



HAL
open science

Conception et fabrication par stéréolithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photocatalytique pour la dépollution de l'air

Mark Furman

► **To cite this version:**

Mark Furman. Conception et fabrication par stéréolithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photocatalytique pour la dépollution de l'air. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL096N . tel-01752786

HAL Id: tel-01752786

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752786>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



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. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.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
E.N.S.I.C. - NANCY**

THESE

Présentée à l'INPL

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR INPL
Spécialité : Génie des Procédés

Ecole doctorale RP2E :

Science et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Présentée par

Mark FURMAN
Ingénieur ENSIC

Département de Chimie Physique des Réactions UMR 7630 CNRS-INPL

**Conception et fabrication par stéréolithographie d'un
catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé
photocatalytique pour la dépollution de l'air**

Soutenue publiquement le 11 décembre 2006 devant la commission d'examen

Membres du Jury

Rapporteurs

Mme Sylvie BEGIN-COLIN
M. Didier ROBERT

*Professeur à l'IPCMS/ECPM Strasbourg.
Maître de Conférences Univ. de Metz/IUT St Avold*

Examineurs

Mme Lingai LUO
M. Edouard PLASARI
M. Orfan ZAHRAA
M. Serge CORBEL

*Professeur à LOCIE/ESIGE/Univ. de Savoie Le Bourget-du-Lac
Professeur LSGC ENSIC-INPL Nancy
Maître de Conférences DCPR ENSIC-INPL Nancy
Chargé de Recherche DCPR ENSIC-INPL Nancy*

Invité

M. Michel BOUCHY

Professeur DCPR ENSIC-INPL Nancy

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe de photocatalyse du Département de Chimie Physique des Réactions dirigé par Madame Marie-Laure Viriot puis par Monsieur Gabriel Wild. Je tiens à les remercier pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans leur laboratoire.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Madame Begin-Colin, Professeur à l'IPCMS/ECPM de Strasbourg et à Monsieur Didier Robert, Maître de Conférences à l'Université de Metz/IUT Saint-Avold, pour avoir accepté d'examiner attentivement mes travaux et pour tout l'intérêt qu'ils y ont porté.

Je souhaite remercier également Monsieur le Président du jury, Edouard Plasari, Professeur au LSGC ENSIC-INPL Nancy, ainsi que les membres du jury, Madame Lingai Luo, Professeur à LOCIE/ESIGE/Univ. de Savoie Le Bourget-du-Lac, Monsieur Orfan Zahraa, Maître de Conférences au DCPR ENSIC-INPL Nancy et Monsieur Serge Corbel, Chargé de Recherche DCPR ENSIC-INPL Nancy pour avoir accepté de juger mon travail et pour toute la discussion constructive faite autour de mon étude.

Je veux particulièrement exprimer toute ma gratitude et tout mon respect à Michel Bouchy pour toutes les connaissances ainsi que les compétences que j'ai pu acquérir à ses côtés. Je remercie très chaleureusement Orfan Zahraa et Serge Corbel pour toute la confiance qu'ils ont pu m'accorder.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Hervé Legall sans qui mes travaux n'auraient jamais aussi bien avancé. Grâce à ses compétences et son savoir faire, j'ai pu bénéficier d'une installation fiable et entièrement automatisée.

Je n'oublie pas tous les thésards grâce auxquels je garde de très bon souvenirs. Je pense plus particulièrement à Matthieu Fleys et Nicolas Doucet qui sont devenus de véritables amis.

J'adresse également un grand merci aux permanentes du laboratoires pour qui j'ai la plus grande sympathie : Denise Hagnier, Nathalie Petitjean, Marie-José Belgy, Christelle Perrin, Céline Frochot et Valérie Warth.

Je pense à mes parents et à ma sœur qui m'ont été d'un grand soutien moral durant cette thèse.

Enfin, je remercie Célia qui m'a soutenu et m'a aidé à mener cette thèse à bien.

Alphabet latin

A	Absorptance
ads	adsorbé
CAO	Conception assistée par ordinateur
C	Concentration de méthanol dans la phase gazeuse (mg/L)
C_0, C_s	Concentration initiale de méthanol à l'entrée et à la sortie du réacteur (mg/L)
C_j	Concentration de méthanol à la sortie de la cascade de réacteurs (mg/L)
C_{surf}	Concentration de polluant à la surface du catalyseur (mg/L)
C_{pore}	Concentration de polluant dans les pores du catalyseur (mg/L)
COV	Composé organique volatil
BC, BV	Bande de conduction et de valence
D	Coefficient de diffusion du méthanol dans l'air (m^2/s)
D_{ax}	Coefficient de dispersion axiale (m^2/s)
D_r	Coefficient de dispersion radiale (m^2/s)
DE	Densité d'énergie du faisceau laser (J/cm^2)
D_p	Profondeur de pénétration du faisceau laser (μm)
DTS	Distribution des temps de séjour
d	Diamètre des canaux des structure alvéolaires (mm)
d_g	Distance entre les parois externes du tube du réacteur et les lampes (cm)
d_L	Distance au centre de la lampe (cm)
E_a	Energie d'activation
E_c	Energie critique de début de polymérisation (J/cm^2)
E_g	Bande interdite (eV)
E_p	Epaisseur polymérisée (μm)
$E(t_s)$	Distribution des temps de séjours
e	Epaisseur de la paroi du tube du réacteur (mm)
e^-, h^+	Electrons, trous positifs
F	Densité de flux lumineux du faisceau laser (W/cm^2)
F_0	Densité de flux lumineux au centre du faisceau laser (W/cm^2)
F_t	Flux molaire gazeux total (mol/min)
F_j	Flux molaire gazeux du constituant j (mol/min)
FID	Flame ionization detector
h	Constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s)
h_c	Hauteur de la zone active des lits photocatalytiques (cm)
H_L	Hauteur des lampes du réacteur (cm)
HR	Humidité relative (%)
I_i, I_a, I_t, I_r	Intensités incidente, absorbée, transmise, réfléchie
I_0	Intensité incidente à la paroi externe des lampes du réacteur (W/cm^2)
I	Intensité reçue (W/cm^2)

J, J'	Nombre de réacteurs parfaitement agités en série (modèle)
j	Indice repérant le réacteur parfaitement agité dans la cascade
k	Constante de vitesse apparente de réaction (mol/m/min)
k_D	Coefficient de transfert de matière externe (m/s)
K	Constante d'équilibre d'adsorption du méthanol sur le catalyseur (L/mg)
L	Longueur des supports catalytiques (cm)
L'	Longueur du réacteur ayant servi pour la DTS
MeOH	Méthanol
M_{MeOH}	Masse molaire du méthanol (32 g/mol)
MOCVD	Métal organique chemical vapor deposition
N_a	Nombre d'Avogadro ($6,62 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
N_{ailettes}	Nombre d'ailettes des structures en étoile
N_D	Densité de flux de matière ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{s}$)
N_{mol}	Nombre de molécules transformées
N_{ph}	Nombre de photons absorbés
P_0	Puissance moyenne délivrée par le faisceau laser (W)
P_t	Pression totale du mélange gazeux (Pa ou bar)
P_s	Pression de vapeur saturante (Pa ou bar)
P_j	Pression partielle du constituant j (Pa ou bar)
P_L	Puissance lumineuse des lampes du réacteur (W)
POA	Procédé d'oxydation avancée
Q	Débit volumique gazeux dans le réacteur (mL/min)
Q_t	Débit volumique gazeux total avant le réacteur (mL/min)
Q_a	Chaleur d'adsorption
r, r_v	Vitesses de dégradation photocatalytique du méthanol
R	Constante des gaz parfaits (J/mol/K)
R_C	Rayon du cylindre enveloppe des structures ($R_C = 1 \text{ cm}$)
R_t	Rayon du tube du réacteur
R_T	Rayon des canaux des structures alvéolaires
R_L	Rayon des lampes du réacteur
Re	Nombre de Reynolds
S	Surface des supports catalytiques (cm^2)
s_C	Surface imprégnée des supports catalytiques, surface active des lits (cm^2)
Sc	Nombre de Schmidt
Sh	Nombre de Sherwood
T, T_c	Température, température critique ($^{\circ}\text{C}$ ou $^{\circ}\text{K}$)
T_R	Température du réacteur ($^{\circ}\text{C}$)
t_s	Temps de séjour (s)
TCD	Thermal conductivity detector

TCE	Trichloroéthylène
TEOT	Tétraéthoxyde de titane
TTIP	Tétraisopropoxyde de titane
u_0	Vitesse moyenne du gaz dans le tube du réacteur non garni (m/s)
u	Vitesse moyenne du gaz dans le réacteur garni (m/s)
U	Vecteur propagation (modèle d'irradiation)
v_r	Vitesse de raclage (m/s)
v_s	Vitesse de balayage du faisceau laser (m/s)
V_M	Volume molaire de l'air à la température T et pression P (L/mol)
w	Rayon du faisceau laser (μm)
w_0	Rayon du faisceau laser au centre du faisceau laser (μm)
x_L	Distance entre le centre du tube du réacteur et le centre d'une lampe (cm)
Y	Fraction molaire
z_0	Plan de focalisation du faisceau laser
$\varnothing_{\text{int}}, \varnothing_{\text{ext}}$	Diamètre intérieur, diamètre extérieur

Alphabet grecque

α	Ordre de la réaction par rapport au flux de photon absorbés
ε_R	Taux de remplissage des lits photocatalytiques dans le réacteur
η	Viscosité dynamique de l'air (Pa.s)
θ	Taux de recouvrement
χ	Taux de conversion expérimental de méthanol
χ_J	Taux de conversion théorique de méthanol (cascade de réacteurs)
χ^2	Somme des carrés des écarts (expériences-théorie)
λ	Longueur d'onde (nm)
ν	Fréquence de rayonnement d'un photon (Hz)
ρ	Masse volumique de l'air (kg/m^3)
σ	Charge superficielle de catalyseur (mg/cm^2)
τ	Temps de passage (s)
ϕ, ϕ_a	Flux de photons incident, absorbé (E/s/m^2)
φ, φ^0	Rendements quantiques
Ω	Section du tube du réacteur ($3,8 \text{ cm}^2$)

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Le procédé de photocatalyse et les procédés de prototypage rapide	3
Partie A : Traitement des COVs par le procédé de photocatalyse	3
I. Photocatalyse hétérogène	3
I.1. Principe de la catalyse hétérogène	4
I.2. Activation du catalyseur et mécanisme de dégradation des COVs	7
II. Facteurs influençant le procédé de photocatalyse	9
II.1. Structure cristalline	9
II.2. Procédés de fabrication et d'immobilisation du catalyseur sur un support	10
II.3. Dopage du dioxyde titane	11
II.4. Activation du photocatalyseur	13
II.4.1. Influence de la longueur d'onde	13
II.4.2. Influence de la masse de catalyseur	14
II.4.3. Influence du flux de photons incident sur le rendement quantique	14
II.5. Conditions de fonctionnement	15
II.5.1. Influence de la température	15
II.5.2. Influence de l'humidité relative	15
II.5.3. Influence de la concentration en polluant	16
III. Réacteurs photocatalytiques	16
III.1. Réacteurs utilisant la lumière artificielle	17
III.1.1. Sources lumineuses artificielles	17
III.1.2. Réacteurs annulaires et tubulaires	18
III.1.3. Réacteurs type « Nid d'abeilles »	19
III.1.4. Réacteurs à fibres optiques	21
III.1.5. Réacteurs à membrane	22
III.1.6. Autres exemples de réacteurs	23
III.2. Réacteurs solaires	25
III.2.1. Réacteur plan	25
III.2.2. Réacteurs utilisant des collecteurs	25
Conclusion	26
Partie B : Les procédés de prototypage rapide	28
I. Stéréolithographie	29
I.1. Stéréolithographie traditionnelle	29
I.2. Microstéréolithographie	30
II. Frittage laser de poudre (SLS)	31

III. Procédé « Laser Engineering Net Shaping » (LENS)	33
IV. Dépôt de filament extrudé (FDM)	33
V. Solid Ground Curing (SGC)	34
VI. Projection de liant (3DP)	35
VII. Fabrication d'objet par laminage	36
VIII. Utilisation du prototypage rapide	37
Conclusion	39
Chapitre 2 : Dispositif de photocatalyse et méthode de fabrication de lits photocatalytiques	41
I. Dispositif de photocatalyse	41
I.1. Préparation de l'air pollué	42
I.1.1. Vaporisation du Composé Organique Volatil	43
I.1.2. Vaporisation de l'eau	44
I.2. Composition du gaz à l'entrée du réacteur	44
I.2.1. Fraction molaire des constituants dans le mélange gazeux	44
I.2.2. Humidité relative dans le réacteur	46
I.2.3. Concentration de méthanol à l'entrée du réacteur	46
I.3. Réacteur photocatalytique	46
I.3.1. Configuration du réacteur	47
I.3.2. Caractéristiques des lampes UV	48
I.3.3. Flux d'irradiation à partir d'une lampe	48
I.4. Analyse du mélange gazeux	50
I.4.1. Dispositif d'échantillonnage	50
I.4.2. Analyse des gaz par chromatographie en phase gazeuse	51
I.5. Conditions de fonctionnement de l'unité lors des tests photocatalytiques	52
I.6. Stabilité de la mesure	53
II. Méthode de fabrication des lits photocatalytiques utilisant la stéréolithographie	54
II.1. Fonctionnement de la machine de stéréolithographie	54
II.1.1. Mise en forme d'une couche	54
II.1.2. Réglage du faisceau laser	56
II.2. Mise en forme d'un lit photocatalytique par incorporation du catalyseur	58
II.2.1. Formulation d'une suspension photosensible	59
II.2.2. Mesure de la photosensibilité de la suspension	60
II.2.2.1. Mesure de l'épaisseur polymérisée	60
II.2.2.2. Influence de la fraction massique de TiO_2 et des conditions d'irradiation	61
II.2.3. Sédimentation des particules de TiO_2	62
II.2.4. Essai de mise en forme	64

II.3. Fabrication d'un lit photocatalytique par imprégnation d'un support	65
II.3.1. Protocole d'imprégnation	66
II.3.2. Charge surfacique moyenne de catalyseur	67
II.4. Comparaison de l'activité photocatalytique de deux lits catalytiques obtenus par la méthode d'incorporation ou d'imprégnation	68
Conclusion	69
Annexe 2-1 : Schéma détaillé du dispositif de tests photocatalytiques	70
Annexe 2-2 : Profilomètre optique	71
Annexe 2-3 : Sphère intégratrice	72
Chapitre 3 : Activité comparée de lits photocatalytiques de différentes géométries	75
I. Elaboration de lits photocatalytiques à géométrie favorable	75
I.1. Description des lits photocatalytiques	75
I.2. Réactivité des lits photocatalytiques	79
I.2.1. Mesure du taux de conversion pour une surface de support imprégnée identique	79
I.2.2. Taux de conversion en fonction de la longueur de support imprégnée	80
I.3. Optimisation de la géométrie des structures alvéolaires et en étoile	83
II. Représentation du réacteur par une cascade de réacteurs parfaitement agités	86
II.1. Hypothèses de calcul et grandeurs utilisées	86
II.2. Bilan de matière dans le réacteur j et expression du taux de conversion à la sortie de la cascade	88
II.3. Détermination du nombre J de réacteurs en série	89
II.3.1. Définition de la DTS	89
II.3.2. Obtention des courbes de DTS par la méthode des traceurs	89
II.4. Détermination des paramètres cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood	94
II.5. Influence du débit sur la réactivité	99
Conclusion	100
Annexe 3-1 : Estimation du taux de conversion en fonction de la longueur de lit photocatalytique par construction graphique	101
Annexe 3-2 : Exemple de dimensionnement d'un réacteur par le modèle de la cascade de réacteurs parfaitement agités	102
Chapitre 4 : Modélisation de l'irradiation au sein des structures alvéolaires et en étoile	105
I. Modélisation de l'irradiation au sein des structures alvéolaires	105
I.1. Irradiation sur les bords de la structure	105
I.1.1. Définition du système	105

I.1.2. Domaine effectif d'émission d'une lampe	106
I.1.3. Domaine angulaire d'interception du cylindre	107
I.1.4. Domaine angulaire horizontal d'interception du cylindre : angle φ_{LR}	108
I.1.5. Domaine angulaire vertical d'interception du cylindre : angle θ	109
I.1.6. Condition d'irradiation : cas général	112
I.1.7. Lampe en position quelconque	113
I.1.8. Quantité élémentaire d'irradiation	113
I.1.9. Mode de calcul	115
I.1.9.1. Mode intégral	115
I.1.9.2. Mode discontinu	115
I.1.9.2.1. Principe général	115
I.1.9.2.2. Exemple de génération au hasard d'un photon	118
I.2. Impact au sein de la structure	119
I.2.1. Impact virtuel ou réel sur les tubes	119
I.2.2. Localisation d'un photon au sein de la structure	121
I.2.2.1. Recherche du tube le plus proche	121
I.2.2.2. Point d'impact dans le tube	122
I.2.2.3. Identification de la sortie	123
I.3. Distribution de l'irradiation dans les structures alvéolaires : résultats des simulations	124
I.3.1. Visualisation des impacts de photons au sein des structures	125
I.3.2. Profils d'irradiation au sein des structures alvéolaires	127
I.3.2.1. Obtention des profils d'irradiation par discrétisation	127
I.3.2.2. Représentation des profils d'irradiation par une fonction mathématique	130
I.4. Influence de la dispersion radiale du polluant sur l'activité photocatalytique des lits alvéolaires	133
 II. Modélisation de l'irradiation au sein des structures en étoile	 137
II.1. Dimensions du système	137
II.2. Repérage d'une ailette	138
II.3. Point d'impact sur le plan d'une ailette	139
II.4. Point d'impact effectif	139
II.5. Identification de la face impactée	139
II.6. Impact réel	140
II.7. Résultats des simulations	141
II.7.1. Quantité totale de lumière incidente absorbée par les étoiles	141
II.7.1.1. Influence du nombre d'ailettes de l'étoile	141
II.7.1.2. Influence de la position des lampes par rapport aux étoiles	142
II.7.2. Effets d'écran au sein des structures en étoile	143
II.7.2.1. Irradiation avec une lampe	143
II.7.2.2. Irradiation avec six lampes	147
 Conclusion	 150
 Annexe 4-1 : Code des programmes Fortran et Matlab	 152
Annexe 4-2 : Détermination expérimentale de l'absorptance totale au sein des structures alvéolaires	176
Annexe 4-3 : Influence du rendement quantique sur la vitesse de réaction	178
 Conclusion générale et perspectives	 181
 Références bibliographiques	 183

Introduction générale

La contamination de l'air atmosphérique par toute une variété de composés organiques volatils (COVs) constitue un réel problème de santé publique à cause de leur effet toxique sur l'homme même à faible concentration.

Les COVs regroupent une multitude de substances et ne correspondent pas à une définition très rigoureuse. Une directive européenne classe ces composés comme des substances organiques, à l'exclusion du méthane, ayant une pression de vapeur saturante de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulière (le méthane est un COV particulier étant donné qu'il est naturellement présent dans l'air).

Les sources de COV liées à l'activité humaine proviennent principalement des moyens de transports aériens et terrestres, et des procédés industriels utilisant des solvants : ces deux sources représentent plus de 70 % des émissions. Il y a également les procédés de raffinage du pétrole, de l'imprimerie, du dégraissage des métaux, ou encore l'utilisation de peintures et de vernis.

La pollution par les COVs touche même aujourd'hui les habitations du fait de l'utilisation de produits domestiques et de revêtements en tout genre. Cette pollution de l'air intérieur est à l'origine de troubles de santé (allergies, troubles respiratoires ou digestifs, crises d'asthme) chez les occupants qui disent ressentir des gênes plus importantes lorsqu'ils se trouvent dans un milieu confiné tel que celui du lieu de travail ou celui du domicile [Guo et al., 2003]. La raison en est que la concentration de COV dans les milieux mal aérés peut devenir rapidement supérieure à celle présente en milieu extérieur.

Plusieurs stratégies ont été envisagées afin de réduire cette pollution. Pour l'air extérieur, des techniques de traitement à la source permettent de réduire un peu la pollution en améliorant par exemple le stockage et en réduisant les consommations de solvants. Quand cela n'est pas suffisant pour respecter les valeurs limites imposées par la réglementation, il est nécessaire de faire appel à des techniques de traitement des effluents gazeux [De Nevers, 2000]. Celles-ci peuvent être soit des techniques de destruction, comme par exemple l'incinération ou la bio-épuration, ou des techniques de récupération par lavage du gaz polluant en le mettant en contact avec le liquide dans lequel il est soluble, par condensation en faisant passer les COVs de la phase gazeuse à la phase liquide par abaissement de la température ou par adsorption sur charbon actif ou sur zéolithe. Cette dernière possibilité de traitement présente l'avantage d'une valorisation possible des produits récupérés en désorbant les COVs au moyen d'un gaz inerte chaud ou à la vapeur. En ce qui

concerne la pollution dans les milieux confinés, les seuls moyens de la minimiser sont souvent d'utiliser des matériaux moins émissifs et d'installer un système de ventilation.

D'autres voies de traitement peuvent être envisagées en complément ou en substitution des dispositifs utilisés. Par exemple, les traitements par voies photochimiques offrent l'avantage de permettre la dégradation d'un très grand nombre de COVs, en donnant des produits inoffensifs tels que CO₂ et H₂O. Ils fonctionnent de plus à température et pression modérées ce qui réduit le coût de maintenance de ce type de procédé. Actuellement d'importantes recherches visent à améliorer l'efficacité de ces procédés photochimiques afin qu'ils deviennent des procédés de traitement à part entière.

Le travail de thèse s'inscrit dans cette thématique : l'objectif est d'intensifier le procédé photochimique particulier qu'est la photocatalyse. Ce dernier met en œuvre un catalyseur qui est activé par de la lumière proche UV. Les polluants sont détruits lorsqu'ils s'adsorbent à la surface du catalyseur en réagissant, soit avec ce dernier, soit avec des espèces également adsorbées comme l'eau ou l'oxygène. Généralement, le catalyseur est immobilisé sur un support inerte dont la géométrie conditionne la quantité de lumière absorbée par le catalyseur. De plus, le support doit promouvoir un bon transfert de matière afin de favoriser le contact entre le polluant et le catalyseur activé.

Le but de ce travail de recherche est de concevoir et d'optimiser des supports de catalyseur monolithiques garnissant un réacteur photocatalytique tubulaire afin d'augmenter ses performances. Les supports mettent en œuvre diverses structures spatiales réalisées à l'aide de la technique de stéréolithographie qui est un procédé de prototypage rapide offrant une grande souplesse dans le choix de la géométrie du support tridimensionnel.

Chapitre 1 : La photocatalyse et les procédés de prototypage rapide

Ce chapitre présente dans une première partie une étude bibliographique sur le procédé de photocatalyse. Après avoir décrit en détail le principe du procédé, nous passerons en revue les différents facteurs qui peuvent influencer son efficacité, et verrons quels sont les axes de recherche envisagés afin d'intensifier ce procédé. Enfin, quelques exemples de réacteurs photocatalytiques seront présentés pour lesquels nous essayerons de dégager des aspects positifs et négatifs du point de vue de leur conception.

La deuxième partie a pour but de décrire les techniques de prototypage rapide les plus couramment employées afin de mettre en exergue leurs atouts et leurs inconvénients pour une application dans le domaine qui nous intéresse.

Partie A : Traitement des COVs par le procédé de photocatalyse

I. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée (POA) qui a plusieurs avantages comparé aux procédés classiques de dépollution de l'air [Pichat et al., 2000; Blake, 2001; Ollis, 2000] :

- Il est capable de minéraliser un large panel de COVs, tels que les composés oxygénés (alcools, cétones, aldéhyde) [Peral et Ollis, 1992 ; Hongmin et al., 2005 ; Kim et al., 2002], des composés chlorés (trichloroéthylène, perchloroéthylène, chloroforme, dichlorométhane) [Alberici et Jardim, 1997 ; Wang et Jehng, 2002 ; Zuo et al ; 2006], des composés aromatiques [Doucet et al., 2006 ; Blount et Falconer, 2001]. On reporte également la dégradation photocatalytique de composés NOx [Anpo et al., 1998 ; Yumoto et al., 2002].
- Le catalyseur étant activé par la lumière, les réactions ont lieu à température et pression modérées.
- Il est efficace même pour de très petites quantités de polluant organique.
- Il est possible d'utiliser la lumière solaire au lieu de la lumière artificielle pour activer le catalyseur ce qui réduit la consommation d'énergie et le coût de fonctionnement du procédé.

I.1. Principe de la catalyse hétérogène

La dégradation photocatalytique est le résultat d'une réaction de catalyse hétérogène, c'est-à-dire une réaction entre un gaz et un solide (ou un liquide et un solide) par l'intermédiaire d'espèces adsorbées. Quel que soit le catalyseur utilisé, on distingue toujours plusieurs étapes qui sont la diffusion des réactifs vers la surface catalytique à travers la couche limite (transport externe), la diffusion dans les pores du catalyseur (transport interne), l'adsorption du réactif suivie de la réaction chimique et enfin la désorption des produits de la réaction [Christoffel, 1989].

Diffusion externe à travers la couche limite :

Toute consommation d'un réactif à la surface d'un grain de catalyseur induit une baisse locale de la concentration de ce réactif. Dès lors, un courant de diffusion s'amorce depuis la phase fluide vers la surface catalytique du fait de la présence d'un gradient de concentration dans la couche limite (Figure 1-1).

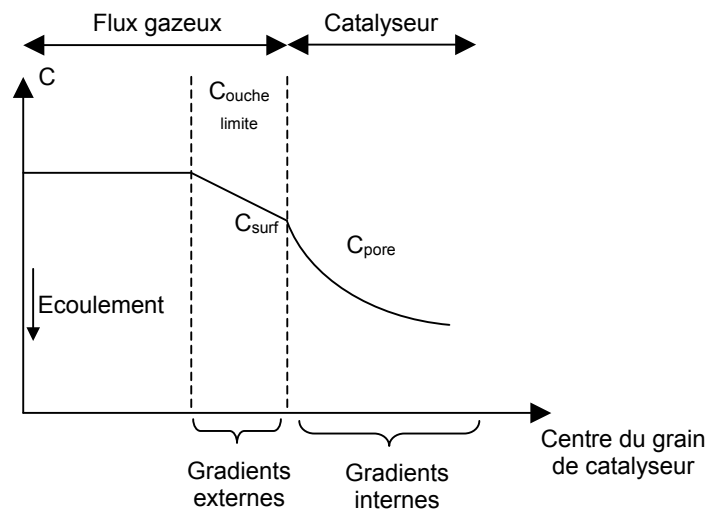


Figure 1-1. Illustration des gradients internes et externes dans le cas d'une réaction de catalyse hétérogène ; C : concentration dans le flux gazeux ; C_{surf} : concentration à la surface du catalyseur ; C_{pore} : concentration dans les pores du catalyseur [Le page et al., 1978].

