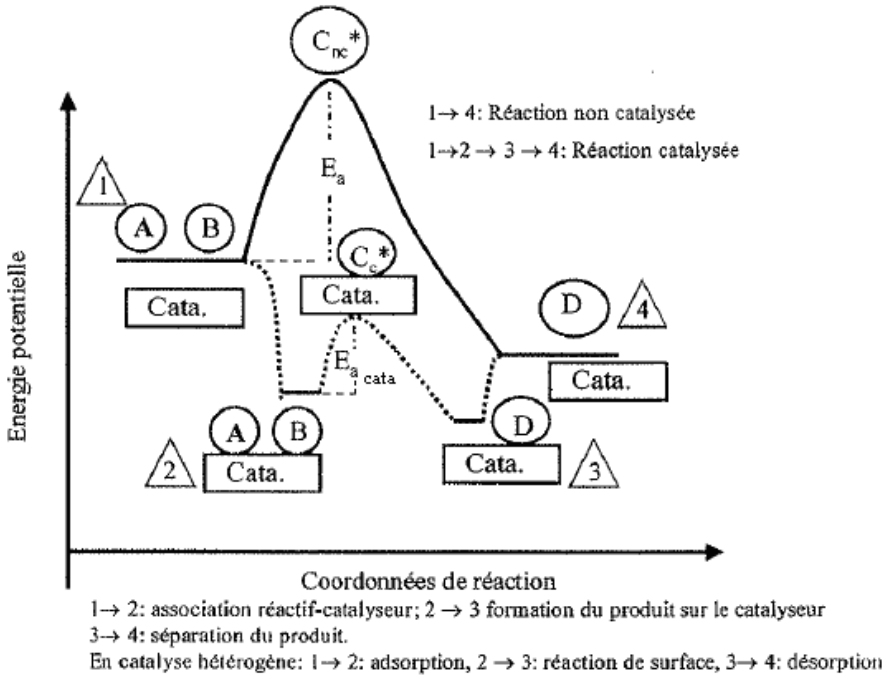


Figure 2.1 : Comparaison d'une transformation chimique avec ou sans catalyseur

1.2 PROCESSUS DE LA CATALYSE HETEROGENE

Un catalyseur est généralement poreux et la réaction catalytique a lieu sur les sites ou centres actifs à la surface interne des pores. Le processus catalytique se déroule en plusieurs étapes : (1) transfert externe des réactifs, (2) diffusion des réactifs au sein du solide poreux, (3) adsorption des réactifs, (4) réaction chimique, (5) désorption des produits, (6) diffusion des produits au sein du solide poreux, (7) transfert externe des produits (Fig.2.2). L'étape limitante, autrement dit l'étape la plus lente, impose sa vitesse à l'ensemble du processus.

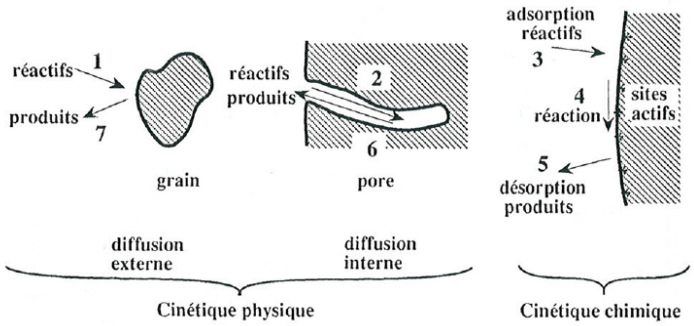


Figure 2.2 : Etapes du processus de catalyse hétérogène (vue globale)

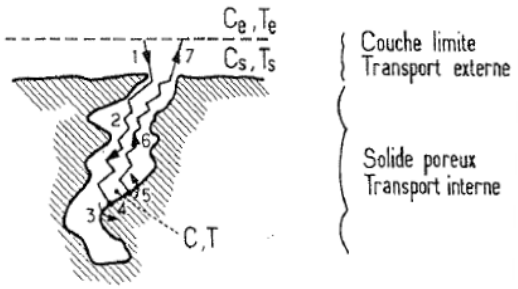


Figure 2.3 : Etapes du processus de catalyse hétérogène (vue zoomée)

1.2.1 LIMITATION PAR LE TRANSFERT EXTERNE

Un gradient de concentration peut exister entre la phase gazeuse, loin du catalyseur, et la surface du catalyseur (Fig.2.3). En accord avec les notations de la figure 2.3, la densité de flux N_D de matière entre le fluide et la surface du catalyseur à travers la couche limite entourant le grain du catalyseur s'écrit alors :

$$N_D = k_D(C_e - C_s) \tag{2.1}$$

Avec C_e : la concentration en réactif en phase gazeuse

C_s : la concentration en réactif à la surface extérieure du catalyseur

k_D : la conductance de transfert de matière

La conductance k_D peut être évaluée à partir de corrélations adaptées, prenant en compte l'écoulement, la géométrie, les caractéristiques du fluide et du réactif. La connaissance de la conductance k_D et d'une mesure expérimentale de la vitesse de réaction apparente globale $\bar{r}$ permet d'estimer l'importance du gradient de concentration. En effet, s'il n'y a pas accumulation dans le film, le bilan de matière sur le réactif est le suivant :

$$k_D(C_e - C_s) = \bar{r}L \tag{2.2}$$

Avec L : la longueur caractéristique d'une particule de catalyseur

La fraction de résistance externe f_e, correspondant à la différence de concentration entre la phase gazeuse et celle à la surface extérieure du catalyseur rapportée à la concentration en phase gazeuse, peut alors être déduite :

$$f_e = \frac{C_e - C_s}{C_e} = \frac{\bar{r}L}{k_D C_e} \tag{2.3}$$

Si la diffusion n'est pas limitante alors $f_e \to 0$ tandis que si le régime est limité par le transfert alors $f_e \to 1$.

Expérimentalement, pour un réacteur ouvert, l'étude de la réaction dans des conditions différentes de débit volumique d'entrée à composition constante tout en maintenant le temps de passage constant permet d'évaluer l'existence ou non d'une limitation par transfert externe. Si le transfert externe est limitant, l'augmentation du débit volumique favorise ce transfert par l'intermédiaire de la conductance de transfert de matière k_D et conduit à une augmentation de la conversion. Au contraire, si le transfert n'est pas limitant, le taux de conversion reste inchangé.

1.2.2 LIMITATION PAR LE TRANSFERT INTERNE

En accord avec les notations de la figure 2.3, la densité de flux de matière au sein du solide poreux s'exprime selon :

$$\overrightarrow{N_D} = -D_e \overrightarrow{grad\, C} \tag{2.4}$$

Avec C : la concentration en réactif au sein du pore

D_e : la diffusivité effective, c'est-à-dire le coefficient de diffusion du réactif dans le pore tenant compte de la porosité et tortuosité du catalyseur

L'existence d'une limitation par diffusion interne peut être évaluée en ayant recours au critère de Thiele φ^2. Ce critère compare le débit de transformation chimique au flux de diffusion, soit :

$$\varphi^2 = \frac{r_S L^2}{D_e C_S} \tag{2.5}$$

Avec r_S : la vitesse de réaction chimique

Si $\varphi^2 << 1$, le régime est chimique tandis que si $\varphi^2 >> 1$, le régime est diffusionnel. En pratique, un critère de Thiele modifié qui repose sur des grandeurs observables est couramment utilisé, à savoir :

$$\varphi' = \frac{\bar{r} L^2}{D_e C_S} \tag{2.6}$$

Ce critère est également à comparer avec la valeur de 1.

1.2.3 LIMITATION PAR LA REACTION CATALYTIQUE HETEROGENE

Cette limitation est constituée de l'ensemble des étapes d'adsorption-désorption et de la réaction chimique proprement dite. Ces étapes peuvent être décrites par différents modèles cinétiques qui sont en partie présentés dans le paragraphe suivant.

1.3 MODELISATION DE LA REACTION CATALYTIQUE HETEROGENE

1.3.1 PHENOMENES D'ADSORPTION-DESORPTION ET THERMODYNAMIQUE

1.3.1.1 Physisorption

Un ensemble de molécules du catalyseur peuvent interagir avec une molécule gazeuse par la création de liaisons de type Van der Waals. Les forces de Van der Waals sont de trois types : (1) les forces de Keesom qui consistent en une interaction entre dipôles permanents, (2) les forces de London qui traduisent une interaction entre dipôles instantanés et (3) les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit. La molécule libre gazeuse va se stabiliser à une certaine distance de la surface du solide, là où son énergie potentielle sera minimum. La molécule est alors dite physisorbée, les orbitales électroniques externes de la molécule en phase gazeuse et de l'atome du catalyseur ne s'interpénètrent pas, il n'y a donc pas de liaison chimique. Si la molécule possède suffisamment d'énergie, elle pourra retourner en phase gazeuse. La molécule gazeuse garde son intégrité physique au cours de ce phénomène.
En considérant la surface du catalyseur comme uniforme en termes d'interaction avec les molécules gazeuses, il est donc possible de recouvrir l'ensemble de la surface développée du catalyseur par une monocouche de molécules physiquement adsorbées. Le taux de

recouvrement θ est défini comme le rapport du nombre de molécules adsorbées q sur le nombre de molécules d'une monocouche q_m, soit :

$$\theta = \frac{q}{q_m} \tag{2.7}$$

Le taux de recouvrement peut alors dépasser l'unité puisque des multicouches peuvent être constituées.

1.3.1.2 Chimisorption

L'adsorption d'une molécule en phase gazeuse sur la surface du catalyseur se fait dans le cas de la chimisorption sur un site d'adsorption spécifique. La chimisorption peut s'effectuer de plusieurs manières : (1) une molécule peut s'adsorber sur un ou plusieurs atomes de surface, (2) une scission de la molécule gazeuse peut avoir lieu, il s'agit alors d'une chimisorption dissociative. Le phénomène de chimisorption est assimilable à une réaction chimique puisqu'une véritable liaison chimique se forme entre la molécule initialement en phase gazeuse et le ou les atomes superficiels du catalyseur. La réaction inverse, la désorption, restitue la molécule de départ. L'adsorption ayant lieu uniquement entre le ou les atomes superficiels du catalyseur et la molécule en phase gazeuse, le taux de recouvrement est dans ce cas nécessairement inférieur ou égal à l'unité.

1.3.1.3 Thermodynamique de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a lieu car le système {molécule adsorbée – catalyseur} possède un niveau d'énergie potentielle inférieure au système molécule isolée et catalyseur isolé. L'adsorption est donc un phénomène exothermique, l'enthalpie de ce processus est donc négative et la chaleur d'adsorption est positive.
La physisorption ne possède pas d'énergie d'activation, l'énergie d'activation de la désorption correspond à la chaleur d'adsorption (Fig.2.4). Les énergies mises en jeu lors de la physisorption sont faibles, la chaleur d'adsorption varie entre 10 et 50 kJ.mol^{-1}. L'équilibre s'établit généralement rapidement. Si la surface n'est pas uniforme, les sites les plus énergétiques sont occupés en premier. La chaleur d'adsorption diminue avec le taux de recouvrement et tend vers la valeur de la chaleur latente de liquéfaction. L'adsorption s'apparente à de la condensation lorsque le nombre de couches adsorbées est important.
La chimisorption possède quant à elle une énergie d'activation mais relativement faible. L'énergie d'activation de la désorption est égale à la somme de l'énergie d'activation de l'adsorption et de la chaleur d'adsorption (Fig.2.4). L'équilibre n'est donc pas nécessairement atteint et l'adsorption peut être irréversible. La chaleur d'adsorption est de l'ordre de 50 à 1000 kJ.mol^{-1}. Plus la valeur de cette chaleur d'adsorption est grande, plus la liaison chimique créée est forte. Un état physisorbé peut être une étape préliminaire avant la chimisorption, il faut cependant fournir de l'énergie au système pour parvenir à cet état encore plus stable. La chimisorption sera alors conditionnée par l'encombrement stérique ainsi que par des conditions d'angle et de distance.

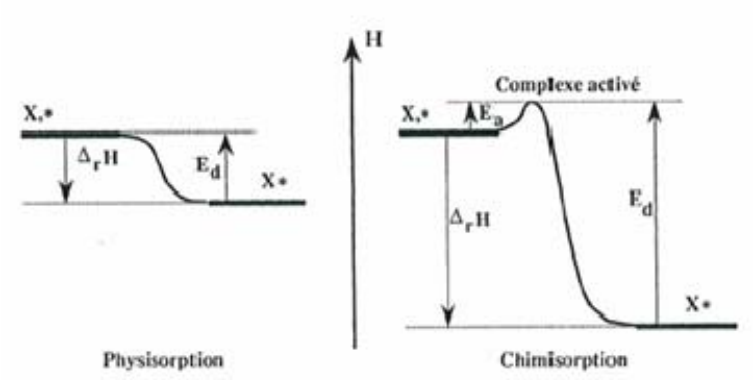


Figure 2.4 : Diagrammes enthalpiques des processus de physisorption et de chimisorption

1.3.2 CINETIQUES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION

1.3.2.1 Expressions des vitesses d'adsorption et de désorption

La vitesse d'adsorption est définie comme le nombre de molécules s'adsorbant à la surface du solide par unité de temps. Inversement, la vitesse de désorption est définie comme le nombre de molécules qui se désorbent par unité de temps. Ces vitesses sont généralement rapportées à la surface spécifique du solide ou à sa masse.

La vitesse d'adsorption r_a^0 sur une surface nue est proportionnelle à la pression partielle P du composé qui s'adsorbe, soit :

$$r_a^0 = k_a P \tag{2.8}$$

Avec k_a : la constante de vitesse d'adsorption apparente

La vitesse de désorption r_d sur une surface nue est proportionnelle au nombre d'espèces adsorbées, lui-même proportionnelle au taux de recouvrement θ, soit :

$$r_d = k_d \theta \tag{2.9}$$

Avec k_d : la constante de vitesse de désorption

1.3.2.2 Cinétique de chimisorption moléculaire avec hypothèse de Langmuir

Le modèle de Langmuir considère que si la molécule gazeuse rencontre un site libre, elle s'adsorbe avec un certain coefficient de collage s_0 propre à l'adsorption sur surface nue, tandis que si elle rencontre un site occupé, elle retourne en phase gazeuse. Le coefficient de collage moyen « s » est donc lié au taux de recouvrement θ par la relation :

$$s = s_0(1-\theta) \tag{2.10}$$

Selon l'hypothèse de Langmuir, la vitesse d'adsorption r_a est le produit de la vitesse d'adsorption sur surface nue multipliée par le facteur $(1-\theta)$, soit :

$$r_a = k_a P(1-\theta) \tag{2.11}$$

Suivant le même principe, l'écriture des vitesses pour une chimisorption dissociative peut être réalisée. D'autres modèles tiennent compte de la non-uniformité de la surface. En effet, les sites les plus énergétiques seront occupés en premier et la vitesse d'adsorption diminuera avec le recouvrement, du fait que le nombre de sites accessibles diminue et que les sites libres sont de plus en plus difficiles à occuper. Un tel phénomène est pris en compte par exemple dans la cinétique d'adsorption d'Elovich.

1.3.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'isotherme d'adsorption est la quantité de composé adsorbé sur un solide en fonction de la pression du composé en phase gazeuse à une température fixée.

1.3.3.1 Isothermes de chimisorption : isotherme de Langmuir et application à une chimisorption moléculaire

Le modèle de Langmuir représente de manière satisfaisante le phénomène de chimisorption puisqu'il considère la formation au maximum d'une monocouche. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes : (1) la surface est parfaitement uniforme et (2) le coefficient de collage est proportionnel à la surface libre, soit : $s = s_0(1-\theta)$.

A titre d'exemple, ce modèle est appliqué à une adsorption moléculaire d'un seul composé : à l'équilibre, sous une pression P, l'adsorption et la désorption des molécules ont lieu constamment, mais le recouvrement moyen ne change pas, les vitesses d'adsorption et de désorption sont donc égales. Comme $r_a = k_a P(1-\theta)$ et $r_d = k_d \theta$, alors si $r_a = r_d$, on obtient le taux de recouvrement θ :

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \tag{2.12}$$

Avec K la constante d'équilibre d'adsorption telle que :

$$K = \frac{k_a}{k_d} \tag{2.13}$$

A faible pression P, θ est proportionnel à P, puis tend vers une valeur limite de 1, correspondant au recouvrement total du solide par une monocouche (Fig.2.5).

A partir de mesures expérimentales permettant le tracé de $q = f(P)$ et en effectuant une régression linéaire, les paramètres q_m et K peuvent être déterminés.

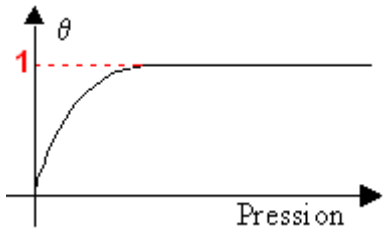


Figure 2.5 : Isotherme de Langmuir

L'équilibre d'adsorption-désorption de l'espèce X peut s'écrire :

$$X + * \leftrightarrow X* \tag{2.14}$$

Avec X : l'espèce en phase gazeuse
$*$: le site actif
$X*$: l'espèce adsorbée

L'application de la loi d'action de masse sur la réaction fournit l'expression suivante de la constante d'équilibre d'adsorption K (Pa^{-1}) :

$$K = \frac{[X*]}{[*]P} = \frac{\theta}{(1-\theta)P} = \frac{1}{P_0}\exp\left(-\frac{\Delta_r G°}{RT}\right) \tag{2.15}$$

Avec $[X*]$: la concentration en espèce adsorbée
$[*]$: la concentration en site actif
P_0 : la pression unitaire (Pa)
$\Delta_r G°$: la variation d'enthalpie libre de l'adsorption dans les conditions standards ($J.mol^{-1}$)
R : la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
T : la température (K)

L'expression de la constante d'adsorption peut se réécrire :

$$K = K_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \tag{2.16}$$

Avec K_0 : une constante (Pa^{-1})
$Q = -\Delta_r H°$ ($J.mol^{-1}$) où Q est la chaleur d'adsorption et $\Delta_r H°$ l'enthalpie de réaction.

Ce modèle de Langmuir peut également être appliqué à une coadsorption moléculaire, une adsorption dissociative…

L'hypothèse forte du modèle de Langmuir est de considérer une surface uniforme, en réalité les sites n'ont pas tous la même énergie. Les plus énergétiques sont occupés en premier, par conséquent lorsque la pression augmente, le processus d'adsorption est de plus en plus difficile. D'autres modèles tiennent compte de cette distribution des sites d'adsorption, tels que les modèles de Temkin-Frumkin et de Freundlich.

1.3.3.2 Isotherme de physisorption

Les isothermes de physisorption peuvent être réalisées jusqu'à la pression de vapeur saturante du composé, où la condensation apparaît. Classiquement, cinq types de courbes d'adsorption sont répertoriés, dépendant notamment de la porosité du catalyseur.

1.3.3.2.1 Types fondamentaux d'isothermes de physisorption

Les cinq types fondamentaux d'isothermes de physisorption sont représentés sur la figure 2.6.

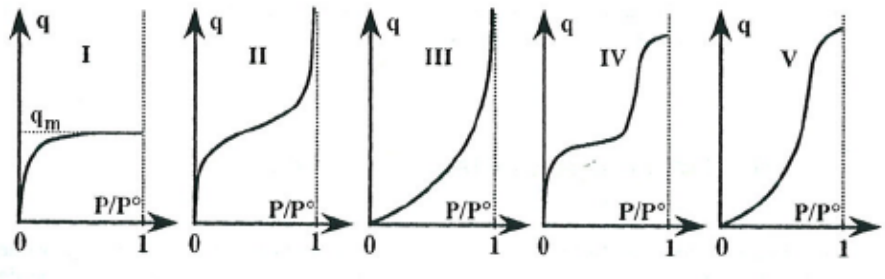


Figure 2.6 : Les 5 types fondamentaux de physisorption

L'isotherme de type I s'apparente à l'isotherme de Langmuir, la surface du catalyseur est principalement constituée de micropores. Le type II correspond à l'adsorption sur un catalyseur peu ou pas poreux. Le type III s'apparente au type II, il correspond à l'adsorption de molécules peu énergétiques. Enfin les types IV et V s'apparentent respectivement aux types II et III avec en plus un phénomène de condensation capillaire dû à la présence de pores de taille moyenne.

1.3.3.2.2 Isotherme de type II : méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller)

La théorie BET repose sur la formation de multicouches : une monocouche est dans un premier temps formée, mais rapidement des couches supplémentaires se superposent. Les hypothèses de la méthode BET sont les suivantes : (1) uniformité de la surface, (2) pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées et (3) identité de la condensation sur les sous-couches avec celle sur le liquide pur.

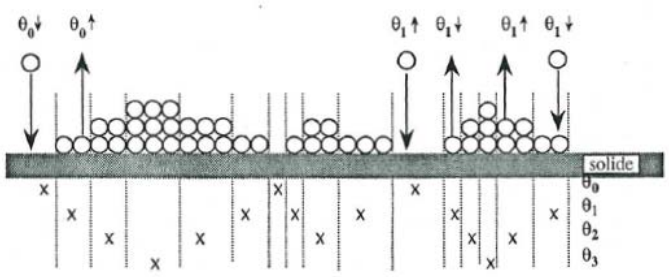


Figure 2.7 : Phénomène de physisorption avec formation de multicouches (méthode BET)

En considérant les fractions de surfaces θ_i couvertes par i couches de molécules avec θ_0 la fraction de surface libre et $\sum_{i=0}\theta_i = 1$, à l'équilibre les fractions θ_i sont constantes. Pour chaque couche, il y a égalité des vitesses d'augmentation et diminution de l'étendue de la multicouche. La quantité totale adsorbée q est $q = q_m \sum_{i=0}^{\infty} i\theta_i$ avec q_m la quantité correspondant au recouvrement de la surface du catalyseur par une monocouche.
Pour la couche 1 et les suivantes, l'adsorption s'apparente à de la condensation. La constante d'adsorption à partir de la couche 1 et au delà est donc considérée comme constante, soit K_L. Cette grandeur représente donc aussi la chaleur de liquéfaction.

L'expression classique de l'isotherme BET linéarisée est :

$$\frac{P}{q(P^0 - P)} = \frac{1}{q_m C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{q_m C_{BET}} \frac{P}{P^0} \tag{2.17}$$

Avec P^0 : la pression de vapeur saturante

C_{BET} : la constante BET correspondant au rapport des constantes d'adsorption de la surface nue K_1 et K_L, soit :

$$C_{BET} = \frac{K_1}{K_L} \tag{2.18}$$

A partir de mesures expérimentales, il est possible de déterminer q_m et donc d'en déduire la surface spécifique du catalyseur connaissant l'aire occupée par une molécule. La détermination de l'aire spécifique d'un catalyseur par la méthode BET n'est possible que si la pression partielle du composé est largement inférieure à sa pression de vapeur saturante, le domaine est donc limité à $0{,}05 < \frac{P}{P^0} < 0{,}35$. La constante C_{BET} est normalement supérieure à l'unité, plus l'affinité du composé sur la surface nue est grande, plus la valeur de C_{BET} est élevée. Classiquement, l'aire spécifique d'un catalyseur est déterminée à partir de mesures de physisorption de l'azote à 77 K.

1.3.4 CINETIQUE DE CATALYSE HETEROGENE

La vitesse de réaction peut être définie comme le nombre de fois que la réaction prend place par unité de temps. Lors d'une réaction catalytique pure, la réaction a lieu uniquement à la surface du catalyseur et seul le nombre de sites intervient, c'est-à-dire la quantité de catalyseur. Les grandeurs extensives généralement utilisées pour caractériser la vitesse sont la masse du catalyseur ou l'aire spécifique. Il est toutefois possible d'utiliser une autre grandeur extensive. La vitesse s'exprime selon $r = k.f(C_i)$ avec k la constante de vitesse et C_i les concentrations en réactifs. En pratique, lors de l'étude dans un réacteur, si le régime est chimique, la vitesse déterminée est intrinsèque et est donnée pour des conditions de température et de pression.

1.3.4.1 Modèle de Langmuir-Hinshelwood : application à une réaction monomoléculaire avec une chimisorption moléculaire

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes : (1) l'adsorption des espèces suit le modèle de Langmuir, (2) les étapes d'adsorption et désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique et (3) la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et sites libres.

A titre d'exemple, ce modèle est appliqué à une réaction monomoléculaire avec chimisorption moléculaire, le mécanisme réactionnel est le suivant :

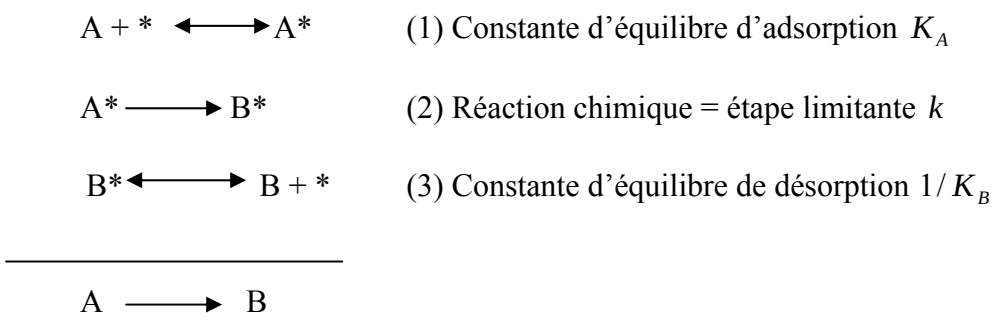


Figure 2.8 : Mécanisme réactionnel d'une réaction monomoléculaire avec chimisorption moléculaire

Les étapes d'adsorption-désorption sont à l'équilibre, la vitesse de réaction est celle de la 2ème étape, il s'agit de la réaction de surface. La vitesse spécifique de la réaction s'écrit alors :

$$r = r_2 = k\theta_A \tag{2.19}$$

Avec k : la constante de vitesse contenant implicitement le nombre de sites actifs

Si le produit de la réaction B occupe les mêmes sites que le réactif A et limite ainsi le nombre de sites accessibles au réactif A, il y a auto-inhibition de la réaction. L'expression générale de la vitesse tenant compte de l'adsorption compétitive s'écrit alors :

$$r = k\frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \tag{2.20}$$

Il est également possible d'appliquer ce modèle à des réactions bimoléculaires : en considérant que A et B sont les co-réactifs et s'adsorbent sur les mêmes types de sites actifs, C étant le produit formé, l'expression de la vitesse est :

$$r = k\theta_A\theta_B \tag{2.21}$$

Soit :

$$r = k\frac{K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2} \tag{2.22}$$

L'existence de sites de nature différente peut également être considérée, conduisant à l'expression de la vitesse suivante si le recouvrement par les molécules C est négligeable :

$$r = k\frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}\frac{K_B P_B}{1 + K_B P_B} \tag{2.23}$$

Des modélisations de réaction avec adsorption dissociative, réactions de surface équilibrée peuvent être aussi envisagées.

D'autres modèles cinétiques sont utilisés : l'étape limitante peut être une étape d'adsorption-désorption, la réaction chimique peut avoir lieu entre une espèce adsorbée et une espèce en phase gazeuse, il s'agit du modèle de Eley-Rideal. Les auteurs Hougen et Yang ont formulé de manière générale les expressions de vitesse de catalyse hétérogène.

1.3.4.2 Influence de la température

La température a une influence au niveau des étapes d'adsorption et de la réaction chimique mais de manière opposée en accord avec les expressions de la constante d'adsorption, établie dans la partie 1.3.3.1, et de la constante de vitesse :

$$K = K_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \tag{2.16}$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2.24}$$

Avec k_0 : une constante

E : l'énergie d'activation (J.mol^{-1})

La description des phénomènes d'adsorption et les bases de la modélisation de la réaction catalytique hétérogène étant donc établies, un état de l'art sur les phénomènes d'adsorption de l'eau et de composés organiques à la surface du TiO_2 ainsi que sur la modélisation de la réaction photocatalytique est proposée dans la partie suivante.

2 PHOTOCATALYSE SUR DIOXYDE DE TITANE

La réaction d'oxydation de COV par photocatalyse sur le TiO_2 peut être décrite comme une réaction catalytique hétérogène. Les phénomènes d'adsorption, de l'eau et des composés organiques, à la surface du TiO_2 sont d'abord présentés. Les modélisations cinétiques de la réaction photocatalytique ainsi que l'étude de l'influence des paramètres régissant la réaction de photocatalyse sont ensuite exposées.
Cette deuxième partie s'appuie sur un ensemble d'articles scientifiques ayant trait à la photocatalyse, quasiment exclusivement en phase gazeuse. Le principal objectif est de confronter les observations et conclusions des auteurs, sans interpréter les résultats ni ne favoriser aucune tendance.

2.1 ADSORPTION DE L'EAU ET DE COV A LA SURFACE DU DIOXYDE DE TITANE

Les phénomènes d'adsorption de l'eau et de COV à la surface des minéraux (dans des conditions de non photo-activation) sont présentés suivi d'une particularisation au minéral TiO_2.

2.1.1 ADSORPTION DE L'EAU

A température ambiante, de l'eau est chimiquement adsorbée à la surface de tous les minéraux, sous forme d'une couche de groupes hydroxyles. Un traitement de la surface avec un flux d'air sec ne permet pas d'enlever ces molécules d'eau, seul un traitement thermique à haute température, supérieur à 500°C serait efficace. L'eau qui s'adsorbe au dessus de cette

couche est quant à elle physiquement adsorbée, l'interaction ayant lieu par l'intermédiaire des liaisons hydrogène avec l'eau chimiquement adsorbée à la surface du minéral. L'adsorption de l'eau physisorbée est réversible, un traitement thermique à faible température, inférieure à 100°C ou un traitement à l'air sec permet la désorption de ces molécules d'eau [3][4].
L'adsorption de l'eau s'effectue d'abord en formant une monocouche sur le minéral, puis une deuxième, le processus peut continuer ainsi jusqu'à la formation de plusieurs couches, il se termine par la condensation de l'eau. A température ambiante, pour un taux d'humidité relative supérieur à 30 % environ, la surface des minéraux est couverte d'une monocouche d'eau. Le nombre de couches d'eau augmente avec le taux d'humidité, entre cinq à dix couches peuvent être formées pour un taux d'humidité de 90 % [3].

La réalisation de mesures BET sur le TiO_2 Degussa P25 à 23°C a montré la formation d'une monocouche d'eau physisorbée pour 11 % d'humidité relative [5]. La réalisation d'isotherme d'adsorption de l'eau sur film mince de TiO_2 déposés sur verre à 22°C montre la formation d'une monocouche d'eau physisorbée pour un taux d'humidité de 57 % [4].

2.1.2 ADSORPTION DE COMPOSES ORGANIQUES

L'adsorption de composés organiques à la surface d'un minéral peut s'effectuer de trois manières différentes : (a) adsorption directement sur la surface du minéral, (b) adsorption sur la couche d'eau adsorbée à la surface du minéral, (c) dissolution dans le film d'eau présent à la surface du minéral. Lorsque la monocouche d'eau n'est pas encore entièrement formée à la surface du minéral, en moyenne pour un taux d'humidité inférieure à 30 %, les composés organiques peuvent soit s'adsorber sur la surface du minéral, soit au-dessus des molécules d'eau. De manière générale, une très forte décroissance de l'adsorption des organiques est observée lorsque le taux d'humidité augmente, sur le domaine où il reste inférieur à la valeur de 30%. En effet, l'adsorption de l'eau à la surface du minéral est préférée à celle des composés organiques, ceux-ci doivent donc s'adsorber à la surface des molécules d'eau plutôt que sur les sites de forte adsorption du minéral [3]. Entre 30 % et 90 % d'humidité relative, une décroissance exponentielle de la constante d'adsorption est observée, l'adsorption des composés organiques ayant lieu à la surface du film d'eau. Au-delà de 90 %, le phénomène de dissolution des composés organiques au sein du film d'eau peut devenir un phénomène prépondérant, il s'agirait dans ce cas d'absorption [3].
La capacité du minéral à adsorber des composés organiques dépend : (a) du nombre de sites d'adsorption disponibles, lié à la surface développée et (b) de l'affinité du site d'adsorption pour l'adsorbat. Même à travers la ou les différentes couches d'eau présentes à la surface du minéral, les différentes forces d'interactions, à savoir les forces de Van der Waals et la formation de liaison hydrogène, entre l'adsorbant et l'adsorbat à la surface de l'eau, dépendent de la nature du minéral et du composé organique étudié [3].

A titre d'exemple, l'isotherme d'adsorption de l'acétone sur le TiO_2 peut être décrite par un modèle de Langmuir à un site d'adsorption (cf partie 1.3.3.1), où une diminution notable de la constante d'adsorption est observée entre l'étude menée en air sec et celle menée en air humide [4][6]. Un modèle de Langmuir à deux types de sites d'adsorption peut également être utilisé, correspondant aux centres Ti^{4+} et OH^- [4][7]. Selon les auteurs, les sites de forte adsorption sont saturés par l'eau (adsorption irréversible) et donc le nombre de sites disponibles de ce type diminue pour l'adsorption de l'acétone. En revanche, l'adsorption de l'acétone augmente sur les sites où l'eau est faiblement adsorbée (adsorption réversible) [4].

2.1.3 INFLUENCE DE LA MISE EN OEUVRE DU DIOXYDE DE TITANE

La nature du catalyseur utilisé a une grande influence sur les phénomènes d'adsorption. Des isothermes d'adsorption de la méthyl éthyl cétone réalisées sur deux catégories de support différents, à savoir d'une part de la poudre de TiO_2 déposés sur fibre de verre et d'autre part des films minces de TiO_2 déposés sur verre, montrent clairement des tendances différentes en terme de paramètres de Langmuir. Pour les catalyseurs de type poudre, la capacité d'adsorption diminue peu lorsque le taux d'humidité augmente et la constante d'adsorption quant à elle diminue. Tandis que pour les catalyseurs de type film mince, la capacité d'adsorption diminue de façon notable et la constante d'adsorption augmente. Ce dernier phénomène peut s'expliquer par le fait qu'un film d'eau est formé à la surface du film mince de TiO_2 entraînant la dissolution du polluant en son sein, la valeur de la constante d'adsorption tient alors compte de ce phénomène [8].

2.2 DEGRADATION DE COV PAR PHOTOCATALYSE SUR LE DIOXYDE DE TITANE (ACTIVATION PAR L'UV)

2.2.1 INFLUENCE DE L'EAU

L'influence de l'eau sur la dégradation de composés organiques par photocatalyse est relativement complexe. D'une part, la vitesse de dégradation peut être augmentée lorsque la quantité d'eau croît, ce qui est permis par l'augmentation du nombre de radicaux hydroxyles générés. D'autre part, l'augmentation de la quantité d'eau peut avoir un effet néfaste sur la conversion du polluant, les molécules d'eau peuvent être en effet en compétition avec les composés organiques sur les sites d'adsorption du TiO_2 [4][9]. L'influence de l'eau sur la dégradation de composé organique volatil dépend également de la nature du polluant, notamment de son caractère plus ou moins hydrophile et de sa gamme de concentration [4].

2.2.1.1 Discussion sur le cas de l'acétone

A titre d'exemple, l'étude de la dégradation par photocatalyse de l'acétone modélisable par une loi de Langmuir-Hinshelwood (LH) (cf partie 1.3.4.1) à un site actif [6][10][11] ou à deux sites actifs [4][7] présente des tendances différentes avec l'humidité selon les études expérimentales réalisées. Un effet bénéfique de l'eau peut être observé en comparant les taux de conversion obtenus en air sec et en air humide [4][10]. Les valeurs de la constante de réaction et de la constante d'adsorption obtenues en air humide peuvent être plus grandes que celles obtenues en air sec. Ce phénomène est expliqué par le fait que la concentration initiale en acétone est élevée et qu'à faible taux d'humidité, l'étape limitante est la formation de radicaux hydroxyles. Lorsque le taux d'humidité augmente, entraînant la rehydroxylation de la surface, l'activité catalytique augmente [10]. Le phénomène contraire est également observé, à savoir, un effet inhibiteur de l'eau sur la vitesse de dégradation de l'acétone [6][7]. Le modèle de LH peut s'avérer non utilisable lorsque le taux d'humidité est trop élevé, l'étape limitante est alors l'adsorption des composés organiques volatils [6]. Des résultats plus complexes sont aussi obtenus, la constante d'adsorption peut diminuer fortement en passant des conditions en air sec aux conditions en air humide mais rester sensiblement la même pour les différentes valeurs de taux d'humidité testées. La valeur de la constante de réaction peut admettre quant à elle un minimum dans les conditions d'air sec et un maximum à environ 30 % d'humidité relative, puis diminuer légèrement par la suite avec le taux d'humidité [4]. Enfin, une étude souligne l'absence d'effet de l'humidité sur la conversion de l'acétone [11].

2.2.1.2 Influence de la concentration initiale en COV

Il est probable que la concentration initiale en composé organique agisse sur l'influence de la teneur en eau au niveau de la vitesse de dégradation photocatalytique. L'étude de la dégradation du toluène avec une concentration initiale d'environ 2 ppm montre une valeur maximale de la vitesse de dégradation pour une concentration en eau de 5000 ppm. Pour une concentration initiale d'environ 0,5 ppm, la valeur optimale de la concentration en eau diminue à 1500 ppm [9]. Une autre étude réalisée à très faible concentration en toluène (une centaine de ppb en concentration initiale) montre une légère diminution de la conversion avec l'humidité, mais ne présente pas de maximum de vitesse pour une concentration en eau donnée, la vitesse maximale est atteinte pour un taux d'humidité de 0 %. L'attaque du toluène par les radicaux hydroxyles n'apparaît pas dans ce cas comme le chemin principal menant à sa minéralisation [12]. Une étude à très faible teneur en formaldéhyde, 50 ppb, montre également une diminution notable de la conversion avec la concentration en eau [13]. Cependant, une étude sur la dégradation du benzène, toluène, éthylbenzène et o,m,p-xylènes, avec une concentration initiale pour chaque composé comprise entre 20 et 90 ppb, montre une absence de l'influence de l'eau. Cependant, il est à souligner que dans les conditions opératoires utilisées, tous ces composé sont convertis quasiment à 100 % [14].

2.2.1.3 Influence de la nature du COV

D'autre part, l'influence de l'eau dépend de la nature du COV étudié. Le toluène semble plus affecté par la présence d'eau que le formaldéhyde, ce constat peut s'expliquer par la différence d'adsorption entre le toluène et le formaldéhyde sur le TiO_2. Le formaldéhyde crée une interaction relativement forte avec les groupes hydroxyles présents à la surface du TiO_2, notamment par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, tandis que le toluène crée des interactions plus faibles de type OH···π [9][13]. Une étude réalisée sur quatre COV différents dans les mêmes conditions opératoires montre que certains composés présentent une vitesse maximale de dégradation pour une concentration en eau donnée, en l'occurrence pour le TCE (trichloroéthylène) et le méthanol, tandis que pour l'acétone, la vitesse diminue avec la concentration en eau et pour le toluène, elle augmente [15].

2.2.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

De façon théorique, l'augmentation de température accroît la valeur de la constante de réaction, en accord avec la loi d'Arrhénius, et diminue la constante d'adsorption.

2.2.2.1 Discussion sur le cas de l'acétone

Concernant l'étude de la dégradation par photocatalyse de l'acétone, l'augmentation de la température de 30-40°C à environ 80°C peut avoir un effet bénéfique sur la conversion de l'acétone [7][10]. Pour un modèle de LH à un site actif, l'augmentation des valeurs de la constante de réaction et de la constante d'adsorption est observée [10]. Concernant l'utilisation d'un modèle à deux sites d'adsorption, l'augmentation de la constante de réaction des sites les plus forts est observée, aucun changement concernant la constante de réaction des sites les plus faibles n'est à noter, tandis que les constantes d'adsorption des deux sites diminuent [7].

2.2.2.2 Discussion sur le cas du benzène

L'étude de l'influence de l'eau et de la température sur le benzène montre qu'un modèle bimoléculaire de LH permet une modélisation satisfaisante des points expérimentaux. Une augmentation de la constante de réaction et parallèlement une diminution des constantes d'adsorption de l'eau et du benzène sont observées lorsque la température augmente. A partir

des points expérimentaux et de la modélisation, l'enthalpie d'adsorption de l'eau adsorbée sur le TiO_2 est évaluée, la valeur numérique obtenue est très proche de l'enthalpie d'adsorption de l'eau physisorbée, mettant ainsi en évidence que l'interaction de l'eau à la surface du TiO_2 relève bien de la physisorption [16].

2.2.2.3 Influence de la nature du COV

L'influence de la température dépend également de la nature du COV étudié. Les résultats des deux études présentées ci-dessous ont consisté à étudier séparément plusieurs COV dans les mêmes conditions opératoires. La dégradation par photocatalyse du TCE, méthanol, acétone et toluène a été réalisée sur la gamme de température de 25 à 80°C. Le TCE et le méthanol présentent un maximum de vitesse de dégradation pour une température proche de 45°C, tandis que pour l'acétone, la vitesse diminue constamment avec la température. Pour le toluène, le même phénomène est observé, mais de manière plus prononcé [17]. Une autre étude compare également trois COV différents dans les mêmes conditions opératoires, le toluène et le 1-3 butadiène voient leurs vitesses augmenter avec la température, sur la gamme 13-60°C, tandis que pour le formaldéhyde le phénomène contraire est observé [9].

2.2.3 INFLUENCE DE LA NATURE DES COV

Comme analysé précédemment, la nature chimique des composés organiques joue un rôle lors de l'adsorption sur le TiO_2, en particulier sur la force de l'interaction crée avec les molécules d'eau, mais également sur les interactions de type Van der Waals au travers de celles-ci. Cependant, il n'existe pas de lien direct entre l'affinité d'un COV pour le TiO_2 et sa dégradation par photocatalyse. Le classement de composés organiques selon leurs constantes d'adsorption dans le noir n'est pas nécessairement le même en terme de vitesse de dégradation [18][19].

L'étude de six composés aromatiques, à savoir le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, et les m,o,p-xylènes montrent qu'ils n'ont pas tous la même réactivité. La stéréochimie joue donc un rôle important. Le composé méta est le plus facilement dégradé, car cette forme présente une substitution aisément adsorbable. Le benzène semble être le composé le plus difficile à dégrader, son extrême stabilité et l'équivalence de ces six carbones, empêchant une attaque préférentielle peuvent expliquer cette observation [20].

Il apparaît généralement que dans les mêmes conditions, les composés oxygénés sont plus facilement dégradés que les hydrocarbures et les composés aromatiques plus facilement que ceux aliphatiques [21].

2.2.4 INFLUENCE DE LA MISE EN OEUVRE DU DIOXYDE DE TITANE

La nature du TiO_2 semble avoir également une influence sur la dégradation des COV. Ce phénomène est mis en évidence lors de l'étude de réactions photocatalytiques de la méthyl ethyl cétone sur deux types de catalyseurs, d'une part de la poudre de TiO_2 déposés sur fibre de verre et d'autre part des films minces de TiO_2 déposés sur verre. La comparaison des catalyseurs est basée sur les paramètres de LH. Lorsque la concentration en eau augmente, les catalyseurs de type poudre présentent une augmentation de la constante de vitesse, qui peut s'expliquer par une augmentation de la formation de radicaux hydroxyles, et une diminution de la constante d'adsorption due à un effet de compétition entre les molécules d'eau et celles de polluant. Concernant les catalyseurs de type couche mince, l'augmentation de la concentration en eau entraîne une diminution de la constante de réaction, ce qui peut être expliquée par une diminution de la diffusion des polluants jusqu'aux sites actifs à cause de la

présence d'eau physisorbée. Parallèlement, une augmentation de la constante d'adsorption est observée, cette constante incluant très certainement les phénomènes d'adsorption et de dissolution du polluant [8].

2.2.5 INTERMEDIAIRES, MINERALISATION ET MECANISME

La détection des intermédiaires et l'évaluation du taux de minéralisation du composé initial sont primordiaux, notamment dans le cadre d'épuration d'air par photocatalyse.

2.2.5.1 Discussion sur le cas de l'acétone

L'étude de la dégradation par photocatalyse de l'acétone montre qu'aucun intermédiaire gazeux n'est détecté au cours de la réaction [7][10][11][22]. Des mesures de concentration en dioxyde de carbone (CO_2) montrent que le bilan en carbone est proche de 100 % [4].
L'étude réalisée par Coronado et al. avec des mesures FTIR de la surface du TiO_2 au cours de la dégradation de l'acétone montre cependant la présence de complexes d'acétate et de formate, mettant en évidence la génération d'acide formique, d'acétaldéhyde et/ou de formaldéhyde et très certainement d'acide acétique [22]. Cependant, comme aucun intermédiaire n'est détecté en phase gazeuse, il apparaît donc que la vitesse de désorption des intermédiaires est beaucoup plus faible que leur vitesse d'oxydation. L'accumulation des intermédiaires adsorbés sur le TiO_2, limitant l'accès aux molécules d'acétone, s'effectue jusqu'à atteindre un état stationnaire indiquant que l'étape limitante lors de la dégradation de l'acétone est l'oxydation des composés intermédiaires adsorbés à la surface du TiO_2. Le mécanisme proposé est le suivant : (a) adsorption moléculaire de l'acétone, (b) attaque des radicaux hydroxyles sur l'acétone adsorbé et rupture de la molécule d'acétone avec formation d'une molécule comportant deux carbones et d'une autre comportant un seul carbone, (c) formation de complexes d'acétate et de formate en équilibre avec leurs acides correspondants, (d) oxydation de ces intermédiaires jusqu'à la minéralisation complète en CO_2 et en eau [22].
L'étude menée par Vincent et al. met tout de même en évidence la présence de produits intermédiaires en phase gazeuse sous forme de trace. Les produits de la réaction sont accumulés et condensés dans un piège à froid, puis identifiés par chomatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Les produits suivants, en très faible concentration et rendant toute quantification impossible, sont identifiés : l'alcool diacétonique, l'acide acétique, l'acétate d'éthyl, la méthyl éthyl cétone, l'alcool méthylique et l'oxyde de mésityle [11].

2.2.5.2 Discussion sur le cas du toluène

L'étude de la dégradation du toluène avec une concentration initiale faible, 120 ppb, montre une diminution forte du pourcentage de minéralisation avec la concentration en eau. En accord avec l'analyse des intermédiaires présents en phase gazeuse et adsorbés à la surface du TiO_2, la nature même des intermédiaires ainsi que leurs concentrations dépendent du taux d'humidité. Aucune trace de monoxyde de carbone n'est détectée. Or d'autres études réalisées avec du toluène, mais en plus grande concentration, observent la formation de monoxyde de carbone. Selon les auteurs, à basse concentration en COV, la sélectivité vers le CO_2 est meilleure [12].

2.2.5.3 Influence de l'eau sur la génération d'intermédiaires

L'eau peut avoir un effet positif sur la génération d'intermédiaires, la diminution de la production des intermédiaires a en effet été observée lorsque la concentration en eau augmente [23][24]. Une étude réalisée sur la dégradation de la méthyl éthyl cétone (MEK) montre que la conversion de la MEK n'est pas affectée par l'augmentation de la concentration

en eau, tandis que la production d'acétaldéhyde, le principal intermédiaire, diminue avec la concentration en eau [23]. De même l'étude de la dégradation photocatalytique du 1-propanol met en évidence que la sélectivité des deux intermédiaires principaux, l'acétaldéhyde et le propionaldéhyde diminuent avec la teneur en eau [24].

2.2.5.4 Paramètres influençant la minéralisation

Une autre étude réalisée en réacteur ouvert avec quatre composés différents, le toluène, l'alcool isopropyl, le TCE et le butane, dans les mêmes conditions opératoires, à savoir un taux d'humidité de 45 % pour une température 20°C et une concentration initiale d'une dizaine de ppm montre une forte diminution du taux de minéralisation pour les quatre composés d'une part lorsque le temps de contact diminue et d'autre part lorsque la concentration initiale augmente [19]. Ce dernier phénomène peut s'expliquer par un effet de compétition au niveau des sites d'adsorption entre le réactif initial et les produits intermédiaires.

2.2.6 PHENOMENE DE DESACTIVATION

Un phénomène de désactivation du catalyseur est parfois observé, notamment lors de l'étude de certains composés, en particulier les aromatiques [12][15][25][26]. Cette perte d'efficacité est due à la formation et à l'accumulation de composés intermédiaires fortement adsorbés à la surface du TiO_2, leurs vitesses de dégradation étant faibles voire nulles. De plus, une coloration brune du catalyseur due à l'accumulation de ces espèces est souvent observée [12][15][25][26]. Cependant, lors de l'étude de la dégradation du toluène à très faible concentration (quelques centaines de ppb), aucune désactivation n'est observée [12]. Il semble que ce phénomène soit intimement lié à la concentration initiale en polluant. Dans de telles conditions, le taux de recouvrement du toluène est faible et même si des intermédiaires sont générés, des sites sont toujours disponibles pour les molécules de toluène. Dans le cas de désactivation, le catalyseur peut cependant recouvrer son efficacité initiale avec une circulation d'air humide en présence d'UV [15][26], en chauffant le catalyseur ou avec une circulation d'air humide contenant de l'ozone [26].

2.2.7 INFLUENCE DE LA PRESENCE D'AUTRES COV

La présence d'un deuxième COV peut soit inhiber la conversion du premier, ce qui peut s'expliquer notamment par une compétition au niveau des sites et une plus grande affinité du deuxième polluant pour le TiO_2 que le premier, soit n'avoir aucun impact, soit même favoriser la conversion du premier COV.

2.2.7.1 Effet bénéfique de la présence d'un autre COV

Ce phénomène a été mis en évidence lors de l'étude du mélange du toluène avec certains composés chlorés. La présence du 1,1,3-trichloropropène (TCP) ou du perchloroéthylène (PCE) ou encore du trichloroéthylène (TCE) augmente la conversion du toluène si ce dernier est en faible concentration et que le composé chloré est relativement en haute concentration. Si la concentration en toluène est trop importante, la conversion de celui-ci diminue jusqu'à atteindre la valeur de la conversion lorsque ce composé est étudié seul [25][27]. Par exemple, pour le mélange TCE et toluène, les conversions du toluène et de TCE sont proches de 100 % pour un rapport de concentration massique en TCE sur celle du toluène au moins supérieure à 2,2. La conversion du toluène chute à 15 % lorsque le rapport des concentrations est de 1,4 [27]. Ce phénomène est expliqué par une attaque directe des radicaux chlorés issus du TCE sur le toluène [25][27].

2.2.7.2 Inhibition de la conversion par la présence d'un autre COV

L'étude du mélange butanol et propanol avec des concentrations initiales de 0 à 2,7 ppm montre que la présence de butanol réduit de manière significative la conversion du propanol tandis que la présence de propanol réduit très peu la conversion du butanol. L'étude du mélange toluène-benzène, avec des concentrations respectivement d'environ 1 à 7 ppm et de 0,5 à 1,25 ppm, révèle une compétition d'adsorption. En effet, la présence de toluène réduit fortement la conversion du benzène, tandis que la conversion du toluène est faiblement affectée par la présence du benzène [28]. De même, l'étude de mélange de quatre composés, formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone et propionaldéhyde avec une concentration initiale pour chaque composé d'environ 0,5 ppm montre qu'une diminution globale des constantes de vitesses des composés comparativement à celles obtenues en étudiant le composé seul [18].

2.2.7.3 Absence d'effet cinétique lors de la présence d'un autre COV

Au contraire, un mélange d'aromatiques, benzène, toluène, m,o-xylènes et éthylbenzène, contenant environ 7 ppm de chaque composé, ne semble pas présenter d'interactions, les vitesses obtenues sont identiques à celles déterminées lors de l'étude de chaque composé seul [20].

2.2.7.4 Influence de la concentration initiale

Il paraît probable que la concentration initiale en COV intervienne dans l'effet de mélange. L'étude du mélange benzène, toluène, m,p-xylènes, PCE et TCE avec une concentration initiale pour chaque polluant comprise entre 20 et 80 ppb souligne l'absence d'interaction entre les polluants dans les conditions opératoires utilisées [29]. Cependant l'ajout de 20 ppb de BTEX (Benzène, Toluène, Ethyl-benzène et Xylènes) à 50 ppb de formaldéhyde souligne une inhibition de la conversion du formaldéhyde. Le taux de conversion de ce composé est diminué de façon notable comparativement à l'étude du composé seul [13].

2.2.7.5 Etude d'un mélange de 16 composés

Une étude réalisée dans le cadre d'abattement de COV en air intérieur évalue la conversion de mélange de 1 à 16 composés. Les concentrations initiales de chaque composé sont comprises entre 0,5 et 1 ppm. A partir de trois composés et selon leurs natures, une diminution de la conversion peut apparaître. Lors de l'étude à 16 composés, les interactions sont relativement importantes. A partir de modélisation et d'un certain nombre d'approximations, il apparaît que les effets d'interaction pourraient être négligés quand la concentration totale en COV est inférieure à 1 ppm. Au-delà d'une concentration totale en COV de 8 à 10 ppm, les effets d'interférence ne peuvent plus être négligés [28].

2.2.8 INFLUENCE DE L'INTENSITE LUMINEUSE

La vitesse de réaction dépend de l'intensité lumineuse, la relation de proportionnalité suivante est généralement utilisée :

$$r \alpha I^n \tag{2.25}$$

Pour des faibles intensités, la vitesse est directement proportionnelle à l'intensité. Les paires électron-trou sont consommées plus rapidement par la réaction chimique que par les réactions de recombinaison. Au-delà d'une certaine valeur limite d'intensité, la dépendance s'effectue en racine carrée. Cette transition résulte probablement d'une limitation par le transfert de charge, le taux de recombinaison des paires électron-trou étant trop important [15][30]. Pour

des intensités élevées, la vitesse est indépendante de l'intensité et se stabilise à une valeur seuil, l'étape limitante étant dans ce cas le transfert des COV à la surface du TiO_2 [30].

2.2.8.1 Mise en évidence expérimentale de la dépendance de la vitesse de réaction à l'intensité lumineuse

Expérimentalement, une dépendance de la vitesse à l'intensité lumineuse avec un exposant de 0,55 est établie pour le toluène, le formaldéhyde et le 1,3 butadiène pour des intensités lumineuses comprises entre 10 et 40 $W.m^{-2}$ et des concentrations initiales de l'ordre du ppm [9]. L'étude de la dégradation par photocatalyse de l'acétone, du méthanol, du toluène et du trichloroéthylène permet l'observation des deux ordres ; la vitesse de décomposition varie linéairement avec le flux photonique lorsque celui-ci est inférieur à 10-20 $W.m^{-2}$ et varie avec la racine carrée de l'intensité au-delà de cette fourchette pour les quatre composés organiques [15]. L'étude de la dégradation par photocatalyse du benzène, avec une concentration initiale de 70 ppm, montre une dépendance linéaire avec l'intensité sur une gamme de 14 à 28 $W.m^{-2}$ [26].
Un ordre de 0,38 est obtenu lors de l'étude de la dégradation photocatalytique du MEK, avec une concentration initiale en COV de plusieurs centaines de ppm et une gamme d'intensité comprise entre 2,1 et 40 $W.m^{-2}$ [11]. Vincent et al. [11] ont montré que l'obtention d'un ordre compris entre ¼ et ½ pouvait s'expliquer par la recombinaison des paires electron-trou et la recombinaison des radicaux hydroxyles.

2.2.8.2 Mise en évidence expérimentale de l'interdépendance de la concentration initiale et de l'intensité lumineuse sur la vitesse de réaction

La description de la réaction de photocatalyse par un modèle de LH a pour bases théoriques : (1) l'indépendance de la constante d'adsorption K à l'intensité lumineuse et (2) l'inclusion de l'influence de l'intensité lumineuse sur la vitesse dans la constante de vitesse k [30]. Cependant, expérimentalement, des études menées en milieu aqueux utilisant une loi de LH monomoléculaire ont montré une dépendance des paramètres k et K à l'intensité lumineuse. La dégradation par photocatalyse de l'acétophénone [31], du phénol [32] et du métachlore, un herbicide de formule $C_{14}H_{20}ClNO_2$ [30], en milieu aqueux montrent une diminution de la constante d'adsorption lorsque l'intensité lumineuse augmente et parallèlement une augmentation de la constante de vitesse avec l'intensité [30][31][32]. Ce phénomène est observé également en phase gazeuse lors de l'étude de la dégradation de l'acide butyrique [30]. Il est également couramment observé que la valeur de la constante d'adsorption déterminée à partir de mesures effectuées à la lumière est largement supérieure à celle obtenue en obscurité [4][30][31][32].
Une interdépendance de la concentration initiale et de l'intensité lumineuse sur la vitesse de dégradation a de plus été mise en évidence à partir de mesures expérimentales [30][32]. En accord avec les auteurs, la vitesse de dégradation du phénol en milieu aqueux suit une loi de vitesse du type :

$$r = (const) C^n I^m \tag{2.26}$$

Avec $m \to 1$ si $n \to 0$ et $n \to 1$ si $m \to 0$ [32]

Une autre étude corrobore ces conclusions, l'étude de la dégradation de l'acide butyrique montre que le changement dans l'ordre cinétique relatif à l'intensité lumineuse ne se produit pas pour la même valeur d'intensité selon la concentration initiale testée [30].

2.2.8.3 Interprétation de l'interdépendance de la concentration initiale et de l'intensité lumineuse

Selon Emeline et al. [32], en considérant que la principale réaction de recombinaison des radicaux hydroxyles a lieu avec les électrons de surface, l'interdépendance de l'intensité lumineuse et de la concentration initiale s'explique en considérant, que la réaction chimique de surface affecte le processus physique de recombinaison des radicaux hydroxyles en changeant le processus de disparition des radicaux hydroxyles par recombinaison avec les électrons de surface en attaque chimique sur les composés organiques. Il apparaît alors que pour chaque concentration en polluant donnée, il existe une intensité lumineuse optimale qui permet d'obtenir une vitesse de dégradation linéaire avec l'intensité [30].

2.2.9 REMISE EN CAUSE DU MODELE DE LANGMUIR-HINSHELWOOD

2.2.9.1 Limitations d'utilisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle de LH, très communément utilisé pour modéliser la réaction de photocatalyse, ne traduit pas toujours de manière satisfaisante les résultats expérimentaux. Comme expliqué précédemment, le modèle de LH peut s'avérer inadéquat lorsque le taux d'humidité est trop élevé, l'étape limitante devenant alors l'adsorption des composés organiques volatils [6]. Un autre exemple illustre la limitation d'utilisation de ce modèle, il concerne l'étude de Demeestere et al. [33] sur la dégradation photocatalytique du TCE. La modélisation de la cinétique par une loi de LH en considérant trois molécules : le TCE, les intermédiaires générés et le CO_2, ne traduit pas de manière satisfaisante les points expérimentaux. Un autre modèle cinétique est alors utilisé avec les hypothèses suivantes : (a) l'équilibre d'adsorption-désorption du TCE est atteint, (b) la réaction de conversion des intermédiaires en CO_2 est en compétition avec la désorption des ces composés, empêchant l'atteinte d'un équilibre d'adsorption-désorption des intermédiaires, (c) les réactions de recombinaison des paires électron-trou et les réactions chimiques sont du premier ordre par rapport aux concentrations des réactifs considérés. Ce second modèle traduit quant à lui de manière satisfaisante les points expérimentaux [33].

2.2.9.2 Remise en cause de l'utilisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour la description de réactions photocatalytiques

Les points expérimentaux obtenus lors de l'étude de dégradation de composés organiques par photocatalyse sont généralement très bien modélisés par une fonction hyperbolique du type $y = \frac{ax}{b+x}$. Le modèle de LH présentant la même forme est très souvent utilisé pour décrire la cinétique de photocatalyse. Cependant, la description de points expérimentaux par un modèle ne permet pas d'affirmer que le mécanisme inhérent à ce modèle est le chemin réactionnel suivit par la réaction [34]. La dépendance des paramètres de LH à l'intensité lumineuse et de plus la mise en évidence de l'interdépendance de la concentration initiale et de l'intensité lumineuse conduisent inévitablement à la remise en question de l'utilisation du modèle classique de LH pour décrire la réaction de photocatalyse [34][35]. Le modèle de LH repose sur l'hypothèse d'un équilibre d'adsorption/désorption et d'une étape de transformation chimique de surface lente. En accord avec les résultats expérimentaux présentés ci-dessus, la pseudo constante d'adsorption ne peut alors être considérée comme une vraie constante [30][32][34][35]. De plus, a priori l'équilibre d'adsorption/désorption n'est pas nécessairement atteint en photocatalyse, les espèces actives causant un perpétuel déplacement d'équilibre [35].

2.2.9.3 Propositions de nouveaux modèles cinétiques

Emeline et al. [32] proposent alors d'utiliser comme hypothèse, un état quasi stationnaire de la concentration en radicaux hydroxyles. Ce modèle cinétique permet de décrire de manière satisfaisante l'interdépendance entre la concentration en polluant et l'intensité lumineuse sur la vitesse de réaction [30][32]. Ollis [35] propose quant à lui d'utiliser l'hypothèse d'un état quasi stationnaire du recouvrement de la surface par le réactif.

En conclusion, en terme d'influence de paramètres cinétiques, cet état de l'art souligne les divergences des tendances obtenues par les différents auteurs, voir même leurs incohérences. Il est également difficile de tirer des conclusions claires puisque la réaction photocatalytique dépend du catalyseur étudié, des conditions d'activation et opératoires, du polluant considéré. Le processus de photocatalyse est relativement complexe et n'est pas encore clairement compris. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est traditionnellement utilisé pour décrire une réaction photocatalytique bien que ses hypothèses d'utilisation ne soient pas toujours validées. Un ensemble de paramètres influençant la réaction de photocatalyse a tout de même été mis en évidence : la mise en oeuvre du TiO_2, la concentration en eau, en COV, la température, l'intensité lumineuse et la présence d'un autre COV. Ils seront testés lors des études expérimentales de dégradation de l'acétaldéhyde avec des films minces de TiO_2 sur acier dans un réacteur fermé (Chapitre III) et dans un réacteur annulaire continu (Chapitre IV). La détermination de la cinétique s'appuie généralement sur une étude expérimentale. Le type de photoréacteur et la méthode employée pour remonter à la cinétique de la réaction sont l'objet de la partie suivante.

3 REACTEURS PHOTOCATALYTIQUES ET DETERMINATION DE LA VITESSE INTRINSEQUE

Une part importante des études expérimentales, sur la photocatalyse en phase gazeuse, est réalisée avec des photoréacteurs considérés comme idéaux. En s'appuyant largement sur les ouvrages de cinétique et catalyse de G. Scacchi et al. [1] et de génie de la réaction chimique de J. Villermaux [2], les réacteurs idéaux ainsi que l'évaluation de l'écart à l'idéalité d'un réacteur réel sont présentés. Le dimensionnement et la caractérisation du réacteur fermé présenté au chapitre III et du réacteur annulaire au chapitre IV sont basés sur ces éléments théoriques. Enfin, un état de l'art sur la détermination de vitesse et paramètres cinétiques à partir d'études expérimentales de dégradation de COV par photocatalyse est proposé. Trois méthodologies en ressortent : (1) assimiler le photoréacteur à un réacteur idéal, (2) prendre en compte la résistance au transfert en se basant sur des corrélations et (3) résoudre l'équation de transport du polluant. Cette dernière méthode sera développée au chapitre V, en utilisant une méthode de résolution par mécanique des fluides numériques, et son application sera présentée au chapitre VI.

3.1 REACTEURS PHOTOCATALYTIQUES ET HYPOTHESES FORTES

Dans le cadre des études menées sur la cinétique de dégradation de COV par photocatalyse en phase gazeuse, différentes configurations de photoréacteurs sont utilisées : réacteur fermé [6][8][15], réacteur annulaire [12][14][16][19][26][29], réacteur monolithique en nid d'abeille, boucles de recirculation [4][20], réacteur plat [33], réacteur fluidisé [18]…
De nombreux articles publiés sur l'étude de dégradation photocatalytique de composés organiques gazeux partent du postulat que l'étape limitante dans l'ensemble du processus

ayant lieu au sein du photoréacteur est la réaction chimique. Cette hypothèse forte n'est pas toujours précisée ni validée. De plus, il est courant d'observer dans les publications des expressions de vitesse cinétique caractéristiques des réacteurs idéaux (cf partie 3.2), sans pour autant spécifier explicitement le type de réacteur idéal considéré, ni expliciter les hypothèses d'utilisation d'un tel cas particulier et sans mesurer l'écart du photoréacteur à un réacteur idéal.
De plus, concernant les études réalisées en réacteur ouvert, le débit volumique est souvent considéré implicitement comme constant entre l'entrée et la sortie du réacteur, sans apporter de justifications.

3.2 LES REACTEURS IDEAUX ET EVALUATION DE L'ECART A UN REACTEUR IDEAL

3.2.1 REACTEUR FERME, ISOTHERME, PARFAITEMENT AGITE (RF)

Ce réacteur fonctionne en régime transitoire. Initialement une quantité donnée de matière est placée dans une enceinte fermée et évolue au cours du temps. Il n'y a donc aucun flux d'entrée ou de sortie.

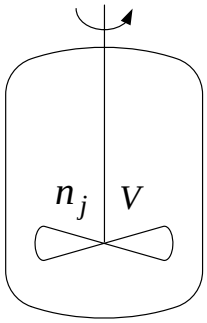


Figure 2.9 : Réacteur fermé parfaitement agité (RF)

En considérant la disparition du réactif j, le bilan se traduit simplement par :

$$\text{disparition} + \text{accumulation} = 0 \tag{2.27}$$

En notant r_j le débit volumique de disparition ($r_j > 0$), le lien avec le nombre de moles de j, n_j, est :

$$Vr_j = -\frac{dn_j}{dt} \tag{2.28}$$

Avec V : le volume réactionnel

Si le volume est constant au cours du temps, ce qui est classiquement le cas dans le cadre d'étude de réactions photocatalytiques en phase gazeuse, l'expression peut se réécrire :

$$r_j = -\frac{dC_j}{dt} \tag{2.29}$$

Avec C_j : la concentration du composé j

Si le volume réactionnel est constant, à partir de la courbe expérimentale représentant l'évolution temporelle du composé j, il est possible de déterminer la vitesse initiale et la vitesse courante à partir de calcul de dérivées aux points de fonctionnement.

3.2.2 REACTEUR OUVERT PARFAITEMENT AGITE EN REGIME PERMANENT (RPA)

Ce réacteur se caractérise par une composition uniforme dans tout le volume V à chaque instant.

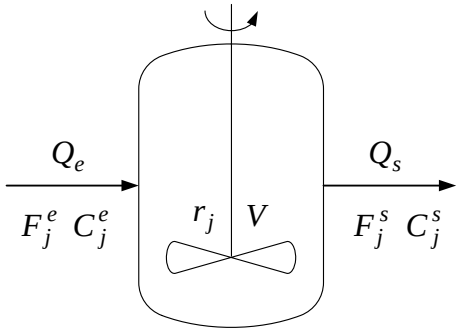


Figure 2.10 : Réacteur ouvert parfaitement agité en régime permanent (RPA)

Pour le réactif j, le bilan de matière est égal à :

$$\text{entrée} = \text{sortie} + \text{disparition} \tag{2.30}$$

Soit :

$$F_j^e = F_j^s + Vr_j \tag{2.31}$$

Avec F_j^e : le flux molaire du composé j à l'entrée du réacteur

F_j^s : le flux molaire du composé j à la sortie du réacteur

Si le débit volumique est constant entre l'entrée et la sortie, soit :

$$Q_e = Q_s \tag{2.32}$$

Le bilan peut se réécrire :

$$C_j^e = C_j^s + \frac{V}{Q} r_j \tag{2.33}$$

Avec Q : le débit volumique constant

C_j^e : la concentration du composé j à l'entrée du réacteur

C_j^s : la concentration du composé j à la sortie du réacteur

En définissant le temps de passage τ comme :

$$\tau = \frac{V}{Q_e} \tag{2.34}$$

La vitesse de disparition du réactif j, r_j, s'exprime alors selon :

$$r_j = \frac{C_j^e - C_j^s}{\tau} \tag{2.35}$$

3.2.3 LE REACTEUR A ECOULEMENT PISTON EN REGIME PERMANENT (RP)

Un réacteur piston est un réacteur continu où les tranches de fluide progressent les unes derrière les autres sans se mélanger, les variables d'état sont constantes dans toute section normale à l'écoulement. Une condition nécessaire et suffisante de l'écoulement piston est que toutes les particules entrées ensemble aient le même temps de séjour dans le réacteur.

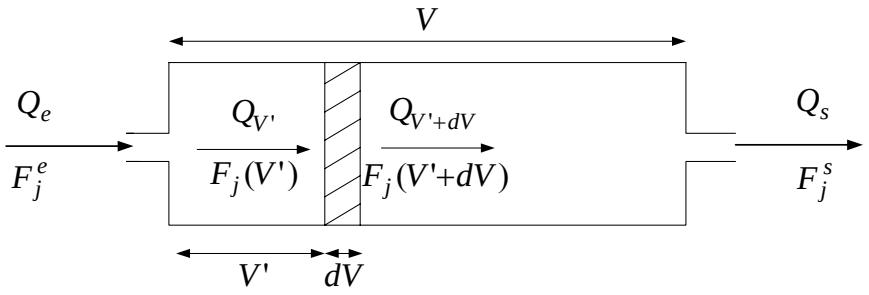


Figure 2.11 : Réacteur à écoulement piston en régime permanent (RP)

Pour le réactif j, le bilan de matière est égal à :

$$\text{entrée} = \text{sortie} + \text{disparition} \tag{2.36}$$

Soit :

$$F_j(V') = F_j(V'+dV) + r_j dV \tag{2.37}$$

Avec $F_j(V')$: le flux molaire du composé j à l'abscisse (V')

$F_j(V'+dV)$: le flux molaire du composé j à l'abscisse $(V'+dV)$

La vitesse de disparition du composé j s'exprime alors selon :

$$r_j = -\left(\frac{dF_j}{dV}\right)_{V'} \tag{2.38}$$

Le temps de passage τ est défini à partir du débit volumique d'entrée :

$$\tau = \frac{V}{Q_e} \tag{2.39}$$

Dans le cas général où le débit volumique varie le long du réacteur, le temps de séjour est défini par :

$$t_s = \int_0^V \frac{dV}{Q_{V'}} \tag{2.40}$$

Avec $Q_{V'}$: le débit volumique à l'abscisse (V')

Dans le cas général, le temps de séjour est a priori différent du temps de passage. Si le débit est constant entre l'entrée et la sortie, alors $t_s = \tau$ et la vitesse de disparition du réactif j s'exprime selon :

$$r_j = -\left(\frac{dC_j}{d\tau}\right) \tag{2.41}$$

Partant de la courbe de concentration de sortie en fonction du temps de passage pour la même concentration initiale en réactif, les vitesses correspondent aux dérivés aux points de fonctionnement.

En pratique, le réacteur avec lequel sont réalisés les essais expérimentaux est réel. L'obtention d'une distribution des temps de séjour permet cependant de caractériser le réacteur et d'évaluer l'écart à l'idéalité.

3.2.4 DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR (DTS) ET MODELISATION DES ECOULEMENTS NON IDEAUX

3.2.4.1 Distribution des temps de séjour

La distribution des temps de séjour (DTS) permet de caractériser le macromélange au sein d'un réacteur. Pour un ensemble de molécules introduites à l'instant $t = 0$, la DTS notée $E(t)$ exprime la fraction de molécules sortant du réacteur par unité de temps, soit :

$$E(t) = \frac{1}{N_0}\frac{dN_S}{dt} \tag{2.42}$$

Avec N_S : le nombre de molécules sortantes

N_0 : le nombre total de molécules

Les conditions de normation impliquent que :

$$\int_0^\infty E(t)dt = 1 \tag{2.43}$$

La quantité $\int_{t_1}^\infty E(t)dt$ représente la fraction de molécules ayant séjourné un temps supérieur à t_1 dans le réacteur. $E(t)$ peut être assimilée à la densité de probabilité du temps de séjour t_s dans le réacteur. La DTS est caractérisé par sa moyenne, c'est-à-dire le temps de séjour moyen des molécules :

$$\overline{t_S} = \int_0^\infty t.E(t)dt \tag{2.44}$$

et sa variance qui représente l'étalement autour de la moyenne, soit :

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - \overline{t_S})^2 .E(t).dt \tag{2.45}$$

Les DTS des réacteurs cités précédemment, le réacteur piston (RP) et le réacteur parfaitement agité (RPA), sont représentées sur la figure 2.12. L'écoulement piston est caractérisé par un temps de séjour unique pour toutes les molécules. L'écoulement en mélange parfait, où la composition est supposée uniforme dans tout le volume, présentent des temps de séjour a priori quelconques pour l'ensemble des molécules. Un réacteur quelconque présentera alors une DTS située entre ces deux modèles idéaux.

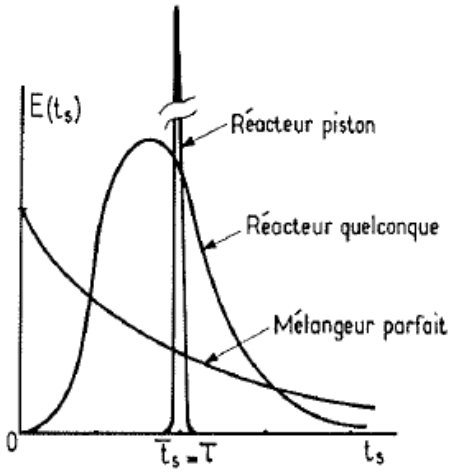


Figure 2.12 : Distribution des temps de séjour caractéristiques

Un RP se comporte comme un retard pur, toutes les molécules ont le même temps de séjour, la réponse à une impulsion est alors un pic très étroit situé à :

$$\tau = \overline{t_S} = \frac{V}{Q} \tag{2.46}$$

mathématiquement représenté par la fonction de Dirac, soit :

$$E(t_S) = \delta(t_S - \tau) \tag{2.47}$$

Pour un RPA, la forme de la DTS est la suivante :

$$E(t_S) = \frac{1}{\tau}\exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right) \tag{2.48}$$

La DTS peut être réalisée expérimentalement à l'aide d'un traceur passif qui n'engendra pas de réaction chimique, ni de phénomène de dilatation. Par exemple une injection-implusion de type Dirac du traceur à l'entrée du réacteur peut être réalisée ainsi que le suivi en sortie de sa concentration.

3.2.4.2 Modélisation des écoulements non idéaux

3.2.4.2.1 Faible écart à l'écoulement piston : le modèle à dispersion axiale.

Ce modèle permet de quantifier l'écart entre un réacteur réel, notamment de type tubulaire, à un RP (Fig.2.13). Il repose sur la superposition d'un écoulement convectif de vitesse moyenne u et d'une dispersion obéissant à la loi de Fick. Le flux axial est donné par :

$$F = uC - D\frac{\partial C}{\partial z} \tag{2.49}$$

Avec C : la concentration en polluant
z : la coordonnée axiale, c'est-à-dire dans le sens de l'écoulement
D : le coefficient de dispersion phénoménologique qui dépend du fluide, du polluant, du régime d'écoulement et de la géométrie du réacteur.

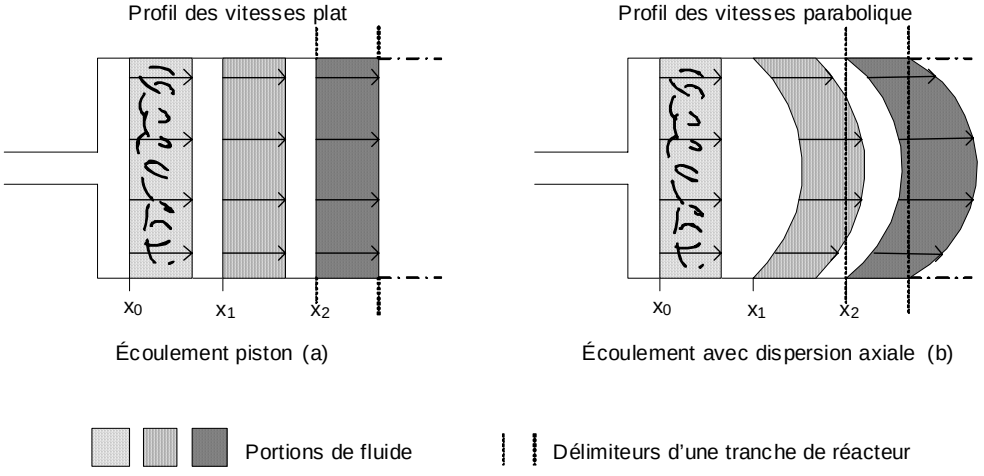


Figure 2.13 : Représentation d'un écoulement piston et d'un écoulement à dispersion axiale

Le critère de Péclet est utilisé pour caractériser l'écart d'un écoulement réel à un écoulement piston, soit :

$$Pe = \frac{uL}{D_{ax}} \tag{2.50}$$

Avec L : la longueur du réacteur

D_{ax} : le coefficient de dispersion axiale

Lorsque l'écoulement est de type piston parfait, le coefficient de dispersion axiale vaut $D_{ax} = 0$, ce qui correspond à $Pe \to \infty$. Lors de la caractérisation d'un réacteur réel, à partir de Pe > 100, l'écart à un RP est très faible et le réacteur réel peut être assimilé à un réacteur piston.

Plusieurs corrélations permettent de déterminer le coefficient de dispersion axiale D_{ax}, en régime laminaire, la corrélation suivante est proposée (Taylor et Aris) :

$$D_{ax} = D_m + \frac{u^2 d^2}{192 D_m} \tag{2.51}$$

Le coefficient de dispersion axiale est donc décrit comme la somme de la diffusion moléculaire D_m d'un composé dans l'air et d'un terme dépendant de la vitesse et du diamètre du tube d du réacteur. Cette formule n'est valable cependant que si $\frac{L}{d} > 3.10^{-2} \frac{ud}{D_m}$ [36].

Le lien entre l'expression de la DTS et le critère de Péclet est le suivant :

$$E(t) = \frac{1}{2}\left(\frac{Pe}{\pi.\tau.t}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Pe(\tau - t)^2}{4.\tau.t}\right) \tag{2.52}$$

Afin d'utiliser des grandeurs adimensionnelles, le rapport suivant est utilisé:

$$\theta = \frac{t}{\tau} \tag{2.53}$$

L'expression de la DTS se réécrit :

$$E = \frac{1}{2}\left(\frac{Pe}{\pi\theta}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Pe(1-\theta)^2}{4\theta}\right) \tag{2.54}$$

Les allures des courbes de DTS pour différentes valeurs de Pe sont représentées sur la figure 2.14.

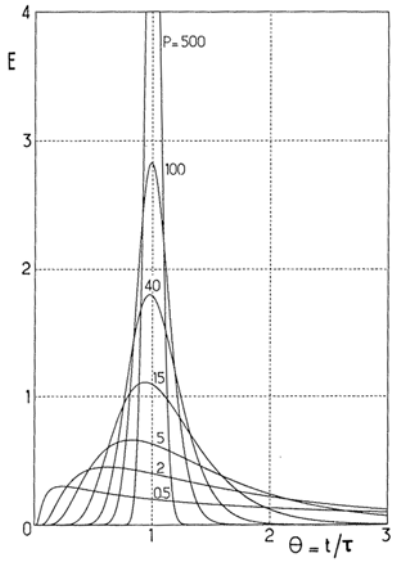


Figure 2.14 : Courbes de distribution de séjour avec le critère de Péclet

3.2.4.2.2 Le modèle des mélangeurs en cascade

L'écoulement de fluide dans un réacteur réel peut être modélisé en assimilant ce dernier à une cascade de J réacteurs parfaitement agités en série et de même volume.

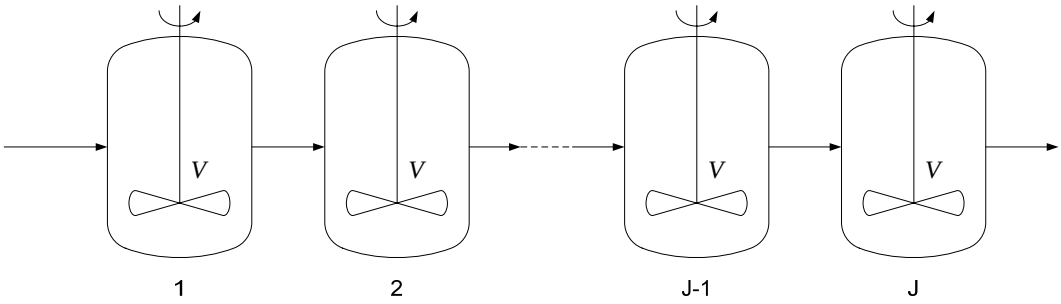


Figure 2.15 : Cascade de J réacteurs parfaitement agités de même volume

Un écoulement piston correspond à $J \to \infty$ et un RPA à $J = 1$. Lors de la caractérisation d'un réacteur réel, à partir de $J > 50$, l'écart à un RP est très faible et le réacteur réel peut être assimilé à un réacteur piston.

Le lien entre l'expression de la DTS et le nombre de réacteurs en cascade J est le suivant :

$$E(t) = \left(\frac{J}{\tau}\right)^J \frac{t^{J-1} \exp(-Jt/\tau)}{(J-1)!} \tag{2.55}$$

La moyenne de cette DTS correspond à :

$$\overline{t_S} = \tau \tag{2.56}$$

et la variance à :

$$\sigma^2 = \frac{\overline{(t_S)}^2}{J} \tag{2.57}$$

Les allures des courbes de DTS pour différentes valeurs de J sont représentées sur la figure 2.16.

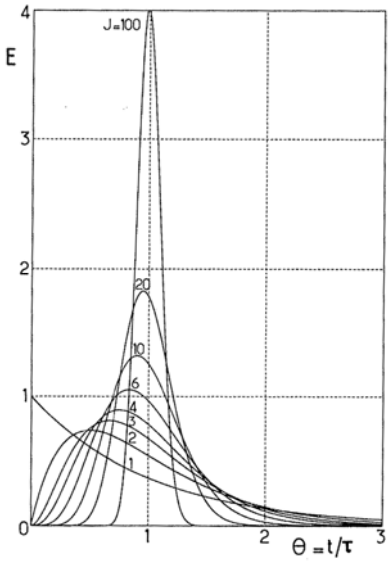


Figure 2.16 : Courbes de distribution de séjour avec le modèle des mélangeurs en cascade

Le modèle à dispersion axiale et la modèle des mélangeurs en cascade sont équivalents pour des valeurs de $J > 50$ et $Pe > 100$, à savoir :

$$P = 2(J - 1) \tag{2.58}$$

Les bases théoriques concernant les réacteurs idéaux et la caractérisation d'un réacteur réel étant posées, la détermination de la cinétique à partir d'études expérimentales dans un photoréacteur peut être analysée.

3.3 DETERMINATION DE LA CINETIQUE A PARTIR D'ETUDES EXPERIMENTALES DANS UN PHOTOREACTEUR

Cette partie s'appuie sur un ensemble d'articles scientifiques ayant trait à l'étude expérimentale de dégradation de COV par photocatalyse. Le principal objectif est de mettre en évidence les méthodes employées par les auteurs pour déterminer la cinétique intrinsèque de la réaction à partir de mesures expérimentales. Globalement, trois méthodes générales peuvent être distinguées : assimiler le réacteur à un réacteur idéal et supposer que le régime est chimique, tenir compte de la résistance au transfert, résoudre l'équation de transport du réactif.

3.3.1 HYPOTHESE D'UN REACTEUR IDEAL ET D'UN REGIME CHIMIQUE

Deux catégories de photoréacteurs peuvent être distinguées : les réacteurs fermés et les réacteurs ouverts.

3.3.1.1 Etudes en réacteur fermé

Pour les études réalisées en réacteur fermé, il est couramment admis que la détermination de la cinétique ne peut s'effectuer qu'aux temps initiaux, c'est-à-dire au tout début de la réaction de photocatalyse, là où les intermédiaires réactionnels ne sont pas encore formés en

concentrations importantes [6][8][15][31]. L'expression de la vitesse initiale à partir de la loi de LH est la suivante :

$$r_0 = k\frac{KC_0}{1+KC_0} \tag{2.59}$$

Avec C_0 : la concentration initiale du composé organique
k : la constante de vitesse
K : la constante d'équilibre d'adsorption

Cette expression peut être réécrite sous la forme d'une équation de droite affine, soit :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{kK}\frac{1}{C_0} + \frac{1}{k} \tag{2.60}$$

Généralement, la courbe de la concentration en fonction du temps est modélisée par un polynôme et la vitesse initiale est obtenue à partir de la valeur de la dérivée de ce polynôme en $t = 0$ [6][8][15]. Les valeurs des paramètres cinétique k et K sont alors obtenues par régression linéaire ou méthodes des moindres carrés.

3.3.1.2 Etudes en réacteur ouvert

L'hypothèse d'un écoulement piston ou d'un RPA peut être vérifiée en réalisant expérimentalement une DTS à l'aide d'un traceur [23][30][33].

Demeestere et al. [33] ont réalisé l'étude de la dégradation du TCE dans un réacteur plan. Afin de valider l'hypothèse d'un écoulement piston, la DTS obtenue expérimentalement est caractérisée par un modèle d'écoulement piston à dispersion axiale par l'intermédiaire du critère de Péclet (cf partie 3.2.4.1).
Considérant l'écoulement comme piston et en utilisant une loi de LH les paramètres de ce modèle sont déterminés en se plaçant en sortie de réacteur, soit :

$$\frac{dC}{d\tau} = -\frac{W}{V}r \tag{2.61}$$

Avec C : la concentration en composé organique à la sortie du réacteur
W : la masse du catalyseur
r : la vitesse de réaction
τ : le temps de passage

L'expression de la vitesse de réaction est :

$$r = \frac{kKC}{1+KC} \tag{2.62}$$

L'équation (2.61) est alors résolue numériquement jusqu'à ce que la valeur de la concentration en sortie de réacteur coïncide avec celle déterminée expérimentalement [33].

Dans le cadre d'études réalisées avec un réacteur assimilé à un RP, une autre méthode consiste à intégrer l'égalité suivante :

$$r = -\frac{dC}{d\tau} = \frac{kKC}{1+KC} \tag{2.63}$$

entre l'entrée et la sortie du réacteur, une équation de droite affine est alors obtenue, c'est-à-dire :

$$\frac{\ln(C_e / C_s)}{C_e / C_s} = \frac{kKV}{Q(C_e - C_s)} - K \tag{2.64}$$

Avec K : l'ordonnée à l'origine
kK : le coefficient directeur

Les paramètres k et K peuvent être déterminés à partir d'une régression linéaire [12][19] ou par la méthode des moindres carrés [4][10].

Enfin, en utilisant le modèle des mélangeurs en cascade pour caractériser un réacteur proche d'un RP, Vincent et al. [23] déterminent les paramètres cinétiques d'un modèle de Langmuir-Hinshelwood monomoléculaire en résolvant :

$$C_j = C_{j-1} - \varepsilon \frac{V}{JQ} \frac{kKC_j}{1+KC_j} \tag{2.65}$$

Avec ε : la porosité effective
J : le nombre de mélangeurs en cascade
Q : le débit volumique
C_{j-1} : la concentration à l'entrée du j^{ème} réacteur
C_j : la concentration à la sortie du j^{ème} réacteur

Les paramètres cinétiques sont déterminés par une méthodes des moindres carrés connaissant les concentrations expérimentales d'entrée et de sortie du réacteur [11].

La réalisation d'études expérimentales avec un réacteur assimilé à un RPA permet un accès direct à la vitesse de réaction. Lors d'une modélisation de la vitesse par une loi de LH, les paramètres cinétiques peuvent être par exemple déterminés à l'aide de la méthode des moindres carrés [9].

3.3.2 EVALUATION DE LA RESISTANCE AU TRANSFERT DE MATIERE

Afin de s'assurer d'être en régime chimique lors d'une étude expérimentale avec un photoréacteur ouvert, l'influence du transfert de matière peut être évaluée expérimentalement en augmentant la vitesse de l'écoulement. Un compromis peut être fait entre une valeur de vitesse qui permet de négliger le transfert de masse et d'obtenir un taux de conversion suffisamment élevé pour être mesuré avec précision [9][18].

La limitation par le transfert externe peut être évaluée en estimant la valeur de la conductance du transfert de matière entre la phase gazeuse et la surface du catalyseur.
Le bilan de matière dans un réacteur continu piston en régime stationnaire s'établit communément sur la phase gazeuse selon :

$$u\frac{dC}{dz} = -k_m a(C - C_S) \qquad (2.66)\ [19][37][38]$$

Avec C : la concentration au sein de la phase gazeuse
C_S : la concentration en polluant à la surface du dioxyde de titane
k_m : le coefficient de transfert de matière
a : la surface superficielle du catalyseur illuminée par unité de volume

Pour un réacteur fermé, le bilan est le suivant:

$$V\frac{dC}{dt} = -k_m S(C - C_S) \qquad (2.67)\ [39]$$

Avec S : la surface du catalyseur

Pour la phase solide, le bilan est le suivant :

$$k_m a(C - C_S) = r(I, C_S ...) \qquad (2.68)$$

Avec r : la vitesse intrinsèque dépendant notamment de l'intensité I et de la concentration en polluant à la surface [19][37][38][39][40]

Le coefficient k_m est déterminé à partir de corrélations [19][37][38][40].

Deux méthodes distinctes sont ensuite employées par les auteurs. La première consiste à évaluer la résistance au transfert, en utilisant le concept de résistance en série issu du génie électronique, à savoir :

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_{reaction}} + \frac{1}{k_m} \qquad (2.69)$$

Avec $k_{reaction}$: la constante cinétique vraie
k_{obs} : la constante de vitesse observée

L'importance de chaque terme est évaluée afin d'estimer l'influence du transfert de matière. Si le terme de résistance au transfert est négligeable, l'accès aux paramètres cinétiques est direct [19]. La deuxième méthode consiste à résoudre numériquement l'ensemble des équations (2.66 ; 2.67 ; 2.68) [37][40] et à confronter les prédictions fournies par le modèle avec des résultats expérimentaux [37][40].

Enfin, la limitation par le transfert interne peut être évaluée avec le critère du Thiele modifié (cf partie 1.2.2) [11][38].

3.3.3 RESOLUTION DE L'EQUATION DE TRANSPORT DU POLLUANT

L'équation de transport du polluant tient compte des phénomènes d'advection et de diffusion ainsi que du taux de disparition de l'espèce due à la réaction chimique, soit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla.(\vec{u}C) + \nabla.(-D\nabla C) + r = 0 \qquad (2.70)$$

Avec C : la concentration du réactif
$\vec{u}$: le champ de vitesse
D : le coefficient de diffusion du polluant
r : le taux de disparition de l'espèce due à la réaction chimique ($r > 0$)

Cette relation peut être utilisée pour décrire l'évolution de la concentration dans l'espace et dans le temps au sein du photoréacteur. Tenant compte d'un certain nombre d'hypothèses et de simplifications liés à la géométrie et à l'écoulement, et des conditions aux limites ainsi que des conditions initiales, l'équation peut être résolue numériquement [41].

L'étude de Yu et al.[41] sur la dégradation photocatalytique du formaldéhyde avec un flux traversant une grille contenant du TiO_2 est modélisée sur ce principe. Des simplifications sont opérérées au préalable sur l'équation (2.70) en se basant sur la géométrie et l'écoulement considérés. Le modèle est validé en comparant les résultats avec ceux obtenus expérimentalement [41].

Yang et al. [42], lors d'une étude sur la dégradation par photocatalyse du formaldéhyde, proposent une méthode pour déterminer les paramètres cinétiques du modèle de LH même si l'étude expérimentale n'est pas réalisée nécessairement en régime chimique. La dégradation du formaldéhyde est réalisée expérimentalement dans un réacteur assimilé à un RPA, les concentrations d'entrée et de sortie sont mesurées et la vitesse de dégradation est déterminée aisément. Le transport du polluant au sein du photoréacteur est modélisé par mécanique des fluides numériques (CFD). A partir d'un certain nombre d'hypothèses, la concentration en polluant à la surface du catalyseur est déterminée et les paramètres cinétiques du modèle de LH sont déduits [42].

4 CONCLUSION DU CHAPITRE II

La photocatalyse en phase gazeuse, utilisant le TiO_2 comme semi-conducteur, peut être traitée comme une réaction catalytique hétérogène. De nombreuses études expérimentales ont permis de mettre en évidence les paramètres ayant une influence sur la réaction d'oxydation de COV par photocatalyse : concentration en eau, gamme de concentration en COV, température, intensité lumineuse, présence d'un autre COV, mise en oeuvre du TiO_2 ... Cependant, les tendances observées entre les auteurs ne sont pas toujours cohérentes, soulignant ainsi qu'il s'agit d'un phénomène mal compris actuellement. Il est également difficile de décoreller l'influence des différents paramètres et donc de comparer les études entre elles.
En se basant sur les articles scientifiques ayant trait à la cinétique de réactions photocatalytiques, trois types de méthodes sont utilisées pour déterminer la vitesse de réaction et les paramètres cinétiques : (1) assimiler le photoréacteur à un réacteur idéal, (2) prendre en compte la résistance au transfert de matière et (3) résoudre l'équation de transport du polluant.

Les dispositifs expérimentaux de type laboratoire présentés dans les chapitres III et IV, à savoir respectivement un réacteur fermé et un réacteur annulaire, ont été conçus afin de minimiser l'écart à des réacteurs idéaux et a posteriori analysés afin de les caractériser et de s'assurer notamment de l'absence de limitation par le transfert de matière. La cinétique intrinsèque est alors déterminée aisément. Ces dispositifs permettent d'évaluer l'influence de paramètres sur la vitesse de dégradation de COV lorsque des films minces de TiO_2 sur acier sont utilisés.

Cependant, à plus grande échelle et par exemple lors de l'étude de purification d'air d'une pièce dans laquelle est placé un photoréacteur, le transport du polluant doit être pris en compte. Le choix d'utiliser la CFD à cette fin, est basé sur la possibilité d'étudier n'importe quelle configuration, de ne négliger aucun phénomène physique, de modifier aisément les paramètres gérant les simulations. Cette méthode sera présentée au chapitre V et son application au chapitre VI.

REFERENCES DU CHAPITRE II

[1] *G. Scacchi, M. Bouchy, JF. Foucault, O. Zahraa, Cinétique et catalyse, TEC&DOC-Lavoisier, 1996, Paris*

[2] *J.Villermaux, Génie de la reaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, 2nd edition, TEC&DOC-Lavoisier, 1995, Paris*

[3] *K-U Goss, S.J. Eisenreich, Adsorption of VOCs from the gas phase to different minerals and a mineral mixture, Environmental Science Technology, Volume 30, 1996, Pages 2135–2142*

[4] *J.M. Coronado, M.E. Zorn, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, Photocatalytic oxidation of ketones in the gas phase over TiO_2 thin films : a kinetic study on the influence of water vapor, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 43, 2003, Pages 329-344*

[5] A.*L. Goodman, E.T. Bernard, V.H. Grassian, Spectroscopic study of nitric acid and water on oxide particles: enhanced nitric acid uptake in the presence of adsorbed water, Journal of Physical Chemistry A, Volume 105, 2001, Pages 6443–6457*

[6] *C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand, Kinetic study of ketones photocatalytic oxidation in gas phase using TiO_2-containing paper: effect of water vapour, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 163, 2004, Pages 425-431*

[7] *A.V. Vorontsov, E.N. Kurkin, E.N. Savinov, Study of TiO_2 deactivation during gaseous acetone photocatalytic oxidation, Journal of Catalysis, Volume 186, 1999, Pages 318-324*

[8] *C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand, TiO_2 coating types influencing the role of water vapour on the photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone in the gas phase, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 59, 2005, Pages 213-220*

[9] *T.N. Obee, R.T. Brown, TiO_2 Photocatalysis for indoor air applications: Effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene, Environmental Science Technology, Volume 25, 1995, Pages 1223–1231*

[10] *M.E Zorn, D.T. Tompkins, W.A. Zeltner, M.A. Anderson, Photocatalytic oxidation of acetone vapor on TiO_2/ZrO_2 thin films, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 23, 1999, Pages 1-8*

[11] *G. Vincent, P.M. Marquaire, O. Zahraa, Abatement of volatile organic compounds using an annular photocatalytic reactor: Study of gaseous acetone, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 197, 2008, Pages 177-189*

[12] *M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J.M. Chovelon, Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 86, 2009, Pages 159-165*

[13] *C.H. Ao, S.C. Lee, J.Z. Yu, J.H. Xu, Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO_2: effects on the presences of NO, SO_2 and VOCs, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 54, 2004, Pages 41-50*

[14] *W.K. Jo, J.H. Park, H.D. Chun, Photocatalytic destruction of VOCs for in-vehicle air cleaning, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 148, 2002, Pages 109-119*

[15] *S.B. Kim, S.C. Hong, Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO_2 photocatalyst, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 35, 2002, Pages 305-315*

[16] *J.F Wu, C.H. Hung, C.S. Yuan, Kinetic modelling of promotion and inhibition of temperature on photocatalytic degradation of benzene, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 170, 2005, Pages 299-306*

[17] *S.B. Kim, H.T. Hwang, S.C. Hong, Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas–solid interface of a TiO_2 photocatalyst, Chemosphere, Volume 48, 2002, Pages 437-444*

[18] *M. Zhang, T. An, J. Fu, G. Sheng, X. Wang, X. Hu, X. Ding, Photocatalytic degradation of mixed gaseous carbonyl compounds at low level on adsorptive TiO_2/SiO_2 photocatalyst using a fluidized bed reactor, Chemosphere, Volume 64, 2006, Pages 423-431*

[19] *A. Bouzaza, C. Vallet, A. Laplanche, Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular flow reactor: Determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 177, 2006, Pages 212-217*

[20] *A.K. Boulamanti, C.A. Korologos, C.J. Philippopoulos, The rate of photocatalytic oxidation of aromatic volatile organic compounds in the gas-phase, Atmospheric Environment, Volume 42, 2008, Pages 7844-7850*

[21] *O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry, Volume 32, 2004, Pages 33-177*

[22] *J.M. Coronado, S. Kataoka, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO_2: simultaneous FTIR analysis of gas and surface species, Journal of Catalysis, Volume 219, Issue 1, 2003, Pages 219-230*

[23] *G. Vincent, A. Queffeulou, P.M. Marquaire, O. Zahraa, Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK), Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 191, 2007, Pages 42-50*

[24] *G. Vincent, P.M. Marquaire, O. Zahraa, Photocatalytic degradation of gaseous 1-propanol using an annular reactor: Kinetic modelling and pathways, Journal of Hazardous Materials, Volume 16, 2009, Pages 1173-1181*

[25] *M.L. Sauer, M.A. Hale, D.F. Ollis, Heterogenous photocatalytic oxidation of dilute toluene-chlorocarbon mixtures in air, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 88, 1995, Pages 169-178*

[26] *W. Wang, L.W. Chiang, Y. Ku, Decomposition of benzene in air streams by UV/TiO_2 process, Journal of Hazardous Materials, Volume 101, 2003, Pages 133-146*

[27] *Y. Luo, D.F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: Kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity, Journal of Catalysis, Volume 163, 1996, Pages 1-11*

[28] *W. Chen, J.S. Zhang, UV-PCO device for indoor VOCs removal: Investigation on multiple compounds effect, Building and Environment, Volume 43, 2008, Pages 246-252*

[29] *W.K. Jo, K.H. Park, Heterogeneous photocatalysis of aromatic and chlorinated volatile organic compounds (VOCs) for non-occupational indoor air application, Chemosphere, Volume 57, 2004, Pages 555-565*

[30] *S. Brosillon, L. Lhomme, C. Vallet, A. Bouzaza, D. Wolbert, Gas phase photocatalysis and liquid phase photocatalysis: Interdependence and influence of substrate concentration and photon flow on degradation reaction kinetics, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 78, 2008, Pages 232-241*

[31] *Y.Xu, C.H. Langford, Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO_2-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 133, 2000, Pages 67-71*

[32] *A.V. Emeline, V. Ryabchuk, N. Serpone, Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions: Prospect of distinguishing between two kinetic models, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 133, 2000, Pages 89-97*

[33] *K.Demeestere, A. De Visscher, J. Dewulf, M. Van Leeuwen, H. Van Langenhove, A new kinetic model for titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas-phase, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 54, 2004, Pages 261-274*

[34] *A.V. Emeline, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, Dogmas and misconceptions in heterogeneous photocatalysis. Some enlightened reflections, Journal of Physical Chemistry B, Volume 109, 2005, Pages 18515–18521*

[35] *David F. Ollis, Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: An illuminating approach, Journal of Physical Chemistry B, Volume 109, 2005, Pages 2439–2444*

[36] *Réacteurs et mesure des vitesses de réaction, G. Scacchi, E. Plasari, Groupement Français de Combustion, http://www.gfcombustion.asso.fr/jthe/gfcpgfc06/scacchi.pdf*

[37] *T.N. Obee, Photooxidation of sub-parts-per-million toluene and formaldehyde levels on titania using a glass-plate reactor, Environmental Science Technology, Volume 30, 1996, Pages 3578–3584*

[38] *B. Boulinguiez, A.Bouzaza, S.Merabet, D. Wolbert, Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 200, 2008, Pages 254-261*

[39] *F. Shiraishi, K. Toyoda, H. Miyakawa, Decomposition of gaseous formaldehyde in a photocatalytic reactor with a parallel array of light sources: 2. Reactor performance, Chemical Engineering Journal, Volume 114, 2005, Pages 145-151*

[40] *D. Chen, F. Li, A.K. Ray, External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation, Catalysis Today, Volume 66, 2001, Pages 475-485*

[41] *H.Yu, K. Zhang, C. Rossi, Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano-TiO_2 photocatalyst, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 188, 2007, Pages 65-73*

[42] *R. Yang, Yi. Zhang, Q. Xu, J. Mo, A mass transfer based method for measuring the reaction coefficients of a photocatalyst, Atmospheric Environment, Volume 41, 2007, Pages 1221-1229*

CHAPITRE III :

Etude préliminaire de la dégradation photocatalytique d'acétaldéhyde dans un réacteur fermé

INTRODUCTION

Ce chapitre est principalement axé sur l'étude cinétique de la dégradation photocatalytique de l'acétaldéhyde, un polluant caractéristique de l'air intérieur, dans un réacteur fermé à l'aide de film mince de TiO_2 déposé sur acier. Les catalyseurs sont réalisés par ArcelorMittal Liège Research.

Dans un premier temps, la réalisation des catalyseurs de TiO_2 photocatalytique sur acier par une méthode de dépôt sous vide est décrite ainsi que les principales analyses de surface permettant la caractérisation du produit : l'évaluation de l'épaisseur du film de TiO_2, la cristallinité, l'étude de la structure et de la morphologie des dépôts. L'évaluation de la surface spécifique d'un catalyseur est réalisée par une méthode spécifique adaptée aux films minces peu poreux, la chromatographie en phase inverse à concentration finie. Cette technique permet également l'obtention de la distribution énergétique des sites d'adsorption.

Les principales caractéristiques de l'acétaldéhyde sont ensuite décrites : données physico-chimiques, les sources diverses pouvant être à l'origine de ce polluant et son impact sur la santé humaine. Dans un second temps, un bilan des études expérimentales réalisées sur la dégradation par photocatalyse de l'acétaldéhyde est proposé, centré notamment sur la nature des intermédiaires qui peuvent être générés et l'influence de plusieurs paramètres tels que l'eau, la température et l'intensité lumineuse.

Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude en réacteur fermé, ainsi que les outils analytiques permettant le suivi de la concentration en polluant, sont décrits dans la troisième partie de ce chapitre.
L'évaluation de l'intensité lumineuse reçue par la surface du TiO_2 est effectuée à l'aide d'un logiciel d'optique. La méthodologie employée sera présentée dans une quatrième partie.

Enfin, les résultats de l'étude cinétique réalisée dans le réacteur fermé seront abordés. Dans un premier temps, une étude à différentes concentrations initiales en acétaldéhyde avec le suivi de la concentration en formaldéhyde, l'un des principaux intermédiaires en phase gazeuse, est réalisée. A première vue, le modèle de Langmuir-Hinshelwood appliqué à l'ensemble de la courbe d'évolution de l'acétaldéhyde semble représenter de manière satisfaisante les résultats expérimentaux. Cependant les paramètres cinétiques varient avec la concentration initiale, remettant donc en cause la validité des hypothèses de ce modèle. Comme suggéré dans la littérature, le modèle de Langmuir-Hinshelwood est alors appliqué seulement au début de la réaction, c'est-à-dire au moment où les produits intermédiaires ne sont pas encore générés. Le manque de points expérimentaux et l'imprécision des résultats ont conduit à la réalisation d'une seconde étude similaire, mais avec un suivi de la concentration en fonction du temps plus précis. La reproductibilité des essais expérimentaux et l'homogénéité des catalyseurs réalisés sont également mises en évidence, ainsi que la durabilité du catalyseur dans le temps.

1 CARACTERISATION DES CATALYSEURS DE TYPE FILM MINCE DE DIOXYDE DE TITANE PHOTOCATALYTIQUE SUR ACIER

Depuis quelques années, le centre R&D d'ArcelorMittal Liège Research développe de nouvelles technologies de revêtement, notamment les dépôts par plasma. Des produits et des fonctionnalités de surfaces innovantes associées à ces technologies sont mis au point.

1.1 REALISATION DE CATALYSEURS TYPE FILM MINCE DE DIOXYDE DE TITANE PHOTOCATALYTIQUE SUR ACIER PAR PULVERISATION CATHODIQUE SOUS VIDE

Les dépôts de TiO_2 sont réalisés sous vide par une méthode de PVD (Physical Vapour Deposition) qui consiste en la construction de film mince par condensation de l'espèce en phase gazeuse sur une surface solide. La technique employée est plus spécifiquement la pulvérisation cathodique magnétron.

1.1.1 PRINCIPE DE LA PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON

La technique de dépôt par pulvérisation est basée sur l'excitation d'un gaz neutre, l'argon Ar, entre deux électrodes placées dans une enceinte sous vide (de l'ordre de 10^{-4} mbar). Le matériau à déposer appelé matériau cible est fixée sur une électrode refroidie, la cathode, qui est portée à une tension négative. La deuxième électrode, l'anode, disposée parallèlement à la cible à une distance de quelques centimètres, constitue le porte substrat. A une certaine pression dans l'enceinte, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation de l'argon. Il apparaît alors un nuage luminescent appelé plasma. Simultanément, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes. Le gaz résiduel devenu conducteur contient alors : (1) des électrons, qui sont attirés par l'anode et (2) des ions positifs qui sont attirés par la cible.
Le dépôt formé sur le substrat provient de la condensation d'atomes issus de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions Ar^+ contenus dans le plasma et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. Parallèlement, les électrons se déplacent vers l'anode et créent sur leur parcours, d'autres ionisations qui entretiennent le plasma.

1.1.2 APPLICATION POUR LA REALISATION DE FILM MINCE DE DIOXYDE DE TITANE PHOTOCATALYTIQUE SUR ACIER

Dans le cadre de la réalisation de films minces de TiO_2 photocatalytique sur acier, la cathode en titane est placée dans une atmosphère réactive composée d'argon et d'oxygène. Les paramètres du process ayant une influence sur la réalisation et donc sur la nature du film de TiO_2 sont : (1) la température du substrat qui impactera sur la cristallinité du TiO_2, (2) la pression totale de travail au sein de l'enceinte qui influencera la morphologie du film et (3) le rapport du volume d'argon sur celui d'oxygène qui jouera sur la stoechiométrie du TiO_2.
Les substrats subissent préalablement un nettoyage avant la réalisation du dépôt afin d'améliorer l'adhérence des films de TiO_2 sur leurs supports. Les supports acier visés pour la réalisation de film mince de TiO_2 photocatalytique sont l'inox et l'acier galvanisé. Cependant pour la mise au point du process, des échantillons ont été réalisés avec du fer noir. Deux catégories de photocatalyseurs ont été utilisés lors des études expérimentales de dégradation photocatalytique de COV : des films minces de TiO_2 sur substrat fer noir et sur inox.

1.2 CARACTERISATIONS DE SURFACE DU CATALYSEUR

Les dépôts réalisés sont ensuite caractérisés en évaluant les propriétés de surface, notamment l'épaisseur du film de TiO_2, la cristallinité ainsi que la morphologie du dépôt.

1.2.1 EVALUATION DE L'EPAISSEUR DE LA COUCHE DE TiO_2 PAR FLUORESCENCE X

1.2.1.1 Principe de la fluorescence X

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire permettant la quantification du nombre d'atome d'un élément. Le principe de cette technique repose sur le phénomène suivant : le substrat est excité à l'aide d'un rayonnement X qui est très énergétique, les éléments excités qui vont retourner à leur état fondamental émettent des rayons fluorescents. Il est alors possible de déterminer qualitativement les éléments présents, connaissant les pics caractéristiques de chaque élément, et également de les quantifier en mesurant la hauteur de ces pics. Cependant, les éléments trop légers tels que: H, Li, B, C, N, O et F ne peuvent pas être mesurés.

1.2.1.2 Mesure de la quantité de titane et évaluation de l'épaisseur de la couche de TiO_2

Les résultats bruts obtenus lors de l'analyse d'un échantillon du catalyseur sont exprimés en g de titane par cm^2. Avec l'hypothèse d'un TiO_2 stoechiométrique, le nombre de moles de titane est donc égal au nombre de moles de TiO_2. L'épaisseur de la couche de TiO_2 est alors obtenue à partir de l'expression suivante :

$$e_{TiO_2}(nm) = 10^6 \, m_{Ti}(g.cm^{-2}) \frac{1}{\rho_{TiO_2}(g.cm^{-3})} \frac{M_{TiO_2}(g.mol^{-1})}{M_{Ti}(g.mol^{-1})} \qquad (3.1)$$

Avec $M_{Ti} = 47{,}867$ g.mol^{-1}

$M_{TiO_2} = 79{,}867$ g.mol^{-1}

Le TiO_2 étant amorphe ou cristallisé très principalement sous forme anatase, l'évaluation de l'épaisseur du film de TiO_2 est estimée avec la masse volumique de l'anatase, à savoir 3,9 g.cm^{-3} [1].
L'ordre de grandeur de l'épaisseur des films de TiO_2 obtenus sur acier est d'une centaine de nm. Ces données sont en cohérence avec les valeurs visées lors de l'étalonnage des dépôts (mesures en profilométrie Dektak sur substrat lisse de silicium) et par les caractérisations en microscopie électronique à balayage en coupe (cf Fig.3.3).

1.2.2 DETERMINATION DE LA CRISTALLINITE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffractométrie par rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière, utilisant la loi de Bragg. Cette diffraction n'a lieu que sur les phases cristallines, elle permet de distinguer et de quantifier les formes cristallines présentes dans un composé.

1.2.2.1 Principe de la diffraction des rayons X

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques, de longueur d'onde λ, parvient sur un matériau cristallin, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux ; si ceux-ci sont en phase, interférence constructive, l'intensité est observable. L'intensité présentera alors des maxima dans certaines directions propres au matériau : c'est le phénomène de diffraction.

1.2.2.2 Caractérisation de la phase cristalline du TiO_2

Concernant l'analyse de films minces de TiO_2, une incidence rasante (2°) est utilisée et le détecteur balaie des angles de 15° à 70°. Les films de TiO_2 obtenus sur acier présentent très majoritairement une phase cristalline anatase. Classiquement, un diffractogramme équivalent à celui représenté sur la figure 3.1 est obtenu :

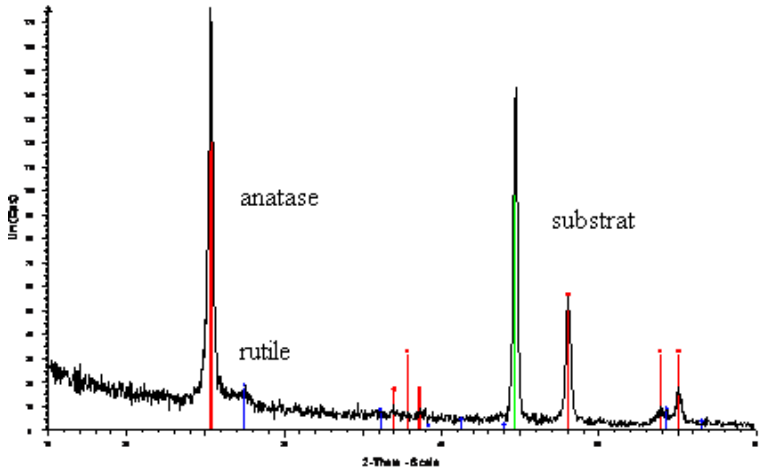


Figure 3.1 : Diffractogramme d'un échantillon de TiO_2 anatase sur fer noir

1.2.3 ETUDE DE LA MORPHOLOGIE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

1.2.3.1 Principe de la microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs ce qui permet de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

1.2.3.2 Etude de la morphologie des films minces de TiO_2 sur acier

L'image MEB de la surface d'un dépôt de TiO_2 sur substrat inox est représentée sur la figure 3.2.

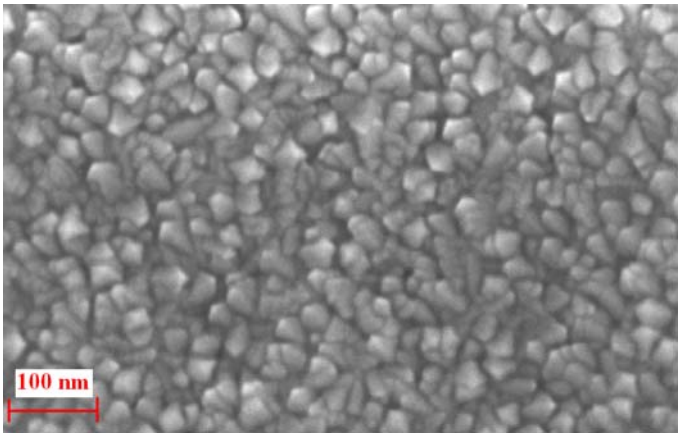


Figure 3.2 : Image MEB de la surface d'un échantillon de TiO_2 sur inox

Le dépôt est dense et ne présente donc qu'une très faible porosité. Les grains sont homogènes, présentant une taille de 20 nm environ.

L'image MEB d'une coupe de l'échantillon est représentée sur la figure 3.3.

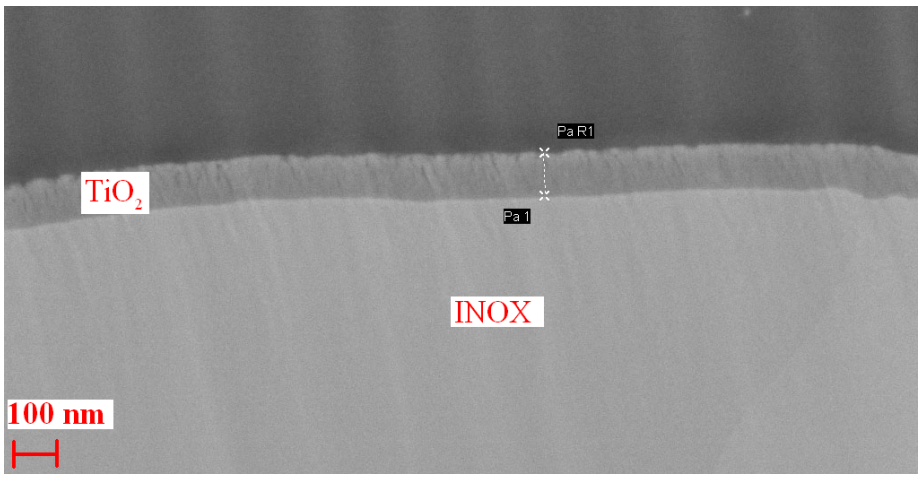


Figure 3.3 : Image MEB d'une coupe d'un échantillon de TiO_2 sur inox

La structure est de type colonnaire. Cette image permet de confirmer la forte densité du film de TiO_2 et donc l'absence de porosité interne. L'ordre de grandeur de l'épaisseur du film est confirmé, à savoir une centaine de nm.

1.3 EVALUATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DU CATALYSEUR ET DE L'AFFINITE DES MOLECULES ORGANIQUES

La très faible porosité et la faible épaisseur de film ne permettent pas l'utilisation de méthodes dites classiques, telles que la porosimétrie, pour évaluer l'aire spécifique. L'évaluation de la surface spécifique de deux catalyseurs TiO_2 photocatalytique (C1 et C2) déposé sur fer noir est donc réalisée par une méthode spécifique, la chromatographie en phase inverse à concentration finie. L'affinité de molécules organiques sur la surface du TiO_2 est évaluée ainsi que la distribution énergétique des sites de surface.

1.3.1 CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS ETUDIES

Les deux catalyseurs C1 et C2 ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires sur un substrat fer noir. Les deux catalyseurs présentent une cristallinité anatase, l'épaisseur du film de TiO_2 du catalyseur C1 est de 80 nm et celle de C2 est de 160 nm.

1.3.2 METHODODOLOGIE

L'obtention d'isothermes d'adsorption réversible est basée sur une méthode de chromatographie gazeuse inverse à concentration finie. Un chemin chromatographique est réalisé avec les échantillons de catalyseur à analyser. Les molécules servant d'adsorbats sont vaporisées puis portées par un gaz vecteur, en l'occurrence l'hélium. Ces molécules couvrent dans un premier temps toute la surface du catalyseur puis sont finalement poussées hors de la surface par le débit d'hélium. Le flux de molécules sortant est détecté à l'aide d'une chromatographie. Le lien entre le temps de rétention déterminé à partir du chromatogramme obtenu, le chemin parcouru, le débit d'hélium et la variation du nombre de molécules adsorbées en fonction de la pression partielle en composé organique permet la construction de l'isotherme d'adsorption.
Ces mesures ont été réalisées par un laboratoire extérieur IGC Lab (Wittelsheim, France), les techniques employées sont détaillées en Annexe 3.1

1.3.3 PROTOCOLE

Les expériences permettant la réalisation d'isotherme et la détermination de la distribution énergétique des sites sont réalisées à 30°C. Les molécules servant d'adsorbats sont le pentanol et l'hexanol. Trois échantillons issus de chaque catalyseur sont testés, au total 12 expériences sont donc réalisées.

1.3.4 RESULTATS ET DISCUSSION

1.3.4.1 Isothermes d'adsorption et évaluation de la surface spécifique

Les isothermes d'adsorption obtenues, représentant la quantité adsorbée q en fonction du rapport de la pression partielle du composé organique sur sa pression de vapeur saturante P/P^0, sont les suivantes :

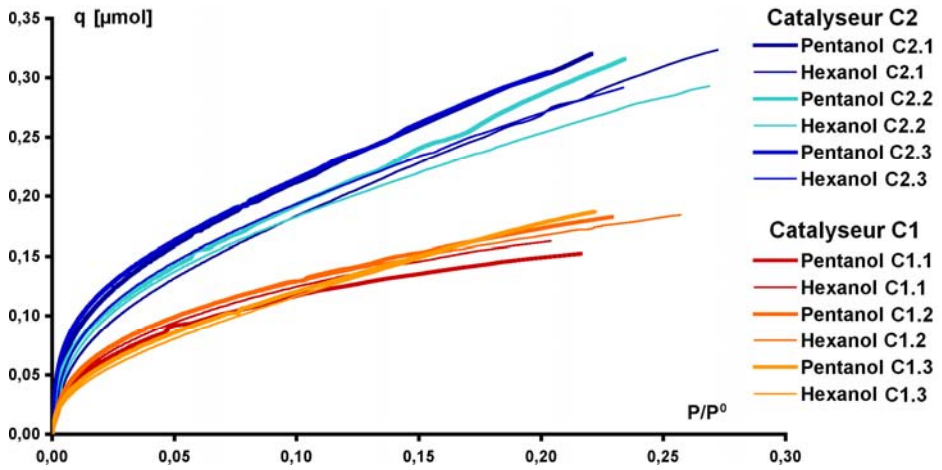


Figure 3.4 : Isothermes d'adsorption du pentanol et de l'hexanol sur les catalyseurs C1 et C2 à 30°C

Ces isothermes sont de type II (cf Chapitre II, partie 1), une bonne reproductibilité peut être observée. Les résultats obtenus avec le pentanol ou l'hexanol sont quasiment identiques. La méthode BET est appliquée sur le domaine de la courbe correspondant à la formation de la première couche et la formation partielle des couches supérieures (cf Chapitre II, partie 1). La masse du catalyseur n'étant pas connue avec précision, la surface spécifique est dans un premier temps exprimée sous forme de surface explorée, à savoir la surface développée rapportée à la surface géométrique de l'échantillon de catalyseur :

	Pentanol	**Hexanol**
C1	4	5
C2	7	8

Tableau 3.1 : Rapport de la surface développée sur la surface géométrique en fonction du catalyseur et de la molécule organique étudiés

La surface explorée croît avec l'épaisseur du film de TiO_2 : pour une épaisseur doublée, la surface explorée augmente de 40 %. La surface spécifique de ces deux catalyseurs est évaluée à partir des mesures de la quantité de titane par cm^2 de surface, réalisée avec la fluorescence X, et en utilisant la masse volumique de l'anatase (cf partie 1.2.1.2).

	Pentanol	**Hexanol**
C1	14	15
C2	11	13

Tableau 3.2 : Estimation de la surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) en fonction du catalyseur et de la molécule organique étudiés

A titre de comparaison, la surface spécifique de la poudre de TiO_2 Degussa P25 est de 50 $m^2.g^{-1}$ [2].

1.3.4.2 Affinité des molécules organiques pour le catalyseur et distribution énergétique des sites d'adsorption

L'affinité des molécules organiques avec le TiO_2 peut être évaluée à partir de la valeur de la constante BET C_{BET} (cf Chapitre II, partie 1). En effet, plus l'affinité de l'adsorbat avec le solide catalytique est grande, plus la valeur de la constante C_{BET} est élevée. Les valeurs de ces constantes sont répertoriées dans le tableau ci-dessous en fonction du catalyseur étudié et de la molécule organique considérée :

	Pentanol	**Hexanol**
C1	24	22
C2	16	15

Tableau 3.3 : Valeur de la constante C_{BET} en fonction du catalyseur et de la molécule organique étudiés

En accord avec les résultats obtenus, l'affinité des molécules organiques étudiées semble plus importante pour le catalyseur ayant le film de TiO_2 le plus fin.

Lorsque $\frac{C_{BET}-1}{C_{BET}} \cong 1$ et $P << P°$ l'expression de l'équation BET (cf Chapitre II, partie 1) se simplifie en :

$$q = \frac{q_m C_{BET} \frac{P}{P°}}{(1 + C_{BET} \frac{P}{P°})} \quad (3.2)$$

Avec q_m : la quantité nécessaire pour former une monocouche.

Cette expression est équivalente à un modèle d'adsorption de Langmuir avec $K = \frac{C_{BET}}{P^{\circ}}$, la constante d'adsorption (cf chapitre II, partie 1) [3]. Avec l'ordre de grandeur des valeurs obtenues pour C_{BET} et comme $P << P°$, cette simplification peut être utilisée. Les valeurs de pression de vapeur saturante du pentanol et de l'hexanol sont estimées respectivement à 1154 Pa et 483 Pa [1]. Les valeurs de K en ppm^{-1} sont résumées dans le tableau 3.4.

	Pentanol	**Hexanol**
C1	0,0021	0,0045
C2	0,0014	0,0031

Tableau 3.4 : Valeurs de K (ppm^{-1}) à partir d'une modélisation BET en fonction du catalyseur et de la molécule organique étudiés

La comparaison des valeurs K obtenues avec celles de la littérature n'est pas aisée. Les conditions opératoires (taux d'humidité, température), les COV étudiés et les catalyseurs ne sont pas les mêmes. A titre indicatif, Nimlos et al. [2] ont étudié l'adsorption d'une molécule proche du pentanol et de l'hexanol, à savoir l'éthanol, avec un dépôt de poudre de TiO_2 Degussa P25 d'environ 600 nm d'épaisseur sur verre. A partir de la modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'éthanol en utilisant la loi de Langmuir monomoléculaire, les auteurs ont obtenu une valeur de 0,49 ppm^{-1}.

La distribution énergétique des sites d'adsorption peut être établie à partir des chromatogrammes réalisés par résolution mathématique des fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption [Annexe 3.1].

Cette fonction de distribution est établie pour le pentanol et l'hexanol :

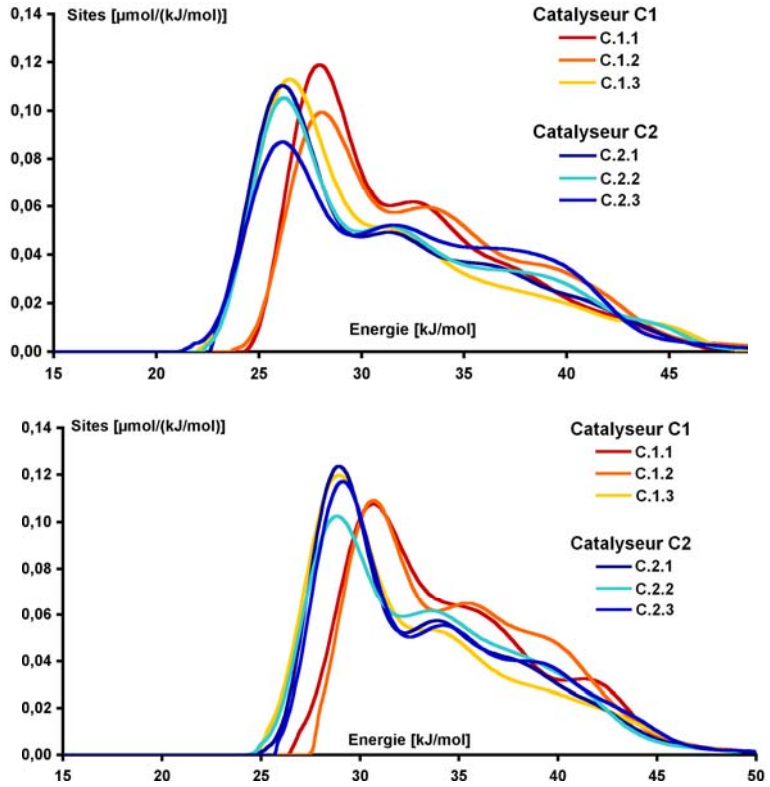


Figure 3.5 : Fonction de distribution en énergie d'adsorption des sites pour respectivement le pentanol et l'hexanol

En accord avec la distribution obtenue, il existe plusieurs familles de sites pour la physisorption, d'énergie de 20 à 50 $kJ.mol^{-1}$. La distribution en énergie des sites balaye une gamme plus large pour le catalyseur de plus forte épaisseur. Les maxima sont en effet décalés de 2 $kJ.mol^{-1}$ vers les plus basses énergies pour le catalyseur le plus épais, ce qui traduit une interaction entre la molécule organique et le catalyseur plus faible. Ces résultats sont en cohérence avec les valeurs de la constante BET.

2 L'ACETALDEHYDE ET SA DEGRADATION PAR PHOTOCATALYSE

L'acétaldéhyde, l'éthanal en nomenclature IUPAC, est un aldéhyde de formule CH_3CHO. Ce composé est très volatil ; sa température de vaporisation est de 20,2 °C à pression atmosphérique et sa pression de vapeur saturante est de 101 kPa à 20°C [4]. Il est perceptible à l'odorat à partir de 0,05 ppm. Il se décompose à partir de 400 °C en CH_4 et CO_2 [5].

2.1 CARACTERISTIQUES DE L'ACETALDEHYDE

Ce composé existe à l'état naturel : en effet, il s'agit d'un des produits générés lors de la fermentation alcoolique et il est contenu naturellement dans de nombreux fruits. L'acétaldéhyde est un produit couramment utilisé en industrie chimique ou agroalimentaire, notamment comme intermédiaire dans les synthèses organiques ou comme agent de saveur dans de nombreux produits alimentaires. Il est l'un des produits les plus communément

trouvés lors de la combustion d'hydrocarbures, de bois et de plastiques. Il est également présent dans la fumée de cigarette ainsi que dans les gaz d'échappement de voiture. L'exposition à l'acétaldéhyde est particulièrement importante dans les zones urbaines et au niveau des sites industriels utilisant ou générant ce produit. Dans l'air ambiant, la concentration moyenne en acétaldéhyde est de 5 $\mu g.m^{-3}$, soit environ 3 ppb [6].
Une exposition de courte durée à l'acétaldéhyde (130 ppm durant 30 minutes) peut entraîner chez l'homme des irritations au niveau des yeux, de la peau et de voies respiratoires. Un contact prolongé ou répété avec la peau peut entraîner une dermatite et également avoir des effets sur les voies respiratoires [5]. L'acétaldéhyde est fortement suspecté d'être cancérigène pour l'homme [4][6]. Les réglementations concernant les valeurs d'exposition professionnelle sont définies différemment suivant les pays. En France, la valeur moyenne d'exposition, c'est-à-dire en considérant une exposition de 8h/jour et avec 40h/semaine, est fixée à 100 ppm. Aux Etats-Unis, la valeur limite d'exposition sur 15 minutes est fixée à 25 ppm. En Allemagne, la valeur limite pour une courte exposition doit être limitée à 50 ppm [5].
L'observatoire de la qualité de l'air intérieur a hiérarchisé plus d'une centaine de polluants présents dans l'air intérieur, l'acétaldéhyde est classé dans le groupe A, c'est-à-dire les substances hautement prioritaires. Les concentrations mesurées en habitat intérieur sont de l'ordre de la dizaine de ppb [7].

2.2 ETUDES CINETIQUES DE LA DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE PAR PHOTOCATALYSE

L'acétaldéhyde est un composé pouvant être étudié en tant que réactif de départ, mais également en tant qu'intermédiaire réactionnel. Il s'agit en effet par exemple d'un des principaux intermédiaires générés lors de la dégradation par photocatalyse de l'éthanol [2][8], du propanol [9] et de la méthyl éthyl cétone (MEK) [10][11].

2.2.1 TYPE DE CATALYSEUR ET REACTEURS

La majorité des études cinétiques concernant la dégradation photocatalytique de l'acétaldéhyde sur TiO_2 sont réalisées avec des teneurs de l'ordre d'une dizaine [8][12][13][14] ou d'une centaine de ppm [2][13][15][16][17] voire même avec une concentration initiale supérieure [18][19]. Différents types de catalyseurs sont étudiés : le TiO_2 peut être déposé sur verre [8][14][15][16][18], sur une structure monolithique en nid d'abeille [8], sur les parois d'un réacteur [2][12], sur des fibres optiques [13], sur de la laine de verre [17] et sur de la silice [19]. Différentes configurations de réacteurs sont utilisées : réacteur fermé en recirculation [2][8], réacteur fermé [15][16][18], réacteur ouvert [12][13][14][17][19].

2.2.2 MODELISATION DE LA CINETIQUE

La vitesse de dégradation est modélisée de manière satisfaisante par un modèle de type Langmuir-Hinshelwood (LH), soit par un modèle simple monomoléculaire [15][18][19], soit avec un modèle tenant compte de la présence d'intermédiaires et notamment du phénomène de compétition qui a lieu au niveau des sites d'adsorption [8][2]. L'utilisation d'un modèle à deux sites actifs prenant en compte la différence d'interaction entre les sites du TiO_2 et le réactif ou les intermédiaires permet une modélisation plus satisfaisante des points expérimentaux [2].

2.2.3 INTERMEDIAIRES

Des intermédiaires en phase gazeuse et à la surface du catalyseur sont généralement identifiés lors de la dégradation par photocatalyse de l'acétaldéhyde. Dans plusieurs études, le formaldéhyde est détecté en phase gazeuse [8], même si ce composé est difficile à quantifier [2][8], voir même à détecter du fait de sa grande réactivité [13]. Des mesures FTIR (Infra Rouge à Transformée de Fourier) du gaz [2] ou de la surface [19], ainsi que l'analyse des espèces adsorbées après extraction suivi de mesures chromatographiques [13][16][18] montrent la génération en faible quantité d'acide acétique et d'acide formique [2][13][18][19] et éventuellement des traces de méthyl formate [2]. Les acides ont une forte affinité avec la surface du TiO_2, ils sont donc fortement adsorbés et ne sont que très peu présents en phase gazeuse [13]. Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant [2][13] :

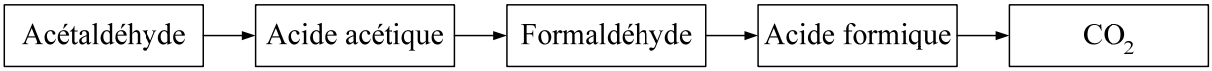


Figure 3.6 : Mécanisme réactionnel de la dégradation de l'acétaldéhyde par photocatalyse

L'existence de deux types de sites d'adsorption est mise en évidence expérimentalement par Nimlos et al. [2] : la moitié des sites du TiO_2 correspondent à des sites de dissociation, les alcools et les acides s'y adsorbent par l'intermédiaire d'un oxygène présent à la surface du TiO_2 et l'autre moitié correspond à des sites engendrant une liaison hydrogène, les alcools, acides et aldéhydes forment des liaisons polaires avec des sites de type OH [2].
Cependant, une autre étude concernant la dégradation par photocatalyse de l'acétaldéhyde souligne la génération de méthane, de méthanol et d'acétone comme intermédiaires [12]. Des composés carbonés type coke peuvent être également observés à la surface, il est à souligner que cette étude est réalisée à relativement haute température, soit 70°C [19].
La réalisation de bilan de matière en carbone, notamment en mesurant la quantité de CO_2 généré, permet de mettre en évidence la présence d'intermédiaires qui ne sont pas nécessairement détectés et/ou mesurés. Afin de boucler le bilan en carbone, l'acide acétique [8][15] et éventuellement l'acide formique [8] peuvent être pris en compte pour modéliser des cinétiques.

2.2.4 INFLUENCE DE L'EAU, DE LA CONFIGURATION DU PHOTOREACTEUR, DE LA CONCENTRATION INITIALE ET DE L'INTENSITE LUMINEUSE

Une étude souligne la diminution de la conversion de l'acétaldéhyde avec l'augmentation de la concentration initiale, ce qui est expliqué selon les auteurs par une limitation du nombre d'espèces actives pouvant oxyder le composé organique. La conversion augmente avec la concentration en eau jusqu'à une certaine teneur en eau, puis diminue, ce rôle antagoniste de l'eau ayant été expliqué précédemment (cf chapitre II, partie 2) [17].
La nature des intermédiaires paraît rester la même quelque soit le taux d'humidité utilisé ou le temps de contact [13]. Cependant l'utilisation du catalyseur, liée à la configuration du photoréacteur, semblerait avoir une influence sur la génération d'intermédiaires. Sauer et Ollis [8] ont étudié deux configurations de réacteurs, un réacteur plan en quartz et un réacteur monolithique en nid d'abeille. Le même type de dépôt de TiO_2 est réalisé et testé dans les deux configurations (Degussa P25 formant un film de quelques micromètres). Lorsque le catalyseur avec le TiO_2 déposé sur verre est utilisé, le bilan en carbone est satisfaisant en tenant compte uniquement de l'acétaldéhyde, du formaldéhyde et du CO_2, tandis que pour le catalyseur monolithique en nid d'abeille, le bilan est incomplet avec ces trois espèces, et il s'avère nécessaire de prendre en compte d'autres intermédiaires, à savoir l'acide formique et

l'acide acétique. Les auteurs suggèrent que la présence d'acides est due à une accumulation de ces composés sur les zones non éclairées du TiO_2 [8].
La concentration initiale en acétaldéhyde ainsi que la valeur de l'intensité lumineuse semblent avoir une influence sur la quantité d'intermédiaires générés. En utilisant la notion de rendement quantique, défini comme le ratio du nombre de moles de molécules produites sur le nombre de photons absorbés, les études de Sopyan et al.[15] et Ohko et al. [16] qui considèrent uniquement l'acide acétique comme intermédiaire, donnent les résultats suivants : (1) pour une intensité lumineuse donnée, le rendement quantique total, défini comme la somme du rendement du CO_2 et de l'acide acétique augmente lorsque la concentration initiale en acétaldéhyde augmente, (2) pour une concentration en acétaldéhyde donnée, le rendement de l'acide acétique diminue et celui de CO_2 augmente quand l'intensité lumineuse augmente [15][16]. Selon les auteurs, à faible intensité, un mécanisme en chaîne mène à la formation d'acide acétique. A haute intensité, ce mécanisme en chaîne s'affaiblit en grande partie à cause de l'augmentation du nombre de terminaisons des radicaux libres [16]. Une autre explication à ce phénomène serait que des radicaux hydroxyles $OH\cdot$ très réactifs et responsables de la conversion disparaissent au profit de radicaux moins réactifs tels que $HO_2\cdot$. Ces derniers, en concentration prépondérante, participeraient aux réactions de terminaison.

2.2.5 EFFET DE LA TEMPERATURE, DESACTIVATION ET REGENERATION

Une augmentation de la conversion de l'acétaldéhyde avec la température est observée, jusqu'à une valeur proche de 60°C. A partir de 90°C, la conversion diminue rapidement au cours du temps [14]. Ce phénomène de désactivation serait dû à la formation de composés de masse molaire relativement importante, en raison des réactions de dimérisation et même de formation de coke [20].
Selon, les études, à température ambiante, le TiO_2 peut ne pas présenter de désactivation, c'est-à-dire une perte d'activité photocatalytique et dans ce cas, la conversion reste constante dans le temps [14][17]. S'il en présente une, la régénération complète du catalyseur en réponse à sa désactivation partielle, causée par l'accumulation de produits intermédiaires, est obtenue en laissant fonctionner la lampe UV suffisamment longtemps [18]. Une autre étude propose de chauffer le catalyseur, cependant même après un chauffage à 200°C, le catalyseur ne retrouve pas son état initial, une coloration brune due à un dépôt de carbone est toujours observée, et aucune trace de CO_2 n'est mesurée [19].
Lorsque du platine (Pt) est ajouté au TiO_2, ce phénomène de désactivation n'est pas observé lorsque la température est relativement élevée, ce qui laisse supposer que Pt permet d'oxyder ces espèces adsorbées [12][14]. Si un effet de désactivation est tout de même observé avec le catalyseur Pt/TiO_2, le chauffage de ce catalyseur à 200°C permet sa régénération totale en oxydant totalement les espèces adsorbées initialement présentes [19]. Ce phénomène est dû aux actions simultanées du Pt, de par son activité thermocatalytique et du TiO_2, de par son activité photocatalytique en présence d'UV [12][14].

3 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

3.1 LE REACTEUR FERME PARFAITEMENT AGITE

Le réacteur fermé utilisé est en polyéthylène haute densité, matériau qui présente une inertie chimique et qui de plus a été traité spécialement pour résister aux UV. Le réacteur est de forme parallélépipédique, son volume est de 0,5 m^3 et ses dimensions sont de 100 cm * 100 cm * 50 cm.
Il contient deux ventilateurs, placés sur la diagonale au niveau des coins, permettant un brassage parfait du volume. Des mesures expérimentales de concentration en acétaldéhyde en différents points de l'espace du réacteur [21] ainsi que des modélisations par mécanique des fluides (CFD) [22] ont permis de valider l'hypothèse d'une homogénéisation totale de la concentration dans tout le volume du réacteur. L'échantillon de TiO_2 est placé au centre du réacteur sur un support métallique. Un flux convectif passe alors au-dessus de la plaque de TiO_2.
Quatre lampes UV (CLEO 15 W de marque Philips) sont utilisées, disposées sous un réflecteur en inox, et placées à 65 mm au-dessus du catalyseur TiO_2. Ces lampes émettent principalement dans des longueurs d'onde situées entre 300 et 400 nm. La radiation en UVA est de 2,1 W.

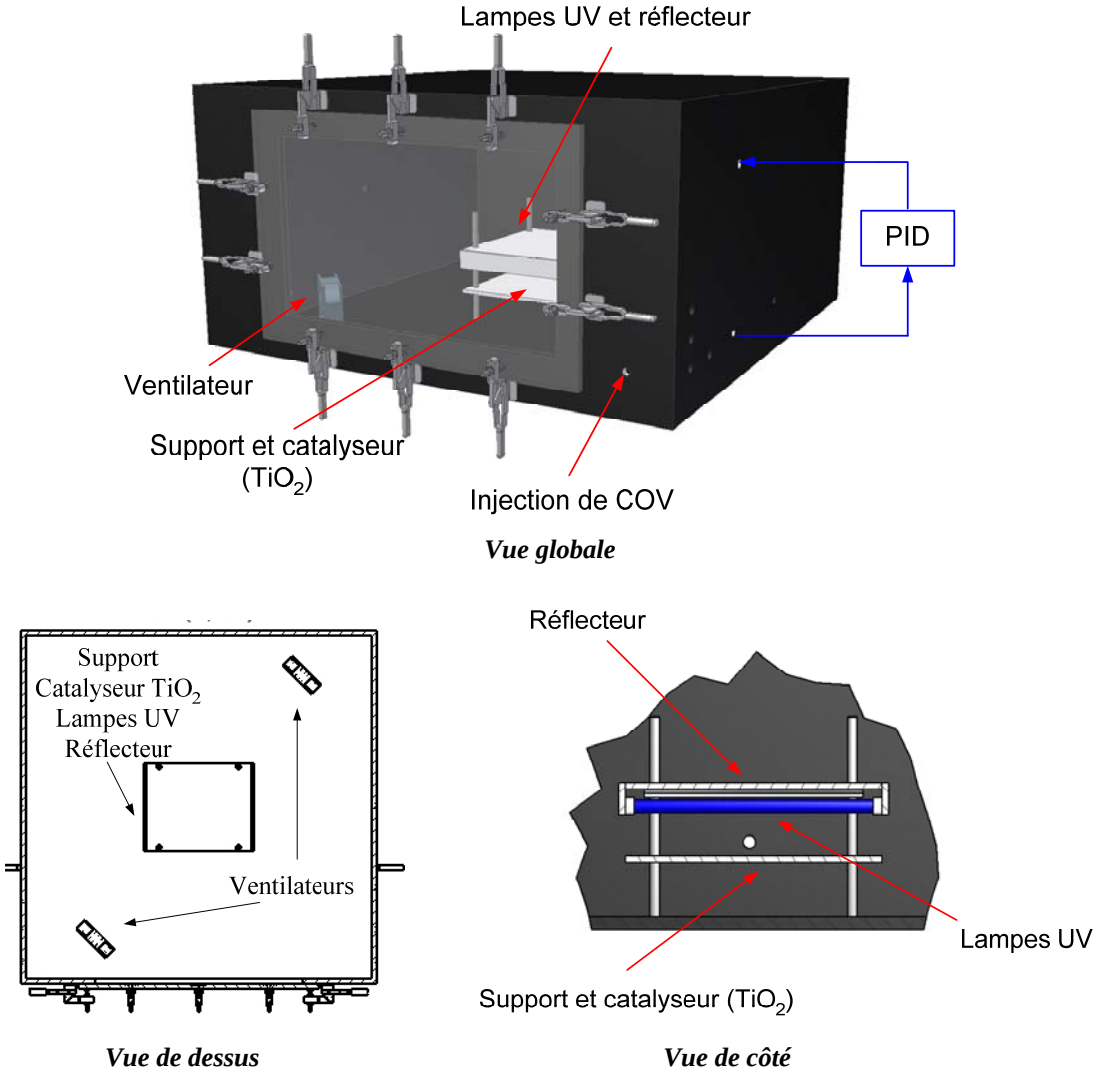


Figure 3.7 : Le réacteur fermé

3.2 LE SYSTEME D'ANALYSE

La concentration en acétaldéhyde peut être suivie par deux outils analytiques indépendants : un détecteur PID (Photo-Ionisation Detector) qui fournit une concentration totale en COV et une chromatographie phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse de type quadripôle (GC-MS).

3.2.1 LE PID

Le principe de fonctionnement du PID (IAQRAE PGM-5210) repose sur l'ionisation des molécules par rayonnement UV de haute énergie. Le PID contient une lampe UV chargée en gaz inerte d'énergie 10,6 eV. Toutes les molécules dont le potentiel d'ionisation est inférieur à l'énergie de cette lampe sont ionisées et génèrent un signal. Cet outil est calibré à l'aide d'un gaz de référence, l'isobutylène, un facteur de correction est ensuite introduit en fonction du composé qui sera étudié. Le PID permet donc une mesure instantanée. Cependant, il mesure une somme de COV sans les distinguer entre eux et certains composés peuvent ne pas être identifiés si leur potentiel d'ionisation est supérieur à l'énergie de la lampe, ce cas se pose notamment pour le formaldéhyde. Le PID fournit une valeur en ppm avec une limite de détection de l'acétaldéhyde d'environ 0,05 ppm. Une pompe est intégrée à cet outil analytique permettant des mesures en continu de la concentration en acétaldéhyde au sein du réacteur.

3.2.2 LA GC-MS

La GC-MS (Thermoelectron) est équipée d'un quadripôle (Dual Stage Quadripole), l'ionisation des molécules étant obtenues par impact électronique. Une vanne 6 voies avec une boucle de 1 mL permet l'échantillonnage. La séparation des composés est réalisée avec une colonne capillaire (Varian, CP-Sil 5 CB), avec une phase 100 % diméthylpolysiloxane. Sa longueur est de 25 m, son diamètre est de 0,15 mm et son épaisseur de film est de 2 µm. Une colonne totalement apolaire a été choisie. La matrice utilisée étant l'air ambiant, l'eau contenue dans l'air ne doit pas être fixée sur la phase de la colonne. Une épaisseur de film importante est nécessaire à cause de la grande volatilité des composés organiques étudiés.

La méthode chromatographique repose sur les paramètres suivants :

- un débit d'hélium, le gaz vecteur, constant de 0,8 $mL.min^{-1}$;
- le tube d'injection de type split/splitless est chauffé à 230 °C ;
- le débit de split est ouvert à à t = 0,01 min après l'injection avec un débit de 150 $mL.min^{-1}$;
- la colonne (dans le four) est maintenue à 33°C

L'analyse qualitative est réalisée de la manière suivante : (1) le balayage est réalisé en « full scan », c'est-à-dire que les masses de 29 à 150 $g.mol^{-1}$ sont cherchées, (2) au niveau des temps de rétention des composés cherchés, le balayage est réalisé en mode SIM (Selected Ion Monitoring), c'est-à-dire que seules les masses caractéristiques du produit à analyser sont recherchées. Les temps de rétention pour l'acétaldéhyde et le formaldéhyde sont respectivement de 2,6 min et 1,8 min.
L'analyse quantitative, en particulier de l'acétaldéhyde, a été réalisée dans un premier temps en calibrant la méthode chromatographique par rapport aux valeurs de concentration en acétaldéhyde données par le PID. La linéarité entre l'aire du pic d'acétaldéhyde du chromatogramme et la mesure de la concentration par le PID a été vérifiée. Le formaldéhyde n'a pas pu être quantifié, seuls des résultats en aire de pics sont obtenus. Les composés de l'air ne sont pas séparés, le CO_2 ainsi que le CO n'ont donc pas été mesurés.

3.3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les essais expérimentaux sont réalisés à température ambiante et pression atmosphérique. L'air utilisé est l'air ambiant sans contrôle particulier du taux d'humidité relative.
Lorsque le catalyseur est placé dans le réacteur, une quantité d'acétaldéhyde prélevée dans un sac tedlar est introduit sous forme gazeuse par l'intermédiaire d'un septum au sein du réacteur. Les concentrations initiales au sein du réacteur sont de l'ordre de quelques ppm. Après homogénéisation et atteinte de l'équilibre, les lampes UV sont allumées. La concentration en acétaldéhyde est mesurée avant et après l'allumage des lampes.

4 PRINCIPE DE L'EVALUATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE RECUE PAR LE DIOXYDE DE TITANE AVEC UN LOGICIEL D'OPTIQUE

4.1 CARACTERISATION DES LAMPES UV ET ETUDE DE VIEILLISSEMENT

Le spectre UV correspondant aux lampes UV CLEO 15 W Philips est représenté sur la figure 3.8.

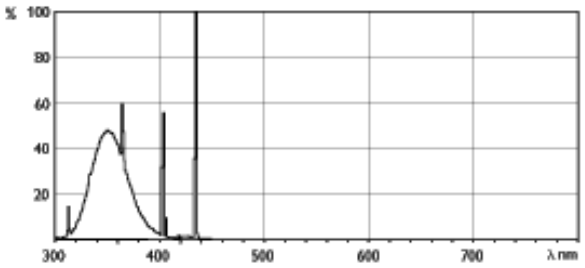


Figure 3.8 : Spectre de la lampe UV Cléo 15 W (Philips)

Le vieillissement de ces lampes au cours du temps a été étudié, une diminution de 40 % de leur efficacité est observée dès les premières 100 heures d'utilisation. Ensuite, elles se stabilisent pendant 400 heures avant de perdre toute leur efficacité [21]. Les lampes utilisées sont donc pré vieillies pendant 100 heures et utilisées ensuite pendant 300 heures.

4.2 EVALUATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE REÇUE PAR LE CATALYSEUR TiO_2

L'intensité lumineuse reçue par le catalyseur est évaluée avec le logiciel d'optique SPEOS (Optis). Ce logiciel détermine des cartes d'éclairement en calculant la propagation des rayons lumineux suivant les lois de la physique connaissant la géométrie du système étudié, les propriétés optiques des matériaux considérés et le spectre des sources lumineuses.
L'intensité lumineuse I_{SPEOS} en un point de l'espace éclairé de vecteur de coordonnées $\vec{r}$ est définie par :

$$I_{SPEOS}(\vec{r}) = \int_{spectre} I(\lambda, \vec{r}) d\lambda \qquad (3.3)$$

Avec I : l'intensité lumineuse ($W.m^{-2}.nm^{-1}$)

λ : la longueur d'onde du rayonnement (nm)

$\int_{spectre}$: correspond à une intégration sur l'ensemble du spectre d'émission de la source lumineuse

L'intensité lumineuse I peut être décomposée en un produit de trois termes :

- la norme de l'intensité lumineuse : $|I|$
- la dépendance à la position spatiale du point éclairé considéré : $\overline{I_S}(\vec{r})$
- la dépendance spectrale : $\overline{I_\lambda}(\lambda)$

La barre supérieure signifie que les grandeurs sont normalisées.

Soit :

$$I_{incident}(\vec{r}) = |I|\overline{I_S}(\vec{r}) \int_{spectre} \overline{I_\lambda}(\lambda) d\lambda \qquad (3.4)\ [23]$$

Dans le cas du réacteur fermé et en accord avec la configuration décrite dans la partie 3 de ce chapitre, la valeur moyenne de l'intensité lumineuse à la surface du TiO_2 est de 67 $W.m^{-2}$ [22].

5 ETUDE CINETIQUE DE LA DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE DANS UN REACTEUR FERME PARFAITEMENT AGITE

Deux études cinétiques ont été réalisées avec deux photocatalyseurs distincts, un dont le support est du fer noir et l'autre de l'inox. Ils seront nommés respectivement C3 et C4.

5.1 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE ET SUIVI D'INTERMEDIAIRES : 1ERE ETUDE

Le catalyseur utilisé « C3 » consiste en un dépôt de TiO_2, cristallisé anatase, d'environ 180 nm d'épaisseur sur fer noir. Les dimensions géométriques du catalyseur étudié sont de 15*15 cm^2.

5.1.1 CONDITIONS OPERATOIRES

Quatre concentrations initiales en acétaldéhyde sont étudiées : 10, 25, 100 et 180 ppm. Pour chaque teneur, un nouvel échantillon de catalyseur provenant de la même préparation initiale est utilisé. L'étude à 25 ppm est répétée, également sur un autre échantillon, pour évaluer à la fois la reproductibilité de l'essai de dégradation par photocatalyse et l'homogénéité des échantillons issus du même catalyseur.
Les concentrations en acétaldéhyde et en formaldéhyde sont suivies par la GC-MS.

5.1.2 RESULTATS ET MODELISATIONS CINETIQUES

5.1.2.1 Courbe caractéristique

La courbe obtenue pour une concentration initiale de 10 ppm est représentée ci-dessous :

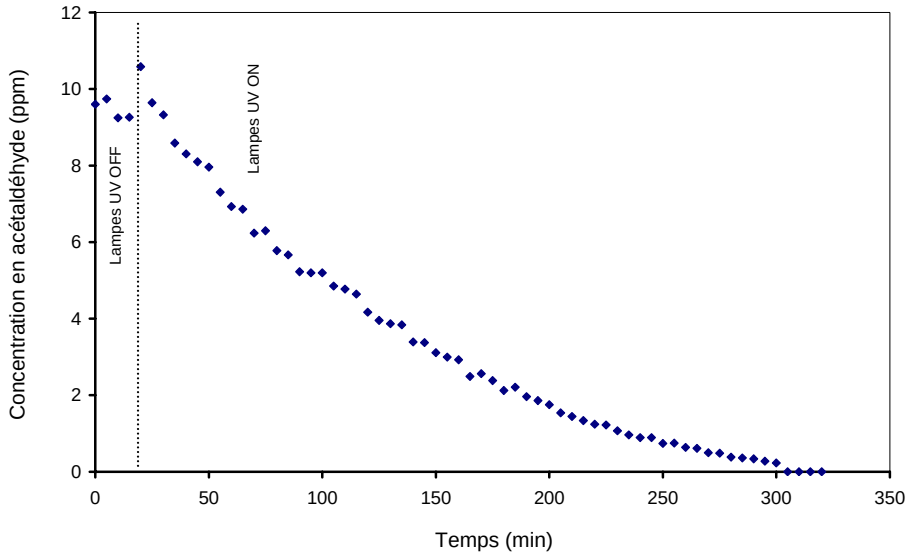


Figure 3.9 : Evolution de la concentration en acétaldéhyde pour une concentration initiale de 10 ppm

Lors de l'allumage des lampes, un pic de concentration peut être observé, il correspond certainement à un phénomène de désorption due à l'éclairement UV.

5.1.2.2 Evolution des concentrations en acétaldéhyde et formaldéhyde

Les courbes d'évolution dans le temps de la concentration en acétaldéhyde et en formaldéhyde sont représentées respectivement sur les graphiques des figures 3.10 et 3.11. L'étalonnage du formaldéhyde n'ayant pu été réalisé, la courbe de son évolution est donnée en fonction de l'aire du pic obtenu par chromatographie.