La densité de flux de matière N_D , en $mg/m^2/s$, s'exprime sous la forme :

$$N_D = k_D(C - C_{surf}) \quad (1-1)$$

k_D est un coefficient de transfert externe en m/s qui dépend du régime d'écoulement. Si le catalyseur a été préalablement déposé sur un support monolithique, le coefficient de transfert externe dépend également de la capacité de ce dernier à initier de la turbulence locale augmentant ainsi le transfert de matière [Saatdjian, 1998 ; Stuecker et al., 2004].

Lorsque le catalyseur est déposé sur des supports simples comme par exemple des billes, k_D peut être exprimé selon la corrélation suivante [Villiermaux, 1995] :

$$Sh = 2 + 1,8Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (1-2)$$

$$Sh = \frac{k_D d_p}{D} \quad Re = \frac{\rho u_0 d_p}{\eta} \quad Sc = \frac{\nu}{D}$$

Sh, Re et Sc sont respectivement les critères de Sherwood, de Reynolds et de Schmidt ;

d_p est le diamètre apparent des billes ;

u_0 est la vitesse du gaz en fût vide dans le réacteur ;

ρ , η et D sont respectivement la masse volumique, la viscosité dynamique et la diffusivité du gaz considéré.

En revanche, lorsque le catalyseur recouvre un support possédant une géométrie plus complexe, aucune corrélation du type de la précédente ne permet d'estimer k_D . Il faut alors le déterminer par l'expérience.

La diffusion des réactifs à travers la couche limite peut constituer une étape limitante. Lorsque tel est le cas, on parle de « limitation externe » : $C_{surf} \ll C$.

Diffusion interne :

Le transport des réactifs dans les pores du catalyseur se fait par diffusion moléculaire. Celle-ci dépend de la porosité du catalyseur, de la taille des grains ou de l'épaisseur du dépôt de catalyseur sur le support ainsi que de la diffusivité du réactif. On utilise souvent la loi de Fick pour exprimer le flux de matière. Lorsque ce processus est limitant, on parle de « limitation interne » : $C_{pore} \ll C_{surf}$.

Adsorption des espèces réactives :

L'adsorption des espèces réactives se fait sur des « sites d'adsorption » à la surface du catalyseur. Cela peut être de la physisorption (forces de Van der Waals) ou bien de la chimisorption. Dans ce dernier cas, il y a formation de liaisons chimiques entre le catalyseur et les espèces adsorbées. Suivant les espèces chimiques en présence, ces sites d'adsorption potentiels peuvent être ou non les mêmes, donnant lieu à une compétition d'adsorption. De plus, il faut distinguer deux cas suivant que l'adsorption se fait sur une surface dite uniforme, les sites d'adsorption sont alors tous équivalents d'un point de vue énergétique et l'adsorption se fait en quelque sorte au hasard, ou bien sur une surface dite

hétérogène, les sites les plus favorables étant occupés en premier. Pour représenter les isothermes d'adsorption (partage entre la phase adsorbée et la phase fluide) divers modèles existent, le plus connu étant celui de Langmuir [Scacchi et al., 1996]. Ce modèle suppose simplement que tous les sites ont la même énergie et qu'une molécule heurte soit un site libre et s'adsorbe, soit heurte un site déjà occupé par une autre molécule et rebondit (pas d'adsorption). La vitesse d'adsorption s'exprime alors : $r = k_a C(1 - \theta)$ ou $r = k_a' P(1 - \theta)$.

k_a et k_a' représentent des constantes de vitesse d'adsorption, C et P sont respectivement la concentration et la pression partielle du réactif qui s'adsorbe et θ est le taux de recouvrement de la surface catalytique qui tient compte de tous les réactifs.

Réaction chimique :

Il est difficile de connaître a priori toutes les réactions se produisant à la surface du catalyseur tant elles peuvent être nombreuses et parfois complexes. Classiquement, la vitesse de réaction r d'un réactif particulier s'exprime sous la forme générale suivante :

$$r = kC_{\text{surf}}^n \quad \text{avec} \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1-3)$$

k est la constante de vitesse apparente de la réaction, n est un coefficient généralement compris entre zéro et un, qui peut dépendre éventuellement de la concentration à la surface du catalyseur C_{surf} . E_a est l'énergie d'activation, R la constante des gaz, T la température en degré Kelvin et k_0 le facteur préexponentiel.

Comme il est souvent difficile d'estimer avec précision la concentration C_{surf} , on utilise préférentiellement une autre expression de la vitesse de réaction : $r = kC^n$ où k est la constante de vitesse apparente de la réaction et C la concentration dans le flux gazeux.

En catalyse hétérogène, la vitesse de réaction est souvent rapportée à l'unité de surface de catalyseur ou à la masse de celui-ci. D'autres extensités peuvent être choisies en fonction du problème à traiter. Par exemple, si l'on cherche à dimensionner un réacteur, on peut choisir de rapporter la vitesse à l'unité de volume de réacteur.

Désorption des espèces réactives :

Une fois la réaction chimique accomplie, les espèces réactives et les produits de la réaction se désorbent et migrent en dehors de la zone d'interaction fluide-solide. Dans le modèle de Langmuir, la vitesse de désorption s'exprime de la façon suivante : $r = k_d \theta_i$ avec θ_i le taux de recouvrement de l'espèce i et k_d la constante de vitesse de désorption.

I.2. Activation du catalyseur et mécanisme de dégradation des COVs

Les catalyseurs utilisés en photocatalyse sont des oxydes semi-conducteurs. Ce sont des isolants dont la bande interdite E_g est suffisamment faible pour qu'une excitation d'origine photonique permette à un petit nombre d'électrons de passer de la bande de valence BV à la bande de conduction BC. Cette particularité propre aux semi-conducteurs permet de transformer l'énergie lumineuse en énergie chimique. En effet, lorsque le semi-conducteur est soumis à une irradiation, il absorbe les photons qui ont une énergie au moins égale à celle de la bande interdite (Figure 1-2). Des électrons s'échappent de la bande de valence et passent dans la bande de conduction créant par la même des trous positifs dans la bande de valence. Le catalyseur possède alors des sites d'oxydation (les lacunes h^+) et des sites de réduction (les électrons e^-) ; c'est un système redox. Les électrons et les trous positifs peuvent soit se recombiner entre eux au sein du cristal (1), soit migrer et se recombiner à la surface (2), ou bien migrer séparément jusqu'à celle-ci pour participer aux réactions. Les électrons réagissent avec des accepteurs A (3) et les trous positifs avec des donneurs D (4).

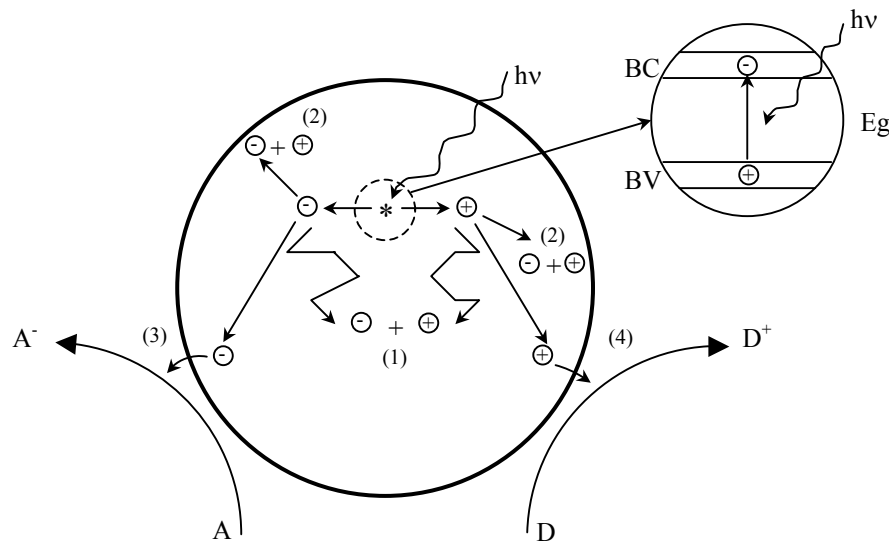


Figure 1-2. Activation du semi-conducteur par un photon d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite [Ollis et al., 1993 ; Mills et Le Hunte, 1997].

Les oxydes semi-conducteurs susceptibles d'être utilisés en photocatalyse sont le TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , $SrTiO_3$, SnO_2 et Fe_2O_3 [Mills et Le Hunte, 1997 ; Serpone, 1997 ; Zhao et Yang, 2003]. Le plus utilisé en photocatalyse est le TiO_2 car il a l'avantage d'être non-toxique et bon marché en plus d'être efficace et stable.

Le mécanisme d'activation de ce catalyseur ainsi que les différentes réactions qui en découlent sont explicitées ci-dessous :

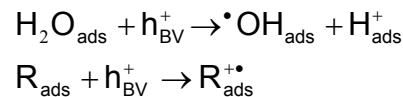
Les deux phases du TiO₂ actives pour la photocatalyse sont le rutile et l'anatase de bande interdite respective 3,23 eV et 3,02 eV (§ II.1). Un calcul rapide prédit par conséquent que le rutile absorbe la lumière de longueur d'onde inférieure à 384 nm et que l'anatase absorbe en-dessous de 411 nm, générant des paires électron/trou positif :



BC, BV signifient respectivement bande de valence, bande de conduction.

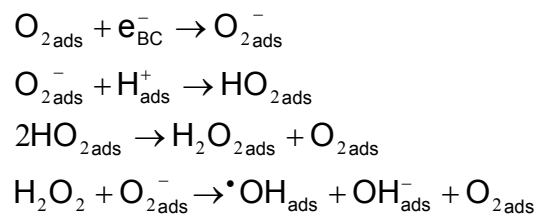
Toutes les réactions de dégradation qui découlent de l'activation du catalyseur se passent uniquement à la surface de celui-ci.

Les trous positifs réagissent avec des donneurs d'électrons tel que l'eau, les anions OH⁻ ou directement avec les polluants organiques *R* adsorbés :



ads signifie « adsorbé ».

Les électrons réagissent quant à eux avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène de l'air entraînant une chaîne de réactions et aboutissant au bout du compte à la formation de radicaux hydroxyles, espèce instable et donc très réactive :

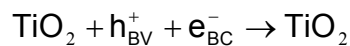


Les radicaux [•]OH vont détruire les liaisons carbone-carbone (C-C) et les liaisons carbone-hydrogène (C-H) des molécules organiques pour donner, en présence d'oxygène, du dioxyde de carbone, de l'eau et d'autres ions selon le type de polluant dégradé.

Il se peut cependant, qu'en fonction des conditions et du polluant, d'autres réactions se produisent amenant à la formation d'intermédiaires de réactions voire des produits secondaires ce qui se traduirait au bout du compte par une minéralisation incomplète du polluant à éliminer. Notons par exemple, la dégradation photocatalytique du trichloroéthylène (TCE) qui génère du phosgène et du chloroforme [Wang et al., 2002 ; Mohseni, 2005], celle du formaldéhyde aboutissant à la formation d'acide formique [Ao et al., 2004] , ou encore la

dégradation des composés aromatiques tels que le benzène ou le toluène créant des produits récalcitrants à la surface du catalyseur et provoquant sa désactivation [Doucet et al., 2006 ; Lewandowski et Ollis, 2003]. Parfois, des produits plus toxiques que celui de départ sont mêmes créés.

En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons, on assiste à une réaction de recombinaison lacune/électron très rapide qui peut survenir au bout d'une centaine de nanoseconde [Hoffmann et al., 1995].



On note donc l'importance de l'eau et de l'oxygène qui consomment les lacunes positives et les électrons issus de l'activation du catalyseur et limitent de ce faite la recombinaison h^+/e^- .

II. Facteurs influençant le procédé de photocatalyse

II.1. Structure cristalline

Le dioxyde de titane TiO_2 existe sous trois formes cristallographiques : le brookite, forme rhomboédrique, difficile à synthétiser en laboratoire, et deux formes tétraogonales, le rutile, forme stable d'un point de vue thermodynamique et l'anatase, forme métastable (Figure 1-3). L'anatase est fréquemment citée comme étant la forme cristallographique la plus active mais certains auteurs ont avancé l'idée que l'activité photocatalytique du TiO_2 était directement liée à une synergie entre la forme anatase et la forme rutile ; autrement dit, les réactions de dégradation auraient lieu à l'interface anatase/rutile [Youl Jung et Bin Park, 1999 ; Agrios, 2003 ; Wu et al., 2004].

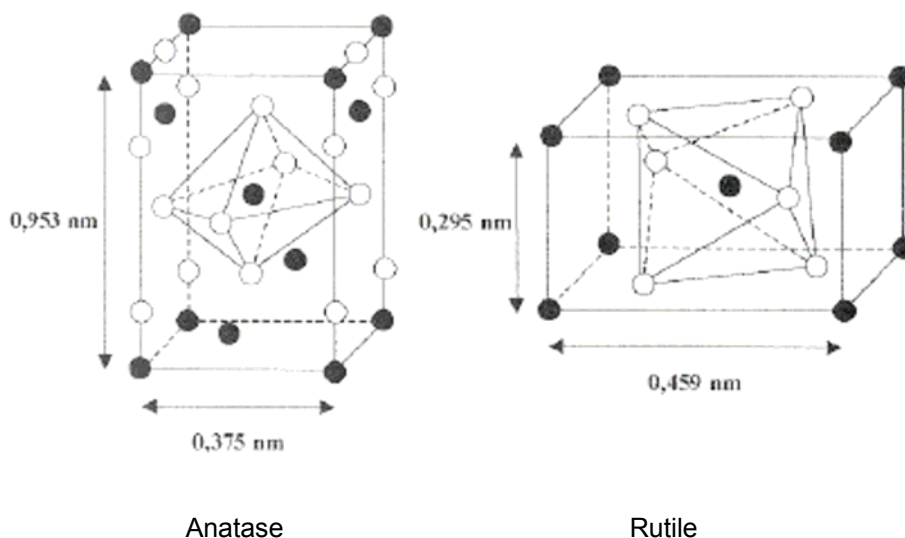


Figure 1-3. Structure anatase et rutile du TiO_2 (○ O, ● Ti).

II.2. Procédés de fabrication et d'immobilisation du TiO₂ sur un support

Comme nous le verrons dans le paragraphe III de ce chapitre (partie A), les réacteurs fonctionnent dorénavant avec le catalyseur immobilisé sur un support.

Divers procédés permettent de produire le catalyseur TiO₂ et de le fixer sur un support. Le plus simple consiste à immerger le support plusieurs fois dans une suspension aqueuse de TiO₂. Un film se dépose au fur et à mesure des imprégnations successives. L'adhésion du catalyseur sur le support est assurée par une étape de calcination aux alentours de 500°C. Le TiO₂ Degussa P25, qui est un catalyseur commercial, est souvent utilisé dans ce genre d'opération car il donne une bonne activité photocatalytique. Il est composé de 80 % en masse d'anatase et de 20 % de rutil [Agrios et al., 2003 ; Wu et al., 2004]. D'autres catalyseurs commerciaux, comme par exemple le TiO₂ de marque Millenium ou de marque Hombikat, peuvent également être utilisés. Ces derniers sont constitués exclusivement d'anatase.

Les autres procédés sont les suivants :

- sol-gel : il consiste à mettre un précurseur de titane en suspension dans un solvant (alcool) (sol). Après hydrolyse de la suspension, on obtient un polymère inorganique formant un gel qui est en fait un réseau d'atomes de titanes reliés par des ponts oxygènes. Le gel est ensuite déposé sur le support avant d'être séché et calciné à environ 450 °C afin d'obtenir le TiO₂ cristallin. Les précurseurs de titane peuvent être, par exemple le tétraisopropoxyde de titane (TTIP), le tétraéthoxyde de titane (TEOT) ou la triéthanolamine de titane [Youl Jung et Bin Park, 1999 ; Zahraa et al., 1999 ; Al-Salim et al., 2000; Su et al., 2004].
- dip-coating : le support est immergé plusieurs fois dans une solution colloïdale de TiO₂. Le tout est ensuite séché et calciné afin d'obtenir le dépôt [Hu et Yuan, 2005].
- spray-coating : ce procédé ressemble au précédent sauf que dans ce cas, la solution de TiO₂ est d'abord pulvérisée sur le support à l'aide d'une buse par exemple [Byrne et al., 1998].
- traitement hydrothermique : il consiste à obtenir un précipité de TiO₂ en ajoutant de l'alcool (isopropanol) dans une solution aqueuse contenant un sol de titane (TiOSO₄ ou TiO(NO₃)₂). La calcination à 150-250°C de quelques minutes à quelques heures permet de récupérer la poudre de TiO₂ [Kolen'ko et al., 2004].
- CVD (chemical vapor deposition) : le procédé CVD est totalement différent des précédents puisqu'il est basé sur une série de réactions chimiques (TiCl₄ → TiO₂) dans une enceinte placée à haute température de l'ordre de 500°C à 1000°C [Byun et al., 2000 ; Ahn et al., 2003]. L'avantage de ce procédé est que le dépôt est

directement formé sur le support sans autre étape de traitement. Une méthode similaire est le MOCVD (métal organique chemical vapor deposition) qui utilise des précurseurs organiques comme le TTIP. Ce procédé a l'avantage de travailler à des températures plus basses de l'ordre de 500°C [Kang et al., 2003].

Selon la méthode de préparation employée, la proportion relative des deux phases peut changer. En effet, la plupart de ces procédés nécessitent une étape de recuit aux alentours de 500 °C afin de transformer les précurseurs de titane en TiO₂. Cette température correspond à peu près à la température de transformation de l'anatase en rutile. Par exemple, la composition cristallographique du TiO₂ préparé par le procédé sol-gel à partir du précurseur tétraisopropoxyde de titane (TTIP) varie en fonction de la température de calcination. Plus celle-ci augmente, plus la proportion de rutile devient importante influençant probablement l'activité finale [Chen, 2003]. La proportion d'anatase et de rutile dépend également du précurseur utilisé [Kolen'ko et al., 2004].

Par ailleurs, le support sur lequel est fixé le catalyseur peut également avoir un rôle bénéfique sur la dégradation photocatalytique. Xu et Langford (1998) ont noté l'effet positif de certaines zéolithes imprégnées de TiO₂ (< 2% en masse) sur la dégradation photocatalytique en phase liquide du 4-chlorophenol. De la même façon, Araña et al (2004) et Fu et al. (2004) ont noté une activité photocatalytique plus importante lorsque le TiO₂ est déposé sur du charbon actif sous forme de grain ou de fibres. Il semblerait d'après les auteurs, que ces matériaux supports aient un fort pouvoir adsorbant ; les molécules adsorbées pourraient ainsi migrer à la surface et aller réagir plus facilement avec le TiO₂ situé à proximité.

Dans le même ordre d'idée, Keller et al. (2005) ont suggéré d'utiliser des nanofibres de carbone pour supporter le dioxyde de titane. Ces fibres auraient l'avantage d'offrir une grande surface pour le dépôt de TiO₂.

II.3. Dopage du dioxyde de titane

Le procédé de photocatalyse utilisant le TiO₂ est limité principalement par le fait que le catalyseur absorbe très peu dans le domaine visible ainsi que par la recombinaison rapide des paires électron-trou positif après que celles-ci aient été créées [Ni, 2005]. Pour remédier à cela, de nombreux chercheurs ont envisagé la possibilité de doper le TiO₂ afin de modifier ses propriétés.

Élargissement de l'absorption au domaine visible :

- L'association au TiO₂ de semi-conducteurs possédant une bande interdite plus petite permet d'élargir le domaine d'absorption au visible. Ainsi, en phase liquide, la dégradation du

phénol, du 2-chlorophenol et du pentachlorophenol a été observée pour des longueurs d'onde λ supérieures à 406 nm en présence de CdS-TiO₂ [Serpone et al., 1995]. Le couplage de WO_x (x = 2-3) avec le TiO₂ permet la destruction du bleu de méthylène pour λ supérieure à 400 nm (Li et al., 2001). Par ailleurs, l'association de deux semi-conducteurs, ou plus, permet également de diminuer la recombinaison des charges du fait que celles-ci ont la possibilité de passer d'un semi-conducteur à l'autre.

- Une autre solution pour étendre le domaine d'absorption implique le dopage du TiO₂ avec des métaux de transition tel que Fe, Cu, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Nb, Pt, W, Ru, Au [Demeestere et al., 2005 ; Lee et al., 2006]. L'incorporation d'une petite quantité de ces métaux (0,1 à 5 % en masse) provoque un réarrangement des niveaux d'énergie de la bande de valence et de celle de conduction, aboutissant finalement à une diminution de l'énergie de la bande interdite. Il en résulte un déplacement de l'absorption vers le domaine visible. Dvoranová et al. (2002) ont ainsi observé que le TiO₂ dopé avec du chrome Cr(III), du manganèse Mn(II) ou du cobalt Co(II) (0,2 à 1% en masse) absorbait beaucoup plus dans le visible que le TiO₂ Degussa P25 pur.

Diminution de la recombinaison des paires électron/trou positif :

- Afin de diminuer la recombinaison des paires électron-trou positif et augmenter ainsi l'activité du TiO₂ dans le proche UV, la possibilité d'incorporer des métaux de transitions ou des métaux nobles ou simplement de les déposer à sa surface a été étudiée. L'idée a été avancée selon laquelle ces métaux réagissent avec les charges e⁻ et h⁺, diminuant ainsi la vitesse de recombinaison. De plus, les particules de métaux se trouvant à la surface peuvent servir d'anode et de cathode augmentant ainsi le transfert des charges vers la surface [Chen et al. 1999 ; Yang et al., 2002].

Par exemple, Ranjit et Viswanathan (1997) ont montré que l'incorporation de 1,8 % en masse de Fe(III) dans du TiO₂ obtenu par la méthode sol-gel augmentait l'activité photocatalytique de ce dernier. F.B. Li et X.Z. Li (2002) ont établi que 0,75% en masse de platine (Pt) devait être déposé sur le TiO₂ (sol-gel) afin de garantir une plus grande dégradation du bleu de méthylène en phase liquide. Zhang et al. (1998) ont trouvé que du platine (Pt) déposé sur Nb⁵⁺-TiO₂ augmentait la dégradation photocatalytique du chloroforme.

Diminution de la transformation de l'anatase en rutile :

L'obtention de TiO₂ par la méthode sol-gel nécessite une étape de calcination qui peut provoquer la transformation plus ou moins rapide de la phase anatase en phase rutile. Or on rappelle que c'est la phase anatase qui est la plus active pour la dégradation photocatalytique. Il a été observé que l'incorporation de terres rares telles que le lanthane [Liqiang et al., 2004] ou de silicates [Ávila et al., 2002] dans le gel avant que celui-ci ne soit

calciné, permettait de ralentir le processus de transformation et donc d'obtenir un catalyseur plus actif.

II.4. Activation du photocatalyseur

II.4.1. Influence de la longueur d'onde

Le domaine de longueur d'onde d'irradiation approprié, pour activer le catalyseur, dépend principalement du spectre d'absorption de ce dernier influencé par la largeur de sa bande interdite E_g . Le TiO_2 Degussa P25, par exemple, composé d'anatase et de rutile, possède une bande interdite d'énergie moyenne égale à 3,06 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde seuil, notée λ_s , égale à 405 nm. Au-dessus de cette longueur d'onde, aucune activation ne peut avoir lieu. Cela se vérifie sur la figure 1-4 qui représente l'absorptance du TiO_2 Degussa P25 déposé sur une plaque de verre. Nous pouvons également constater sur la figure, que l'absorptance atteint un maximum pour une longueur d'onde de 360 nm. Dans ce domaine de longueur d'onde inférieur à 360 nm, l'activation du TiO_2 Degussa P25 est maximale amenant à un optimum de la vitesse de dégradation photocatalytique.

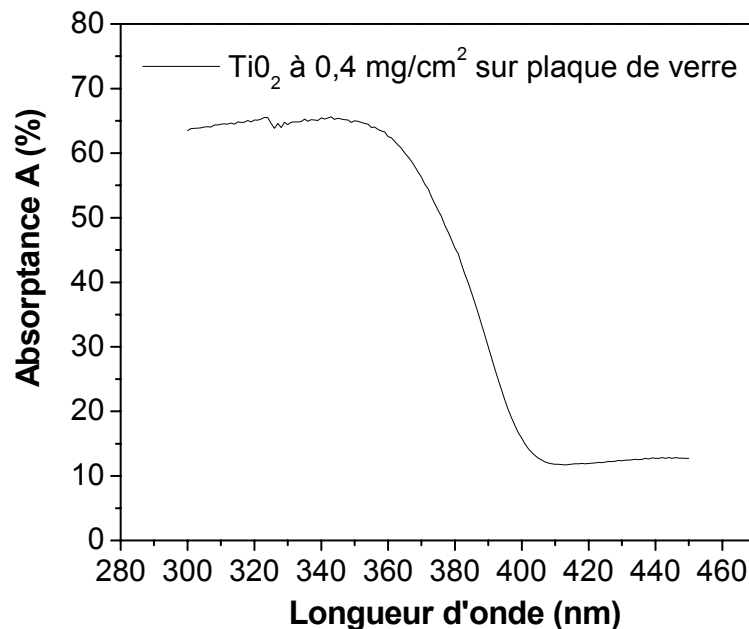


Figure 1-4. Spectre d'absorption de la lumière d'une plaque de verre sur laquelle a été déposé du TiO_2 Degussa P25 avec une densité de charge de $0,4 \text{ mg/cm}^2$.

II.4.2. Influence de la masse de catalyseur

Lorsque le catalyseur est immobilisé sur un support, l'absorption de la lumière par le catalyseur et donc la vitesse de réaction, dépendent de la charge superficielle de catalyseur σ déposée sur le support, exprimée en mg de catalyseur par cm^2 de support.