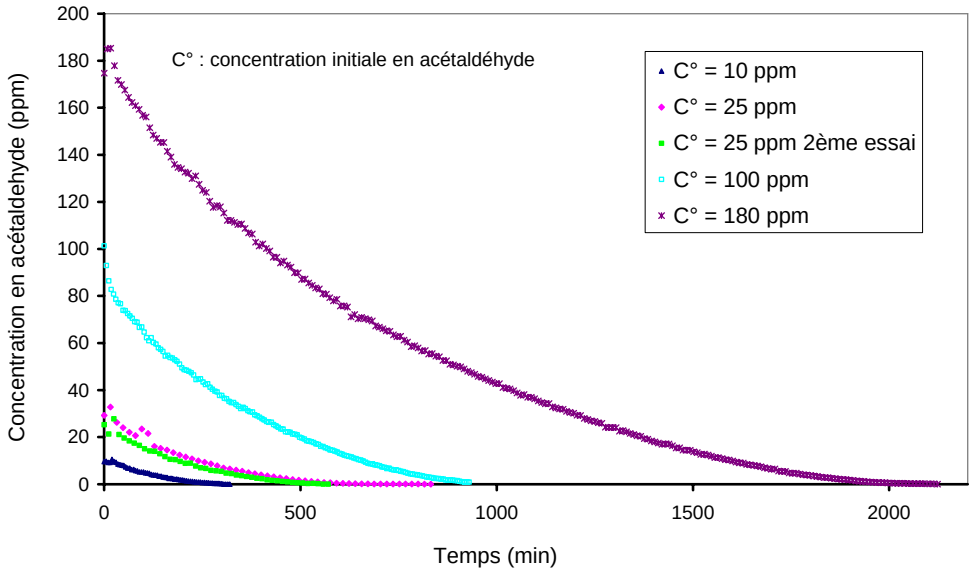


Figure 3.10 : Evolution de la concentration en acétaldéhyde pour différentes concentrations initiales en acétaldéhyde

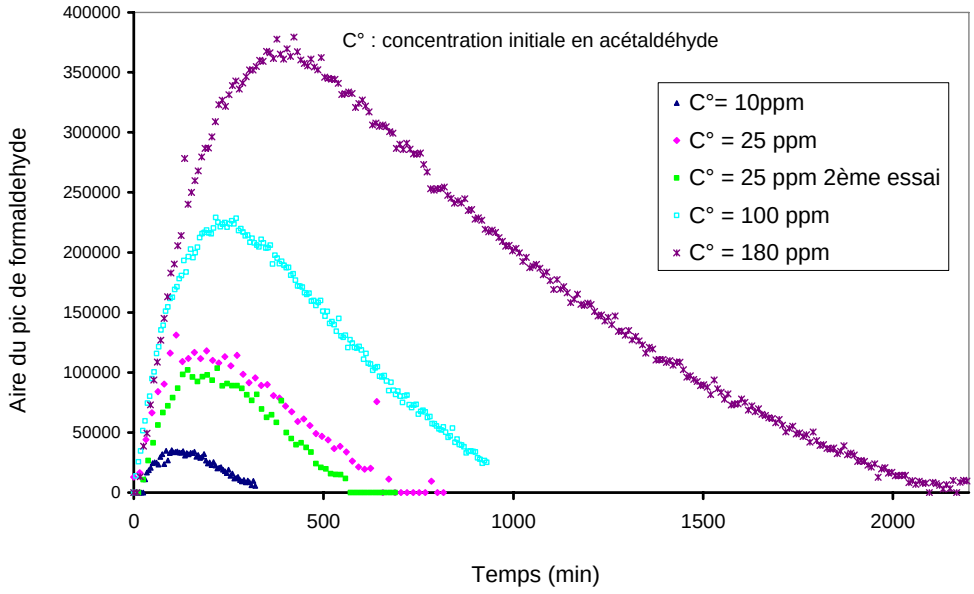


Figure 3.11 : Evolution de la concentration en formaldéhyde pour différentes concentrations initiales en acétaldéhyde

Les premières conclusions à partir de l'observation de l'ensemble de ces courbes sont : (1) l'acétaldéhyde est complètement dégradé si le temps d'allumage des lampes est suffisamment long, (2) la vitesse de dégradation de l'acétaldéhyde qui est égale à la tangente de la courbe est dans un premier temps linéaire avec le temps, puis en exponentielle décroissante, (3) l'allure de la courbe de formaldéhyde est caractéristique d'un produit intermédiaire, (4) le formaldéhyde généré au cours de la réaction est totalement détruit au cours du temps, (5) les deux essais effectués à 25 ppm sont reproductibles.

5.1.2.3 Modélisation de la cinétique par une loi de Langmuir-Hinshelwood

5.1.2.3.1 Modélisation sur l'ensemble de la courbe concentration = f(temps)

Le volume V du réacteur fermé parfaitement agité étant constant, l'évolution de la concentration en acétaldéhyde C_A en fonction du temps s'exprime alors (cf Chapitre II, Partie 3):

$$r = -\frac{dC_A}{dt} \tag{3.5}$$

La vitesse de dégradation avec un modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH) appliquée à une réaction monomoléculaire avec une chimisorption moléculaire, en négligeant l'adsorption des intermédiaires et des produits, notamment le formaldéhyde ainsi que le CO_2 généré, s'exprime selon :

$$r = \frac{kKC_A}{1 + KC_A} \tag{3.6}$$

Avec k : la constante de vitesse
K : la constante d'adsorption de l'acétaldéhyde (cf chapitre II, partie 3)

L'égalisation des expressions (3.5) et (3.6), suivi d'une intégration entre l'état initial et l'instant t conduit à l'expression suivante :

$$\frac{t}{C_A^\circ - C_A} = \frac{1}{kK}\frac{\ln(C_A^\circ / C_A)}{C_A^\circ - C_A} + \frac{1}{k} \tag{3.7}$$

Avec C_A° : la concentration initiale en acétaldéhyde

Il s'agit de l'équation d'une droite dans l'espace $\left(\frac{\ln(C_A^\circ / C_A)}{C_A^\circ - C_A}, \frac{t}{C_A^\circ - C_A}\right)$. Si le modèle LH représente de manière satisfaisante les points expérimentaux, une régression linéaire permet alors de déterminer les paramètres k et K.

Cette méthodologie est appliquée à l'ensemble des courbes de dégradation de l'acétaldéhyde représentées sur la figure 3.10 de manière à ce que : (1) t = 0 corresponde à la concentration la plus élevée au début de la décroissance de la concentration et (2) le rapport $\frac{\ln(C_A^\circ / C_A)}{C_A^\circ - C_A}$ ait une limite. Le modèle utilisé représente de manière satisfaisante l'ensemble des points expérimentaux. Une droite est en effet systématiquement obtenue lors des régressions linéaires et une excellente adéquation est observée entre la courbe expérimentale de la concentration en acétaldéhyde en fonction du temps et la modélisation de l'évolution de la concentration basée sur le modèle de LH [Annexe 3.2].
A titre d'exemple, la régression linéaire réalisée sur les points expérimentaux correspondants à l'essai avec une concentration initiale de 10 ppm ainsi que la comparaison de l'évolution de

la concentration en fonction du temps obtenue expérimentalement et modélisée par une loi de LH sont représentées ci-dessous :

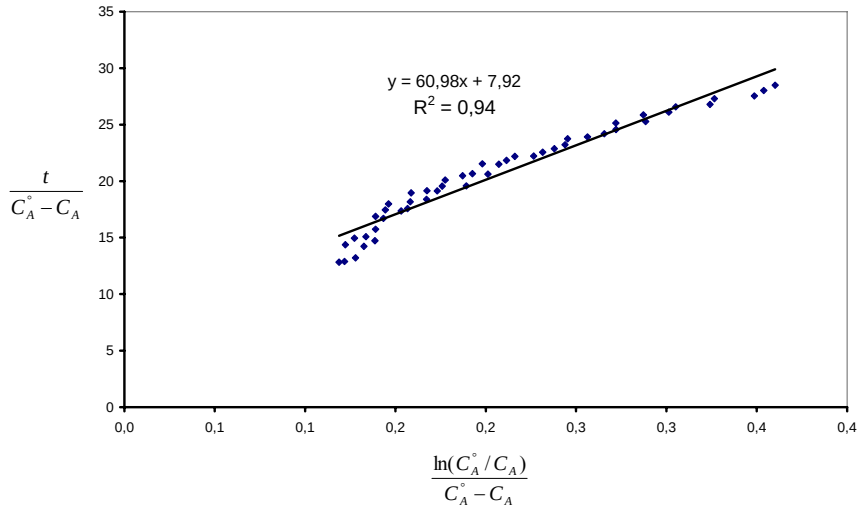


Figure 3.12 : Régression linéaire sur les points expérimentaux correspondants à une concentration initiale de 10 ppm afin de déterminer k et K

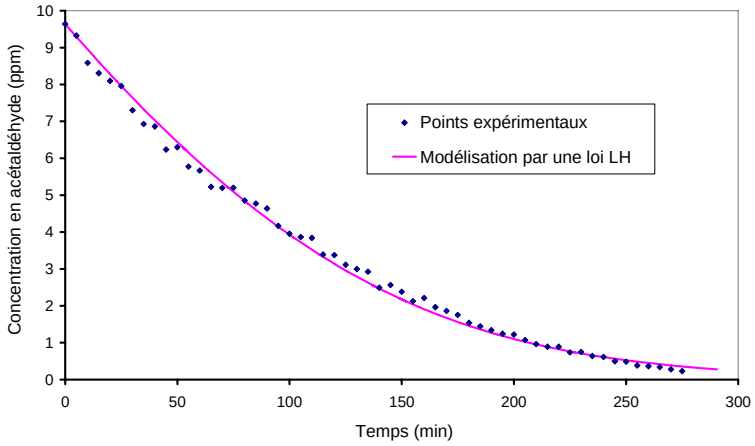


Figure 3.13 : Comparaison de l'évolution de la concentration en fonction du temps obtenue expérimentalement et modélisée par une loi de LH

Les résultats obtenus, en terme de paramètres k et K, sont résumés dans le tableau 3.5.

$C_A°$ (ppm)	10	25	25 (2ème essai)	100	180
k (ppm.min^{-1})	0,13	0,10	0,12	0,33	2,28
K (ppm^{-1})	0,13	0,12	0,10	0,016	0,0007
kK (min^{-1})	0,017	0,012	0,012	0,005	0,0016

Tableau 3.5: Paramètres k et K en fonction de la concentration initiale en acétaldéhyde étudiée avec le catalyseur C3

D'une part, les paramètres k et K ne sont pas indépendants de la concentration initiale, même si les paramètres restent proches entre l'étude réalisée à 10 ppm et l'autre à 25 ppm. Le modèle LH utilisé ne représente donc pas réellement la réaction chimique bien que les points

expérimentaux soient correctement modélisés par celui-ci (cf chapitre II, partie 2). Le paramètre k, qui sera nommé dorénavant $k_{observé}$ diminue avec la concentration initiale. Ce phénomène a été observé dans d'autres études. En effet, en considérant une cinétique d'ordre 1 par rapport au réactif de départ, plusieurs études soulignent que le tracé de $\ln(C/C°)$ en fonction du temps est une droite, mais que la valeur de la pseudo constante cinétique d'ordre 1 diminue avec la concentration initiale [24][25][26][27]. La dépendance de cette constante à la concentration initiale souligne la non validité d'un tel modèle cinétique [24][26] ou indiquerait un phénomène de compétition entre les produits intermédiaires et le réactif initial [27].
En accord avec la littérature, la détermination des paramètres cinétiques ne peut s'effectuer qu'au début de la réaction, lorsque les intermédiaires ne sont pas encore formés (cf chapitre II, partie 3). Pour obtenir ces paramètres sur toute la durée de la réaction, il faudrait inclure le terme KC correspondant à l'adsorption des intermédiaires à la surface du catalyseur au dénominateur de l'expression (3.6) [25][26].

5.1.2.3.2 Modélisation sur le début de la courbe concentration = f(temps), utilisation de la vitesse initiale

Les paramètres cinétiques sont déterminés ici en tenant compte uniquement du début de la courbe (cf chapitre II, partie 3). L'expression linéarisée de la loi LH utilisée précédemment est la suivante :

$$\frac{1}{r°} = \frac{1}{kK}\frac{1}{C_A°} + \frac{1}{k} \qquad (3.8)$$

Avec $r°$: la vitesse de dégradation initiale

Les paramètres k et K peuvent être obtenus en réalisant la régression linéaire de l'expression (3.8). La vitesse initiale est déterminée en modélisant la courbe concentration vs temps par un polynôme et en calculant la valeur de la dérivée de ce polynôme en t = 0 (cf chapitre II, partie 3). L'intervalle de temps sur lequel est réalisé la modélisation de la courbe par le polynôme doit être le plus petit possible, afin de se situer dans une zone où les intermédiaires sont négligeables par rapport au réactif. Cependant un nombre de points minimum est nécessaire et un compromis doit donc être opéré. Selon la concentration initiale en acétaldéhyde étudiée, le formaldéhyde est détecté à partir de 15 minutes au plut tôt et 30 minutes au plus tard après l'allumage des lampes. La modélisation de la courbe est donc effectuée seulement pour les 20 à 35 premières minutes, ce qui permet d'avoir environ 5 points expérimentaux. A titre d'exemple, une étude dont le temps de réaction est de l'ordre de 300 minutes, utilise les 10 premières minutes pour déterminer la vitesse initiale [26].
Les modélisations de courbe de dégradation par un polynôme sont présentées en Annexe 3.3. Celle correspondant à une concentration initiale de 10 ppm d'acétaldéhyde est représentée sur la figure 3.14.

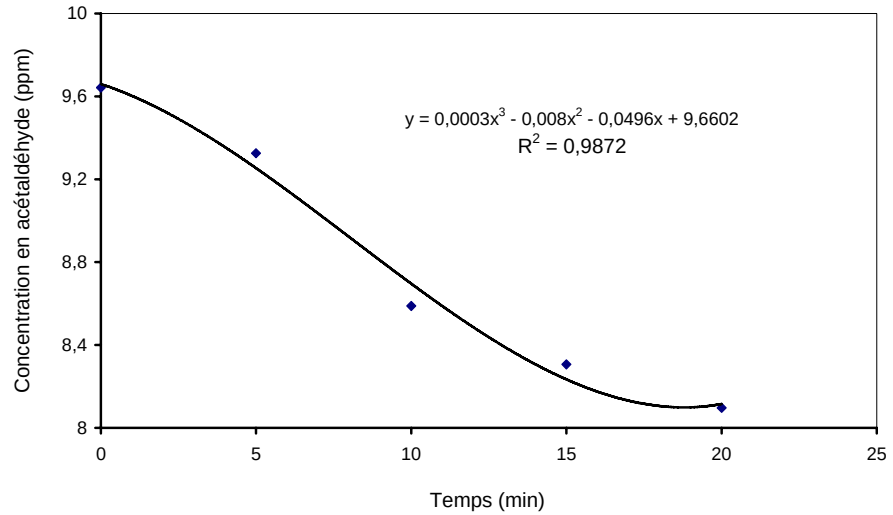


Figure 3.14 : Modélisation de la courbe d'évolution de la concentration en acétaldéhyde en fonction du temps par un polynôme pour une concentration initiale de 10 ppm

Les vitesses initiales estimées à partir des modélisations des différentes courbes par un polynôme sont résumées dans le tableau 3.6.

$C_A°$ (ppm)	10	25	25 (2ème essai)	100	180
$r°$ (ppm.min^{-1})	0,05	0,14	0,14	0,25	1

Tableau 3.6 : Vitesse initiale en fonction de la concentration initiale en acétaldéhyde étudiée

Les paramètres k et K sont déterminés à partir de la régression linéaire suivante :

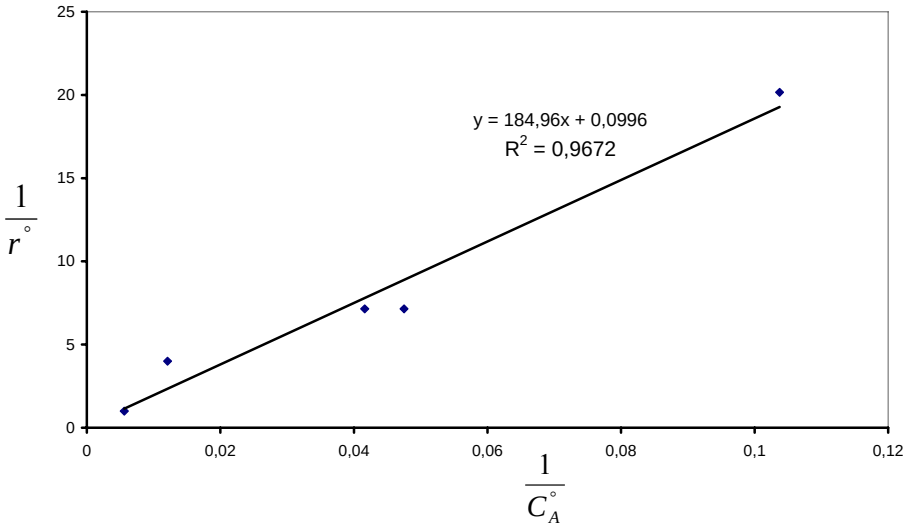


Figure 3.15 : Régression linéaire afin de déterminer les paramètres k et K à partir de l'estimation de la vitesse initiale

Les paramètres obtenus à partir des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont : $k = 10{,}04\ \text{ppm.min}^{-1}$ et $K = 0{,}00053\ \text{ppm}^{-1}$. Sur un même graphique (Fig.3.16), sont alors représentés l'ensemble des points expérimentaux, ainsi que les deux modélisations s'appuyant

sur une loi de LH, l'une en considérant l'ensemble de la courbe et l'autre en utilisant la vitesse initiale.

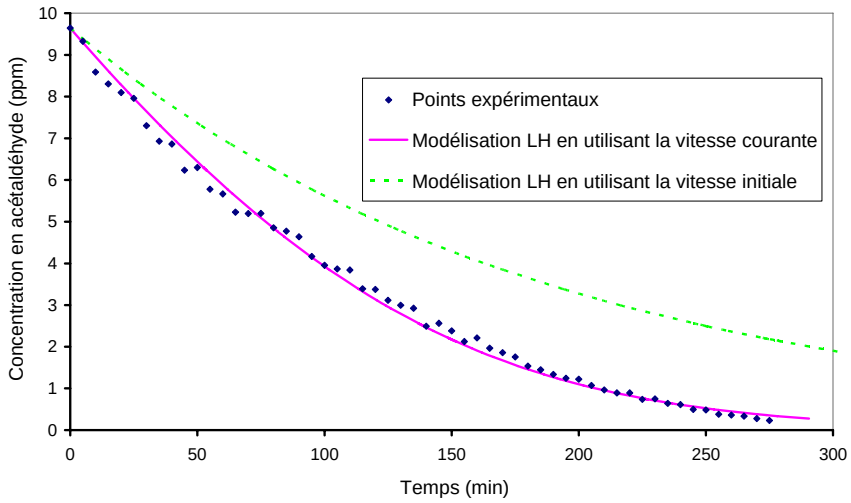


Figure 3.16 : Comparaison des modélisations basées sur une loi LH avec les points expérimentaux

La comparaison des deux modélisations LH fournit a priori une indication sur l'importance des termes d'adsorption des intermédiaires et des produits. Cependant, il n'est pas cohérent que la modélisation LH basée sur la vitesse initiale soit moins optimiste en terme de vitesse de dégradation que celle basée sur la vitesse courante (Fig.3.16). Ce constat peut s'expliquer par le fait que la modélisation de la courbe d'évolution de concentration par les polynômes s'avère relativement difficile en raison du peu de nombre de points utilisés (Fig.3.14) et que le coefficient de corrélation obtenu lors de la régression (Fig.3.15) n'est pas satisfaisant.
L'intervalle de temps retenu pour déterminer la vitesse initiale influe fortement sur la valeur cette vitesse et donc sur les paramètres k et K. Les résultats obtenus peuvent alors être dispersés, ce qui peut s'expliquer par un intervalle de temps, même s'il est choisi le plus petit possible, certainement trop important. Des intermédiaires de réaction se sont déjà formés en quantité non négligeable [25].

Une étude similaire est ainsi réalisée en utilisant cette fois le PID comme instrument de mesure, afin d'obtenir des valeurs de concentration toutes les minutes. L'intervalle de temps étant plus petit, la modélisation pourra être effectuée avec un nombre de points suffisants.

5.2 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE : 2EME ETUDE

Le catalyseur « C4 » utilisé pour cette 2ème étude consiste en un dépôt de TiO_2, cristallisé anatase, d'environ 100 nm sur inox. Les dimensions géométriques du catalyseur étudié sont de 20*20 cm^2.

5.2.1 REPRODUCTIBILITE

Dans un premier temps, le même échantillon de catalyseur est utilisé plusieurs fois dans les mêmes conditions opératoires, en laissant les lampes UV en fonctionnement environ deux heures entre chaque essai, afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats et de l'absence de perte d'efficacité.

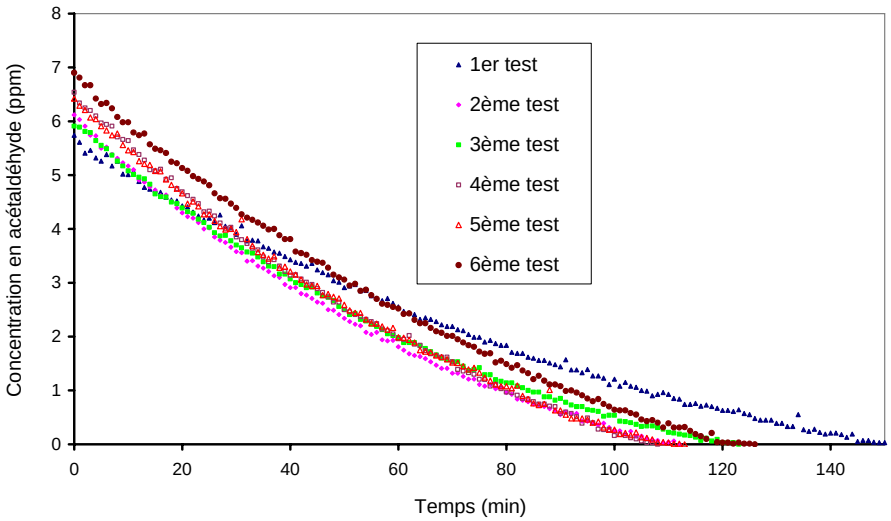


Figure 3.17 : Essais de reproductibilité sur le même catalyseur

Pour chaque courbe, une régression sur l'ensemble des points expérimentaux de la courbe est réalisée afin de déterminer les paramètres $k_{observé}$ et $K_{observé}$, selon la méthode exposée au 5.1.2.3.1. L'ensemble des résultats expérimentaux sont présentés en Annexe 3.4.

$C_A°$ (ppm)	5,7	6,1	5,9	6,5	6,4	6,9
$k_{observé}$ (ppm.min^{-1})	0,09	0,14	0,11	0,13	0,12	0,14
$K_{observé}$ (ppm^{-1})	0,36	0,3	0,36	0,38	0,43	0,25

Tableau 3.7 : Détermination des paramètres k et K pour le catalyseur C4

Ces valeurs sont moyennées, soit $k_{moyen} = 0{,}12$ ppm.min^{-1} avec un écart type de 0,02 et $K_{moyen} = 0{,}3$ ppm^{-1} avec un écart type de 0,1.

Cette étude permet d'autre part d'évaluer la précision qu'il peut être donné aux valeurs des paramètres de Langmuir-Hinshelwood. Les écarts types proposés précédemment tiennent compte de l'erreur sur la mesure expérimentale de concentration et également de l'erreur sur la régression. Dorénavant les valeurs de k en ppm.min^{-1} seront exprimées avec deux chiffres significatifs et celles de K avec un chiffre significatif. Cette précision sera également utilisée dans le chapitre IV lors de l'étude dans le réacteur annulaire.

5.2.2 ESSAIS A DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES

Six concentrations initiales sont étudiées sur un nouvel échantillon du catalyseur C4.

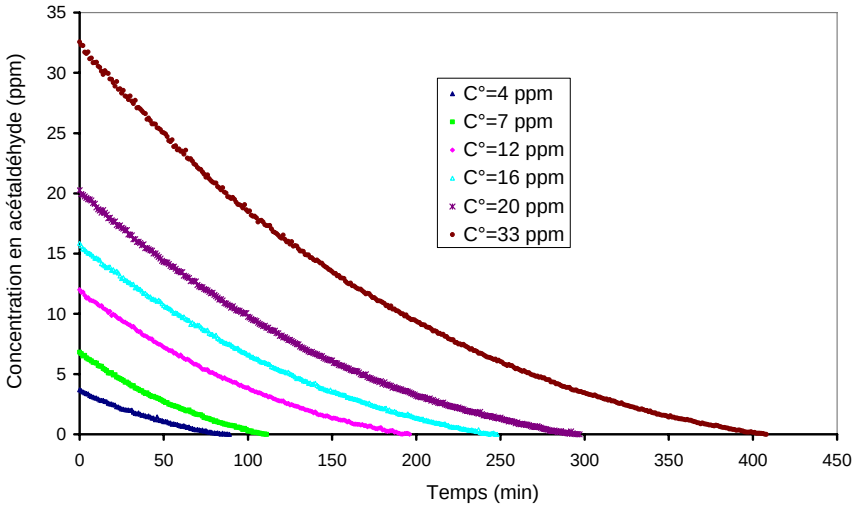


Figure 3.18 : Evolution de la concentration pour différentes concentrations initiales

Pour chaque courbe, une régression sur l'ensemble des points expérimentaux est réalisée afin de déterminer les paramètres $k_{observé}$ et $K_{observé}$ [Annexe 3.5]. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.8.

$C_A°$ (ppm)	4	7	12	16	20	33
$k_{observé}$ (ppm.min^{-1})	0,09	0,17	0,16	0,16	0,19	0,28
$K_{observé}$ (ppm^{-1})	0,7	0,2	0,2	0,1	0,08	0,04

Tableau 3.8 : Paramètres k et K en fonction de la concentration initiale en acétaldéhyde étudiée

Avec la même méthode que celle exposée au 5.1.2.3.2, les courbes sont modélisées par un polynôme sur les huit premières minutes afin de déterminer la vitesse initiale [Annexe 3.6].

$C_A°$ (ppm)	4	7	12	16	20	33
r° (ppm.min^{-1})	0,092	0,15	0,2	0,26	0,29	0,38

Tableau 3.9 : Vitesse initiale en fonction de la concentration initiale en acétaldéhyde étudiée

La courbe obtenue à partir de la régression est bien une droite (Fig.3.19).

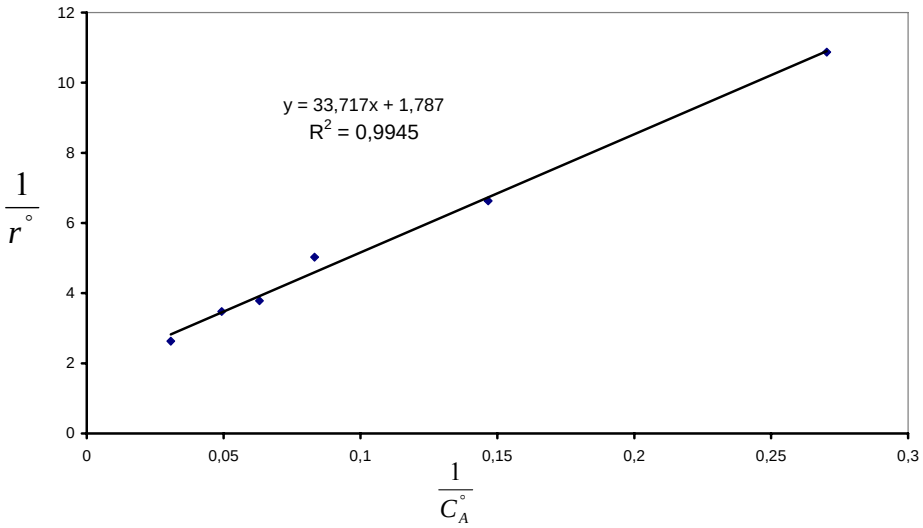


Figure 3.19 : Régression linéaire afin de déterminer les paramètres k et K avec le catalyseur C4

Les paramètres déduits sont alors $k = 0{,}56$ ppm.min^{-1} et $K = 0{,}05$ ppm^{-1}. Le produit des deux paramètres vaut $kK = 0{,}03$ min^{-1}.

Les points expérimentaux ainsi que les deux modélisations, l'une basée sur la vitesse courante et l'autre sur la vitesse initiale, sont représentés sur la figure 3.20.

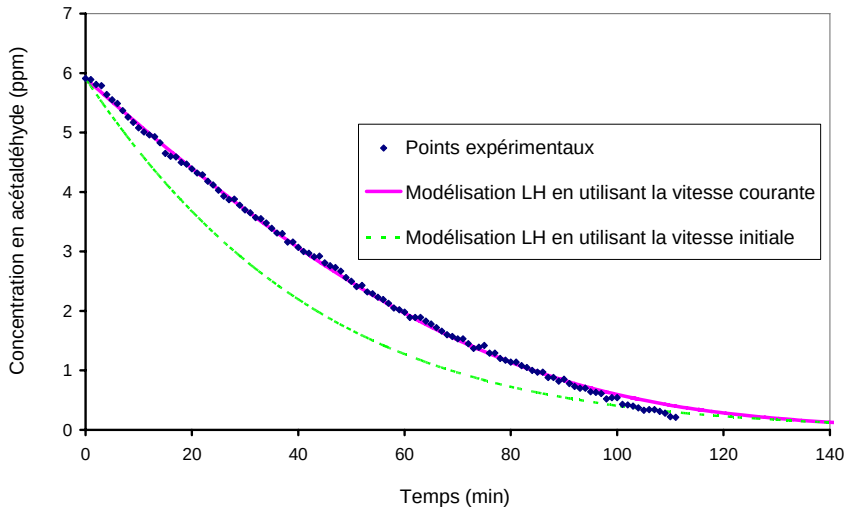


Figure 3.20 : Comparaison des modélisations basées sur une loi LH avec les points expérimentaux pour une concentration initiale en acétaldéhyde de 5,9 ppm avec le catalyseur C4

Le coefficient de corrélation de la régression linéaire est cette fois très satisfaisant et la modélisation basée sur la vitesse initiale représente de manière plus satisfaisante les points expérimentaux que dans l'expérience décrite au paragraphe 5.1.2.3.2.

A titre indicatif, les paramètres de Langmuir-Hinshelwood obtenus dans le cadre de cette étude sont comparés avec les résultats des travaux de recherche de Sopyan et al. concernant la dégradation photocatalytique de l'acétaldéhyde dans un réacteur fermé avec différents photocatalyseurs. Ces résultats ne sont pas directement comparables, dans le cadre des études de Sopyan et al., le volume du réacteur fermé est de 1 L, la surface géométrique du film de

TiO_2 et des surfaces occupées par la poudre sont de 20 cm^2, enfin l'intensité lumineuse incidente est de 40 $W.m^{-2}$.

Etude	Catalyseur	k ($ppm.min^{-1}$)	K (ppm^{-1})	kK (min^{-1})
Sopyan et al.	**Film de TiO_2 déposé sur verre** (épaisseur du dépôt : 10 μm)	36,5	0,00014	0,005
	Poudre de TiO_2 (surface spécifique : 64 $m^2.g^{-1}$)	24,4	0,00049	0,012
	Poudre Dégussa P25 (surface spécifique : 50 $m^2.g^{-1}$)	7,3	0,0011	0,008
Présentée dans ce travail de recherche	**Film mince de TiO_2 sur acier (**épaisseur du dépôt 100 nm)	0,56	0,05	0,03

Tableau 3.10 : Comparaison des valeurs de k et K avec la littérature

La caractérisation d'un catalyseur est nécessaire d'une part, pour comparer les catalyseurs entre eux et donc optimiser le process de réalisation de films couches minces et d'autre part, pour prédire la distribution spatio-temporelle de la concentration en polluant lorsque le catalyseur est intégré dans un appareil de purification de l'air intérieur. Ce dernier thème sera développé dans le chapitre V. Il est alors important d'utiliser une méthode de caractérisation, en terme de cinétique de dégradation la plus économique en nombre d'essais et en post traitements. La détermination des «vrais » paramètres cinétiques de LH, nécessite au moins trois essais expérimentaux, correspondant à trois concentrations initiales différentes, ainsi qu'un post traitement en terme de modélisations relativement important. La méthodologie qui consiste à utiliser l'ensemble de la courbe expérimentale pour déterminer les paramètres cinétiques ne permet très probablement pas d'obtenir des vrais paramètres cinétiques, mais elle nécessite qu'un seul essai expérimental. Elle permet toutefois une caractérisation du catalyseur et par l'intermédiaire d'un modèle mathématique, des paramètres intrinsèques au couple catalyseur-polluant peuvent en être déduits (cf Chapitre V).

5.3 DURABILITE

Afin d'évaluer sa durabilité au cours du temps, le catalyseur « C4 » employé précédemment dans l'étude de l'influence de la concentration initiale, est réévalué, en terme d'efficacité photocatalytique six mois après cette étude. Le catalyseur a été conservé dans une enveloppe en papier cartonné à l'abri de la lumière. Dans les mêmes conditions opératoires, la courbe de dégradation obtenue à six mois d'intervalle se superpose parfaitement avec celles obtenues lors de l'étude de reproductibilité.

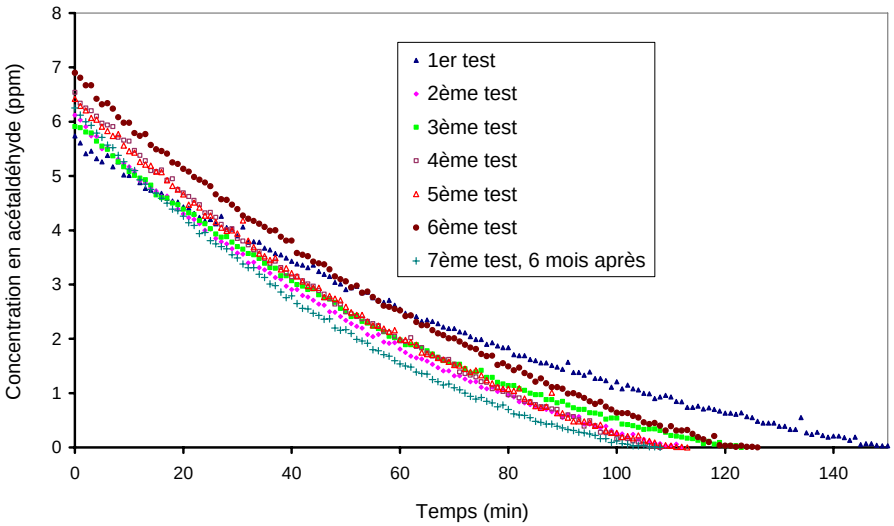


Figure 3.21 : Essais de durabilité sur le même catalyseur

6 CONCLUSION DU CHAPITRE III

Deux conclusions ressortent principalement de cette étude de la dégradation photocatalytique de l'acétaldéhyde dans un réacteur fermé à l'aide de film mince de TiO_2 déposé sur acier. Les dépôts PVD de TiO_2 photocatalytique éliminent efficacement des traces d'acétaldéhyde. Sur base de la configuration du réacteur fermé, 90 % de la concentration initiale de 6 ppm est détruite en moins de 100 min dans un volume de 0,5 m^3 avec un catalyseur de TiO_2 d'environ 100 nm d'épaisseur sur un substrat inox. Enfin, la cinétique de dégradation de l'acétaldéhyde suit une loi classique de Langmuir-Hinshelwood. Bien que les catalyseurs ne soient pas rigoureusement les mêmes et que les COV étudiés soient différents, il peut être tout de même souligné que les valeurs de la constante d'adsorption à la lumière sont jusqu'à deux ordres de grandeur supérieures à celles obtenues à l'obscurité. Cette observation est cohérente avec celles faites par d'autres auteurs (cf Chapitre II, partie 2).
L'influence de paramètres tels que le taux d'humidité, la température, la présence d'un autre COV, l'intensité lumineuse… sur la vitesse de dégradation de l'acétaldéhyde n'a pas pu être étudiée avec ce dispositif expérimental. Un pilote expérimental est alors conçu et réalisé pour permettre le contrôle et la mesure de ces différents paramètres offrant ainsi la possibilité d'évaluer leurs impacts sur la cinétique de dégradation photocatalytique. Cette nouvelle étude est présentée dans le chapitre suivant.

REFERENCES DU CHAPITRE III

[1] *Handbook of chemistry and physics, 51st Edition, CRC, 1970*

[2] *M.R. Nimlos, E.J. Wolfrum, M.L. Brewer, J.A. Fennell, G. Bintner, Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol: pathways and kinetic modeling, Environmental Science Technology, 1996, Volume 30, Pages 3102–3110*

[3] *G. Scacchi, M. Bouchy, JF. Foucault, O. Zahraa, Cinétique et catalyse, 396-433, TEC&DOC-Lavoisier, 1996, Paris*

[4] *Fiche de sécurité chimique sur l'acétaldéhyde NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Helath)*

[5] *Fiche de sécurité chimique sur l'acétaldéhyde INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité)*

[6] *Fiche de l'acétaldéhyde NIEHS (National Institute of Environmental Health Sciences)*

[7] *Observatoire de l'air intérieur: http://www.air-interieur.org, France*

[8] *M.L. Sauer, D.F. Ollis, Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air, Journal of Catalysis, Volume 158, 1996, Pages 570-582*

[9] *G. Vincent, P.M. Marquaire, O. Zahraa, Photocatalytic degradation of gaseous 1-propanol using an annular reactor: Kinetic modelling and pathways, Journal of Hazardous Materials, Volume 161, 2009, Pages 1173-1181*

[10] *G. Vincent, A. Queffeulou, P.M. Marquaire, O. Zahraa, Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK), Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 191, 2007, Pages 42-50*

[11] *C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand, Comparison of different TiO_2 photocatalysts for the gas phase oxidation of volatile organic compounds, Water Science & Technology, Volume 50, 2004, Pages 241–250*

[12] *T. Sano, N. Negishi, K. Uchino, J. Tanaka, S. Matsuzawa, K. Takeuchi, Photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on TiO_2 with photodeposited metals and metal oxides, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 160, 2003, Pages 93-98*

[13] *X. Ye, D. Chen, J. Gossage, K. Li , Photocatalytic oxidation of aldehydes: Byproduct identification and reaction pathway, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 183, 2006, Pages 35-40*

[14] *J.L. Falconer, K.A. Magrini-Bair, Photocatalytic and thermal catalytic oxidation of acetaldehyde on Pt/TiO_2, Journal of Catalysis, Volume 179, 1998, Pages 171-178*

[15] *I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, An efficient TiO_2 thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 98, 1996, Pages 79-86*

[16] *Y. Ohko, D.A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, Autoxidation of acetaldehyde initiated by TiO_2 photocatalysis under weak UV illumination, Journal of Physical Chemistry B, Volume 102, 1998, Pages 2699–2704*

[17] *C. Shifu, C. Xueli, T. Yaowu, Z. Mengyue, Photocatalytic degradation of trace gaseous acetone and acetaldehyde using TiO_2 supported on fiberglass cloth, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Volume 73, 1998, Pages 264-268*

[18] *T.Noguchi, A. Fujishima, P.Sawunyama, K. Hashimoto, Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO_2 film, Environmental Science Technology, Volume 32, 1998, Pages 3831–3833*

[19] *E. Obuchi, T. Sakamoto, K. Nakano, F. Shiraishi, Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO_2/SiO_2 catalyst, Chemical Engineering Science, Volume 54, 1999, Pages 1525-1530*

[20] *S. Luo, J.L. Falconer, Acetone and acetaldehyde oligomerization on TiO_2 surfaces, Journal of Catalysis, Volume 185, 1999, Pages 393-407*

[21] *L.Geron, Simulation numérique d'écoulements thermoconvectifs turbulents d'air pollué, soumis à la purification locale par photocatalyse hétérogène au contact du dioxyde de titane, volume 2, Thèse de doctorat, 2005, Liège (Belgique), Chap. 7 Résultats expérimentaux*

[22] *L.Geron, Simulation numérique d'écoulements thermoconvectifs turbulents d'air pollué, soumis à la purification locale par photocatalyse hétérogène au contact du dioxyde de titane, volume 2, Thèse de doctorat, 2005, Liège (Belgique), Chap. 8 Validations numériques de la modélisation*

[23] *L.Geron, Simulation numérique d'écoulements thermoconvectifs turbulents d'air pollué, soumis à la purification locale par photocatalyse hétérogène au contact du dioxyde de titane, volume 2, Thèse de doctorat, 2005, Liège (Belgique), Chap. 9 Design d'un appareil de purification d'air*

[24] *C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand, Kinetic study of ketones photocatalytic oxidation in gas phase using TiO_2-containing paper: effect of water vapor, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 163, 2004, Pages 425-431*

[25] *Y. Xu, C.H. Langford, Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO_2-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 133, 2000, Pages 67-71*

[26] *A. Bouzaza, A. Laplanche, Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: comparative study of some TiO_2 supports, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 150, 2002, Pages 207-212*

[27] *J. Zhong, J. Wang, L. Tao, M. Gong, L. Zhimin, Y. Chen, Photocatalytic degradation of gaseous benzene over TiO_2/Sr_2CeO_4: Preparation and photocatalytic behavior of TiO_2/Sr_2CeO_4, Journal of Hazardous Materials, Volume 140, 2007, Pages 200-204*

CHAPITRE IV :

Etude cinétique de la dégradation de COV par photocatalyse dans un réacteur annulaire continu

INTRODUCTION

Ce chapitre est dédié à l'étude expérimentale de dégradation de COV par photocatalyse dans un réacteur continu de type annulaire. Les catalyseurs de type films minces de TiO_2 sur acier décrits dans le chapitre précédent sont intégrés dans ce photoréacteur. Celui-ci est placé au sein d'un dispositif expérimental permettant de tester l'influence de divers paramètres sur la cinétique de la réaction photocatalytique.

Le dispositif expérimental, décrit dans la première partie de ce chapitre, est constitué de trois parties : (1) la préparation du mélange gazeux humide comportant un ou des polluant(s), (2) la zone réactionnelle, autrement dit le réacteur annulaire et (3) le système d'analyse. En accord avec les contraintes géométriques et les débits mis en jeu, le réacteur annulaire est dimensionné avec un modèle à dispersion axiale en se basant sur le critère de Péclet.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude cinétique de la dégradation photocatalytique d'un COV, l'acétaldéhyde. Les concentrations étudiées sont de l'ordre de quelques ppm à quelques dizaines de ppm. L'écoulement au sein du réacteur annulaire est dans un premier temps caractérisé à l'aide d'une distribution des temps de séjour numérique. Ces simulations sont réalisées avec un logiciel de CFD (Computational Fluid Dynamics) pour un ensemble de conditions opératoires et permettent de conclure que l'écoulement est de type piston.
Après la description du protocole expérimental et la mise en évidence de la reproductibilité des essais expérimentaux, l'influence de plusieurs paramètres sur la cinétique de réaction est présentée : la concentration initiale, le temps de passage, l'intensité lumineuse, la température, la concentration en eau et enfin la présence d'un autre COV, l'acétone. Ce choix s'est appuyé sur la décision des groupes de travail oeuvrant sur la mise au point de normes sur la photocatalyse en France (Afnor) de caractériser les produits photocatalytiques avec les COV suivants : acétaldéhyde, acétone, toluène et heptane.
La vitesse de réaction est estimée d'une part à partir des courbes de concentrations de sortie en polluant en fonction du temps de passage et d'autre part en couplant le modèle de Langmuir-Hinshelwood à un écoulement piston.

1 PRINCIPE DU PILOTE EXPERIMENTAL ET DU REACTEUR ANNULAIRE PHOTOCATALYTIQUE

Le pilote permet l'étude de la dégradation photocatalytique de COV en phase gazeuse. Les concentrations initiales en polluant sont comprises entre quelques ppm volumique et quelques dizaines de ppm volumique, la matrice étant l'air. Le taux d'humidité relative du mélange gazeux peut varier entre quelques pourcent et 70 %. Une géométrie de réacteur adaptée aux dépôts PVD de TiO_2 est conçue et dimensionnée. Un système d'analyse adéquat permet le suivi de la dégradation des réactifs ainsi que la formation des intermédiaires et des produits.

Le pilote est décrit dans les paragraphes suivants en considérant un seul polluant, l'acétaldéhyde.

1.1 DESCRIPTION GENERALE DU PILOTE EXPERIMENTAL

Le schéma de principe du dispositif expérimental est présenté sur la figure 4.1.

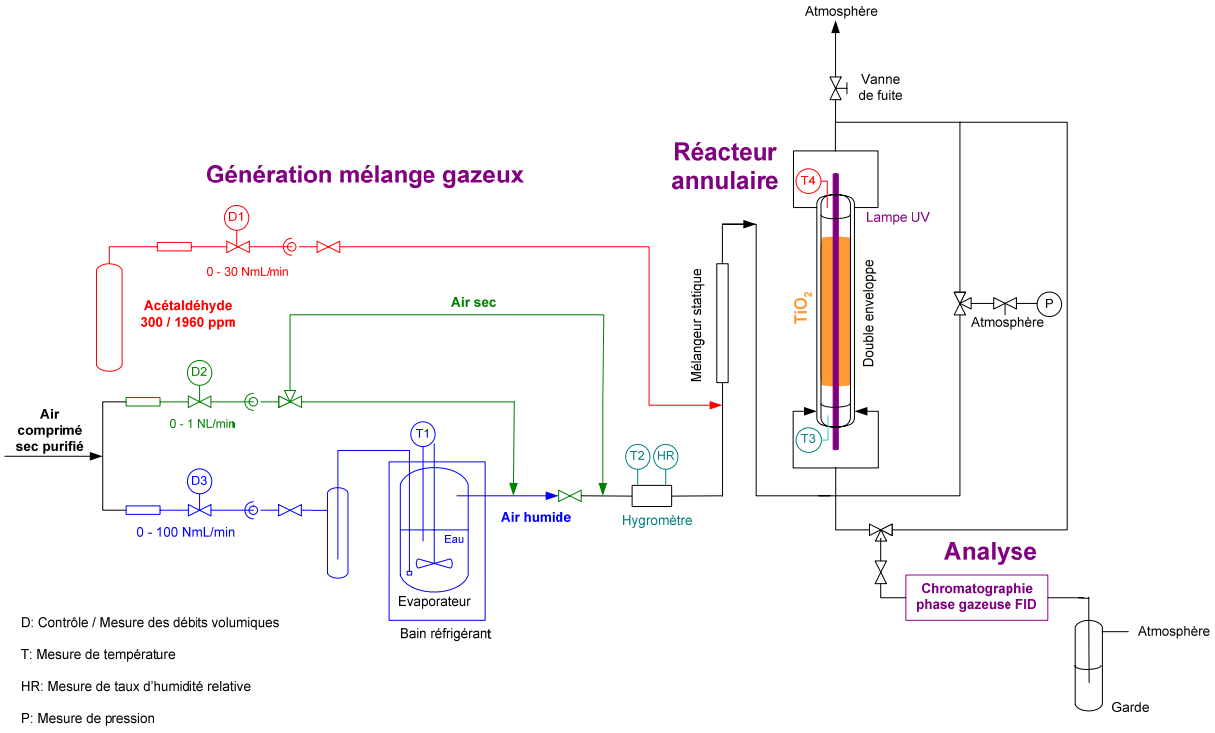


Figure 4.1 : Principe de fonctionnement du pilote

L'objectif étant d'étudier la dégradation de quelques ppm de COV, l'ensemble du dispositif est réalisé en matériaux inertes, à savoir du PFA (Perfluoroalkoxy), du PTFE (Polytétrafluoroéthlyène) et du verre.
Le mélange gazeux est généré à l'aide de trois régulateurs de débits massiques (RDM) correspondant respectivement à : (1) une veine de polluant, (2) une veine d'air barbotant dans de l'eau et (3) une veine d'air sec permettant la dilution. Une bouteille de gaz d'acétaldéhyde diluée dans de l'azote (300 ou 1960 ppm) est utilisée comme source de polluant. Le taux d'humidité souhaité est contrôlé à l'aide de la pression de vapeur saturante, par l'intermédiaire de la température du bain contenant l'eau et par le débit d'air barbotant dans l'eau. Le schéma détaillé de l'évaporateur permettant le contrôle de ce taux d'humidité est

présenté sur la figure 4.2. Un système de vannes permet de travailler en air humide ou uniquement en air sec.

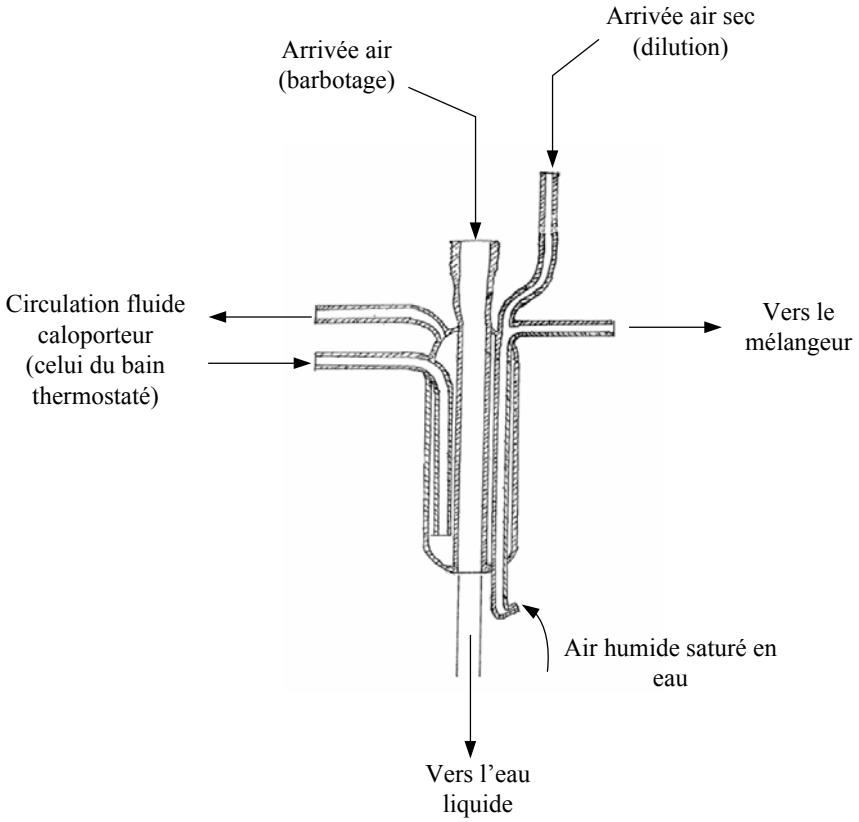


Figure 4.2 : Schéma de l'évaporateur

Un mélangeur comportant des billes en verre est placé avant le réacteur afin d'homogénéiser le flux gazeux. Un distributeur et un collecteur sont placés respectivement en amont et aval du réacteur. Des simulations CFD ont mis en évidence que leurs présences n'impactent pas l'écoulement au sein du photoréacteur. La température au sein du réacteur est ajustée à l'aide d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau. La pression est quant à elle contrôlée grâce à une vanne de fuite placée en sortie de réacteur.

Une dérivation permet de balayer la boucle d'échantillonnage du système analytique et un système de vannes rend possible l'analyse en entrée ou en sortie de réacteur. Une fiole de garde, placée à la fin de cette dérivation, permet de s'assurer de la circulation du gaz.

Enfin, un ensemble d'appareils de mesure sont placés le long du dispositif expérimental : mesure des débits, mesure du taux d'humidité relative avant le mélange avec le polluant, prises de température (bain thermostaté, entrée et sortie du réacteur), mesure de la pression (entrée et sortie du réacteur).

Nomenclature

h_{TiO_2} : hauteur des supports photocatalytiques

τ : le temps de passage

Q : le débit volumique total

$\bar{u}$: vitesse moyenne de l'écoulement

C_e : concentration initiale en acétaldéhyde

T : température au sein du réacteur

P : pression au sein du réacteur

$HR\,(\%)$: taux d'humidité relative au sein du réacteur

$I_{incidente}$: intensité lumineuse incidente à la surface du TiO_2

1.2 PREPARATION DU MELANGE GAZEUX

Afin de réguler la concentration en acétaldéhyde à l'entrée du réacteur ainsi que le taux d'humidité, les débits volumiques des trois RDM, $Q_{RDM\ \text{veine air sec}}$, $Q_{RDM\ \text{veine eau}}$ et $Q_{RDM\ \text{veine acétaldéhyde}}$ sont ajustés ainsi que la température du bain thermostaté dans lequel l'évaporateur est placé. Les équations et les corrélations utilisées pour déterminer la concentration en COV et la teneur en eau sont présentées en Annexe 4.1.

1.3 SYSTEME D'ANALYSE

Une chromatographie en phase gazeuse Périchrom PR2100 est connectée en dérivation, permettant une analyse en ligne du gaz en amont et en aval du réacteur. L'outil analytique permet de mesurer les concentrations en acétaldéhyde et en CO_2 [Annexe 4.2]. Les principaux composants de cette chromatographie en phase gazeuse sont les suivants

- une colonne adaptée aux COV légers, MXT-5 Restek (avec une phase 5 % diphényl et 95 % diméthyl polysiloxane, une longueur de 30 m, un diamètre intérieur de 0,53 mm et une épaisseur de film de 5 μm), suivie de deux détecteurs : un PID (Photo Ionisation Detector, le détecteur PID repose sur le principe d'ionisation des molécules par rayonnement UV), et un FID (Flame Ionisation Detector)
- une série de deux colonnes adaptées à la séparation des gaz légers : O_2, N_2, CO_2, CO, une Porapak T de 0,45 m de longueur suivie d'une Porapak Q de 2,5 m de longueur
- un méthaniseur permettant de transformer CO_2 et CO en CH_4, suivi par un détecteur FID

En raisons de nombreux problèmes techniques, l'utilisation du PID et la mesure du CO ont été abandonnées au cours de l'étude expérimentale.
Les réglages permettant le suivi de la concentration en acétaldéhyde et CO_2 sont présentés en Annexe 4.2.

1.4 GEOMETRIE ET DIMENSIONNEMENT DU REACTEUR

Une géométrie annulaire a été choisie pour le réacteur photocatalytique afin d'obtenir un contact efficace entre l'air pollué et le catalyseur et permettre un éclairement uniforme de la

surface du TiO_2. Les dimensions du réacteur ont été optimisées en se basant sur un modèle à dispersion axiale.

1.4.1 DESCRIPTION DU REACTEUR ANNULAIRE PHOTOCATALYTIQUE

La lampe UV est placée au centre du réacteur. Le catalyseur est en périphérie, centré sur la lampe, la partie active étant positionnée face à la source lumineuse. Le dépôt PVD de TiO_2 sur acier a été mis en forme de manière à se présenter sous la forme de cylindre adapté au diamètre du réacteur. Trois supports catalyseurs présentant cette géométrie cylindrique peuvent être superposés selon l'axe de la lampe.
Une double enveloppe, entre la lampe et le dépôt de TiO_2, permet la circulation d'eau afin de contrôler la température et également de former un filtre optique via un ajout de colorant (nigrosine).
Une telle configuration permet donc de contrôler la température au sein du réacteur, d'obtenir un éclairement uniforme sur la surface du TiO_2, de modifier l'intensité lumineuse reçue par le catalyseur et de moduler le volume/longueur actif du réacteur annulaire en plaçant un ou plusieurs cylindres de catalyseur.

1.4.2 CATALYSEUR ETUDIE

Le catalyseur utilisé dans cette partie est constitué d'un film mince de TiO_2 déposé sur inox. L'épaisseur de la plaque d'acier est de 0,3 mm et celle de la couche de TiO_2 est d'environ 100 nm avec une phase cristalline anatase. Il est cependant différent du catalyseur C4 qui a été présenté dans le chapitre III.
Le dépôt est adhérent et la déformation de la plaque d'acier initialement plane en cylindre (rayon de courbure d'environ 3 cm) n'affecte pas la morphologie du dépôt de TiO_2 comme en atteste les images MEB de la surface du TiO_2.

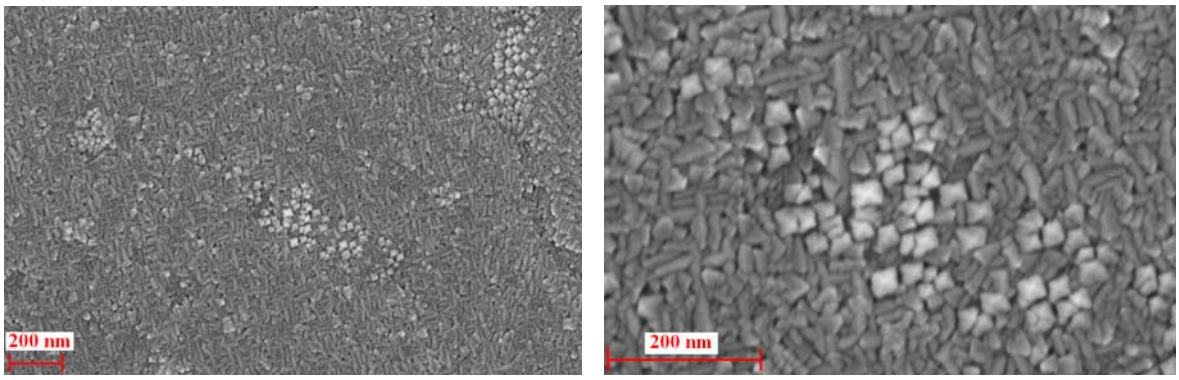


Figure 4.3 : Image MEB de la surface du TiO_2 sur inox avant déformation

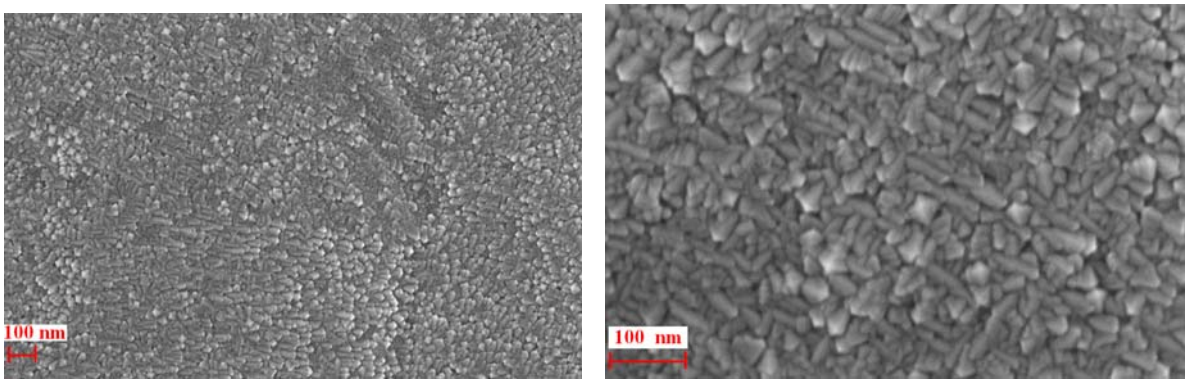


Figure 4.4 : Image MEB de la surface du TiO_2 sur inox après déformation

1.4.3 DIMENSIONNEMENT DU REACTEUR

L'objectif est de réaliser un réacteur annulaire assimilable à un réacteur piston en se basant sur un modèle à dispersion axiale. Les dimensions du réacteur annulaire, en particulier l'espace annulaire où l'air pollué circule, la longueur du tube ainsi que les débits à mettre en jeu peuvent être estimés afin de satisfaire à une valeur de critère de Péclet supérieure à 100 (cf Chapitre II, partie 3).
Cependant, les résultats d'une pré-étude avec un réacteur tubulaire dans lequel était placé le dépôt PVD sous forme de plaques planes (insérées dos à dos avec des lampes UV de part et d'autre), les contraintes d'espace, les gammes de débits, l'épaisseur de la plaque d'acier, la géométrie de la lampe UV ont fourni une certaine gamme de dimensions possibles du réacteur annulaire.
La température est fixée à 30°C et la pression à 1030 mbar. Le débit volumique est considéré comme constant entre l'entrée et la sortie du réacteur.
En se basant sur la méthodologie explicitée dans le chapitre II, partie 3.2, le critère de Péclet est évalué pour différents débits volumiques et différentes dimensions géométriques de réacteur tout en tenant compte des contraintes explicités précédemment. Le terme de diffusion moléculaire D_m de l'acétaldéhyde dans l'air est évalué à partir de deux corrélations, l'une proposée par l'agence américaine pour la protection de l'environnement [1] et l'autre par Fuller et al [2]. La valeur moyenne de $1{,}4.10^{-5}$ $m^2.s^{-1}$ est obtenue.
Les équations et corrélations utilisées sont présentées en Annexe 4.3.

Le compromis est obtenu pour une longueur de catalyseur (selon l'axe de la lampe) comprise entre 10 et 30 cm et un espace annulaire de 3,5 mm avec un diamètre externe de 63,6 mm.

Les données en terme de nombre de Reynolds, temps de passage et critère de Péclet sont présentés dans le tableau 4.1 pour trois cas de conditions opératoires avec une température fixée à 30°C et une pression à 1030 mbar.

Le temps de passage τ est défini comme :

$$\tau = \frac{V}{Q} \tag{4.1}$$

Avec V : le volume du réacteur
Q : le débit volumique total dans les conditions réelles de température et de pression (considéré comme constant entre l'entrée et la sortie)

Q **(NmL.min^{-1})**	$\bar{u}$ **(cm.s^{-1})**	**Re**	h_{TiO_2} **(cm)**	τ **(s)**	**Pe**
995	2,78	5	30	11	475
305	0,85	1,5	30	35	178
178	0,5	1	10	20	35

Tableau 4.1 : Valeurs de vitesse moyenne d'écoulement, de nombre de Reynolds, de temps de passage et de nombre de Péclet pour différentes conditions opératoires

95% des essais réalisés présentent un critère de Péclet théorique supérieur à 100.

1.4.4 DESCRIPTION DETAILLEE DU REACTEUR PHOTOCATALYTIQUE ANNULAIRE

En partant du centre vers l'extérieur (Fig.4.5), le réacteur est composé :

- d'une lampe UV,
- d'un espace de 1,5 mm où l'air ambiant circule,
- d'une paroi en verre de 1,5 mm d'épaisseur,
- d'une circulation d'eau de 8,5 mm d'épaisseur,
- d'une paroi en verre de 2,5 mm d'épaisseur,
- d'un espace de 3,5 mm où l'air contenant le COV circule,
- du catalyseur TiO_2 sur acier dont l'épaisseur est de 0,3 mm
- d'une paroi en verre de 3,2 mm.

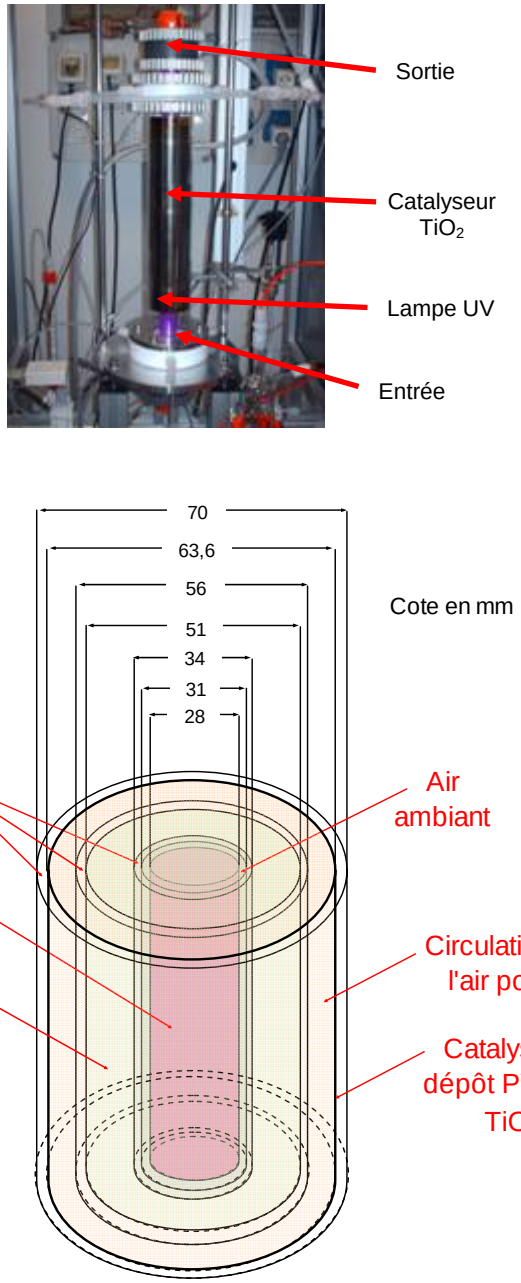


Figure 4.5 : Le réacteur annulaire : photographie et schéma de principe

1.4.4.1 Espace de l'écoulement

Les caractéristiques géométriques de l'espace de l'écoulement sont résumées dans le tableau 4.2.

Diamètre interne (mm)	Diamètre externe (mm)	Epaisseur de la plaque d'acier (mm)	Espace annulaire (mm)	Section de l'écoulement (cm^2)	Volume du réacteur si h_{TiO_2} = 30 cm (cm^3)
56	63,6	0,3	3,5	6,54	196

Tableau 4.2 : Caractéristiques géométriques de l'espace d'écoulement

1.4.4.2 La lampe UV

La lampe utilisée est une lampe UV black light Philips TL-D 18W. La puissance lumineuse est de 3,9W. Les caractéristiques géométriques sont les suivantes :

- un diamètre de 28 mm
- une longueur de 60 cm

Le spectre de la lampe donnée par le fournisseur est le suivant:

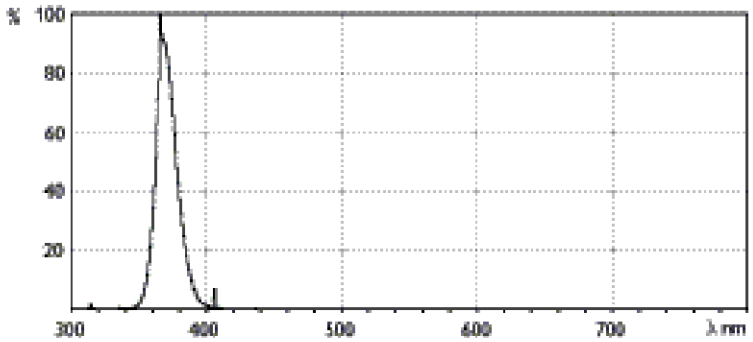


Figure 4.6 : Spectre de la lampe UV black light Philips TL-D 18W

1.5 CONDITIONS OPERATOIRES D'UTILISATION DU PILOTE ET DU REACTEUR

Les gammes d'utilisation des différents paramètres : concentration en COV, débit, température, concentration en eau et intensité lumineuse sont données dans les paragraphes suivants. L'étalonnage des RDM et des mesures de concentrations avec l'outil analytique ont été vérifiés au préalable.

La pression dans l'ensemble des conditions opératoires testées est fixée à 1030 mbar. Le capteur de pression permettant de mesurer la pression en entrée et en sortie du réacteur montre que la perte de charge entre l'entrée et la sortie est inférieure à 4 mbar. En régime stationnaire, la différence de température dans l'espace annulaire entre l'entrée et la sortie est inférieure à 1°C lorsque la circulation de l'eau dans la double enveloppe est utilisée. Ces deux mesures permettent de considérer le débit volumique de gaz comme constant entre l'entrée et la sortie du réacteur.

1.5.1 ETALONNAGES

1.5.1.1 Vérification de l'étalonnage des régulateurs de débit massique

L'étalonnage des trois régulateurs de débit massiques, respectivement de 0 à 30 $NmL.min^{-1}$, pour la veine polluant, de 0 à 100 $NmL.min^{-1}$ pour la veine eau et de 0 à 1 $NL.min^{-1}$ pour la veine air sec, a été vérifié avec un débitmètre électronique et avec un débitmètre à bulles de savons en tenant compte de la pression atmosphérique et de la température ambiante [Annexe 4.4].

1.5.1.2 Vérification de l'étalonnage de l'hygromètre

La mesure du taux d'humidité est effectuée avant le mélange avec le polluant. Après conversion dans les conditions de température et pression du réacteur, l'étalonnage de l'hygromètre est vérifié [Annexe 4.5].

1.5.1.3 Etalonnage de la chromatographie en phase gazeuse

Deux bouteilles de gaz d'acétaldéhyde dilué dans l'azote sont à disposition selon la gamme de concentration souhaitée, une à 300 ppm et l'autre à 1960 ppm. Les deux bouteilles ont été utilisées pour l'étalonnage de l'acétaldéhyde avec la chromatographie en phase gazeuse. L'étalonnage du CO_2 a été réalisé avec une bouteille étalon de CO_2 dilué dans l'azote à 2010 ppm [Annexe 4.6].

1.5.2 GAMMES DES PARAMETRES OPERATOIRES

La pression au sein du système est ajustée systématiquement à 1030 mbar.
Les gammes des différents paramètres pouvant être ajustés et contrôlés sont résumées dans le tableau 4.3.

C_e (ppm)	Q ($NmL.min^{-1}$)	h_{TiO_2} (cm)	τ (s)	T (°C)	HR (%)	$I_{incidente}$ ($W.m^{-2}$)
2 à 95	178 à 995	10 à 30	11 à 35	15 à 70	Quelques % à 80 %	2,5 à 39,5

Tableau 4.3 : Gammes des paramètres opératoires du pilote expérimental

2 ETUDE CINETIQUE DE LA DEGRADATION PAR PHOTOCATALYSE DE L'ACETALDEHYDE

La cinétique de réaction d'oxydation d'acétaldéhyde par photocatalyse à l'aide de film mince de TiO_2 sur acier est étudiée en évaluant notamment l'influence des paramètres suivants : la concentration initiale en COV, le temps de passage, l'intensité lumineuse, la température, la concentration en eau et enfin la présence d'un deuxième COV.
Le réacteur annulaire est caractérisé par une distribution des temps de séjour (DTS) numérique. La validation d'un écoulement piston et d'un régime purement chimique permet la détermination de paramètres cinétiques intrinsèques.

2.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le système est balayé durant environ 30 minutes par le mélange humide contenant l'acétaldéhyde afin que les concentrations en entrée et en sortie du réacteur, mesurées par la

chromatographie en phase gazeuse, soient les mêmes. La lampe UV est alors allumée, déclenchant ainsi la réaction de photocatalyse. Le nombre d'heures d'utilisation de la lampe est relevé afin de s'assurer de la constance de l'intensité reçue par le TiO_2, une courbe de vieillissement de la lampe UV ayant été réalisée (Fig.4.13).

Pour chaque essai, le débit total volumique (en $NmL.min^{-1}$) donné par les RDM est retenu. La température et la pression au sein du réacteur sont contrôlées et mesurées. Il est à noter que la pression du réacteur est maintenue systématiquement à 1030 mbar. Le débit volumique, constant entre l'entrée et la sortie du réacteur, est converti dans les conditions réelles d'utilisation du réacteur. Connaissant le volume du réacteur, lié à la hauteur des supports catalytiques, la valeur du temps de passage est alors accessible.

Afin de s'assurer de la répétabilité, les prises d'échantillon en entrée et en sortie de réacteur sont minimum au nombre de deux pour obtenir la concentration en acétaldéhyde. Les concentrations sont évaluées à partir des courbes d'étalonnage préalablement obtenues avec la chromatographie en phase gazeuse.

Le taux de conversion X est systématiquement calculé, le débit volumique étant constant entre l'entrée et la sortie du réacteur, X s'évalue par la formule:

$$X = \frac{C_e - C_s}{C_e} \tag{4.2}$$

Avec C_e : la concentration en COV à l'entrée du réacteur

C_s : la concentration en COV à la sortie du réacteur

Le taux d'humidité est évalué théoriquement et mesuré expérimentalement à l'aide d'un hygromètre placé après le mélange des veines d'air sec et d'air humide et avant le mélange avec l'acétaldéhyde (Fig.4.1). L'acétaldéhyde pollue en effet le capteur de l'hygromètre et fausse la mesure du taux d'humidité.

L'intensité reçue par le TiO_2 est contrôlée par la présence de colorant, la nigrosine, dans la double enveloppe. La concentration en nigrosine de la solution circulant dans cette double enveloppe détermine le pourcentage de l'intensité lumineuse UV transmise. L'évaluation de l'intensité reçue par le TiO_2 a été obtenue à l'aide d'un couplage de mesures expérimentales et de modélisations.

2.2 REPRODUCTIBILITE ET DURABILITE

Au cours d'un essai, l'efficacité du catalyseur reste constante au cours du temps. En effet, des taux de conversion identiques sont obtenus à la fois sur des temps courts (dizaines de minutes après l'allumage de la lampe UV) et sur des temps longs (plusieurs dizaines d'heures après l'allumage de la lampe UV). Cette observation permet de conclure qu'aucun intermédiaire ne reste adsorbé sur le catalyseur de manière significative.
Deux essais utilisant les mêmes conditions opératoires (concentration, débit volumique total, temps de passage, pression, température et taux d'humidité au sein du réacteur) ont été répétés à des intervalles de temps relativement grands (de l'ordre de plusieurs mois). Il est à noter que les résultats observés, en terme de conversion étaient quasiment les mêmes (+/- 5 %). Ce

constat souligne la reproductibilité de la préparation du mélange gazeux, la fiabilité du système d'analyse et également la constance au cours du temps des propriétés du catalyseur.

2.3 CARACTERISATION DU REACTEUR PHOTOCATALYTIQUE ANNULAIRE PAR UNE DISTRIBUTION DE TEMPS DE SEJOUR (DTS) NUMERIQUE

L'écoulement dans le réacteur annulaire photocatalytique est caractérisé par une DTS (cf Chapitre II, partie 3) à l'aide d'un logiciel de mécanique des fluides numériques, FLUENT 6.3. Les équations de mécanique des fluides ainsi que leurs résolutions numérique, notamment avec le code CFD (Computational Fluid Dynamics) FLUENT, sont présentées au chapitre V.

2.3.1 PRINCIPE DE LA MODELISATION DE LA DTS AVEC LE LOGICIEL FLUENT

L'écoulement, réalisé en 3D, est résolu en régime stationnaire à température constante. Une condition à la limite sur le débit massique d'air d'entrée est imposée. L'évolution spatio-temporelle de l'acétaldéhyde est évaluée en assimilant ce polluant à un traceur passif transporté par l'écoulement et en considérant également les termes de diffusion.
Une injection-impulsion d'acétaldéhyde est réalisée à l'entrée du réacteur et le nombre de molécules sortant par pas de temps est intégré. La modélisation du réacteur annulaire à l'aide du logiciel FLUENT est détaillée au chapitre VI.