Afin d'établir cette dépendance, Ould-Mame et al. (2000) ont étudié l'absorbance A à 365 nm d'une plaque de verre recouverte d'une couche de TiO_2 Degussa P25. Ils ont observé que A variait avec la charge superficielle selon une loi de type exponentielle :

$$A = A_{\max} (1 - e^{-b\sigma}) \quad (1-4)$$

avec σ la charge superficielle de catalyseur et b une constante égale à $5,2 \text{ cm}^2/\text{mg}$. Celle-ci est équivalente à un coefficient d'extinction qui dépend de la morphologie du catalyseur (structure cristalline, porosité, surface spécifique).

$A_{\max} = 0,75$, est l'absorption maximale que peut réaliser le catalyseur. Elle est atteinte à partir d'une charge de catalyseur évaluée à $0,8 \text{ mg}/\text{cm}^2$ dans leur cas. Cette valeur limite dépend cependant de la géométrie du support catalytique et de la qualité du dépôt. Cette dernière est directement liée à la méthode de déposition du catalyseur sur le support.

II.4.3. Influence du flux de photons incident sur le rendement quantique

Kim et al. (2002) ont étudié l'influence du flux de photon incident sur la dégradation en phase gazeuse du trichloroéthylène, de l'acétone, du méthanol et du toluène. Ils ont observé dans tous les cas, que la vitesse de réaction variait d'abord proportionnellement au flux de photons incident ϕ , exprimé en $\text{E}/\text{s}/\text{m}$, puis proportionnellement à $\phi^{1/2}$ au-delà d'une certaine valeur limite de ϕ , d'où la loi de puissance suivante :

$$r = k\theta_i\phi^\alpha \quad \text{et } 1/2 < \alpha < 1 \quad (1-5)$$

k est une constante de vitesse et θ_i est le taux de recouvrement de l'espèce réactive considérée.

Une dépendance similaire de r vis-à-vis de ϕ a également été remarquée en phase liquide [Trillas, 1995 ; Meng, 2002].

La dépendance quasi linéaire de r aux flux faibles s'explique par le fait que les paires électrons-lacunes positives e^-/h^+ créées lors de l'absorption des photons, sont plus rapidement consommées par les réactions chimiques que par les réactions de recombinaison. Elle traduit également le fait que le rendement quantique demeure constant tant que le flux lumineux absorbé reste modéré. Le rendement quantique φ est défini

comme le rapport du nombre de molécules transformées N_{mol} sur le nombre de photons absorbés N_{ph} : $\phi = \frac{N_{\text{mol}}}{N_{\text{ph}}}$ [Serpone, 1997].

Lorsque ϕ devient grand, α diminue car les réactions de recombinaison prennent alors le pas sur la consommation chimique. Le rendement quantique diminue alors en fonction de ϕ .

II.5. Conditions de fonctionnement

II.5.1. Influence de la température

La température a une influence à la fois sur l'équilibre d'adsorption avec l'existence d'une chaleur d'adsorption Q_a et sur la cinétique caractérisée par une énergie d'activation E_a [Hermann, 1999].

Entre 20°C et 80°C, son effet est cependant très faible sur la vitesse de réaction. Cela signifie que l'énergie d'activation est faible, de l'ordre de quelques kilojoules par mole.

En revanche, lorsque la température est inférieure à 20°C, il a été observé une vitesse de réaction plus faible. Cela s'explique par une augmentation de l'énergie d'activation qui rend plus difficile les processus cinétiques. Dans le même temps, l'équilibre d'adsorption est déplacé dans le sens de l'adsorption des réactifs qui est un processus exothermique. L'étape limitante est alors la désorption.

De la même façon, lorsque la température augmente et dépasse 80°C, il a également été remarqué une vitesse de réaction plus faible. Cela est dû à l'équilibre d'adsorption qui est cette fois déplacé dans le sens de la désorption. L'étape limitante devient l'adsorption des réactifs sur le catalyseur.

II.5.2. Influence de l'humidité relative

En phase gazeuse, la présence d'eau peut soit augmenter la dégradation photocatalytique, soit l'inhiber. Cela dépend de la pression de vapeur d'eau dans le milieu réactionnel et du composé organique à éliminer [Hager et al., 2000; Kim et al., 2002 ; Coronado et al., 2003 ; Raillard et al., 2004 ; Doucet et al., 2006]. L'effet bénéfique de l'eau est probablement dû au fait que celle-ci assure l'approvisionnement en radicaux hydroxyles à la surface du TiO_2 favorisant une plus grande dégradation. Cet effet bénéfique peut cependant être contrebalancé par des effets de compétition d'adsorption, surtout si la pression de vapeur d'eau devient importante. Ceci est d'autant plus vrai que l'eau a tendance à s'adsorber plus facilement sur le TiO_2 lorsque celui-ci est irradié par des UV [Kataoka et al., 2004].

II.5.3. Influence de la concentration de polluant

La cinétique de dégradation photocatalytique des COVs est souvent bien représentée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood [Bouzaza et Laplanche, 2002 ; Kim et al., 2002 ; Sauer et Ollis, 1996 ; Chan et al., 2001].

Dans ce modèle, la vitesse de réaction est proportionnelle au taux de recouvrement θ_i des

$$\text{sites catalytiques par le COV : } \theta_i = \frac{KC_{\text{surf } i}}{1 + KC_{\text{surf } i} + \sum_j K_j C_{\text{surf } j}}.$$

K est la constante d'adsorption qui dépend de la température et de l'affinité chimique du polluant avec le catalyseur (TiO_2). C_{surf} est la concentration du COV à la surface du catalyseur. K_j et $C_{\text{surf } j}$ sont respectivement les constantes d'adsorption et les concentrations surfaciques des autres espèces réactives (eau, oxygène et autres COVs). En absence de limitation par le transfert externe, C_{surf} est égale à C qui est la concentration dans le flux gazeux.

L'expression ci-dessus traduit les phénomènes de compétition d'adsorption qui peuvent éventuellement avoir lieu lorsque plusieurs espèces sont engagées dans le processus photocatalytique. Litchin et al (1996) ont étudié la dégradation en phase gazeuse de plusieurs mélanges binaires. Ils ont observé par exemple que le méthanol (CH_3OH) inhibait fortement la vitesse de dégradation du dichlorométhane (CH_2Cl_2) ; la réciproque étant vraie également. Le méthanol inhibe aussi la dégradation de l'acétone mais n'a pas d'effet sur celle de CCl_4 . A l'inverse, le trichloroéthylène améliore la dégradation de l'iso-octane, du chloroforme (CH_3Cl_3) et de CH_2Cl_2 .

Lorsqu'il n'y a pas d'adsorption compétitive, l'expression du taux de recouvrement devient :

$$\theta_i = \frac{KC_{\text{surf } i}}{1 + KC_{\text{surf } i}}. \text{ La vitesse de réaction est d'ordre compris entre zéro et l'unité par rapport à}$$

C_{surf} .

Si $KC_{\text{surf}} \ll 1$, la vitesse de réaction r est d'ordre 1.

Si $KC_{\text{surf}} \gg 1$, r est d'ordre 0 (le taux de recouvrement est alors proche de 1).

III. Réacteurs photocatalytiques

Les réacteurs photocatalytiques utilisent la lumière artificielle ou la lumière naturelle du soleil. Ils fonctionnent désormais pour la plupart, en lit fixe, c'est-à-dire que le catalyseur est immobilisé sur un support. En phase liquide, cela présente l'avantage d'éviter l'étape de

séparation et de filtration après traitement, étape particulièrement onéreuse. De plus, cela évite de consommer une trop grande quantité de catalyseur étant donné que seule une fine couche absorbe la lumière et est active.

III.1. Réacteurs utilisant la lumière artificielle

III.1.1. Sources lumineuses artificielles

Il existe plusieurs types de lampes pouvant être utilisées en photocatalyse : les lampes à décharge, les lampes fluorescentes, et les lampes à excimère en font partie. Le spectre d'émission ainsi que la puissance peuvent varier d'une lampe à l'autre, cela dépend de la façon dont l'émission est obtenue.

- Les lampes à décharge sont constituées d'un tube en verre rempli de gaz ou de vapeur métallique (préférentiellement du mercure) à haute, moyenne ou basse pression. Lorsque le gaz est traversé par un courant électrique (différence de potentiel entre deux électrodes), il s'ionise. Les collisions entre des atomes ionisés et les électrons favorisent l'émission de photons dans le domaine UV-visible :
 - les lampes à mercure basse pression (254 nm) possèdent un haut rendement (50 %) bien que la puissance d'environ 30 W/m soit relativement faible. Les lampes germicides utilisées pour éliminer les bactéries font partie de cette famille de lampes.
 - les lampes à moyenne et haute pression sont de plus grande puissance, de quelques kW/m à quelques dizaines de kW/m, mais moins efficaces. Elles émettent des arcs dans le domaine UV-visible mais le spectre se déplace vers les grandes longueurs d'onde à mesure que la puissance augmente.
- Les lampes fluorescentes sont constituée d'un tube rempli de vapeur de mercure que l'on ionise pour produire de la lumière ultraviolette. Le tube est recouvert d'une substance fluorescente qui permet de ramener le rayonnement à une plus grande longueur (par exemple centrée autour de 365 nm).
- Les lampes à excimère contiennent des molécules qui ne se combinent sous forme de paire que lorsqu'elles sont à l'état excité. En retournant dans leur état fondamental, elles émettent un rayonnement sous forme de raies (spectre de raie). Ces molécules (excimères) sont par exemple KrF (248 nm), XeCl (308 nm), XeF (351 nm).

Les lampes à haute et moyenne pression ont le désavantage de consommer beaucoup d'énergie. De plus, elles sont assez puissantes ce qui peut diminuer le rendement quantique de la dégradation si le catalyseur est placé trop près de la source UV (Cf. § II.4.3). Pour cela,

les lampes fluorescentes sont souvent préférées pour la mise en œuvre des réacteurs photocatalytiques.

III.1.2. Réacteurs annulaires et tubulaires

Les réacteurs annulaires sont composés de deux cylindres concentriques qui forment une région annulaire plus ou moins large suivant l'espacement des deux cylindres (Figure 1-5). C'est dans cet espace vide qu'est fixé le catalyseur TiO_2 . L'irradiation peut provenir soit de l'extérieur, soit du centre du réacteur en y fixant une lampe. Lorsque la lampe est positionnée au centre du réacteur, le flux lumineux est rentabilisé au maximum.

Les réacteurs tubulaires sont quant à eux constitués d'un tube transparent aux UV, généralement du verre, au sein duquel est immobilisé le catalyseur TiO_2 . L'irradiation provient généralement de l'extérieur, en plaçant une ou plusieurs sources autour du tube. Des miroirs paraboliques ou des caissons métalliques recouverts d'une substance réfléchissante, qui renvoient le flux perdu vers la surface catalytique peuvent être installés (Figure 1-6) [Braun, 1986 ; Arabatzis et al., 2004]. Ce dispositif est très important lorsque l'on sait que le principal coût des réacteurs photocatalytiques est dû au fonctionnement des lampes.

Le TiO_2 peut soit tapisser les parois du réacteur annulaire ou tubulaire, soit être déposé sur divers supports inertes afin de les garnir. Ces supports peuvent être des billes de verre [Wang et al., 1998], des anneaux de verre [Sirisuk et al., 1999 ; Wu et al, 2005], des fibres de verre, du papier, des supports en polymère, en céramique ou en métal [Mehrvan et al., 2002 ; Byun et al, 2000 ; Dumitriu et al., 2000].

Ce type de support a le mérite d'augmenter la surface de contact entre le polluant et le catalyseur. Cependant, d'importants gradients d'intensité lumineuse sont susceptibles d'apparaître [Dijkstra et al., 2001]. En effet, l'intensité de la lumière incidente décroît fortement dès la première couche de garnissage. Les zones situées loin de la source UV sont beaucoup moins irradiées et sont du coup moins actives. C'est la raison pour laquelle, il est plus intéressant d'utiliser un support transparent aux UV comme le verre avec un dépôt de TiO_2 assez fin pour laisser la lumière atteindre toute la surface catalytique.

D'autres configurations de réacteurs tubulaires sont possibles : un exemple est celui de Sanchez et al. (1999), constitué d'un support monolithique concentrique autour d'un tube fluorescent UV (Figure 1-7). Le gaz à traiter circule à travers le support monolithique entre la coque du réacteur et la lampe. Ce dispositif ressemble à celui d'un réacteur annulaire ; la totalité du flux lumineux incident est interceptée par le support.

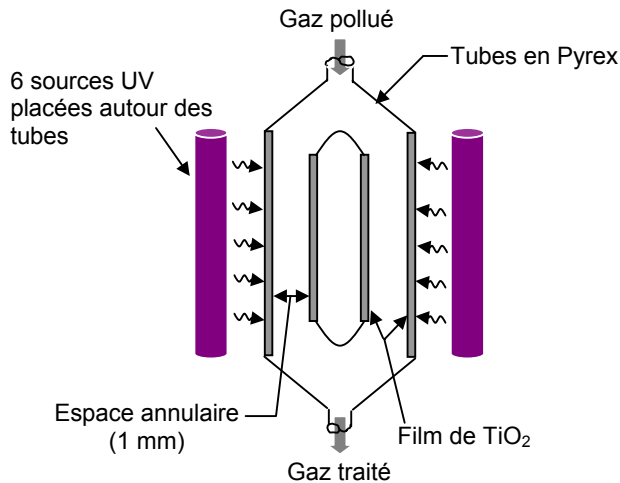


Figure 1-5. Réacteur annulaire. Un fin film de TiO_2 Degussa P25 a été déposé sur les parois internes et externes respectivement des deux cylindres concentriques afin d'augmenter la surface irradiée [Larson et al., 1995].

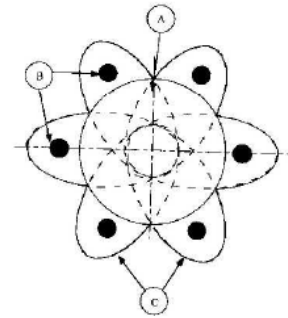


Figure 1-6. Coupe d'un réacteur tubulaire (A) éclairé par six tubes UV (B) disposés autour, muni d'un dispositif de miroirs paraboliques qui renvoie le flux perdu vers le réacteur (C) [Braun, 1986].

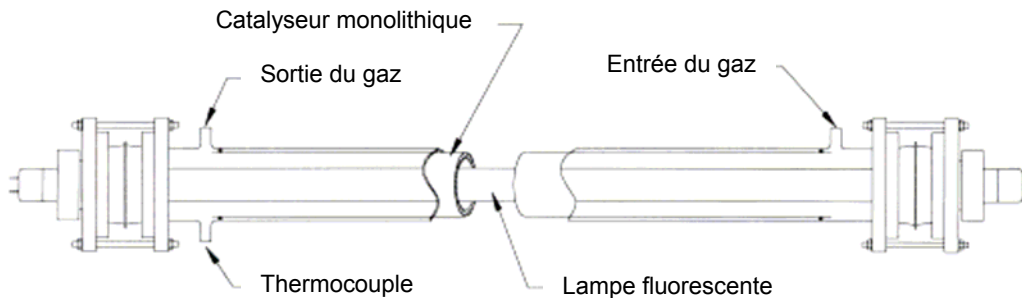


Figure 1-7. Réacteur tubulaire constitué d'un catalyseur monolithique concentrique autour d'un tube fluorescent UV [Sanchez et al., 1999].

III.1.3. Réacteurs type « Nid d'abeilles »

Les réacteurs « nid d'abeilles » utilisent des supports monolithiques constitués de canaux parallèles entre eux, de longueur L et de largeur l . Ces supports sont caractérisés par le nombre de canaux par centimètre carré et la taille de la section de l'ouverture. Généralement, ces supports monolithiques sont fabriqués par extrusion à partir d'une pâte en céramique ou à base de silice [Williams, 2001 ; Avila et al., 2005]. Le catalyseur est déposé sur les parois intérieures par imprégnations successives (« dip-coating ») ou bien incorporé dans la pâte avant extrusion [Avila et al., 2005 ; Ávila et al., 2002]. Lorsque ces supports sont introduits dans un réacteur tubulaire, l'irradiation est assurée par une lampe UV placée à l'une des extrémité du tube (Figure 1-8) [Avila et al., 1998]. Avec ce type de support, la surface de contact est énorme grâce à un rapport surface sur volume important, rapport qui est fonction du nombre de canaux par centimètre carré. De plus, il permet de réduire la perte de charge au passage du gaz par rapport à un réacteur fonctionnant avec un garnissage en vrac, ce qui est

appréciable lorsque l'on a à traiter des débits importants. Le problème vient de la surface irradiée. Des modèles d'irradiation effectués sur ces structures ont montré que la pénétration de la lumière était réduite à trois ou quatre fois la largeur d'un canal [Hossain et Raupp, 1999 ; Nicolla et Rovatti, 1998]. Au-delà de cette valeur limite $L \sim 3l$, la surface n'est plus irradiée et ne participe donc plus à la dégradation photocatalytique. Il faut donc optimiser la largeur des canaux et leur densité au centimètre carré afin de trouver le bon compromis entre une surface de contact conséquente et qui soit dans le même temps bien irradiée. Raupp et al. (2001) ont opté pour une autre configuration de réacteur où des tubes UV fluorescents sont installés de part et d'autre des supports monolithiques (Figure 1-9). L'irradiation se fait des deux côtés. La surface irradiée est plus importante. La longueur des canaux peut être envisagée à la hausse ce qui influe sur la surface de contact et donc sur l'efficacité du réacteur.

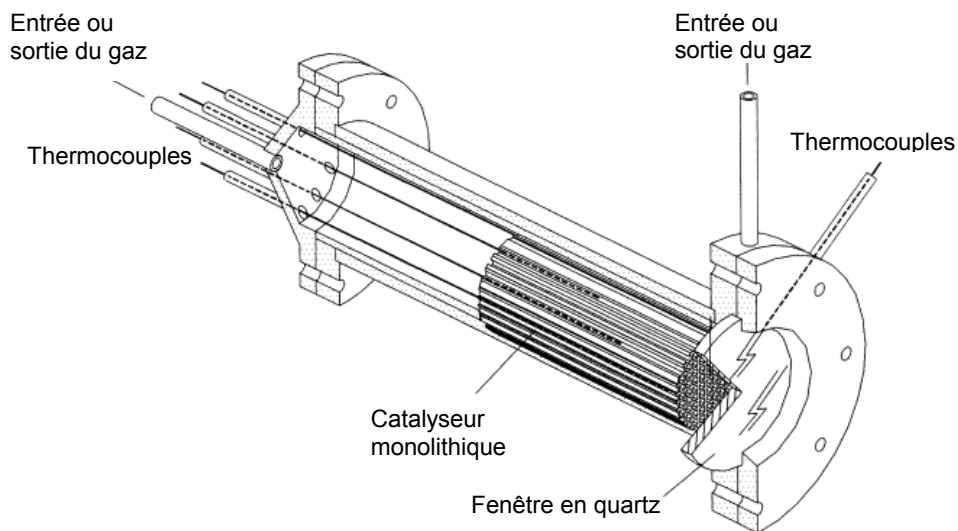


Figure 1-8. Réacteur tubulaire dans lequel ont été introduits des supports monolithiques de type « nid d'abeilles » Dimensions : $L = 1-10$ cm, $l = 2,5-3,4$ mm, densité = 3-9 canaux/cm² [Avila et al., 1998].

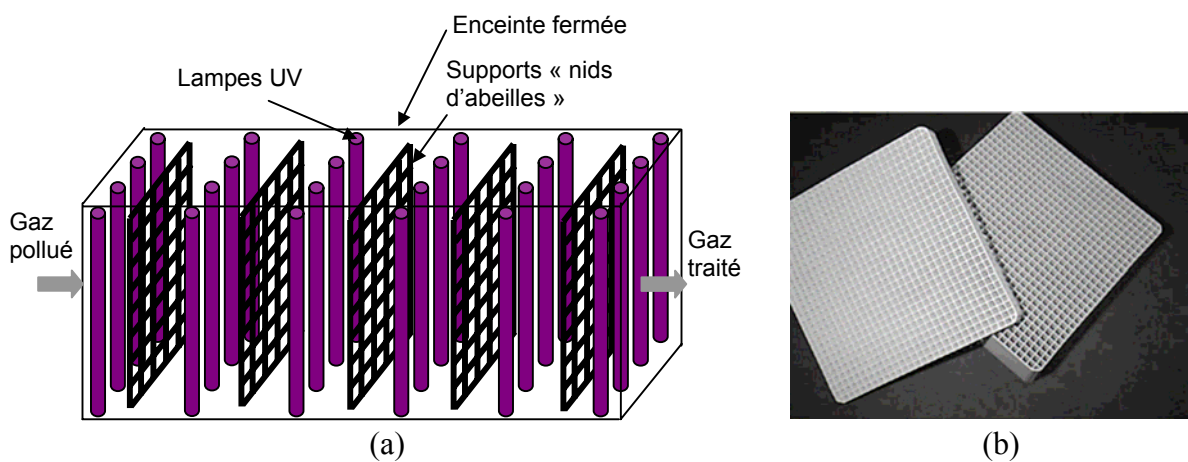


Figure 1-9. (a) Schéma du réacteur conçu par Raupp et al. (2001) Le nombre de modules lampes/monolithe peut être augmenté ou diminué afin de contrôler l'abattement des COVs à chaque passage dans le réacteur. (b) Photographie des supports monolithiques utilisés ($L = 1-2,5$ cm, $l = 1-8$ mm; densité = 1-10 canaux/cm²).

III.1.4. Réacteurs à fibres optiques

Le principe de ce réacteur est d'utiliser des fibres optiques en verre sur lesquelles est déposé le catalyseur TiO_2 par dip-coating (Figure 1-10). La lumière arrive par une extrémité de la fibre avec un certain angle et se propage à l'intérieur. A l'interface verre/ TiO_2 , une partie de la lumière est réfléchiée et continue sa progression dans la fibre (intensité transmise, I_t), une autre partie est réfractée et absorbée par le TiO_2 (intensité absorbée, I_a). L'intensité transmise I_t dans la fibre dépend de l'angle i d'incidence des rayons sources (I_i), de l'épaisseur du dépôt de TiO_2 , du diamètre de la fibre et de sa longueur [Peil et Hoffmann, 1998 ; Sun et al., 2000 ; Wang et Ku, 2003 ; Danion et al., 2004].

L'avantage d'utiliser des fibres optiques est, que regroupées en faisceau, elles offrent une grande surface pour le dépôt de TiO_2 et permettent d'avoir un meilleur transfert de masse. L'inconvénient de ce dispositif est en revanche la nécessité d'employer comme source UV, des lampes de très forte puissance, type lampe à mercure ou lampe à arc. De plus, il se crée un gradient d'intensité lumineuse au sein des fibres compte tenu du fait que la lumière est progressivement absorbée par le TiO_2 . L'extrémité des fibres située près de la source lumineuse constitue alors une zone de forte activité photocatalytique. Cette activité décroît ensuite au fur et mesure que l'on s'éloigne de la source lumineuse.

Wang et Ku (2003) ont mis en œuvre un tel réacteur constitué de 48 fibres optiques de 1 mm de diamètre et de longueur 6 cm afin de purifier un air contenant du benzène (Figure 1-11). Une lampe de puissance 40 W centrée autour de 365 nm est utilisée pour éclairer les fibres optiques. Un moteur électrique positionné à la base du réacteur permet la recirculation du gaz pollué. Ils ont observé que ce type de réacteur donnait de meilleurs résultats en terme d'abattement de COV qu'un réacteur annulaire simple fonctionnant dans les mêmes conditions, grâce notamment à une meilleure utilisation de la lumière (meilleur rendement quantique du réacteur).

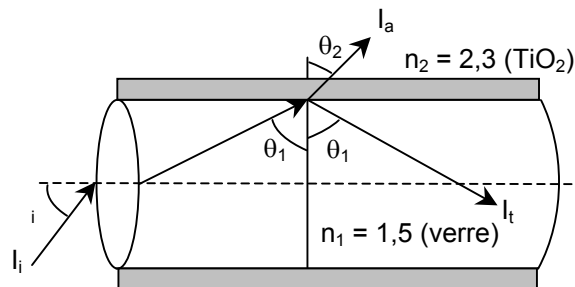


Figure 1-10. Propagation de la lumière à l'intérieur d'une fibre optique recouverte d'un film de TiO_2 [Danion et al., 2004]. n_1 et n_2 sont respectivement les indices de réfraction du verre et du TiO_2 ; θ_1 et θ_2 sont les angles de réflexion et de réfraction.

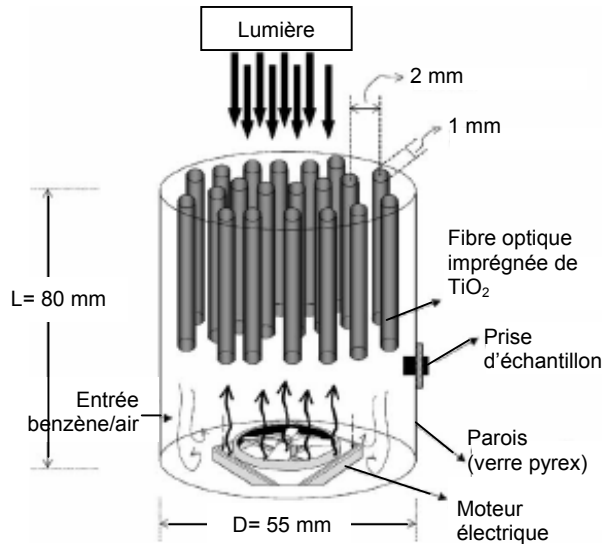


Figure 1-11. Réacteur à fibres optiques utilisé par Wang et Ku (2003) (48 fibres optiques de 1 mm de diamètre et 6 mm de long ; surface totale des fibres : 180 cm²).

III.1.5. Réacteurs à membrane

Il est constitué d'une membrane sur laquelle a été immobilisé le catalyseur TiO₂. La fixation de celui-ci peut se faire par ultrafiltration [Tsuru et al. ; 2003] : le procédé consiste à faire passer un courant liquide contenant une certaine masse de catalyseur à travers la membrane poreuse. Les particules de TiO₂ sont retenues par la membrane formant un film plus ou moins épais à sa surface. Les membranes peuvent être soit en céramique, soit en polymère ; les premières sont les plus recherchées car plus stables vis-à-vis des rayons UV. Elles sont également les plus coûteuses [Chin et al., 2006]. Ce type de réacteur a un intérêt particulier dans le traitement de l'eau car il est possible d'associer à la photocatalyse, le pouvoir séparateur de la membrane, celle-ci agissant comme une sorte de barrière pour les différents polluants [Molinari et al., 2000]. Le principe de fonctionnement d'une membrane utilisée comme support pour la photocatalyse est schématisé sur la figure 1-12 [Tsuru et al., 2003].