2.3.2 ANALAYSE DES DTS EN TERME DE NOMBRE DE MELANGEURS EN CASCADE

Les trois conditions opératoires présentées dans le tableau 4.1 sont analysées.
Les courbes DTS $E(t)$ sont représentées telles que :

$$\int_0^{\infty} E(t)dt = 1 \qquad (4.3)$$

Les courbes de DTS obtenues pour les trois conditions opératoires sont les suivantes :

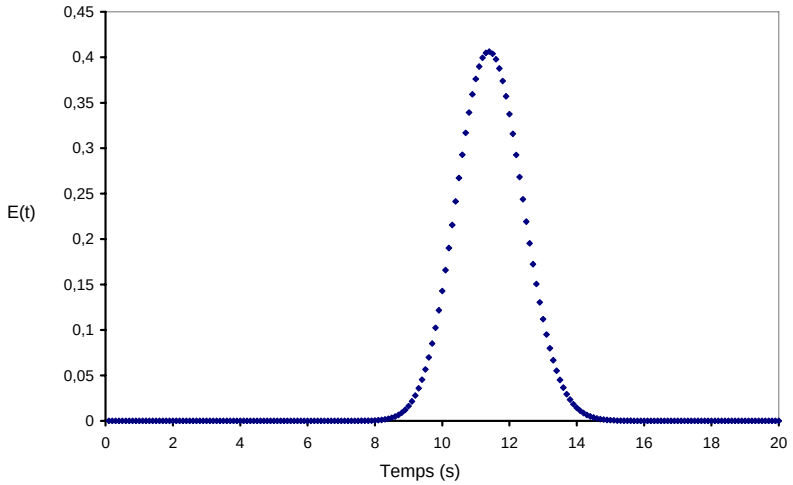


Figure 4.7 : Courbe de DTS pour un débit de 995 NmL.min^{-1} et une hauteur de support catalytique de 30 cm

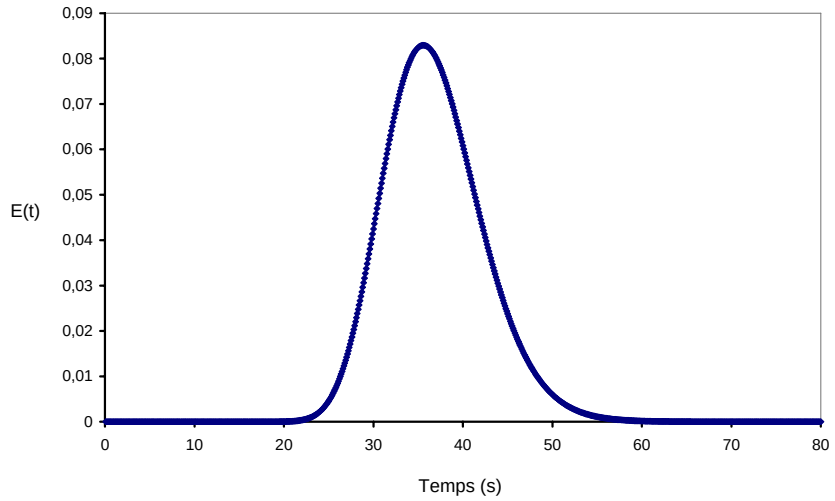


Figure 4.8 : Courbe de DTS pour un débit de 305 NmL.min^{-1} et une hauteur de support catalytique de 30 cm

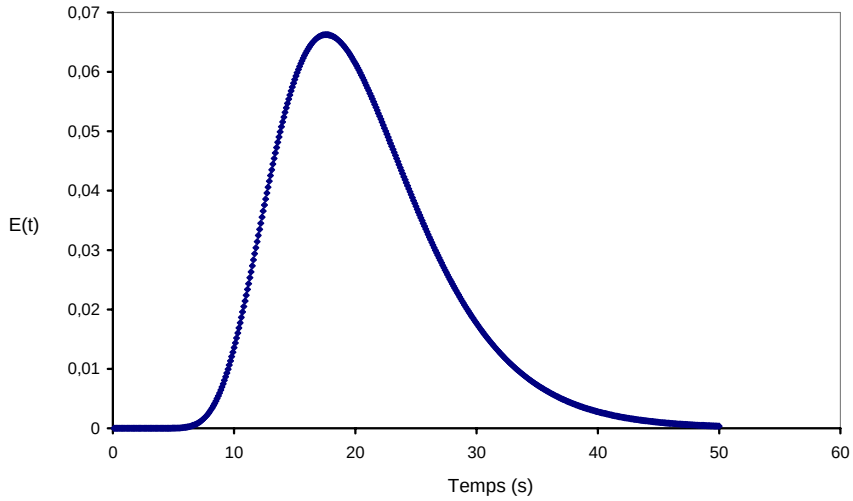


Figure 4.9 : Courbe de DTS pour un débit de 178 NmL.min^{-1} et une hauteur de support catalytique de 10 cm

Dans le 1er cas, une gaussienne parfaitement symétrique est obtenue. La deuxième courbe présente une légère dissymétrie, tandis que pour le troisième cas, la courbe est clairement dissymétrique, une traînée apparaît pour les temps de séjour les plus longs.

A partir de ces courbes, le temps de séjour moyen $\overline{t_S}$ est calculé, ainsi que la variance σ^2 et le nombre J de réacteurs en cascade (cf Chapitre II, partie 3). La vitesse moyenne de l'écoulement $\overline{u}$ est déterminée à partir des simulations en se positionnant à mi-hauteur du réacteur. L'ensemble de ces résultats son résumés dans le tableau 4.4.

Q_{total} **(NmL.min^{-1})**	h_{TiO_2} **(cm)**	$\overline{u}$ **(cm.s^{-1})**	$\overline{t_S}$ **(s)**	σ^2	J
995	30	2,4	11,4	0,95	137
305	30	0,73	38	24	60
178	10	0,43	20,6	45	10

Tableau 4.4 : Valeurs de vitesse moyenne d'écoulement, de temps de séjour moyen, de la variance et du nombre de mélangeurs en cascade obtenus à partir de l'écoulement réalisé par CFD et de la DTS numérique

2.3.3 COMPARAISON AVEC LES PREDICTIONS DU MODELE A DISPERSION AXIALE EN TERME DE CRITERE DE PECLET

Afin d'évaluer le critère de Péclet (cf chapitre II, partie 3), les courbes $E(t)$ obtenues numériquement sont modélisées par :

$$E(t) = \frac{1}{2}\left(\frac{Pe}{\pi.\tau.t}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Pe(\tau - t)^2}{4.\tau.t}\right) \qquad (4.4)$$

2.3.3.1 Cas de l'étude avec un débit total de 995 NmL.min^{-1} et 30 cm de hauteur de plaques

Concernant cette étude, le nombre de mélangeurs en cascade étant supérieur à 50, le critère de Péclet est obtenu directement, soit $Pe = 274$ (cf Chapitre II, partie 3). La courbe étant parfaitement gaussienne, le temps de passage τ est égal au temps de séjour moyen $\overline{t_S}$. Sans ajustement, ces deux paramètres sont injectés dans l'expression (4.4) et la courbe de DTS obtenue numériquement est superposée avec la courbe issue de l'expression 4.4.

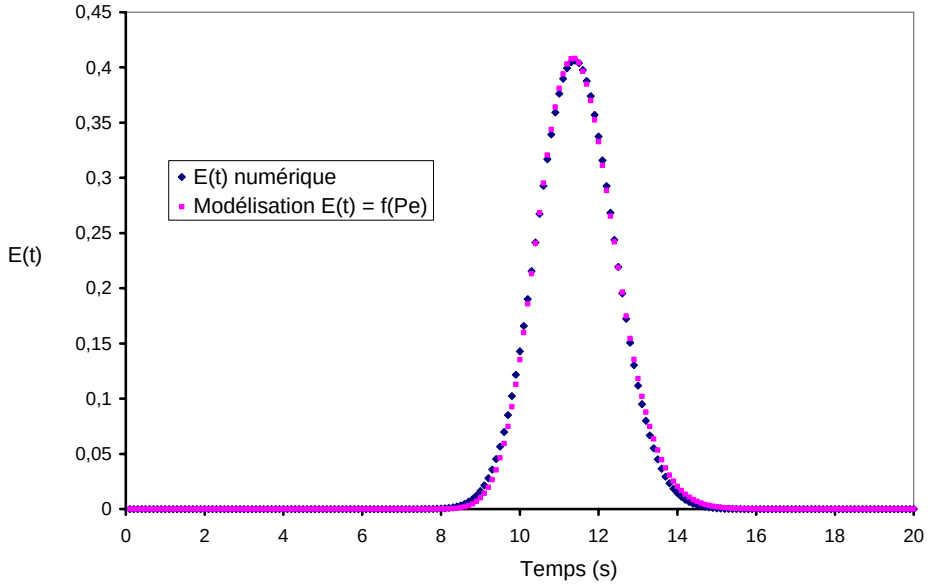


Figure 4.10 : Modélisation de la courbe de DTS correspondant à un débit de 995 NmL.min^{-1} et une hauteur de dépôts de catalyseur de 30 cm

Les deux courbes se superposent parfaitement.

2.3.3.2 Cas de l'étude avec un débit total de 305 NmL.min^{-1} et 30 cm de hauteur de plaques

Bien que pour cette condition opératoire, le nombre de mélangeurs en cascade soit supérieur à 50, un léger ajustement sur la valeur du critère de Péclet et le temps de passage est nécessaire, soit $Pe = 110$ et $\tau = 36$ s.

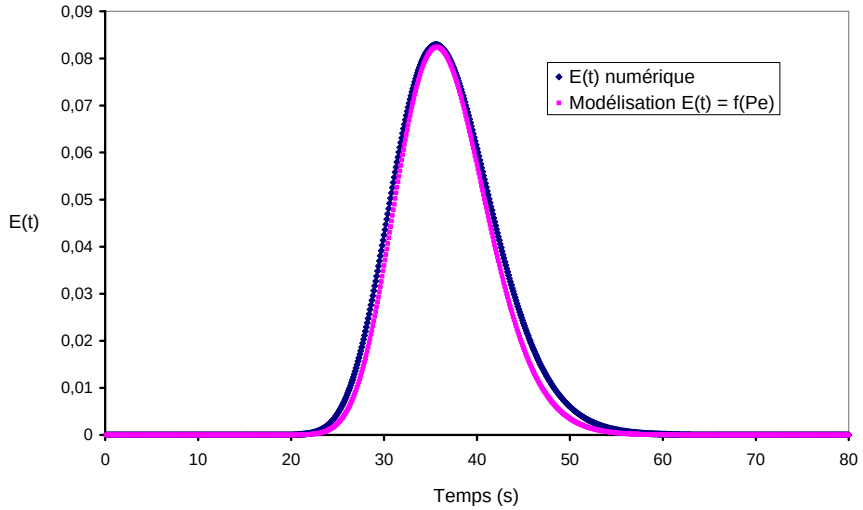


Figure 4.11 : Modélisation de la courbe de DTS correspondant à un débit de 305 NmL.min^{-1} et une hauteur de dépôts de catalyseur de 30 cm

2.3.3.3 Cas de l'étude avec un débit total de 178 NmL.min^{-1} et 10 cm de hauteur de plaques

Un ajustement des paramètres est cette fois nécessaire dans l'expression 4.4, pour représenter au mieux la courbe de DTS obtenue avec FLUENT. Le critère de Péclet est ajusté à 19 et τ à 19 s.

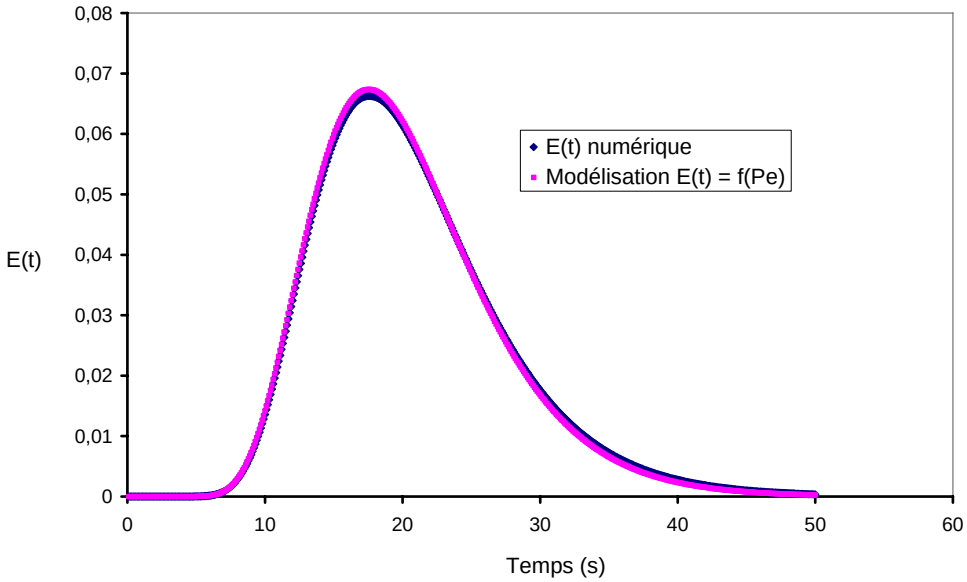


Figure 4.12 : Modélisation de la courbe de DTS correspondant à un débit de 178 NmL.min^{-1} et une hauteur de dépôts de catalyseur de 10 cm

2.3.3.4 Comparaison avec les résultats obtenus avec le modèle à dispersion axiale

Q (NmL.min^{-1})	h_{TiO_2} (cm)	$\bar{u}_{prédiction}$ (cm/s)	$\bar{u}_{fluent}$ (cm/s)	$\tau_{prédiction}$ (s)	τ_{fluent} (s)	$P_{e\ \text{prédiction}}$	$P_{e\ \text{fluent}}$
995	30	2,8	2,4	11	11	475	274
305	30	0,85	0,73	35	36	178	110
178	10	0,5	0,43	20	19	35	19

Tableau 4.5 : Comparaison des résultats en terme de critère de Péclet entre les prédictions du modèle à dispersion axiale et la modélisation de la DTS

90% des essais ont été réalisés à 995 NmL.min^{-1}. En accord avec les valeurs de Péclet obtenues à partir des courbes de DTS numériques, le réacteur annulaire est assimilé à un réacteur piston.

2.4 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE, DU TEMPS DE PASSAGE ET DE L'INTENSITE LUMINEUSE INCIDENTE

L'ensemble de cette étude a été réalisé à pression et température constantes, les valeurs moyennes étant respectivement de 1030 mbar et 30°C.
Le taux d'humidité relative est également constant au sein du réacteur, d'environ 5 % ce qui correspond à 2000 ppm d'eau à 30°C.

La gamme de concentration initiale étudiée en acétaldéhyde est comprise entre 2 et 95 ppm, les débits volumiques entre 178 et 995 NmL.min^{-1}, les hauteurs de plaque de catalyseur entre 10 et 30 cm, les temps de passage étudiés sont compris entre 11 et 35 s.
La gamme d'intensité lumineuse reçue par le catalyseur a été évaluée entre 2,5 et 39,5 W.m^{-2}.
La mesure du CO_2 généré a été réalisée pour un certain nombre de tests.

2.4.1 VARIATION ET MESURE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN ACETALDEHYDE

La concentration initiale théorique en acétaldéhyde est ajustée à l'aide du RDM de la veine acétaldéhyde comme expliqué dans la partie 1 de ce chapitre.
La concentration en acétaldéhyde est mesurée à l'aide des courbes d'étalonnage présentées dans l'Annexe 4.6.

2.4.2 VARIATION ET EVALUATION DU TEMPS DE PASSAGE

Le dispositif expérimental permet la variation du temps de passage de deux manières différentes : (1) en modifiant le volume actif V du réacteur, en effet, un, deux ou trois cylindres de support photocatalytique de 10 cm de hauteur chacun peuvent être utilisés ou (2) en modifiant le débit volumique Q.

Le temps de passage est donc évalué à partir du débit volumique total fixé, converti dans les conditions d'utilisation du réacteur, et du nombre de dépôts de TiO_2 utilisés.
Quatre valeurs de temps de passage ont été testées, à savoir : 11, 14, 20 et 35 secondes.

2.4.3 VARIATION ET EVALUATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE INCIDENTE

L'intensité lumineuse incidente à la surface du photocatalyseur est un paramètre clé dans le processus photocatalytique. Il est nécessaire de s'assurer de la stabilité de la lampe au cours du temps et de pouvoir déterminer l'intensité totale en UVA incidente. Afin de faire varier l'intensité lumineuse, un colorant (nigrosine) est introduit dans l'eau de recirculation du réacteur annulaire (création d'un filtre optique).

2.4.3.1 Caractérisation de la lampe UV 18W Philips et mesure d'intensité lumineuse

2.4.3.1.1 Mesure et évaluation de l'intensité lumineuse à l'aide d'un radiomètre

Le spectre lumineux de la lampe UV 18W Philips est présenté dans la partie 1 de ce chapitre (Fig.4.6). Des mesures d'intensité lumineuses sont réalisées avec un radiomètre (VLX) centré sur la longueur d'onde 365 nm.
En superposant le spectre de la lampe et la courbe spectrale du radiomètre, il peut être déduit que le radiomètre mesure 64 % de l'UVA total émis par la lampe UV [Annexe 4.7].

2.4.3.1.2 Validation des mesures expérimentales avec le logiciel d'optique SPEOS

Afin de valider les mesures réalisées avec le radiomètre et en particulier la valeur du pourcentage d'UVA mesurée par le radiomètre, une modélisation est effectuée avec le logiciel d'optique SPEOS de la société Optis. Le principe de ce logiciel est présenté dans le chapitre III, partie 4.

D'une part, une mesure expérimentale de l'intensité lumineuse est réalisée en plaçant le détecteur du radiomètre à 5 cm de la lampe UV, la valeur de l'intensité lumineuse mesurée est de 17 $W.m^{-2}$. D'autre part, à l'aide du logiciel d'optique SPEOS, en se basant sur la donnée constructeur, à savoir une puissance lumineuse de 3,9 W, la valeur moyenne de l'intensité d'une carte d'éclairement placée à 5 cm de la lampe est de 25,35 $W.m^{-2}$. La mesure réalisée avec le radiomètre représente alors 67 % de la valeur de l'intensité totale en UV modélisée avec le logiciel.

Par deux méthodes distinctes et indépendantes, il a été montré que le radiomètre mesure environ 65 % de l'intensité totale émise par la lampe UV Philips.

2.4.3.1.3 Etude expérimentale du vieillissement de la lampe

Certaines lampes UV perdent rapidement de leur efficacité au cours des premières heures d'utilisation. Il a été montré que les lampes Cléo, 15W Philips perdent jusqu'à 40 % de leur efficacité dans les premières cent heures d'utilisation (cf Chapitre III, partie 4).
Une étude de vieillissement de la lampe UV Philips 18W a alors été menée en plaçant la cellule du radiomètre VLX à 5 cm du centre de la lampe.

Les mesures de vieillissement de la lampe UV ont été relevées jusqu'à environ 2500 heures.

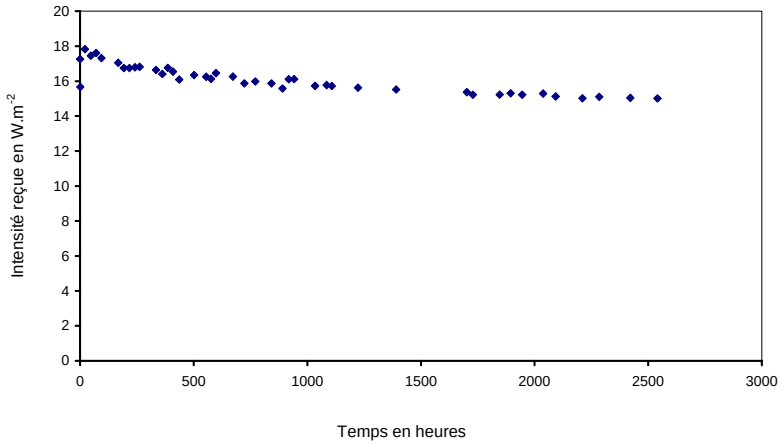


Figure 4.13 : Etude du vieillissement de la lampe UV, 18W Philips

Il s'avère que la perte d'efficacité au cours du temps n'excède pas 15 % entre la valeur la plus élevée et la valeur la plus faible. Par commodité, l'intensité reçue par le TiO_2 a donc été considérée comme constante au cours du temps sur cette plage d'utilisation.

2.4.3.2 Variation et caractérisation de l'intensité lumineuse par couplage de mesures expérimentales et de modélisations avec le logiciel d'optique SPEOS

Le dispositif expérimental permet de créer un filtre optique autour de la lampe UV en injectant un colorant, la nigrosine, dans l'eau de recirculation.

2.4.3.2.1 Mesure de la transmission d'une solution de nigrosine en fonction de sa concentration

Le pourcentage de lumière transmise est lié à la concentration en nigrosine introduite dans l'eau de recirculation. Il aurait été aisé de placer un détecteur directement sur la plaque de TiO_2 au sein du réacteur annulaire, cependant les dimensions de la cellule du détecteur du radiomètre ne permettaient pas une telle mesure.

Pour contourner cette difficulté, une cellule plane en verre, respectant les dimensions de l'espace de circulation d'eau dans le réacteur annulaire, a été utilisée pour réaliser les mesures. Une lampe UV identique à celle placée dans le réacteur est située à la même distance de la première paroi en verre de la cellule plane que la lampe UV du réacteur de la première paroi en verre de l'espace de circulation d'eau. De même, la cellule du détecteur est placée à la même distance du centre de la lampe que la plaque de TiO_2 au sein du réacteur annulaire.

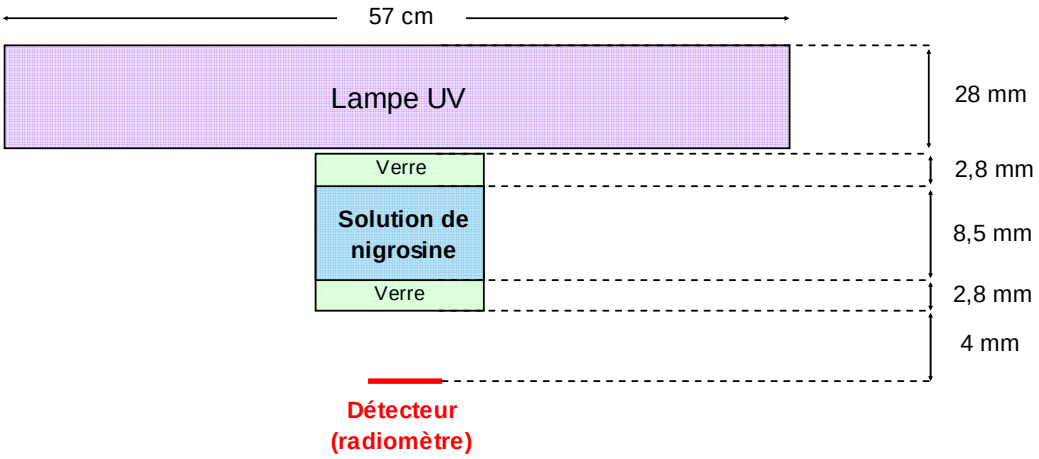


Figure 4.14 : Dispositif expérimental de mesure de l'intensité lumineuse en fonction de la concentration en nigrosine

En considérant que la présence d'eau au sein de l'espace de recirculation permet une transmission de 100 % de la lumière UV, la courbe de la transmission de l'intensité lumineuse en fonction de la concentration en nigrosine est modélisée par une exponentielle décroissante (Fig.4.15).

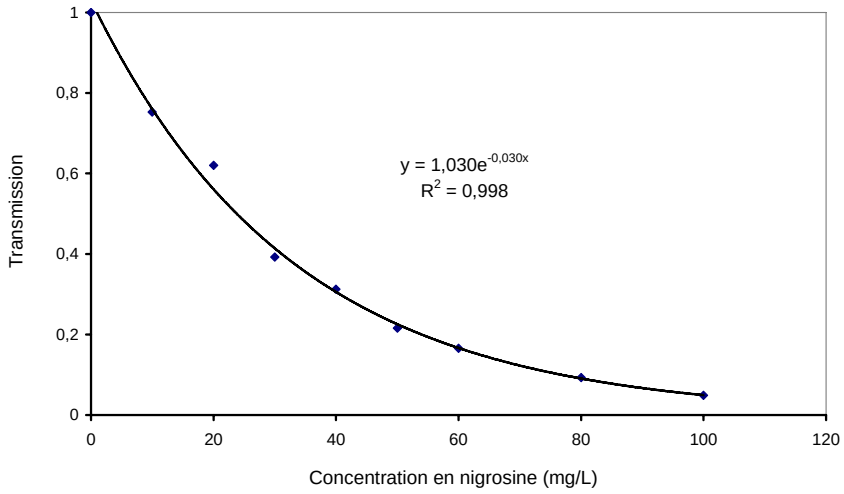


Figure 4.15 : Transmission en fonction de la concentration en nigrosine

Cependant, comme expliqué précédemment, la mesure réalisée avec le radiomètre ne permet pas d'avoir accès directement à la valeur de l'intensité réelle en UVA reçue. De plus, il est à envisager que la nigrosine n'absorbe pas de manière équivalente les longueurs d'onde comprise dans la gamme du spectre de la lampe, à savoir de 350 à 400 nm.
A cet effet, des mesures de l'absorbance des solutions de nigrosine ont été réalisées, sur le domaine du spectre de la lampe UV Philips 18 W.

2.4.3.2.2 Evaluation de la transmission d'une solution de nigrosine en fonction de la longueur d'onde

Des mesures d'absorbance sont réalisées entre 200 et 600 nm à l'aide d'un spectrophotomètre et une cellule de quartz de 1 cm de largeur pour différentes concentrations en nigrosine.
L'absorbance est une mesure sans unité, la transmission quant à elle ne peut pas excéder la valeur 1. Sachant que l'absorbance et la transmission sont liées par $A = -\log T$, les valeurs

d'absorbance sont transformées en transmission et centrées sur le domaine du spectre de la lampe UV, à savoir entre 350 et 400 nm.

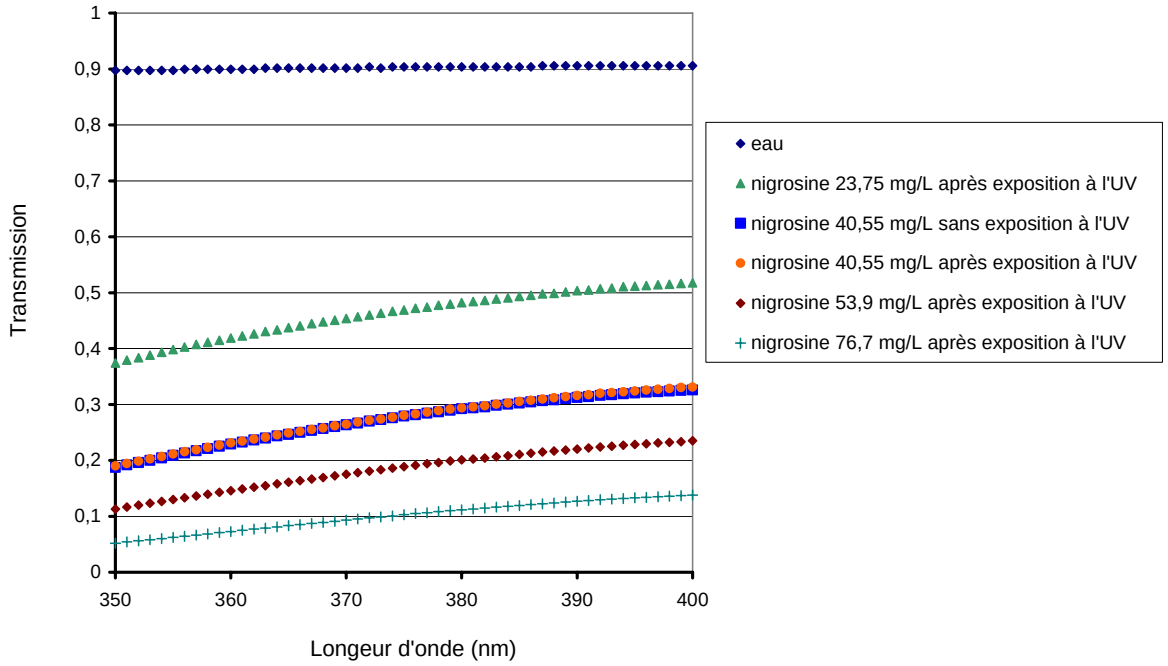


Figure 4.16 : Transmission des solutions de nigrosine en fonction de la longueur d'onde

D'une part, l'influence de l'exposition à l'UV est testée sur une solution de nigrosine en mesurant l'absorbance de cette solution avant et après une exposition de plusieurs dizaines d'heures à l'UV. En vu des courbes obtenues, l'illumination sous UV d'une solution de nigrosine n'affecte pas ces propriétés optiques.

D'autre part, une influence de la longueur d'onde comprise entre 350 et 400 nm sur la transmission des solutions de nigrosine est observable. Cependant, prendre en compte la transmission de chaque longueur d'onde ou effectuer une moyenne (en prenant la valeur de la transmission de la longueur d'onde sur laquelle est centrée le spectre d'émission de la lampe UV, soit 368 nm) conduit à des écarts inférieurs à 25%.
Il peut être alors considéré que les solutions de nigrosine sont caractérisables par un coefficient d'absorption moyen.

2.4.3.2.3 Caractérisation des solutions de nigrosine par un coefficient d'absorption et validation avec le logiciel SPEOS

L'objectif est de déterminer le coefficient moyen d'absorption des solutions de nigrosine à partir des mesures expérimentales de transmission avec le radiomètre et ensuite de valider les résultats obtenus à l'aide du logiciel d'optique SPEOS.
Les coefficients moyen d'absorption sont évalués à partir d'une loi de Beer-Lambert, à savoir qu'en considérant une transmission de 100 % pour la solution d'eau, l'intensité mesurée par la cellule du détecteur s'exprime par :

$$I_{100\%} = I_0 e^{-2a_{verre}e_{verre}} e^{-a_{eau}e_{eau}} \quad (4.5)$$

Avec I_0 : l'intensité émise

a_{verre} : l'absorption du verre, soit 4.10^{-4} mm^{-1}

e_{verre} : l'épaisseur de la paroi du verre de la cellule, soit 2,8 mm

a_{eau} : l'absorption de l'eau, soit $1{,}4.10^{-4}$ mm^{-1}

e_{eau} : l'épaisseur de la couche d'eau dans la cellule, soit 8,5 mm

L'intensité mesurée par le radiomètre lorsqu'une solution de nigrosine est placée dans la cellule en verre s'exprime selon :

$$I_{X\%} = I_0 e^{-2a_{\text{verre}}e_{\text{verre}}} e^{-a_{\text{mélange nigrosine}}\ e_{\text{eau}}} \tag{4.6}$$

Avec $a_{\text{mélange nigrosine}}$: l'absorption de la solution de nigrosine en mm^{-1}

En combinant les expressions (4.5) et (4.6), le coefficient d'absorption de la solution de nigrosine peut être déterminée par :

$$a_{\text{mélange nigrosine}} = a_{eau} + \frac{1}{e_{eau}} \ln \frac{I_{100\%}}{I_{X\%}} \tag{4.7}$$

A partir des mesures expérimentales avec le radiomètre, les coefficients d'absorption de chaque solution peuvent alors être déterminés. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Concentration en nigrosine ($mg.L^{-1}$)	**Mesure de l'intensité avec le radiomètre ($W.m^{-2}$)**	**Coefficient d'absorption (mm^{-1})**
0 (eau)	20,6	0
12,17	15,2	$3{,}75.10^{-2}$
23,75	10,7	$7{,}71.10^{-2}$
40,55	6,2	$14{,}1.10^{-2}$
53,9	4,2	$18{,}7.10^{-2}$
76,7	2,15	$26{,}6.10^{-2}$

Tableau 4.6 : Détermination des coefficients d'absorption moyens des solutions de nigrosine

Les résultats obtenus sont validés avec le logiciel SPEOS. Des cartes d'éclairement sont modélisées en utilisant les coefficients d'absorption obtenus précédemment.

Concentration en nigrosine ($mg.L^{-1}$)	**Mesure de l'intensité avec le radiomètre ($W.m^{-2}$)**	**Intensité déterminée avec le logiciel SPEOS ($W.m^{-2}$)**
0 (eau)	20,6	34
12,17	15,2	25
23,75	10,7	18
40,55	6,2	10,5
53,9	4,2	7,25
76,7	2,15	3,6

Tableau 4.7 : Validation des valeurs des coefficients d'absorption moyens des solutions de nigrosine avec le logiciel SPEOS

Un facteur constant de 0,6 est obtenu entre les mesures d'intensité réalisées avec le radiomètre et celles déterminées par le logiciel SPEOS pour les six intensités, permettant ainsi la validation des coefficients d'absorption déterminés précédemment (cf partie 2.4.3.1.2).

2.4.3.2.4 Evaluation de l'intensité reçue par le dioxyde de titane dans le réacteur annulaire

A l'aide du logiciel SPEOS, l'intensité reçue par le TiO_2 peut être évaluée en tenant compte de la géométrie du réacteur annulaire, des propriétés optiques des matériaux ainsi que des caractéristiques du spectre de la lampe UV.
L'inconnue est l'intensité lumineuse absorbée par le revêtement de TiO_2, à défaut un coefficient d'absorption moyen de 65 % constant sur toutes les longueurs d'onde est utilisé. Avec les coefficients d'absorption des solutions de nigrosine déterminés précédemment, les intensités reçues par le TiO_2 dans le réacteur annulaire, selon la concentration de nigrosine utilisée dans la veine de recirculation, sont évaluées à l'aide du logiciel SPEOS. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.8.

Concentration en nigrosine ($mg.L^{-1}$)	**Intensité déterminée avec le logiciel SPEOS ($W.m^{-2}$)**
0 (eau)	39,5
12,17	23,7
23,75	15,5
40,55	8
53,9	5,2
76,7	2,5

Tableau 4.8 : Intensité lumineuse reçue par le TiO_2 dans le réacteur annulaire en fonction de la concentration de la solution de nigrosine

2.4.4 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE ET DU TEMPS DE PASSAGE

Pour l'ensemble des essais expérimentaux, à même temps de passage, le taux de conversion augmente lorsque la concentration initiale diminue. A même concentration initiale, le taux de conversion augmente avec le temps de passage.
Ces deux tendances sont présentées sur la figure 4.17 pour une intensité lumineuse moyenne reçue par le TiO_2 de 15,5 $W.m^{-2}$, une concentration initiale variant de 5 à 95 ppm et un temps de passage de 11 à 35 s.

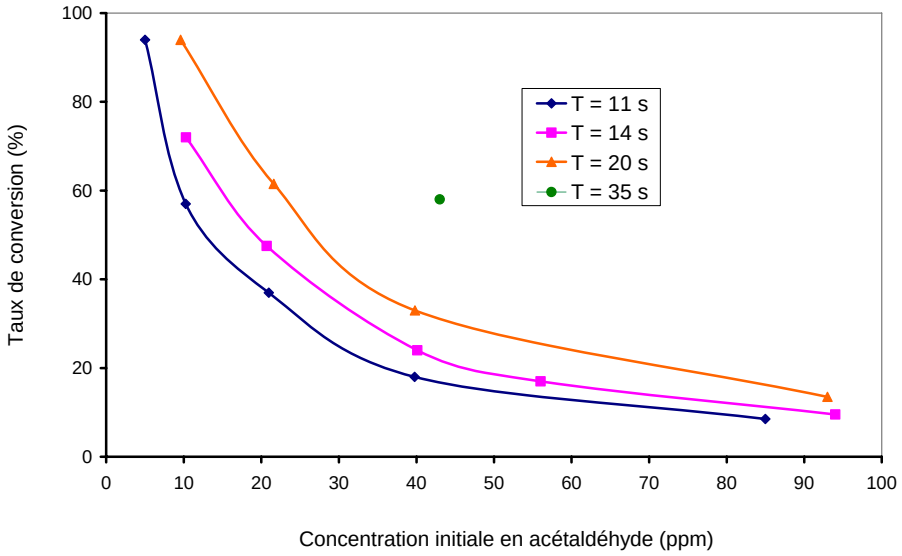


Figure 4.17 : Influence du temps de passage sur le taux de conversion pour une concentration initiale en polluant comprise entre 5 et 95 ppm et une intensité lumineuse incidente sur le TiO_2 de 15,5 $W.m^{-2}$

L'impact du temps de passage est plus important aux faibles concentrations.

2.4.5 BILAN EN CARBONE ET INTERMEDIAIRES

La concentration en CO_2 généré par la réaction de dégradation de l'acétaldéhyde est mesurée. Il est observé que la concentration de CO_2 mesurée correspond aux nombres de carbone de l'acétaldéhyde détruits à plus ou moins 10 %. D'autre part, aucun intermédiaire n'a été détecté lors des essais expérimentaux réalisés. Aucun intermédiaire n'est donc généré dans des concentrations comparables à celle de la concentration initiale en acétaldéhyde injecté.

Afin d'illustrer ces conclusions, l'étude de la dégradation photocatalytique de 7,2 ppm d'acétaldéhyde pour une intensité lumineuse incidente de 8 $W.m^{-2}$ en fonction du temps de passage est considérée (Fig.4.18).

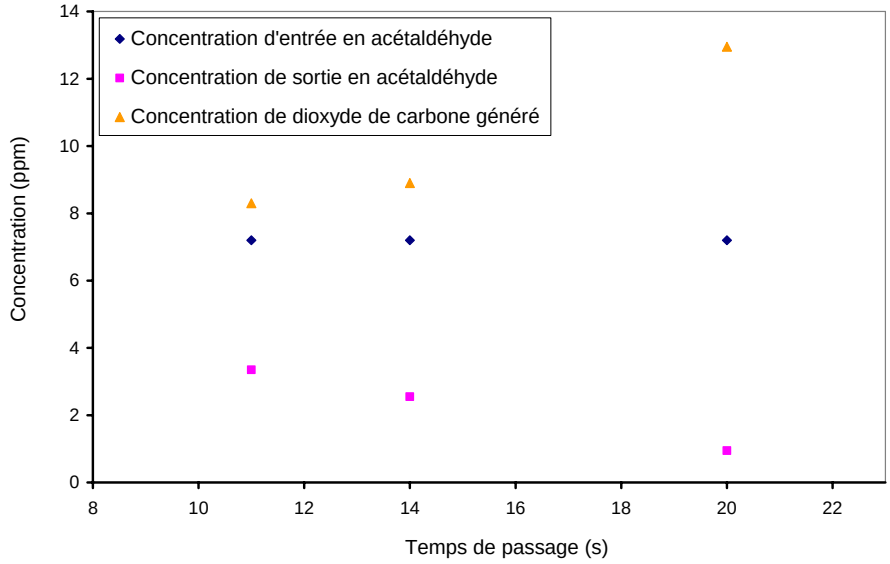


Figure 4.18 : Courbes de concentration de sortie en acétaldéhyde et de concentration en CO_2 généré pour une concentration initiale de 7,2 ppm en acétaldéhyde et une intensité lumineuse incidente sur le TiO_2 de 8 $W.m^{-2}$ en fonction du temps de passage

Le bilan en nombre de carbone est réalisé en considérant d'une part l'entrée du réacteur et d'autre part la sortie (Tab.4.9) :

Temps de passage (s)	Nombre de carbone en entrée (ppm) = 2*Concentration en acétaldéhyde	Nombre de carbone en sortie (ppm) = 2*Concentration en acétaldéhyde + Concentration en CO_2	Ecart (%)
11	14,4	15	4
14	14,4	14	3
20	14,4	14,85	3

Tableau 4.9 : Bilan en nombre de carbone pour une concentration initiale en acétaldéhyde de 7 ppm et une intensité lumineuse incidente de 8 W.m^{-2}

2.4.6 DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA VITESSE INITIALE ET VITESSE COURANTE A PARTIR DE LA VARIATION DU TEMPS DE PASSAGE AVEC L'HYPOTHESE D'UN ECOULEMENT PISTON

2.4.6.1 Principe de la détermination des vitesses volumiques

La vitesse de réaction r peut être définie de manière volumique, soit r en mol.s^{-1}.m^{-3}. Avec l'hypothèse d'un réacteur piston fonctionnant en régime permanent, le débit volumique étant constant entre l'entrée et la sortie du réacteur, la vitesse de disparition r_j du réactif j s'écrit alors (cf Chapitre II, partie 3):

$$r_j = -\left(\frac{dC_j}{d\tau}\right) \tag{4.8}$$

Avec τ : le temps de passage (s)
C_j : la concentration en réactif (mol.m^{-3})

Il est alors possible de déterminer expérimentalement la vitesse de réaction en traçant la concentration de sortie du polluant en fonction du temps de passage pour une concentration initiale en polluant donnée. La pente de la tangente à la courbe en un point de fonctionnement fournit en effet la valeur de la vitesse courante, la vitesse initiale pouvant être déterminée par extrapolation à un temps de passage nul (cf Chapitre II, partie 3).

La façon de procéder pour modifier le temps de passage n'a pas d'impact sur la valeur de la vitesse si l'on est en régime chimique.

2.4.6.2 Etude à temps de passage constant : validation du régime chimique

Afin de valider que l'étape limitante est la réaction chimique, des études sont réalisées à même temps de passage en modifiant le débit volumique et donc nécessairement en ajustant le volume actif du réacteur. De part la géométrie du réacteur et la disposition des plaques d'acier, le temps de passage est directement lié à la hauteur de plaques d'acier qui sont placées selon l'axe de la lampe UV.

Le réacteur est constitué de trois plaques d'acier couvertes de TiO_2 de 10 cm de hauteur chacune. En adaptant le débit, il est possible de travailler à temps de passage constant pour une, deux et trois hauteurs de plaque.

Cette étude à temps de passage constant a été menée pour différentes concentrations initiales et avec différentes intensités reçues par le TiO_2. Les résultats obtenus sont très satisfaisants, les valeurs des taux de conversion étant quasiment les mêmes pour un même temps de passage quelque soit la valeur du débit volumique [Annexe 4.8].
Pour les gammes de débit et concentrations étudiées, le régime est donc chimique.

2.4.6.3 Détermination expérimentale des vitesses

Cette mesure expérimentale de la vitesse courante est réalisée pour plusieurs concentrations initiales en acétaldéhyde avec différentes intensités lumineuses reçues par l'échantillon de TiO_2. Dix courbes de concentration d'acétaldéhyde en sortie du réacteur en fonction du temps de passage sont ainsi réalisées [Annexe 4.9].
Les courbes de deux cas extrêmes de conditions opératoires sont présentées ci-dessous, le premier correspond à une concentration initiale de 40 ppm et une intensité lumineuse incidente de 39,5 $W.m^{-2}$ et le deuxième à une concentration initiale de 3 ppm et une intensité lumineuse incidente de 2,5 $W.m^{-2}$:

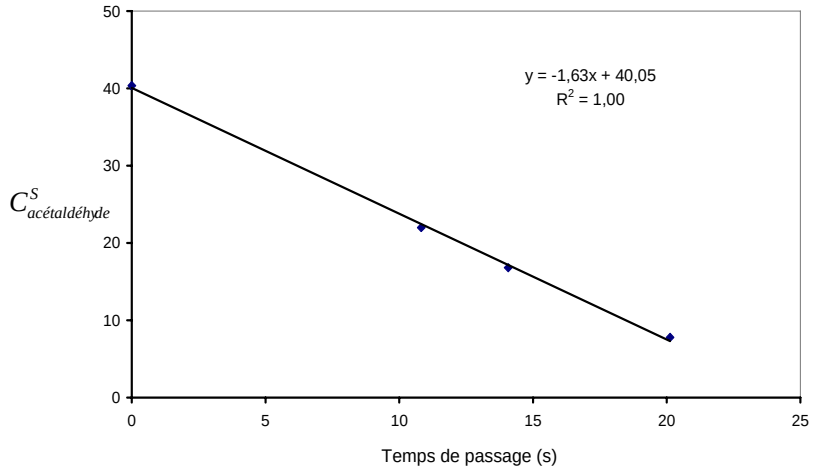


Figure 4.19 : Concentration de sortie en fonction du temps de passage pour une intensité lumineuse incidente de 39,5 $W.m^{-2}$ et une concentration initiale de 40 ppm

Les points sont modélisés par une droite d'équation affine. La pente étant constante, la vitesse initiale est égale à la vitesse courante sur la gamme de temps de passage étudié.

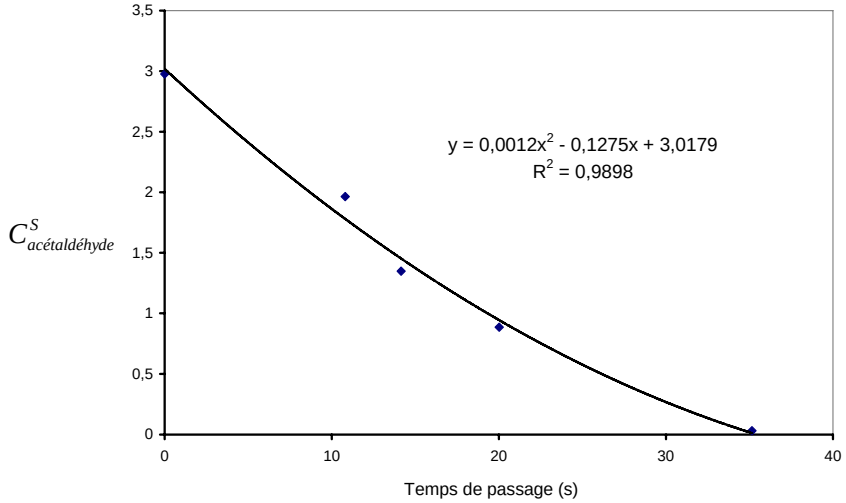


Figure 4.20 : Concentration de sortie en fonction du temps de passage pour une intensité lumineuse incidente de 2,5 W.m^{-2} et une concentration initiale de 3 ppm

Les points sont modélisés par une exponentielle décroissante, la vitesse courante diminue légèrement avec le temps de passage.

Les valeurs des vitesses volumiques initiales en fonction de l'intensité lumineuse incidente et de la concentration initiale sont résumées dans le tableau 4.10.

Intensité lumineuse incidente sur le TiO_2 (W.m^{-2})	**Concentration initiale en acétaldéhyde (ppm)**	**Vitesse volumique initiale (mol.m^{-3}.s^{-1})**
39,5	40	$6{,}6.10^{-5}$
	20	$5{,}9.10^{-5}$
23,7	40	$4{,}0.10^{-5}$
15,5	40	$2{,}7.10^{-5}$
	10	$2{,}3.10^{-5}$
8	7	$1{,}6.10^{-5}$
5,2	5	$0{,}11.10^{-5}$
2,5	5	$0{,}58.10^{-5}$
	4	$0{,}54.10^{-5}$
	3	$0{,}52.10^{-5}$

Tableau 4.10 : Vitesse volumique initiale en fonction de l'intensité lumineuse et de la concentration initiale

A intensité constante, la vitesse volumique initiale augmente avec la concentration initiale et à concentration initiale constante, la vitesse volumique initiale augmente avec l'intensité lumineuse incidente sur le TiO_2.

2.4.7 MODELISATION DE LA REACTION CHIMIQUE PAR UNE LOI DE LANGMUIR-HINSHELWOOD AVEC L'HYPOTHESE D'UN ECOULEMENT PISTON

2.4.7.1 Couplage de l'écoulement piston et du modèle de Langmuir-Hinshelwood

Un modèle de Langmuir-Hinshelwood monomoléculaire ne tenant pas compte de l'adsorption de l'eau et des produits (cf Chapitre II, partie 1) est utilisé pour décrire la réaction photocatalytique. En considérant un écoulement piston (cf Chapitre II, partie 3) avec comme paramètre extensif la surface géométrique du catalyseur, le bilan de matière sur l'acétaldéhyde s'établit selon :

$$r = \frac{kKC}{1+KC} = -Q\frac{dC}{dS} \tag{4.9}$$

Avec r : la vitesse de réaction ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
k : la constante de vitesse apparente du modèle de Langmuir-Hinshelwood ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
K : la constante d'adsorption du modèle de Langmuir-Hinshelwood ($m^3.mol^{-1}$)
C : la concentration en acétaldéhyde ($mol.m^{-3}$)
Q : le débit volumique ($m^3.s^{-1}$)
S : la surface géométrique illuminée du catalyseur (m^2)

Après intégration entre l'entrée et la sortie du réacteur, l'expression suivante est obtenue :

$$\frac{1}{kK} - \frac{1}{k}\frac{XF_e}{Q\ln(1-X)} = -\frac{S}{Q\ln(1-X)} \tag{4.10}$$

Avec X : le taux de conversion
F_e : le flux molaire d'acétaldéhyde à l'entrée du réacteur ($mol.s^{-1}$)

Si les hypothèses d'un écoulement piston et d'une réaction chimique modélisable par la loi de Langmuir-Hinshelwood sont valables, le tracé de $-\frac{S}{Q\ln(1-X)}$ vs $\frac{XF_e}{Q\ln(1-X)}$ doit donner une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent alors de remonter à la constante de vitesse k ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) et à la constante d'adsorption K ($m^3.mol^{-1}$).

2.4.7.2 Détermination des vitesses surfaciques à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood

Pour chaque intensité lumineuse reçue par le TiO_2, plusieurs points expérimentaux sont réalisés en faisant varier la concentration initiale et le temps de passage.
Les régressions linéaires réalisées pour six intensités lumineuses différentes donnent des résultats satisfaisants, une droite étant chaque fois obtenue [Annexe 4.10].
La régression linéaire ainsi que la courbe représentant la vitesse surfacique en fonction de la concentration initiale pour les points expérimentaux réalisés à 39,5 $W.m^2$ et 2,5 $W.m^2$ sont représentées respectivement sur les figures 4.21 et 4.22.

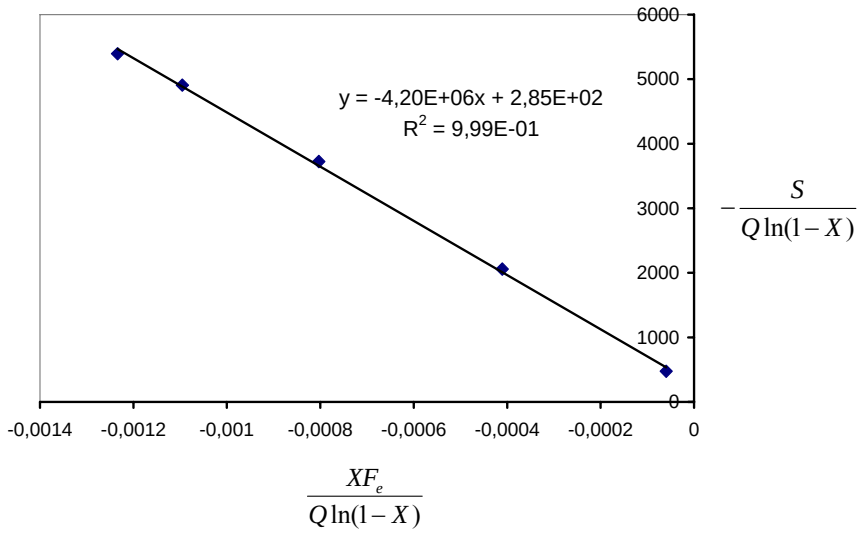


Figure 4.21 : Régression linéaire sur les points expérimentaux réalisés à 39,5 W.m^{-2} afin de déterminer les paramètres cinétiques k et K

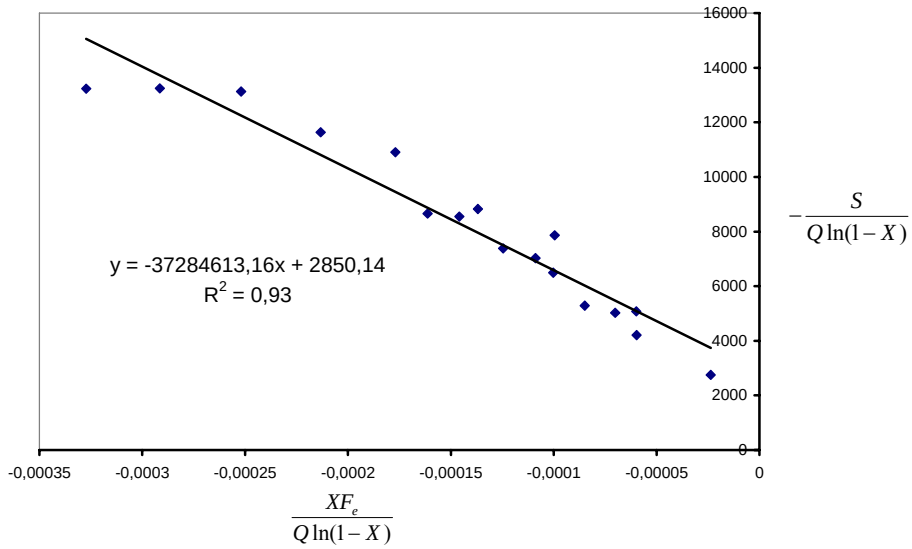


Figure 4.22 : Régression linéaire sur les points expérimentaux réalisés à 2,5 W.m^{-2} afin de déterminer les paramètres cinétiques k et K

La régression linéaire étant satisfaisante, la vitesse de réaction peut être déterminée avec l'expression (4.9) à partir des valeurs de k et K (Fig. 4.23 et 4.24).

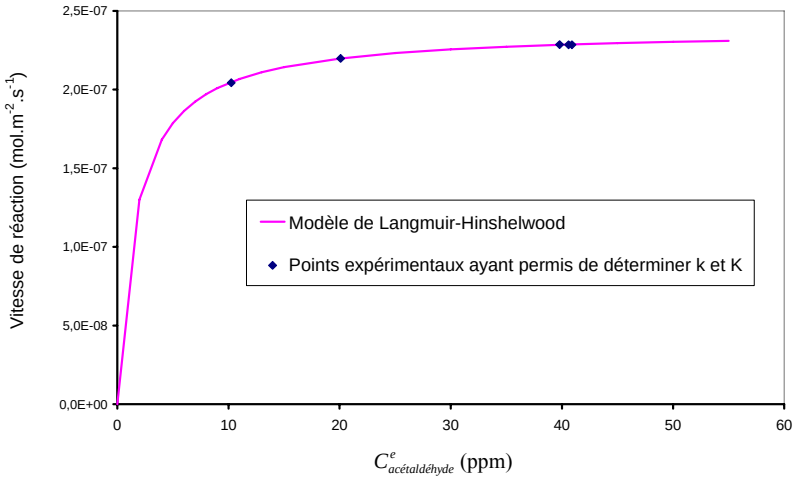


Figure 4.23 : Détermination de la vitesse surfacique de réaction en fonction de la concentration initiale en acétaldéhyde pour une intensité de 39,5 W.m^{-2} en se basant sur une loi de Langmuir-Hinshelwood

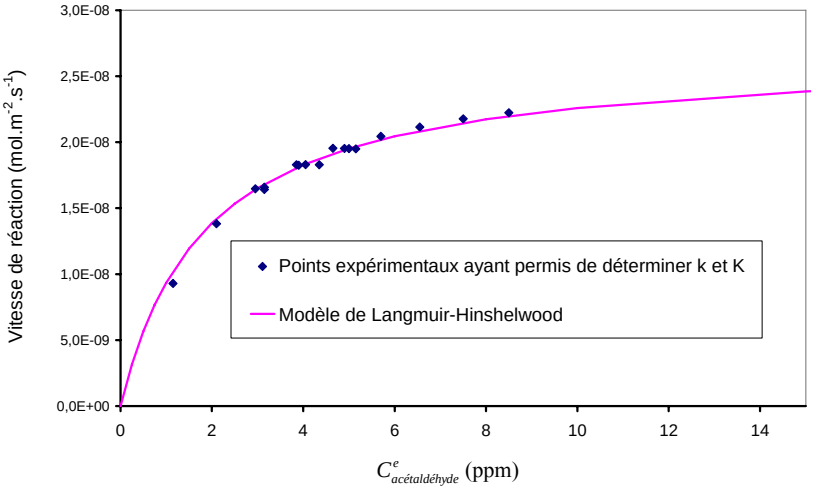


Figure 4.24 : Détermination de la vitesse surfacique de réaction en fonction de la concentration initiale en acétaldéhyde pour une intensité de 2,5 W.m^{-2} en se basant sur une loi de Langmuir-Hinshelwood

Il est à préciser que l'obtention de points expérimentaux sur la partie linéaire de la courbe n'est pas aisée puisqu'ils correspondent à des conversions proches de 100 %.

Les valeurs des paramètres k et K déterminés pour chaque intensité lumineuse sont résumées dans le tableau 4.11.

Intensité déterminée avec le logiciel SPEOS (W.m^{-2})	**k (mol.m^{-2}.s^{-1})**	**K (m^3.mol^{-1})**
39,5	$2{,}4.10^{-7}$	1.10^4
23,7	$1{,}4.10^{-7}$	1.10^4
15,5	$0{,}94.10^{-7}$	2.10^4
8	$0{,}75.10^{-7}$	2.10^4
5,2	$0{,}43.10^{-7}$	2.10^4
2,5	$0{,}27.10^{-7}$	1.10^4

Tableau 4.11 : Valeurs des paramètres de Langmuir-Hinshelwood en fonction de l'intensité lumineuse

La constante d'adsorption ne semble pas dépendre de l'intensité lumineuse incidente, la dépendance de la constante de vitesse à l'intensité est décrite dans le paragraphe 2.4.8.

2.4.7.3 Evaluation de la capacité du modèle à prédire les taux de conversion

Afin de tester la capacité du modèle à prédire le taux de conversion pour une condition opératoire donnée (concentration initiale, temps de passage, volume de réacteur), de nouvelles séries d'essais sont étudiées.
En se basant sur les paramètres cinétiques déterminés précédemment, les taux de conversion pour une nouvelle série d'expériences réalisée à 39,5 $W.m^{-2}$ et l'autre à 15,5 $W.m^{-2}$ sont prédits et comparés à l'expérience. L'ensemble des résultats est présenté en Annexe 4.11. La différence entre le taux de conversion théorique et celui déterminé expérimentalement est inférieure à 10 % pour les conditions étudiées.

2.4.7.4 Comparaison des vitesses déterminées par le modèle de Langmuir-Hinshelwood et des vitesses déterminées en faisant varier le temps de passage

La vitesse surfacique déterminée à l'aide du modèle de Langmuir-Hinshelwood est une vitesse initiale. En utilisant la surface de TiO_2 et le volume du réacteur, les deux vitesses obtenues par deux méthodes distinctes (à partir de la courbe de concentration d'acétaldéhyde en sortie du réacteur en fonction du temps de passage et à partir du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood), peuvent être comparées en les ramenant dans les mêmes unités.

$$r(mol.m^{-3}.s^{-1}) = r(mol.m^{-2}.s^{-1})\frac{S}{V} \qquad (4.11)$$

Avec S : la surface géométrique illuminée du TiO_2 (m^2)
V : le volume actif du photoréacteur (m^3)

Les résultats obtenus sont très satisfaisants, les différences relatives obtenues entre les deux vitesses sont inférieures à 11% pour l'ensemble des points testés [Annexe 4.12].

2.4.7.5 Comparaison des vitesses de dégradation obtenues en réacteur fermé et en réacteur ouvert

Seules les vitesses surfaciques, en opposition aux vitesses volumiques, peuvent être comparées dans le cadre d'étude de photoréacteurs différents. Le catalyseur utilisé dans le réacteur annulaire a également été caractérisé dans le réacteur fermé selon le protocole décrit dans le chapitre III, partie 5. L'évolution temporelle de la concentration en acétaldéhyde et la modélisation permettant de déterminer les paramètres k et K du modèle de Langmuir-Hinshelwood, en se basant sur l'ensemble de la courbe, sont présentées en Annexe 4.13. Les valeurs des paramètres obtenus sont les suivantes : $k = 0{,}08\ ppm.min^{-1}$ et $K = 0{,}4\ ppm^{-1}$. Les conditions opératoires dans le réacteur fermé ne sont pas les mêmes que dans le réacteur annulaire, le principal objectif est de pouvoir comparer l'ordre de grandeur des vitesses surfaciques de dégradation. Les conditions opératoires et les résultats en terme de paramètres cinétiques sont résumés dans le tableau 4.12.

	$I_{incidente}$ (W.m^{-2})	T (°C)	P (mbar)	k (mol.m^{-2}.s^{-1})	K (m^3.mol^{-1})
Réacteur fermé	67	20	1000	$6{,}8.10^{-7}$	1.10^4
Réacteur annulaire	39,5	30	1030	$2{,}4.10^{-7}$	$1{,}5.10^4$

Tableau 4.12 : Comparaison des vitesses surfaciques obtenues dans le réacteur fermé et le réacteur annulaire

Le même ordre de grandeur est obtenu pour la constante de vitesse k et la constante d'adsorption K.

2.4.8 LOI RELIANT LA CONSTANTE DE VITESSE DE REACTION ET L'INTENSITE LUMINEUSE INCIDENTE

Les valeurs de la constante de vitesse k obtenues pour chaque série d'essais expérimentaux réalisés à même intensité lumineuse (cf Tab.4.11) sont représentés en fonction de l'intensité incidente sur le TiO_2.

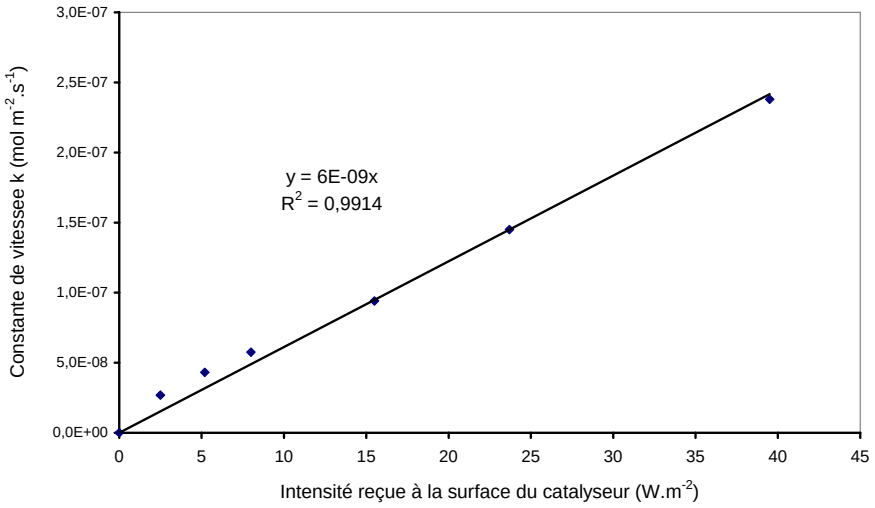


Figure 4.25 : Dépendance de la constante de vitesse à l'intensité lumineuse

Une dépendance quasiment linéaire de la constante de vitesse à l'intensité lumineuse est obtenue, soit :

$$r \alpha I^1 \qquad (4.12)$$

La gamme d'intensité lumineuse étudiée est donc optimale pour la vitesse de dégradation sur les plages de concentration considérées (cf Chapitre II, partie 2).

2.5 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA CONCENTRATION EN EAU

Les influences de la température et de l'eau sur la réaction de dégradation photocatalytique de l'acétaldéhyde ont été étudiées dans un premier temps d'un point de vue qualitatif, c'est-à-dire en observant l'impact de ces paramètres sur la conversion du polluant. En considérant ensuite une loi de Langmuir-Hinshelwood monomoléculaire, les influences de la température et de la concentration en eau sur les paramètres cinétiques ont été évaluées.

2.5.1 CONTROLE DE LA TEMPERATURE ET DU TAUX D'HUMIDITE

2.5.1.1 Variation et mesure de la température

La température au sein de l'espace annulaire et a fortiori celle de la plaque d'inox recouverte de TiO_2 est contrôlée à l'aide d'une circulation d'eau dans une double enveloppe.
A l'aide de thermocouples, des mesures de température sont réalisées à l'entrée et la sortie du réacteur au niveau de l'espace annulaire, ainsi qu'un relevé de température au niveau de la plaque d'acier, du côté non actif. Sur une gamme de température comprise entre 15 et 70°C, la différence entre les trois points de mesure est toujours inférieure à 1°C en régime permanent. Il paraît donc raisonnable de conclure que la température dans l'espace annulaire à l'entrée et à la sortie du réacteur est la même que celle du dépôt de TiO_2. Un calcul thermique est mené afin de valider la mesure expérimentale de la température au niveau de la plaque d'inox [Annexe 4.14].

2.5.1.2 Variation et mesure du taux d'humidité

Le contrôle du taux d'humidité est décrit dans la partie 1 de ce chapitre. La mesure du taux d'humidité est effectuée avant le mélange avec le polluant. La vérification de l'étalonnage de l'hygromètre a été réalisée et est présentée en Annexe 4.5.

2.5.2 ETUDE QUALITATIVE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA CONCENTRATION EN EAU SUR LA CONVERSION D'ACETALDEHYDE

L'ensemble de cette étude qualitative est réalisé avec un débit volumique de 332 $NmL.min^{-1}$, une hauteur de plaques de 10 cm et une intensité lumineuse incidente sur le catalyseur de 15,5 $W.m^{-2}$.

2.5.2.1 Influence de la concentration initiale et de la température à concentration en eau constante (en ppm)

Deux concentrations initiales en acétaldéhyde sont étudiées, 10 et 20 ppm. La concentration en eau est fixée à 2000 ppm, ce qui correspond à 5 % d'humidité relative à 30°C. Le débit est fixé à 332 $NmL.min^{-1}$ pour l'ensemble des essais et la gamme de température balayée est comprise entre 15,5 °C et 70 °C. Le temps de passage varie alors en 11,5 s et 9,5 s. Cette différence de temps de passage entre les différents essais n'impacte pas de manière significative les résultats en terme de taux de conversion.

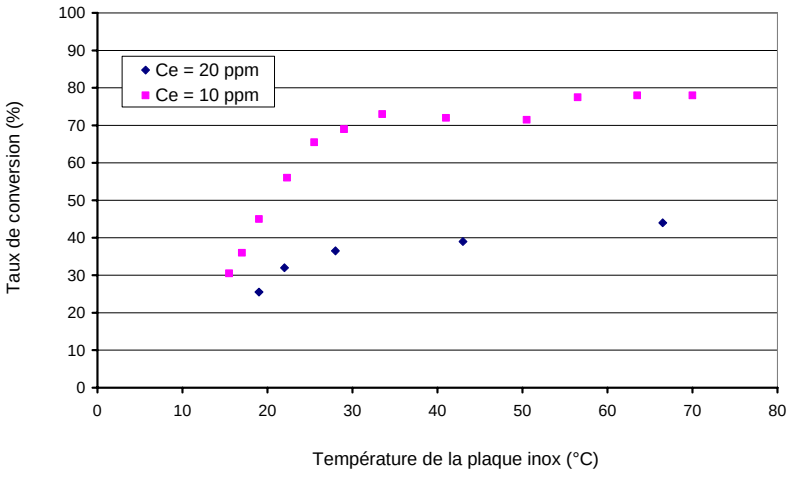


Figure 4.26 : Influence de la température sur la conversion d'acétaldéhyde pour deux concentrations initiales différentes

Globalement, la température favorise la conversion de l'acétaldéhyde, de manière linéaire jusqu'à environ 25 °C, au-delà de cette température, un palier de conversion semble atteint. L'effet bénéfique de la température est plus accentué pour la faible concentration initiale en acétaldéhyde.

2.5.2.2 Influence de la température et de la concentration en eau

Les influences de la température et de la concentration en eau (en ppm) sont étudiées pour une concentration initiale en polluant de 10 ppm.

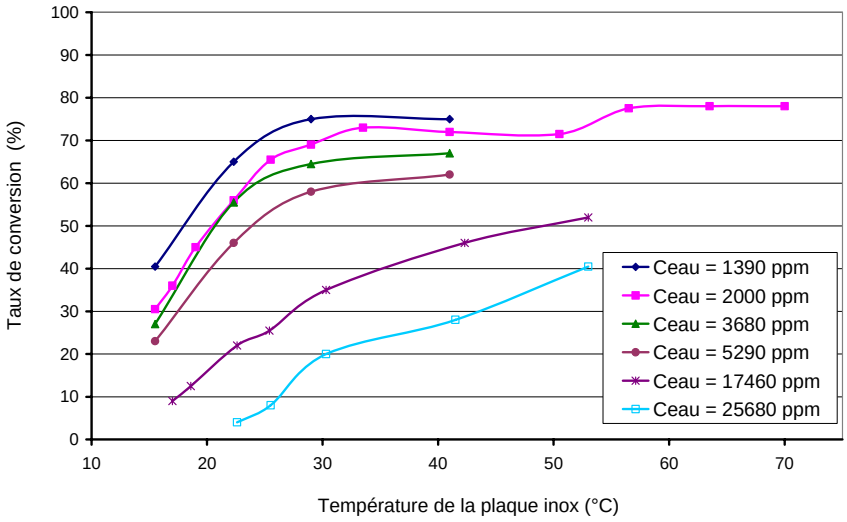


Figure 4.27 : Influence de la température et de la concentration en eau (ppm) sur la conversion d'acétaldéhyde pour une concentration initiale de 10 ppm

La correspondance entre la concentration en eau et le taux d'humidité relative est présentée dans le tableau 4.13 pour les températures de 17, 30 et 41 °C :

Concentration en eau (ppm)	Taux d'humidité relative théorique (%) T = 17 °C	Taux d'humidité relative théorique (%) T = 30 °C	Taux d'humidité relative théorique (%) T = 41 °C
1390	7	3,5	2
2000	10,5	4,85	2,5
3680	19,5	9	5
5290	28	13	7
17460	91	41	23
25680	Saturation	61	33

Tableau 4.13 : Correspondance entre la concentration en eau et le taux d'humidité relative

Comme observé précédemment, à concentration en eau (en ppm) constante, la conversion augmente avec la température. Pour les concentrations en eau les plus basses, un palier semble atteint à partir de 30°C. A température constante, la conversion en acétaldéhyde diminue fortement avec la concentration en eau. L'ensemble des courbes paraît converger vers une valeur commune, une conversion seuil comprise entre 70 et 80 %.

2.5.2.3 Influence du taux d'humidité

L'influence du taux d'humidité relative sur la conversion de l'acétaldéhyde est étudiée pour une concentration initiale en polluant de 10 ppm et une température fixée à 30°C.

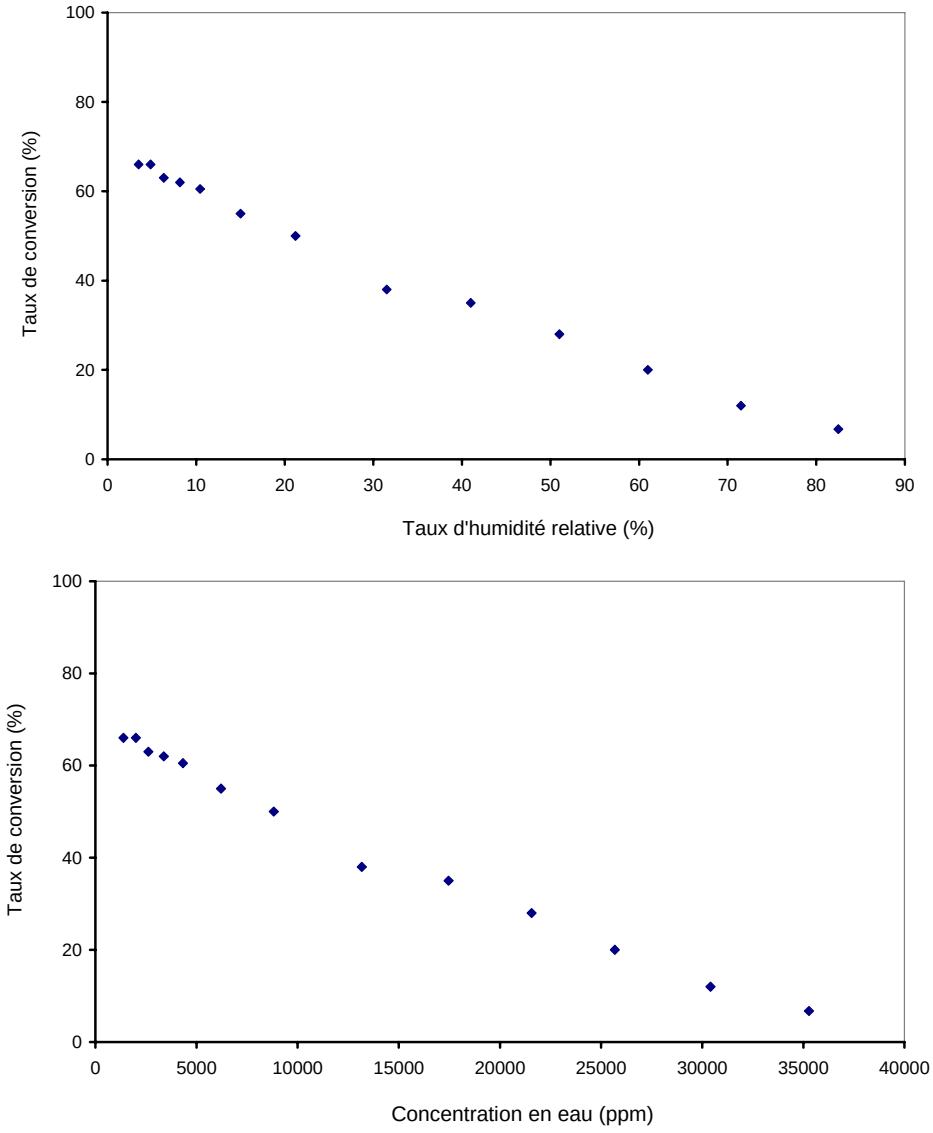


Figure 4.28 : Influence de l'eau sur la conversion d'acétaldéhyde pour une concentration initiale de 10 ppm

La conversion en acétaldéhyde diminue fortement lorsque la teneur en eau augmente. A la fin de cette campagne d'essais, les essais à 1390 et 2000 ppm d'eau ont été effectués à nouveau. Les mêmes taux de conversion ont été obtenus, le catalyseur n'est donc pas affecté par la montée en température et le passage répété d'eau.

2.5.3 ETUDE QUANTITATIVE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA CONCENTRATION EN EAU

Cette étude est réalisée à 765 $NmL.min^{-1}$ et avec une hauteur de plaques de 30 cm, soit un temps de passage de 14 s. L'intensité lumineuse incidente sur le TiO_2 est de 5,2 $W.m^{-2}$. La concentration initiale en acétaldéhyde varie entre 4 et 10 ppm, la température entre 22 et 34°C et la concentration en eau entre 2000 et 15000 ppm.

2.5.3.1 Influence de la température à concentration en eau constante (en ppm)

L'influence de la température est étudiée sur la gamme de 22 à 34 °C, pour des concentrations initiales en acétaldéhyde de 4, 5, 6, 8 et 10 ppm et une concentration en eau constante à 8000 ppm.

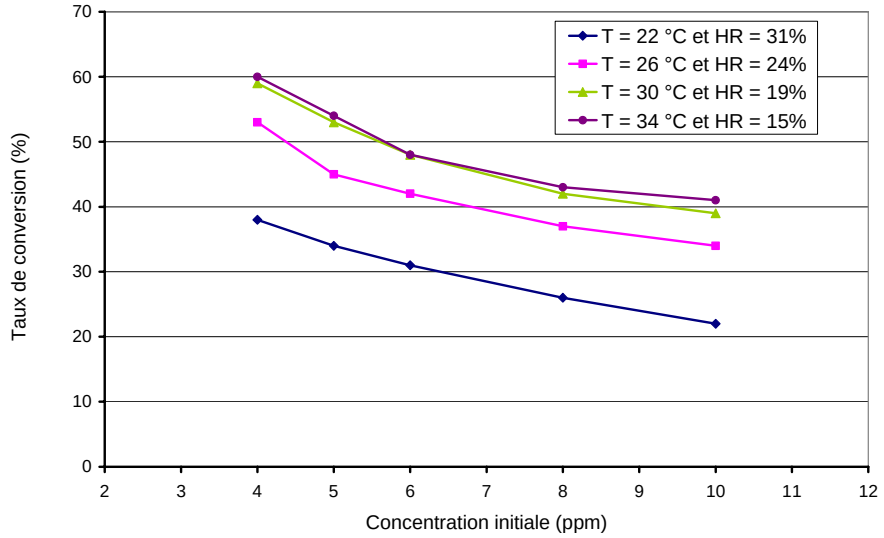


Figure 4.29 : Influence de la température pour des concentrations initiales comprises entre 4 et 10 ppm

Ces quatre courbes sont modélisées de manière satisfaisante par une loi de Langmuir-Hinshelwood monomoléculaire [Annexe 4.15]. Les paramètres cinétiques sont résumés dans le tableau 4.14.

Température (°C)	**k ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)**	**K ($m^3.mol^{-1}$)**
22	$2{,}9.10^{-8}$	7.10^3
26	$5{,}1.10^{-8}$	5.10^3
30	$5{,}8.10^{-8}$	5.10^3
34	$6{,}4.10^{-8}$	5.10^3

Tableau 4.14 : Paramètres cinétiques de Langmuir-Hinshelwood en fonction de la température

La constante de vitesse k semble augmenter avec la température, ce qui est en accord avec la loi d'Arrhénius (cf Chapitre II, partie 2). Aucune conclusion claire sur la variation de la constante d'adsorption K avec la température ne peut être proposée, cette grandeur paraît rester constante avec la température. Théoriquement, K devrait diminuer avec la température.

2.5.3.2 Influence de la concentration en eau à concentration initiale en polluant constante

L'influence de la concentration en eau est étudiée sur la gamme de 2000 à 15000 ppm pour une température fixée à 22°C, soit un taux d'humidité relative variant de 13 à 51 %.

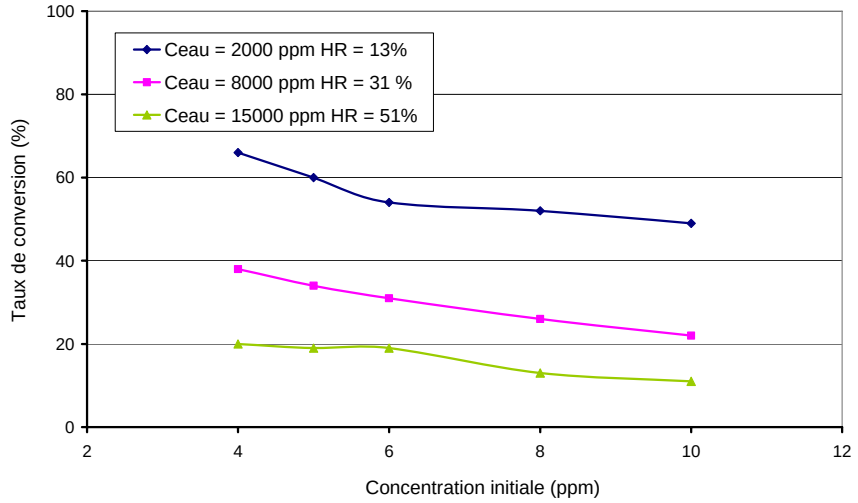


Figure 4.30 : Influence de la concentration eau pour des concentrations initiales comprises entre 4 et 10 ppm et une température fixée à 22°C

De même, ces trois courbes sont modélisées de manière satisfaisante par une loi de Langmuir-Hinshelwood monomoléculaire [Annexe 4.15]. Les paramètres cinétiques sont résumés dans le tableau 4.15.