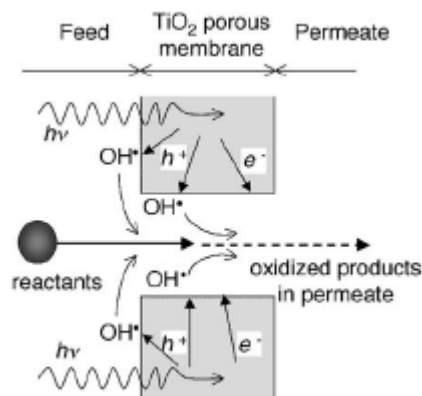


Figure 1-12. Principe de fonctionnement d'un réacteur photocatalytique muni d'une membrane.

III.1.6. Autres exemples de réacteurs

- Réacteurs à supports plans :

Ils sont constitués d'un grand nombre de supports plans parallèles les uns aux autres (Figure 1-13) [Say et al., 2000]. La surface développée est élevée mais au prix d'un encombrement important. Par ailleurs, ce type de réacteur présente l'avantage d'être facile d'entretien et de fonctionner avec une faible perte de charge à condition que le flux circule parallèlement aux plans.

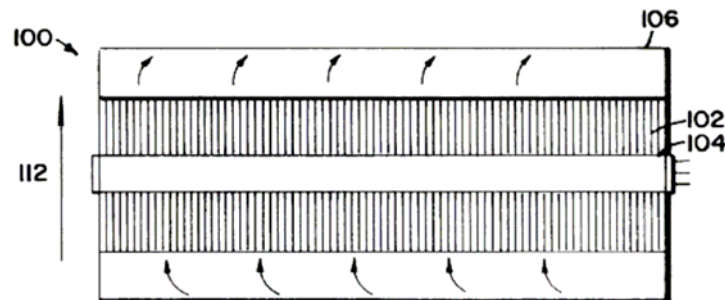


Figure 1-13. Coupe d'un réacteur photocatalytique (100) à supports plans (102) muni d'une ou plusieurs lampes UV (104). Le gaz circule parallèlement aux plans (112) [Say et al., 2000].

- Réacteurs hélicoïdaux :

Les supports hélicoïdaux, sur les lesquels est immobilisé le catalyseur, ont cet avantage qu'ils possèdent un rapport surface sur volume assez important. De plus, ils permettent une bonne irradiation de la surface catalytique en évitant le plus possible les zones d'ombre (Figure 1-14) [Ritchie et al., 1991].

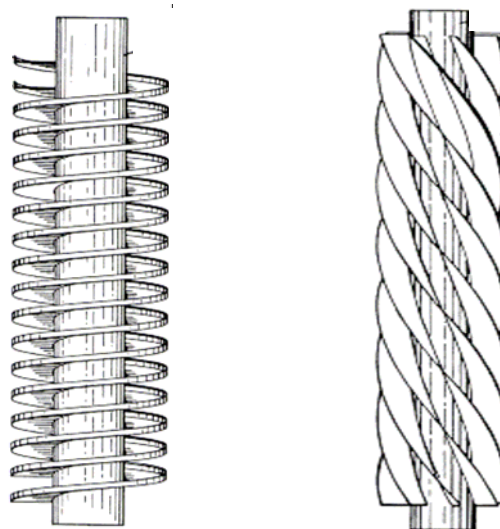


Figure 1-14. Exemples de réacteurs hélicoïdaux équipés d'une lampe en position centrale.

- Réacteurs à supports flexibles :

Lorsque le flux gazeux traverse ce genre de réacteurs, le support, constitué de parties flexibles sur lesquelles est fixé le catalyseur, oscille favorisant du même coup la diffusion des réactifs vers la surface active ainsi que l'absorption des photons (Figure 1-15) [Jacoby et al., 1995].

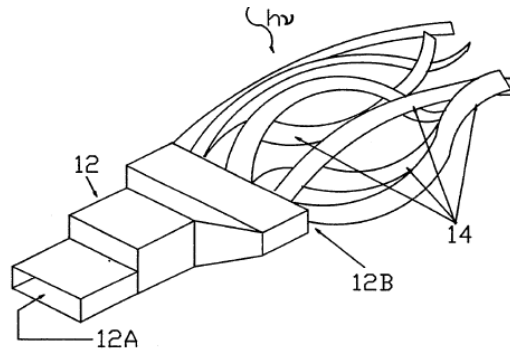


Figure 1-15 Représentation schématique d'un réacteur photocatalytique possédant des supports flexibles. Le gaz entre en 12A et ressort en 12B traversant les supports flexibles (14) et les faisant vibrer [Jacoby et al., 1995].

- Microréacteur photocatalytique :

Gorges et al (2004) ont étudié la faisabilité d'un réacteur photocatalytique constitué de microcanaux (diamètre 240 μm) dans lesquels le catalyseur TiO_2 est déposé par le procédé CVD (Figure 1-16). Selon les concepteurs, ce réacteur présente l'avantage d'offrir une plus grande surface de contact comparée aux réacteurs usuels, et de ne pas être dépendant du transfert de matière.

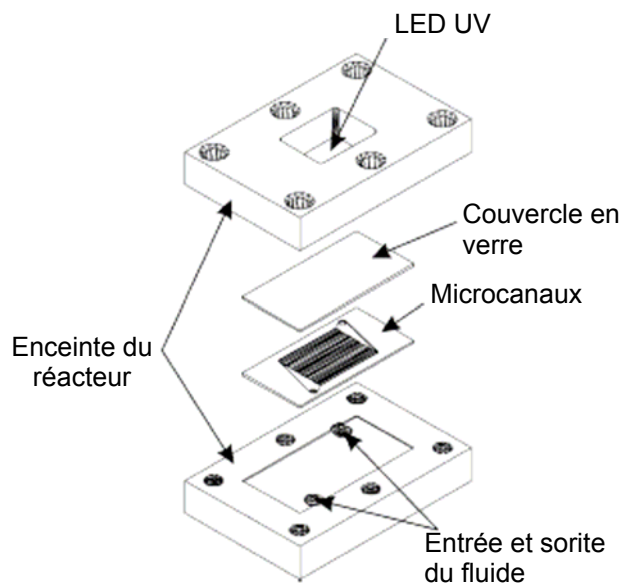


Figure 1-16. Schéma du microréacteur photocatalytique élaboré par Gorges et al. (2004).

III.2. Réacteurs solaires

Malgré le faible pourcentage d'énergie solaire absorbée par le TiO_2 (3,5 % à 8 %) [Malato, 2001], de nombreux réacteurs solaires ont été conçus pour le traitement de l'eau. Pour augmenter leur efficacité, il est parfois nécessaire d'étendre la surface exposée ou d'imaginer des dispositifs capables de concentrer l'énergie lumineuse tels que des collecteurs paraboliques [Malato et al., 2002].

III.2.1. Réacteur plan

Le catalyseur dioxyde de titane est immobilisé sur des plaques de verre inclinées de façon à obtenir le ruissellement d'un film d'eau contaminée (100 μm) [Bahnmann et al., 2004 ; IJP, 2006] (Figure 1-17). Ce type de réacteur solaire est simple dans sa réalisation mais il nécessite d'avoir une grande surface exposée afin de fournir une bonne efficacité.



Figure 1-17. Réacteur solaire plan installé sur la plate-forme solaire d'Almeria en Espagne [Bahnmann et al., 2004].

III.2.2. Réacteurs utilisant des collecteurs

Ils sont constitués d'une série de tubes dans lesquels est immobilisé le dioxyde de titane et où circule l'effluent à traiter. Ces tubes sont positionnés au foyer de collecteurs qui permettent de multiplier entre 5 et 50 fois l'énergie solaire au niveau des parois des tubes [Malato, 2001]. Il existe plusieurs types de collecteurs comme par exemple les collecteurs paraboliques (CP) (a), les collecteurs paraboliques composés (CPC) (b) et les collecteurs en V (c) (Figures 1-18 et 1-19) [Malato et al., 2001 ; McLoughlin et al., 2004 ; Fernández et al., 2005]. Certains collecteurs sont parfois motorisés et peuvent changer leur inclinaison et leur azimut afin de suivre la marche du soleil au cours de la journée [Malato, 2001]. De tels

dispositifs permettent de réduire considérablement la taille des réacteurs, ces derniers étant beaucoup plus efficaces.

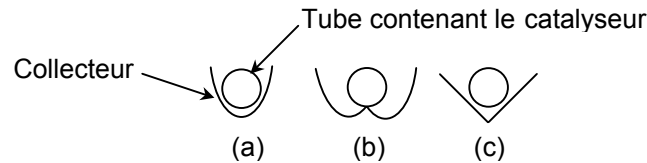


Figure 1-18. Exemples de collecteurs utilisés pour concentrer l'énergie solaire au niveau du réacteur. (a) collecteur parabolique (CP) ; (b) collecteur parabolique composé (CPC) ; (c) collecteur en V.

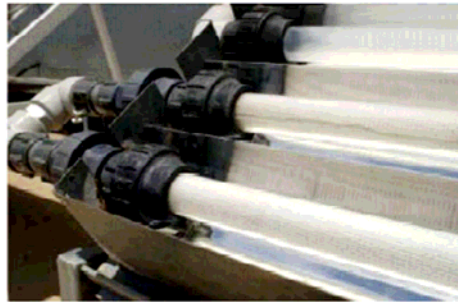


Figure 1-19. Réacteur solaire muni de collecteurs CPC concentrant l'énergie solaire au niveau des parois de tubes recouverts de dioxyde de titane [Fernández et al., 2005].

Conclusion

La première partie de cette étude bibliographique montre que d'importants efforts sont faits afin d'augmenter l'efficacité du procédé de photocatalyse et concevoir des réacteurs performants pour traiter aussi bien les effluents liquides que les effluents gazeux.

Les principaux axes de recherche portent sur les points suivants :

- Etudier la cinétique de dégradation des polluants organiques afin de trouver les meilleures conditions pour les minéraliser.
- Modifier les propriétés du catalyseur TiO_2 pour qu'il absorbe dans le domaine visible (dopage avec des métaux de transition, des métaux nobles).
- Le catalyseur étant le plus souvent immobilisé sur un support, utiliser des matériaux supports pouvant augmenter l'activité photocatalytique (pouvoir absorbant des zéolithes et du charbon actif, supports possédant une grande surface spécifique tels que les nanotubes de carbone, réacteurs à membrane).
- Chercher des formes de supports qui utilisent mieux l'énergie lumineuse et permettent de promouvoir un bon contact entre le polluant et le catalyseur. La conception de la structure ne permet pas toujours de satisfaire ces deux critères qui sont antagonistes : en effet, l'augmentation de la surface de contact peut être obtenue en augmentant la surface externe du support, mais on va ainsi en diminuer

l'accessibilité à la lumière. Le réacteur à nid d'abeilles illustre le problème. D'autres réacteurs tel que ceux utilisant des fibres optiques peuvent être une solution. Les fibres utilisées en faisceau, offrent une grande surface pour déposer le catalyseur sans pour autant créer de zone d'ombre ; elles se comportent comme des petits réacteurs indépendants qui utilisent leur propre lumière. Ces réacteurs ont cependant l'inconvénient de nécessiter l'emploi de lampes de grande puissance augmentant la consommation d'énergie.

Un important travail reste donc à faire dans ce domaine afin de trouver des supports à géométrie favorable. Les procédés de prototypage rapide pourraient constituer en ce sens une nouvelle voie de fabrication, car ils présentent l'avantage de pouvoir générer des objets très complexes et dans des temps relativement raisonnables.

La deuxième partie de ce chapitre bibliographique est consacrée à la description de ces différentes techniques.

Partie B : Les procédés de prototypage rapide

Le prototypage rapide est un terme qui désigne l'ensemble des techniques dédiées à la fabrication de pièces en trois dimensions à partir de modèles numériques élaborés à l'aide d'un ordinateur et avec le minimum d'intervention humaine [Pham et Gault, 1998].

Le principe est le même quelle que soit la technique employée pour fabriquer l'objet 3D ; à savoir que le modèle est d'abord élaboré à l'aide d'un logiciel de conception assistée par ordinateur (modèle CAO). Le fichier CAO est ensuite converti en fichier « .STL » dans lequel la surface du modèle est représentée par un ensemble de triangles plans. Du nombre de triangles dépend la précision avec laquelle est représentée la surface. L'étape suivante consiste à découper le modèle (fichier .STL) en un nombre déterminé de tranches horizontales, nombre qui varie en fonction de la taille de l'objet et aussi de l'épaisseur des tranches (de quelques dizaines à quelques centaines de microns suivant les procédés). Ces tranches horizontales représentent en quelque sorte des vues 2D de l'objet empilées les unes sur les autres. Le modèle tranché est alors reconstitué couche par couche par la machine de prototypage rapide. Les procédés diffèrent essentiellement par leur mode de mise en forme et par les matériaux utilisés (Figure 1-20). Cela influence énormément la qualité de l'objet obtenu à l'issue de la fabrication (finesse du détail, résistance mécanique...) mais également sur le temps de fabrication qui peut aller de quelques heures à quelques jours.

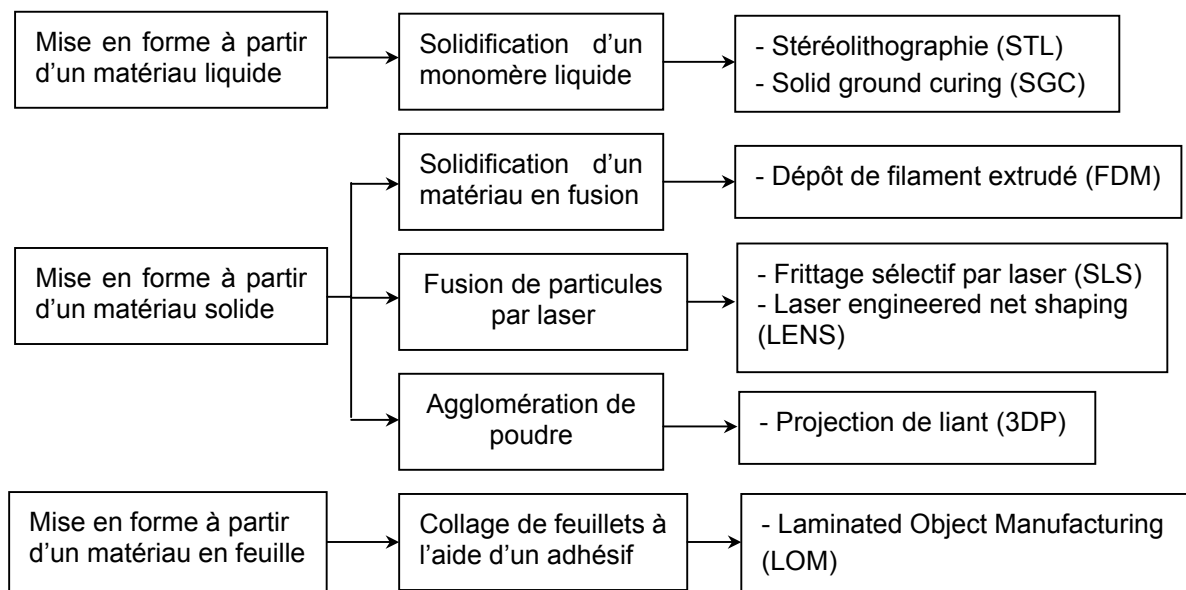


Figure 1-20. Classification des méthodes de prototypage rapide.

I. Stéréolithographie (STL)

I.1. Stéréolithographie traditionnelle

Développé en premier lieu par J.C. André au laboratoire du DCPR, à l'Ensic [André et al., 1984] puis par Hull [Hull, 1984], la stéréolithographie est l'un des premiers procédés de prototypage rapide à avoir été commercialisé. Le principe repose sur la polymérisation couche par couche d'un monomère liquide photosensible par irradiation à l'aide d'un faisceau laser UV piloté par ordinateur [Dufaud et Corbel, 2003]. La résine époxy ou acrylate est formulée pour absorber très fortement dans l'UV si bien que la polymérisation induite par le passage du faisceau laser n'a lieu qu'en surface sur une très faible profondeur. Celle-ci dépend de la résine, de la puissance du laser et de la vitesse de balayage.

Une machine de stéréolithographie comprend une cuve contenant le monomère liquide surmontée de miroirs optiques pour guider le faisceau laser (Figure 1-21). L'objet est construit sur une plate-forme baignant dans le monomère qui descend à chaque fois d'une épaisseur de couche, comprise entre 50 et 100 μm , grâce à un élévateur (direction z) pour permettre leur superposition. Il est très important que l'épaisseur polymérisée soit supérieure à l'épaisseur de couche déposée (distance entre la plate-forme et la surface du monomère) pour assurer une bonne adhérence entre celles-ci. La présence d'une sur-épaisseur à quelque moment que ce soit, peut amener à une déformation de l'objet ou même une délamination des couches provoquant la destruction de l'objet en cours de fabrication. C'est pourquoi un racleur effectue un aller-retour à la surface de la résine juste avant que celle-ci ne soit irradiée afin d'obtenir une surface plane et uniforme. De plus, cela évite d'attendre la relaxation de la résine ce qui augmenterait considérablement le temps de fabrication. Il faut environ une minute pour fabriquer une couche, cela dépend de la surface à polymériser et de la vitesse de balayage. A la fin de la fabrication, la pièce est désolidarisée de la plate-forme, rincée et placée dans un four UV afin d'achever la polymérisation (post-traitement).

La précision obtenue avec ce procédé est de l'ordre de 100 μm : c'est l'écart mesuré entre les dimensions souhaitées (modèle CAO) et les dimensions réelles de l'objet.

Le procédé de stéréolithographie est essentiellement dédié à la fabrication d'objets en polymère. La fabrication d'objets en céramique est toutefois possible en incorporant de la poudre céramique à la résine. On obtient d'abord une pièce composite céramique/polymère (pièce « crue ») qu'il s'agit ensuite de fritter pour obtenir la pièce finale. Pour obtenir des objets possédant de bonnes propriétés mécaniques et éviter qu'ils ne se déforment trop lors du frittage (retrait volumique), il est nécessaire de formuler des suspensions réactives contenant plus de 50% en volume d'alumine [Hinczewski et al., 1998 ; Licciulli et al., 2005].

La viscosité étant très importante, les objets ne sont plus construits dans une cuve mais sur un piston amovible sur lequel on vient déposer la pâte à l'aide d'un container sans fond (Figure 1-22).

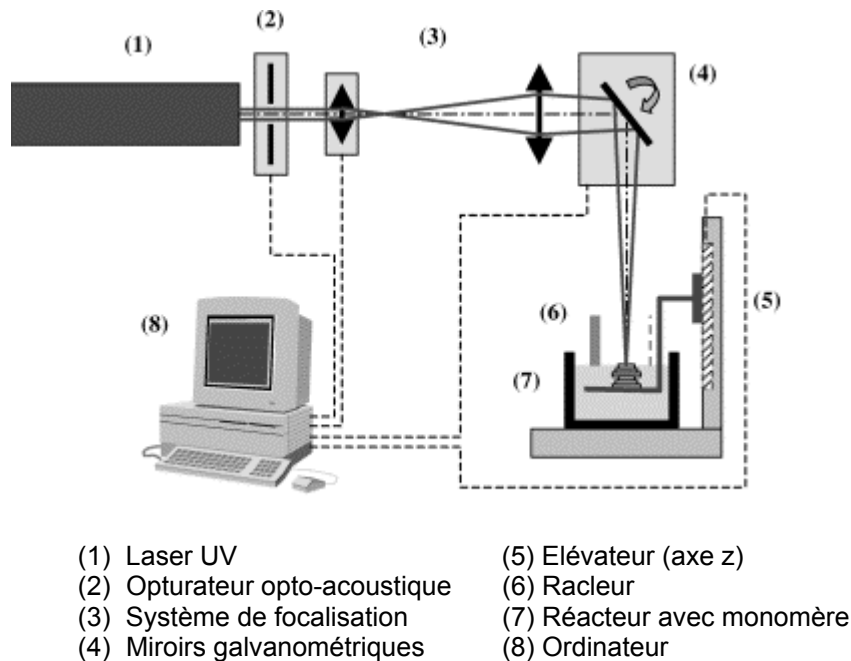


Figure 1-21. Principe du procédé de stéréolithographie.

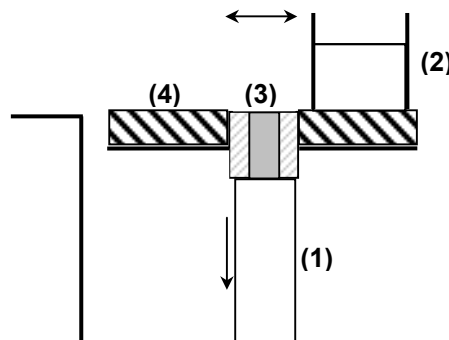


Figure 1-22. Remplacement de la cuve par un piston amovible [Hinczewski et al., 1998 ; Licciulli et al., 2005] ; (1) piston amovible ; (2) container ; (3) objet en construction ; (4) plaque de verre.

I.2. Microstéréolithographie

Ce procédé étant destiné à des applications en microtechnologies, il a subi quelques changements par rapport au procédé de stéréolithographie traditionnel (Figure 1-23) [Loubère et al., 1998 ; Farsari et al., 2000]. En effet, la polymérisation des couches ne se fait plus par balayage vectoriel d'un faisceau laser, mais en projetant une image bidimensionnelle sur la surface de la résine à l'aide d'un masque dynamique à cristaux liquide, reconfigurable à volonté (écran LCD). Cela permet d'atteindre une résolution de

l'ordre de 5 à 10 μm en latéral (plan x-y). Un système optique adéquat qui corrige les aberrations chromatiques, permet d'imager le masque dynamique sur la surface de la résine avec un grandissement variable facilitant le contrôle de la taille des objets fabriqués. De plus, le procédé à masque a l'avantage d'être plus rapide que l'écriture vectorielle puisque l'irradiation d'une couche est indépendante du motif à polymériser. Le temps d'illumination va de quelques secondes à quelques dizaines de secondes suivant la réactivité du matériau chargé ou non.

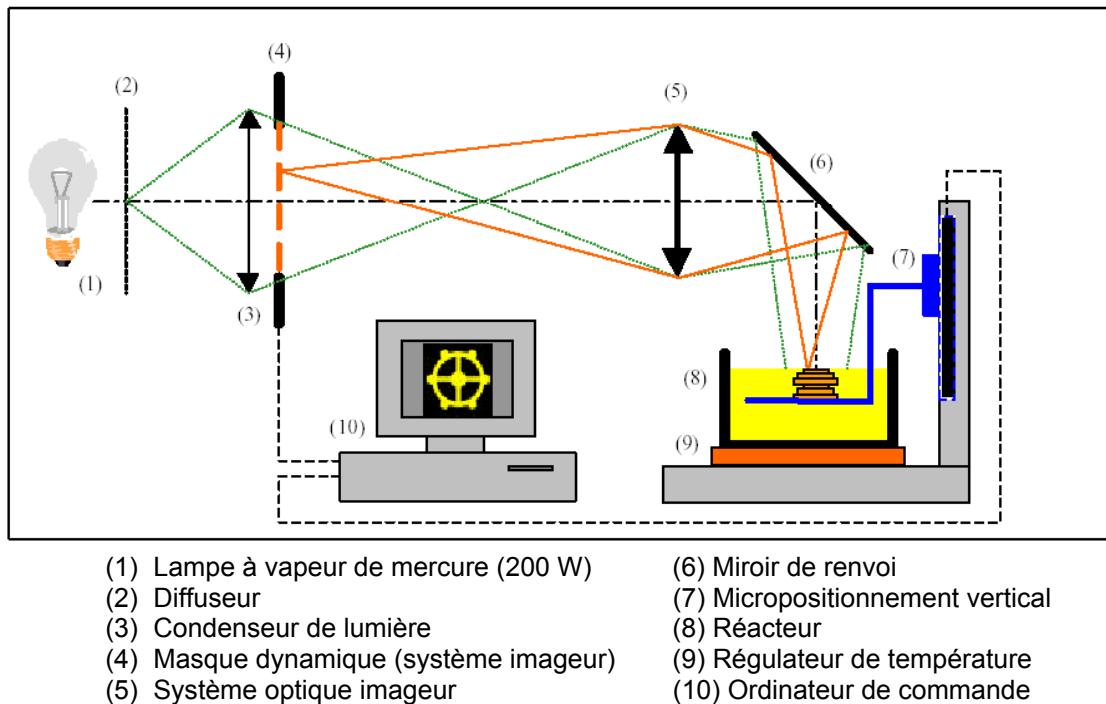


Figure 1-23. Microstéréolithographie utilisant des masques dynamiques.

II. Frittage laser de poudre (SLS)

Le frittage sélectif de poudre (Selective laser sintering SLS) a été développé par Carl Deckar de l'université du Texas en 1987 et mis sur le marché deux ans après [Maeda et Childs, 2004]. Dans ce procédé illustré schématiquement par la figure 1-24 [Ódonnchadha et Tansey, 2004], une fine couche de poudre est d'abord déposée sur un piston à l'aide d'un rouleau qui délivre à chaque cycle la quantité de poudre nécessaire au recouvrement du piston. Le motif de la couche est ensuite dessiné sur le lit grâce à un laser à CO_2 qui provoque le frittage des grains en les chauffant jusqu'à leur point de fusion. La chambre de fabrication est maintenue à une température légèrement inférieure à la température de fusion de la poudre si bien que le laser n'a juste qu'à élever la température de quelques

degrés pour provoquer la fusion des particules. La région qui n'est pas scannée par le laser sert de support naturel à l'objet pendant la fabrication.

L'avantage de ce procédé par rapport aux autres techniques, est un choix important des matériaux pouvant être mis en forme, que ce soit des matériaux à faible point de fusion (150°C) tels que les polymères (nylon [Kim et Creasy, 2004], polystyrène ou polycarbonate [Chung Hong Ho et al., 2003]) ou des matériaux à haut point de fusion (1200-1300°C) tels que les métaux et les céramiques. Cependant, avec ces derniers, il est souvent difficile d'atteindre la densité théorique après frittage car l'énergie à apporter est trop importante. Les objets ainsi fabriqués sont poreux et l'infiltration d'un matériau complémentaire qui améliore les propriétés mécaniques est parfois nécessaire (bronze dans WC-Co [Maeda et Childs, 2004]). Pour palier ce problème, il existe une méthode indirecte qui consiste à recouvrir les particules avec un polymère à faible point de fusion. Au passage du laser, le polymère fond et agit alors comme une colle provoquant l'adhésion des particules entre elles. Ce polymère est ensuite éliminé lorsque la pièce « crue » est frittée au four pour être densifiée [Kathuria, 1999]. Une autre possibilité est de mélanger deux métaux, l'un possédant un haut point de fusion, l'autre un point de fusion plus faible (200 à 1000°C). Ce dernier agit comme liant exactement comme le polymère (Températures de fusion respectives (°C) : Ni/Sn 1455/232 ; Fe/Sn 1540/232 ; Ni/Cu 1455/1083 [Kathuria, 1999] ; Cu/SCuP 1083/645 ; [Zhu et Fuh, 2003]). La précision du procédé dépend du matériau fritté : elle est d'environ 750 µm pour du polymère et d'environ 150 µm pour du métal [Ferreira, 2004]. Cela est dû au retrait volumique qui a lieu lors du frittage et qui est plus important pour du polymère.

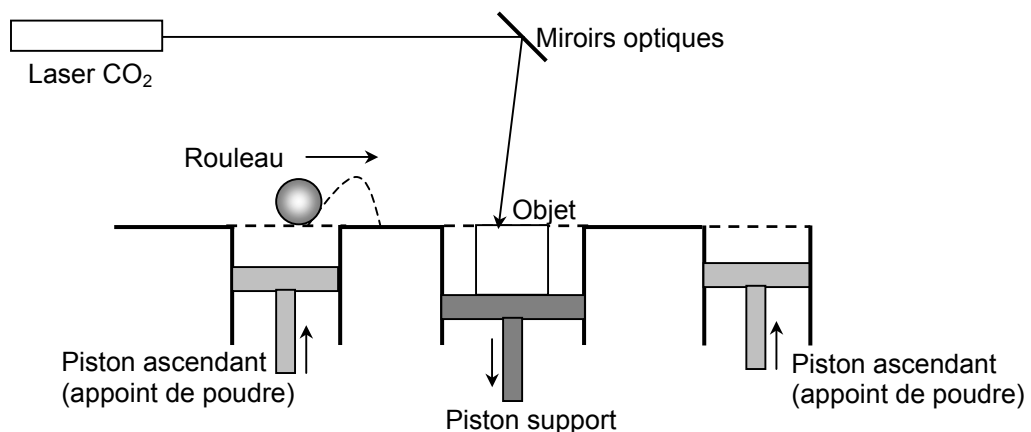


Figure 1-24. Illustration schématique du procédé de frittage sélectif de poudre.

III. Procédé « Laser Engineered Net Shaping » (LENS)

Ce procédé ressemble au précédent mais son fonctionnement est un peu plus complexe (Figure 1-25) [Griffith et al., 1999 ; Ye et al., 2006]. Un laser est dirigé sur une plaque servant de support à l'objet (ou sur la couche précédente) de telle sorte qu'il crée une zone chaude. De la poudre métallique est simultanément injectée dans ladite zone par le biais d'une buse pour y être fondue. La couche est induite par le déplacement de la plaque-support dans le plan x-y et la solidification de la poudre se produit lorsque celle-ci quitte la zone de fusion. Après qu'une couche ait été formée, le laser et la buse s'élèvent d'une épaisseur de couche dans la direction z et une nouvelle couche peut alors être déposée. La maîtrise des paramètres opératoires est essentielle lorsque l'on fait appel à cette technique car le stress thermique ressenti par les couches dû aux passages successifs sous le laser peut conduire à un objet possédant de pauvres propriétés mécaniques. Comme pour la mise en forme par le procédé SLS, la vitesse de déplacement de la plaque-support (ou du laser), la puissance du laser, les propriétés mécaniques et physico-chimiques de la poudre utilisée sont autant de paramètres à contrôler pour espérer obtenir un résultat satisfaisant.

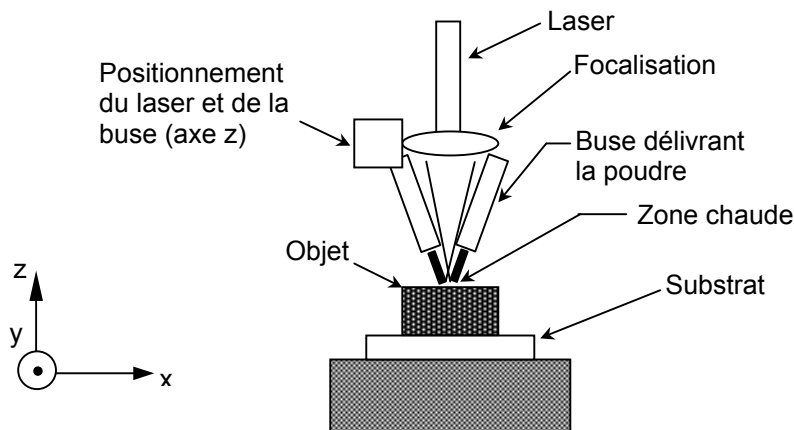


Figure 1-25. Schéma illustrant le procédé LENS [Ye et al., 2006].

IV. Dépôt de filament extrudé (FDM)

Dans ce procédé (Fused Deposition Modeling FDM), un filament de matière fondue est extrudé à travers une pointe pouvant se déplacer dans le plan x-y (Figure 1-26). Une plateforme amovible descend à chaque fois d'une épaisseur de couche pour permettre à la pointe de venir déposer la couche suivante en respectant le modèle CAO. Le matériau extrudé est chauffé légèrement au-dessus de sa température de fusion de telle sorte qu'il se solidifie

rapidement après sa déposition. De plus, la plate-forme est maintenue à une température relativement basse pour faciliter encore plus le durcissement. Ce procédé

permet la mise en forme de matériaux en polymères (par exemple l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) [Lee et al., 2005]), ou en cire [Greul et al., 1995]. Pour les matériaux difficilement fusibles tels que les céramiques ou les métaux, il est possible d'extruder un mélange de polymère fondu (liant) et de poudres [Masood et Song, 2004 ; Kalita et al., 2003 ; Wu et al., 2002]. Le diamètre du filament extrudé, de l'ordre de 0,2 à 2 mm, est contrôlé par la vitesse de déplacement de la buse [Wu et al., 2002; Thrimurthulu et al., 2004]. Plus il est élevé plus la fabrication est rapide mais au détriment de la précision et de la qualité de finition.

Chen et al (2005) ont présenté une machine basée sur le même principe que le procédé FDM : le procédé AJS pour « air-pressure jet solidification » (Figure 1-26). Celui-ci utilise deux buses (200 µm de diamètre). La première fabrique les contours de la pièce tandis que la seconde élabore l'intérieur. Les buses sont immobiles et c'est la plate-forme sur laquelle est construit l'objet qui se déplace dans le plan x-y. L'inconvénient pourrait être que les deux buses ne peuvent pas fonctionner en même temps car la plate-forme ne peut se déplacer à la fois en respectant le modèle CAO pour les contours et pour la structure interne. Par conséquent, le contour est fabriqué sur une certaine hauteur avec la buse 1, puis la plate-forme vient se positionner sous la buse 2 qui dessine alors l'intérieur et ainsi de suite jusqu'à ce que l'objet soit achevé.

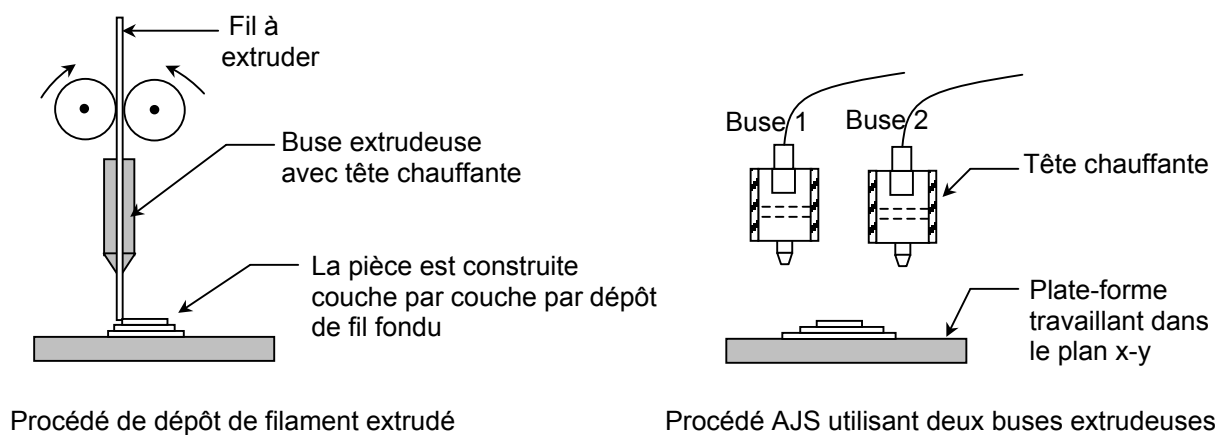


Figure 1-26. Procédé FDM.

V. Solid Ground Curing (SGC)

Développé par Cubital (Israël), le procédé SGC utilise la lumière ultraviolette pour durcir sélectivement un polymère photosensible. Il fonctionne selon le même principe que le

procédé de microstéréolithographie en utilisant des masques dynamiques pour irradier et durcir la couche entière.

La figure 1-27 montre le principe de fonctionnement d'une station SGC [Zhang et al., 2002] : l'objet en construction (A) est recouvert d'une couche de photopolymère grâce à une buse (B). Un masque représentant une section 2D de l'objet (modèle CAO) est généré par xérogaphie (C). Une lampe éclaire alors l'objet à travers le masque et durcit le photopolymère formant la nouvelle couche. La puissance de la lampe est suffisante (2000 W) pour que la polymérisation soit complète et qu'aucun post-traitement ne soit nécessaire une fois l'objet achevé. La résine qui n'a pas été exposée à la lumière est éliminée (compartiment D) et remplacée par de la cire (E) qui sert alors de support à l'objet. Celle-ci est durcie par le biais d'une plaque froide qui agit comme une presse (F). Enfin, l'objet est placé sous une lame (G) qui élimine l'excès de cire et de polymère afin d'avoir une surface plane pour la couche suivante.

Il faut environ deux minutes pour fabriquer une couche dont trois secondes seulement pour le temps d'exposition à la lumière. Malgré une bonne précision dans le plan x-y et la direction z (~100 µm), ce procédé est très complexe et coûteux. Des recherches sont faites pour améliorer son fonctionnement [Zhang et al., 2002].

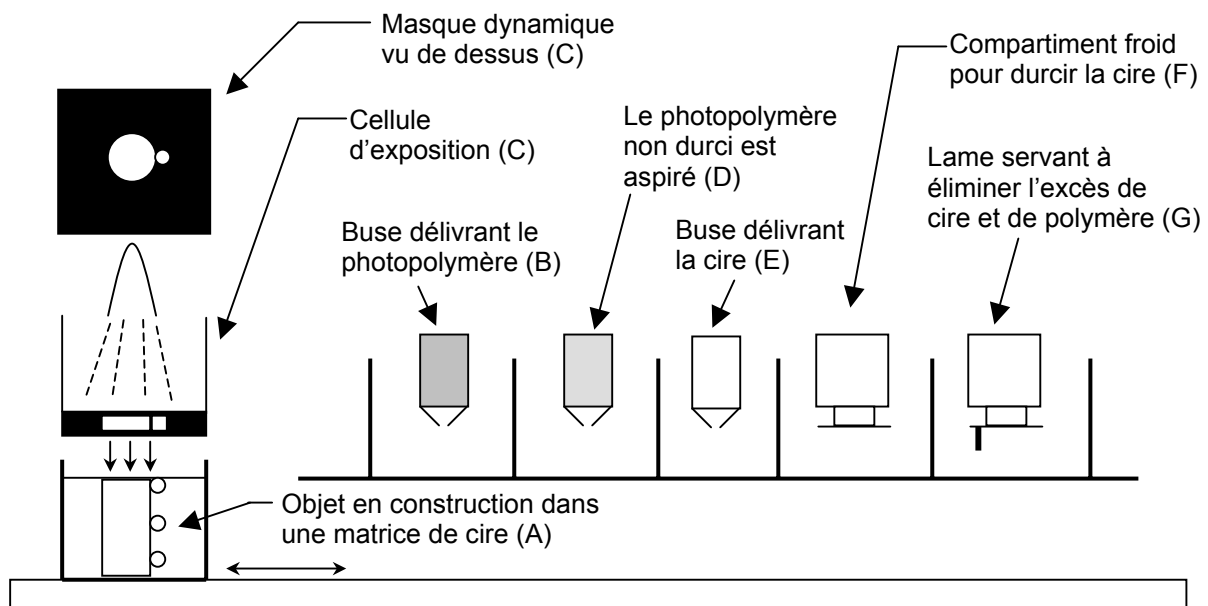


Figure 1-27. Principe du procédé « Solid Ground Curing ».

VI. Projection de liant (3DP)

Le procédé par projection de liant ou 3DP (Three Dimensional Printing) a été développé au Massachusetts of Technology (MIT, USA) (Figure 1-28). La machine 3DP est composée

d'un système de translation horizontale X-Y suspendue au-dessus d'un piston vertical, permettant un déplacement dans les trois directions de l'espace. La formation d'une couche commence par le dépôt d'une fine couche de poudre sur ledit piston selon le même principe que le procédé de frittage sélectif de poudre, ou bien à l'aide d'une buse. Une autre buse, de projection de liant, pouvant se déplacer suivant les axes X-Y, imprègne sélectivement la poudre en délivrant des billes de liant (taille variable) pour assurer la cohésion des particules et dessiner la couche. Le piston est ensuite descendu d'une hauteur égale à l'épaisseur d'une couche et la suivante peut alors être fabriquée. Typiquement, l'épaisseur d'une couche est de l'ordre de 200 μm , la résolution sur le plan X-Y est d'environ 500 μm , elle dépend de la taille des billes de liant, de la tailles des particules, et de la précision avec laquelle la buse de projection se positionne au-dessus du lit de poudre [Pham et Rault, 1998].

Une fois la pièce achevée l'excès de liant et de poudre est éliminé. Cette technique est très flexible car elle permet la mise en forme de nombreuses poudres incluant les métaux, les céramiques, les polymères et les hydrogels. Lorsque la pièce a été fabriquée à partir d'une poudre métallique ou céramique, elle peut être placée dans un four à haute température pour être frittée et densifiée.

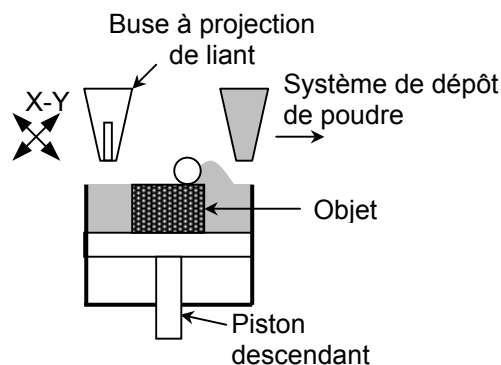


Figure 1-28. Procédé par projection de liant (MIT, USA).

VII. Fabrication d'objet par laminage

La fabrication d'objet par laminage ou LOM (Laminated Object Manufacturing) est un procédé qui a été mis au point par la société américaine Helisys.

Ce procédé utilise un laser à CO_2 qui génère un objet en trois dimensions par découpe successive d'une feuille de papier (Figure 1-29) [Tari et al., 1998]. La première étape consiste à placer le papier sur le support ou la pièce en construction à l'aide d'un rouleau chauffé et sous pression pour assurer la planéité. La face du papier tournée vers la pièce est imprégnée d'un revêtement thermoplastique afin d'avoir l'adhérence avec la couche précédente. L'adhérence des couches dépend de la qualité de l'adhésif [Ferreira, 2004]. Le

laser vient ensuite découper le papier en fonction du profil choisi, l'excès de papier étant embobiné sur un rouleau collecteur. La pièce est ainsi construite couche par couche. La précision obtenue avec ce procédé est de l'ordre de 200 μm [Tari et al., 1998].

Par ailleurs, bien que ce procédé soit bien adapté à la mise en forme de feuilles de papier, celle de matériaux composites pré-imprégnés de céramiques telles que l'alumine ou le carbure de silicium ou pré-imprégnés de métal a également été envisagée [Griffith, 1994]. La résolution verticale (épaisseur des couches) passe alors de 0,05-0,1 mm pour le papier à 0,2-0,5 mm pour des feuilles de métal. Le procédé LOM est dans ce cas-là plutôt destiné à la fabrication de pièces massives [Yi et al., 2004].

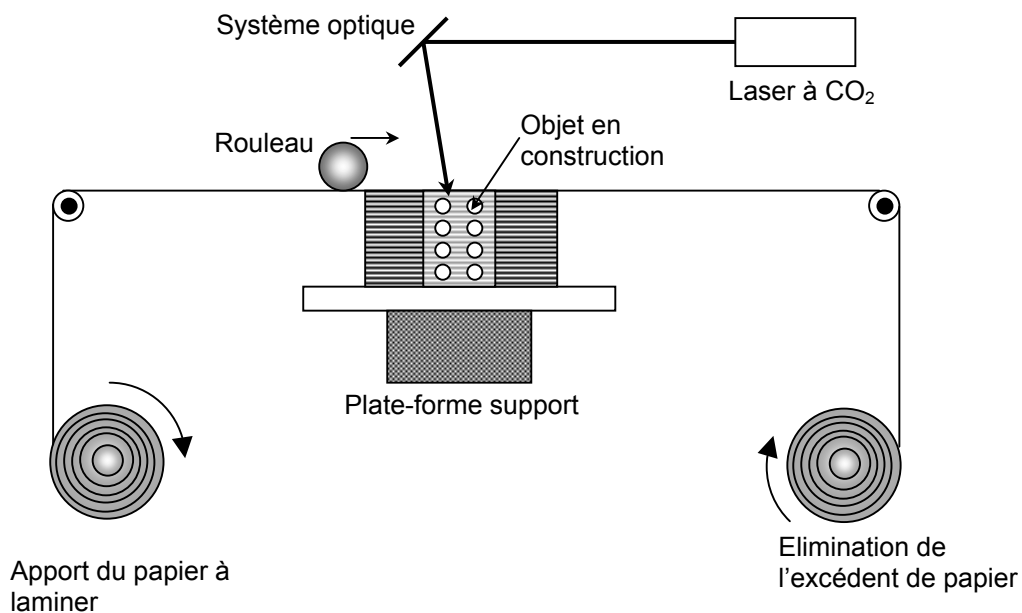


Figure 1-29. Principe du procédé de Laminated Object Manufacturing.

VIII. Utilisation du prototypage rapide

Les secteurs économiques concernés par le prototypage rapide sont nombreux : on trouve par exemple l'automobile, l'aérospatial, le domaine médical (implants), l'électronique [SRI Consulting, 2001].

Le prototypage rapide a pour but de produire des prototypes afin d'apporter une aide visuelle ou bien de tester la fonctionnalité d'une pièce avant que sa production ne soit lancée à une échelle industrielle. Le gain de temps entre le moment où le projet est lancé et l'objet mis sur le marché est énorme simplement par le fait de pouvoir tester et corriger les défauts en un temps record. Les progrès technologique ont amené à une diversification des matériaux pouvant être mis en forme. Aujourd'hui, le prototypage rapide dans son ensemble permet de fabriquer des pièces fonctionnelles dans le matériau voulu avec les propriétés mécaniques et

géométriques désirées, si bien qu'il ne s'agit plus simplement de méthodes de fabrication de prototypes mais des moyens de production à part entière (Outillage rapide). La figure 1-30 montre comment les entreprises utilisent désormais le prototypage rapide [Wohlert, 2003].

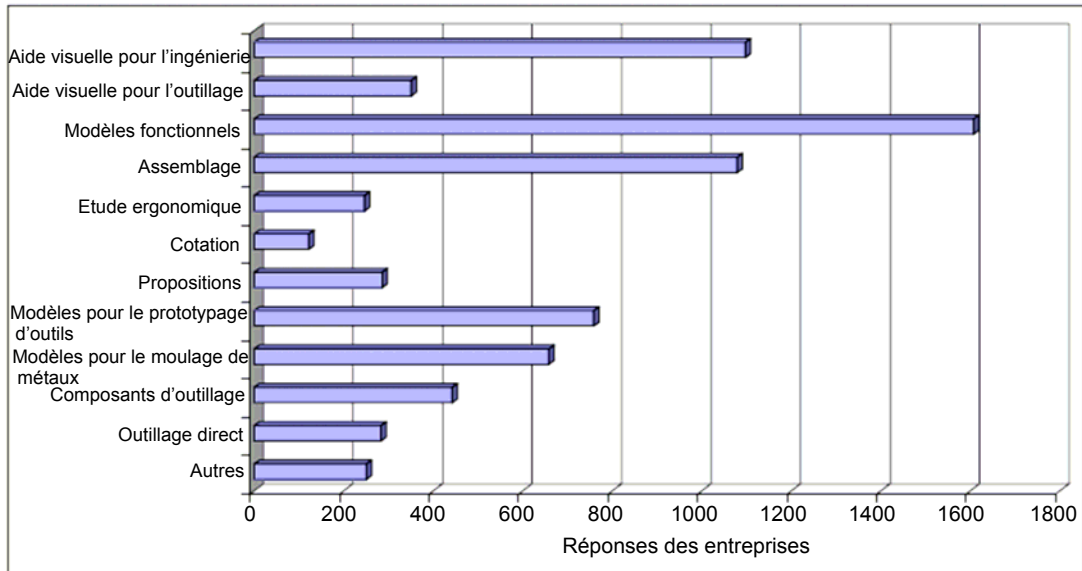


Figure 1-30. Utilisation du prototypage rapide par les entreprises [Wohlert, 2003].

Par ailleurs, la vente de machines de prototypage rapide est loin d'être homogène à travers le monde. La figure 1-31 montre la distribution des ventes au cours de l'année 2002 [Wohlert, 2003]. Plus de 40 % d'entre elles ont été installées aux Etats-Unis, plus de 20 % en Asie, principalement en Chine et au Japon.

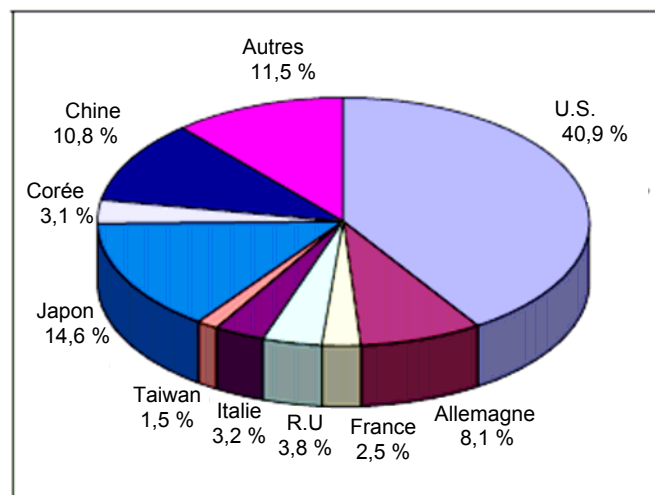


Figure 1-31. Répartition des ventes de machines de prototypage rapide dans le monde en 2002 [Wohlert, 2003].

Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit les techniques de prototypage rapide les plus souvent utilisées afin de fabriquer des objets fonctionnels. Elles ne sont pas toutes équivalentes en terme de précision, de finition et de temps de fabrication. De plus, elles ne permettent pas toutes de fabriquer des objets dans n'importe quel matériau. C'est ce qui définit le choix pour telle ou telle application.

L'objectif du travail de thèse est d'élaborer des lits catalytiques possédant une géométrie appropriée afin de garnir un réacteur photocatalytique tubulaire et d'augmenter son efficacité.

Pour concevoir ces lits, notre choix s'est porté sur le procédé de stéréolithographie :

- La première raison est que ce procédé possède une grande flexibilité dans la conception des objets ainsi qu'une bonne précision verticale et latérale. De plus, le temps de mise en forme par le procédé de stéréolithographie est relativement rapide ce qui présente l'avantage de pouvoir générer un grand nombre de supports en un temps raisonnable.
- La seconde raison est la possibilité de fabriquer des objets actifs d'un point de vue catalytique en incorporant le catalyseur TiO_2 dans la résine au moment de la mise en forme. L'objectif est ici uniquement de démontrer la faisabilité ou non de tels lits par ce procédé.

Chapitre 2 : Dispositif de photocatalyse et méthode de fabrication de lits photocatalytiques

Ce chapitre décrit dans une première partie le dispositif expérimental permettant de comparer l'efficacité des lits photocatalytiques. Ceux-ci sont constitués d'une partie inerte, servant de support au dioxyde de titane, l'agent actif des lits photocatalytiques.

La seconde partie du chapitre s'intéresse à la façon de concevoir ces lits : la méthode la plus classique consiste à fabriquer d'abord le support catalytique et de le rendre ensuite actif en le recouvrant d'un dépôt de catalyseur. Le support est ici fabriqué en polymère par photodurcissement d'une résine photosensible à l'aide du procédé de stéréolithographie, une technique de prototypage rapide décrite dans le chapitre 1 (partie B § I.1). L'utilisation d'un matériau polymère en guise de support rend cependant impossible l'étape de calcination pourtant indispensable au bon maintien du dépôt de catalyseur sur le support. La quantité de catalyseur sur la surface des supports pourrait donc diminuer au cours du temps causant une diminution progressive de l'activité du lit photocatalytique.

Une autre méthode, utilisant également la stéréolithographie, consiste à mettre en forme le lit, directement à partir de la résine photosensible chargée de catalyseur. Les particules de catalyseur présentes à la surface du lit et responsables de l'activité photocatalytique de ce dernier seraient maintenues par une gangue de polymère, d'où une meilleure stabilité dans le temps.