Concentration en eau (ppm)	**k ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)**	**K ($m^3.mol^{-1}$)**
2000	$9{,}1.10^{-8}$	3.10^3
8000	$3{,}0.10^{-8}$	7.10^3
15000	$1{,}3.10^{-8}$	12.10^3

Tableau 4.15 : Paramètres cinétiques de Langmuir-Hinshelwood en fonction de la concentration en eau

La constante de vitesse k semble diminuer avec la concentration en eau, tandis que la constante d'adsorption K paraît augmenter. Cette observation est caractéristique de l'influence de l'eau sur la vitesse de dégradation de COV lorsque des films minces sont utilisés. L'eau a un effet négatif sur la conversion des polluants, ceci pourrait être lié à un phénomène de dissolution de ces composés dans la couche d'eau formée à la surface du catalyseur (cf Chapitre II, partie 2).

La température a un effet bénéfique sur la conversion de l'acétaldéhyde tandis que l'augmentation de la teneur en eau entraîne une forte diminution de la conversion du COV. Ces observations semblent liées à la nature du catalyseur : un film mince de TiO_2. Lors des modélisations cinétiques, il aurait été pertinent d'utiliser une loi de Langmuir-Hinshelwood bimoléculaire, c'est-à-dire en considérant le COV et l'eau. Cette modélisation n'a pas été entreprise dans le cadre de ce travail.
Deux autres études sur l'influence de la température et du taux d'humidité ont été réalisées dans d'autres conditions opératoires. Les mêmes observations qualitatives ont pu être faites : la température favorise la conversion tandis que la teneur en eau inhibe la dégradation. La dépendance des paramètres k et K à la température et la concentration en eau était par contre plus aléatoire.

2.6 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESENCE D'UN AUTRE COV : L'ACETONE

L'acétone est également un polluant de l'air intérieur. Il provient principalement des colles, peintures, solvants, vernis et isolants. Dans un premier temps, ce COV est étudié seul. La dégradation photocatalytique du mélange acétaldéhyde-acétone est caractérisée dans un second temps, notamment en comparant les taux de conversion de ces composés seuls et en mélange.
L'ensemble de l'étude est réalisé à 995 $NmL.min^{-1}$ et avec une hauteur de plaques de 30 cm, soit un temps de passage de 11 s. L'intensité lumineuse incidente sur le TiO_2 est de 8 $W.m^{-2}$.

2.6.1 ETUDE DE L'ACETONE SEUL

Quelque soit le temps d'allumage de la lampe UV (plusieurs dizaines de minutes ou plusieurs dizaines d'heures), le taux de conversion de l'acétone reste constant. Aucun intermédiaire ne reste adsorbé de manière significative. La minéralisation paraît complète, la concentration en CO_2 mesuré correspond à la concentration en acétone disparue.
Dans les mêmes conditions opératoires, à concentration initiale identique, le taux de conversion de l'acétone est nettement inférieur à celui de l'acétaldéhyde (Fig.4.31). Voronstov et al. mentionnent dans leur étude sur la dégradation photocatalytique de l'acétone que ce composé est moins facilement dégradé que l'acétaldéhyde [3].

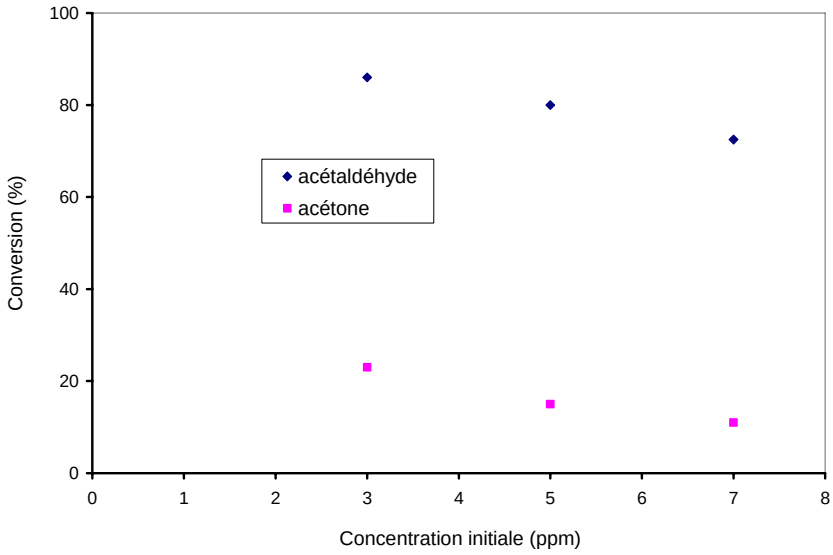


Figure 4.31 : Comparaison des conversions de l'acétone et de l'acétaldéhyde pour les mêmes conditions opératoires (30°C et 2000 ppm d'eau)

La dégradation de l'acétone, à l'instar de l'acétaldéhyde, est modélisable par une loi de Langmuir-Hinshelwood [Annexe 4.16].

L'influence de la température et du taux d'humidité relative sur la conversion de l'acétone ont été testées, les tendances obtenues sont représentées respectivement sur les figures 4.32 et 4.33.

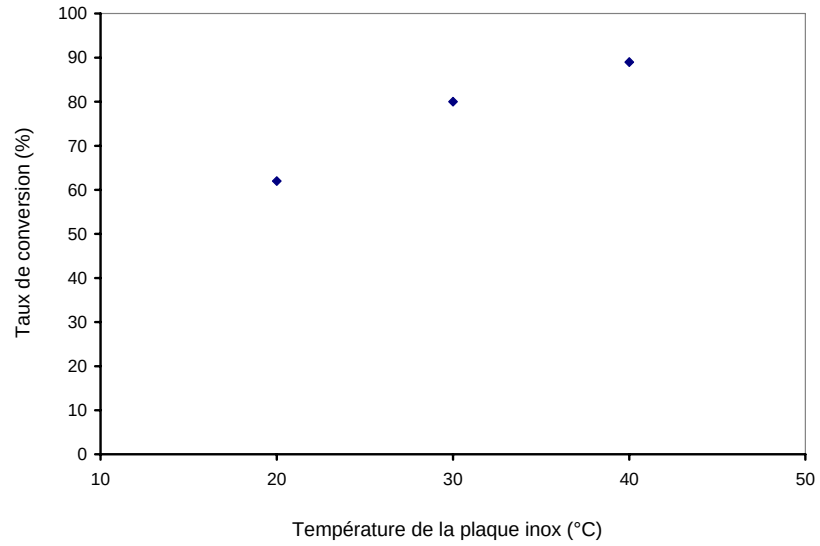


Figure 4.32 : Influence de la température sur la conversion de l'acétone pour une concentration initiale de 1 ppm et une concentration en eau de 2000 ppm

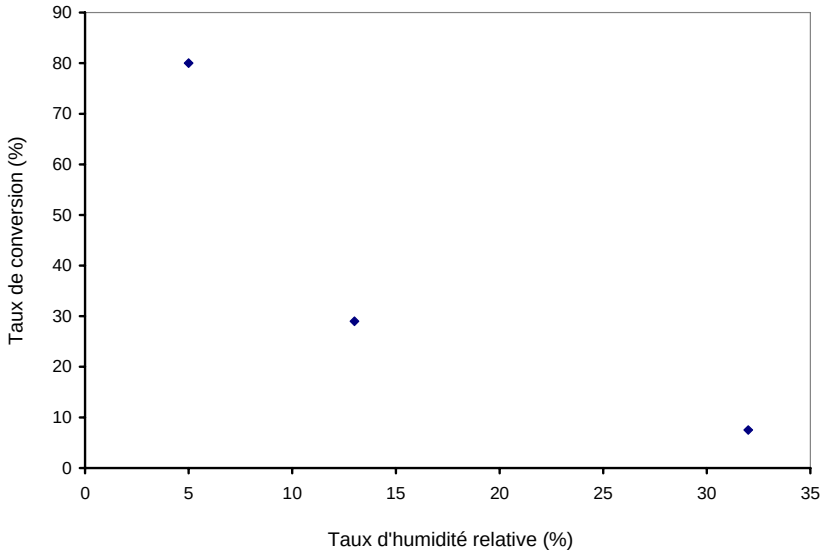


Figure 4.33 : Influence du taux d'humidité relative sur la conversion de l'acétone pour une concentration initiale de 1 ppm et une température de 30°C

Les mêmes tendances sont obtenues pour ce composé qu'avec l'acétaldéhyde, à savoir une augmentation de la conversion avec la température et une diminution relativement importante de la conversion avec le taux d'humidité.

2.6.2 ETUDE DU MELANGE ACETALDEHYDE ET ACETONE

L'objectif est d'estimer l'influence de la présence d'un deuxième COV sur la conversion du premier. Les conversions de l'acétaldéhyde lorsqu'il est seul et en présence d'acétone sont comparées et de même pour l'acétone. La température est fixée à 30 °C et la concentration en eau à 2000 ppm, soit un taux d'humidité relative de 5 %.

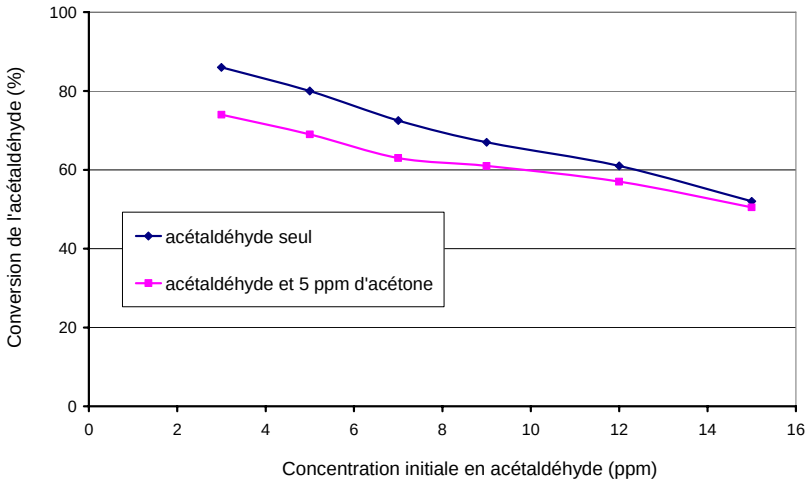


Figure 4.34 : Influence de la présence d'acétone sur la conversion d'acétaldéhyde

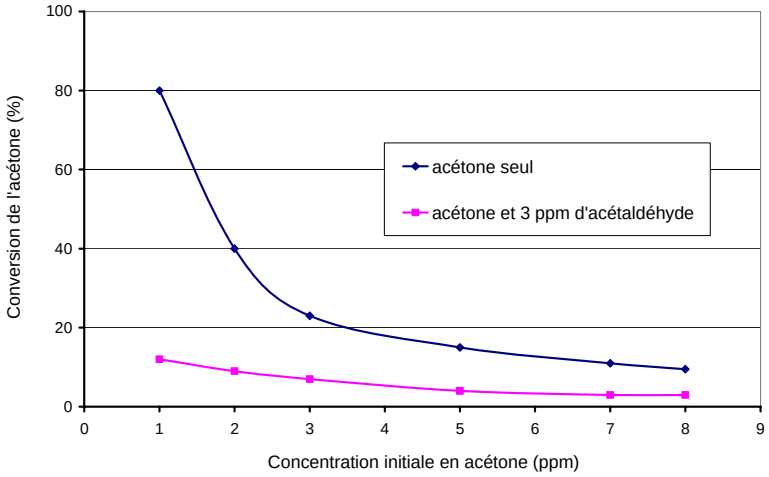


Figure 4.35 : Influence de la présence d'acétaldéhyde sur la conversion d'acétone

Un effet inhibiteur de la présence d'un autre COV sur la conversion de l'acétaldéhyde et de l'acétone est observable (cf Chapitre II, partie 2). Cependant, la présence de l'acétone affecte peu la conversion de l'acétaldéhyde, tandis que la présence d'acétaldéhyde a un impact important sur la conversion de l'acétone. Lorsque l'alimentation d'un des deux COV est stoppée, le deuxième COV recouvre son taux de conversion correspondant au cas où il était seul. L'acétaldéhyde et l'acétone s'adsorbent donc sur les mêmes sites actifs, l'acétaldéhyde semble avoir une plus grande affinité pour le TiO_2 que l'acétone.

3 CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Le dispositif expérimental est adapté à l'étude de dégradation photocatalytique de quelques ppm de COV. La géométrie du réacteur annulaire et les conditions opératoires utilisées permettent de se placer dans un régime où l'étape limitante est la réaction chimique. L'accès à la cinétique chimique est alors direct.
Les principaux paramètres ayant une influence sur la dégradation photocatalytique de COV (en accord avec la littérature) ont été testés en utilisant un catalyseur de TiO_2 sur acier réalisé par méthode PVD et l'acétaldéhyde ainsi que l'acétone comme polluants.

Les résultats de cette étude cinétique conduisent à plusieurs conclusions : (1) les conversions de l'acétaldéhyde et de l'acétone diminuent avec la concentration initiale et augmentent avec le temps de contact, (2) les vitesses de dégradation de chacun des deux COV testés sont modélisables par une loi de Langmuir-Hinshelwood monomoléculaire, (3) dans le cas des conditions expérimentales utilisées, la vitesse de dégradation de l'acétaldéhyde varie linéairement avec l'intensité lumineuse incidente, (4) la température favorise les conversions de chacun des deux COV tandis que la présence d'eau les inhibe, (5) en étudiant des concentrations de l'ordre de quelques ppm, il est observé que la présence du deuxième COV inhibe plus ou moins fortement la conversion du premier, (6) la minéralisation semble complète, si éventuellement des intermédiaires étaient générés, leurs concentrations ne seraient pas du même ordre de grandeur que celle du réactif, (7) le catalyseur conserve ses propriétés photocatalytiques au cours du temps, même après exposition à des températures supérieures à 70°C et des taux d'humidité supérieurs à 80 %.

Le réacteur annulaire, ainsi que le réacteur fermé étudié dans le chapitre III, ont pu être considérés comme des réacteurs idéaux (après validation expérimentale ou modélisation), permettant ainsi un accès relativement direct à la cinétique chimique. Or dans le cadre d'applications réelles, par exemple une pièce comportant un appareil de purification photocatalytique, l'écoulement est plus complexe et doit être nécessairement coupler à la réaction chimique pour rendre compte de la distribution spatio-temporelle en polluant. Les équations régissant l'écoulement ainsi que leurs méthodes de résolution numérique sont présentées dans le chapitre suivant. Un état de l'art sur l'utilité du couplage écoulement-réaction photocatalytique sera également développé.

REFERENCES DU CHAPITRE IV

[1] *US Environmental Protection Agency (EPA), Chemical engineering manual for the preparation of engineering assessment, 1991, Washington DC: US EPA office for toxic substances*

[2] *R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, The properties of gases and liquids properties, 4ème édition, McGraw-Hill, 1987, New York*

[3] *A.V. Vorontsov, E.N. Kurkin, E.N. Savinov, Study of TiO_2 deactivation during gaseous acetone photocatalytic oxidation, Journal of Catalysis, Volume 186, 1999, Pages 318-324*

CHAPITRE V :

Mécanique des fluides et résolution numérique : application et intérêt du couplage entre l'écoulement et la réaction chimique de photocatalyse

INTRODUCTION

Les réactions chimiques prennent rarement place au sein d'un réacteur idéal. Le transport des composés au sein de l'écoulement et la réaction chimique doivent être couplés pour représenter au mieux la réalité.

La première partie de ce chapitre est une synthèse consacrée à la mécanique des fluides et à la résolution numérique des équations régissant l'écoulement ainsi que le transport des composés. Les équations classiques de conservation sont présentées, suivi par une description du phénomène de turbulence, ainsi que sa modélisation, notamment avec le modèle $k-\varepsilon$. Enfin, une présentation de l'approche numérique de la mécanique des fluides (CFD pour Computational Fluid Dynamics) est proposée.

La CFD permet de donner une solution approchée à un problème d'écoulement en : (1) réduisant les coûts et temps de développement et (2) en étudiant des systèmes qui ne sont pas directement mesurables. La CFD permet également d'étudier un écoulement et les phénomènes qui lui sont associés en modifiant aisément les paramètres définissant le problème.
Plusieurs méthodes permettent de résoudre les équations aux dérivées partielles régissant les phénomènes physiques, notamment : (1) les différences finies, (2) les éléments finis et (3) les volumes finis. Le logiciel FLUENT, utilisé dans le cadre de ce travail, emploie cette dernière méthode.

La deuxième partie est axée sur l'utilisation du couplage entre le transport des COV dans l'écoulement et la réaction de photocatalyse. A partir de la littérature, trois applications distinctes ont été répertoriées : (1) la possibilité d'extraire les paramètres cinétiques intrinsèques, (2) prévoir les performances d'un photoréacteur quelconque et (3) dimensionner ou modifier le design d'un appareil de purification.

1 MECANIQUE DES FLUIDES ET RESOLUTION NUMERIQUE

Dans cette partie, seront présentées en premier lieu les équations traduisant les lois de conservation : (1) la conservation de la masse, (2) la conservation de la quantité de mouvement et (3) la conservation de l'énergie ainsi que l'équation de transport d'un polluant. Dans un second temps, les phénomènes de turbulence sont décrits ainsi que leurs modélisations sur base du modèle $k-\varepsilon$. Enfin, la résolution des équations de mécanique des fluides avec la méthode des volumes finis est exposée.

1.1 EQUATIONS DE LA MECANIQUE DES FLUIDES INCOMPRESSIBLES

L'hypothèse d'un milieu continu, nécessaire à l'établissement des équations, est validée par le fait que les dimensions caractéristiques de nos études sont de l'ordre du mètre et donc largement supérieures au libre parcours moyen des molécules. Les vitesses étudiées étant de l'ordre du $m.s^{-1}$, donc largement inférieures à la vitesse du son, l'hypothèse d'un écoulement incompressible est également validée.
Dans la suite, la notion de particule de fluide, désignant l'élément de fluide le plus petit pour lequel les propriétés macroscopiques ne sont pas influencées par les molécules individuelles, sera utilisée.

1.1.1 EQUATION DE CONSERVATION DE LA MASSE

Au cours d'une transformation physique, sans réaction chimique, la masse est conservée. Elle n'est ni détruite, ni créée.
Considérant un volume de contrôle V de surface extérieure S, la masse de fluide à l'intérieur de V au temps t est donnée par :

$$M_V(t) = \int_V \rho \, dV \tag{5.1}$$

Avec ρ : la masse volumique ($kg.m^{-3}$)

Le débit massique net à travers la surface S, c'est-à-dire la différence entre la quantité de fluide entrant et sortant du volume V s'exprime selon :

$$\dot{M}_S = \int_S \rho \vec{v}.\vec{n} dS \tag{5.2}$$

Avec $\vec{v}$: le vecteur vitesse ($m.s^{-1}$) dont les composantes sont v_k
dS : un élément de surface (m^2)
$\vec{n}$: le vecteur unitaire normal à la surface dS orienté vers l'extérieur du volume V

En l'absence de création et/ou de destruction au sein du volume de contrôle V et en considérant V constant, la conservation de la masse fournit l'expression de la continuité sous forme intégrale, soit :

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = \int_S \rho \vec{v}.\overrightarrow{dS} \tag{5.3}$$

Le théorème d'Ostrogradsky est utilisé pour transformer une intégrale surfacique en une intégrale volumique, soit :

$$\int_S \rho \vec{v}.\overrightarrow{dS} = \int_V div(\rho \vec{v}) dV \tag{5.4}$$

En combinant (5.3) et (5.4), quelque soit le volume, l'équation de la continuité doit être vérifiée. La forme différentielle de la continuité est obtenue :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + div(\rho \vec{v}) = 0 \tag{5.5}$$

Dans le cas d'un fluide incompressible, la masse volumique étant constante $\rho = \rho_0$, l'expression se simplifie en :

$$\boxed{div(\vec{v}) = 0} \tag{5.6} [1]$$

1.1.2 EQUATION DE CONSERVATION DE LA QUANTITE DE MOUVEMENT

1.1.2.1 Application du principe fondamental de la dynamique à une particule de fluide

L'équation du mouvement d'un fluide est établie en appliquant le principe fondamental de la dynamique à une particule de fluide de volume V, c'est-à-dire en égalant, la variation temporelle de la quantité de mouvement du volume V : $\frac{d}{dt}\left[\int_V \rho \vec{v} dV\right]$ et les forces exercées sur V : $\Sigma \vec{F}$.

Les forces extérieures $\Sigma \vec{F}$ sont de deux types : (1) les forces volumiques $\int_V \rho \vec{f} dV$, le cas courant étant le champ de pesanteur et (2) les forces surfaciques $\int_S [\sigma] \vec{n} dS$ qui se divisent en deux composantes, la force de pression mécanique et la force de viscosité ou cisaillement.

$$\frac{d}{dt}\left[\int_V \rho \vec{v} dV\right] = \int_V \rho \vec{f} dV + \int_S [\sigma] \vec{n} dS \tag{5.7} [2]$$

Avec $\vec{f}$: les forces de volume par unité de masse ($N.kg^{-1}$)
$[\sigma]$: le tenseur des contraintes de surface ($N.m^{-2}$)

L'expression (5.7) caractérise de façon générale un écoulement. Analysons à présent, le tenseur des contraintes de surface.

1.1.2.2 Le tenseur des contraintes de surface pour un fluide newtonien

Le tenseur $[\sigma]$ caractérise tous les effets présents sur la surface entourant le volume de contrôle, la pression dont les composantes sont normales et le cisaillement. Il peut être alors décomposé selon :

$$[\sigma] = [\tau] - p[I] \tag{5.8}$$

Avec $[\tau]$: le tenseur des contraintes de viscosité
p : la pression
$[I]$: le tenseur diagonale unitaire

La composante liée à la pression est : (1) purement diagonale, les contraintes sont exclusivement normales et (2) isotrope, les coefficients diagonaux ayant la même valeur.
Le tenseur $[\tau]$ des contraintes de viscosité est symétrique, soit $\tau_{ij} = \tau_{ji}$ [2].

Un fluide est newtonien lorsque les composantes du tenseur des contraintes de viscosité dépendent linéairement des valeurs instantanées des vitesses de déformation, c'est-à-dire que le coefficient de viscosité dynamique η est indépendant du gradient de vitesse, soit pour un fluide incompressible:

$$\tau_{ij} = \eta\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) \tag{5.9) [2]}$$

Avec x_k : les composantes du vecteur position

L'eau et l'air sont des fluides newtoniens.

1.1.2.3 Equations de Navier-Stokes pour les fluides réels incompressibles

L'équation de mouvement d'un fluide newtonien incompressible fournit alors l'équation de Navier-Stokes (en supposant que la viscosité est constante) :

$$\boxed{\rho_0 \frac{\partial v}{\partial t} + \rho_0 (\vec{v}.\vec{grad})\vec{v} = \rho_0 \vec{f} - \vec{grad}p + \eta\Delta\vec{v}} \tag{5.10) [2]}$$

- $\rho_0 \frac{\partial v}{\partial t}$: représente l'accélération de la particule de fluide
- $\rho_0 (\vec{v}.\vec{grad})\vec{v}$: correspond au déplacement de la particule
- $\rho_0 \vec{f}$: correspond à l'ensemble des forces de volume appliquées à la particule (par exemple la force de pesanteur)
- $\vec{grad}p$: représente les forces de pression
- $\eta\Delta\vec{v}$: représente les forces de viscosité

1.1.2.4 Approximation de Boussinesq

Lors de l'étude d'écoulements naturels, la force de poussée d'Archimède intervient dans le bilan des forces. Ces écoulements sont en effet induits par la dépendance de la masse volumique du fluide à la température.
L'approximation de Boussinesq consiste à utiliser une masse volumique constante dans tous les termes des équations de conservation et à introduire la force de poussée d'Archimède dans le bilan des forces volumiques [3].
L'approximation de Boussinesq est utilisée pour l'écoulement naturel d'un fluide qui présente une faible variation de la masse volumique, soit :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} << 1 \tag{5.11}$$

Avec ρ_0 : la masse volumique de référence

A partir de l'étude de l'équation constitutive $\rho = \rho(T, p)$ et la possibilité de négliger l'influence des variations de pression, l'approximation de Boussinesq se traduit par :

$$\rho = \rho_0(1 - \beta_0 \Delta T) \tag{5.12}$$

Avec β_0 : le coefficient de dilation volumique à pression constante et $\beta_0 = \frac{1}{T_{réf}}$ (pour un gaz parfait)
Avec $T_{réf}$: la température de référence

La validité de cette hypothèse (5.11) peut ainsi s'exprimer en fonction de la température par la relation :

$$\frac{\Delta T}{T_{réf}} << 1 \tag{5.13}$$

Lors de l'écriture des équations de Navier-Stokes, le terme de forces volumiques lié à la gravité s'exprime alors selon :

$$\vec{f}_{gravité} = \rho_0(1 - \beta\Delta T)\vec{g} \tag{5.14} [3]$$

Avec $\vec{g}$: l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$)

1.1.2.5 Conditions aux limites dynamiques

L'équation de la dynamique est résolue pour un problème donné en imposant des conditions aux limites. Elles peuvent concerner la valeur d'une vitesse, son orientation, ses composantes ou la valeur de la pression en fonction du type de frontière considéré (paroi, entrée de fluide…).

1.1.3 EQUATION DE CONSERVATION DE L'ENERGIE

1.1.3.1 Energie d'un élément de fluide

L'énergie d'un élément fluide de volume V est constituée de trois termes : (1) l'énergie interne liée à la structure de l'élément fluide et notamment à la température, (2) l'énergie cinétique qui est associée au mouvement du système et (3) l'énergie potentielle qui est liée au champ de pesanteur, soit :

$$E = \int_V \rho(U + \frac{v^2}{2} + \Omega)dV \qquad (5.15)\ [4]$$

Avec U : l'énergie interne ($J.kg^{-1}$)
v : le module de la vitesse ($m.s^{-1}$)
Ω : l'énergie potentielle ($J.kg^{-1}$)

1.1.3.2 Bilan thermique sur le volume de contrôle V

Pour la réalisation du bilan thermique sur le volume de contrôle V, il est à considérer : (1) les débits d'énergie entrant et sortant, (2) les débits d'énergie non thermiques incluant les forces de volume, à savoir la pesanteur, et les forces de surface dues à la pression et à la viscosité du fluide et (3) les termes de transfert de chaleur par conduction. L'expression obtenue est la suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(U + \frac{1}{2}v^2) + \nabla.\rho\vec{v}(U + \frac{1}{2}v^2) = -\nabla.\vec{q} + \rho(\vec{v}.\vec{g}) - \nabla.p\vec{v} - \nabla.[\tau.\vec{v}] \qquad (5.16)\ [4]$$

Avec $\vec{q}$: le flux de chaleur par conduction ($W.m^{-2}$)

1.1.3.3 Loi de Fourier

Dans l'équation (5.16), le flux de chaleur $\vec{q}$ peut être relié à la température, il s'agit de la loi de Fourier :

$$\vec{q} = -\lambda\overrightarrow{gradT} \qquad (5.17)$$

Avec λ : la conductivité thermique du fluide ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

Si λ est une constante, alors le terme $\nabla.\vec{q}$ se réécrit :

$$\nabla.\vec{q} = -\lambda\Delta T \qquad (5.18)$$

1.1.3.4 Equation de la température

A partir de l'utilisation de grandeurs thermodynamiques et simplifications sur base de l'analyse de grandeurs des différents termes, l'équation de la température prend la forme suivante pour un écoulement incompressible :

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{v}.\vec{grad})T = \frac{\lambda}{\rho_0 C_P}\Delta T} \qquad (5.19)\ [4]$$

Avec C_P : la capacité calorifique à pression constante ($J.K^{-1}.kg^{-1}$)

1.1.3.5 Conditions aux limites thermiques

Deux types de conditions aux limites peuvent être imposés pour résoudre l'équation de la température. La première est une condition à la limite de Dirichlet, la valeur de la température est imposée (à l'entrée ou le long d'une paroi solide). La seconde concerne l'imposition d'un flux de chaleur au niveau d'une paroi solide.

1.1.4 EQUATION DE TRANSPORT DU POLLUANT

1.1.4.1 Bilan de matière sur l'espèce A

L'équation de transport d'une espèce A s'établit en considérant que la variation temporelle de la masse dans la particule de fluide est égale à la somme du débit massique net et d'un terme de génération/disparition dû à une réaction chimique. Le flux massique peut être décomposé en deux termes : (1) le flux convectif d'entrée et de sortie provoqués par le transport au sein de l'écoulement et (2) le flux de diffusion moléculaire qui est généré par le gradient de concentration.
Dans l'écriture des équations, la concentration est utilisée plutôt que la masse, le bilan de matière sur la concentration C_A ($mol.m^{-3}$) s'exprime alors selon :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla.(\vec{v}C_A) + \nabla.\overrightarrow{J_A} + r_A = 0 \qquad (5.20)$$

Avec r_A : le taux de disparition de l'espèce due à la réaction chimique ($r > 0$)
($mol.m^{-3}.s^{-1}$)
J_A : le flux de diffusion ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)

1.1.4.2 Loi de Fick

Par similitude avec la loi de Fourier reliant le flux de chaleur à la température, la loi de Fick relie le flux de diffusion J_A à la concentration molaire C_A :

$$\overrightarrow{J_A} = -D_A \overrightarrow{grad} C_A \qquad (5.21)$$

Avec D_A : le coefficient de diffusion de l'espèce A ($m^2.s^{-1}$)

1.1.4.3 Equation générale de transport de l'espèce A

L'équation générale prend alors la forme suivante :

$$\boxed{\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla.(\vec{v}C_A) + \nabla.(-D_A \nabla C_A) + r_A = 0} \qquad (5.22)\ [5]$$

1.1.4.4 Conditions aux limites pour les polluants

Les conditions aux limites à imposer pour résoudre l'équation de transport du polluant peuvent concerner soit la valeur de la concentration (à l'entrée ou le long d'une paroi), soit la valeur d'un flux de masse à travers la frontière considérée.

1.2 LA TURBULENCE ET SA MODELISATION

La turbulence est un phénomène désordonné, aléatoire et chaotique, caractérisée par deux propriétés essentielles : l'imprévisibilité et le mélange. En effet, un écoulement turbulent est très sensible aux conditions initiales et se manifeste par une très forte diffusion des quantités transportées [6].
Différents modèles de turbulence sont utilisés, par exemple : (1) les modèles statistiques qui cherchent à déterminer un écoulement moyen et (2) les modèles LES « Large Eddy Simulation » qui calculent le comportement des grandes échelles en modélisant l'action des petites échelles.
Dans le cadre de nos travaux, un modèle statique a systématiquement été utilisé, seul celui-ci sera donc présenté.

1.2.1 CARACTERISTIQUES DE LA TURBULENCE

Le nombre de Reynolds est couramment utilisé pour définir le régime d'écoulement : laminaire ou turbulent.

1.2.1.1 Le nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds traduit l'importance relative des deux mécanismes de transport de la quantité de mouvement, la convection et la diffusion. Il dépend de la géométrie de l'écoulement et des vitesses mises en jeu.

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho v L}{\eta} \tag{5.23}$$

Avec v : la vitesse caractéristique de l'écoulement ($m.s^{-1}$)
L : une longueur caractéristique (m)
η : le coefficient de viscosité dynamique (Pa.s)

Sur base d'une analyse de ce nombre adimensionnel, dans un écoulement à petit nombre de Reynolds, les forces visqueuses et le transport par diffusion sont prédominants, ces écoulements sont généralement stables. Ils sont dits laminaires. Dans le cas d'écoulement avec un grand nombre de Reynolds, le transport de quantité de mouvement par convection est prédominant, des phénomènes de turbulence apparaissent. Ces types d'écoulement sont moins stables. Les écoulements deviennent donc instables au delà d'un certain nombre de Reynolds [7].
Il est couramment admis que pour un fluide newtonien s'écoulant dans une conduite cylindrique, la valeur du nombre de Reynolds critique, correspondant à la transition entre le régime laminaire et l'apparition de la turbulence, est de 2100 [8].

1.2.1.2 Description statistique de la turbulence

Un écoulement turbulent peut être caractérisé par les propriétés suivantes : (1) l'écoulement est instationnaire, (2) le vecteur vitesse en un point varie de façon aléatoire en direction et en module et (3) l'écoulement contient un grand nombre de tourbillons de taille très variée [9].

La notion de turbulence traduit donc l'impossibilité à décrire complètement le mouvement de chaque particule fluide. La modélisation de la turbulence consiste à diviser l'écoulement en une composante moyenne et une composante fluctuante. La décomposition de la vitesse est la suivante :

$$v_i = \overline{v_i} + v_i' \qquad (5.24)\ [10]$$

La vitesse moyenne est définie par :

$$\overline{v_i} = \frac{1}{\Delta t}\int_{t_0}^{t_0+\Delta t} v_i\,(t)dt \qquad (5.25)$$

Afin que $\overline{v_i}$ soit représentatif d'une vitesse moyenne, Δt doit être choisi suffisamment grand afin de filtrer les effets fluctuants de la turbulence. Par définition, la moyenne de la composante fluctuante est donc nulle :

$$\overline{v_i'} = 0 \qquad (5.26)$$

L'écoulement est alors décrit par ses grandeurs moyennes et les propriétés statistiques de leurs fluctuations. De même, toute propriété (température, composition…) est caractérisée par une valeur moyenne et une composante fluctuante :

$$\phi(t) = \overline{\phi} + \phi'(t) \qquad (5.27)$$

1.2.2 IMPLICATIONS DANS LES EQUATIONS DE CONSERVATION

1.2.2.1 Equation de conservation de la masse

La condition d'incompressibilité s'applique à la fois instantanément et en moyenne dans le temps, soit [10] :

$$div\,\overline{v_i} = 0 \qquad (5.28)$$

$$div\,v_i' = 0 \qquad (5.29)$$

1.2.2.2 Equation de conservation de la quantité de mouvement

En appliquant l'équation de Navier-Stokes à la vitesse instantanée v_i, décomposée en une valeur moyenne et une composante de fluctuation, l'équation de mouvement vérifiée par la vitesse moyenne $\overline{v_i}$, dite équation de Reynolds, est similaire à celle de l'équation de Navier-

Stokes auquel est ajouté un terme supplémentaire: le tenseur de Reynolds. Ce terme rend compte du transport par les fluctuations turbulentes, soit :

$$\tau_{ij}' = -\rho\overline{v_i' v_j'} \qquad (5.30)\ [10]$$

1.2.2.3 Equation de transport turbulent de chaleur et de matière

La prise en compte de la turbulence dans l'équation de la température et celle du transport du polluant fait apparaître un terme additionnel sous forme de valeur moyenne d'un produit de fluctuations, à savoir respectivement : $\overline{v_i' T'}$ et $\overline{v_i' C_A'}$ [10].

L'ensemble des équations régissant l'écoulement fait intervenir plus d'inconnues que d'équations. Afin de permettre la fermeture du système, il est nécessaire de recourir à un modèle théorique de turbulence.
Les modèles basés sur les équations de Reynolds se divisent en deux catégories : (1) l'utilisation de la notion de viscosité turbulente, telle que le modèle de longueur de mélange et le modèle de type $k-\varepsilon$ et (2) des modélisations du tenseur de Reynolds.
Seul le modèle $k-\varepsilon$, ayant étant systématiquement utilisé dans le cadre de nos simulations CFD avec le logiciel FLUENT, sera décrit dans ce chapitre.

1.2.3 FERMETURE DES EQUATIONS : LE MODELE $k-\varepsilon$

Le modèle $k-\varepsilon$ est basé sur la notion de viscosité turbulente. Il consiste à ajouter deux équations supplémentaires, à savoir le transport de l'énergie cinétique turbulente k et de la puissance dissipée par la turbulence ε.

1.2.3.1 La viscosité turbulente

Par analogie avec le tenseur des contraintes visqueuses défini par la loi de Newton selon :

$$\tau_{ij} = \eta\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) \qquad (5.9)$$

la viscosité turbulente, reliant les vitesses moyenne et fluctuante, est alors définie comme :

$$\tau_{ij} = -\rho\overline{v_i' v_j'} = \eta^t\left(\frac{\partial \overline{v_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{v_j}}{\partial x_i}\right) \qquad (5.31)\ [11]$$

Avec η^t : la viscosité turbulente

La viscosité turbulente est donc considérée comme isotrope : le rapport entre le tenseur de Reynolds et les contraintes de cisaillement est le même dans toutes les directions.
Par analogie, le transport turbulent d'un scalaire est défini comme étant proportionnel au gradient de la moyenne du scalaire transporté, soit :

$$-\overline{\rho v_i' \phi'} = D^{\phi t}\frac{\partial \overline{\phi}}{\partial x_i} \qquad (5.32)$$

Avec $D^{\phi t}$: le coefficient de diffusion turbulent de la grandeur scalaire ϕ

Ce coefficient de diffusion turbulent $D^{\phi t}$ est relié à la viscosité turbulente η^t par le nombre turbulent de Prandtl-Schmidt :

$$\sigma^{\phi t} = \frac{\eta^t}{D^{\phi t}} \tag{5.33}$$

Dans la plupart des cas, la valeur de $\sigma^{\phi t}$ est de l'ordre de l'unité, ce qui permet de déterminer la valeur de $D^{\phi t}$.

1.2.3.2 Principe du modèle $k-\varepsilon$

Le modèle $k-\varepsilon$ s'attache aux mécanismes qui affectent l'énergie cinétique turbulente, il décrit donc le transport des propriétés de la turbulence par convection et diffusion ainsi que la production et disparition de la turbulence.

L'énergie cinétique turbulente k est définie comme :

$$k = \frac{1}{2}(\overline{v_i'^2}) \tag{5.34} [11]$$

Prenant en compte la définition de k dans l'équation (5.31), une incohérence au niveau physique apparaît. En effet, en considérant l'expression (5.31) pour un fluide incompressible avec i compris entre 1 et 3, l'équation suivante est obtenue :

$$\rho\sum_{i=1}^{3}\overline{v_i'^2} = 2\eta^t div(\vec{v}) = 0 \tag{5.35}$$

Or d'après la définition de k :

$$k = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3}\overline{v_i'^2} \neq 0 \tag{5.36}$$

Une correction est alors apportée à la définition de la viscosité turbulente, en faisant l'hypothèse d'une isotropie de la turbulence :

$$\tau_{ij}' = -\rho\overline{v_i' v_j'} = \eta^t\left(\frac{\partial\overline{v_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial\overline{v_j}}{\partial x_i}\right) - \frac{2}{3}\rho k\delta_{ij} \tag{5.37} [11]$$

Avec δ_{ij} : le symbole de Kronecker

1.2.3.3 Equations d'évolution de l'énergie cinétique turbulente et de la distribution du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente

L'équation de transport de l'énergie cinétique turbulente k est obtenue à partir de l'équation de Navier-Stokes où les variables d'état sont décomposées en une valeur moyenne et une composante fluctuante. L'équation d'évolution du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ε est obtenue sur le même principe.

Le modèle $k-\varepsilon$ repose donc sur la résolution de deux équations de transport : une pour k et l'autre pour ε. Ces deux équations comportent les termes suivants : (1) une variation temporelle, (2) le transport par convection et diffusion, (3) la création et (4) la disparition de la quantité considérée.

Enfin, la viscosité turbulente η^t doit être déterminée. Son expression est la suivante :

$$\eta^t = \rho C_\mu \left(\frac{k^2}{\varepsilon} \right) \qquad (5.38)\ [11]$$

Avec $C_\mu = 0{,}09$

1.2.3.4 Les conditions aux limites

1.2.3.4.1 Sur les parois solides

Au voisinage de la paroi, la structure de la couche limite dynamique peut être décomposée en trois parties : la sous-couche laminaire dans laquelle des effets moléculaires interviennent, la la couche limite turbulente pleinement développée et la couche intermédiaire, appelée zone tampon, dans laquelle les effets moléculaires et turbulents jouent des rôles équivalents. A la paroi, l'annulation des vitesses instantanées entraîne l'annulation de l'énergie cinétique turbulente, soit :

$$k = 0 \qquad (5.39]\ [3]$$

La turbulence apparaissant à partir de la zone tampon, une imposition sur le ε doit s'effectuer à ce niveau et non pas sur la paroi. La modélisation de cette condition à la limite est réalisée à l'aide d'une fonction de paroi qui concrètement s'imposera au premier nœud de maillage. Plusieurs types de fonctions de paroi existent en fonction du régime d'écoulement. Dans nos applications, la fonction suivante qui est implémentée dans le logiciel FLUENT a été utilisée:

$$\varepsilon = \frac{C_\mu^{3/4} k^{3/2}}{\kappa l} \qquad (5.40)\ [3]$$

Avec κ : la constante de Von Karman, $\kappa = 0{,}41$

l : la distance entre le premier nœud de maillage et la paroi solide

1.2.3.4.2 A la sortie

Au niveau de la sortie, mathématiquement les équations de k et ε requièrent des conditions aux limites. Les gradients normaux à la sortie de l'énergie cinétique turbulente et du taux de dissipation peuvent être imposés comme étant nuls [11]. Néanmoins, dans la plupart des écoulements, les termes visqueux sont de plusieurs ordres de grandeurs inférieurs aux termes de convection, ce qui permet de ne pas imposer de conditions aux limites.

1.2.3.4.3 A l'entrée

A l'entrée, il est nécessaire de donner les distributions de k et ε : il est possible d'utiliser une approximation basée sur l'intensité de la turbulence I et une longueur caractéristique l [11] :

$$I = \frac{\sqrt{\overline{u_i'^2}}}{U_{ref}} \tag{5.41}$$

Avec U_{ref} : une vitesse de référence, généralement la vitesse de l'écoulement moyen

$$l = 0.07L \tag{5.42}$$

Avec L : une longueur caractéristique, équivalente au diamètre hydraulique.

Sur base de ces deux paramètres, k et ε peuvent être estimés :

$$k \cong \frac{3}{2}(U_{ref} I)^2 \tag{5.43}$$

$$\varepsilon = \frac{C_\mu^{3/4} k^{3/2}}{l} \tag{5.44}$$

1.3 MECANIQUE DES FLUIDES NUMERIQUES : METHODE DES VOLUMES FINIS

La mécanique des fluides numériques (CFD) consiste en l'analyse d'écoulements de fluide ainsi que de leurs phénomènes associés, le transfert de chaleur, le transfert de matière, la réaction chimique, au moyen de simulations numériques. Le code CFD du logiciel FLUENT étant basée sur la méthode des volumes finis, seule cette technique de résolution sera présentée.

1.3.1 GENERALITES SUR LES CODES COMMERCIAUX DE CFD

Les codes CFD commerciaux se présentent en trois parties : le pré-traitement, la résolution et le post-traitement.

- Le pré-traitement consiste à : (1) définir la géométrie du système étudié, (2) générer un ensemble de volumes de contrôle (le maillage), (3) définir les phénomènes physiques et chimiques considérés, (4) définir les propriétés du fluide et (5) définir les conditions aux limites.

- La méthode des volumes finis consiste à intégrer les équations régissant la physique sur l'ensemble des volumes de contrôle. Ces équations aux dérivés partielles sont discrétisées afin d'obtenir un système algébrique. La méthode numérique utilisée pour y parvenir doit présenter trois critères : (1) la consistance, le système algébrique produit par la méthode doit être équivalent aux équations d'origine à la limite infinitésimale des volumes de contrôle, (2) la stabilité, la méthode doit atténuer les

erreurs numériques et (3) la convergence, la solution du système discrétisé doit tendre vers la solution exacte lorsque les dimensions caractéristiques de chaque volume de contrôle tendent vers zéro [12]. La solution à ce système est obtenue par une méthode itérative.

- Enfin, le post-traitement permet l'analyse des résultats obtenus (champ de vitesse, lignes de contour de scalaire…).

Il est à souligner que le choix de la géométrie, du maillage, des hypothèses prises pour simplifier le système ont un impact important sur le résultat escompté. Il est également nécessaire d'avoir un regard critique sur les résultats obtenus, qui sont des solutions approchées, et donc liés à la méthode numérique employée [11].

1.3.2 PRINCIPE DE LA METHODE DES VOLUMES FINIS

1.3.2.1 Maillage et type de volume de contrôle

Le maillage consiste à diviser le domaine étudié en un ensemble de volumes. Dans le cadre de la méthode des volumes finis, le domaine de calcul est divisé en volumes de contrôle qui ne se recouvrent pas. Les équations sont vérifiées en moyenne dans chacun de ces volumes.
Les variables ϕ associées au volume de contrôle, telles que la vitesse de la particule fluide, sa température, peuvent être stockées soit au centre de gravité de la maille, approche « cell-centered » soit aux nœuds du maillage, approche « vertex-centered » (Fig.5.1) [13].

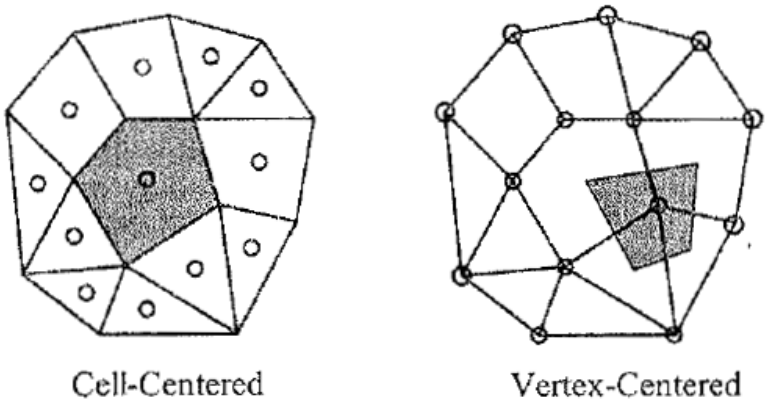


Figure 5.1 : Stockage du vecteur solution (Geron, 2005)

Le type de maillage employé peut être : (1) structuré, (2) non-structuré et (3) hybride, c'est-à-dire qu'il combine des zones avec un maillage structuré et d'autres avec un maillage non-structuré.
La forme des volumes de contrôle, notamment le choix entre hexaèdres et tétraèdres dépendra de la zone à mailler. Les tétraèdres permettent de s'adapter aisément à une géométrie relativement complexe, mais ils peuvent être source de diffusion numérique. Les hexaèdres permettent de minimiser ce dernier phénomène, mais un nombre de mailles conséquent peut être généré dont une partie peut s'avérer inutile.
Le choix de la taille des mailles dépend de l'importance de la variation locale des solutions recherchées.
Afin d'utiliser les avantages relatifs aux maillages structurés et non-structurés, il est courant d'utiliser un maillage hybride. Celui-ci permet d'affiner les zones à fort gradient, notamment

à proximité des parois, dans les couches limites, tout en minimisant le nombre de volumes de contrôle dans les zones à faibles variations. Afin de représenter les phénomènes physiques au niveau de ces couches limites, un maillage structuré avec raffinement est particulièrement adapté. Au contraire, en dehors des couches limites, un maillage plus lâche est acceptable, avec l'utilisation notamment de mailles de taille variable (Fig.5.2) [14].

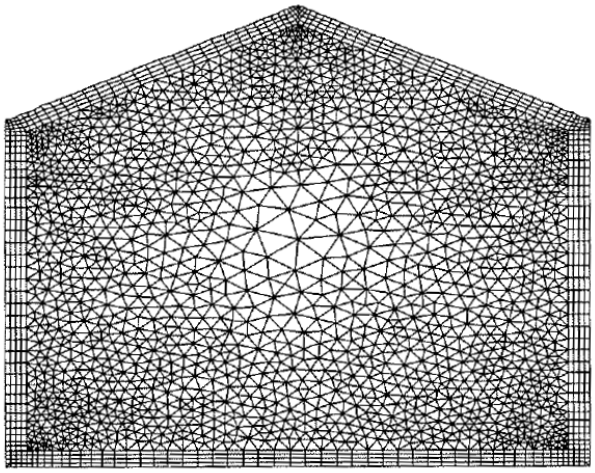


Figure 5.2 : Maillage hybride (Geron, 2005)

1.3.2.2 Schémas numériques de résolution

Afin d'expliciter la méthode des volumes finis, l'équation générale de conservation suivante, relative au transport d'un scalaire ϕ, est considérée :

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \nabla.(\rho\vec{u}\phi) = \nabla.(\Gamma\nabla\phi) + S_\phi \tag{5.45}$$

Ces quatre termes correspondent respectivement à la description des phénomènes : (1) instationnaire, (2) du transport par l'écoulement, (3) de diffusion du scalaire et (4) de la génération et/ou destruction.

Dans la suite de ce paragraphe dans lequel la méthode des volumes finis sera explicitée, afin de simplifier l'équation (5.45), les hypothèses suivantes seront prises : (1) écoulement stationnaire et (2) masse volumique constante. L'expression (5.45) se simplifie par conséquent :

$$\nabla.(\rho_0\vec{u}\phi) = \nabla.(\Gamma\nabla\phi) + S_\phi \tag{5.46}$$

1.3.2.2.1 Intégration des équations

La première étape de la méthode des volumes finis consiste à intégrer les équations sur chaque volume de contrôle V_i.

L'intégration de l'équation (5.46) sur V_i conduit ainsi à :

$$\int_{V_i} \nabla.(\rho_0 \vec{u}\phi) dV_i = \int_{V_i} \nabla.(\Gamma \nabla \phi) dV_i + \int_{V_i} S_\phi dV_i \tag{5.47}$$

En appliquant le théorème de Gauss aux termes de convection et diffusion, les intégrales volumiques sont transformées en intégrales surfaciques. Cette transformation conduit à l'introduction de la normale à la surface $\vec{n}$ entourant le volume de contrôle, caractéristique à la notion de flux.

Soit :

$$\int_{S_i} \rho\phi\vec{u}.\vec{n} dS_i = \int_{S_i} \Gamma \nabla \phi.\vec{n} dS_i + \int_{Vi} S_\phi dV_i \tag{5.48) [11]}$$

Les termes de diffusion et de convection caractérisent à présent le bilan de flux au sein de V_i.

1.3.2.2.2 Discrétisation et méthodes d'interpolation

Les n équations relatives à l'ensemble des volumes V_i sont alors discrétisées en équations algébriques reliant ainsi les valeurs de ϕ_i dans tout le domaine de calcul. L'évaluation des différents termes relatifs à une équation dans un volume de contrôle nécessite des interpolations locales de la variable ϕ_i principalement pour l'évaluation des gradients.
Différents schémas d'interpolation existent : schéma centré, schéma upwind, schéma hybride, schéma power law, schéma quick… [11][12].

Lors de nos simulations avec le logiciel FLUENT, le schéma upwind au 2nd ordre est systématiquement utilisé : il présente l'avantage de prendre en compte le sens de l'écoulement. En effet, un poids plus important est accordé aux informations provenant de l'écoulement amont. L'utilisation d'une discrétisation au 2nd ordre permet de limiter les erreurs dues à la diffusion numérique.

1.3.2.2.3 Couplage de la pression et de la vitesse

Dans un écoulement incompressible, la masse volumique ρ_0 étant invariante, l'équation de continuité est réduite à :

$$div(\vec{v}) = 0 \tag{5.6}$$

L'inconvénient de cette équation, dans laquelle le champ de pression P n'apparaît pas, est son indépendance temporelle empêchant l'utilisation d'une méthode numérique instationnaire ajustant ce champ de pression afin de vérifier cette condition d'incompressibilité.

L'établissement du champ de vitesse par résolution de l'équation de la quantité de mouvement (5.10) doit néanmoins assurée cette condition (5.6) à chaque instant.

$$\rho_0 \frac{\partial v}{\partial t} + \rho_0 (\vec{v}.\vec{grad})\vec{v} = \rho_0 \vec{f} - \vec{grad}p + \eta \Delta \vec{v} \qquad (5.10)$$

La vérification de la condition d'incompressibilité est obtenue par adaptation du champ de pression P.
Deux méthodes de couplage évaluant le champ de pression P et impliquant la conservation de la masse sont possibles. Un couplage dit fort dans lequel les équations relatives aux champs de $\vec{v}$ et P sont résolues simultanément et un couplage dit faible utilisant une méthode itérative. Concernant cette dernière méthode, l'évaluation des champs $\vec{v}$ et P est opérée de manière séquentielle. Le champ P est évalué par une méthode de type prédiction-correction dérivant de l'équation de continuité. Ce processus est itéré jusqu'à ce que les champs de P, de $\vec{v}$ et de ϕ vérifient les équations de continuité et de quantité de mouvement dans tout le volume [11].

Un couplage faible a systématiquement été utilisé lors de nos travaux à travers l'algorithme SIMPLE (Semi-Implicti Method for Pressure-Linked Equations) implémenté dans le logiciel FLUENT.

1.3.2.2.4 Résolution d'écoulement instationnaire

Dans les paragraphes précédents, les différentes techniques de discrétisation spatiale de l'équation (5.45) ont été présentées. Dans ce paragraphe, seront abordées les méthodes permettant l'intégration temporelle de cette équation , soit :

$$\int_t^{t+\Delta t}\left(\int_{V_i}\frac{\partial \rho\phi}{\partial t}dV_i\right)dt + \int_t^{t+\Delta t}\left(\int_{S_i}\rho\phi\vec{u}.\vec{n}dS_i\right)dt = \int_t^{t+\Delta t}\left(\int_{S_i}\Gamma\nabla\phi.\vec{n}dS_i\right)dt + \int_t^{t+\Delta t}\left(\int_{V_i}S_\phi dV_i\right)dt \quad (5.49)\ [11]$$

Deux méthodes de discrétisation temporelle peuvent être envisagées : implicite ou explicite. Dans une méthode explicite, la valeur de la variable ϕ_i dans chaque volume de contrôle à l'instant présent est évaluée à partir de la solution globale obtenue au pas de temps précédent. Dans une méthode implicite, les valeurs de toutes les variables ϕ_i de chaque volume de contrôle sont calculées en même temps. Les méthodes implicites, comparativement à celles explicites, présentent l'avantage d'être stables quelque soit le pas de temps choisi [11].

Lors des modélisations avec le logiciel FLUENT, la résolution d'écoulement instationnaire est effectuée avec une méthode semi-implicite du 2nd ordre, seuls les termes instationnaire et convectif sont en fait résolus par une méthode implicite.

1.3.2.2.5 Résolution du système algébrique

Le système algébrique non linéaire obtenu est ensuite linéarisé avec une méthode de type Newton-Raphson. Deux types de méthodes permettent la résolution du système linéaire : les méthodes directes et les méthodes itératives. Les méthodes directes consistent à inverser la matrice. Les méthodes itératives quant à elles permettent d'éviter l'inversion complète de la matrice, minimisant ainsi le stockage de données.

Le logiciel FLUENT utilise une méthode itérative, la méthode multigrille. Cette méthode itérative est très efficace car elle nécessite très peu d'opérations. Elle est basée sur l'utilisation de plusieurs maillages successivement raffinés (Fig.5.3). L'erreur par rapport à la solution réelle est successivement minimisée en passant du maillage le plus grossier vers le plus fin [15].

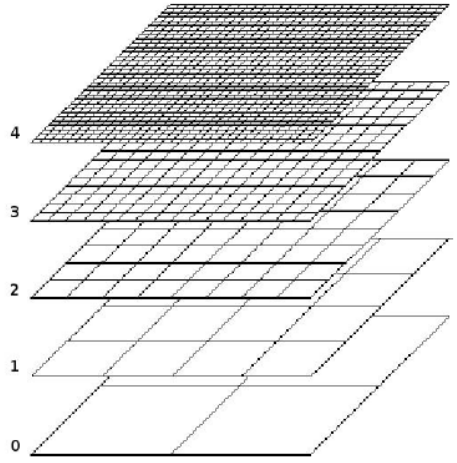


Figure 5.3 : Maillages successifs raffinés pour la méthode multi-grille (Ansanay-Alex, 2006)

Les équations de la mécanique des fluides et les méthodes numériques permettant leurs résolutions dans le cadre de nos travaux, ont été présentées dans cette partie. Le chapitre VI sera consacré à l'utilisation de la CFD avec le logiciel FLUENT pour caractériser les performances d'appareils de purification photocatalytique en résolvant l'équation de transport du COV considéré. Auparavant, sur la base de la littérature, les différentes applications issues du couplage de la réaction photocatalytique et de l'écoulement seront présentées dans la deuxième partie de ce présent chapitre.

2 INTERET DU COUPLAGE ENTRE L'ECOULEMENT ET LA REACTION DE PHOTOCATALYSE

Dans la littérature, trois applications du couplage entre la réaction chimique et l'écoulement sont distinguables. Ce couplage peut être utilisé pour déterminer les paramètres cinétiques intrinsèques de la réaction chimique. Un deuxième intérêt est la possibilité de prédire les performances d'un photoréacteur, notamment en évaluant la distribution spatio-temporelle de la concentration en polluant. Enfin, l'étude de l'écoulement et l'analyse de la distribution en concentration permettent de dimensionner et optimiser le design d'un appareil de purification. Cette deuxième partie du chapitre propose donc un état de l'art sur l'intérêt de coupler la chimie et les phénomènes de transport en photocatalyse en exposant les méthodologies employées par les auteurs ainsi que leurs résultats. Cette analyse est basée essentiellement sur des études réalisées en phase gazeuse, avec résolution des équations de mécaniques des fluides avec par une méthode CFD ou analytique.

2.1 DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES INTRINSEQUES

En analysant des résultats expérimentaux et des simulations numériques, les paramètres intrinsèques de la réaction de photocatalyse peuvent être accessibles. En effet, à partir de la résolution de l'écoulement et du bilan de matière appliqué au réactif, les paramètres cinétiques injectés dans le modèle de réaction peuvent être ajustés de telle manière que la concentration calculée coïncidence avec celle obtenue expérimentalement.

2.1.1 ETUDE DE LA DEGRADATION DU CHLORURE DE VINYLE DANS UN REACTEUR PLAN

Mosheni et al. [16] ont étudié la dégradation en phase gazeuse du chlorure de vinyle dans un réacteur plan en couplant l'expérience et une approche CFD. Le réacteur est dans un premier temps assimilé à un réacteur ouvert parfaitement agité (RPA), la vitesse de réaction dépend alors uniquement des concentrations en entrée et sortie, du débit et de la surface catalytique (cf Chapitre II, partie 3). Les résultats expérimentaux montrent que la vitesse de réaction varie linéairement avec la concentration en réactif. Dans un second temps, l'écoulement et le transport du polluant sont calculés par CFD. La vitesse de réaction est considérée comme surfacique et est donc assimilée à un flux. Sa fonction est linéaire avec la concentration locale en polluant multipliée par une constante de vitesse surfacique. Cette dernière est ajustée afin que la concentration de sortie coïncidence avec celle obtenue expérimentalement.

2.1.2 ETUDE DE LA DEGRADATION DU TRICHLOROETHYLENE DANS UN REACTEUR PLAN

Salvado-Estivill et al. [17] ont étudié la dégradation du trichloroéthylène (TCE) également dans un réacteur plan. En se basant sur la littérature, un modèle monomoléculaire de Langmuir-Hinshelwood est choisi pour décrire la réaction de photocatalyse dans lequel le terme d'intensité est explicité (cf Chapitre II, partie 2). Celui-ci est élevé à la puissance n, avec n variant de 0 à 1 (cf Chapitre II, partie 2). L'intensité en chaque point de l'espace est déterminée à partir d'un modèle de source d'émission supposée sphérique. A partir de mesures expérimentales, il est mis en évidence que la conversion est linéaire avec l'intensité. Lors des simulations par CFD, la vitesse de réaction introduite dans l'équation de transport du polluant sous forme de terme volumique est proportionnelle à l'intensité lumineuse. Les paramètres cinétiques k et K du modèle de Langmuir-Hinshelwood (cf Chapitre II, partie 2)

sont ajustés afin que la concentration théorique de sortie coïncide avec celle déterminée expérimentalement.

En vue de nos applications et du modèle de vitesse de réaction mis au point (cf Chapitre VI), deux conclusions ressortent de cette étude bibliographique : (1) l'expression de la vitesse de réaction injectée dans un calcul CFD est basée sur des résultats expérimentaux et (2) la vitesse de réaction peut être assimilée à un flux.

2.2 PREVISION DES PERFORMANCES D'UN PHOTOREACTEUR

Connaissant la cinétique intrinsèque du couple polluant-photocatalyseur, il est possible de prévoir les performances d'un photoréacteur en couplant l'écoulement et le transport du COV.

2.2.1 DETERMINATION DE LA CONVERSION DU CHLORURE DE VINYLE DANS UN REACTEUR ANNULAIRE

A partir des paramètres cinétiques intrinsèques déterminés dans un réacteur plan, Mosheni et al. [16] ont ensuite prédit, en terme de conversion, la dégradation du chlorure de vinyle dans un réacteur annulaire avec une approche CFD. La valeur de l'intensité étant différente dans le réacteur annulaire comparativement au réacteur plan, la constante de vitesse surfacique injectée dans le modèle est estimée à partir de la valeur déterminée dans le RPA en considérant une dépendance linéaire avec l'intensité. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement. La comparaison des simulations et des résultats expérimentaux est satisfaisante, cependant les conversions obtenues par CFD sont sous-estimées de 10 à 20 % par rapport à l'expérience. Cette tendance est expliquée par l'absence de prise en compte des phénomènes de turbulence lors des modélisations CFD. L'écoulement est en effet laminaire au sein du réacteur annulaire, mais il existe toutefois des zones de mélange relativement importantes, notamment à l'entrée et à la sortie.

2.2.2 DETERMINATION DE LA VITESSE DE DEGRADATION D'UN POLLUANT LIQUIDE DANS UN REACTEUR ANNULAIRE

V.K. Pareek et al. [18] ont étudié la dégradation en continu d'un polluant en phase liquide. Le réacteur photocatylique de 18 L est annulaire et un débit d'oxygène pur, nécessaire à la réaction de photocatalyse, est introduit en bas du réacteur. Le TiO_2 se présente sous forme de particules de taille moyenne de 10 μm. Le principe du photoréacteur est présenté sur la figure 5.4.

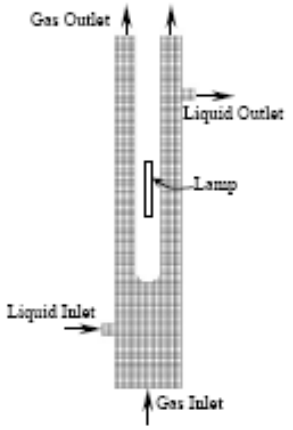


Figure 5.4 : Principe du réacteur photocatalytique de type colonne (Pareek et al., 2003)

La modélisation est réalisée par CFD avec le logiciel FLUENT. Un modèle multiphasique Eulérien-Eulérien, c'est-à-dire que les bulles et le liquide sont considérés comme des phases continues, est utilisé pour établir l'écoulement. Les particules de TiO_2 sont traitées par un modèle eulérien granulaire, c'est-à-dire en assimilant les particules à un fluide avec des caractéristiques physiques et rhéologiques adaptées. Le modèle de turbulence $k-\varepsilon$ est utilisé. Pour les échanges thermiques, les phénomènes sont pris en compte par l'équation de transport de la radiation qui est résolue par une méthode de volume finis avec le logiciel FLUENT. La vitesse de réaction est modélisée par une loi établie précédemment à partir de mesures expérimentales, à savoir que la vitesse locale est linéaire avec la concentration en polluant et avec le taux local d'énergie absorbée. Les paramètres cinétiques sont également issus de l'expérience. Les modélisations sont validées, en terme de vitesse de dégradation pour différentes conditions opératoires, avec l'expérience. Une excellente adéquation est obtenue.

2.2.3 DETERMINATION DE LA CONVERSION DE L'ACETONE DANS UN APPAREIL DE PURIFICATION PAR PHOTOCATALYSE

S. Romero-Vargas Castrillon et al. [19] ont modélisé la dégradation d'acétone dans un réacteur photocatalytique, le photo-CREC-air, avant et après redimensionnement de l'appareil. (Fig.5.7 et 5.8). La vitesse de réaction est prise en compte en incluant un terme volumique de disparition dans l'équation de transport du polluant. L'écriture de ce terme est basée sur un modèle de Langmuir-Hinshelwood établi à partir de résultats expérimentaux. La vitesse de réaction ne tient pas compte d'effet possible de compétition avec les molécules d'eau et la constante de vitesse est considérée comme linéaire avec l'intensité lumineuse. Celle-ci est déterminée à partir des données constructeur concernant les lampes UV et de la valeur de l'aire illuminée. Par modélisation CFD, la conversion de l'acétone avec la configuration initiale du photo-CREC-air est estimée comme étant négligeable, tandis qu'une conversion de 8 % est obtenue avec le nouveau design du photoréacteur.

2.2.4 PROPOSITION DE METHODOLOGIE ET APPLICATION A LA DEGRADATION DU PERCHLOROETHYLENE DANS UN REACTEUR MULTI-ANNULAIRE

Imoberdof et al. [20] proposent une méthodologie pour prévoir les performances d'un photoréacteur à l'échelle pilote en couplant l'écoulement, l'équation de transport de l'énergie radiative et la chimie. Les paramètres cinétiques sont déterminés au préalable dans un réacteur de laboratoire « idéal ». Le même catalyseur doit être utilisé dans les deux dispositifs expérimentaux. Le réacteur permettant l'accès aux paramètres cinétiques doit être choisi le plus simple possible et il doit opérer en régime purement chimique. Connaissant l'intensité reçue en chaque point de l'espace et avec un bilan de matière adéquat, les paramètres cinétiques intrinsèques peuvent alors être obtenus. Ces paramètres sont ensuite injectés dans le modèle décrivant la distribution spatio-temporelle en concentration au sein du photoréacteur à l'échelle pilote. Cette simulation nécessite d'avoir déterminé l'intensité reçue en chaque point de l'espace ainsi que le champ de vitesse.
Cette méthodologie est appliquée à la dégradation du perchloroéthylène (PCE). Le réacteur de type laboratoire, consiste en un réacteur plan avec deux faces actives, 14 lampes étant placées de part et d'autre. Le réacteur étant en recirculation, le mélange est parfaitement agité et en régime permanent. La vitesse de réaction s'exprime à partir d'une loi caractéristique de réacteur continu parfaitement agité (RPA). L'expression de la vitesse de dégradation, relativement complexe, s'appuie sur des mécanismes issus de la littérature. En se basant sur des résultats expérimentaux, cette expression est simplifiée en accord avec les hypothèses suivantes : (1) la vitesse est d'ordre 1 avec la concentration en PCE, (2) il existe un

phénomène de compétition avec les molécules d'eau et (3) la vitesse est linéaire avec l'intensité lumineuse. Cette dernière est considérée comme uniforme sur l'ensemble de la surface photocatalytique. Les paramètres cinétiques sont déterminés par régression à partir des résultats expérimentaux.
Le photoréacteur à l'échelle pilote consiste en un réacteur multi-annulaire (Fig.5.5). L'intensité lumineuse en chaque point de l'espace est déterminée. L'expression d'un écoulement laminaire pleinement développé au sein de l'espace annulaire est utilisée pour déterminer le champ de vitesse. Le taux de conversion est évalué à partir de la résolution de l'équation de transport en imposant la vitesse de réaction comme condition à la limite. La comparaison des simulations et des résultats expérimentaux, en termes de taux de conversion, est très satisfaisante, la différence étant inférieure à 6 %. Cette méthodologie est très efficace puisqu'aucun ajustement de paramètres n'est effectué et que la détermination de ceux-ci est réalisée dans une configuration totalement indépendante du photoréacteur à l'échelle pilote.

La méthodologie qui consiste à prédire les performances d'un photoréacteur A sur base de paramètres cinétiques intrinsèques déterminés à partir de mesures expérimentales dans un photoréacteur B est donc valable. Cette approche sera utilisée pour nos applications. Il paraît pertinent de déterminer les paramètres cinétiques intrinsèques d'un couple catalyseur-pollutant dans un réacteur proche d'un réacteur idéal. L'accès à la cinétique est dans ce cas quasiment direct. Cette technique sera utilisée dans nos travaux en utilisant le réacteur fermé présenté au chapitre III. Il est à souligner que la prédiction des performances d'un photoréacteur nécessite le calcul de l'écoulement et la distribution en intensité. Pour ce faire, nous utiliserons la CFD et le logiciel d'optique SPEOS présenté au chapitre III. L'ensemble des auteurs considère la vitesse de réaction comme étant linéaire avec l'intensité dans l'étude du couplage réaction-écoulement. Enfin, les phénomènes de turbulence ne doivent pas être négligés même si les études sont réalisées à des vitesses relativement faibles.

2.3 DIMENSIONNEMENT D'UN APPAREIL DE PURIFICATION ET OPTIMISATION DU DESIGN

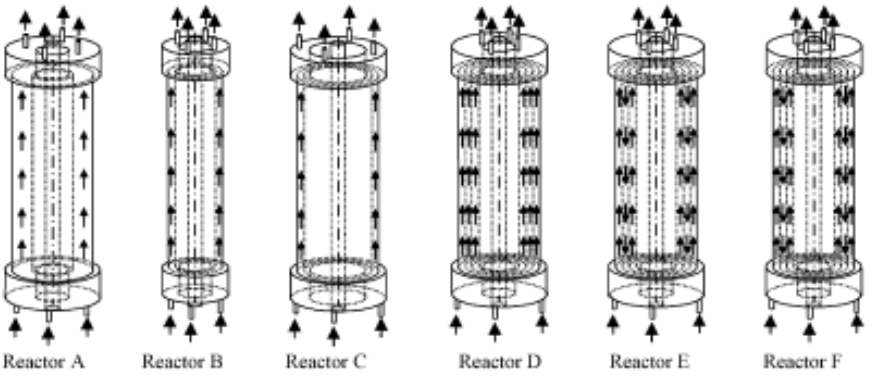
Le choix d'une configuration de photoréacteur, son dimensionnement ou encore l'optimisation de son design peuvent être opérés en couplant l'écoulement avec la réaction chimique sur la base des différents critères : une conversion maximale, une utilisation du catalyseur uniforme, un écoulement et une distribution en temps de séjour uniforme, une utilisation optimale du flux photonique…

2.3.1 CRITERE DE CONVERSION MAXIMALE

Imoberdof et al. [21] ont étudié l'optimisation de réacteurs annulaires et multi-annulaires, c'est-à-dire une géométrie où plusieurs tubes concentriques sont placés les uns dans les autres, sur la base de dégradation photocatalytique du perchloroéthylène (PCE).

2.3.1.1 Description des réacteurs annulaires et multi-annulaires

Les parois en verre des tubes sont couvertes de TiO_2. Six configurations utilisant la même lampe noire au centre de l'axe du réacteur sont retenues et sont présentées sur la figure 5.5.



- Réacteur A : annulaire simple avec un grand volume

- Réacteur B : annulaire simple avec un petit volume et une petite surface catalytique

- Réacteur C : annulaire simple avec un petit volume et une grande surface catalytique

- Réacteur D : multi-annulaire avec des flux parallèles et une épaisseur de film de TiO_2 uniforme sur les parois en verre

- Réacteur E : multi-annulaire avec des flux en série et une épaisseur de film de TiO_2 uniforme sur les parois en verre

- Réacteur F : multi-annulaire avec des flux en série et une épaisseur de film de TiO_2 adaptée au tube afin que le taux d'absorption des photons soit le même dans chaque tube

Figure 5.5 : Description des réacteurs annulaires et multi-annulaires (Imoberdof et al., 2007)

2.3.1.2 Modélisation

La modélisation est réalisée en deux dimensions en considérant l'équation de transport du polluant, la vitesse de réaction et l'absorption de l'énergie radiative. L'équation de transport est simplifiée en négligeant la dispersion axiale, les conditions aux limites sont fixées en égalant le débit arrivant à la surface du catalyseur à la vitesse de réaction. Le profil de vitesse nécessaire à la résolution de l'équation de transport du polluant est calculé à partir de l'expression d'un écoulement laminaire d'un fluide newtonien dans une conduite. L'expression de la vitesse de réaction est établie à partir d'un mécanisme réactionnel proposé pour la dégradation du PCE par photocatalyse, la vitesse est linéaire avec la concentration en PCE et un phénomène de compétition avec l'eau est pris en compte. Les paramètres cinétiques intrinsèques ont été obtenus par régression à partir de résultats expérimentaux. La vitesse est également considérée comme linéaire avec le taux d'absorption de photon. Afin de déterminer le taux local d'absorption de photon permettant le calcul local de la vitesse de dégradation, la résolution de l'équation de transport de l'énergie radiative (RTE) est effectuée.

2.3.1.3 Résultats en terme de conversion et discussion

Les taux de conversion estimés pour chaque configuration sont présentés sur la figure 5.6.

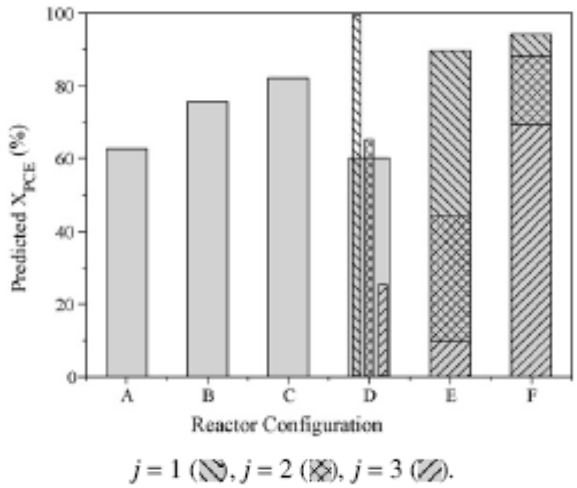


Figure 5.6 : Résultats en terme de conversion selon le réacteur étudié (Imoberdof et al., 2007)

Pour les six configurations, l'efficacité d'incidence radiative η_I définie comme :

$$\eta_{\mathrm{I}} = \frac{\text{nombre de photons entrant dans le réacteur}}{\text{nombre de photons émis par la lampe}}$$

est élevée, supérieure à 82 %, ce qui est caractéristique d'un réacteur annulaire.

L'efficacité d'absorption η_{A} définie comme :

$$\eta_{\mathrm{A}} = \frac{\text{nombre de photons absorbés par le catalyseur}}{\text{nombre de photons entrant dans le réacteur}}$$

est également élevée, à savoir supérieur à 77 % pour l'ensemble des réacteurs.

Enfin, le rendement quantique η_R défini comme :

$$\eta_R = \frac{\text{nombre de molécules de PCE réagissant}}{\text{nombre de photons absorbés par le catalyseur}}$$

présente quant à lui des valeurs faibles, de l'ordre de quelques pourcents pour les six configurations. La faible concentration en polluant, à savoir 50 ppm et la faible efficacité des réactions de photocatalytiques expliquent ce résultat [22].

Concernant les configurations A, B et C, les rendements η_I et η_{A} ne permettent pas d'expliquer les différences de conversion constatées. En représentant la concentration en fonction du rayon pour ces trois configurations, un gradient notable de concentration est observé. Ce résultat suggère donc l'existence importante de résistances au transfert, ce phénomène est d'autant plus marqué que l'épaisseur de l'espace annulaire est grande. Cette observation permet d'expliquer la plus grande efficacité du photoréacteur B par rapport au A. Le meilleur rendement du réacteur C est dû à une surface catalytique plus importante.

Le réacteur multi-annulaire D présente la conversion la plus faible. La réaction a lieu principalement dans les espaces annulaires intérieur et du milieu. L'intensité absorbée au niveau du tube extérieur est en effet trop faible pour permettre une conversion conséquente. De même, la réaction a également lieu principalement au niveau des espaces annulaires intérieur et du milieu pour le réacteur E, mais globalement le rendement total est plus élevé que pour le réacteur D. Il est donc préférable d'opter pour des flux en série plutôt que des flux en parallèle.

Enfin, le réacteur F présente la plus grande conversion. L'épaisseur des films de TiO_2 de chaque tube est adaptée afin que l'intensité absorbée soit la même. Le profil de concentration est alors relativement plat sur une section, la résistance au transfert est donc faible. Globalement ce photoréacteur est très efficace.

2.3.1.4 Validation des modélisations

La modélisation est validée en comparant à des résultats expérimentaux réalisés avec le photoréacteur F.

2.3.2 CRITERE DE VITESSE DE REACTION

V.K Pareek et al. [18] ont modélisé l'influence de la charge de catalyseur dans le réacteur sur la vitesse de réaction. Celle-ci augmente fortement dans un premier temps avec la charge de catalyseur puis diminue ensuite. Ce phénomène est dû à l'augmentation de processus de recombinaison des paires électron-trou lorsque la charge du catalyseur augmente. Par modélisation, il est donc possible d'évaluer la charge de catalyseur optimale permettant d'obtenir la vitesse de réaction maximale. Les simulations ont été validées par l'expérience.

2.3.3 CRITERE D'UNIFORMITE DE LA DISTRIBUTION EN TEMPS DE SEJOUR, DE L'ECOULEMENT, DE L'ECLAIREMENT ET DE L'UTILISATION DU PHOTOCATALYSEUR

2.3.3.1 Cas de la dégradation de chlorure de vinyle dans un réacteur annulaire

Mosheni et al. [16] ont mis en évidence l'existence d'un gradient de concentration radial entre le tube interne et externe de l'espace annulaire par des modélisations CFD.
La configuration de l'entrée et la sortie, qui sont placées perpendiculairement à l'axe du réacteur, entraîne un débit non-uniforme. Par conséquent, la distribution en temps de séjour est étalée et l'utilisation du catalyseur n'est pas homogène. Les auteurs proposent de reconcevoir l'entrée et la sortie ainsi que d'installer des chicanes afin d'uniformiser l'écoulement et d'améliorer le mélange du fluide.

2.3.3.2 Analyse de la distribution en temps de séjour pour des réacteurs annulaires agités

Sahle-Demessie et al. [23] proposent une étude sur l'optimisation d'un réacteur annulaire agité afin que les DTS correspondent à celles d'un réaction piston. Celles-ci sont réalisées par CFD avec le logiciel FLUENT en faisant varier la géométrie du réacteur, les diamètres internes et externes ainsi que la longueur, le débit, la présence d'agitateur ou non, la vitesse d'agitation ainsi que le type d'agitation, c'est-à-dire axiale ou radiale. Une agitation de type axiale est la plus avantageuse, elle permet de réduire la variance de la courbe de DTS (cf Chapitre II, partie 3) et surtout d'éliminer les zones de recirculation. Une gamme optimale de vitesse d'agitation est alors déterminée suivant le débit considéré et les caractéristiques géométriques du réacteur.

2.3.3.3 Cas d'un photoréacteur avec une section Venturi : le photo-CREC-air

Afin d'obtenir une uniformité de l'éclairement du catalyseur, de l'écoulement, du débit massique et de la distribution du temps de contact, l'optimisation d'un appareil de purification photocatalytique peut être réalisée en modifiant la géométrie du photoréacteur. S. Romero-Vargas Castrillon et al. [24] ont modifié le design original de leur appareil de purification, le photo-CREC-air, afin d'uniformiser les paramètres cités précédemment.

2.3.3.3.1 Description du photoréacteur

Le photo-CREC-air consiste en une section Venturi contenant du TiO_2 sur fibres de verre dont le support est un panier de treillis métallique. Dans la section divergente, la base carrée de ce panier ne permet pas à l'air de passer, celui-ci circule donc autour de la base pour rentrer en contact avec le catalyseur. Huit lampes sont placées à l'extérieur autour de la zone comportant le catalyseur [19].
Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 5.7.

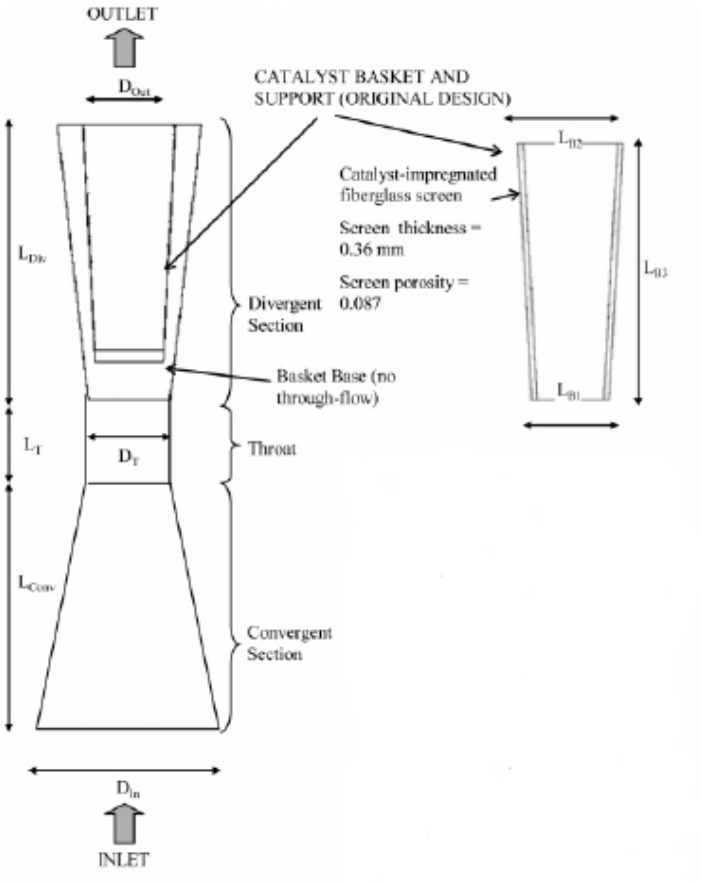


Figure 5.7 : Le photo-CREC-air original (Romero-Vargas Castrillon et de Lasa, 2007)

2.3.3.3.2 Modélisation par CFD

L'écoulement est modélisé par un logiciel de CFD en résolvant l'équation de continuité et celle de Navier-Stokes dans laquelle sont intégrés les phénomènes de turbulence et la perte de charge occasionnée par le passage à travers le support photocatalytique. Une condition aux limites à l'entrée est imposée sur la vitesse et l'intensité de la turbulence [24].

2.3.3.3.3 Résultats et discussion

Plusieurs zones de recirculation sont observées, notamment sur le coin supérieur de la section Venturi divergente ainsi qu'à la base du support photocatalytique. Le profil du débit massique, la distribution des temps de contact et l'utilisation de la surface catalytique ne sont pas uniformes. Il apparaît en effet que seulement 23 % de la surface catalytique est exposée à 93,5 % du débit d'entrée.
L'objectif du photo-CREC-air est la minéralisation complète des COV en un seul passage. D'après les auteurs, la transformation du COV en CO_2 et en H_2O s'opère en plusieurs étapes où des intermédiaires sont générés. La vitesse de chacune de ses étapes dépend fortement du temps de contact entre le polluant et la surface catalytique. Si l'oxydation n'est pas complète, des produits toxiques, parfois plus dangereux que le réactif, peuvent alors sortir du réacteur. Il est par conséquent nécessaire d'avoir un temps de contact suffisant pour permettre une minéralisation complète, mais également d'avoir une distribution en temps de contact homogène. Cette assertion est à prendre en considération, notamment dans le cadre de développement d'appareils de purification par photocatalyse.

2.3.3.3.4 Modification du design du photoréacteur et résultats

Afin d'uniformiser l'écoulement et la distribution en temps de contact, S. Romero-Vargas Castrillon et al. [24] ont choisi de remplacer le support du catalyseur, soit le panier de treillis métallique, par des parois perforées. Les zones de recirculation à la base du support n'apparaissent plus tandis que celles au niveau du coin supérieur du Venturi sont toujours présentes. La forme abrupte de cette section en est certainement la cause. L'augmentation de la perte de charge au niveau du bas du support photocatalytique permet d'obtenir des distributions en débit massique et temps de contact beaucoup plus uniformes. Le temps de contact moyen est trois fois plus élevé comparativement à celui obtenu dans la configuration initiale. Afin d'obtenir un éclairement uniforme à la surface du TiO_2, la section du Venturi divergent est remplacée par une section cylindrique. Avec cette dernière configuration et l'utilisation de parois perforées plutôt que du panier de treillis métallique, les zones de recirculation sont éliminées permettant d'obtenir un débit massique et une distribution en temps de contact uniformes. En conséquence, d'après les auteurs, la conversion du polluant en une passe sera uniforme.
La nouvelle géométrie du réacteur est présentée sur la figure 5.8.

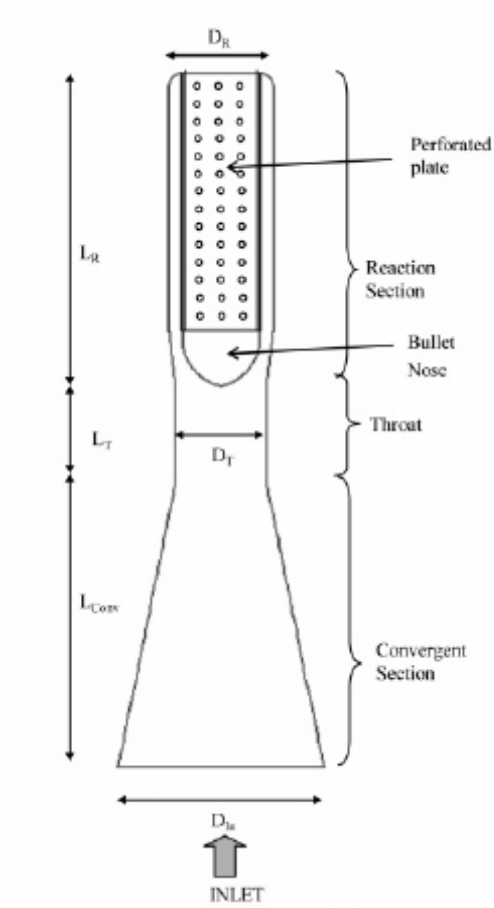


Figure 5.8 : Le photo-CREC-air avec le nouveau design (Romero-Vargas Castrillon et de Lasa, 2007)

2.3.4 CRITERE DE REGIME PHOTONIQUE

Nicolella et al. [25] ont étudié d'un point de vue théorique la photocalayse de COV gazeux avec un réacteur monolithique. L'étude est axée sur l'interaction entre la matière et la lumière à la surface du catalyseur. Les équations de conservation de la masse, du transport du polluant et de l'énergie sont résolues par une méthode de Newton-Raphson. L'élément coûteux dans le processus de photocatalyse est la génération de photons. Il est par conséquent d'après les auteurs, nécessaire d'optimiser leur utilisation. La situation la plus intéressante, en terme d'utilisation optimale des photons, est que le transfert de photons soit l'étape limitante. Ce régime photonique signifie que chaque photon incident est utilisé pour la réaction de photocatalyse. Tandis que si le régime est contrôlé par la réaction chimique, une partie des photons ne participe à la réaction chimique et chauffe alors la surface. Il devient alors difficile de distinguer le régime photonique et le régime thermique. Le rapport du flux photonique sur la vitesse de réaction est utilisé pour caractériser ces régimes. La transition du régime photonique à celui thermique dépend du flux photonique, de la température à la surface du catalyseur, du temps de contact du gaz et des caractéristiques des réactifs. Il est alors possible de déterminer les conditions opératoires permettant d'être en régime photonique.

Cette étude bibliographique souligne donc que pour augmenter les performances d'un appareil de purification, il faut : (1) minimiser les phénomènes de limitation de transfert, (2) uniformiser l'intensité lumineuse incidente et faire que chaque photon soit utilisé efficacement et (3) uniformiser le temps de passage. La réalisation de ces trois objectifs repose sur le design de l'appareil de purification.

3 CONCLUSION DU CHAPITRE V

Pour nos applications, à savoir des études de photoréacteurs à l'échelle laboratoire et d'un dispositif d'épuration de l'air dans un local, l'écoulement est calculé par CFD avec une méthode des volumes finis.

Dans le cadre de nos travaux, la connaissance de l'écoulement a permis premièrement de caractériser l'écart des photoréacteurs considérés (réacteur annulaire et réacteur fermé) aux réacteurs idéaux. Une DTS numérique a en effet été réalisé sur le réacteur annulaire afin de valider l'hypothèse d'un écoulement de type piston (cf Chapitre IV, partie 2). Un des interêts de l'étude du couplage entre l'écoulement et la réaction chimique est d'optimiser le design du photoréacteur. Rétrospectivement, les consignes formulées par les différents auteurs cités dans l'étude bibliographie concernant l'optimisation des performances d'un photoréacteur sont validées pour le réacteur annulaire décrit au chapitre IV :

1. Les phénomènes de limitation de transfert sont minimisés : le régime chimique a été mis en évidence expérimentalement et les simulations CFD montrent une concentration homogène en polluant sur chaque tranche du réacteur (cf Chapitre VI, partie 1).

2. Les temps de séjour sont uniformes : les simulations CFD ont mis en évidence une DTS caractéristique d'un réacteur piston (cf Chapitre IV, partie 2).

3. L'éclairement reçu par l'ensemble de la surface de TiO_2 est homogène et l'utilisation du flux photonique est optimale puisque expérimentalement un ordre un a été mis en évidence entre la vitesse de réaction et l'intensité lumineuse incidente (cf Chapitre IV, partie 2).

Ces propriétés sont une conséquence du design du photoréacteur : le distributeur à l'entrée du réacteur permet une distribution homogène du flux, la dimension de l'espace annulaire et la longueur du réacteur ont permis de s'approcher d'un réacteur piston, la position centrale de la lampe permet un éclairement uniforme.

Enfin, le couplage entre l'écoulement et la réaction photocatalytique offre la possibilité de prédire les performances de photoréacteurs. Dans le chapitre suivant, la prédiction de la distribution spatio-temporelle de COV dans une configuration A sera étudiée sur base de paramètres cinétiques intrinsèques déterminés dans une configuration B.

REFERENCES DU CHAPITRE V

[1] *E. Guyon, J-P Hulin, L. Petit, Hydrodynamique physique, EDP Sciences, CRNS Editions, 2001, Paris, Chapitre III Cinématique des fluides*

[2] *E. Guyon, J-P Hulin, L. Petit, Hydrodynamique physique, EDP Sciences, CRNS Editions, 2001, Paris, Chapitre IV Equation de mouvement d'un fluide*

[3] *L. Geron, Simulation numérique d'écoulements thermoconvectifs turbulents d'un air pollué, soumis à la purification locale par photocatalyse hétérogène au contact du dioxyde de titane, Thèse de doctorat, 2005, Liège (Belgique), volume 1, chapitre 2, Modélisations et équations de Navier-Stokes*

[4] *E. Saatdjian, Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques, 2ème édition, Polytechnica, 1998, Paris, Chapitre I Phénomènes de transport, partie 1 Equations de conservations*

[5] *E. Saatdjian, Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques, 2ème édition, Polytechnica, 1998, Paris, Chapitre I Phénomènes de transport, partie 7 Transfert de matière*

[6] *M. Lesieur, La turbulence, Collection Grenoble sciences, EDP Sciences, Presses universitaires de Grenoble, 1994,*

[7] *E. Guyon, J-P Hulin, L. Petit, Hydrodynamique physique, EDP Sciences, CRNS Editions, 2001, Paris, Chapitre II Diffusion de la quantité de mouvement*

[8] *N. Midoux, Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique, TEC&DOC-Lavoisier, 1993, Paris*

[9] *I.L. Ryhming, Dynamique des fluides, presses polytechniques romandes, 2ème édition, 1985, Lausanne*

[10] *E. Guyon, J-P Hulin, L. Petit, Hydrodynamique physique, EDP Sciences, CRNS Editions, Paris, 2001, Chapitre XI Turbulence*

[11] *H.K. Versteeg et W.Malalasekera, An introduction to computational fluid dynamics, The finite volume method, Longman Group Ltd, 1995, Londres*

[12] *Cours ENSIC sur l'introduction à la mécanique des fluides numériques, C. Gentric et F. Lesage, 2007*

[13] *L. Geron, Simulation numérique d'écoulements thermoconvectifs turbulents d'un air pollué, soumis à la purification locale par photocatalyse hétérogène au contact du dioxyde de titane, Thèse de doctorat, 2005, Liège (Belgique), volume 1, chapitre 3, Discrétisation du système constitutif*

[14] *L. Geron, Simulation numérique d'écoulements thermoconvectifs turbulents d'un air pollué, soumis à la purification locale par photocatalyse hétérogène au contact du dioxyde de titane, Thèse de doctorat, 2005, Liège (Belgique), volume 1, chapitre 4, Maillages et couches limites*

[15] *G. Ansanay-Alex, Méthodes multi-grilles pour la modélisation d'écoulements turbulents réactifs, Journées des thèses IRSN, septembre 2006*

[16] *M. Mohseni, F. Taghipour, Experimental and CFD analysis of photocatalytic gas phase vinyl chloride (VC) oxidation, Chemical Engineering Science, Volume 59, 2004, Pages 1601-1609*

[17] *I. Salvadó-Estivill, D.M. Hargreaves, G. Li Puma, Evaluation of the intrinsic photocatalytic oxidation kinetics of iIndoor air pollutants, Environmental Science Technologyl, Volume 41, 2007, Pages 2028–2035*

[18] *V.K. Pareek, S.J. Cox, M.P. Brungs, B. Young, A.A. Adesina, Computational fluid dynamic (CFD) simulation of a pilot-scale annular bubble column photocatalytic reactor, Chemical Engineering Science, Volume 58, 2003, Pages 859-865*

[19] *S. Romero-Vargas Castrillón, H. de Lasa, Performance evaluation of photocatalytic reactors for air purification using computational fluid dynamics (CFD), Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 46, 2007, Pages 5867–5880*

[20] *G.E. Imoberdorf, H.A. Irazoqui, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Scaling-up from first principles of a photocatalytic reactor for air pollution remediation, Chemical Engineering Science, Volume 62, 2007, Pages 793-804*

[21] *G.E. Imoberdorf, A.E. Cassano, H.A. Irazoqui, O.M. Alfano, Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors, Catalysis Today, Volume 129, 2007, Pages 118-126*

[22] *G.E. Imoberdorf, A. E. Cassano, H.A. Irazoqui, O.M. Alfano, Simulation of a multi-annular photocatalytic reactor for degradation of perchloroethylene in air: Parametric analysis of radiative energy efficiencies, Chemical Engineering Science, Volume 62, 2007, Pages 1138-1154*

[23] *E. Sahle-Demessie, S. Bekele, U.R. Pillai, Residence time distribution of fluids in stirred annular photoreactor, Catalysis Today, Volume 88, 2003, Pages 61-72*

[24] *S. Romero-Vargas Castrillón, H. Ibrahim, H. de Lasa, Flow field investigation in a photocatalytic reactor for air treatment (Photo-CREC–air), Chemical Engineering Science, Volume 61, 2006, Pages 3343-3361*

[25] *C. Nicolella, M. Rovatti, Mathematical modeling of monolith reactors for photocatalytic oxidation of air contaminants, Chemical Engineering Journal, Volume 69, 1998, Pages 119-126*

CHAPITRE VI :

Méthodologie de prédiction des performances d'appareils de purification d'air par photocatalyse et applications

INTRODUCTION

Une méthodologie permettant la prédiction des performances de réacteurs photocatalytiques est étudiée et appliquée à deux systèmes de purification : le réacteur annulaire décrit dans le chapitre IV et une paroi purificatrice (Brevet EP 1520615, ArcelorMittal) permettant l'épuration d'un local. L'originalité de la démarche consiste à coupler les résultats expérimentaux et la modélisation.

La méthodologie repose sur les étapes suivantes :

1. La détermination des paramètres cinétiques intrinsèques : le choix est fait d'utiliser une configuration simple permettant un accès relativement direct à ces paramètres, en l'occurrence le réacteur fermé décrit au Chapitre III.

2. La détermination d'un modèle de réaction : un modèle surfacique est établi dont l'expression est basée sur les études expérimentales réalisées aux Chapitres III et IV.

3. La détermination de l'intensité lumineuse incidente : le logiciel SPEOS est choisi comme outil (cf Chapitre III, partie 4).

4. Le couplage de l'écoulement et de la réaction chimique de photocatalyse : il est réalisé à l'aide du logiciel de CFD FLUENT, en tenant compte des méthodes numériques présentées dans le chapitre V.

Les principes du modèle surfacique pour décrire la réaction photocatalytique et du couplage écoulement-réaction chimique sont basés sur les travaux de L. Geron [1]. Les modélisations du réacteur fermé, le design et la conception de la paroi purificatrice sont également issus de ces travaux de recherche.

Afin de valider cette méthodologie, les simulations sont comparées aux résultats expérimentaux.

1 PREDICTION DE LA DISTRIBUTION SPATIO-TEMPORELLE DE LA CONCENTRATION EN POLLUANT AVEC UNE APPROCHE CFD : METHODOLOGIE

1.1 OBJECTIFS ET PRINCIPE GENERAL DE LA METHODOLOGIE

Le principal objectif est de prédire la distribution spatio-temporelle de la concentration en COV dans le volume du photoréacteur étudié ou dans un volume V lorsqu'un appareil de purification photocatalytique y est placé. L'originalité de la démarche consiste à coupler des résultats expérimentaux et des modélisations. La cinétique intrinsèque est en effet déterminée à partir de mesures expérimentales dans une configuration A. Utilisant le même photocatalyseur et le même polluant dans une configuration B, la connaissance de la cinétique intrinsèque, de la géométrie, de l'écoulement et de la distribution en intensité lumineuse permet ensuite de prédire les performances de l'appareil de purification par une approche CFD.

1.2 DECOUPLAGE DES PROCESSUS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

L'ensemble du processus de la dégradation photocatalytique d'un COV dans un espace donné, incluant le transport du polluant et la réaction chimique, est trop complexe pour être résolu directement. Les processus chimiques et physiques sont alors découplés. Dans un premier temps, l'écoulement et la distribution en température sont calculés. Le transport du polluant est ensuite évalué en considérant ce dernier comme un traceur passif ne modifiant pas l'écoulement de l'air. Les phénomènes de diffusion et la disparition du COV par la réaction chimique photocatalytique sont pris en compte dans le calcul.

1.3 CALCUL DE L'ECOULEMENT

L'air est considéré comme un fluide newtonien (cf Chapitre V, partie 1). L'écoulement est calculé en résolvant les équations de Navier-Stokes particularisées à un fluide incompressible. En effet, dans le cadre du bâtiment, l'ordre de grandeur des vitesses dans un appareil de ventilation ou de conditionnement d'air est de 1 $m.s^{-1}$, par conséquent l'écoulement est subsonique et incompressible.
En évaluant le nombre de Reynolds, défini comme :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho u L}{\eta} \tag{6.1}$$

Avec ρ : la masse volumique de l'air ($kg.m^{-3}$)
u : la vitesse caractéristique de l'écoulement ($m.s^{-1}$)
L : une longueur caractéristique (m)
η : la viscosité dynamique (Pa.s)

Une valeur de l'ordre de 10^4 est obtenue. Les phénomènes de turbulence sont alors pris en compte dans les équations de Navier-Stokes à travers le modèle $k-\varepsilon$ (cf Chapitre V, partie 1).

1.4 CALCUL DE LA DISTRIBUTION SPATIO-TEMPORELLE DU POLLUANT

1.4.1 MODELISATION DE LA REACTION CHIMIQUE

La majorité des COV suivent une loi de Langmuir-Hinshelwood lors de leur dégradation par photocatalyse (cf Chapitre II, partie 2). Cette tendance a été vérifiée expérimentalement lors de l'étude de la dégradation de l'acétaldéhyde dans un réacteur fermé et dans un réacteur annulaire continu (cf Chapitre III et Chapitre IV). L'étude expérimentale réalisée avec le photoréacteur annulaire (cf Chapitre IV) a permis également de mettre en évidence une dépendance linéaire de la vitesse de dégradation avec l'intensité lumineuse incidente dans les conditions opératoires utilisées.

1.4.1.1 Modèle théorique surfacique

La réaction photocatalytique est considérée comme ayant lieu uniquement à la surface du TiO_2. La vitesse de dégradation peut alors être décrite selon un modèle théorique surfacique. Les dépôts PVD de TiO_2 photocatalytique présentent un film mince de TiO_2 très dense, permettant ainsi de négliger la porosité interne. La surface géométrique du catalyseur peut donc être utilisée comme paramètre extensif. Le modèle théorique surfacique de la réaction photocatalytique peut s'exprimer alors selon :

$$r = k_0 \left(\iint_{S_{TiO_2}} \left[\frac{1}{N_{Avogadro}} \int_0^{\lambda_{gap}} \frac{I(\lambda)}{E_{h\nu}(\lambda)} d\lambda \right] dS \right) \frac{Kn}{1+Kn} \ (\text{mol.s}^{-1}) \qquad (6.2)$$

Avec n : le nombre de moles de polluants (mol)

k_0 : la constante cinétique intrinsèque

S_{TiO_2} : la surface géométrique de TiO_2 illuminée (m^2)

$N_{Avogadro}$: le nombre d'Avogadro (mol^{-1})

λ : la longueur d'onde des photons (nm)

λ_{gap} : la longueur d'onde correspondent à la bande interdite du TiO_2 (nm)

$I(\lambda)$: la quantité d'énergie reçue à la longueur d'onde considérée ($W.m^{-2}.nm^{-1}$)

$E_{h\nu}(\lambda)$: l'énergie d'un photon à la longueur d'onde considérée (J)

K : la constante d'équilibre d'adsorption (mol^{-1})

La double intégrale de l'expression (6.2) représente le nombre de moles de photons efficaces N_{ph} reçu par la surface de TiO_2 :

$$N_{ph} = \iint_{S_{TiO_2}} \left[\frac{1}{N_{Avogadro}} \int_0^{\lambda_{gap}} \frac{I(\lambda)}{E_{h\nu}(\lambda)} d\lambda \right] dS \ (\text{mol.s}^{-1}) \qquad (6.3)$$

En utilisant les résultats fournis par le logiciel d'optique SPEOS en terme d'intensité incidente à une position donnée $I_{incident}(\vec{r})$ (cf Chapitre III, partie 4), le terme N_{ph} peut être réécrit selon :

$$N_{ph} = \iint_{S_{TiO_2}} \left[I_{incidente}\ (\vec{r}) \frac{1}{N_{Avogadro}} \frac{\int_0^{\lambda_{gap}} \frac{\overline{I_\lambda}(\lambda)}{E_{h\nu}(\lambda)} d\lambda}{\int_{spectre} \overline{I_\lambda}(\lambda) d\lambda} \right] dS \ \text{(mol.s}^{-1}\text{)} \tag{6.4}$$

Avec $\overline{I_\lambda}(\lambda)$: la dépendance spectrale de l'intensité lumineuse considérée

Les deux intégrales à l'intérieur des crochets de l'expression (6.4) sont calculables à partir du spectre de la lampe UV. Par commodité, la notation $C_{\text{photonique de la lampe}}$ pour constante photonique de la lampe sera utilisée :

$$C_{\text{photonique de la lampe}} = \frac{1}{N_{Avogadro}} \frac{\int_0^{\lambda_{gap}} \frac{\overline{I_\lambda}(\lambda)}{E_{h\nu}(\lambda)} d\lambda}{\int_{spectre} \overline{I_\lambda}(\lambda) d\lambda} \tag{6.5}$$

L'expression de la vitesse surfacique peut alors être réécrite selon :

$$r = k_0 C_{\text{photonique de la lampe}} \left(\iint_{S_{TiO_2}} I_{incidente}\ (\vec{r}) dS \right) \frac{Kn}{1+Kn} \ \text{(mol.s}^{-1}\text{)} \tag{6.6}$$

1.4.1.2 Extension du modèle surfacique à un modèle volumique

Le modèle surfacique peut être étendu à un modèle volumique, c'est-à-dire un modèle représentant l'évolution temporelle de la concentration moyenne du polluant dans tout le volume considéré et pas uniquement au niveau de la surface du semi-conducteur. Cette extension est possible si le temps d'homogénéisation du polluant dans le volume V considéré est nettement inférieur au temps caractéristique de purification. Sur base de données experimentales, donc de type volumique, l'utilisation d'un modèle volumique permet d'atteindre directement les paramètres cinétiques. Dans ce cas, l'expression de la vitesse de réaction permettant de décrire l'évolution de la concentration en polluant dans l'ensemble du volume est la suivante :

$$r = k_0 \frac{1}{V_{espace}} C_{\text{photonique de la lampe}} \left(\iint_{S_{TiO_2}} I_{incidente}\ (\vec{r}) dS \right) \frac{KC}{1+KC} \ \text{(mol.m}^{-3}\text{.s}^{-1}\text{)} \tag{6.7}$$

Avec V_{espace} : le volume de l'espace considéré (m^3)

C : la concentration en polluant ($mol.m^{-3}$)

K : la constante d'équilibre d'adsorption ($m^3.mol^{-1}$)

1.4.1.3 Détermination des paramètres cinétiques intrinsèques

Les paramètres cinétiques intrinsèques, à savoir k_0 et K sont déterminés expérimentalement dans le réacteur fermé décrit au Chapitre III. La concentration en COV étant homogène dans le volume du réacteur, la modélisation de la vitesse de dégradation par une loi monomoléculaire de Langmuir-Hinshelwood s'écrit (cf Chapitre III, partie 5) :

$$r = k\frac{KC}{1+KC} \text{ (mol.m}^{-3}\text{.s}^{-1}\text{)} \tag{6.8}$$

Avec k : la constante de vitesse de réaction (mol.m^{-3}.s^{-1})
K : la constante d'adsorption (m^{-3}.mol^{-1})

Les paramètres cinétiques k et K sont obtenus par régression à partir des courbes expérimentales d'évolution temporelle de la concentration en polluant (cf Chapitre III, partie 5).

Par analogie entre les expression (6.7) et (6.8), la constante de réaction k du modèle de Langmuir-Hinshelwood est égale à :

$$k = k_0 \frac{1}{V_{espace}} C_{\text{photonique de la lampe}} \left(\iint_{S_{TiO_2}} I_{incidente}(\vec{r}) dS \right) \tag{6.9}$$

Dans le réacteur fermé, l'intensité lumineuse incidente sur le TiO_2 est déterminée avec le logiciel d'optique Speos. Dans le cadre de l'utilisation du modèle volumique, une valeur moyenne d'intensité sur l'ensemble de la surface considérée est retenue, soit :

$$k = k_0 \frac{S_{TiO_2}}{V_{espace}} C_{\text{photonique de la lampe}} I_{incidente} \tag{6.10}$$

Les conditions opératoires dans le réacteur fermé sont les suivantes : (1) le volume du réacteur est de 0,5 m^3, (2) l'intensité lumineuse incidente est estimée à 67 W.m^{-2} et (3) la surface géométrique de l'échantillon de TiO_2 est de 20*20 cm^2. Les lampes utilisées dans le réacteur sont des Cléo Philips 15 W (cf Chapitre III, partie 5), la constante photonique de cette lampe est estimée à 2,48.10^{-6}. Ayant déterminé expérimentalement la constante cinétique k, l'accès à la constante cinétique intrinsèque k_0 est aisé :

$$k_0 = k\frac{V_{espace}}{S_{TiO_2}} \frac{1}{C_{\text{photonique de la lampe}} I_{incidente}} \tag{6.11}$$

La constante K, déterminée expérimentalement dans le réacteur fermé, peut être utilisée directement dans les simulations. Elle est en effet considérée comme dépendant uniquement du couple photocatalyseur-COV.

1.4.2 TRANSPORT DU POLLUANT ET DISTRIBUTION EN CONCENTRATION

La distribution spatio-temporelle de la concentration en polluant est évaluée en résolvant l'équation de transport du COV dans l'air (cf Chapitre V, partie 1). Le coefficient de diffusion moléculaire de l'acétaldéhyde est évalué à l'aide d'une corrélation proposée par l'agence américain de la protection de l'environnement [2] :

$$D_m(T, p_{tot}) = 4{,}09.10^{-9} T^{1,9} \sqrt{\left(\frac{1}{29}\right) + \left(\frac{1}{M_{polluant}}\right)} \frac{M_{polluant}^{-0,33}}{p_{tot}} \qquad (6.12)$$

Avec T : la température (K)

p_{tot} : la pression totale (atm)

$M_{polluant}$: la masse molaire du composé organique considéré (g.mol^{-1})

La vitesse de réaction chimique (6.6) est introduite dans le calcul de transport du polluant sous forme d'une condition à la limite de Neumann (cf Chapitre V, partie 2). Cette condition représente un flux de matière à travers la surface de TiO_2, soit :

$$\vec{J} = D\frac{dC}{d\vec{S}} = -k_0 C_{\text{photonique de la lampe}} I_{incidente} \frac{KC}{1+KC} \qquad (6.13)$$

Avec D : la somme de la diffusion moléculaire et de la diffusion turbulente

Dans les simulations numériques, les expressions sont normalisées par rapport à la concentration initiale en polluant. La condition à la limite introduite dans le code de calcul Fluent s'écrit donc :

$$\vec{J} = D\frac{d\overline{C}}{d\vec{S}} = -k_0 C_{\text{photonique de la lampe}} I_{incidente} \frac{1}{C^0} \frac{\overline{C}}{\frac{1}{C^0 K} + \overline{C}} \qquad (6.14)$$

Avec C^0 : la concentration initiale en polluant

$\overline{C}$: la concentration normalisée, soit $\overline{C} = \frac{C}{C^0}$

2 ETUDE DU REACTEUR ANNULAIRE

L'écoulement dans le réacteur annulaire, présenté dans le Chapitre IV, est modélisé par CFD. L'objectif est de valider le modèle théorique surfacique et la méthodologie permettant de prédire les performances d'un photoréacteur à partir de paramètres cinétiques déterminés dans une autre configuration.

2.1 GEOMETRIE ET MAILLAGE

Le réacteur annulaire présentant des symétries, seul ¼ de la géométrie est modélisée, en tenant compte uniquement des parois en verre et du catalyseur. Le maillage est réalisé avec des éléments parallélépipédiques avec un raffinement près des parois, le nombre de mailles est d'environ 180 000.

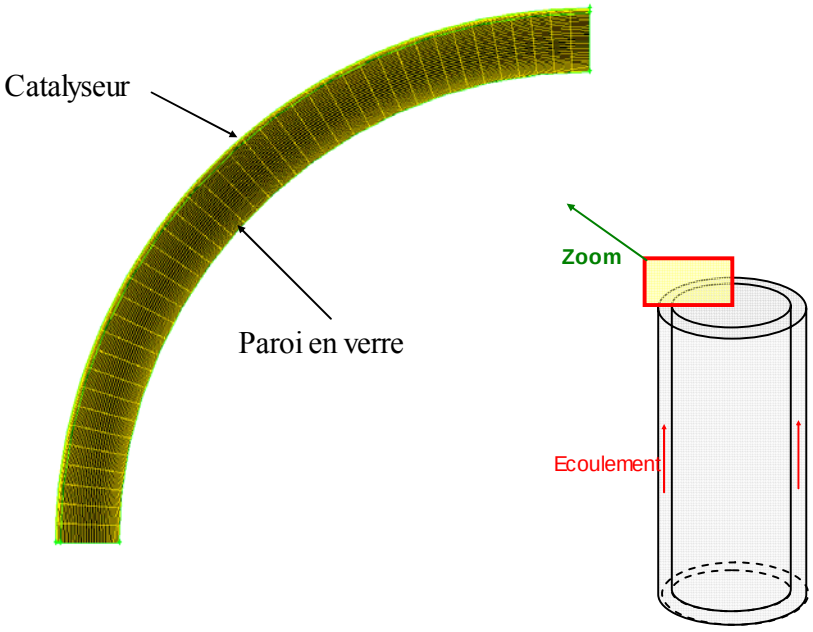


Figure 6.1 : Géométrie et maillage d' ¼ du réacteur annulaire

2.2 MODELISATION CFD

L'écoulement est calculé en régime stationnaire en imposant le débit massique à l'entrée du réacteur et des conditions sur les paramètres de la turbulence du modèle $k-\varepsilon$, à savoir l'intensité de la turbulence et la longueur caractéristique des grands tourbillons (le diamètre hydraulique de l'entrée). La température du fluide est fixée à 30 °C en accord avec les conditions expérimentales.

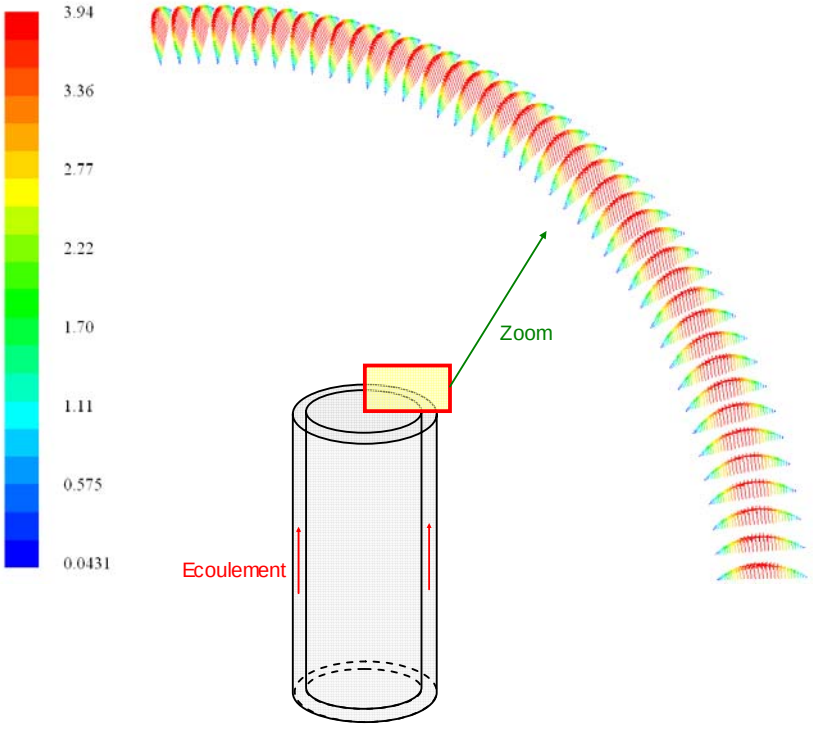


Figure 6.2 : Champ de vitesse (cm.s^{-1}) pour un écoulement de 995 NmL.min^{-1} à mi-hauteur du réacteur

Le champ de vitesse est caractéristique d'un écoulement laminaire dans un tube, un profil parabolique entre la face interne et celle externe, dirigé selon l'axe du tube, est obtenu (Fig.6.2).

Le catalyseur utilisé dans le réacteur annulaire a préalablement été caractérisé dans le réacteur fermé. Les paramètres cinétiques obtenus pour la décomposition de l'acétaldéhyde sont $k = 0{,}08\ \text{ppm.min}^{-1}$ et $K = 0{,}4\ \text{ppm}^{-1}$ (cf Chapitre IV, partie 2). La cinétique intrinsèque est déterminée selon la méthode décrite dans le paragraphe 1.4.1.3. L'équation de transport du polluant au sein du réacteur annulaire est alors résolue, connaissant l'intensité lumineuse incidente sur la surface de TiO_2 (cf Chapitre IV, partie 2). La constante photonique correspond à la lampe UV utilisée (Black light Philips 18 W) a une valeur de $3{,}07.10^{-6}$.

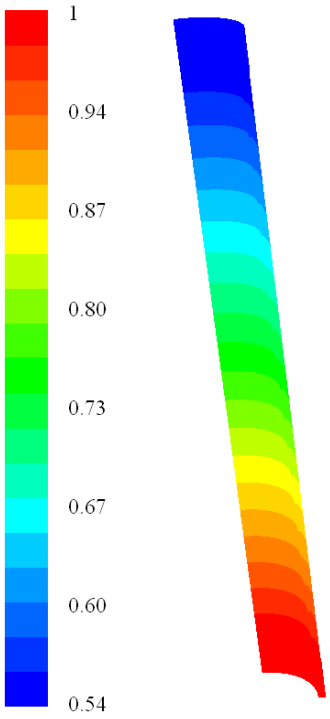


Figure 6.3 : Distribution de la concentration au sein du réacteur annulaire en régime stationnaire pour un écoulement de 995 NmL.min^{-1} et une conversion de 46 %

La distribution en concentration est caractéristique d'un écoulement piston, le réacteur est divisible en tranches caractérisés par une concentration homogène en polluant pour chacunes d'elles (Fig.6.3).

2.3 COMPARAISON DES SIMULATIONS ET DES RESULTATS EN TERME DE CONVERSION

2.3.1 RESULTATS BRUTS

Dans un premier temps, les simulations sont effectuées sans ajustement de paramètre. Dans le tableau 6.1 sont comparés les résultats obtenus expérimentalement et ceux obtenus par modélisations CFD pour une intensité lumineuse incidente évaluée à 39,5 W.m^{-2} et en considérant les paramètres cinétiques déterminés dans le réacteur fermé. Dans la première colonne du tableau 6.16 sont listées les valeurs de concentration initiale en acétaldéhyde à

l'entrée du réacteur, ensuite les débits volumiques, les temps de passage et enfin sont comparés les valeurs de conversion obtenues expérimentalement et numériquement.

C_A^0 (ppm)	Q (NmL.min^{-1})	τ (s)	$X_{\text{expérience}}$ (%)	$X_{\text{simulation}}$ (%)
40	995	11	45,5	77,5
20	995	11	79,5	99
10	995	11	99,9	100
40	765	14	58	93
40	535	20	80,5	100

Tableau 6.1 : Comparaison des taux de conversion obtenus expérimentalement et par simulation pour une intensité lumineuse incidente estimée à 39,5 W.m^{-2}

Les taux de conversion obtenus par simulation $X_{\text{simulation}}$ ont globalement le même ordre de grandeur que ceux déterminés par l'expérience $X_{\text{expérience}}$ et varient dans le même sens en fonction de la concentration initiale et du temps de passage. L'écart observable entre les taux de conversion peut être expliqué par plusieurs sources d'erreur, notamment au niveau de l'évaluation de : (1) l'intensité lumineuse incidente, (2) la détermination de la constante cinétique intrinsèque. L'écart peut également provenir de l'influence de l'humidité relative qui n'est pas contrôllée dans le réacteur fermé de 0,5 m^3.

L'intensité lumineuse incidente et la constante cinétique intrinsèque sont deux paramètres linéaires dans l'expression de la vitesse de dégradation (6.14). Un facteur de correction constant pourrait être introduit afin de corriger l'erreur sur le produit $k_0 I_{incidente}$. Le choix a été fait d'ajuster la valeur de l'intensité lumineuse incidente sur chaque série d'étude à intensité constante en se basant seulement sur un point expérimental.

2.3.2 AJUSTEMENT D'UN PARAMETRE

Un point expérimental est choisi comme référence dans chaque série d'essais réalisés à intensité lumineuse incidente constante. En se basant sur le taux de conversion expérimental, l'intensité lumineuse incidente introduite dans le code de calcul est ajustée afin que le taux de conversion numérique coïncide avec l'expérimental. Dans le tableau 6.2, la quatrième ligne du tableau correspond au point de référence ayant permis l'ajustement de l'intensité lumineuse.

C_A^0 (ppm)	Q (NmL.min^{-1})	τ (s)	$X_{\text{expérience}}$ (%)	$X_{\text{simulation}}$ avec I = 39,5 W.m^{-2} (%)	$X_{\text{simulation}}$ avec I = 22,8 W.m^{-2} (%)
40	995	11	45,5	77,5	46
20	995	11	79,5	99	79,5
10	995	11	99,9	100	100
40	765	14	58	93	58
40	535	20	80,5	100	80

Tableau 6.2 : Comparaison des taux de conversion pour l'acétaldéhyde obtenus expérimentalement et par simulation

Il s'avère qu'en injectant dans le modèle une intensité de 22,8 $W.m^{-2}$, les taux de conversion sont rigoureusement les mêmes que ceux obtenus expérimentalement quelque soit la concentration initiale et le temps de passage.
Six intensités lumineuses incidentes ont été testées expérimentalement. Les simulations sont effectuées sur le même principe qu'exposé précédemment. Un point expérimental de chaque série est utilisé comme référence afin d'ajuster la valeur de l'intensité lumineuse. Les résultats sont très satisfaisants, les taux de conversion obtenus par simulation sont identiques à ceux obtenus par l'expérience [Annexe 6.1].

La comparaison des valeurs théoriques d'intensité lumineuse incidente déterminées avec le logiciel SPEOS et celles utilisées pour ajuster le modèle théorique est effectuée dans le tableau 6.3.

I_{SPEOS} $W.m^{-2}$	I_{FLUENT} $W.m^{-2}$	I_{FLUENT}/ I_{SPEOS}
39,5	22,8	0,6
23,7	14,2	0,6
15,5	9,2	0,6
8	6,9	0,9
5,2	4,9	0,9
2,5	2,6	1

Tableau 6.3 : Comparaison des intensités I_{SPEOS} et I_{FLUENT}

Le rapport I_{FLUENT}/ I_{SPEOS} est constant pour les trois plus grandes intensités. Il est probable que les intensités évaluées à l'aide du logiciel SPEOS soient sous-estimées pour les faibles intensités. Le coefficient d'absorption du catalyseur n'est pas connu avec précision. Cette sous-estimation des valeurs d'intensité est corroborée par l'étude du tracé de la constante de vitesse k (obtenue à partir du couplage d'un écoulement piston et d'un modèle de Langmuir-Hinshelwood, cf Chapitre IV, partie 2) en fonction de l'intensité déterminée avec le logiciel SPEOS. Les points correspondant aux valeurs d'intensité élevées sont superposés sur une droite d'équation linéaire tandis les points correspondant aux intensités les plus faibles sont au-dessus de cette droite (Fig.6.4).

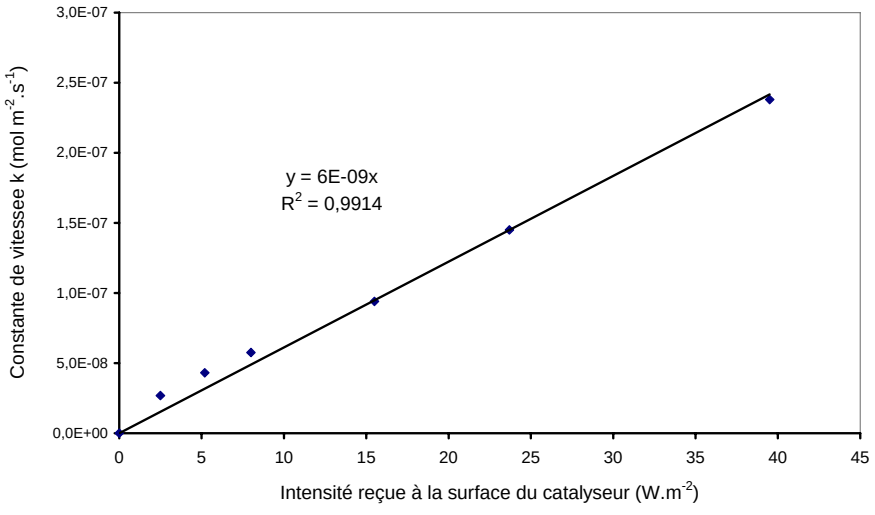


Figure 6.4 : Dépendance de la constante de vitesse à l'intensité lumineuse

3 ETUDE DUN APPAREIL DE PURIFICATION DE L'AIR INTERIEUR : LA PAROI PURIFICATRICE

3.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA PAROI PURIFICATRICE

La paroi purificatrice [3] a une forme parallélépipédique, avec une longueur de 80 cm ($0 < x < 80$ cm), une hauteur de 44 cm ($0 < z < 44$ cm) et une épaisseur de 7 cm ($0 < y < 7$ cm) (Fig.6.5). L'ensemble de la structure est faite en acier. L'écoulement de l'air est induit par la présence de ventilateurs placés sur la partie supérieure de la paroi. Il s'agit de ventilateurs tangentiels à 90°. Le débit de circulation peut être adapté à l'aide d'un potentiomètre régulant la puissance électrique fournie au moteur. L'air pollué entre par la partie inférieure et circule le long du catalyseur qui est placé verticalement sur les parties intérieures avant et arrière de la paroi. Les lampes UV nécessaires au processus de purification photocatalytique sont disposées à égale distance des faces avant et arrière. Les lampes utilisées sont des Cléo Philips 15 W (cf Chapitre III, partie 5). Trois séries de deux lampes sont placées selon l'axe parallèle à la hauteur de la paroi afin d'obtenir un seuil d'intensité incidente suffisant sur chaque face comportant du TiO_2.
Les surfaces géométriques du catalyseur sont respectivement de 60*20 cm^2 et 60*40 cm^2 pour les faces avant et arrière.

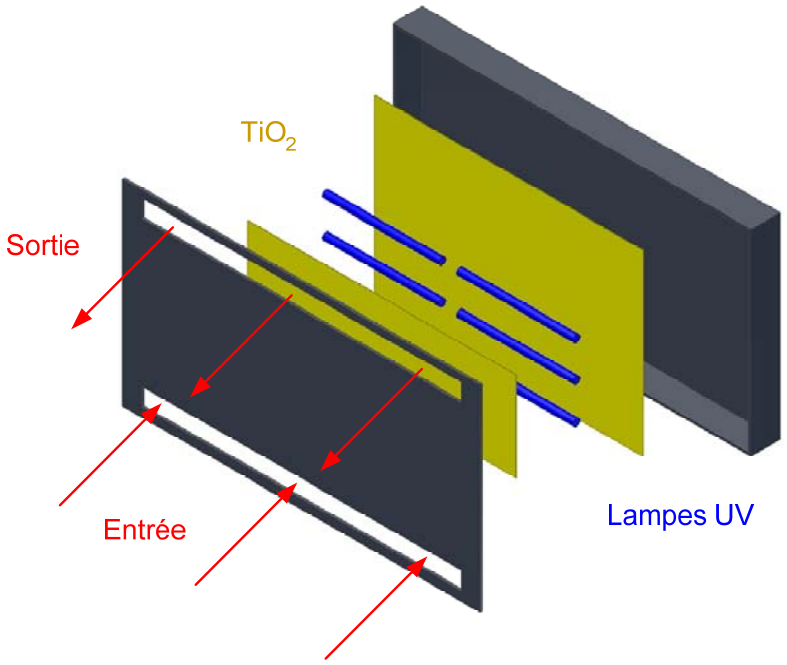


Figure 6.5 : La paroi purificatrice (vue éclatée)

3.2 MODELISATION CFD

3.2.1 GEOMETRIE ET MAILLAGE

La modélisation est réalisée en trois dimensions. L'écoulement forcé n'étant pas modifié par la présence des lampes, elles ne sont pas prises en compte dans la géométrie. Les ventilateurs ne sont pas non plus représents dans la géométrie, seules la structure de la paroi et les surfaces catalytiques sont prises en compte (Fig.6.6).

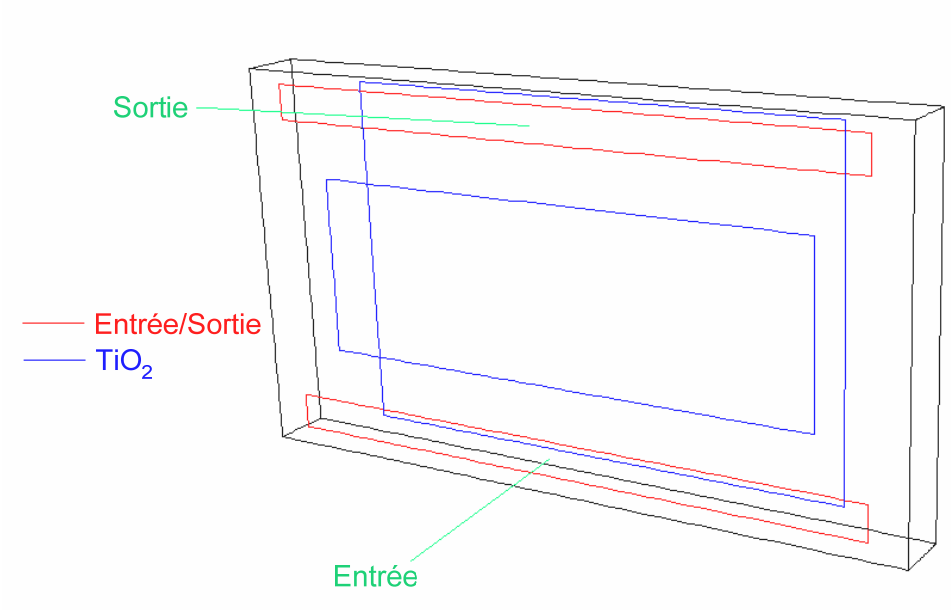


Figure 6.6 : Géométrie utilisée pour la modélisation

En concordance avec les géométries étudiées, la discrétisation de l'ensemble du domaine s'effectue à l'aide d'éléments parallélépipédiques (cf Chapitre V, partie 2). Un raffinement est réalisé à proximité des parois, le nombre de volumes élémentaires est de l'ordre de 250 000 (Fig.6.7).

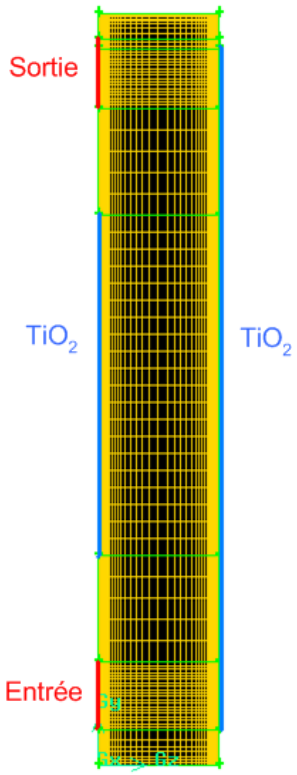


Figure 6.7 : Géométrie et maillage de la paroi (vue de côté)

3.2.2 CALCUL DE L'ECOULEMENT ET DE LA DISTRIBUTION EN TEMPERATURE

Dans le cadre de cette étude, l'écoulement étant forcé, la poussée d'Archimède est négligée et la viscosité de l'air est considérée comme indépendante de la température. Grâce à ces deux hypothèses, la thermique n'a pas de répercussion sur le champ de vitesse. En pratique, l'écoulement est d'abord établi en le considérant isotherme, la thermique est ensuite modélisée puisqu'elle nécessite le champ de vitesse.
L'écoulement est calculé en imposant comme condition à la limite une perte de pression au niveau des ventilateurs correspondant à une vitesse normale de 0,8 $m.s^{-1}$ et en donnant à l'entrée l'intensité de la turbulence ainsi que le diamètre caractéristique des grands tourbillons (diamètre hydraulique) (Fig.6.9).
La thermique est calculée en imposant comme conditions aux limites, la température à l'entrée de la paroi (20°C) et le flux de chaleur absorbé par les plaques de TiO_2 dû à l'éclairage par les lampes UV.
Ce flux de chaleur absorbé est estimé à l'aide du logiciel SPEOS (cf Chapitre III, partie 4), en considérant que les coefficients d'absorption des différents matériaux sont constants sur tout le spectre de la lampe, soit un coefficient de 0,7 pour la structure métallique et 0,6 pour le catalyseur. La fonction d'intensité obtenue dépendant de la position par rapport à la hauteur de la paroi est modélisée par une somme de fonctions exponentielles (Fig. 6.8).

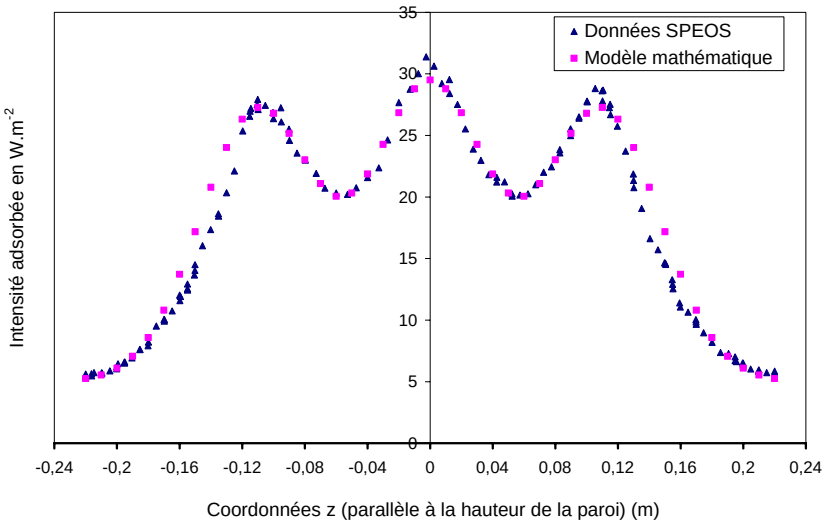


Figure 6.8 : Modélisation mathématique de l'intensité lumineuse incidente

Soit :

$$I_{absorbée}(W.m^{-2}) = 22e^{(-370(z-0,11)^2)} + 24e^{(-370(z-0,22)^2)} + 22e^{(-370(z-0,33)^2)} + 5 \qquad (6.15)$$

Avec z : la coordonnée selon la hauteur de la paroi (m)

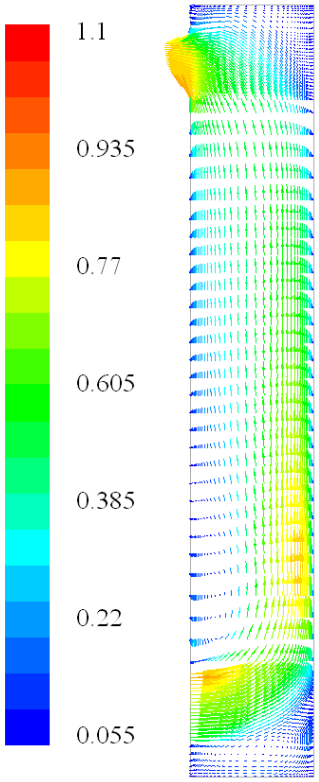


Figure 6.9 : Champ de vitesse ($m.s^{-1}$) (vue de côté, x = 0,2 m, plan yz)

3.2.3 VALIDATION DE L'ECOULEMENT

Afin de valider l'écoulement et la distribution en température, des mesures expérimentales de température le long de la hauteur du catalyseur sont comparées avec les résultats obtenus à partir des modélisations. Expérimentalement, la vitesse de sortie est difficile à évaluer avec précision. Pour contourner ce problème, l'étude est réalisée en convection naturelle. Concernant les modélisations CFD, la simulation est réalisée en deux dimensions. Le maillage des arêtes et des surfaces est réalisé afin d'obtenir des éléments parallélépipédiques, un maillage particulier autour des lampes est effectué (Fig.6.10). Le nombre de mailles est d'environ 59600.

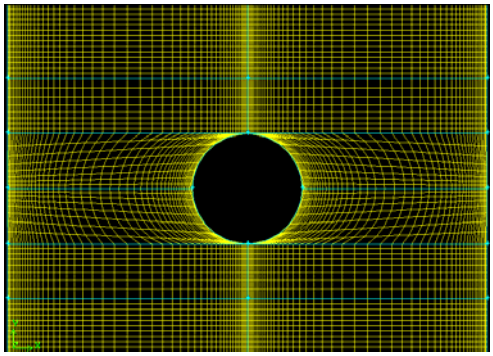


Figure 6.10 : Maillage particulier autour des lampes UV

L'écoulement étant généré par le gradient de température, aucune perte de pression n'est imposée sur les ventilateurs. La force de gravité est prise en compte ainsi que la dépendance de la masse volumique à la température à travers l'approximation de Boussinesq (cf Chapitre V, partie 1) (cf Fig.6.11).

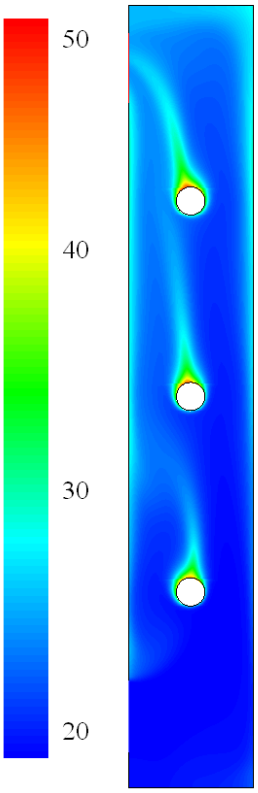


Figure 6.11 : Distribution de la température en convection naturelle (°C) (vue de côté, plan yz)

Les températures mesurées et celles déterminées numériquement sont représentées sur la figure 6.12.

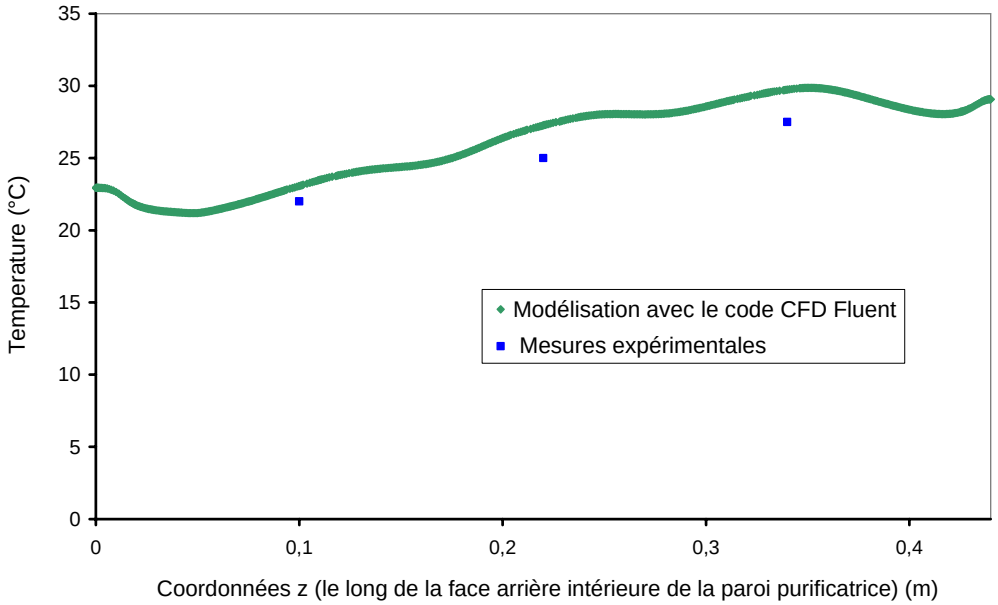


Figure 6.12 : Comparaison des temperatures déterminées expérimentalement et obtenues par simulation CFD

Les résultats obtenus par simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux. Les écoulements calculés par CFD sont donc validés.

3.3 DETERMINATION DU RENDEMENT DE LA PAROI PURIFICATRICE

Le catalyseur utilisé dans la paroi purificatrice est issu du même échantillon que celui utilisé dans le chapitre III, partie 5.2 (catalyseur « C4 »). Les paramètres obtenus dans le réacteur fermé sont : $k = 0{,}12\ \text{ppm.min}^{-1}$ et $K = 0{,}3\ \text{ppm}^{-1}$ concernant une modélisation de la vitesse de réaction par une loi de Langmuir-Hinshelwood sur l'ensemble de la courbe. Pour une modélisation basée sur la vitesse initiale, les paramètres cinétiques sont : $k = 0{,}56\ \text{ppm.min}^{-1}$ et $K = 0{,}053\ \text{ppm}^{-1}$ (cf Chapitre III, partie 5.2).
La distribution en concentration au sein de la paroi est établie en résolvant l'équation de transport en régime stationnaire (Fig.6.13) pour une concentration initiale de 7 ppm en acétaldéhyde.

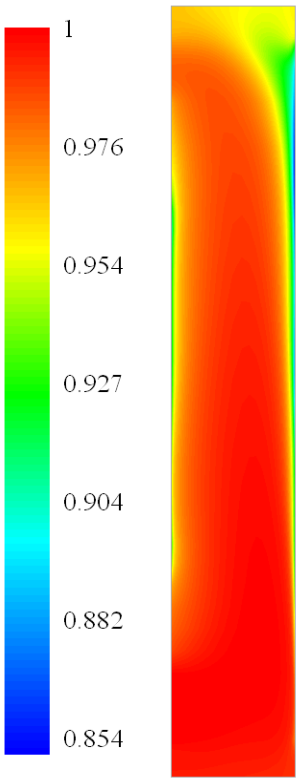


Figure 6.13 : Distribution de la concentration normalisée en acétaldéhyde dans la paroi purificatrice en régime stationnaire pour x = 0,2 m (yz plan) pour une concentration initiale de 7 ppm et une vitesse normale de sortie de 0,8 m.s^{-1}

Le rendement par passage dans la paroi est défini comme :

$$\eta_{paroi} = \frac{\iint_{entrée} C_A \vec{u}.\vec{n} dS - \iint_{sortie} C_A \vec{u}.\vec{n} dS}{\iint_{entrée} C_A \vec{u}.\vec{n} dS} \qquad (6.16)$$

Avec $\vec{u}$: le champ de vitesse
$\vec{n}$: la normale à la surface d'entrée/sortie

Avec un tel écoulement, à savoir un débit volumique $D_V = 2{,}407.10^{-2} m^3/s$, et en considérant l'acétaldéhyde comme polluant, le rendement de la paroi est égal à :

- $\eta_{paroi} = 1{,}47\,\%$ sur base de paramètres cinétiques déterminés à partir de la vitesse courante dans le réacteur fermé

- $\eta_{paroi} = 2{,}5\,\%$ sur base de paramètres cinétiques déterminés à partir de la vitesse initiale dans le réacteur fermé

Il s'agit de valeurs de rendement par passage unique de l'air pollué au sein de la paroi. En pratique, l'air pollué passe plusieures fois dans le système de purification permettant ainsi l'épuration d'une pièce.

3.4 EVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE DE LA CONCENTRATION EN POLLUANT DANS UNE PIECE : COMPARAISON DES MODELISATIONS ET DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Afin de valider les modélisations, l'étude de la dégradation de l'acétaldéhyde dans un espace clos où serait placée la paroi est réalisée par simulation CFD et expérimentalement. La configuration du réacteur fermé présentée au Chapitre III est utilisée pour simuler une pièce (Fig.6.14). Le volume du réacteur fermé n'est que de 0,5 m^3, mais cette étude à petite échelle permet de valider la méthodologie présentée dans la partie 1 de ce chapitre avant de passer à une échelle de grandeur plus proche de la réalité. La concentration initiale en acétaldéhyde dans la pièce est de 7 ppm. Dans un premier temps, l'évolution temporelle de la concentration au sein du volume de la pièce est calculée en utilisant le rendement intrinsèque de la paroi. Dans un second temps, une simulation complète de la paroi placée dans la pièce est réalisée. Enfin, les deux modélisations sont comparées aux résultats expérimentaux obtenus en plaçant la paroi purificatrice dans le réacteur fermé.

3.4.1 UTILISATION DU RENDEMENT DE L'APPAREIL

Une première estimation de la distribution spatio-temporelle de la concentration en acétaldéhyde dans le volume de la pièce $V_{pièce}$ est réalisée en considérant que la concentration en polluant est homogène dans l'ensemble du volume et que le rendement de la paroi est constant. Le bilan de matière sur l'acétaldéhyde s'exprime selon :

$$V_{pièce}\frac{dC_{pièce}}{dt} = D_V C_{sortie} - D_V C_{pièce} = \eta_{paroi} D_V C_{pièce} \qquad (6.17)$$

Avec $C_{pièce}$: la concentration dans la pièce

C_{sortie} : la concentration à la sortie de la paroi purificatrice

Après intégration, l'évolution temporelle de la concentration est obtenue :

$$C_{pièce}(t) = C^0_{pièce}.e^{-\frac{D_V \eta_{paroi} t}{V_{pièce}}} \qquad (6.18)$$

Avec $C^0_{pièce}$: la concentration initiale en polluant dans la pièce

Le temps nécessaire pour abattre 90 % de la concentration initiale est alors égal à :

$$\tau_{90\%} = -\frac{\ln 0{,}1 . V_{pièce}}{D_V \eta_{paroi}} \qquad (6.19)$$

Pour une pièce de 0,5 m^3, $\tau_{90\%} \approx 54\,\text{min}$.

L'expression (6.19) est basée sur l'hypothèse d'une concentration homogène dans l'ensemble du volume. En accord avec les dimensions du réacteur fermé, cette hypothèse est acceptable. Pour des volumes de de plus grandes dimensions, cette approche n'est plus cohérente et seule la simulation complète est pertinente.

3.4.2 SIMULATION COMPLETE : PAROI DANS LA PIECE

La modélisation CFD du transport du polluant au sein du volume $V_{pièce}$ dans lequel est placée la paroi est effectuée. La configuration étudiée est représentée sur la figure 6.14.

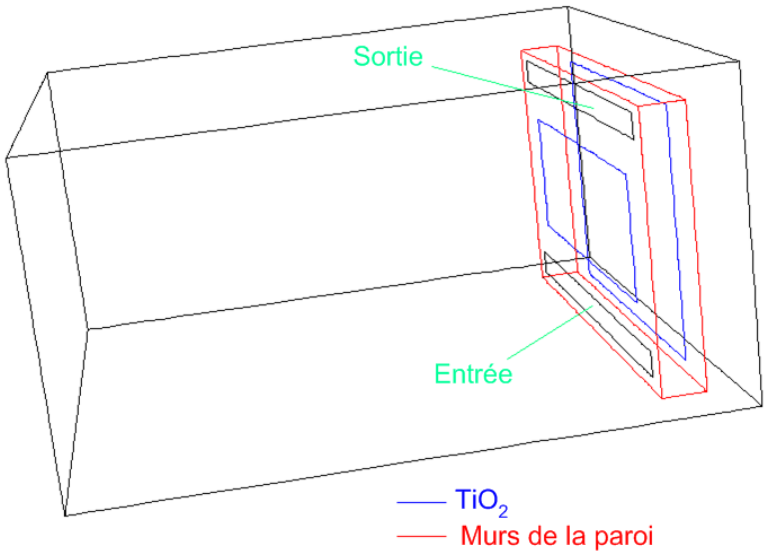


Figure 6.14 : Géométrie utilisée lors de la modélisation CFD complète : paroi dans la pièce

Le même type de maillage que précédemment est utilisé. Le nombre de volumes élémentaires est de 400 000.

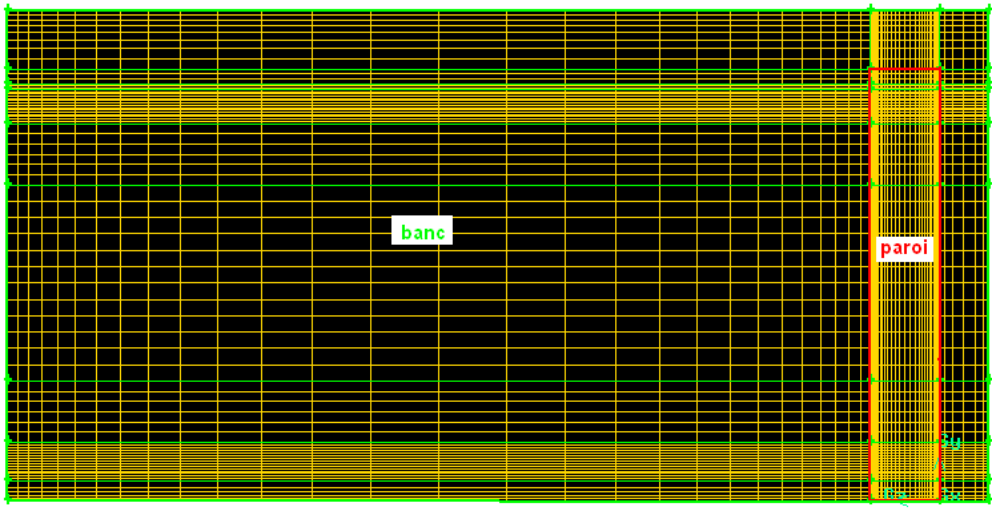


Figure 6.15 : Maillage du système paroi et pièce

L'écoulement et la distribution en température sont calculés sur le même principe qu'en 3.2.2, excepté la condition à la limite pour le calcul thermique consistant à imposer la température des parois du réacteur fermé à 20 °C.
Afin d'évaluer une éventuelle inhomogénéité de la concentration, dix points sont définis à la fois dans la paroi purificatrice et dans la pièce. L'évolution temporelle de la concentration pour ces 10 points est la même, le temps d'homogénéisation est nettement inférieur au temps de purification. Le temps nécessaire pour abattre 90 % de la concentration initiale est de $\tau_{90\%} \approx 40\,\text{min}$.

3.4.3 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DEGRADATION D'ACETALDEHYDE DANS LA PIECE

La dégradation photocatalytique de l'acétaldéhyde est étudiée expérimentalement en plaçant la paroi dans la pièce de 0,5 m^3 en accord avec la configuration géométrique présenté sur la figure 6.14. Trois essais identiques sont effectués afin de s'assurer de la reproductibilité. La concentration en COV est mesurée avec le PID (cf Chapitre III, partie 5).

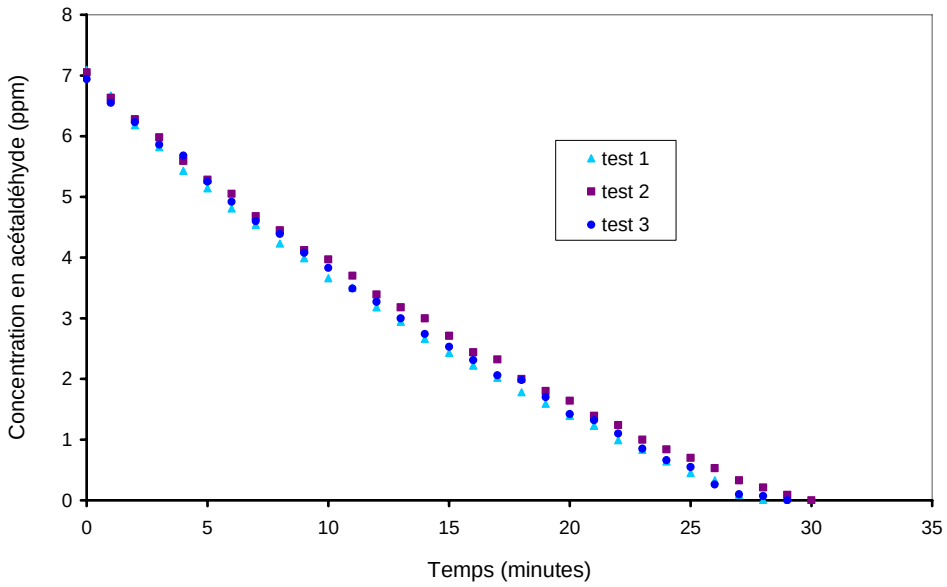


Figure 6.16 : Courbes expérimentales de dégradation de l'acétaldéhyde en plaçant la paroi purificatrice dans le réacteur fermé

L'expérience est parfaitement reproductible. Cette information permet de reconfirmer la durabilité des catalyseurs, en terme d'activité photocatalytique, même après plusieurs tests. Le temps nécessaire pour abattre 90 % de la concentration initiale est de $\tau_{90\%} \approx 25\,\text{min}$.

3.4.4 COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DES MODELISATIONS

Les courbes d'évolution temporelle de la concentration en acétaldéhyde dans la pièce obtenues par simulations et expérience sont comparées (Fig.6.17).

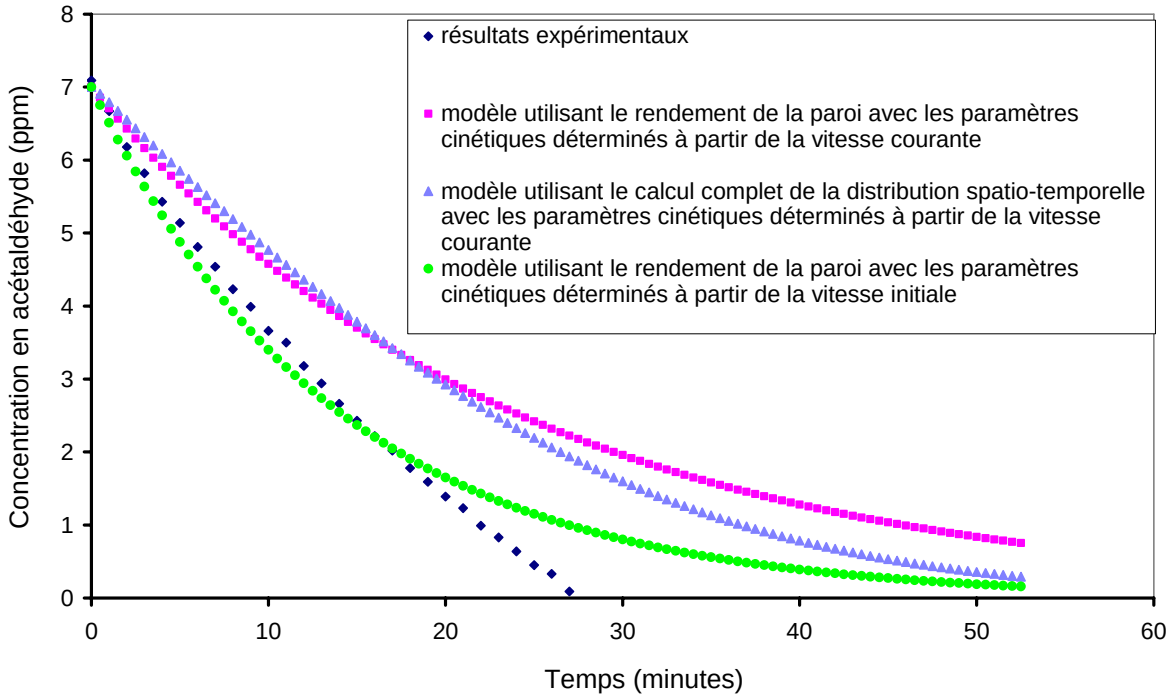


Figure 6.17 : Comparaison de l'évolution temporelle de la concentration en acétaldéhyde au sein de la pièce (simulations et expérience)

Les deux modélisations basées sur la vitesse courante donnent quasiment la même courbe, la concentration étant en effet homogène. Une des plus grandes difficultés est d'évaluer avec précision la vitesse à la sortie de la paroi. La différence entre les modélisations et les résultats expérimentaux peut être expliqué par deux raisons, autre que la modélisation en elle-même. D'une part, le manque de précision sur la vitesse et donc sur la condition à la limite à imposer dans le calcul CFD peut expliquer cet écart et d'autre part, le PID a tendance à sous-estimer la concentration, notamment lorsqu'elle est inférieure à 1 ppm.