I. Dispositif expérimental de photocatalyse

Il comporte en tout quatre parties principales (Figure 2-1) :

- Une première zone est pour l'alimentation en gaz du pilote : le gaz porteur est de l'air séché et purifié provenant d'un compresseur (6 bars). A l'entrée du pilote, il passe à nouveau par un système de filtres pour éliminer l'eau résiduaire (Drierite[®]), les COVs (tamis moléculaire) et le CO₂ (pastilles de soude).
- La deuxième zone est destinée à la préparation de l'air pollué : l'eau et le COV sont au départ à l'état liquide. Il faut donc prévoir un système capable de les faire passer à l'état gazeux et à la pression de vapeur désirée.

- La troisième zone est constituée du réacteur photocatalytique dans lequel sont introduits les lits photocatalytiques pour y être testés.
- La quatrième zone est destinée à l'analyse en ligne de la composition du flux gazeux à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Pour veiller au bon déroulement des expériences et contrôler les paramètres température et pression, des capteurs sont placés à divers endroits stratégiques du pilote (Cf. schéma détaillé de l'installation figurant dans l'annexe 2-1).

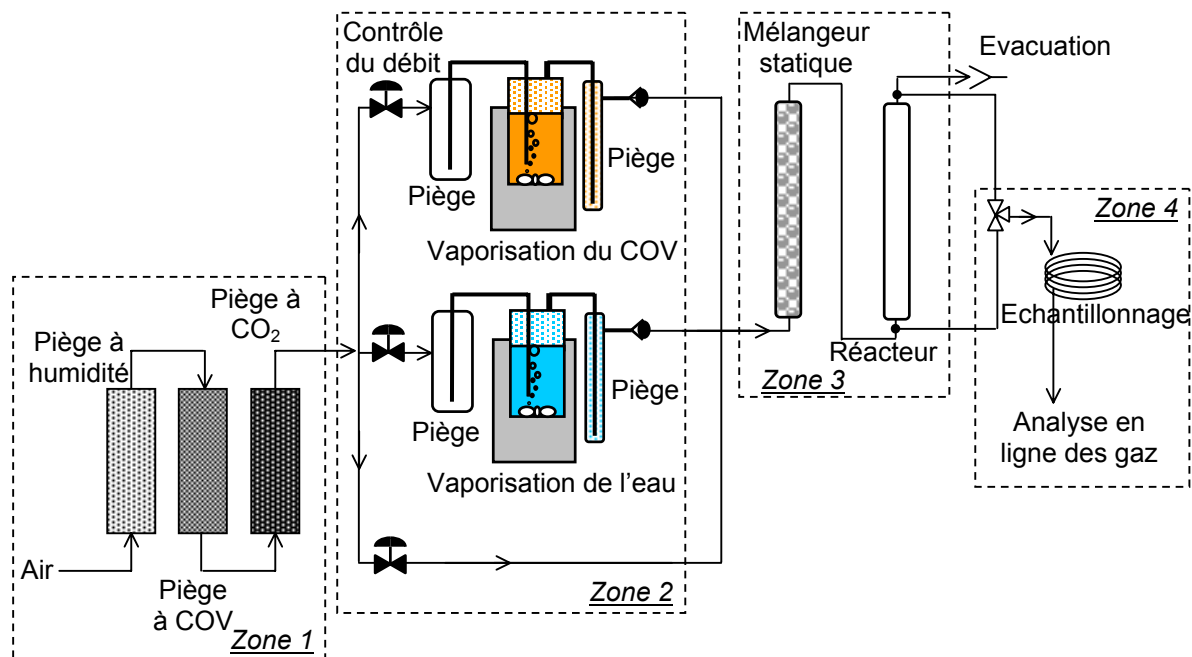


Figure 2-1. Schéma du dispositif expérimental de photocatalyse.

I.1. Préparation de l'air pollué

Une fois purifié et séché, l'air est divisé en trois veines contrôlées chacune par des régulateurs de débit massique (RDM L'Air Liquide) (Figure 2-2). Le premier, dans la gamme de 0 à 11 mL/min contrôle le débit Q_1 qui permet de vaporiser le COV. Le second, dans la gamme de 0 à 130 mL/min contrôle le débit Q_2 qui permet d'obtenir l'eau sous forme vapeur. Le troisième, dans la gamme de 0 à 300 mL/min contrôle le débit Q_3 qui permet de diluer la concentration de COV et d'eau dans le mélange final.

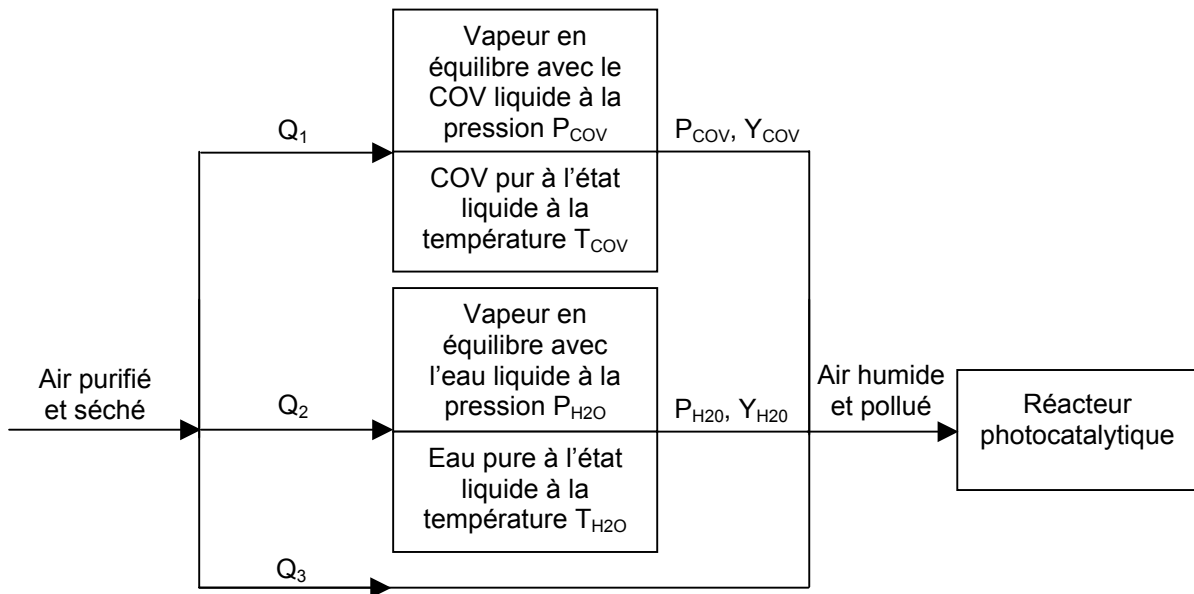


Figure 2-2. Schéma signifiant la distribution de l'air dans trois veines de circulation pour la préparation de l'air pollué et humide. Les fractions molaires de COV et d'eau dans l'air pollué et humide sont respectivement Y_{COV} et Y_{H2O} .

1.1.1. Vaporisation du Composé Organique Volatil

Le COV est contenu au départ à l'état liquide dans un saturateur de volume environ égal à 500 mL (Figure 2-3). Cependant, seulement environ 100 mL de COV liquide sont suffisants pour effectuer plusieurs séries d'expériences tant les quantités vaporisées sont faibles. L'air bulle dans le COV liquide au débit Q_1 grâce à un fritté n°5 qui y est plongé. La pression de vapeur saturante de polluant P_{COV} dans chaque bulle dépend de l'équation de Wagner [Soltys, 1998] :

$$\ln \frac{P_{COV}}{P_C} = \frac{T_C}{T_{COV}} (AX + BX^{3/2} + CX^3 + DX^6) \quad \text{avec } X = 1 - \frac{T_{COV}}{T_C} \quad (2-1)$$

T_{COV} est la température du COV liquide en degré Kelvin réglée à l'aide d'un bain thermostaté dans lequel baigne le saturateur. Elle est mesurable grâce à une sonde de température baignant dans le liquide.

T_C et P_C sont respectivement la température critique (K) et la pression critique (bar) du COV. A, B, C et D sont des coefficients qui dépendent du COV considéré. Le polluant modèle choisi pour l'étude de l'activité des lits photocatalytiques est le méthanol (Tableau 2-1).

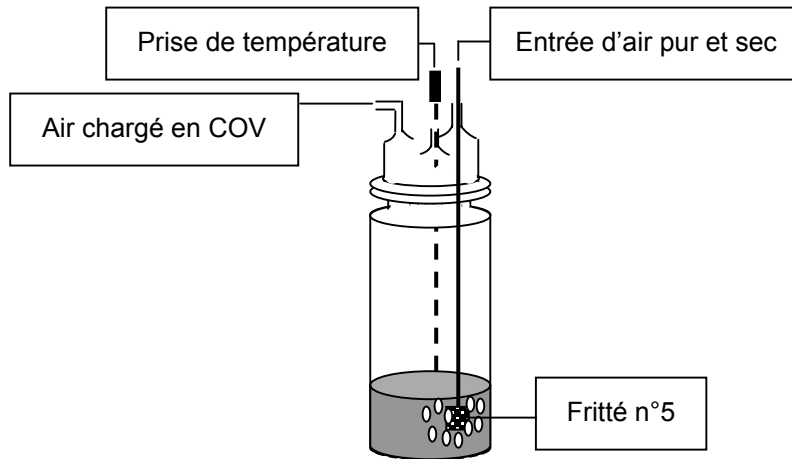


Figure 2-3. Schéma du saturateur.

Tableau 2-1. Constantes caractéristiques du méthanol intervenant dans l'équation de Wagner.

A	B	C	D	T _C (K)	P _C (bar)
-8,54796	0,76982	-3,1085	1,54481	512,6	80,9

I.1.2. Vaporisation de l'eau

Pour vaporiser l'eau, le même principe que celui décrit précédemment est utilisé. L'air bulle dans l'eau liquide à travers un fritté n°5. La pression de vapeur saturante P_{H_2O} dans chaque bulle est donnée par la relation suivante [Soltys, 1998] :

$$P_{H_2O} = 0,0063 \exp(0,00658 \times T_{H_2O}) \quad (2-2)$$

T_{H_2O} est la température de l'eau liquide dans le saturateur exprimée en degré Celsius.

I.2. Composition du gaz à l'entrée du réacteur

I.2.1. Fraction molaire des constituants dans le mélange gazeux

La fraction molaire d'un constituant j d'un mélange gazeux s'exprime selon l'équation générale :

$$Y_j = \frac{P_j}{P_t} \quad (2-3)$$

P_j et P_t sont respectivement la pression partielle du constituant j et la pression totale du mélange gazeux.

En assimilant le mélange gazeux à un gaz parfait, l'équation (2-3) devient :

$$Y_j = \frac{F_j}{F_j + F_{air}} \quad (2-4)$$

F_j et F_{air} représentent respectivement le flux molaire gazeux du constituant j et le flux molaire d'air dans les veines considérées.

En introduisant le débit Q_i ($i = 1$ à 3) circulant dans les veines de vaporisation, le flux molaire d'air F_{air} a pour expression :

$$F_{air} \text{ (mol / min)} = Q_i \text{ (mL / min)} \times \frac{10^{-3}}{V_M \text{ (L / mol)}} \quad (2-5)$$

V_M est le volume molaire de l'air à la température et la pression de la veine.

Remarque : La pression totale P_t est supposée constante dans toute l'installation (les pertes de charges sont négligées). Par conséquent, il n'y a pas de variation du volume molaire ni des flux molaires au sein du pilote.

Compte tenu des équations (2-4) et (2-5), les expressions des flux molaires du méthanol F_{COV} et de l'eau F_{H_2O} dans les veines de vaporisation sont :

$$F_{COV} \text{ (mol / min)} = \frac{Y_{COV}}{1 - Y_{COV}} \times Q_1 \text{ (mL / min)} \times \frac{10^{-3}}{V_M \text{ (L / mol)}} \quad (2-6)$$

$$F_{H_2O} \text{ (mol / min)} = \frac{Y_{H_2O}}{1 - Y_{H_2O}} \times Q_2 \text{ (mL / min)} \times \frac{10^{-3}}{V_M \text{ (L / mol)}} \quad (2-7)$$

Q_1 et Q_2 sont les débits d'air circulant dans les veines de vaporisation du méthanol et de l'eau respectivement (Figure 2-2).

Le flux molaire total F_t à la sortie des trois veines est :

$$F_t = F_{COV} + F_{H_2O} + \sum_{Q_1, Q_2, Q_3} F_{air} \quad (2-8)$$

Etant donné les faibles concentrations de méthanol et d'eau dans l'air, le flux molaire total est quasiment égal au flux molaire de l'air issu des trois veines. Une variation du nombre de moles de méthanol ou de l'eau n'a par conséquent pas d'incidence sur F_t .

I.2.2. Humidité relative dans le réacteur

Elle dépend de la pression de vapeur saturante de l'eau P_{s,H_2O} à la température T_R dans le réacteur :

$$HR\% = \frac{P_{H_2O}}{P_{s,H_2O}} \times 100 \quad (2-9)$$

Cette grandeur est très utilisée en photocatalyse pour évaluer la quantité d'eau injectée dans le réacteur en fonction de la température T_R .

I.2.3. Concentration de méthanol à l'entrée du réacteur

La concentration de méthanol sera toujours exprimée en mg par litre d'air, unité souvent utilisée dans le domaine de la pollution atmosphérique. A l'entrée du réacteur, la concentration est notée C_0 et peut être calculée par l'équation suivante :

$$C_0 = \frac{F_{MeOH}(\text{mol/min})}{Q(\text{mL/min})} \times M_{MeOH}(\text{g/mol}) \quad (2-10)$$

M_{MeOH} est la masse molaire du méthanol égale à 32 g/mol.

La concentration de méthanol peut également être exprimée en ppm molaire (parties par million) ou en mol par litre d'air. Dans ce cas, nous avons les relations suivantes :

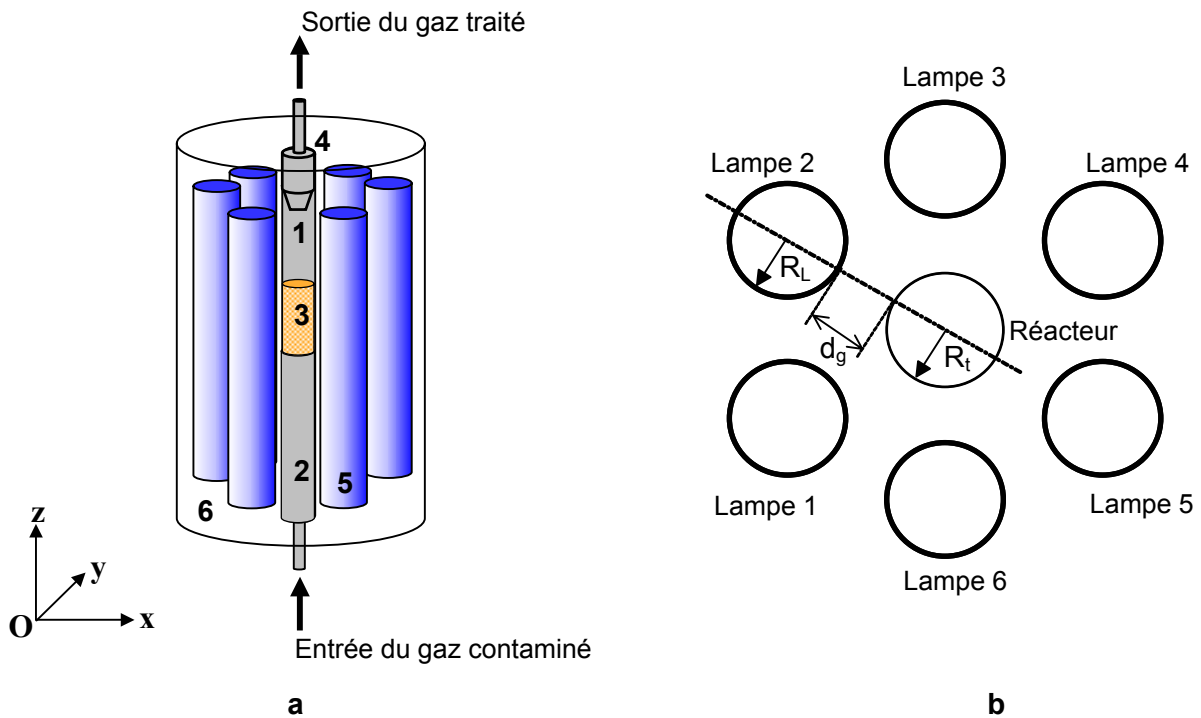
$$C_0(\text{ppm}) = \frac{F_{MeOH}(\text{mol/min})}{F_t(\text{mol/min})} \times 10^6 \quad \text{ou} \quad C_0(\text{mol/L}) = \frac{F_{MeOH}(\text{mol/min})}{Q(\text{mL/min})} \times 10^3 \quad (2-11)$$

I.3. Réacteur photocatalytique

Afin d'homogénéiser le mélange gazeux issu de la réunion des trois veines de vaporisation, celui-ci passe d'abord à travers un mélangeur statique constitué d'un tube de verre Pyrex de 20 cm de long et 2 cm de diamètre, rempli d'anneaux en verre ($\varnothing_{int} = 4 \text{ mm}$; $\varnothing_{ext} = 5 \text{ mm}$). Il est ensuite envoyé vers le réacteur photocatalytique dans le but de procéder aux tests d'efficacité sur les lits photocatalytiques.

I.3.1. Configuration du réacteur

Il s'agit du réacteur tubulaire de la figure 2-4. Le mélange gazeux effectue un seul passage à travers un tube en verre Pyrex (1) occupant la partie centrale. Ce dernier mesure 70 cm et possède un diamètre de 2,2 cm. L'épaisseur de la paroi e est de 1,6 mm. A l'intérieur du tube a été introduit un deuxième tube (2) d'un diamètre de 2 cm et de longueur 20 cm servant de support pour les lits photocatalytiques (3). L'épaisseur de la paroi de ce tube est également de 1,6 mm. Celui-ci a été dimensionné de manière à surélever les lits afin de les positionner au milieu du tube du réacteur. Ce dernier est fermé par un bouchon à pas de vis (4) que l'on manipule uniquement pour introduire les lits catalytiques dans le réacteur ou les enlever. Un joint en téflon assure l'étanchéité. L'irradiation se fait à l'aide de six lampes (5) disposées régulièrement autour du tube à une distance entre axe tube-lampe $x_L = R_L + d_g + e + R_t = 3,8$ cm. R_L et R_t sont respectivement les rayons des lampes et du tube du réacteur. d_g représente la distance la plus courte entre les surfaces externes des lampes et du tube. Les lampes mesurent 56 cm et ont un diamètre de 2,6 cm. L'ensemble est contenu dans une enceinte en Plexiglas opaque (6) afin de contenir le rayonnement UV.



- | | |
|---|---------------------------------------|
| (1) Tube en verre Pyrex | (4) Bouchon du tube du réacteur |
| (2) Tube en verre Pyrex servant de support au lit catalytique | (5) Lampes fluorescentes UV |
| (3) Lit catalytique | (6) Enceinte du réacteur en plexiglas |

Figure 2-4. Représentation du réacteur tubulaire entouré par six lampes fluorescentes UV. **a** : vue en perspective du réacteur dans le repère Oxyz ; **b** : coupe du réacteur dans le plan xOy.

I.3.2. Caractéristiques des lampes UV

Les lampes émettant dans l'UV sont de marque MAZDA (réf. 18TWFN), de puissance électrique 18 W et de puissance lumineuse P_L égale à 3 W. Elles mesurent 56 cm de long et ont un diamètre égal à 2,6 cm ainsi que mentionné plus haut.

Le spectre d'émission de ces lampes est représenté sur la figure 2-5. Le maximum d'émission est situé aux alentours de 365 nm.

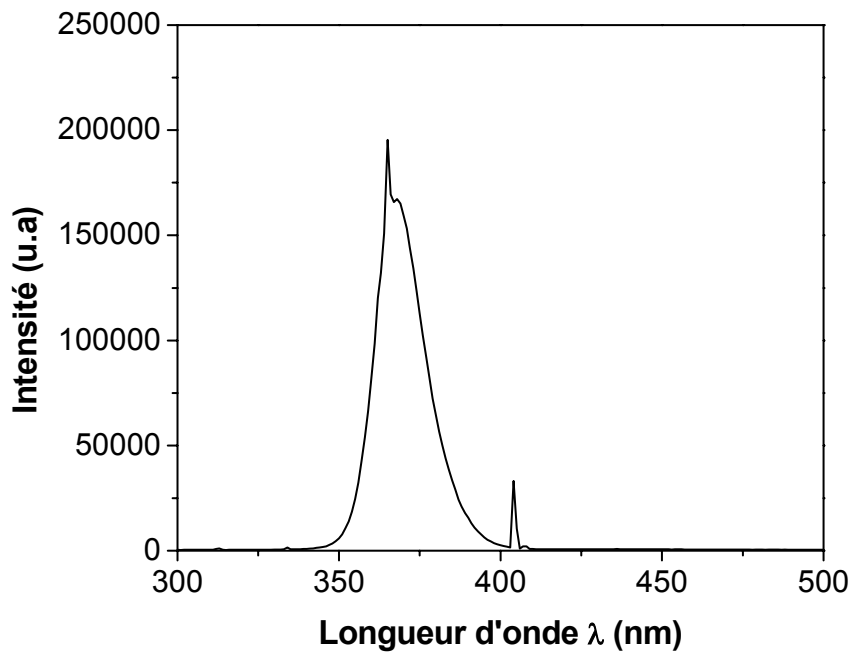


Figure 2-5. Spectre d'émission des lampes MAZDA (réf. 18TWFN).

I.3.3. Flux d'irradiation à partir d'une lampe UV

Tsekov et Smirniotis (1997) ont modélisé le flux d'irradiation émis par un tube fluorescent UV de rayon R_L et de longueur H_L . Ils ont obtenu l'expression suivante qui donne l'intensité reçue par un point situé à une distance d_L du centre de la lampe et à une position z le long de la lampe ($0 < z < L$) :

$$I(d_L, z) = I_0 \frac{R_L}{2} \frac{1}{d_L} \left[\frac{z}{\sqrt{d_L^2 + z^2}} - \frac{z - H_L}{\sqrt{d_L^2 + (z - H_L)^2}} \right] \quad (2-12)$$

L'intensité $I(d_L, z)$ est représenté sur la figure 2-6 en fonction de d_L et z dans le cas où $R_L = 1,3$ cm et $H_L = 56$ cm. On remarque que pour une distance d donnée, $I(d, z)$ est constante sur une large partie z comprise entre environ 5 et 50 cm. C'est la raison pour

laquelle nous nous sommes arrangés pour que les lits photocatalytiques soient placés au milieu des lampes (z environ égale à $H_L/2$) durant les tests photocatalytiques.

Ainsi, lorsque les lampes sont neuves, l'intensité au niveau de la surface externe d'une lampe ($d_L = R_L$) est I_0 égale à $6,6 \text{ mW/cm}^2$; elle se calcule par la relation suivante :

$$I_0 = \frac{P_L}{2\pi R_L H_L}.$$

Compte tenu de l'équation (2-12), l'intensité lumineuse I reçue au niveau de la paroi interne du tube du réacteur sur un axe reliant le centre de la lampe et le centre du tube et telle que $d_L = R_L + d_g + e = 2,7 \text{ cm}$, ($R_L = 1,3 \text{ cm}$; $d_g = 1,24 \text{ cm}$; $e = 1,6 \text{ mm}$), est égale à $3,1 \text{ mW/cm}^2$.

En tenant compte du fait que le verre Pyrex réfléchit environ 10 % de l'énergie lumineuse qui le traverse ($\lambda = 365 \text{ nm}$), l'intensité lumineuse arrivant sur les lits photocatalytiques est en réalité égale à $0,9 \times I$, soit environ $2,8 \text{ mW/cm}^2$.

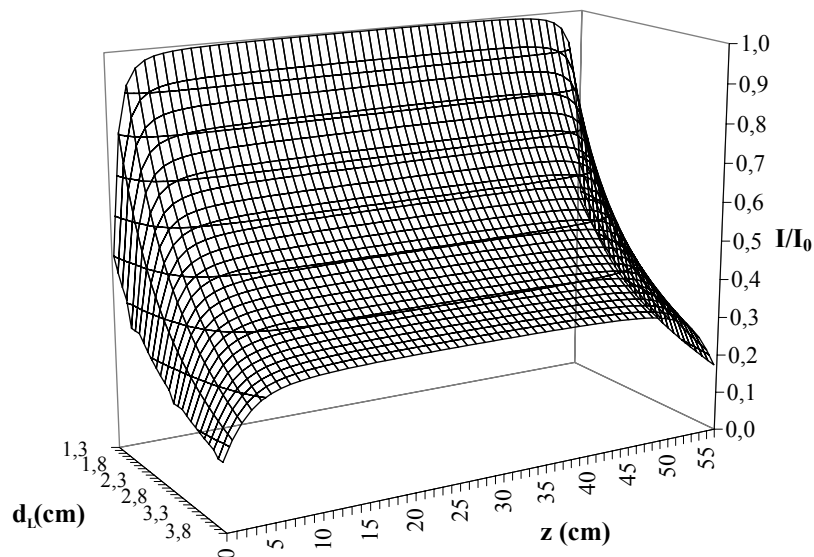


Figure 2-6. Profil d'intensité lumineuse $I(d_L, z)$ issue d'une lampe MAZDA ($R_L = 1,3 \text{ cm}$ et $H_L = 56 \text{ cm}$) en fonction de la distance d_L au centre de la lampe et de la position z sur celle-ci.

Par ailleurs, se pose le problème du vieillissement des lampes. En effet, à force de fonctionner, les lampes s'épuisent et produisent de moins en moins de photons. Le constructeur prédit un temps de fonctionnement d'environ 2000 heures au bout duquel la lampe a perdu 20 % de sa puissance d'origine.

L'ensemble des tests photocatalytiques pratiqués sur les lits catalytiques a amené les lampes à fonctionner quelques milliers d'heures. Le tableau 2-2 fournit les intensités I au niveau de la paroi interne du tube du réacteur à partir des six lampes prises séparément, après que celles-ci aient fonctionné pendant ce laps de temps. La mesure a été réalisée à l'aide d'une photodiode positionnée sur l'axe reliant le centre d'une lampe et le centre du

tube à une distance $d_L = 2,7$ cm et une position $z = \frac{H_L}{2}$. Les valeurs du tableau 2-2 tiennent compte de l'absorption de la lumière due à la présence du tube.