4 CONCLUSION DU CHAPITRE VI

Une méthodologie permettant la prédiction : (1) des performances d'un appareil de purification en terme de rendement et (2) l'évolution spatio-temporelle de la concentration d'un polluant au sein d'un local a été exposée dans ce chapitre.

Les paramètres cinétiques sont déterminés à partir de mesures expérimentales dans un réacteur fermé et la distribution en concentration est calculée avec une approche CFD en imposant la vitesse de la réaction chimique comme condition à la limite. L'expression de cette vitesse est établie sur la base de résultats expérimentaux. La méthodologie est appliquée au réacteur annulaire décrit au chapitre IV et à un appareil de purification, la paroi purificatrice.

Le principe de la méthode est validé par comparaison des résultats expérimentaux et des simulations : sans ajustement de paramètres, les résultats obtenus par simulation sont du même ordre que les résultats expérimentaux. Les différences observées entre les prédictions et les essais expérimentaux peuvent être expliquées par le manque de précision sur les valeurs d'intensités incidentes et absorbées ainsi que sur les valeurs des paramètres cinétiques intrinsèques. Pour la paroi purificatrice, une des grandes difficultés est de déterminer

expérimentalement la vitesse de sortie du fluide au niveau des ventilateurs, il est également à souligner que l'outil analytique utilisé lors de cette étude sous-estime les faibles concentrations en polluants. Bien que le rendement de la paroi purificatrice ne soit que de quelques pourcent pour les conditions opératoires étudiées, elle permet la dépollution de 7 ppm dans un espace clos de 0,5 m^3 en moins de 30 minutes.

Il serait également pertinent d'intégrer dans l'expression de la vitesse de réaction les paramètres relatifs au taux d'humidité et à la température. Leurs influences sur la dégradation photocatalytique de l'acétaldéhyde et de l'acétone ont été mises en évidence expérimentalement dans le chapitre IV, mais la modélisation de la vitesse incluant ces deux paramètres n'a pas pu être réalisée de manière satisfaisante.

REFERENCES DU CHAPITRE VI

[1] *L.Geron, Simulation numérique d'écoulements thermoconvectifs turbulents d'air pollué, soumis à la purification locale par photocatalyse hétérogène au contact du dioxyde de titane, volume 2, Thèse de doctorat, 2005, Liège (Belgique)*

[2] *US Environmental Protection Agency (EPA) office for toxic substances, , Chemical engineering manual for the preparation of engineering assessments, 1991, Washington DC*

[3] *Paroi de purification d'air, Brevet EP 1520615*

CONCLUSIONS

Les études expérimentales de photocatalyse présentées dans ce mémoire ont été réalisées avec des COV caractéristiques de la pollution d'air intérieur, notamment l'acétaldéhyde, à des teneurs de l'ordre de quelques ppm. La réalisation d'un dispositif expérimental adapté à l'étude de la dégradation d'une telle concentration de polluant nécessite d'utiliser des matériaux très spécifiques (inertes chimiquement et ne présentant pas de capacité d'adsorption) et des outils analytiques adaptés (colonne de chromatographie permettant la séparation de composés volatils). Une préparation minutieuse du mélange gazeux, l'élimination de toutes sources de pollution extérieure et un système global totalement étanche sont également indispensables afin d'assurer l'obtention de résultats fiables. Les COV présents dans l'air intérieur présentent cependant des concentrations de l'ordre du ppb, mais l'analyse de telles concentrations nécessitait des outils analytiques spécifiques non disponibles durant ce travail.
La réalisation d'études avec quelques ppm de COV permet néanmoins d'une part d'identifier les paramètres influençant la réaction photocatalytique lorsque des films minces de TiO_2 sur aciers sont utilisés et d'autre part de valider la possibilité de modéliser la réaction afin de prédire les performances de photoréacteurs à d'autres échelles. L'extrapolation des résultats à une échelle de quelques ppb n'est pas aisé, il est propable que les phénomènes de compétition entre les COV et l'eau à la surface du TiO_2 ne soient plus les mêmes. Enfin, le design d'un appareil de purification prend une dimension encore plus importante avec cette gamme de concentration afin que l'apport des polluants à la surface du semi-conducteur soit maximisé.

Deux études cinétiques ont été réalisées avec ces films minces de TiO_2 photocatalytiques sur aciers (fer noir puis principalement sur inox), réalisés par ArcelorMittal Liège Research: la première dans un réacteur fermé et la seconde dans un réacteur annulaire continu. Les tendances et résultats obtenus au cours de ces études expérimentales sont les suivants :

(1) Les dépôts PVD de TiO_2 photocatalytique sur substrat acier activés par une lumière UVA dégradent efficacement l'acétaldéhyde et l'acétone, et mènent à la minéralisation de ces composés. Des taux de conversion proches de 100 % peuvent être atteints dans le réacteur continu si les conditions opératoires sont adaptées (valeurs d'intensité et de temps de contact suffisants). Dans le cas du réacteur fermé, la concentration initiale est détruite si le temps d'activation du photocatalyseur par les lampes UV est suffisant (de l'ordre de deux heures pour dégrader 6 ppm d'acétaldéhyde dans un volume de 0,5 m^3). Les mesures effectuées lors de l'étude dans le réacteur annulaire ont montré que les molécules d'acétaldéhyde et d'acétone détruites par la réaction photocatalytique sont transformées en molécules de CO_2.

(2) Les films minces de TiO_2 présentent des propriétés de durabilité. En effet, les deux études expérimentales ont mis en évidence la pérennité de l'efficacité photocatalytique des catalyseurs au cours du temps. Sur une période de deux ans, les catalyseurs n'ont pas été altérés même après avoir subi des cycles de test avec des concentrations en COV plus ou moins importantes, différentes températures et des taux d'humidité relativement élevés.

(3) La configuration du photoréacteur conditionne l'efficacité du processus de dépollution : les deux réacteurs étudiés, d'une part un réacteur fermé parfaitement agité et de l'autre un réacteur annulaire assimilable à un réacteur piston, ont été conçus afin de minimiser les phénomènes de limitation diffusionnelle. Dans le cas du réacteur annulaire, le temps de contact de l'air pollué sur le photocatalyseur s'est avéré être un des paramètres clé influençant la conversion de l'acétaldéhyde. Dans les conditions opératoires testées (30°C, 2000 ppm d'eau, 2,5 $W.m^{-2} < I_{incidente} < 39,5\ W.m^{-2}$, 2 ppm $< C_{COV} <$ 95 ppm), l'utilisation

des photons est optimale (vitesse de dégradation linéaire avec l'intensité lumineuse incidente).

(4) L'étude expérimentale dans le réacteur continu a permis de mettre en évidence : (a) l'effet bénéfique d'une augmentation de la température (entre 15 et 70 °C) sur la conversion de l'acétaldéhyde et l'acétone, (b) l'effet inhibiteur de l'humidité (entre quelques % et 80 %) sur ces mêmes conversions et (c) l'inhibition de la conversion d'un COV lorsqu'un deuxième polluant est présent dans le mélange gazeux, ce phénomène étant plus ou moins marqué selon la nature de celui-ci.

(5) L'étude dans le réacteur fermé a montré qu'un produit intermédiaire est généré lors de la dégradation photocatalytique de l'acétaldéhyde : le formaldéhyde. Sur base des mesures du CO_2 réalisées avec le dispositif en continu, les concentrations en composés intermédiaires ne sont pas du même ordre de grandeur que le composé initial. De plus, dans le cadre de l'étude en réacteur fermé, il a été mis en évidence que le formaldéhyde était dégradé si le temps d'activation des lampes était suffisant. Lors de l'étude en réacteur ouvert, il est observé que la conversion restant constante au cours du temps, aucun produit intermédiaire ne reste adsorbé de manière significative sur le catalyseur lors de la dégradation de l'acétaldéhyde et de l'acétone.

(6) L'acétaldéhyde et l'acétone suivent une cinétique de dégradation du type Langmuir-Hinshelwood. Une modélisation de la vitesse par une loi monomoléculaire (prise en compte uniquement du polluant) représente de manière satisfaisante les points expérimentaux à la fois pour l'étude en réacteur fermé et celle en réacteur ouvert.

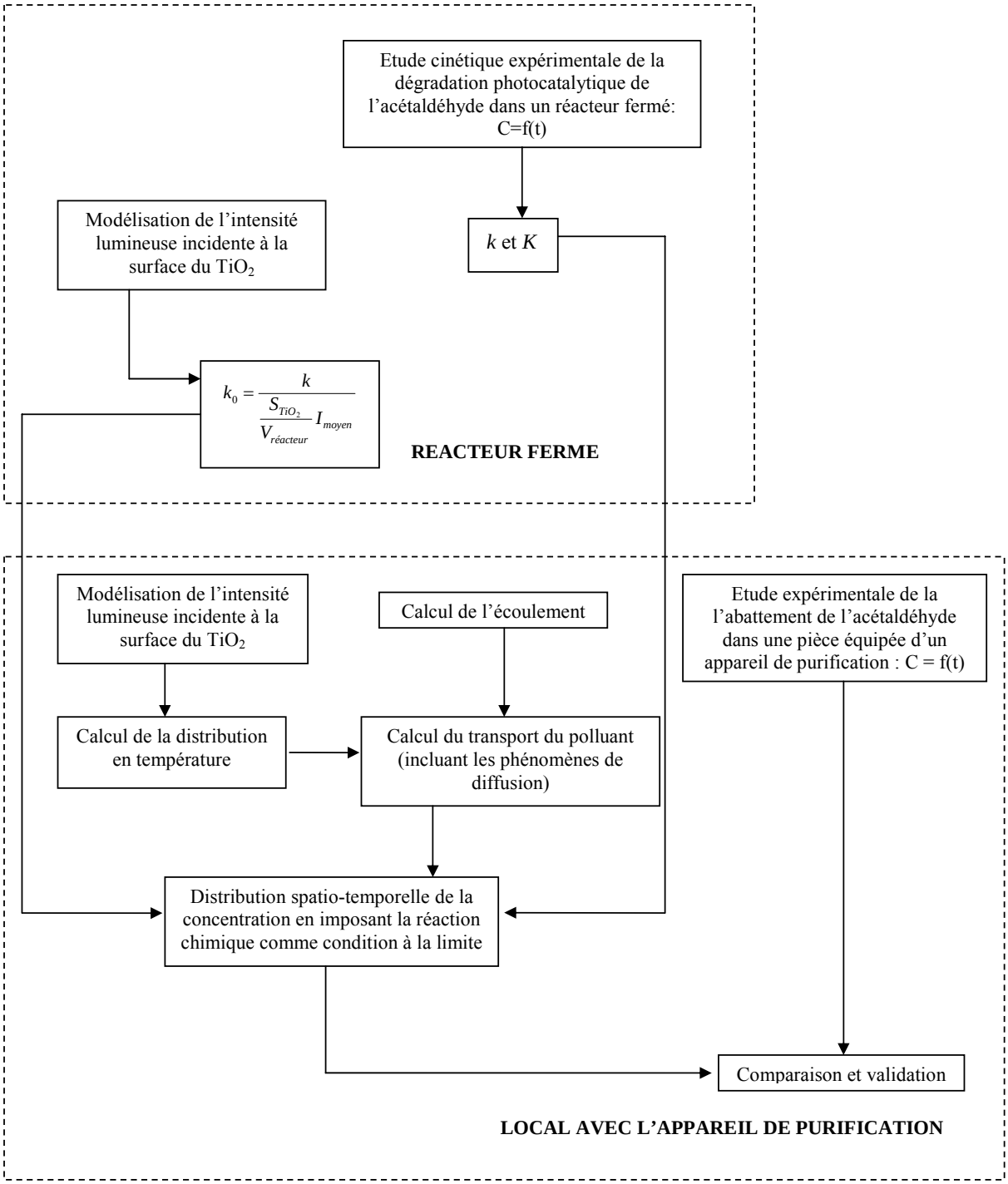
Afin de prédire les performances d'un appareil de purification à dépolluer un espace clos, une méthodologie basée sur le couplage de l'écoulement et de la réaction chimique de photocatalyse a été développée et validée. Cette méthodologie repose sur les principes généraux suivants :

(1) La vitesse de réaction est surfacique et son expression est basée sur les résultats obtenus expérimentalement.

(2) Les paramètres cinétiques intrinsèques du couple catalyseur-COV sont déterminés à partir de mesures expérimentales dans une configuration A.

(3) La distribution spatio-temporelle du COV considéré dans une configuration B est évaluée en résolvant l'équation de transport du polluant où la réaction photocatalytique est imposée comme condition à la limite.

Le choix a été fait de résoudre les équations de mécanique des fluides avec le logiciel de CFD FLUENT qui est basé sur la méthode des volumes finis. Le réacteur fermé a été sélectionné pour déterminer les paramètres cinétiques intrinsèques et le logiciel d'optique SPEOS a été choisi pour évaluer les intensités lumineuses. L'ensemble des étapes conduisant au calcul de la distribution spatio-temporelle de la concentration au sein d'un local équipé d'un système de purification photocatalytique est présenté ci-dessous :



Cette méthodologie a été appliquée au réacteur annulaire et à un appareil de purification de l'air, la paroi purificatrice, puis validée par comparaison des simulations et résultats expérimentaux.

PERSPECTIVES

L'étude cinétique réalisée sur la dégradation photocatalytique de l'acétaldéhyde et de l'acétone pourrait être complétée par :

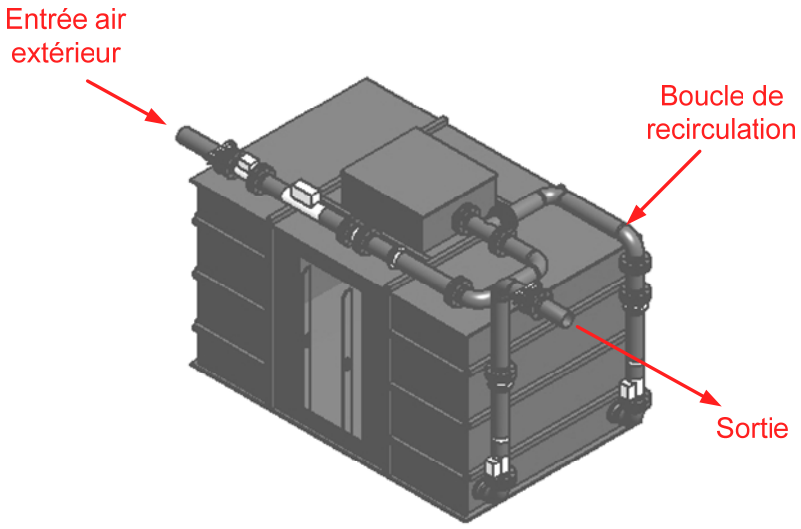
- la quantification du formaldéhyde et donc la mise au point d'une méthode de dosage adaptée
- l'étude de l'influence de la concentration en eau sur la génération du formaldéhyde
- l'étude de COV de natures différentes, en l'occurrence un composé aromatique
- l'étude de mélange de COV avec des concentrations plus proches de celles observées en air intérieur

La modélisation de la vitesse de dégradation photocatalytique d'un COV pourrait être améliorée en intégrant les paramètres température, taux d'humidité et compétition avec un ou plusieurs COV.

La méthodologie, permettant la prédiction des performances d'appareils de purification, pourrait être améliorée en intégrant dans l'expression de la vitesse de réaction les paramètres suivants : taux d'humidité, température et présence de plusieurs COV et en la validant à une échelle pilote. Sur ce dernier point, ArcelorMittal Liège Research a développé une chambre de test de 12 m^3 dans laquelle peut est intégré un appareil de purification utilisant des films minces de TiO_2 sur acier.

La pièce pilote comporte les éléments suivants :

- une boucle de recirculation (l'air de l'intérieur du local peut être traité en continu par le dispositif d'épuration)
- une arrivé d'air provenant de l'extérieur du local
- une évacuation de l'air vers l'extérieur du local



Les débits d'air correspondant à l'entrée d'air extérieur et à la boucle de recirculation sont ajustables et contrôlables. Les injections de COV peuvent être réalisées afin de simuler une pollution ponctuelle ou continue. Un ensemble de capteurs permet de mesurer la température et le taux d'humidité en différents points du local.

Les objectifs de cette nouvelle étude sont les suivants :

(1) Valider la possibilité d'abattre des COV à une échelle proche de l'application finale : l'épuration de l'air intérieur au sein du bâtiment.

(2) En travaillant uniquement en recirculation, évaluer l'impact du temps de passage dans un système photocatalytique sur la purification du local et comparer les résultats obtenus avec l'approche CFD.

(3) Evaluer l'impact de la ventilation, sachant que l'air extérieur peut apporter une dilution du polluant ou au contraire, un certain taux de pollution dans le local, et analyser le niveau asymptotique de pollution pour une configuration avec système de ventilation et recirculation d'air.

(4) Valider à l'échelle pilote la méthodologie basée sur une approche CFD permettant la prédiction de l'évolution spatio-temporelle de la concentration en COV par comparaison avec les résultats expérimentaux

ANNEXES

LISTE DES ANNEXES

CHAPITRE III

ANNEXE 3.1 : LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE INVERSE A CONCENTRATION FINIE 227
ANNEXE 3.2 : DETERMINATION DES PARAMETRES DE LANGMUIR-HINSHELWOOD POUR LES ESSAIS REALISES AVEC LE CATALYSEUR C3 231
ANNEXE 3.3 : DETERMINATION DE LA VITESSE INITIALE DE DEGRADATION A PARTIR DE MODELISATION PAR UN POLYNOME DES COURBES DE CONCENTRATION EN FONCTION DU TEMPS OBTENUES POUR LE CATALYSEUR C3 233
ANNEXE 3.4 : DETERMINATION DES PARAMETRES DE LANGMUIR-HINSHELWOOD POUR LES ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE REALISES AVEC LE CATALYSEUR C4 235
ANNEXE 3.5 : DETERMINATION DES PARAMETRES DE LANGMUIR-HINSHELWOOD POUR LES ESSAIS A DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES REALISES AVEC LE CATALYSEUR C4 237
ANNEXE 3.6 : DETERMINATION DE LA VITESSE INITIALE DE DEGRADATION A PARTIR DE MODELISATION PAR UN POLYNOME DES COURBES DE CONCENTRATION EN FONCTION DU TEMPS OBTENUES POUR LE CATALYSEUR C4 239

CHAPITRE IV

ANNEXE 4.1 : PREPARATION DU MELANGE GAZEUX 241
ANNEXE 4.2 : SCHEMA DE PRINCIPE DU CHROMATOGRAPHE UTILISE (3 COLONNES ET 3 DETECTEURS) ET REGLAGES 245
ANNEXE 4.3 : DIMENSIONNEMENT DU REACTEUR ANNULAIRE SUR BASE DU MODELE A DISPERSION AXIALE 246
ANNEXE 4.4 : VERIFICATION DE L'ETALONNAGE DES REGULATEURS DE DEBIT MASSIQUE 248
ANNEXE 4.5 : VERIFICATION DE L'ETALONNAGE DE L'HYGROMETRE 249
ANNEXE 4.6 : ETALONNAGE DE L'ACETALDEHYDE ET DU DIOXYDE DE CARBONE 250
ANNEXE 4.7 : EVALUATION DE L'INTENSITE LUMINEUSE TOTALE EN UVA PAR MESURE AVEC UN RADIOMETRE ET SUPERPOSITION DES SPECTRES DE LA SOURCE LUMINEUSE ET DU DETECTEUR 251
ANNEXE 4.8 : ETUDE A TEMPS DE PASSAGE CONSTANT REALISEE A 30°C ET 1030 MBAR 254
ANNEXE 4.9 : DETERMINATION DES VITESSES DE REACTION A PARTIR DES COURBES DE CONCENTRATION DE SORTIE EN FONCTION DU TEMPS DE PASSAGE (30°C, 1030 MBAR) 255
ANNEXE 4.10 : DETERMINATION DES PARAMETRES DE LANGMUIR-HINSHELWOOD PAR REGRESSION LINEAIRE ET EVALUATION DE LA VITESSE SURFACIQUE DE REACTION 262
ANNEXE 4.11 : PREDICTION DU MODELE BASE SUR UNE LOI DE LANGMUIR-HINSHELWOOD 266
ANNEXE 4.12 : COMPARAISON DES VALEURS DE VITESSE DE REACTION OBTENUES A PARTIR DU TRACE DE LA CONCENTRATION DE SORTIE EN FONCTION DU TEMPS DE PASSAGE ET A PARTIR DU MODELE DE LANGMUIR-HINSHELWOOD 267
ANNEXE 4.13 : ETUDE DU CATALYSEUR DANS LE REACTEUR FERME 268
ANNEXE 4.14 : VALIDATION DE LA MESURE EXPERIMENTALE DE LA TEMPERATURE DE LA PLAQUE D'INOX 269
ANNEXE 4.15 : DETERMINATION DES PARAMETRES DE LANGMUIR-HINSHELWOOD LORS DE L'ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU TAUX D'HUMIDITE SUR LA DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE 272
ANNEXE 4.16 : MODELISATION DE LA VITESSE DE DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE L'ACETONE PAR UNE LOI MONOMOLECULAIRE DE LANGMUIR-HINSHELWOOD 273

CHAPITRE VI

ANNEXE 6.1 : COMPARAISON DES TAUX DE CONVERSION OBTENUS PAR SIMULATION ET PAR EXPERIENCE APRES AJUSTEMENT DE LA VALEUR DE L'INTENSITE LUMINEUSE INCIDENTE 274

ANNEXES AU CHAPITRE III

Annexe 3.1 : La chromatographie gazeuse inverse à concentration finie

Applications : Caractérisation de surface des solides (isothermes de désorption, surface spécifique, fonction de distribution en énergie des sites d'adsorption) et suivi de ces caractéristiques en fonction de traitements (thermique, chimique, plasma…)

Solides : Toutes charges minérales, polymères (au-dessous du Tg), tissus, fibres, cosmétiques (poudres, fibres,…)
Plaques (verre, acier, métaux…)

La chromatographie gazeuse inverse à concentration finie (IGC-CF) est une méthode d'adsorption dynamique qui permet d'accéder facilement aux isothermes de désorption des sondes. La procédure utilisée, dite de l'élution du point caractéristique[1] (ECP), permet de déterminer à partir d'un seul chromatogramme l'ensemble de l'isotherme de désorption dans un domaine de pressions relatives (P/P_0) allant de 0 à 0,3 et au-delà.
Les chromatogrammes sont obtenus en injectant, généralement à l'état liquide, des quantités connues de molécules sonde. Selon les solides, ces quantités vont du dixième à une vingtaine de microlitres (µl). Une fois injectées, les molécules sont vaporisées. Puis portées par le gaz vecteur, les sondes vont recouvrir la totalité du solide contenu dans la colonne pour finalement être poussées hors de celle-ci. Le flux de molécules sortant est alors détecté, enregistré et nous obtenons un chromatogramme comme l'illustre la figure 1.

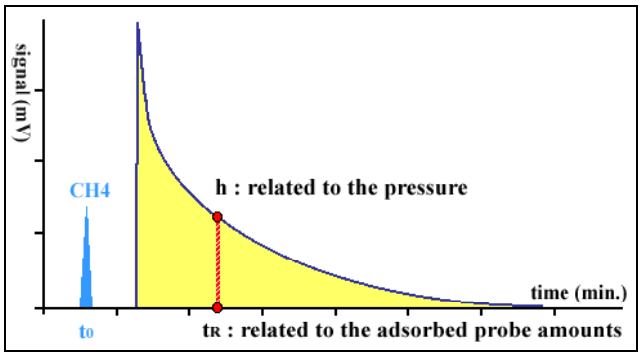


Figure 1 : Exemple de chromatogramme de IGC-FC

Les chromatogrammes ainsi collectés sont analysés de façon à déterminer, outre des isothermes de désorption, des fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption.

Détermination des isothermes de désorption

L'exploitation du front diffus d'un chromatogramme permet d'accéder facilement à l'isotherme de désorption de la sonde injectée.
En effet, la dérivée première de l'isotherme est directement reliée au temps de rétention net de chaque point du chromatogramme par l'équation ci-dessous.

$$\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{L,\ t_R} = \frac{1}{RT}\frac{D_c}{m}(t_R - t_0)$$

[1] J. R. CONDER, C. L. YOUNG, " Physico-Chemical Measurement by Gas Chromatography", Wiley, New-York, (1979) Chapitre 9.

N est le nombre de molécules sonde adsorbées au point considéré, P la pression de la sonde en ce point, L la longueur de la colonne, t_R le temps de rétention de ce point et t_0 le temps mort (temps de rétention du CH_4), Dc est le débit en gaz vecteur (corrigé) et m la masse d'adsorbant contenu dans la colonne.
Par ailleurs, la pression de la sonde est directement reliée à la hauteur du signal en ce point. Les chromatogrammes contiennent donc toutes les informations nécessaires à la détermination des isothermes de désorption.

Exploitation des isothermes de désorption

Les isothermes obtenues sont scindées en plusieurs domaines (figure 2). On distingue un premier domaine, situé aux basses pressions relatives, ou les interactions fortes molécule - surface prédominent. Ce domaine correspond à la partie linéaire de l'isotherme dont la pente permet de déterminer la constante de HENRY (KHenry).

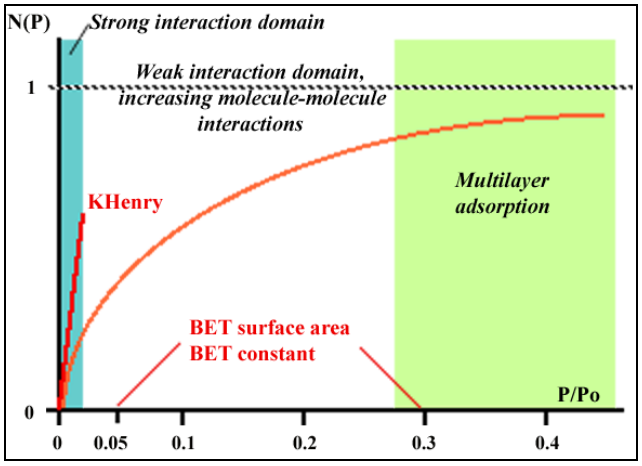


Figure 2 :Exploitation des isothermes de désorption déterminées par IGC-FC

La partie de l'isotherme allant de 0,05 à environ 0,3 de pression relative sert à déterminer la surface spécifique et la constante BET correspondante en appliquant la méthode proposée par BRUNAUER, EMMETT et TELLER[2] (BET). Cette partie de l'isotherme correspond au domaine des interactions faibles car les interactions entre molécules sonde prennent une part de plus en plus importante. La dernière partie, qui est le siège de l'adsorption multicouche, n'est généralement pas exploitée.

Détermination de l'hétérogénéité de surface

Quel que soit le solide, une surface est toujours hétérogène. Cette hétérogénéité peut être de différente nature : géométrique, énergétique ou chimique. La chromatographie gazeuse inverse à concentration finie permet d'obtenir une empreinte digitale de cette hétérogénéité de surface grâce au calcul de fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption des sondes. Cette méthode présente également l'avantage de pouvoir faire varier la morphologie et la fonctionnalité des sondes injectées afin d'accéder à différentes perceptions de l'hétérogénéité de surface.
Cependant, la détermination de telles fonctions est un problème ardu, à la fois du point de vue mathématique et du point de vue physico-chimique. L'article de CHARMAS et LEBODA[3] en résume la difficulté et présente les solutions proposées jusqu'ici par différents auteurs.

---

2 S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc. (1938), **60**, 309.
3 B. CHARMAS, R. LEBODA, J. Chromatography (2000), 886, 133-152. *« Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents »*

Le problème mathématique provient de la résolution de l'intégrale de FREDHOLM du premier ordre qui permet d'accéder à la fonction de distribution en énergie $\chi(E)$ et pour laquelle il n'existe pas de solution triviale :

$$N(P_m, T_m) = N_0 \int_{E_{min}}^{E_{max}} \theta(E, P_m, T_m).\chi(E).dE$$

$N(P_m,T_m)$ est le nombre de molécules adsorbées à la pression Pm et à la température de mesure Tm. No est le nombre de molécules nécessaires pour former une monocouche. $\chi(E,P_m,T_m)$ est l'isotherme locale et E l'énergie d'adsorption d'un site.
Les problèmes physico-chimiques sont liés à la validité et à la signification des hypothèses simplificatrices qui permettent la résolution de cette équation. Ils proviennent également de l'élimination des interactions entre molécules sondes qui ont une contribution non négligeable lors des processus d'adsorption à fort taux de recouvrement.
Pour résoudre ces différents problèmes, nous utilisons la méthode développée par H. BALARD[4]. Nous ne détaillerons pas ici l'aspect mathématique de cette méthode, nous limitant à décrire les principales hypothèses et procédures mises en œuvre pour y parvenir.

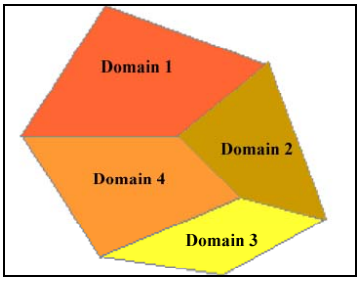


Figure 3 : Surface hétérogène, modèle en "patchwork"

La première étape consiste à corriger le chromatogramme de l'adsorption multicouche pour ne considérer que les molécules adsorbées sur la surface du solide. Cette étape est suivie du calcul de la fonction de distribution dans l'approximation de la condensation (FDCA). Le modèle sur lequel s'appuie ce calcul suppose une hétérogénéité de surface en "patchwork" (figure 3), c'est-à-dire que la surface est composée de petits domaines homogènes. Chaque domaine est décrit par une isotherme locale en escalier dite de l'approximation de la condensation. La somme de ces isothermes locales reconstitue l'isotherme globale (corrigée de la multicouche). L'approximation de la condensation permet de simplifier grandement l'équation de FREDHOLM en réduisant l'isotherme locale χ (E,P_m,T_m) à une constante (0, 1/2 ou 1) selon l'énergie et la pression caractéristique du site.

[4] H. BALARD, Langmuir (1997), **13**, 1260-1270. *« Estimation of the surface energetic heterogeneity of a solid by inverse gas chromatography »*

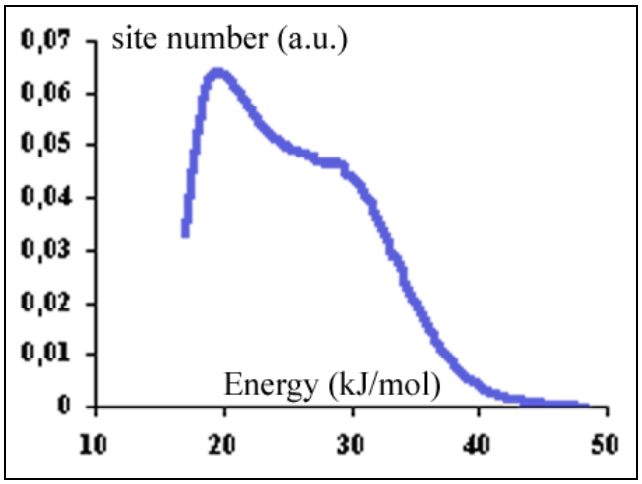


Figure 4 : Exemple de FDCA, cas de l'heptane à 40°C sur un noir de carbone

Les FDCA sont généralement assez grossières (figure 4). La résolution de ces fonctions est améliorée en éliminant la contribution du bruit de fond, puis en appliquant la méthode de RUDZINSKI et JAGIELLO[5]. A cette fin, la méthode de H. BALARD lisse la FDCA par une série de FOURIER qui permet d'accéder facilement aux dérivées multiples de la FDCA intervenant dans la méthode de RUDZINSKI et JAGIELLO.
Ces fonctions de distribution en énergie permettent de révéler les différentes composantes que comportent les FDCA. A titre d'exemple, la figure 5 présente le cas de telles fonctions obtenues pour de l'heptane (à 40°C) sur différents matériaux carbonés[6].

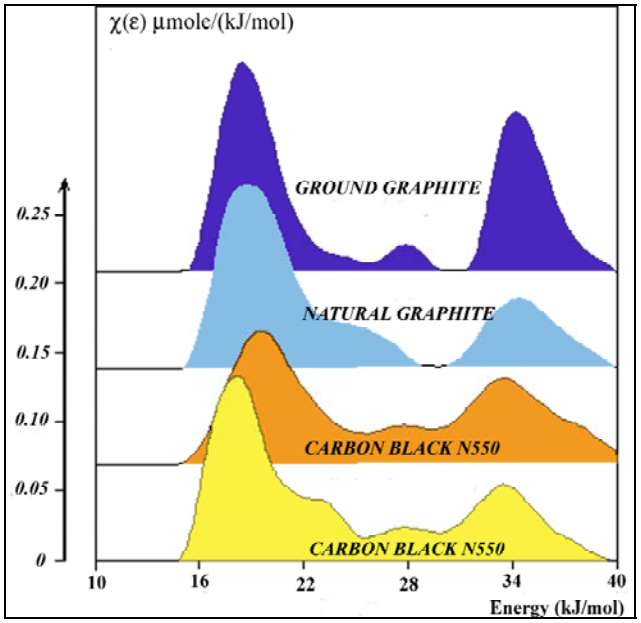


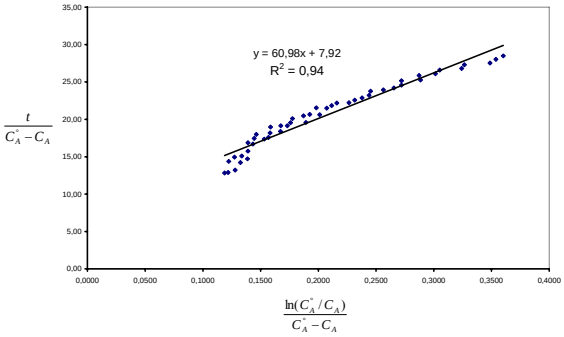
Figure 5 : Fonctions de distribution déterminées à 40°C pour de l'heptane sur du graphite et du noir de carbone

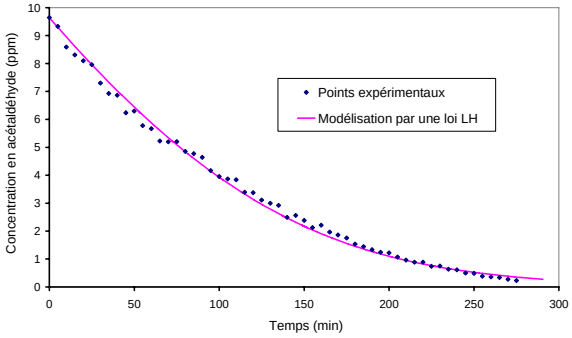
[5] W. RUDZINSKI, J. JAGIELLO, J.Colloid & Interface Sci. (1982) **87**, 478-491. « *Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces, evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption* »

[6] E. PAPIRER, E. BRENDLE, H. BALARD, F. OZIL, Carbon (1999) **37**, 1265-1274. « *IGC determination of surface properties of fullerenes: comparison with other carbon materials.* »

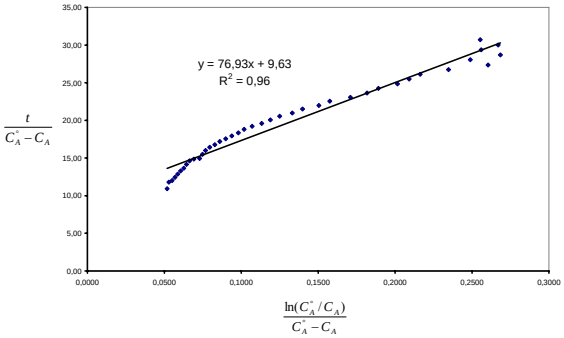
Annexe 3.2 : Détermination des paramètres de Langmuir-Hinshelwood pour les essais réalisés avec le catalyseur C3

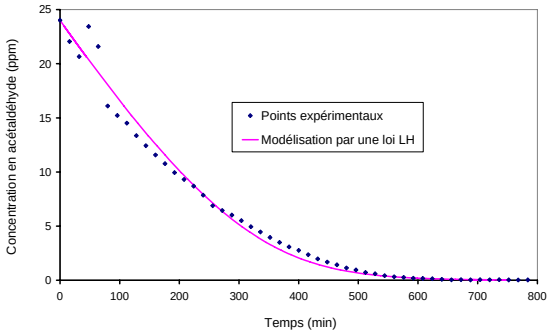
Essai à 10 ppm



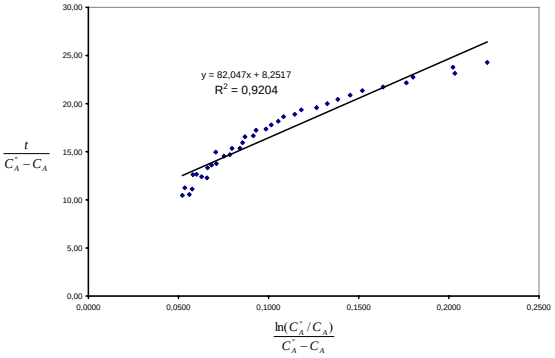


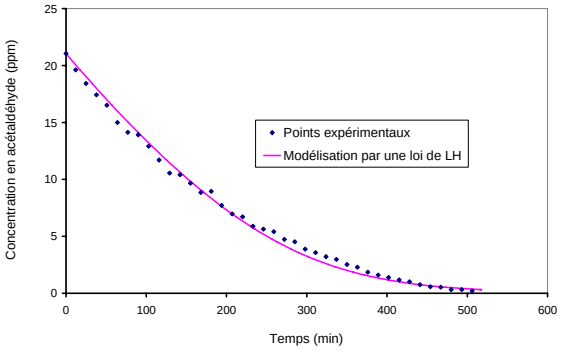
1er essai à 25 ppm



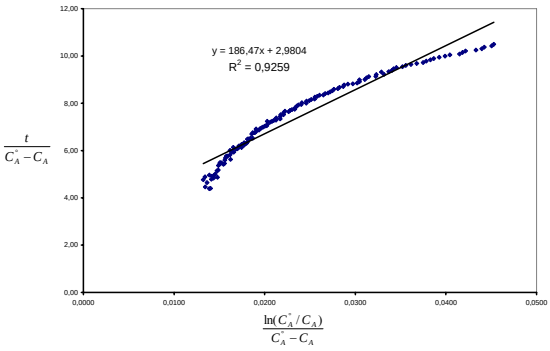


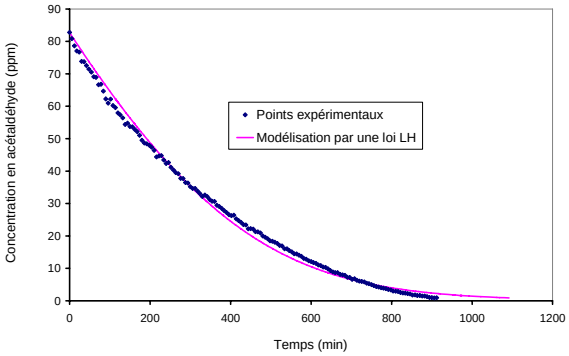
2ème essai à 25 ppm



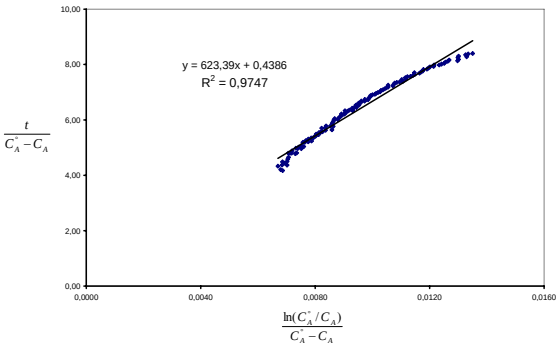


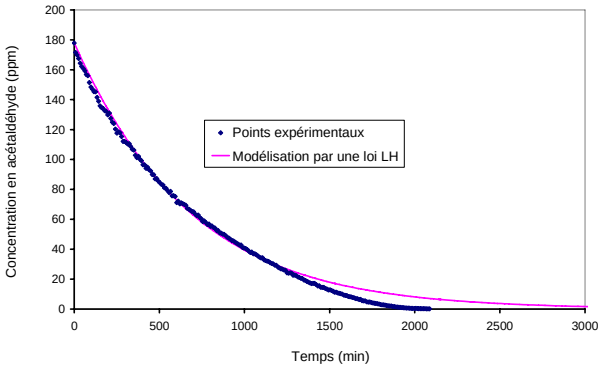
Essai à 100 ppm





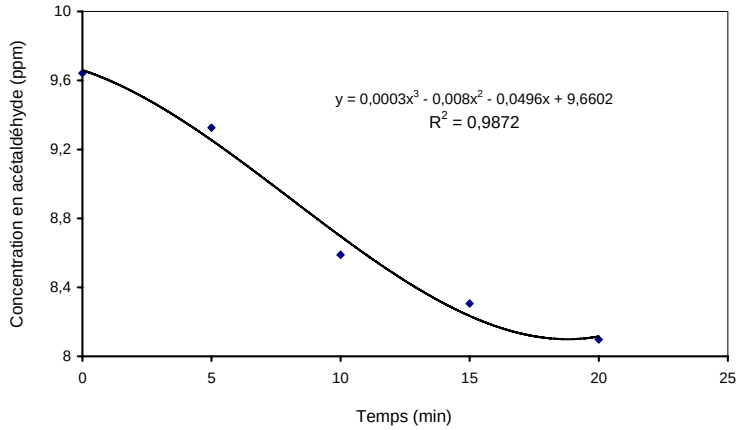
Essai à 180 ppm



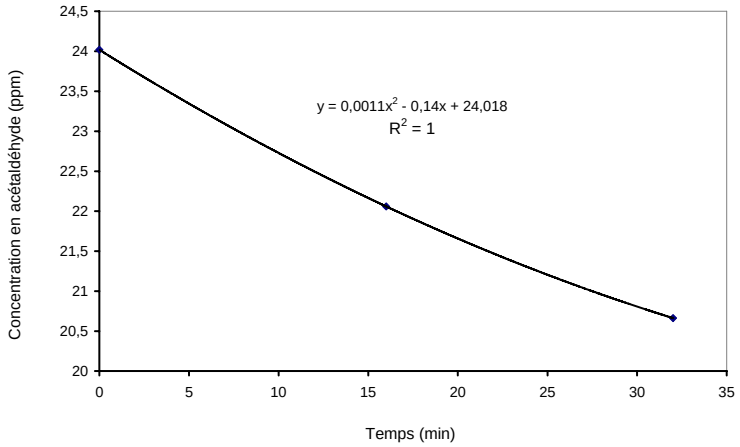


Annexe 3.3 : Détermination de la vitesse initiale de dégradation à partir de modélisation par un polynôme des courbes de concentration en fonction du temps obtenues pour le catalyseur C3

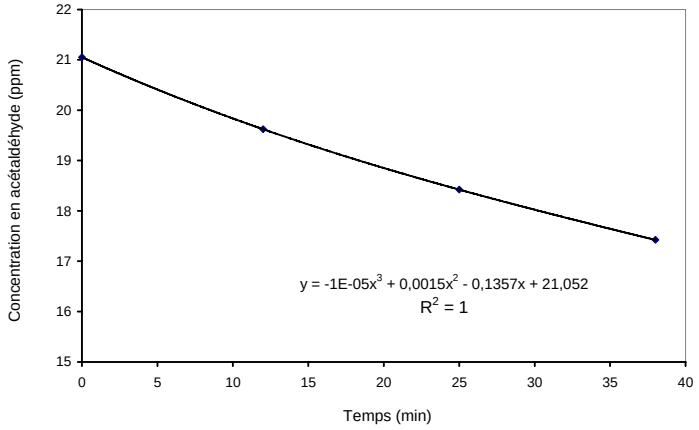
Essai à 10 ppm



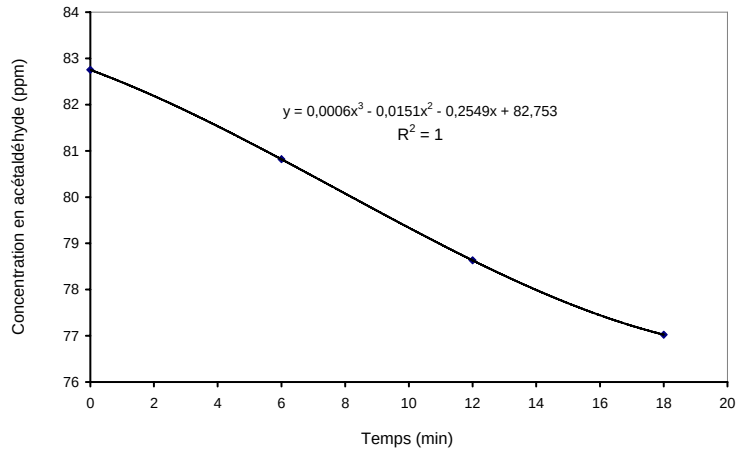
1er essai à 25 ppm



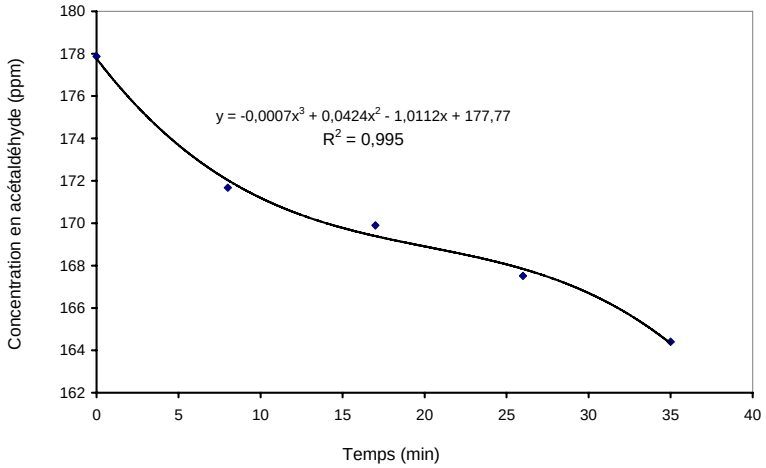
2ème essai à 25 ppm



Essai à 100 ppm

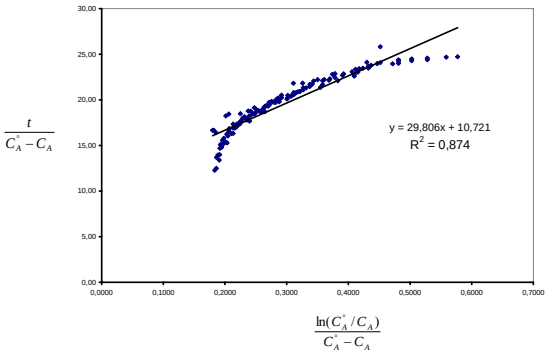


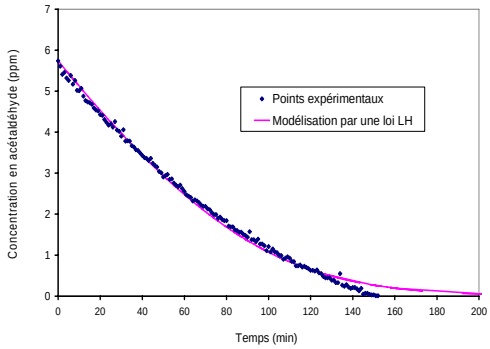
Essai à 200 ppm



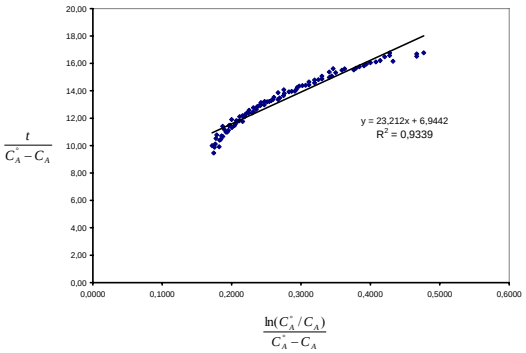
Annexe 3.4 : Détermination des paramètres de Langmuir-Hinshelwood pour les essais de reproductibilité réalisés avec le catalyseur C4

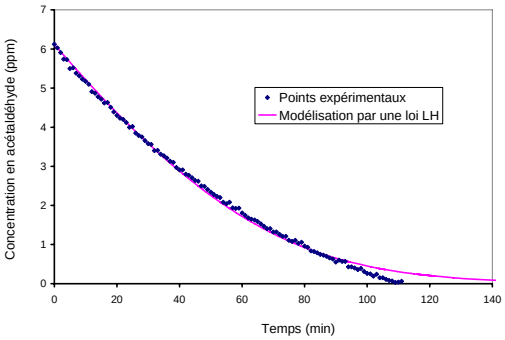
1er test



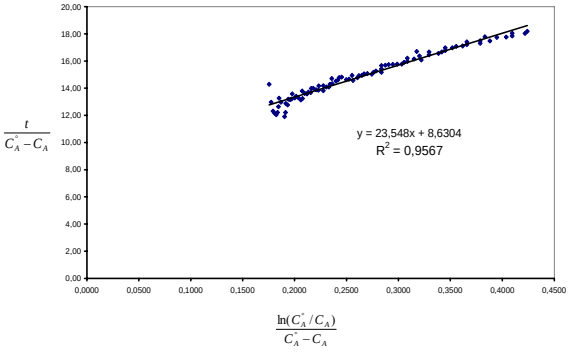


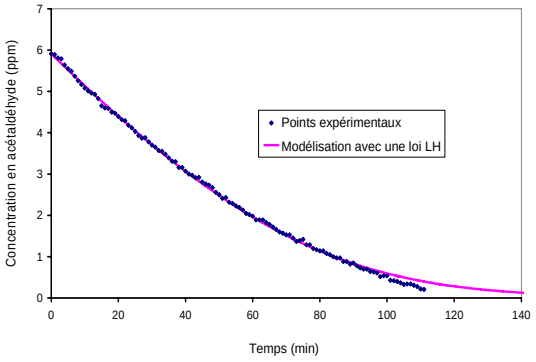
2ème test



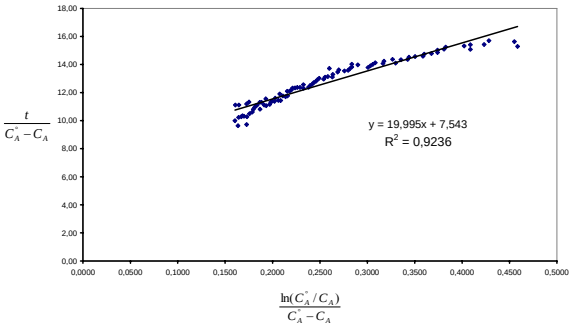


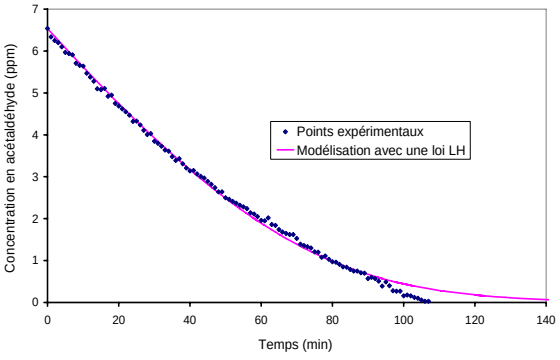
3ème test



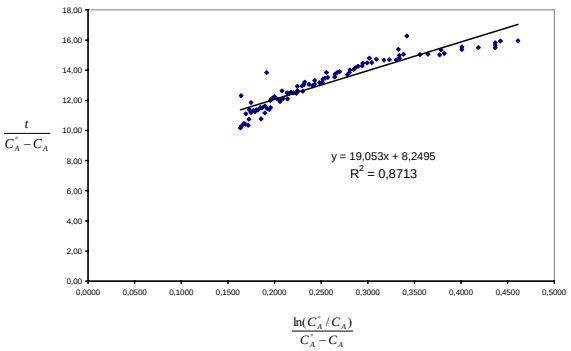


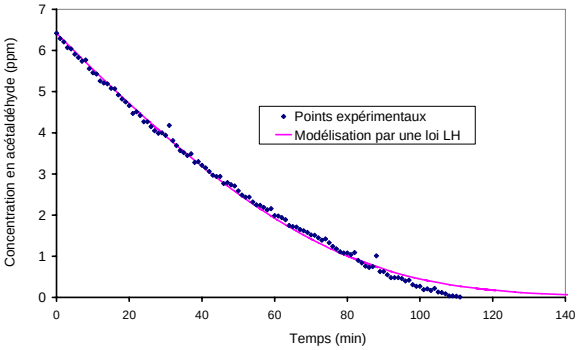
4ème test



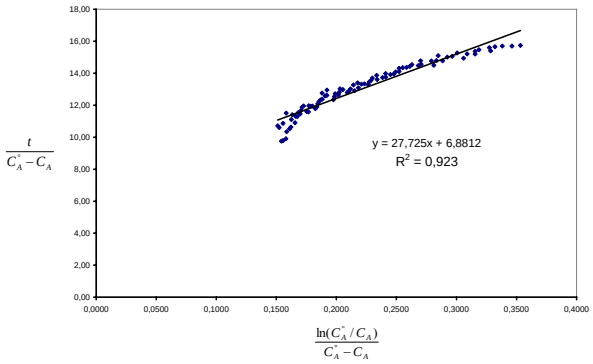


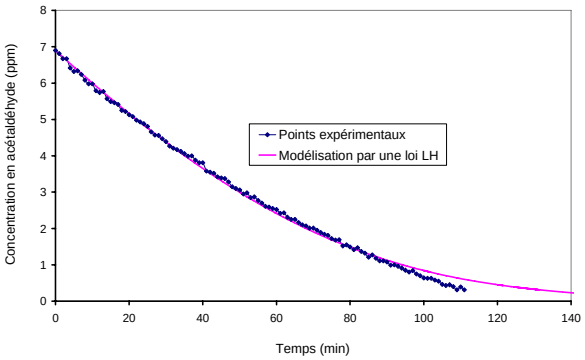
5ème test





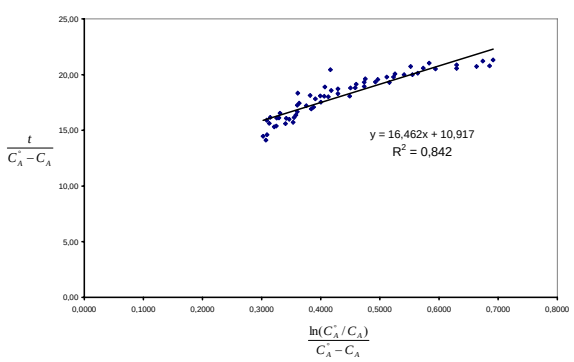
6ème test

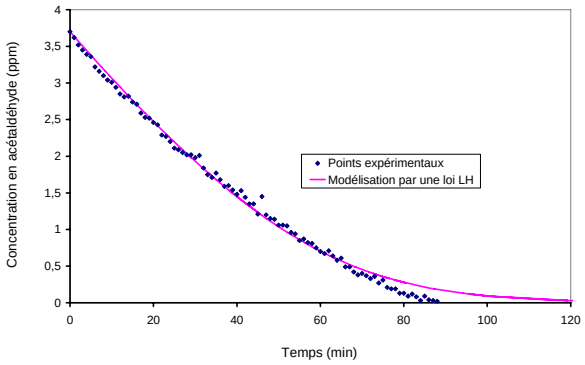




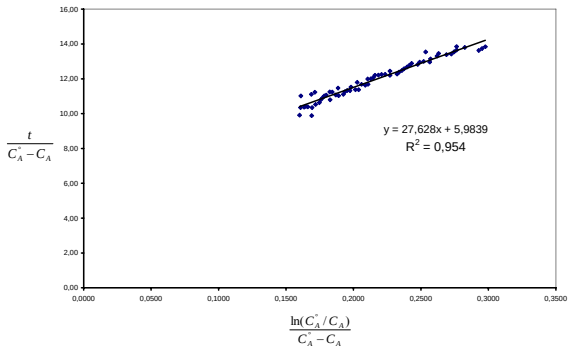
Annexe 3.5 : Détermination des paramètres de Langmuir-Hinshelwood pour les essais à différentes concentrations initiales réalisés avec le catalyseur C4

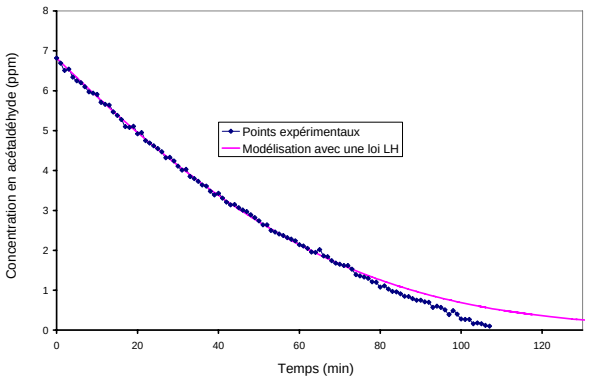
Essai à 4 ppm



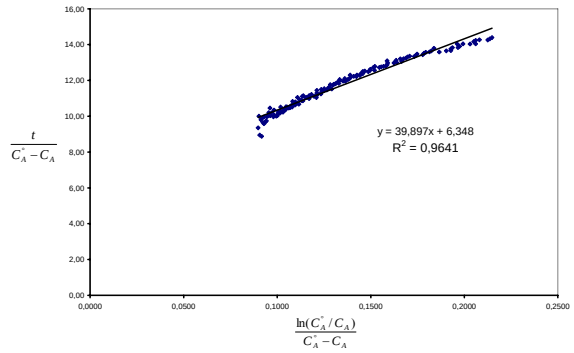


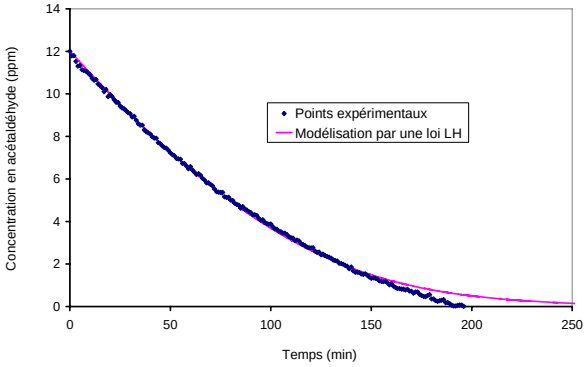
Essai à 7 ppm



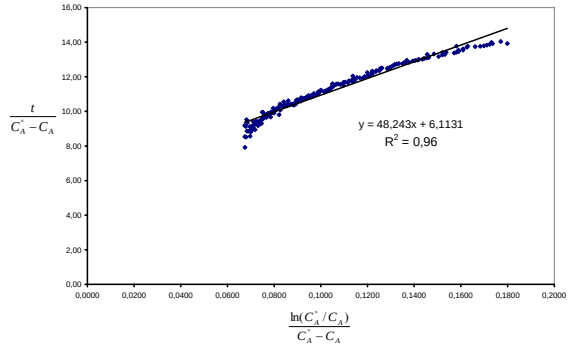


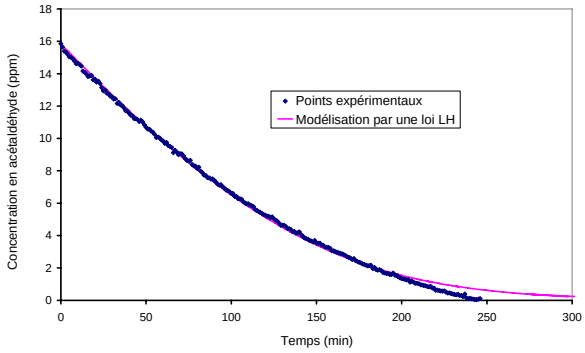
Essai à 12 ppm



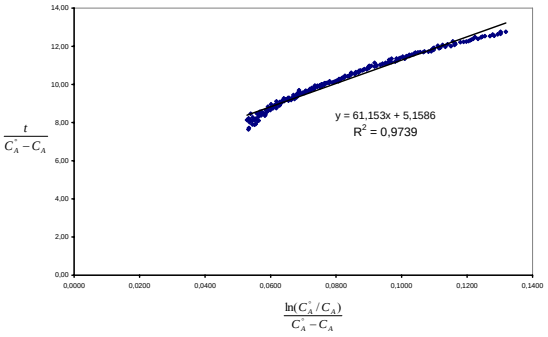


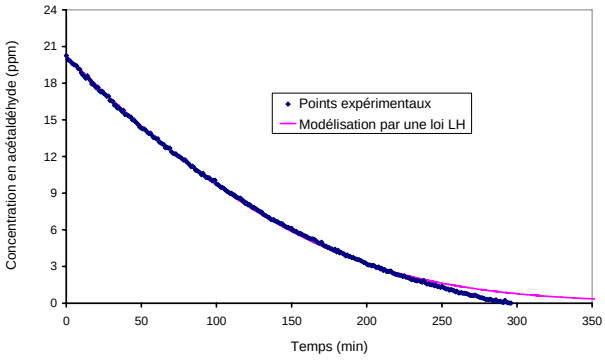
Essai à 16 ppm



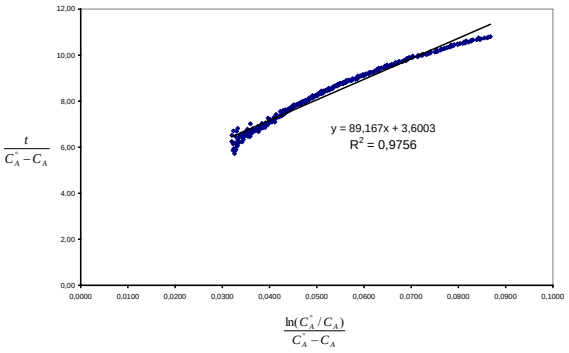


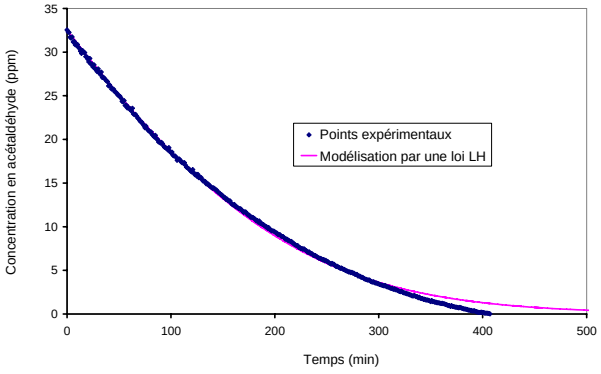
Essai à 20 ppm





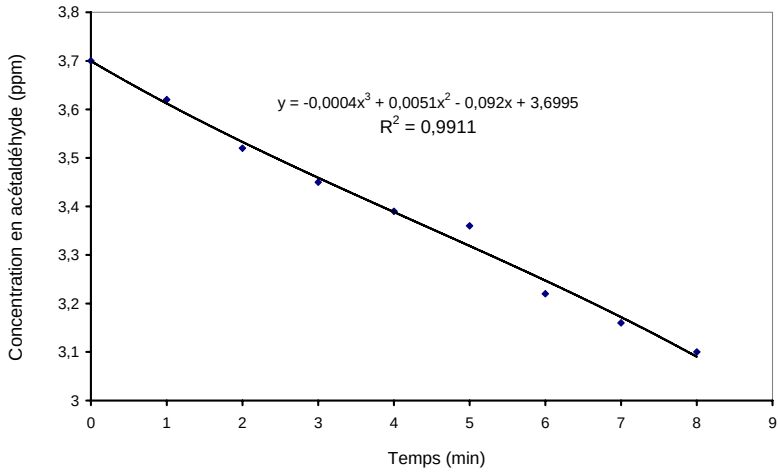
Essai à 33 ppm



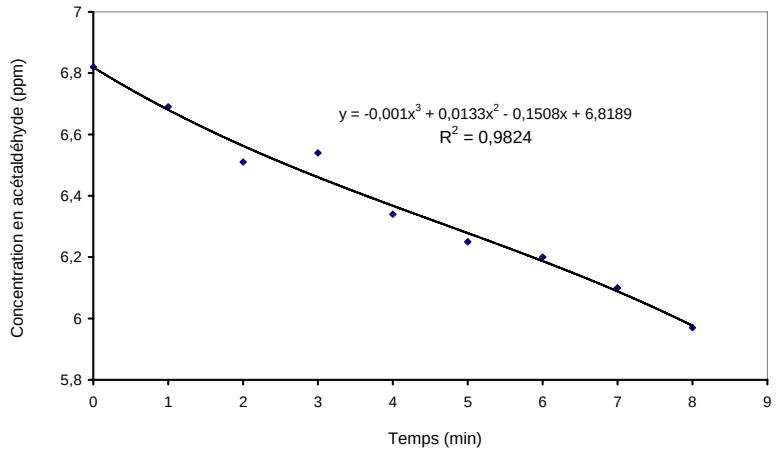


Annexe 3.6 : Détermination de la vitesse initiale de dégradation à partir de modélisation par un polynôme des courbes de concentration en fonction du temps obtenues pour le catalyseur C4

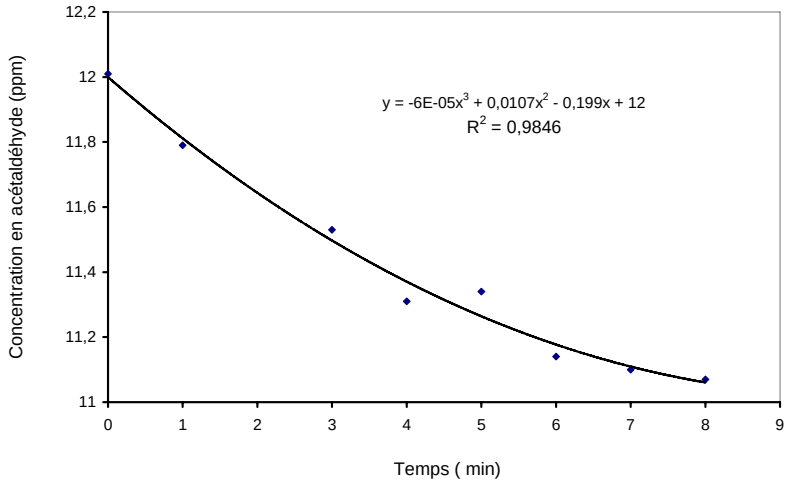
Essai à 4 ppm



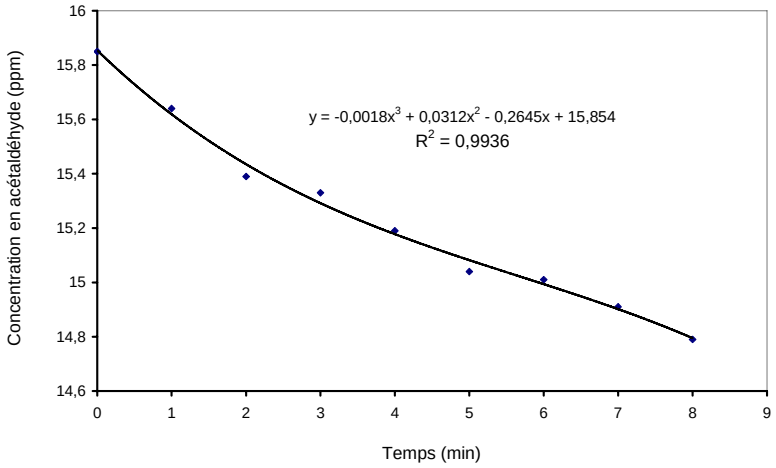
Essai à 7 ppm



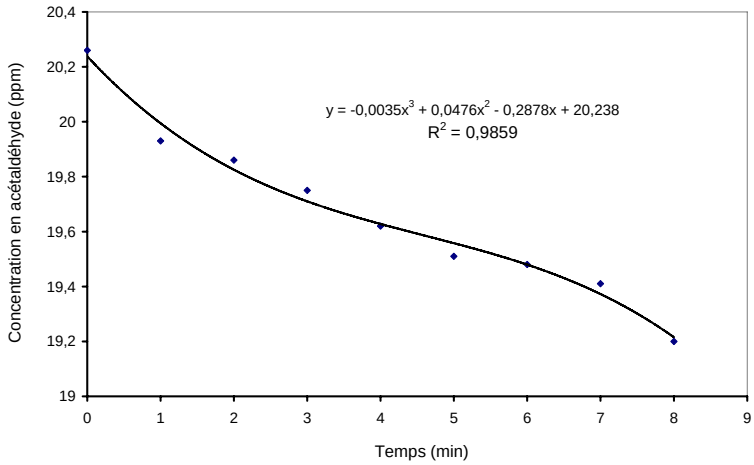
Essai à 12 ppm



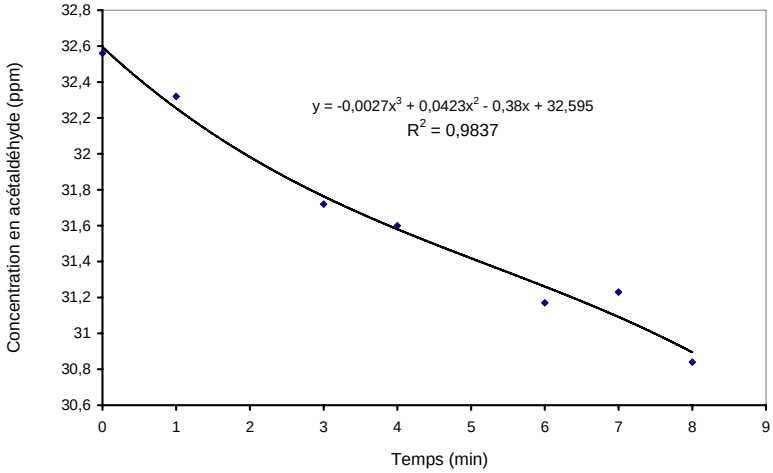
Essai à 16 ppm



Essai à 20 ppm



Essai à 30 ppm



ANNEXES AU CHAPITRE IV

Annexe 4.1 : Préparation du mélange gazeux

Conversion des débits volumiques normalisés en flux molaires :

Les consignes des trois débits volumiques normalisés, c'est-à-dire en considérant une pression de 101325 Pa et une température de 273,15 K, sont notés $Q_{RDM\ \text{veine air sec}}$ pour la veine d'air sec, $Q_{RDM\ \text{veine eau}}$ pour la veine d'eau et $Q_{RDM\ \text{veine acétaldéhyde}}$ pour la veine d'acétaldéhyde. Ces débits volumiques normalisés s'expriment en $NmL.min^{-1}$. Il est possible de déterminer les flux molaires, en $mol.min^{-1}$, des trois espèces mises en jeu, à savoir l'air, l'eau et le polluant, soit respectivement F_{air}, F_{eau} et $F_{acétaldéhyde}$. Le flux molaire total d'air provient de trois sources distinctes, à savoir le flux molaire d'air de la veine d'air sec $F_{air\ \text{sec}}$, de la veine d'air barbotant dans l'eau $F_{air\ \text{veine eau}}$ et du flux molaire d'azote issu de la bouteille de gaz étalon F_{azote}.

Veine de l'air sec :

Le lien entre le débit volumique d'air sec $Q_{RDM\ \text{veine air sec}}$ et le flux molaire d'air $F_{air\ \text{sec}}$ est le suivant :

$$PQ_{RDM\ \text{veine air sec}} = F_{air\ \text{sec}} RT$$

Soit :

$$F_{air\ \text{sec}} = \frac{PQ_{RDM\ \text{veine air sec}}}{RT}$$

Veine de l'acétaldéhyde :

Le mélange gazeux sortant de la bouteille de gaz étalon contient très majoritairement de l'azote, le rapport de flux molaires est tel que $\frac{F_{azote}}{F_{acétaldéhyde}} >> 50$, le flux molaire d'azote se détermine alors par :

$$F_{azote} = \frac{PQ_{RDM\ \text{veine acétaldéhyde}}}{RT}$$

La fraction molaire de l'acétaldéhyde dans la bouteille de gaz étalon $y_{acétaldéhyde}$ correspond au rapport de la concentration en acétaldéhyde en ppm sur 10^6 :

$$y_{acétaldéhyde} = \frac{[acétaldéhyde]_{ppm}}{10^6}$$

Cette fraction molaire est aussi égale au rapport entre le flux molaire d'acétaldéhyde et le flux molaire total à la sortie de la bouteille de gaz, à savoir :

$$y_{acétaldéhyde} = \frac{F_{acétaldéhyde}}{F_{acétaldéhyde} + F_{azote}}$$

Le flux molaire d'acétaldéhyde en sortie de bouteille vaut alors :

$$F_{acétaldéhyde} = \frac{\frac{[acétaldéhyde]_{ppm}}{10^6}}{\left(1 - \frac{[acétaldéhyde]_{ppm}}{10^6}\right)} F_{azote}$$

Veine de l'eau :

Le mélange gazeux après barbotage dans l'eau contient essentiellement de l'air, le rapport des flux molaires d'air et de vapeur d'eau est tel que $\frac{F_{air\ veine\ eau}}{F_{eau}} >> 50$, le flux molaire d'air se détermine alors par :

$$F_{air\ veine\ eau} = \frac{PQ_{RDM\ \text{veine eau}}}{RT}$$

La fraction molaire de l'eau y_{eau} est égale au rapport de la pression de vapeur saturante de l'eau $P_{vapeur\ saturante}$, à la température du bain de barbotage, sur la pression totale dans le système P_{totale}, soit :

$$y_{eau} = \frac{P_{vapeur\ saturante}(T_{bain})}{P_{totale}}$$

La corrélation suivante est utilisée pour déterminer la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température du bain :

$$P_{vapeur\ \text{saturante}}(Pa) = \exp(A + B/T + C\ln T + DT^E)$$

Avec T : la température en K

A	B	C	D	E
$7{,}365.10^{1}$	$-7{,}2582.10^{3}$	7,3037	$4{,}1653.10^{-6}$	2,0000

Paramètres du modèle décrivant la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température (Base de données DIPPR (Design Institute for Physical PRoperties data) associée au logiciel de génie chimique Pro/II)

La fraction molaire de l'eau y_{eau} s'exprime également comme le rapport du flux molaire d'eau sur le flux molaire total, soit :

$$y_{eau} = \frac{F_{eau}}{F_{eau} + F_{air\ veine\ eau}}$$

Le flux molaire d'eau s'exprime donc selon :

$$F_{eau} = \frac{\frac{P_{vapeur\ saturante}(T_{bain})}{P_{totale}}}{1 - \frac{P_{vapeur\ saturante}(T_{bain})}{P_{totale}}} F_{air\ veine\ eau}$$

Détermination du taux d'humidité au sein du réacteur :

La pression et la température au sein du réacteur sont fixées. L'humidité relative (HR) au sein du réacteur est le rapport entre la pression partielle en eau $P_{vapeur\ eau}$ et la pression de vapeur saturante de l'eau $P_{vapeur\ saturante}$ à la température du réacteur, soit :

$$HR\ (\%) = \left(\frac{P_{vapeur\ eau}(T_{réacteur})}{P_{vapeur\ saturante}(T_{réacteur})} \right) \cdot 100$$

La fraction molaire de l'eau au sein du réacteur vaut :

$$y_{eau} = \frac{P_{vapeur\ eau}}{P_{totale}} = \frac{F_{eau}}{F_{total}}$$

Le flux molaire total étant la somme des flux molaires déterminés précédemment, soit :

$$F_{total} = F_{air\ sec} + F_{azote} + F_{acétaldéhyde} + F_{air\ veine\ eau} + F_{eau}$$

Le taux d'humidité relative s'exprime alors selon :

$$HR\ (\%) = \frac{F_{eau}}{F_{total}} \frac{P_{totale}}{P_{vapeur\ saturante}(T_{réacteur})} \cdot 100$$

Calcul de la concentration en acétaldéhyde à l'entrée du réacteur :

La fraction molaire en acétaldéhyde au sein du réacteur est égale au rapport du flux molaire d'acétaldéhyde sur le flux molaire total, soit :

$$y_{acétaldéhyde} = \frac{F_{acétaldéhyde}}{F_{total}}$$

La concentration en acétaldéhyde à l'entrée du réacteur peut être exprimée en ppm, soit :

$$[acétaldéhyde]_{ppm}^{entrée\ réacteur} = 10^6 \frac{F_{acétaldéhyde}}{F_{total}}$$

La concentration en acétaldéhyde peut s'exprimer également en mol.m^{-3}, la connaissance du débit volumique réel est alors nécessaire. Connaissant le débit volumique dans les conditions normales ($T_{normale}$, $P_{normale}$), l'obtention du débit réel dans les conditions de fonctionnement du réacteur ($T_{réelle}$, $P_{réelle}$) se fait par la relation suivante :

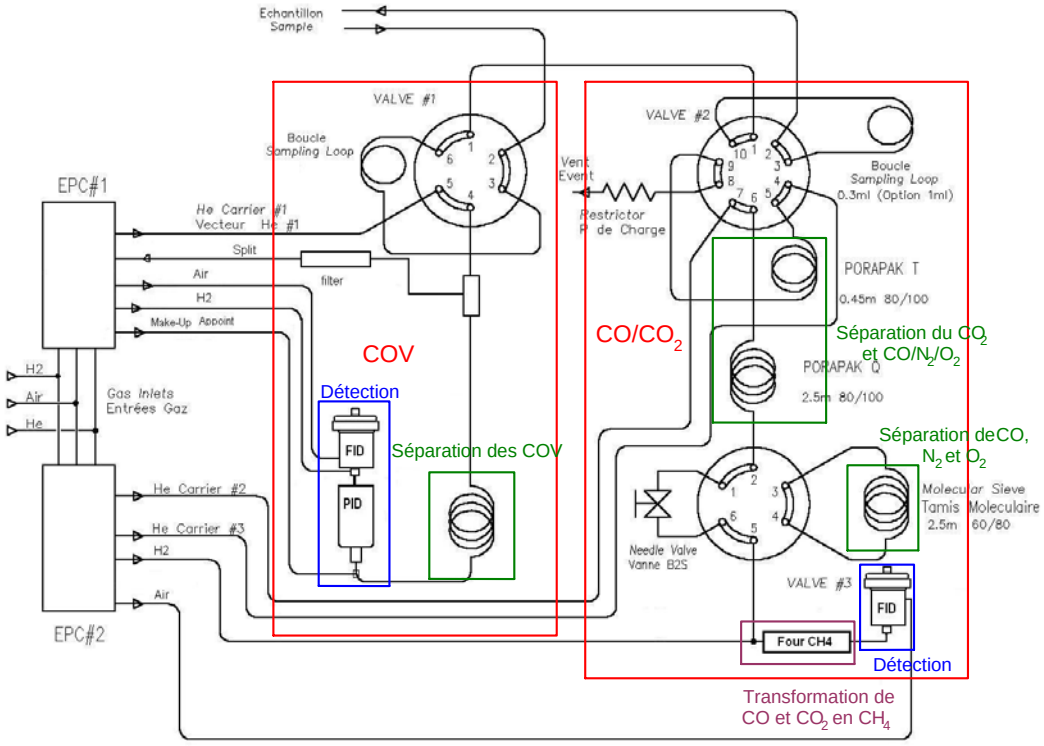
$$Q_{réel} = Q_{normalisé} \frac{T_{réelle}}{T_{normale}} \frac{P_{normale}}{P_{réelle}}$$

Soit :

$$[acétaldéhyde]^{entrée\ réacteur}_{mol.m^{-3}} = \frac{F_{acétaldéhyde}}{Q_{réel}}$$

Annexe 4.2 : Schéma de principe du chromatographe utilisé (3 colonnes et 3 détecteurs) et réglages

Schéma de principe du Périchrom PR2100



Méthodes chromatographiques : mesures des concentrations en acétaldéhyde et CO_2

Les mesures de concentration en acétaldéhyde et CO_2 sont réalisées à 38°C, le gaz vecteur étant de l'hélium. Concernant la méthode analytique pour le suivi de la concentration en acétaldéhyde, la pression en gaz vecteur est de 40 kPa avec un split de 5 $mL.min^{-1}$, le FID est maintenu à 260°C avec une pression d'hydrogène à 50 kPa et une pression d'air à 60 kPa.