Remarque : La photodiode fournit un signal proportionnel à l'intensité lumineuse qu'elle reçoit. Connaissant la valeur du signal pour I_0 , on peut en déduire la valeur des intensités à n'importe quelle distance d_L du centre de la lampe.

Tableau 2-2. Intensités lumineuses au niveau de la paroi interne du tube après que les lampes aient fonctionné quelques milliers d'heures. Lorsque la lampe est neuve, cette intensité est égale à $2,8 \text{ mW/cm}^2$.

Lampes	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
I (mW/cm ²)	2,5	2,7	2,7	2,8	2,4	2,5

Les valeurs du tableau 2-2 montrent que les lampes se sont usées de façon inégale. Globalement, le flux cumulé des six lampes à l'issue des tests photocatalytiques représente 93 % de celui de départ. Cela engendre une incertitude quant à l'efficacité relative des différents lits photocatalytiques car ces derniers ont été testés à différents temps de fonctionnement des lampes.

I.4. Analyse du mélange gazeux

I.4.1. Dispositif d'échantillonnage

Sur la figure 2-7 est représenté le système d'échantillonnage qui permet de prélever le gaz à l'entrée et à la sortie du réacteur.

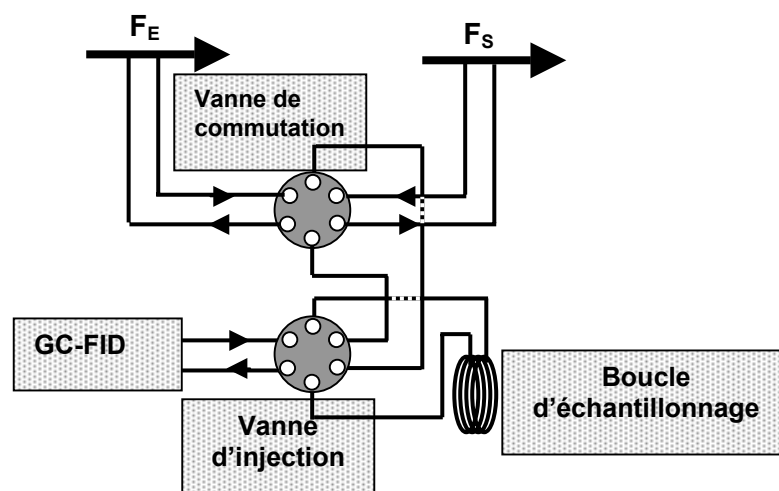


Figure 2-7. Système d'échantillonnage avec une vanne de commutation entrée/sortie de réacteur et une vanne d'injection.

La vanne de commutation permet de prélever soit un échantillon de gaz arrivant dans le réacteur (F_E), soit un échantillon de gaz sortant du réacteur (F_S) et de l'envoyer dans la boucle d'échantillonnage. La vanne d'injection permet quant à elle d'envoyer l'échantillon de gaz contenu dans la boucle d'échantillonnage vers le système d'analyse par chromatographie.

I.4.2. Analyse des gaz par chromatographie en phase gazeuse

L'analyse du mélange gazeux a été effectuée à l'aide d'un chromatographe Hewlett-Packard équipé d'une colonne Porapak Q dans les conditions suivantes :

- Colonne remplie de 1 m et de section 1/8",
- Température du four : 150 °C,
- Gaz vecteur N_2/H_2 ; débits respectifs : 20 mL/min et 10 mL/min,
- Détection par FID (Flame Ionisation Detector),
- Alimentation de la flamme : Débit d'air et d'hydrogène : 300 mL/min et 60 mL/min.

Dans ces conditions, le temps de rétention du pic de méthanol est de 3,3 min. Le temps d'attente entre chaque injection est de 12 min.

Par ailleurs, l'aire des pics délivrés par l'intégrateur (logiciel BORWIN®) est proportionnelle à la quantité de méthanol détectée, donc à la concentration de méthanol dans la boucle d'échantillonnage (Figure 2-8). Le taux de conversion χ peut alors être mesuré grâce à la différence de l'aire des pics entre l'entrée et la sortie du réacteur :

$$\chi = \frac{C_0 - C_s}{C_0} = \frac{A_0 - A_s}{A_0} \quad (2-13)$$

C_0 et C_s sont respectivement les concentrations à l'entrée et à la sortie du réacteur.

A_0 et A_s représentent respectivement la valeur moyenne des aires des pics obtenus pour plusieurs injections en entrée et en sortie du réacteur (pour chaque point expérimental, il est procédé à six injections, trois en entrée et trois en sortie).

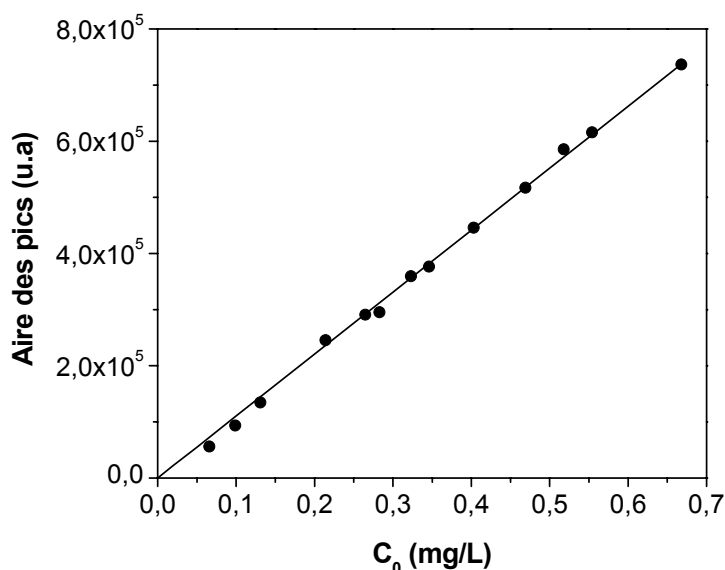


Figure 2-8. Aire des pics donnée par le logiciel BORWIN en fonction de la concentration de méthanol dans la boucle d'échantillonnage.

I.5. Conditions de fonctionnement de l'unité lors des tests photocatalytiques

Les conditions standard de fonctionnement de l'unité lors des tests pratiqués sur les lits photocatalytiques sont les suivantes :

- Concentration initiale à l'entrée du réacteur C_0 : 0,13 à 1,3 mg/L,
- Débit total Q : 110 à 425 mL/min,
- Humidité relative HR% dans le réacteur : 5 à 7 % soit une concentration d'eau d'environ 3000 ppm_v,
- Température du réacteur T_R : $45^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$,
- Pression dans l'unité : 1,01 à 1,05 bar absolu,
- Flux d'irradiation avec 6 lampes allumées, soit $2,8 \text{ mW/cm}^2$ par lampe au niveau du tube du réacteur.

Les paramètres qui varient sont uniquement la concentration initiale à l'entrée du réacteur C_0 et le débit total Q .

Pour les faire varier, il faut jouer sur les paramètres suivants :

- le débit d'air sec Q_1 dans la veine du saturateur du méthanol
- le débit d'air sec Q_2 dans la veine du saturateur de l'eau
- le débit d'air sec Q_3 dans la veine de dilution

- la température des bains thermostatés qui déterminent celle de l'eau et du méthanol liquide.

La température du réacteur T_R dépend du nombre de lampes allumées (effet Joule). Il n'y a pour unique moyen de régulation, qu'un ventilateur placé en haut de l'enceinte de Plexiglas du réacteur. Cela suffit à garantir une température modérée maximale, de l'ordre de 45°C lorsque les six lampes sont allumées.

Pour imposer un point de fonctionnement (C_0, Q) à l'entrée du réacteur se trouvant à la température T_R et conserver dans le même temps une concentration d'eau constante, un programme de calcul numérique Excel a été créé. Il permet, pour une température de bain fixée, de déterminer les débits Q_1 , Q_2 et Q_3 optimaux. Par ailleurs, ce programme tient compte de la dilatation du gaz en fonction de la pression et de la température régnant dans le réacteur.

I.6. Stabilité de la mesure

Sur la figure 2-9 est représentée l'évolution au cours du temps de l'aire des pics de méthanol mesurée à l'entrée du réacteur correspondant à deux concentrations initiales $C_{0,1}$ et $C_{0,2}$, égales respectivement à 0,28 mg/L et 0,67 mg/L.

Les débits Q_2 et Q_3 dans les veines d'eau et de dilution sont les mêmes dans les deux cas respectivement égales à 83 et 215 mL/min. Il n'y a que le débit dans la veine du polluant qui varie : $Q_1 = 4,2$ mL/min puis 10,4 mL/min. On considère que le débit total Q dans le réacteur est le même pour les deux points de fonctionnement, égal à 310 mL/min.

Nous observons un écart-type de 4 % par rapport à la valeur moyenne pour $C_{0,1}$ et un autre égal à 1 % pour $C_{0,2}$. Cela montre que la répétabilité des mesures est très raisonnable bien que celles-ci fluctuent de façon un peu plus importante pour les plus faibles concentrations. Cela peut provenir du fait que, lors de la manipulation des vannes de commutation et d'injection, une brève fermeture du circuit a lieu amenant une brève surpression dans l'unité. Ces variations de pression perturbent l'équilibre du système qui met un certain temps à se rétablir. Par ailleurs, plus le débit dans la veine du polluant est important, autrement dit plus la concentration d'entrée est importante, et plus le système se rééquilibre rapidement, d'où une meilleure stabilité aux grandes concentrations.

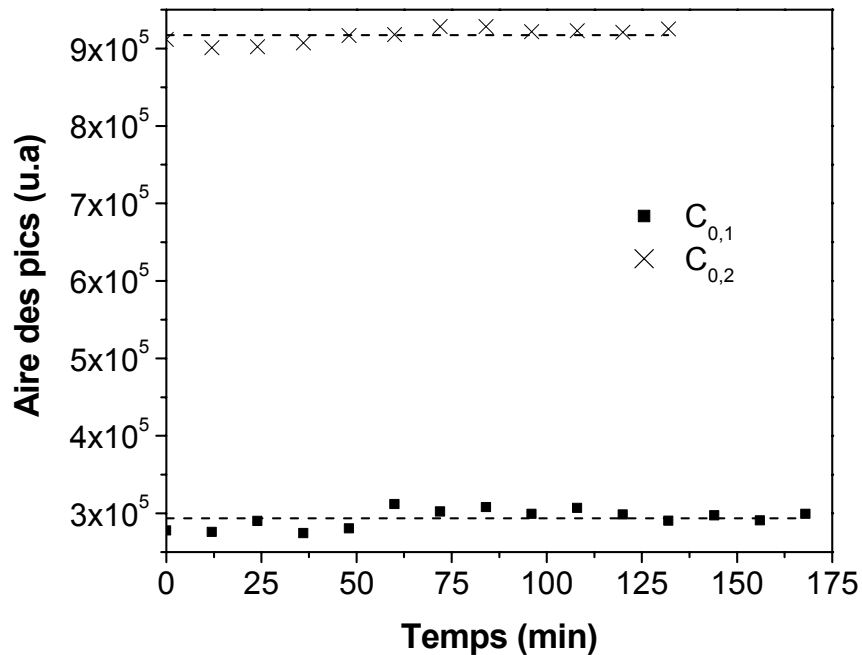


Figure 2-9. Evolution au cours du temps de deux points de fonctionnement ($C_{0,1}, Q$) et ($C_{0,2}, Q$) tels que $C_{0,1} = 0,28$ mg/L, $C_{0,2} = 0,67$ mg/L et $Q = 310$ mL/min.

II. Méthode de fabrication des lits photocatalytiques utilisant la stéréolithographie

II.1. Fonctionnement de la machine de stéréolithographie

La fabrication du support polymère ou du lit composite TiO_2 /polymère s'effectue en plusieurs étapes :

- La géométrie de l'objet tridimensionnel est dans un premier temps dessinée à l'aide du logiciel TopSolid. C'est un logiciel de conception assisté par ordinateur (CAO). Le temps de conception « virtuelle » peut aller de quelques minutes à quelques heures selon la complexité de l'objet à dessiner.
- Le modèle CAO est ensuite tranché numériquement en un nombre déterminé de couches d'épaisseur 100 μm et reconstitué physiquement par la machine de stéréolithographie.

Ce paragraphe décrit le mode de fonctionnement de la machine de stéréolithographie mise au point au DCPR, et servant à l'élaboration des objets catalytiques.

II.1.1. Mise en forme d'une couche

La résine photosensible (chargée ou non) est introduite dans une cuve de volume environ égale à 1L, servant de réacteur pour la mise en forme.

La polymérisation d'une couche s'effectue en plusieurs étapes qui sont schématisées sur la figure 2-10.

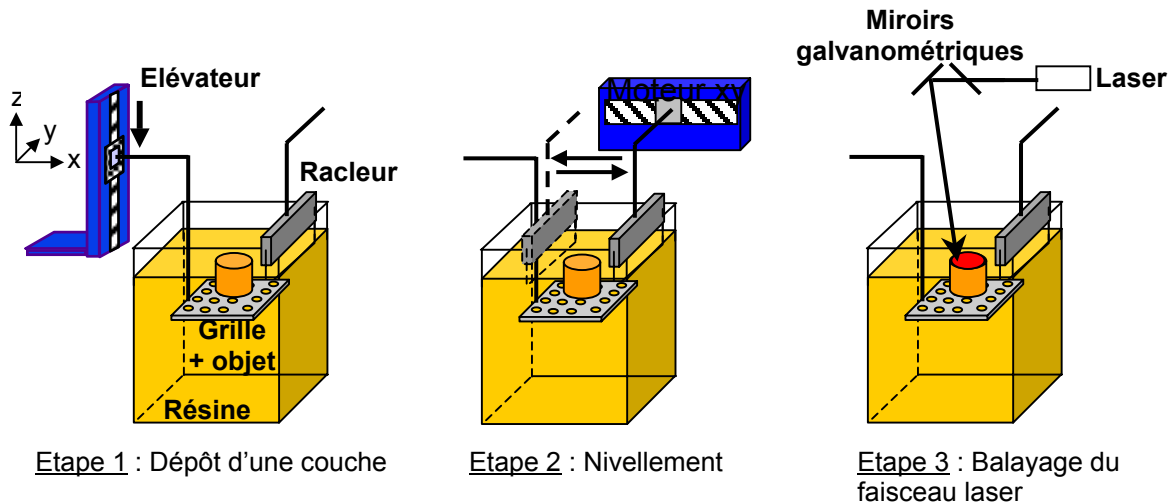


Figure 2-10. Etapes de la mise en forme d'une couche par le procédé de stéréolithographie.

- Etape 1 :

La grille sur laquelle est fixé l'objet en construction commence par descendre d'une épaisseur de couche ($100\ \mu\text{m}$) grâce à un élévateur relié à l'ordinateur par une interface. L'opération s'effectue en deux phases : la grille descend dans un premier temps dans la résine sur une profondeur de $0,5\ \text{cm}$ à une vitesse de $0,5\ \text{cm/s}$. Elle remonte ensuite à la même vitesse et stoppe sa course quand l'extrémité de l'objet se trouve à $100\ \mu\text{m}$ de la surface de la résine. Cette façon de procéder permet un meilleur recouvrement de l'objet par la résine.

- Etape 2 :

La résine possède une viscosité suffisamment faible à la température ambiante pour qu'elle puisse couler et s'étaler sur la surface de l'objet. Cela peut prendre néanmoins un certain temps (temps de relaxation). Pour accélérer l'étalement, un racleur effectue un aller-retour dans le plan xy afin de niveler la surface de la résine et d'éviter une surépaisseur lors de la polymérisation. Le racleur est constitué d'une feuille de téflon, de longueur environ égale à $6\ \text{cm}$, prise en étaux dans une mâchoire en aluminium. Le déplacement du racleur est assuré par un moteur (axe x) relié par une interface à l'ordinateur (même principe que pour l'élévateur). Par ailleurs, la vitesse de raclage est

réglée en fonction de la rhéologie de la résine. Dans notre cas, les rhéologies de la résine chargée ou non étant proches, la vitesse de raclage a été fixée à 1,2 cm/s.

○ Etape 3 :

Une fois la résine correctement étalée sur la surface de l'objet sur une épaisseur de 100 µm, un faisceau laser vient la polymériser localement point par point en dessinant le motif correspondant à la couche. La déflexion (déplacement et vitesse de déplacement) du faisceau laser à la surface de la résine est contrôlée par des miroirs galvanométriques reliés à l'ordinateur.

II.1.2. Réglage du faisceau laser

Le laser utilisé dans notre procédé est un laser Nd-YAG pulsé (modèle Navigator I J40-X155C-355Q). Il émet à trois longueurs d'onde : 1054 nm, 532 nm et 355 nm. La dernière longueur d'onde est obtenue à partir des précédentes grâce à un doubleur et un tripleur de fréquence placés en tête du laser (la résine commerciale absorbe uniquement les radiations à 355 nm). La fréquence des impulsions a été fixée à 20 kHz, fréquence à laquelle le laser a un rendement maximal. La durée correspondante des impulsions est de 15 ns. Le faisceau laser possède un profil gaussien à la sortie du laser (Figure 2-11). La densité de flux lumineux incident (W/cm^2) peut s'exprimer sous la forme :

$$F(r) = F_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) \quad (2-14)$$

r est la distance à partir du centre du faisceau.

w est le rayon du faisceau tel que $F(w) = \frac{F_0}{e^2}$.

$F_0 = \frac{2P_0}{\pi w^2}$ (W/cm^2) est la densité de flux au centre du faisceau.

P_0 (W) est la puissance moyenne délivrée par le laser. Elle se mesure à l'aide d'un Wattmètre et est modulable par le biais d'un curseur affiché sur l'ordinateur.

Le rayon du faisceau w varie avec la distance au plan de focalisation (Figure 2-12). w_0 est le rayon minimal dans ce plan ($z = 0$). z_0 est la distance à laquelle le rayon vaut $w_0\sqrt{2}$ et le rapport $\frac{F}{F_0}$ est égal à 0,5. La distance $2z_0$ est appelée profondeur de champ et dépend de la

longueur d'onde λ de la source lumineuse et du rayon minimal w_0 : $2z_0 = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda}$.

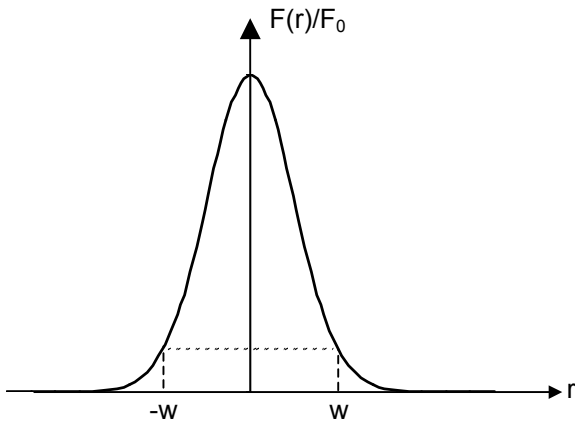


Figure 2-11. Profil gaussien du faisceau laser.

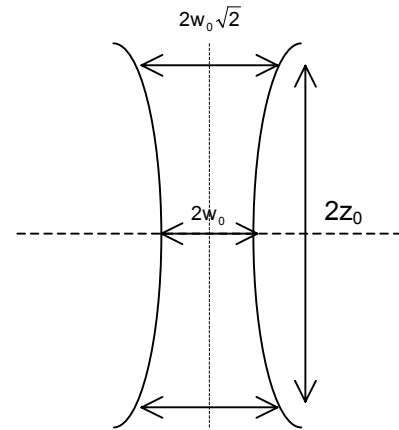


Figure 2-12. Diamètre du faisceau en fonction de la distance au plan de focalisation.

La polymérisation des couches doit toujours s'effectuer dans le plan de focalisation où le diamètre du faisceau est connu. L'expression de la densité de flux est :

$$F(r) = F_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right).$$

L'épaisseur polymérisée E_p (μm) dépend alors de la densité d'énergie DE (J/cm^2) du faisceau selon la relation :

$$E_p = D_p \ln\left(\frac{DE}{E_c}\right) \quad (2-15)$$

E_c (J/cm^2) est la densité d'énergie minimale qu'il faut apporter pour commencer à polymériser la résine.

D_p est la profondeur de pénétration du faisceau laser dans la résine qui correspond au rapport $DE/E_c = e$ ($\ln e = 1$).

La densité d'énergie DE s'exprime sous la forme suivante :

$$DE = \frac{2P_0}{\pi w_0 v_s} \quad (2-16)$$

v_s est la vitesse de balayage du faisceau à la surface de la résine qui peut aller de 0,05 à 1 m/s. Pour faire varier DE un moyen simple est alors de fixer P_0 et de modifier v_s .

Remarque : Lorsque la vitesse de balayage du faisceau est égale à 1 m/s et la fréquence des impulsions égale à 20 kHz, la résine est polymérisée par points successifs espacés de 50 μm . Si le diamètre de ces points polymérisés est supérieur à l'espacement, on obtient une

ligne polymérisée (recouvrement des points). Le laser peut alors être considéré comme un laser continu.

L'épaisseur des couches devant être bien inférieure à l'épaisseur polymérisée afin d'assurer un bon recouvrement entre chaque couche, il faut veiller à ce que cette dernière soit suffisante (Figure 2-13). De nombreux auteurs estiment que l'épaisseur polymérisée doit être environ égale à une fois et demi voire deux fois l'épaisseur de la couche déposée, afin d'assurer une bonne cohésion entre les couches, soit 150 à 200 μm dans notre cas.

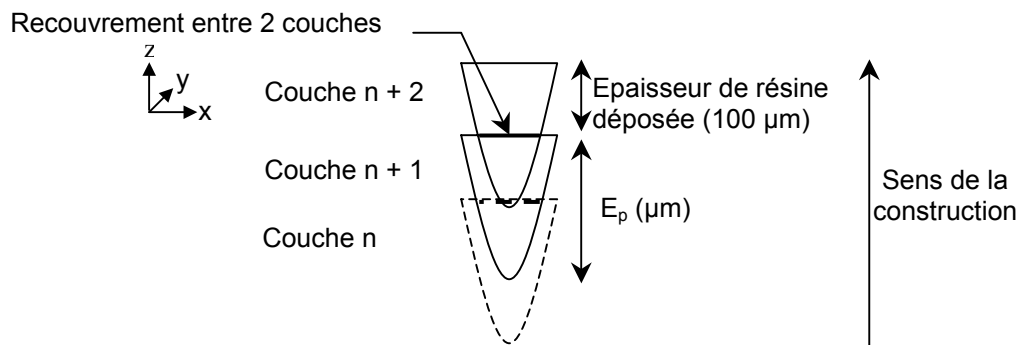


Figure 2-13. Superposition de trois couches lors de la construction d'un objet par stéréolithographie. Condition de cohésion des couches : $E_p > 150 \mu\text{m}$.

Lorsque la fabrication de l'objet (support en polymère seul ou lit photocatalytique contenant le TiO_2) est terminée, celui-ci est désolidarisé de la grille. Il est ensuite rincé à l'alcool et placé ensuite dans un insolateur UV pendant environ 2 heures afin d'achever la polymérisation si celle-ci n'est pas complète.

II.2. Mise en forme d'un lit photocatalytique par incorporation du catalyseur dans la résine

La mise en forme par stéréolithographie d'un lit catalytique à partir d'une suspension chargée de catalyseur présente un inconvénient majeur à savoir qu'une grande partie du catalyseur peut se retrouver prisonnière de la matrice polymère, réduisant la proportion de catalyseur en surface et donc les chances d'avoir une bonne activité. Il faut donc chercher à incorporer le plus possible de TiO_2 dans le polymère. La fabrication du lit photocatalytique par la méthode d'incorporation du catalyseur dans le support polymère nécessite un certain nombre d'étapes qui sont explicitées ci-dessous :

- (i) La première étape consiste à formuler une suspension photosensible chargée de TiO_2 . Ce dernier est un catalyseur commercial de marque Degussa P25 communément utilisé

du fait qu'il présente une bonne activité pour la dégradation d'un bon nombre de COVs, en particulier le méthanol choisi comme polluant pour les tests photocatalytiques.

- (ii) La seconde étape consiste à évaluer la photosensibilité de cette suspension en fonction de la quantité de TiO_2 introduite et des conditions d'irradiation (densité d'énergie du faisceau laser). Cette photosensibilité est caractérisée par l'épaisseur polymérisée E_p au passage du faisceau laser. Il s'agit en fait d'incorporer le plus possible de TiO_2 dans la résine tout en veillant à ce que l'épaisseur polymérisée soit bien supérieure à l'épaisseur des couches déposées (environ une fois et demi) pour permettre un bon recouvrement entre celles-ci et éviter ainsi une délamination en cours de fabrication.
- (iii) La troisième étape vise à étudier le phénomène de sédimentation des particules de TiO_2 au sein de la suspension réactive. La question est de savoir si la concentration de particules en surface (lieu de la polymérisation) varie suffisamment lentement au cours du temps pour que la quantité de TiO_2 incorporée dans le polymère soit à peu près constante durant la fabrication. Dans le cas contraire, les couches polymérisées risqueraient de contenir de moins en moins de TiO_2 , ce qui hypothèquerait les chances d'avoir un lit photocatalytique efficace.

II.2.1. Formulation d'une suspension photosensible

L'incorporation de TiO_2 dans le polymère requiert au préalable la formulation d'une suspension réactive pour la mise en forme. Pour élaborer cette suspension, un protocole inspiré de précédentes études concernant la formulation de suspensions céramiques a été respecté [Hinczewski, 1998 ; Dufaud, 2002]. Il comprend plusieurs étapes qui sont les suivantes :

- o Greffage d'un dispersant sur le catalyseur :

Le dispersant agit comme répulsif électrostatique et empêche la formation d'agglomérats de catalyseur ce qui provoquerait une sédimentation plus rapide des particules. La poudre de catalyseur à greffer, et le dispersant sont introduits dans un récipient de volume environ égal à 250 mL contenant de l'acétone. La masse de dispersant représente 1,5 % de la masse de la poudre. Le ratio massique acétone/catalyseur est de 70%/30%. Le mélangeage se fait à l'aide d'un broyeur planétaire (modèle PM 400, Retsch) réglé à 250 tr/min pendant 2 heures.

Le mélange est ensuite mis à l'étuve à 50°C pendant 12 heures afin d'évaporer la totalité de l'acétone. La poudre est enfin tamisée (80 μm) de telle manière à éliminer les plus gros agrégats formés lors de l'évaporation de l'acétone.