Pour l'analyse du CO_2, la pression dans la Porapak Q est fixée à 320 kPa et pour la Porapak T à 330 kPa. Le four de méthanation est régulé à 360°C et le FID à 260°C avec une pression d'hydrogène à 65 kPa et une pression d'air à 50 kPa.

Annexe 4.3 : Dimensionnement du réacteur annulaire sur base du modèle à dispersion axiale

Calcul de la vitesse moyenne et du nombre de Reynolds

La vitesse moyenne u est calculée à partir du débit volumique, rapporté dans les conditions réelles de température et de pression, et de la section de l'écoulement.
Le nombre de Reynolds est défini comme :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho u L}{\eta}$$

Avec ρ : la masse volumique de l'air (kg.m^{-3})
L : une longueur caractéristque (m)
η : la viscosité dynamique (Pa.s)

L'espace annulaire est utilisée comme dimension caractéristique.

Les caractéristiques physiques suivantes de l'air à 300 K sont utilisées :

ρ (kg.m^{-3})	η (Pa.s)
1,01	2,03.10^{-5}

Estimation du coefficient de diffusion moléculaire D_m de l'acétaldéhyde dans l'air

Deux corrélations distinctes permettent de calculer le coefficient de diffusion moléculaire.
La première est proposée par l'agence américaine pour la protection de l'environnement, soit :

$$D_m(T, p_{tot}) = 4.09 * 10^{-9} T^{1.9} \sqrt{\left(\frac{1}{29}\right) + \left(\frac{1}{M_{polluant}}\right)} \frac{M_{polluant}^{-0.33}}{p_{tot}}$$

Avec T : la température (K)
p_{tot} : la pression totale (atm)
$M_{polluant}$: la masse molaire du composé organique considéré (g.mol^{-1})

Une valeur de 1,45.10^{-5} m^2.s^{-1} est obtenue en considérant une température de 30°C, une pression de 1030 mbar et une masse molaire de 44 g.mol^{-1} (acétaldéhyde).

L'autre corrélation, proposée par Fuller et al., considére un mélange binaire, soit :

$$D_{AB} = \frac{0.00143 T^{1.75}}{P M_{AB}^{1/2} . \left[(\Sigma \upsilon)_A^{1/3} + (\Sigma \upsilon)_B^{1/3} \right]^2}$$

Avec P : la pression en bar
T : la température en K

$M_{AB} = \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{-1}$ avec M_A et M_B respectivement les masses molaires des espèces A et B

$\upsilon(H) = 2{,}31$
$\upsilon(C) = 15{,}9$
$\upsilon(O) = 6{,}11$
Pour l'air $(\Sigma\upsilon) = 19{,}7$

Une valeur de 1,34. 10^{-5} $m^2.s^{-1}$ est obtenue.

La valeur moyenne du coefficient de diffusion de l'acétaldéhyde dans l'air est alors $D_m = 1.4 \cdot 10^{-5} m^2.s^{-1}$ pour une température de 30°C et une pression de 1030 mbar.

Calcul du critère de Péclet

Le calcul du critère de Péclet est basé sur la méthodologie développée dans le chapitre II, partie 3, soit :

$$Pe = \frac{uL}{D_{ax}}$$

Avec L : la longueur du réacteur
D_{ax} : le coefficient de dispersion axiale.

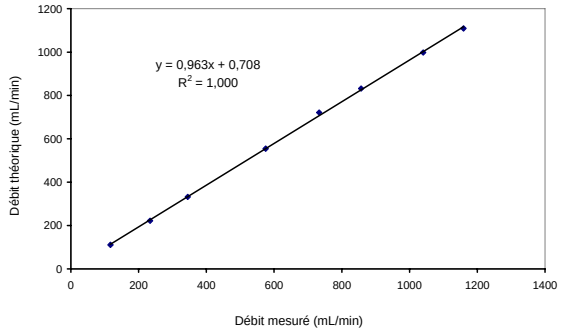
Le coefficient de dispersion axiale D_{ax} est déterminé en régime laminaire par la corrélation suivante (Taylor et Aris) :

$$D_{ax} = D_m + \frac{u^2 d^2}{192 D_m}$$

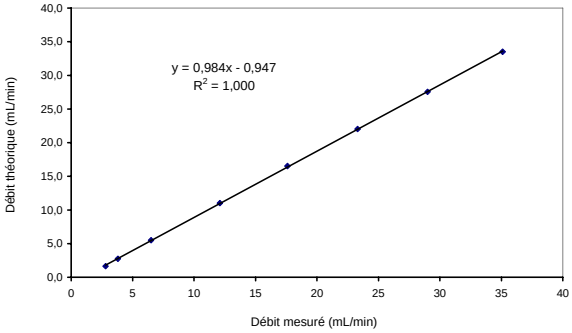
Cette formule n'est cependant valable que si $\frac{L}{d} > 3.10^{-2} \frac{ud}{D}$.

Connaissant le coefficient de diffusion moléculaire D_m ainsi que la vitesse moyenne d'écoulement, le critère de Péclet est calculé en fonction de la configuration géométrique du réacteur. L'inégalité précédente nécessaire à la validation de ce modèle est bien vérifiée.

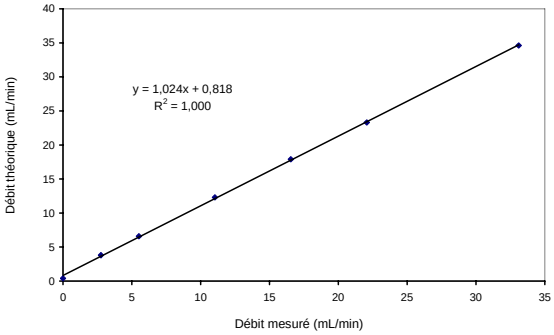
Annexe 4.4 : Vérification de l'étalonnage des régulateurs de débit massique



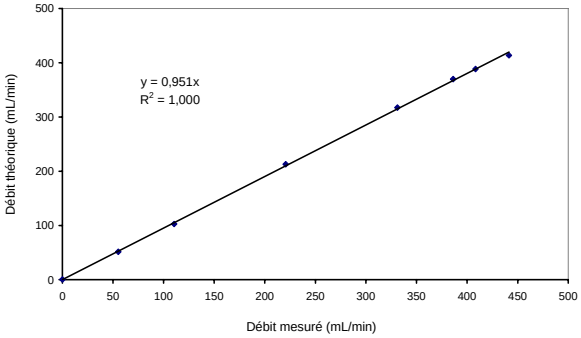
Vérification de l'étalonnage du RDM de 0 à 1 NL.min^{-1} par un débitmètre à bulle de savon pour une température de 25,5°C et une pression de 1,0005 bar.



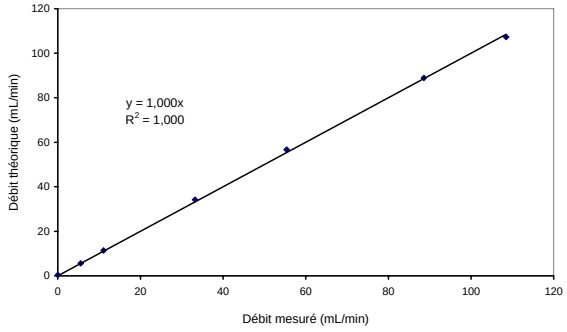
Vérification de l'étalonnage du RDM de 0 à 30 NmL.min^{-1} par un débitmètre à bulle de savon pour une température de 24°C et une pression de 1,0005 bar.



Vérification de l'étalonnage du RDM de 0 à 30 NmL.min^{-1} par un débitmètre électronique pour une température de 24°C et une pression de 0.999 bar.



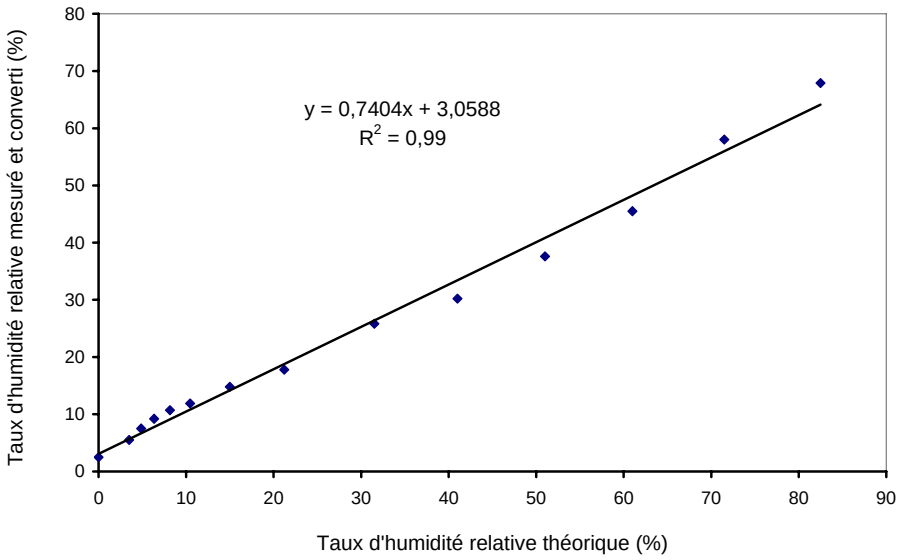
Vérification de l'étalonnage du RDM de 0 à 1 NL.min^{-1} par un débitmètre électronique pour une température de 24°C et une pression de 0.999 bar.



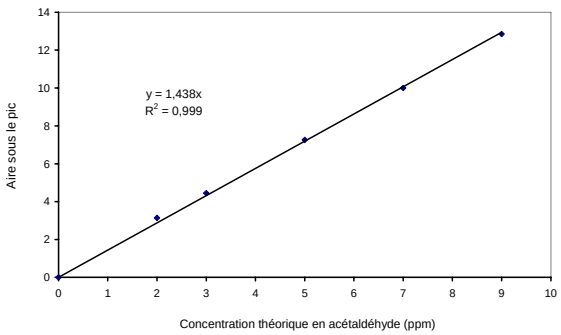
Vérification de l'étalonnage du RDM de 0 à 100 NmL.min^{-1} par un débitmètre électronique pour une température de 25°C et une pression de 0.999 bar.

Annexe 4.5 : Vérification de l'étalonnage de l'hygromètre

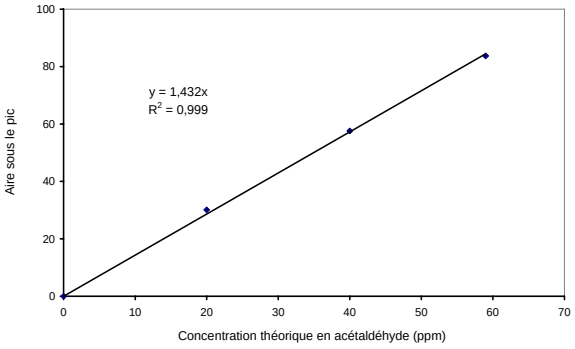
Les mesures fournies par l'hygromètre sont converties dans les conditions de température et de pression du réacteur.



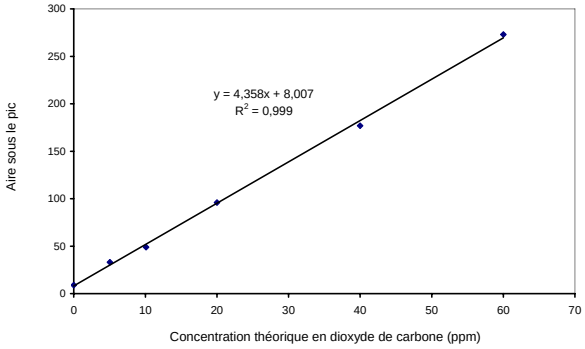
Annexe 4.6 : Etalonnage de l'acétaldéhyde et du dioxyde de carbone



Etalonnage de l'acétaldéhyde avec la GC-FID à l'aide d'une bouteille de 300 ppm d'acétaldéhyde dans de l'azote



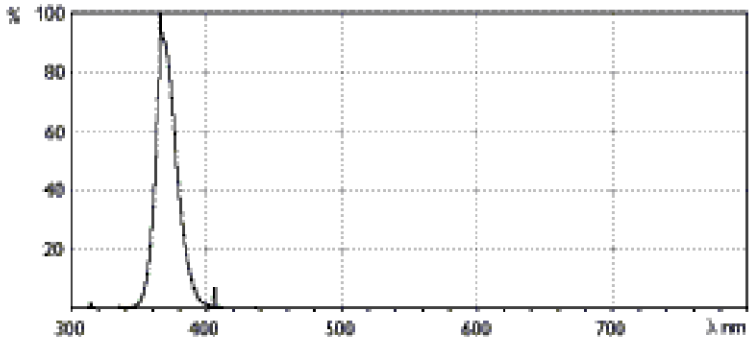
Etalonnage de l'acétaldéhyde avec la GC-FID à l'aide d'une bouteille de 1960 ppm d'acétaldéhyde dans de l'azote



Etalonnage du CO_2 avec la GC-FID à l'aide d'une bouteille de 2010 ppm de CO_2 dans de l'azote

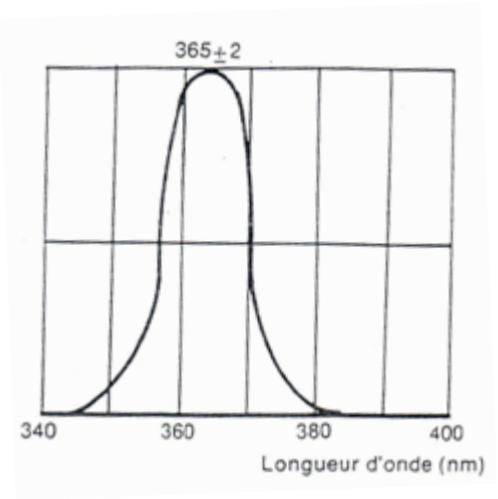
Annexe 4.7 : Evaluation de l'intensité lumineuse totale en UVA par mesure avec un radiomètre et superposition des spectres de la source lumineuse et du détecteur

Le spectre lumineux de la lampe 18 W Philips donné par le fournisseur est le suivant :



Courbe spectrale de la lampe UV 18W Philips

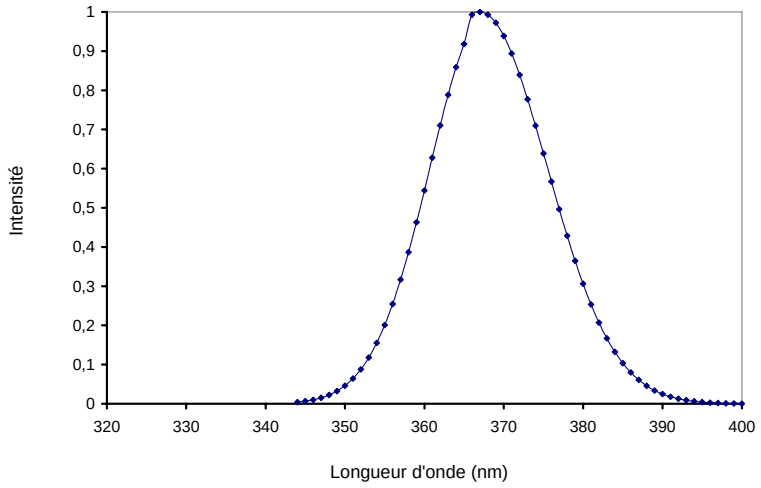
Le radiomètre a une précision de +/- 5%, sa courbe spectrale est la suivante d'après le fournisseur :



Courbe spectrale du radiomètre VLX 365 nm

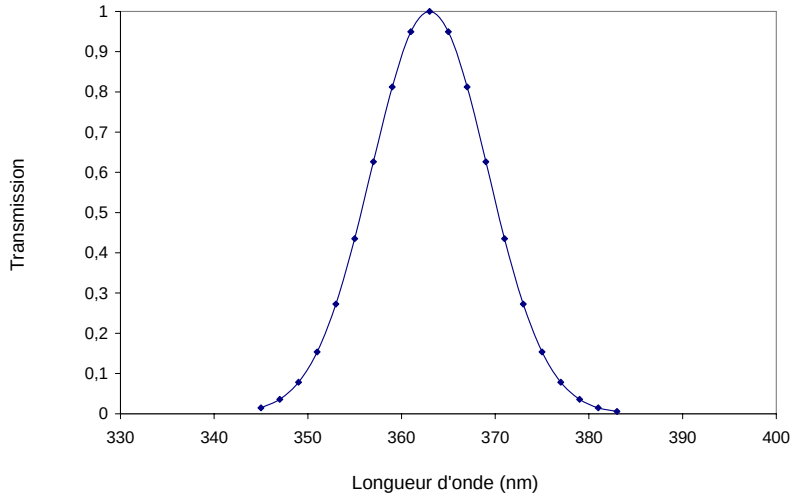
Afin d'estimer le pourcentage d'intensité mesurée par le radiomètre, il est nécessaire de déterminer l'aire commune aux spectres. A cet effet, les deux courbes sont modélisées par des exponentielles du type $I = \exp(-a(\lambda - \lambda_0)^2)$.

Pour le spectre de la lampe, la courbe est modélisée de 344 nm à 366 nm par $I_1 = e^{-0.0095(\lambda-368)^2}$ et de 366 à 400 nm par $I_2 = e^{-0.007(\lambda-367)^2}$.



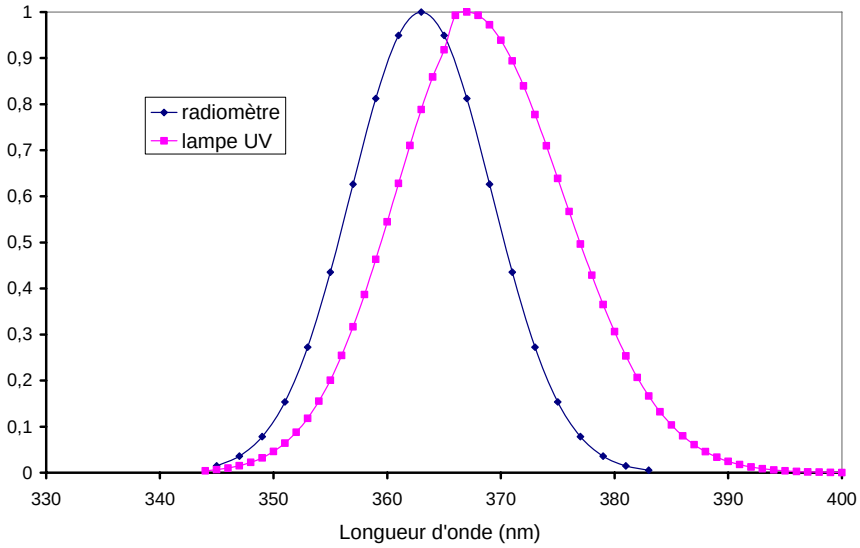
Modélisation du spectre de la lampe UV

Pour le spectre du radiomètre, la courbe est modélisée de 345 nm à 363 nm par $I_1 = e^{-0.013(\lambda-363)^2}$ et de 363 à 383 nm par $I_2 = e^{-0.013(\lambda-363)^2}$.



Modélisation du spectre du radiomètre

La superposition des deux spectres fournit le résultat suivant :



Superposition des courbes spectrales de la lampe et du radiomètre

L'aire sous la courbe spectrale de la lampe UV obtenue par intégration est de 18,7 et l'aire commune des deux spectres qui est comprise entre 345 et 383 nm est de 12.
Le radiomètre mesure donc environ 64 % de l'UV total émis par la lampe UV.

Annexe 4.8 : Etude à temps de passage constant réalisée à 30°C et 1030 mbar

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion X (%)
40	30	995	11	39,5	45,5
40	20	663	11	39,5	44
41	10	332	11	39,5	50

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion X (%)
41	30	765	14	39,5	58
40	20	510	14	39,5	55
43	10	255	14	39,5	61,5

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion X (%)
41	30	535	20	39,5	80,5
42	20	357	20	39,5	71
45	10	178	20	39,5	84

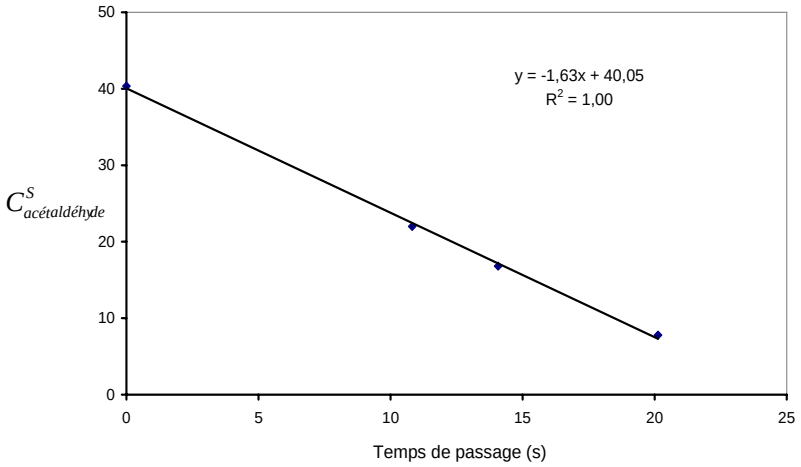
C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion X (%)
40	30	765	14	15,5	24
40	20	510	14	15,5	26,5
43	10	255	14	15,5	28

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion X (%)
10	30	995	11	15,5	57
10,5	20	663	11	15,5	59,5
10,5	10	332	11	15,5	62

Annexe 4.9 : Détermination des vitesses de réaction à partir des courbes de concentration de sortie en fonction du temps de passage (30°C, 1030 mbar)

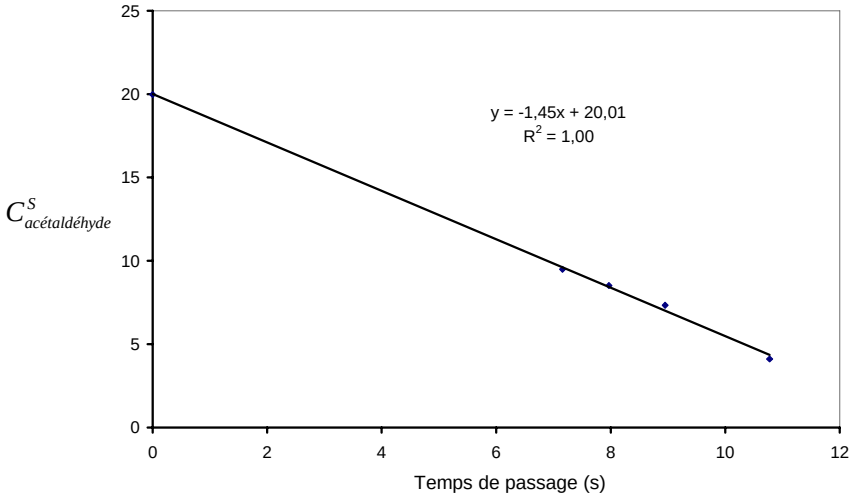
1ère série : Concentration initiale de 40 ppm et intensité lumineuse reçue de 39,5 $W.m^{-2}$

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion X (%)
40	30	995	11	39,5	45,5
41	30	765	14	39,5	58
41	30	535	20	39,5	80,5



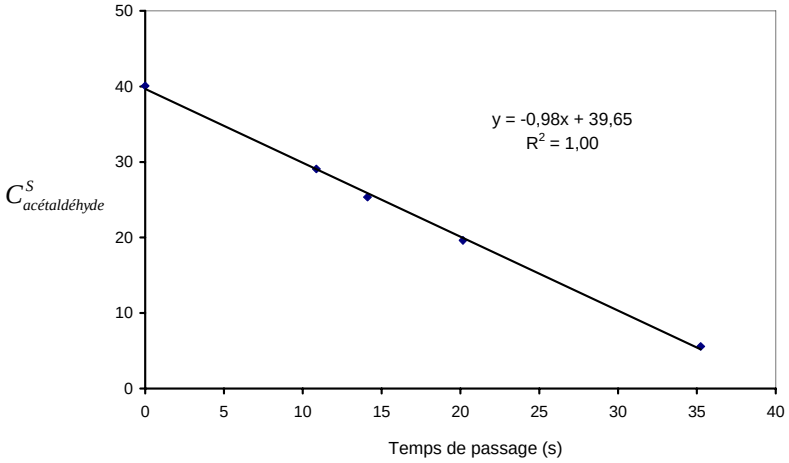
2ème série : Concentration initiale de 20 ppm et intensité lumineuse reçue de 39,5 $W.m^{-2}$

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion X (%)
20	30	995	11	39,5	79,5
21	20	995	7	39,5	52,5
21	20	895	8	39,5	57
21	20	795	9	39,5	63



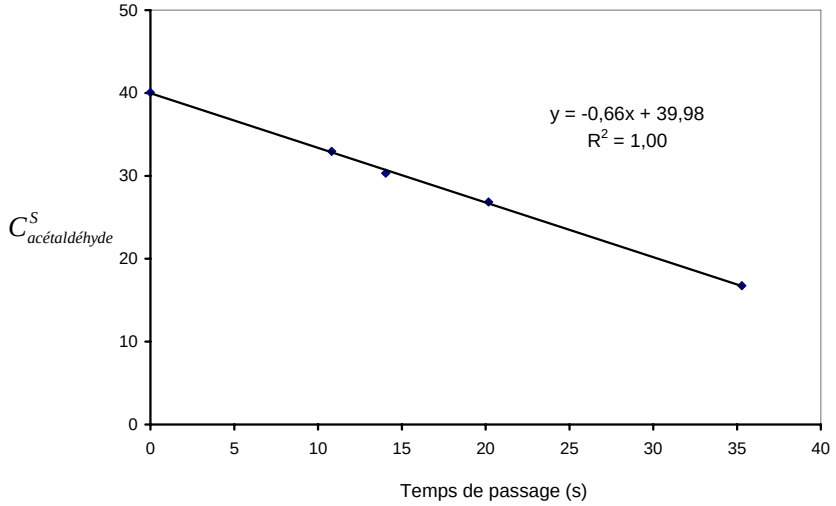
3ème série : Concentration initiale de 40 ppm et intensité lumineuse reçue de 23,7 W.m^{-2}

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total (NmL.min^{-1})	Temps de passage (s)	Intensité reçue (W.m^{-2})	Taux de conversion X (%)
40	30	995	11	23,7	28
40	30	765	14	23,7	36,5
41	30	535	20	23,7	51
42,5	30	305	35	23,7	84,5



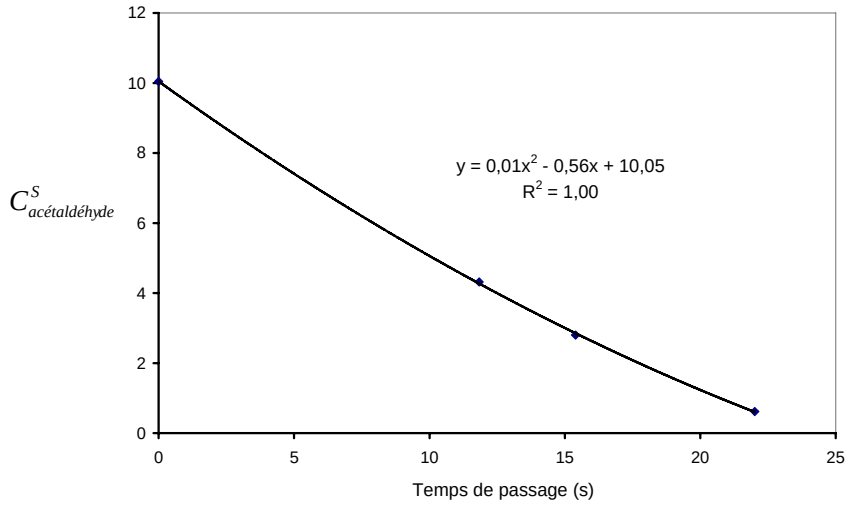
4ème série : Concentration initiale de 40 ppm et intensité lumineuse reçue de 15,5 W.m^{-2}

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total (NmL.min^{-1})	Temps de passage (s)	Intensité reçue (W.m^{-2})	Taux de conversion X (%)
40	30	995	11	15,5	18
40	30	765	14	15,5	24
40	30	535	20	15,5	33
43	30	305	35	15,5	58



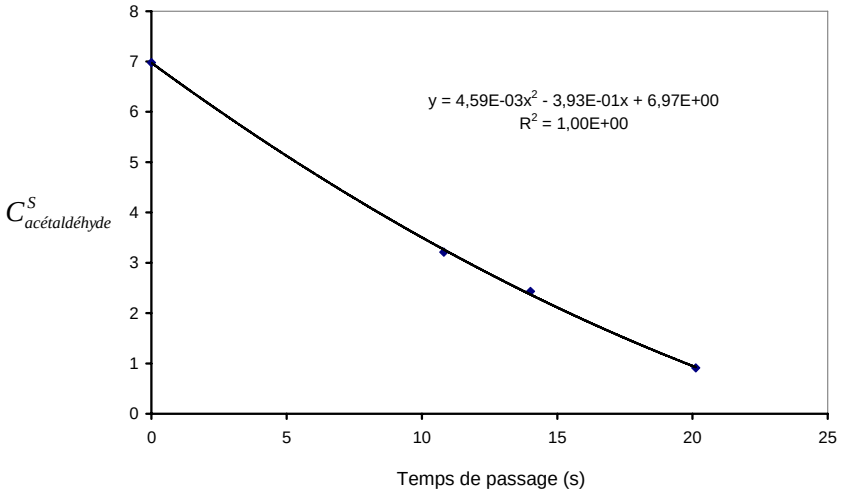
5ème série : Concentration initiale de 10 ppm et intensité lumineuse reçue de 15,5 W.m^{-2}

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total (NmL.min^{-1})	Temps de passage (s)	Intensité reçue (W.m^{-2})	Taux de conversion X (%)
10	30	995	11	15,5	57
10,5	30	765	14	15,5	72
9,5	30	535	20	15,5	94



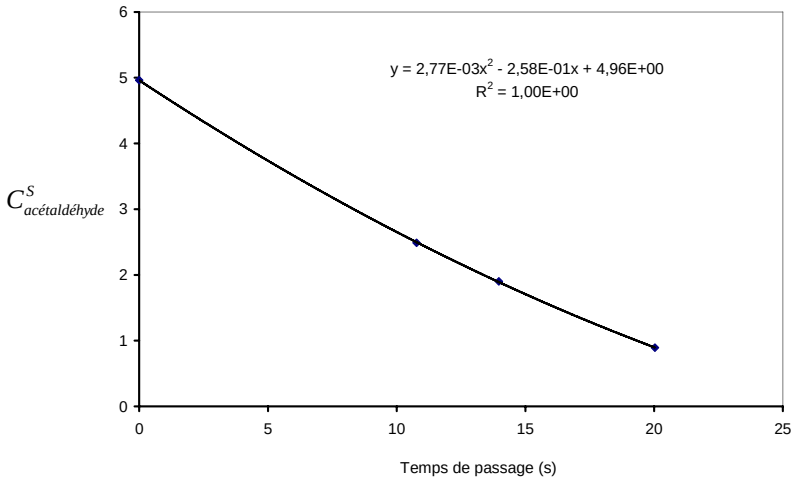
6ème série : Concentration initiale de 7 ppm et intensité lumineuse reçue de 8 W.m^{-2}

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total (NmL.min^{-1})	Temps de passage (s)	Intensité reçue (W.m^{-2})	Taux de conversion X (%)
7	30	995	11	8	54
7	30	765	14	8	65
7	30	535	20	8	87



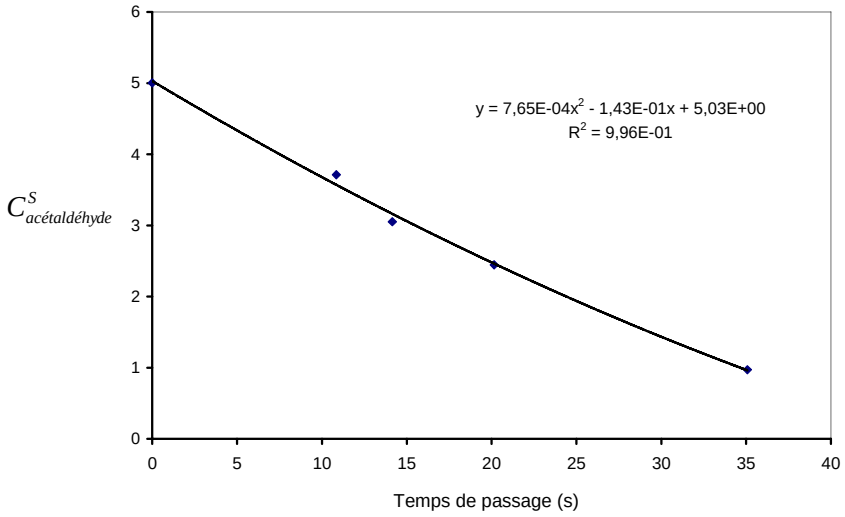
7ème série : Concentration initiale de 5 ppm et intensité lumineuse reçue de 5,2 $W.m^{-2}$

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion X (%)
5	30	995	11	5,2	50
5	30	765	14	5,2	61,5
5	30	535	20	5,2	85



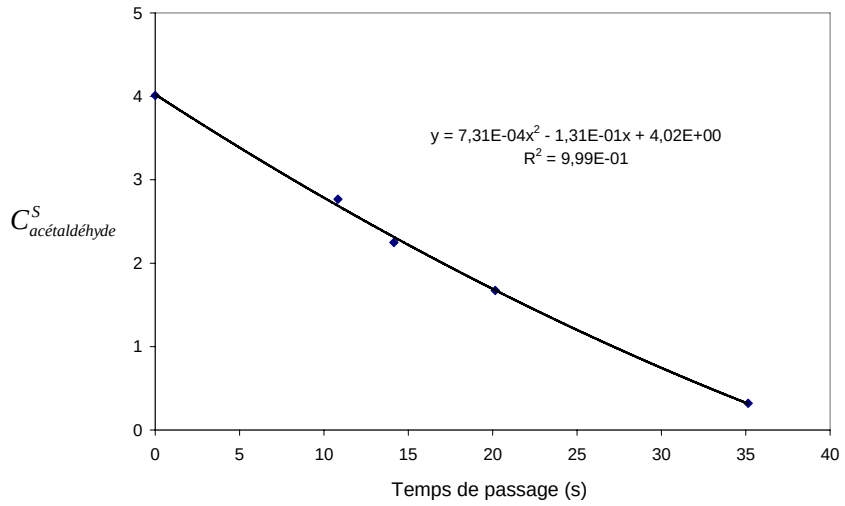
8ème série : Concentration initiale de 5 ppm et intensité lumineuse reçue de 2,5 $W.m^{-2}$

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion X (%)
4,5	30	995	11	2,5	26
5	30	765	14	2,5	39
5	30	535	20	2,5	51
5	30	305	35	2,5	80,5



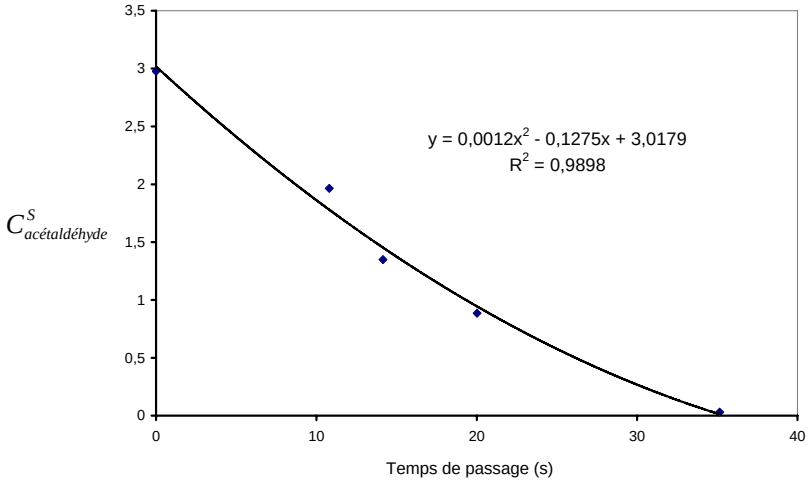
9ème série : Concentration initiale de 4 ppm et intensité lumineuse reçue de 2,5 W.m^{-2}

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total (NmL.min^{-1})	Temps de passage (s)	Intensité reçue (W.m^{-2})	Taux de conversion X (%)
4	30	995	11	2,5	31
4	30	765	14	2,5	44
4	30	535	20	2,5	58
4	30	305	35	2,5	92



10ème série : Concentration initiale de 3 ppm et intensité lumineuse reçue de 2,5 $W.m^{-2}$

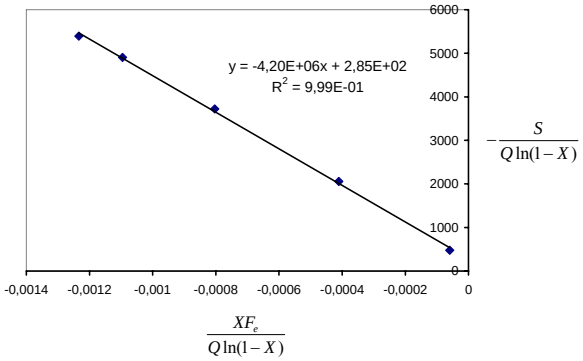
C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion X (%)
3	30	995	11	2,5	34
3	30	765	14	2,5	55,5
3	30	535	20	2,5	70
3,5	30	305	35	2,5	99

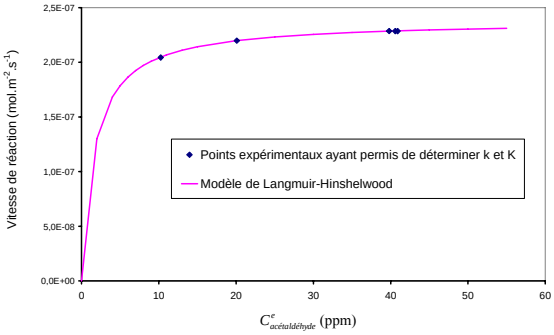


Annexe 4.10 : Détermination des paramètres de Langmuir-Hinshelwood par régression linéaire et évaluation de la vitesse surfacique de réaction

Intensité lumineuse incidente = 39,5 $W.m^{-2}$

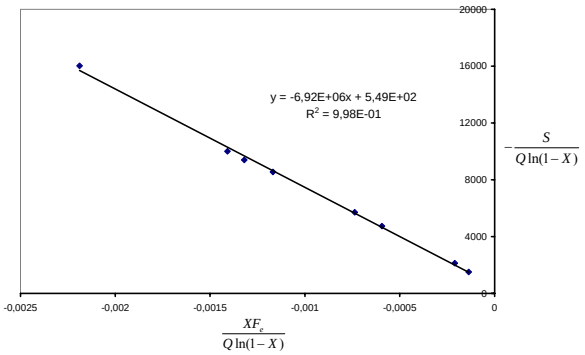
C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion X (%)
40	30	995	11	39,5	45,5
20	30	995	11	39,5	79,5
10	30	995	11	39,5	99,9
41	30	765	14	39,5	58
41	30	535	20	39,5	80,5

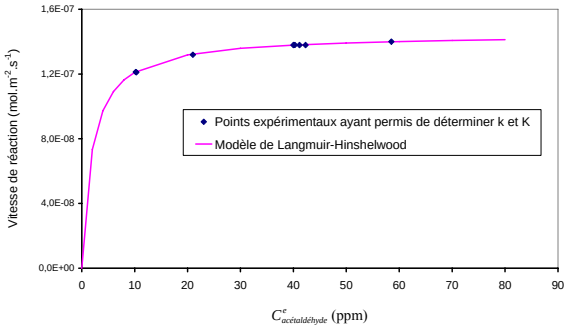




Intensité lumineuse incidente = 23,7 $W.m^{-2}$

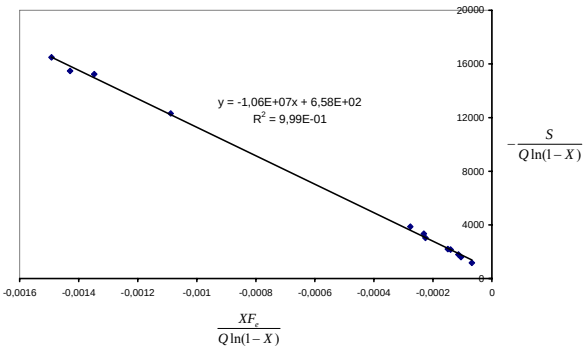
C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion X (%)
58,5	30	995	11	23,7	18,5
40	30	995	11	23,7	28
21	30	995	11	23,7	50
10	30	995	11	23,7	78,5
40	30	765	14	23,7	36,5
10,5	30	765	14	23,7	94
41	30	535	20	23,7	51
42,5	30	305	35	23,7	84,5

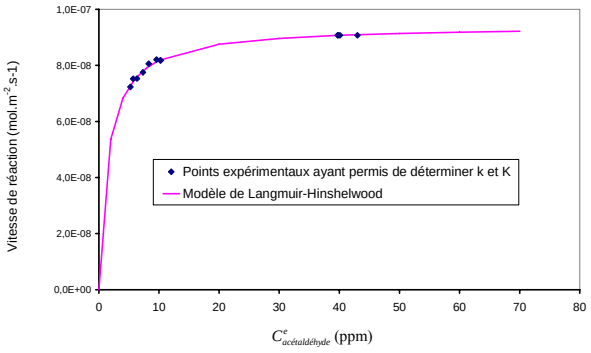




Intensité lumineuse incidente = 15,5 W.m^{-2}

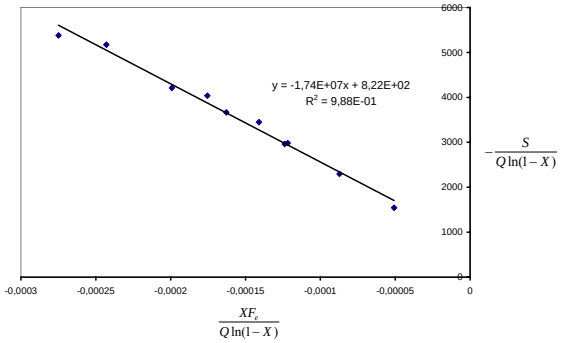
C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total (NmL.min^{-1})	Temps de passage (s)	Intensité reçue (W.m^{-2})	Taux de conversion X (%)
40	30	995	11	15,5	18
10	30	995	11	15,5	57
8,5	30	995	11	15,5	66
7,5	30	995	11	15,5	77,5
6,5	30	995	11	15,5	84
6	30	995	11	15,5	87
5	30	995	11	15,5	94
40	30	765	14	15,5	24
10,5	30	765	14	15,5	72
40	30	535	20	15,5	33
9,5	30	535	20	15,5	94
43	30	305	35	15,5	58

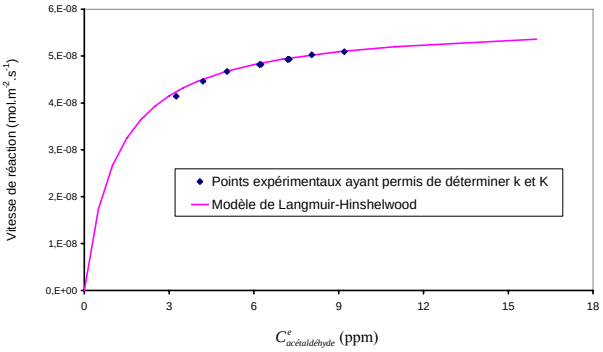




Intensité lumineuse incidente = 8 $W.m^{-2}$

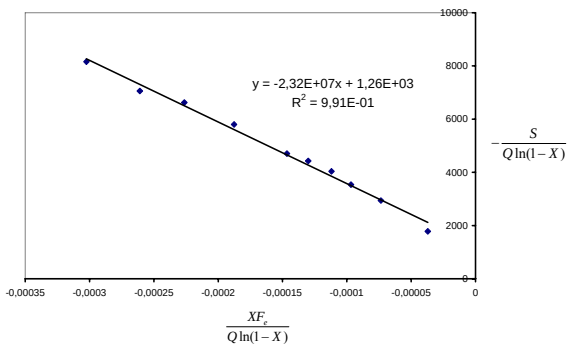
C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion X (%)
9	30	995	11	8	45,5
8	30	995	11	8	47
7	30	995	11	8	54
6	30	995	11	8	59
5	30	995	11	8	67
4	30	995	11	8	76
3	30	995	11	8	88
7	30	765	14	8	65
6	30	765	14	8	71
7	30	535	20	8	87

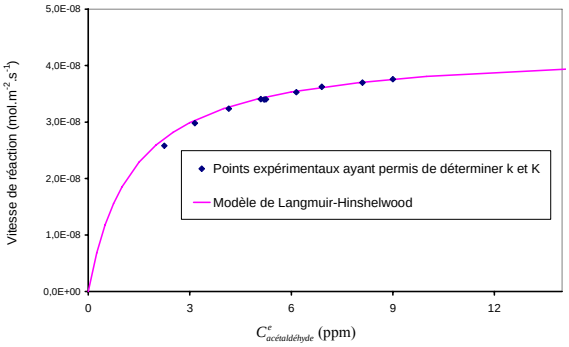




Intensité lumineuse incidente = 5,2 $W.m^{-2}$

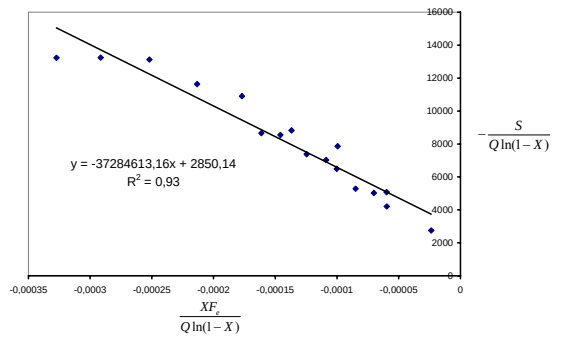
C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion X (%)
9	30	995	11	5,2	33
8	30	995	11	5,2	37
7	30	995	11	5,2	39
6	30	995	11	5,2	43
5	30	995	11	5,2	50
4	30	995	11	5,2	55,5
3	30	995	11	5,2	67
2	30	995	11	5,2	84
5	30	765	14	5,2	61,5
5	30	535	20	5,2	85

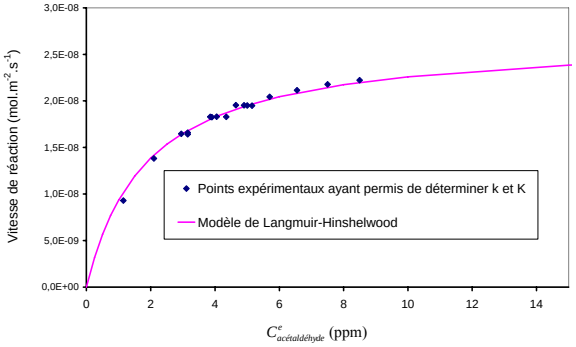




Intensité lumineuse incidente = 2,5 W.m^{-2}

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total (NmL.min^{-1})	Temps de passage (s)	Intensité reçue (W.m^{-2})	Taux de conversion X (%)
8,5	30	995	11	2,5	22
7,5	30	995	11	2,5	22
6,5	30	995	11	2,5	22
6	30	995	11	2,5	24,5
4,5	30	995	11	2,5	26
4	30	995	11	2,5	31
3	30	995	11	2,5	34
2	30	995	11	2,5	47,5
1	30	995	11	2,5	69,5
5	30	765	14	2,5	39
4	30	765	14	2,5	44
3	30	765	14	2,5	55,5
5	30	535	20	2,5	51
4	30	535	20	2,5	58
3	30	535	20	2,5	70
5	30	305	35	2,5	80,5
4	30	305	35	2,5	92





Annexe 4.11 : Prédiction du modèle basé sur une loi de Langmuir-Hinshelwood

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion $X_{expérimental}$ (%)	Taux de conversion $X_{prédit\ par\ LH}$ (%)
21	20	995	7	39,5	52,5	57
21	20	895	8	39,5	57	63
21	20	795	9	39,5	63	70

C_e (ppm)	Hauteur de plaque (cm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	Taux de conversion $X_{expérimental}$ (%)	Taux de conversion $X_{prédit\ par\ LH}$ (%)
21	20	663	11	15,5	37	37,5
21	20	510	14	15,5	47,5	48,5
21,5	20	357	20	15,5	61,5	68,5
56	20	510	14	15,5	17	17
94	20	510	14	15,5	9,5	10,5
85	20	663	11	15,5	8,5	9
93	20	357	20	15,5	13,5	15

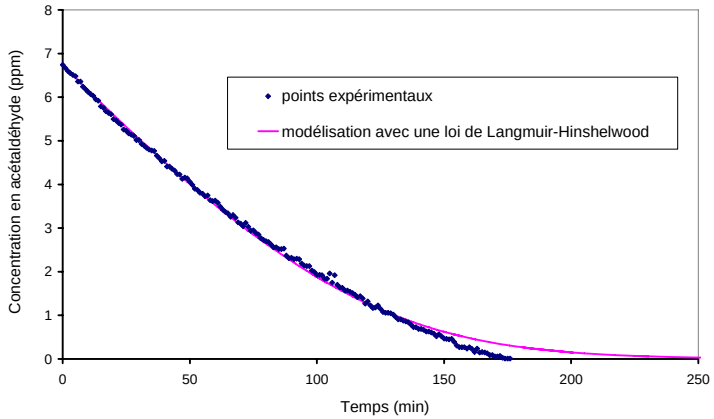
LH : Langmuir-Hinshelwood

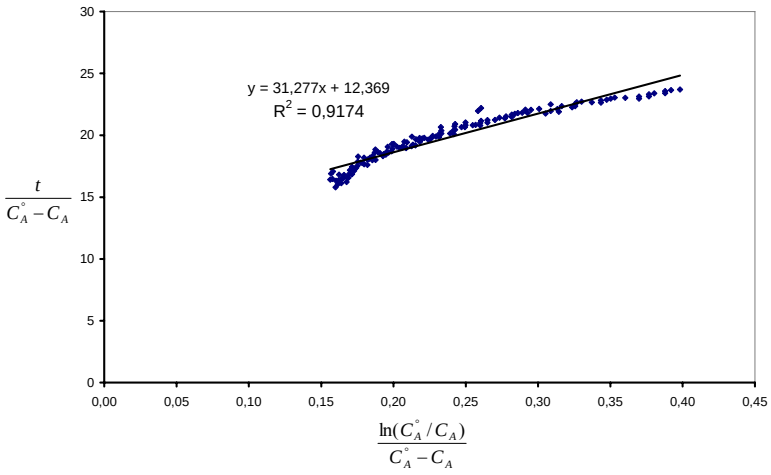
Annexe 4.12 : Comparaison des valeurs de vitesse de réaction obtenues à partir du tracé de la concentration de sortie en fonction du temps de passage et à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood

		Courbe de concentration en fonction du temps de passage		Modélisation avec une loi LH	
Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	**C_e (ppm)**	**Vitesse volumique ($mol.m^{-3}.s^{-1}$)**	**Vitesse surfacique ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)**	**Vitesse surfacique ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)**	**Différence relative entre les deux vitesses surfaciques (%)**
39,5	40	$6,65.10^{-5}$	$2,20.10^{-7}$	$2,28.10^{-7}$	3,5
	20	$5,94.10^{-5}$	$1,96.10^{-7}$	$2,20.10^{-7}$	11
23,7	40	$4,00.10^{-5}$	$1,32.10^{-7}$	$1,38.10^{-7}$	4
15,5	40	$2,69.10^{-5}$	$0,89.10^{-7}$	$0,91.10^{-7}$	3
	10	$2,27.10^{-5}$	$0,75.10^{-7}$	$0,82.10^{-7}$	9
8	7	$1,61.10^{-5}$	$0,53.10^{-7}$	$0,49.10^{-7}$	8
5,2	5	$0,11.10^{-5}$	$0,35.10^{-7}$	$0,34.10^{-7}$	3
2,5	5	$0,58.10^{-5}$	$0,19.10^{-7}$	$0,195.10^{-7}$	3
	4	$0,54.10^{-5}$	$0,18.10^{-7}$	$0,18.10^{-7}$	0
	3	$0,52.10^{-5}$	$0,17.10^{-7}$	$0,16.10^{-7}$	6

Annexe 4.13 : Etude du catalyseur dans le réacteur fermé

Le catalyseur est caractérisé dans le réacteur fermé décrit dans le chapitre III.





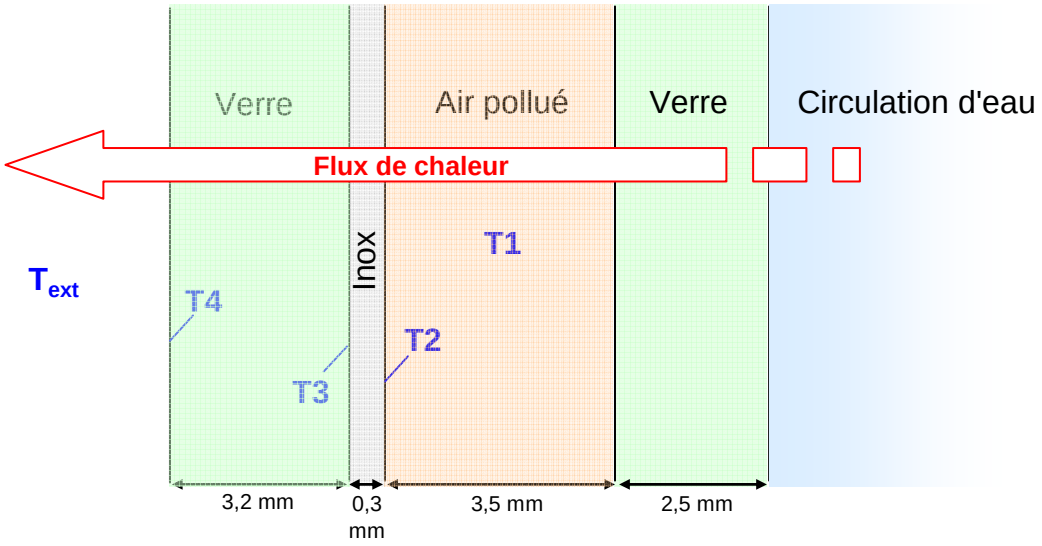
Annexe 4.14 : Validation de la mesure expérimentale de la température de la plaque d'inox

L'objectif est de valider la mesure expérimentale de la température au niveau de la plaque d'inox.

Pour simplifier le calcul thermique le rayonnement dû à la lampe UV est négligé. Les hypothèses suivantes sont utilisées :

- le régime permanent est atteint
- la température dans l'espace annulaire est constante
- la température sur la plaque d'inox est constante
- le flux de chaleur est constant et est radial par rapport au tube de la lampe UV

Le système peut alors être étudié en deux dimensions.



Transfert thermique dans le réacteur annulaire

La température de l'air au sein de l'espace annulaire ainsi que la température ambiante sont mesurées et sont supposées constantes. Ces deux valeurs sont donc utilisées pour déterminer le flux de chaleur en ayant connaissance des propriétés des matériaux utilisés.

Le flux de chaleur s'exprime alors par :

$$\frac{\Phi}{S} = H(T_1 - T_{ext})$$

Avec $\frac{1}{H} = \frac{1}{h_{\text{int}}} + \frac{e_{inox}}{\lambda_{inox}} + \frac{e_{verre}}{\lambda_{verre}} + \frac{1}{h_{ext}}$

Avec h_{int} : le coefficient de convection forcée en régime laminaire dans un tube, à déterminer à l'aide d'une corrélation

e_{inox} : l'épaisseur de la plaque d'inox, soit 0,3 mm

λ_{inox} : le coefficient de conduction thermique de l'inox, soit 17 $W.m^{-1}.K^{-1}$

e_{verre} : l'épaisseur de la paroi de verre , soit 3,2 mm

λ_{verre} : le coefficient de conduction thermique du verre, soit 1,15 $W.m^{-1}.K^{-1}$

h_{ext} : le coefficient de convection naturelle, soit 6 $W.m^{-2}.K^{-1}$

Utilisation de corrélations afin de déterminer h_{int} :

La connaissance du nombre de Nusselt permet de calculer le coefficient de convection forcée h_{int} , soit :

$$Nu = \frac{h_{\text{int}} d}{\lambda_{air}}$$

Avec d : le diamètre hydraulique de la conduite , ce qui correspond à l'épaisseur de l'espace annulaire, c'est à dire 3,5 mm

λ_{air} : le coefficient de conduction thermique de l'air qui dépend de la température en $W.m^{-1}.K^{-1}$

Corrélation 1 :

Corrélation en régime laminaire (Re < 2100) dans un tube, valable pour un nombre de Graetz compris entre 0.1 et 10^4.

$$Gr = \frac{\text{Re}.\text{Pr}.d}{L} \qquad \text{avec } \text{Re} = \frac{\rho_{air} \bar{u} d}{\eta_{air}} \text{ et } \text{Pr} = \eta_{air} \frac{C_{p-air}}{\lambda_{air}}$$

Avec L : la longueur du tube (m)

$\bar{u}$: la vitesse moyenne dans la conduite ($m.s^{-1}$)

C_{p-air} : la capacité calorifique de l'air qui dépend de la température ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

μ_{air} : la viscosité de l'air qui dépend de la température (Pa.s)

Soit :

$$Nu = 3.66 + \frac{0.19 Gr^{0.8}}{1 + 0.117 Gr^{0.467}} \left(\frac{\eta_b}{\eta_w} \right)^{0.14}$$

Avec η_b : la viscosité dans le mélange

η_w : la viscosité à la paroi

Corrélation 2 :

Corrélation valable en convection forcée dans une conduite en régime laminaire, si le tube est long, $\frac{L}{d} > 0{,}1 \text{Pr}\, Nu$ et que la température de la paroi est uniforme, alors $Nu = 3{,}66$.

Etude de trois cas :

T air espace annulaire (°C)	T ambiante (°C)	$\bar{u}$ (cm.s^{-1})	L (cm)	ρ_{air} (kg.m^{-3})	λ_{air} (W.m^{-1}.K^{-1})	η_{air} (Pa.s)
15,5	25	0,88	10	1,21	0,025	$1,78.10^{-5}$
42	25	2,88	30	1,17	0,0265	$1,87.10^{-5}$
70	30	0,88	10	1,01	0,0290	$2,03.10^{-5}$

T air espace annulaire (°C)	T ambiante (°C)	$\bar{u}$ (cm/s)	L (cm)	Pr	Re	Gr	Nu
15,5	25	0,88	10	0,715	2,1	5.10^{-2}	3,66
42	25	2,88	30	0,71	6,2	5.10^{-2}	3,66
70	30	0,88	10	0,705	1,5	$3,7.10^{-2}$	3,66

(Grandeurs physiques relatives à l'air :E. Saatdjian, 1998, Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques, 2nd édition, p 192, Polytechnica, Paris)

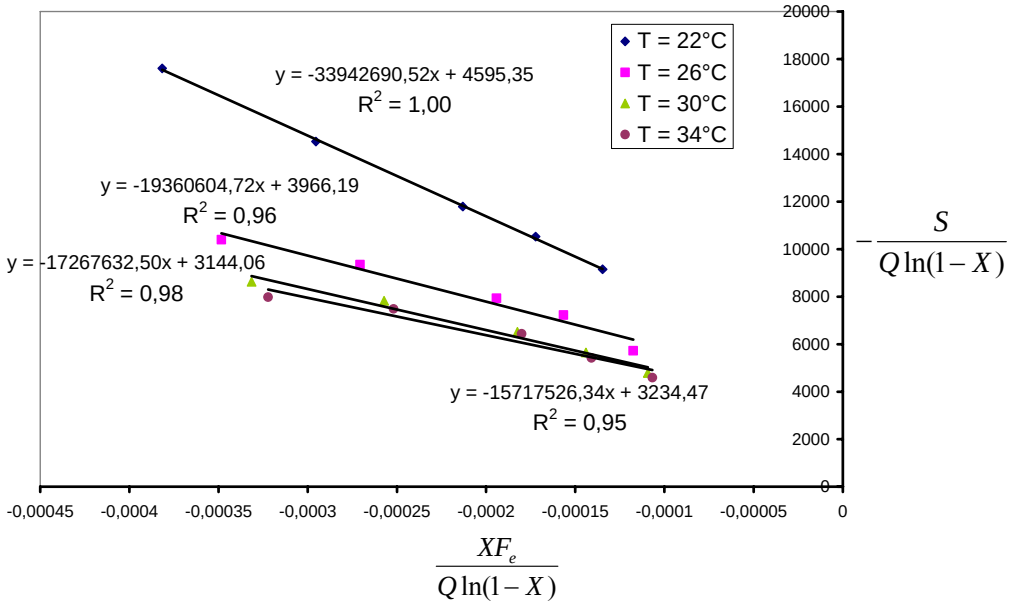
A priori, le domaine de validité permettant l'utilisant de la corrélation n°1 n'est pas correct, le nombre de Graetz étant inférieur à 0.1. Cependant en utilisant tout de même cette corrélation, le second terme dans le terme du Nusselt étant négligeable, cette corrélation revient à utiliser la corrélation n°2.

T air espace annulaire (°C)	T ambiante (°C)	h_{int} (W.m^{-2}.K^{-1})	H (W.m^{-2}.K^{-1})	$\frac{\Phi}{S}$ (W.m^{-2})	**T plaque inox (°C)**
15,5	25	26,1	4,81	45,7	**17**
42	25	27,7	4,86	82,7	**39**
70	30	30,3	4,94	197,6	**64**

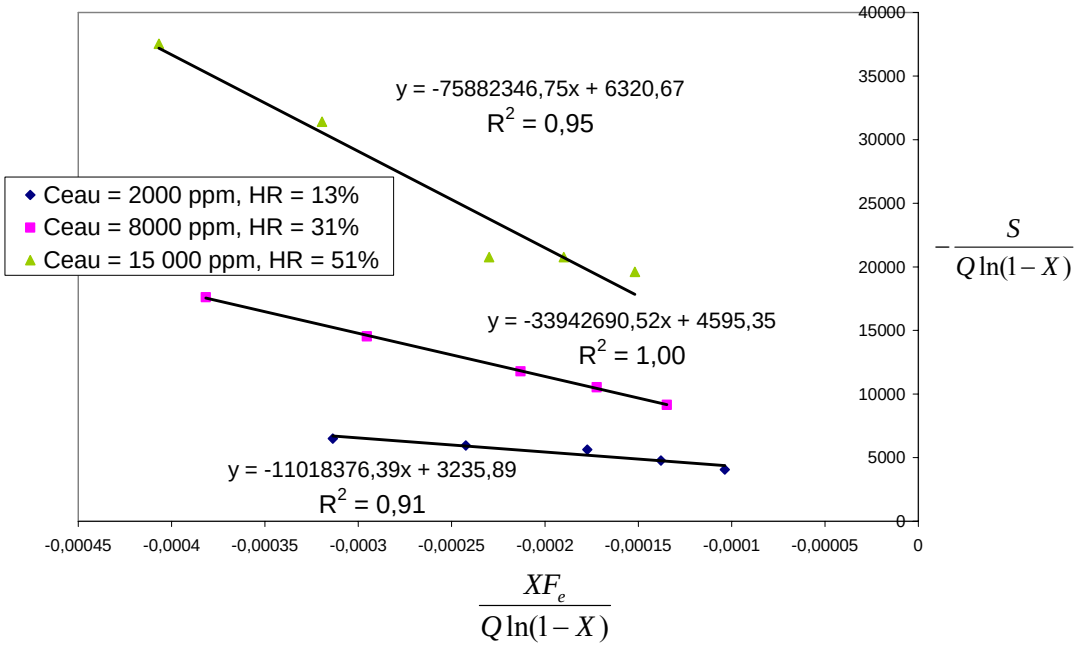
En accord avec les valeurs de température obtenues, il semble raisonnable de considérer que la température de la plaque en inox est identique à la température de l'air au sein de l'espace annulaire.

Annexe 4.15 : Détermination des paramètres de Langmuir-Hinshelwood lors de l'étude de l'influence de la température et du taux d'humidité sur la dégradation de l'acétaldéhyde

Influence de la température

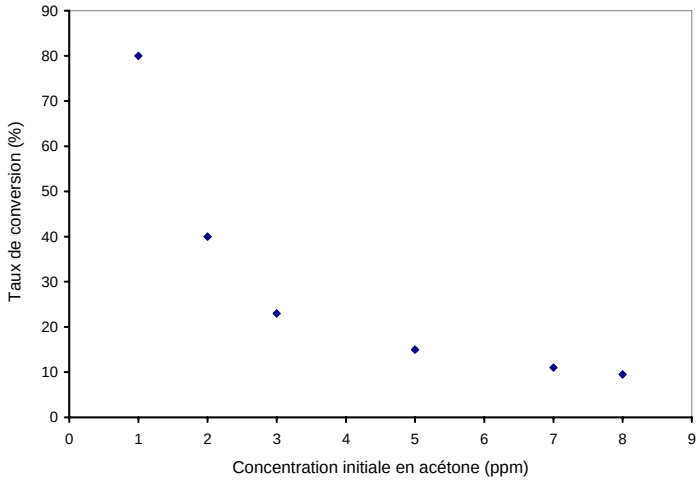


Influence de la teneur en eau

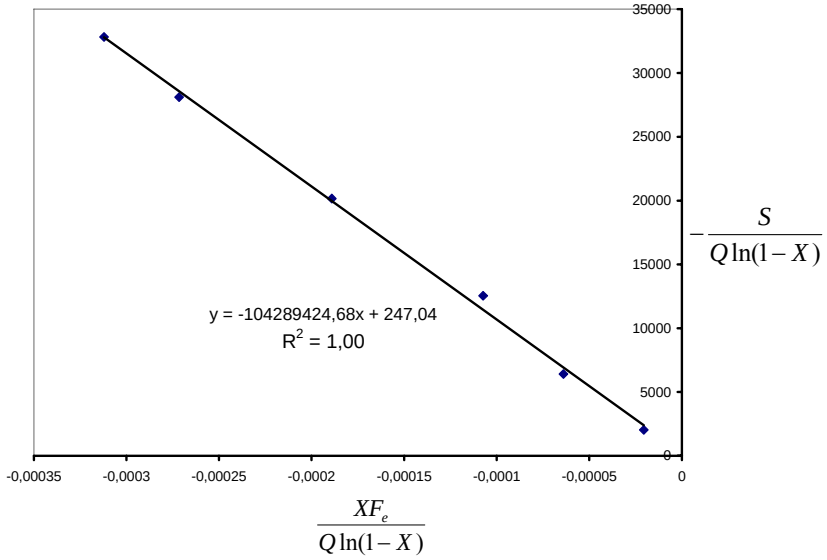


Annexe 4.16 : Modélisation de la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acétone par une loi monomoléculaire de Langmuir-Hinshelwood

Evolution de la conversion de l'acétone en fonction de la concentration initiale



Régression permettant de valider la modélisation par une loi de Langmuir-Hinshelwood



ANNEXES AU CHAPITRE VI

Annexe 6.1 : Comparaison des taux de conversion obtenus par simulation et par expérience après ajustement de la valeur de l'intensité lumineuse incidente

C_e (ppm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	$X_{expérimental}$ (%)	$X_{simulation}$ avec I = 22,8 $W.m^{-2}$ (%)
40	995	11	39,5	**45,5**	**46**
20	995	11	39,5	**79,5**	**79,5**
10	995	11	39,5	**99,9**	**100**
41	765	14	39,5	**58**	**58**
41	535	20	39,5	**80,5**	**80**

C_e (ppm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	$X_{expérimental}$ (%)	$X_{simulation}$ avec I = 14,2 $W.m^{-2}$ (%)
58,5	995	11	23,7	**18,5**	**20**
40	995	11	23,7	**28**	**28,5**
21	995	11	23,7	**50**	**50**
10	995	11	23,7	**78,5**	**80**
40	765	14	23,7	**36,5**	**37**
10,5	765	14	23,7	**94**	**92**
41	535	20	23,7	**51**	**51**
42,5	305	35	23,7	**84,5**	**84**

C_e (ppm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	$X_{expérimental}$ (%)	$X_{simulation}$ avec I = 9,2 $W.m^{-2}$ (%)
40	995	11	15,5	**18**	**19**
10	995	11	15,5	**57**	**57**
8,5	995	11	15,5	**66**	**64,5**
7,5	995	11	15,5	**77,5**	**69**
6,5	995	11	15,5	**84**	**74**
6	995	11	15,5	**87**	**76**
5	995	11	15,5	**94**	**78**
40	765	14	15,5	**24**	**24**
10,5	765	14	15,5	**72**	**70,5**
40	535	20	15,5	**33**	**34,5**
9,5	535	20	15,5	**94**	**90,5**
43	305	35	15,5	**58**	**56**

C_e (ppm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	$X_{expérimental}$ (%)	$X_{simulation}$ avec I = 6,9 $W.m^{-2}$ (%)
9	995	11	8	45,5	**47,5**
8	995	11	8	47	**51,5**
7	995	11	8	54	**55**
6	995	11	8	59	**59,5**
5	995	11	8	67	**65**
4	995	11	8	76	**70**
3	995	11	8	88	**75**
7	765	14	8	65	**68**
6	765	14	8	71	**72**
7	535	20	8	87	**85,5**

C_e (ppm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	$X_{expérimental}$ (%)	$X_{simulation}$ avec I = 4,9 $W.m^{-2}$ (%)
9	995	11	5,2	**33**	**35**
8	995	11	5,2	**37**	**38**
7	995	11	5,2	**39**	**42**
6	995	11	5,2	**43**	**45**
5	995	11	5,2	**50**	**50**
4	995	11	5,2	**55,5**	**55**
3	995	11	5,2	**67**	**61**
2	995	11	5,2	**84**	**66,5**
5	765	14	5,2	**61,5**	**61,5**
5	535	20	5,2	**85**	**78**

C_e (ppm)	Débit volumique total ($NmL.min^{-1}$)	Temps de passage (s)	Intensité reçue ($W.m^{-2}$)	$X_{expérimental}$ (%)	$X_{simulation}$ avec I = 2,6 $W.m^{-2}$ (%)
8,5	995	11	2,5	**22**	**20**
7,5	995	11	2,5	**22**	**22**
6,5	995	11	2,5	**22**	**24**
6	995	11	2,5	**24,5**	**26,5**
4, 5	995	11	2,5	**26**	**30**
4	995	11	2,5	**31**	**33**
3	995	11	2,5	**34**	**37**
2	995	11	2,5	**47,5**	**42**
1	995	11	2,5	**69,5**	**49**
5	765	14	2,5	**39**	**37**
4	765	14	2,5	**44**	**40,5**
3	765	14	2,5	**55,5**	**45,5**
5	535	20	2,5	**51**	**50**
4	535	20	2,5	**58**	**56**
3	535	20	2,5	**70**	**60**
5	305	35	2,5	**80,5**	**75**
4	305	35	2,5	**92**	**79**

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Pierre PICHAT, Directeur de Recherche, Ecole Centrale de Lyon, Ecully

Monsieur Nicolas KELLER, Chargé de Recherche, LMSPC, Université de Strasbourg, Strasbourg

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame QUEFFEULOU Amélie

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des Procédés et des Produits »**

Fait à Vandoeuvre, le 23 octobre 2009
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT



TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de COV et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides

Mots clés : COV, photocatalyse, film mince de TiO_2, réacteur annulaire, modélisation, mécanique des fluides numériques, acétaldéhyde

Les COV présents en air intérieur sont une source d'inconfort pour les occupants et peuvent être nocifs pour la santé. La photocatalyse apparaît comme un procédé prometteur pour l'abattement de ces polluants. ArcelorMittal Liège Research développe à cet effet des films minces de TiO_2 déposé sur acier qui peuvent être intégrés dans des systèmes de purification d'air. Les objectifs de cette recherche sont, d'une part, identifier les paramètres influençant la dégradation photocatalytique de ces COV avec ce type de catalyseur et d'autre part, valider la possibilité de prédire les performances d'un réacteur photocatalytique par un modèle couplant l'écoulement et la réaction photocatalytique. Pour réaliser l'étude cinétique à des teneurs de quelques ppm, un dispositif expérimental adapté a été conçu ; il utilise un réacteur annulaire continu. L'acétaldéhyde a été choisi comme polluant modèle. La conversion dépend de la concentration en polluant, du taux d'humidité, de la température, de l'intensité lumineuse en UV et de la présence d'autres COV. La réaction est modélisée avec un modèle théorique surfacique de la réaction photocatalytique. Afin de prédire les performances d'un réacteur photocatalytique utilisant des films minces de TiO_2, une méthodologie consistant à coupler l'écoulement et la réaction photocatalytique a été développée et validée. La distribution spatio-temporelle de la concentration en polluant est alors déterminée par une approche de mécanique des fluides numériques. La comparaison des résultats expérimentaux et des simulations obtenus avec un réacteur photocatalytique de laboratoire et un autre à l'échelle semi-pilote est très satisfaisante.

Kinetic study of VOC photocatalytic remediation and modelling with a computational fluid dynamics approach

Key words : VOC, photocatalysis, TiO_2 thin film, annular reactor, modelling, CFD, Acetaldehyde

Indoor air VOCs are a source of discomfort for occupants and can have harmful effects on health. Photocatalysis is a promising process to remove these compounds. ArcelorMittal Liège Research has indeed developed TiO_2 thin film coated on steel which can be easily integrated into purification air systems. Objectives of this research are firstly, identifying parameters which influence the photocatalytic degradation of these VOCs using of such catalyst. Secondly, validate the possibility to predict performances of the photocatalytic reactor by combining fluid flow and photocatalytic reaction. An experimental set-up including an annular reactor has been designed and realized in order to conduct kinetic studies. Acetaldehyde has been chosen as a pollutant model and studied mainly with concentrations of few ppm ranges. Its conversion yield depends on pollutant concentration, relative humidity, temperature, UV light intensity and presence of others VOCs. Based on a theoretical surface model of the photocatalytic reaction, and using experimental data, this reaction is modelled. In order to predict performances of the photocatalytic reactor packed thin film of TiO_2, a methodology which consists to combine fluid flow and photocatalytic reaction has been developed and validated. Space-time distribution of pollutant concentration is then determined with a computational fluid dynamics approach. Comparison between experimental data and numerical simulations obtained with a photocatalytic reactor at the laboratory scale and another one in semi-pilot scale are well satisfactory.