○ Obtention de la suspension résine/catalyseur :

La poudre greffée est ensuite mélangée à la résine à l'aide du même broyeur planétaire pendant 30 min à 250 tr/min.

La suspension réactive contient au final une certaine masse de catalyseur greffé.

Les caractéristiques physico-chimiques des différents constituants utilisés sont spécifiées dans le tableau 2-3.

Tableau 2-3. Propriétés physico-chimiques des constituants rentrant dans la composition des lits photocatalytiques.

Constituants	Caractérisation chimique	Propriétés physiques
<u>Catalyseur :</u> TiO ₂ Degussa P25	Anatase/rutile : 80/20 %masse	Poudre blanche : Densité : 3,8 g/cm ³ Taille des particules : 30 nm
<u>Résine :</u> Nom commercial : Accura SI30 (3D Systems)	Résine époxy	Liquide jaunâtre : Densité : 1,1 g/cm ³ Viscosité à 30°C : 0,1 Pa.s
<u>Dispersant :</u> Beycostat C213 (CECA, France)	Surfactant : Ester phosphorique	Pâte jaunâtre : T° fusion : 35°C Densité à 20°C : 1,055 g/cm ³ Soluble dans l'acétone

II.2.2. Mesure de la photosensibilité de la suspension

II.2.2.1. Mesure de l'épaisseur polymérisée

Le principe de la mesure est le suivant (Figure 2-14) : une plaque de verre est déposée sur un petit récipient (volume : 6 cm³) rempli à ras bords de la suspension (a). Cette dernière vient mouiller la plaque par tension de surface. Le photodurcissement est induit par le faisceau laser focalisé sur la surface de la plaque en contact avec la suspension. Le trait polymérisé se retrouve ainsi fixé sur la plaque. Sa forme dépend du profil du faisceau laser. Celui-ci présente une distribution d'énergie gaussienne (b). Après avoir récupéré et lavé la plaque, l'épaisseur E_p du trait est alors mesurée par profilométrie optique, qui est une technique de mesure sans contact. Son principe est décrit dans l'annexe 2-2. L'expérience est répétée trois fois dans les mêmes conditions afin de déterminer une valeur moyenne de l'épaisseur polymérisée.

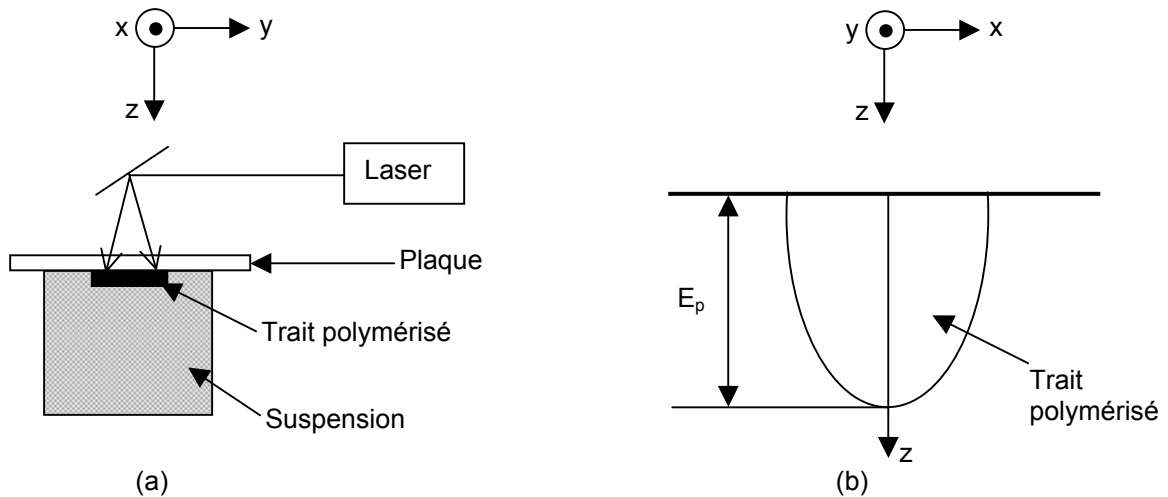


Figure 2-14. Mesure de l'épaisseur polymérisée par passage du faisceau laser ; (a) dispositif permettant la polymérisation d'un trait ; (b) profil du trait polymérisé.

II.2.2.2. Influence de la fraction massique de TiO_2 et des conditions d'irradiation

L'épaisseur polymérisée a été mesurée pour des fractions massiques de TiO_2 allant jusqu'à 0,1 et pour des densités d'énergie du faisceau laser variant de 0,9 à 7,2 J/cm^2 . Ainsi que nous l'avons déjà présenté dans le paragraphe II.1.2, la densité d'énergie du faisceau laser se calcule à l'aide de l'équation suivante :
$$DE = \frac{2P_0}{\pi W_0 v_s}$$

La puissance P_0 du faisceau laser a été réglée à 80 mW et le diamètre du faisceau, $2W_0$, à 250 μm . C'est la vitesse de balayage du faisceau laser, v_s , qui varie entre 0,5 et 4 cm/s, afin de faire évoluer la densité d'énergie (La plaque de Pyrex réfléchit environ 10 % de la lumière qui la traverse. Il en est tenu compte dans le calcul de DE).

L'épaisseur moyenne polymérisée, obtenue pour plusieurs traits polymérisés dans les mêmes conditions, est représentée sur la figure 2-15 en fonction de la densité d'énergie DE du faisceau laser.

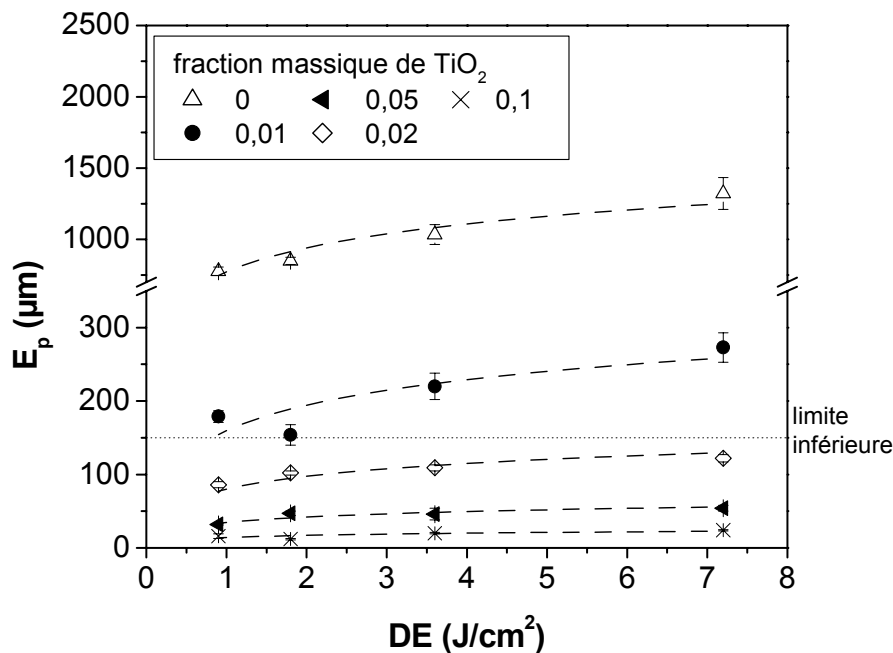


Figure 2-15. Epaisseur moyenne polymérisée E_p en fonction de la fraction massique de TiO_2 dans la suspension et de la densité d'énergie du faisceau laser (DE).

L'épaisseur moyenne polymérisée diminue très rapidement en fonction de la charge de TiO_2 dans la résine (Figure 2-15). De plus, elle ne varie quasiment pas en fonction de la densité d'énergie du faisceau laser. Ces résultats peuvent s'expliquer par la présence des particules de TiO_2 qui absorbent une partie de l'énergie lumineuse apportée par le faisceau laser, et qui rendent de ce fait la suspension beaucoup moins réactive (L'absorptance est d'autant plus importante que le nombre de particules en suspension est grand).

Par ailleurs, étant donné que l'on souhaite mettre en forme des couches d'épaisseur $100 \mu m$, une épaisseur polymérisée minimale de $150 \mu m$ (« limite inférieure » sur la figure 2-15) est nécessaire pour assurer la cohésion des couches. Il apparaît donc que la quantité maximale de TiO_2 pouvant être incorporée dans la résine ne pourra pas excéder 1% en masse pour une densité d'énergie du faisceau laser de l'ordre de 1 à $2 J/cm^2$. Ce faible pourcentage en masse réduit fortement la probabilité d'obtenir des particules de catalyseur à la surface du lit photocatalytique lors de la mise en forme, ce qui pourrait affecter l'activité de ce dernier.

II.2.3. Sédimentation des particules de TiO_2

La sédimentation des particules de TiO_2 dans la suspension a un effet néfaste sur l'incorporation du catalyseur dans le polymère. Afin d'estimer l'importance du phénomène, une expérience a été réalisée, basée sur le principe suivant : si la concentration locale de

particules à la surface de la suspension (lieu de la polymérisation) vient à baisser au cours du temps, entraînant de ce fait une diminution de l'énergie lumineuse absorbée par les particules, il devrait être observé une augmentation progressive de l'épaisseur polymérisée. Pour effectuer cette expérience, une suspension contenant 1 % en masse de TiO_2 a été préparée et stockée dans un récipient de volume suffisamment important pour éviter tout effet de bords. Après avoir laissé décanter les particules pendant un certain temps, un peu de la suspension est prélevée en surface et introduite dans un petit réceptacle. L'épaisseur polymérisée au passage du faisceau laser ($DE = 1,8 \text{ J/cm}^2$) est alors mesurée suivant le même protocole décrit dans le paragraphe II.2.2.1.

Remarque : entre chaque mesure, le réceptacle est vidé dans le récipient principal et la suspension est remise en agitation. Ceci garantit que le prélèvement ne perturbe pas la sédimentation des particules, ce qui fausserait les résultats.

L'épaisseur polymérisée (valeur moyenne obtenue pour plusieurs traits polymérisés) est représentée sur la figure 2-16 en fonction du temps de décantation.

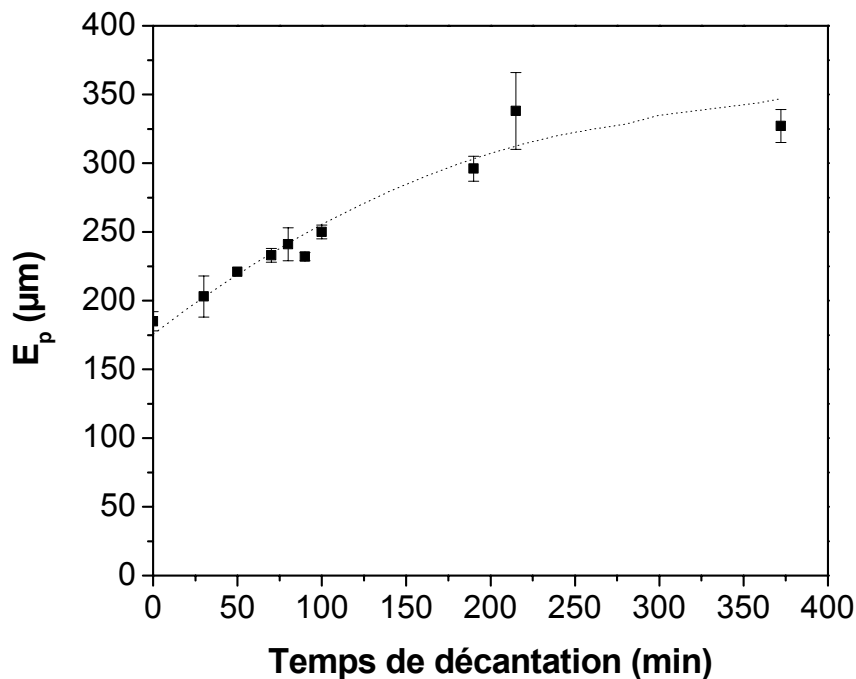


Figure 2-16. Epaisseur polymérisée en fonction du temps de décantation (mesure de la stabilité d'une suspension chargée à 1% en masse de TiO_2).

La photosensibilité de la suspension, caractérisée par E_p , augmente en fonction du temps de décantation, preuve que la concentration de particules en surface diminue progressivement au cours du temps (Figure 2-16). Tout se passe comme si, la suspension avait une fraction massique de TiO_2 qui diminue en fonction du temps. Par ailleurs, il apparaît que la

concentration de particules en surface varie de façon notable au bout d'un laps de temps relativement faible comparé au temps de fabrication qui peut aller jusqu'à plusieurs heures. Cela signifie que la quantité de TiO_2 incorporée dans la matrice polymère peut être amenée à baisser de façon importante au fur et à mesure de la superposition des couches.

II.2.4. Essai de mise en forme

Les expériences menées précédemment ont montré que la charge maximale de TiO_2 pouvant être introduite dans la résine au moment de la formulation était de 1 % en masse, donnant une épaisseur polymérisée d'environ 150 μm pour une densité d'énergie du faisceau laser égale à 1,8 J/cm^2 . Un lit photocatalytique possédant une forme simple a donc été réalisé dans ces conditions. Il est représenté sur la figure 2-17 (image CAO) (ce lit, nommé « mélangeur statique » en raison de sa capacité à casser l'écoulement, est décrit en détail dans le chapitre suivant). Une photographie du lit en cours de conception est présentée sur la figure 2-18 ainsi que les paramètres de réglages de la machine de stéréolithographie.

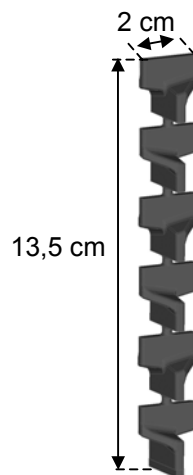


Figure 2-17. Image CAO du lit photocatalytique nommé « mélangeur statique ».

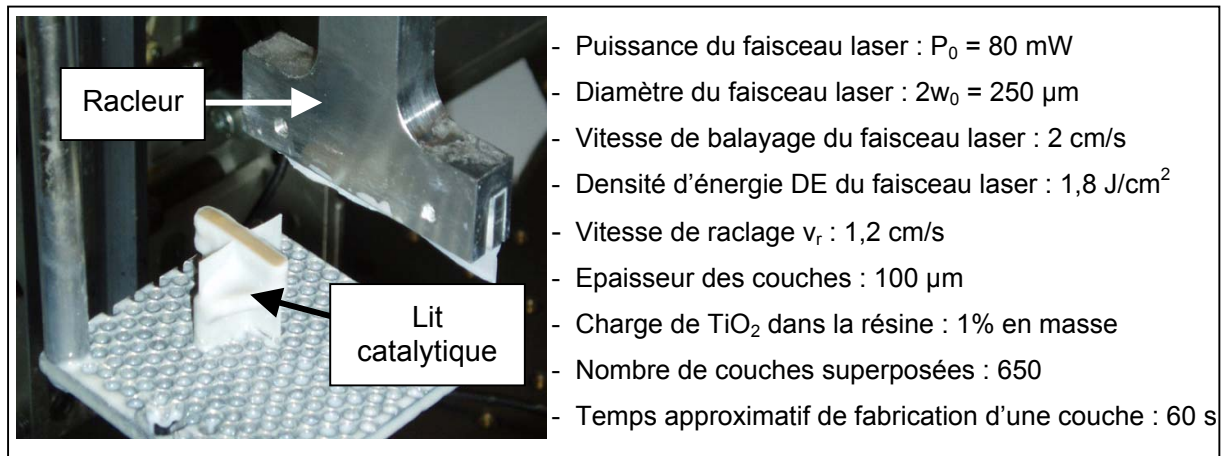


Figure 2-18. Photographie du lit catalytique en cours de fabrication. Il est fabriqué à partir d'une suspension contenant 1% en masse de TiO_2 avec les paramètres de réglage indiqués.

Au cours de la fabrication, il est apparu deux zones distinctes au sein du lit photocatalytique : une zone centrale de couleur brune (couleur du polymère), plutôt pauvre en particules de TiO_2 et une zone blanche, riche en TiO_2 , située à la périphérie et formant une sorte de « carapace ». Cette dernière a une épaisseur de quelques centaines de microns (celle-ci diminue légèrement au cours de la fabrication à cause de la sédimentation des particules de TiO_2). L'apparition de ces deux zones, visibles sur la photographie (Figure 2-18), pourrait être due au fait que le gradient thermique, induit par le passage du faisceau laser, provoque la migration des particules de TiO_2 depuis les zones « chaudes » vers les zones « froides ». Ce phénomène est connu sous le nom de thermophorèse [Piazza, 2004].

II.3. Fabrication d'un lit photocatalytique par imprégnation d'un support

Un lit photocatalytique possédant la forme de la figure 2-17 a été fabriqué par la méthode d'imprégnation : le support catalytique a été d'abord fabriqué à partir de la résine photosensible (non chargée), avec les paramètres de réglages de la machine de stéréolithographie suivants :

- Puissance du faisceau laser : $P_0 = 80 \text{ mW}$,
- Diamètre du faisceau laser : $2w_0 = 250 \text{ }\mu\text{m}$,
- Vitesse de balayage du faisceau laser : $0,46 \text{ cm/s}$ ($E_p \sim 180 \text{ }\mu\text{m}$),
- Densité d'énergie DE du faisceau laser : 88 mJ/cm^2 ,
- Vitesse de raclage v_r : $1,2 \text{ cm/s}$,
- Epaisseur des couches : $100 \text{ }\mu\text{m}$,
- Temps approximatif de fabrication d'une couche : 50 s .

Il a ensuite été imprégné de TiO_2 Degussa P25 en veillant à respecter deux conditions :

- La première est de déposer suffisamment de catalyseur sur les supports pour avoir les conditions d'absorption maximale. Ainsi, on s'affranchit de l'effet de la masse de catalyseur sur l'activité des supports imprégnés. Seule la géométrie du support a son importance. De plus, le polymère absorbe fortement la lumière à la longueur d'onde des lampes ($\lambda = 365 \text{ nm}$) (le spectre d'absorption de la résine a été réalisé à l'aide d'une sphère intégratrice : le principe de l'appareil est décrit dans l'annexe 2-3). Si l'épaisseur du dépôt de catalyseur est trop faible, la lumière qui traverse le catalyseur est absorbée par le support et est définitivement perdue
- La seconde condition est de faire en sorte que le dépôt soit le plus homogène possible. Un dispositif simple conçu au laboratoire, a été imaginé dans ce but.

II.3.1. Protocole d'imprégnation

Le protocole d'imprégnation des supports catalytiques est le suivant :

- (i). On prépare dans un premier temps une suspension aqueuse de TiO_2 à 6 g/L et de pH 3 en présence d'acide nitrique dilué. Le pH acide de la suspension permet de la stabiliser par peptisation des particules de TiO_2 : ces dernières chargées positivement, se repoussent mutuellement évitant la formation d'agglomérats et donc la sédimentation des particules. Des mesures par diffraction laser ont montré que la taille moyenne des particules de TiO_2 dans la suspension à pH 3 était de 5 μm contre 12 μm à pH 7 (point de charge zéro). Par ailleurs, l'acide nitrique est celui qui a le moins d'effet inhibiteur sur l'activité du catalyseur comparé par exemple à l'acide chlorhydrique [Jo et Park, 2004]. La suspension est ensuite introduite dans une seringue de volume 2 mL.
- (ii). Le support est imprégné plusieurs fois grâce à la seringue que l'on déplace au-dessus et qui déverse la suspension au goutte à goutte sur une zone bien déterminée du support. Le but est de mieux contrôler la surface de support imprégnée.
- (iii). Ces supports sont préalablement fixés sur un moteur (Figure 2-19) qui les maintient en rotation à 60 tr/min. Cela évite que le liquide ne stagne à certains endroits et n'entraîne la formation de « paquets » de catalyseur, ce qui serait nuisible à la qualité du dépôt.

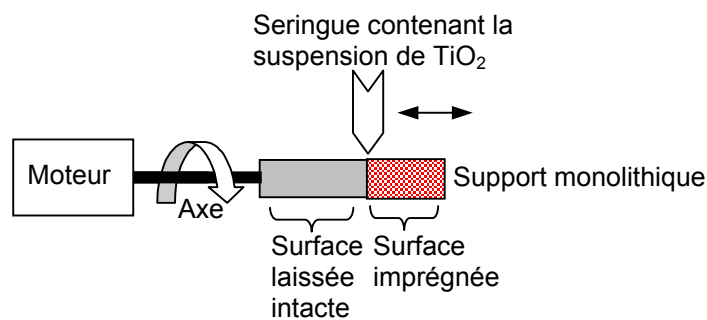


Figure 2-19. Dispositif expérimental d'imprégnation des supports.

- (iv). Entre chaque imprégnation, les supports sont séchés pendant 30 min à l'aide d'un courant d'air à 50°C. Un film de TiO_2 de plus en plus visible apparaît au fur et à mesure des imprégnations. Lorsque la masse de catalyseur déposée est jugée suffisante (Cf. § II.3.2), le support est maintenu pendant 1 heure sous le courant d'air à 50°C afin d'éliminer les traces d'eau résiduelles.
- (v). La masse de catalyseur est estimée par pesée du support, avant et après imprégnation, sur une balance précise au centième de milligramme.

Remarque : Pour assurer la tenue du dépôt de catalyseur sur les supports, il faudrait normalement calciner l'ensemble à une température de 475°C pendant environ 4 heures.

Cependant, la température de fusion du polymère qui compose le support est de l'ordre de 100°C ce qui est très largement inférieur à cette température de calcination. Cette opération est donc à proscrire.

II.3.2. Charge surfacique minimale de catalyseur

Nous avons réalisé une expérience consistant à mesurer l'activité d'un support imprégné en fonction de la charge surfacique moyenne de catalyseur déposée σ . Cette charge est exprimée en mg par cm² de support. Le support choisi pour l'expérience est un support alvéolaire particulièrement difficile à imprégner, tant les zones où peut s'accumuler le catalyseur sont nombreuses (Cf. chapitre 3). Le graphique de la figure 2-20 montre que la charge minimale à déposer sur le support est d'environ 0,9 mg/cm² à partir de laquelle l'activité ne dépend plus de la masse de catalyseur.

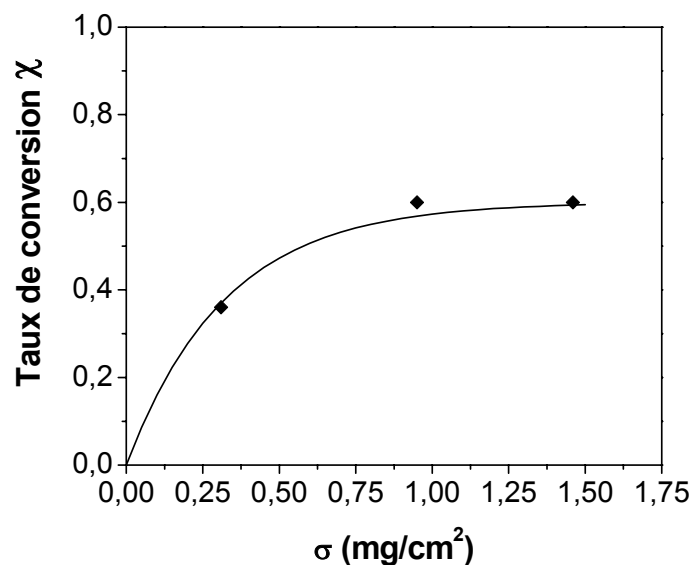


Figure 2-20. Taux de conversion de méthanol en fonction de la charge surfacique de catalyseur déposée sur la surface d'un support alvéolaire ; $C_0 = 0,26$ mg/L; $Q = 425$ mL/min (les conditions des tests sont celles spécifiées dans le paragraphe 1.5).

Ould-Mame et al. (2000) ont étudié l'absorption de la lumière par un dépôt de TiO₂ Degussa P25 sur une plaque de verre (Cf. chapitre 1 § II.4.2). Ils ont observé que l'absorption à 365 nm devenait maximale et égale à 75 % pour une charge superficielle de catalyseur de 0,8 mg/cm². Cela s'accorde avec la valeur obtenue plus haut.

La figure 2-21 montre une photographie du lit catalytique (mélangeur statique) imprégné sur une hauteur de 6,7 cm avec une densité de charge de catalyseur égale à 0,97 mg/cm².



Figure 2-21. Photographie du lit photocatalytique nommé « mélangeur statique » fabriqué par la méthode d'imprégnation (hauteur imprégnée : 6,7 cm; $\sigma = 0,97 \text{ mg/cm}^2$).

II.4. Comparaison de l'activité photocatalytique de deux lits catalytiques obtenus par la méthode d'incorporation ou d'imprégnation

Les deux lits photocatalytiques obtenus par la méthode d'incorporation et la méthode par imprégnation ont été tour à tour introduits dans le réacteur tubulaire afin de mesurer leur activité. Le taux de conversion à la sortie du réacteur a été mesuré pour une concentration en entrée C_0 égale à 0,45 mg/L et pour un débit gazeux de 425 mL/min.

Remarque : les conditions des tests photocatalytiques sont les conditions standard spécifiées dans le paragraphe 1.5.

Les résultats sont présentés dans le tableau 2-4. Aucune activité photocatalytique n'a été détectée pour le lit fabriqué par la méthode d'incorporation, ce qui signifie que la totalité de la masse de TiO_2 est prisonnière de la matrice polymère. En effectuant un léger ponçage de la surface, nous sommes parvenus à mettre à nu une infime partie de catalyseur. En témoigne, une faible activité détectée lors d'un second test d'efficacité effectué dans les mêmes conditions. La méthode de fabrication par incorporation de TiO_2 dans le polymère s'avère beaucoup moins efficace comparée à celle qui consiste à d'abord fabriquer le support catalytique en polymère par stéréolithographie, puis de l'imprégner de catalyseur. Cette méthode par imprégnation conduit en effet à des lits photocatalytiques beaucoup plus réactifs.

Tableau 2-4. Taux de conversion obtenu pour un lit catalytique (mélangeur statique) en fonction de la méthode de fabrication; conditions des tests photocatalytiques : $C_0 = 0,45 \text{ mg/L}$ et $Q = 425 \text{ mL/min}$ dans les conditions standard.

Méthode de fabrication	Incorporation	Incorporation + ponçage de la surface	Imprégnation
Taux de conversion χ	nul	0,09	0,55

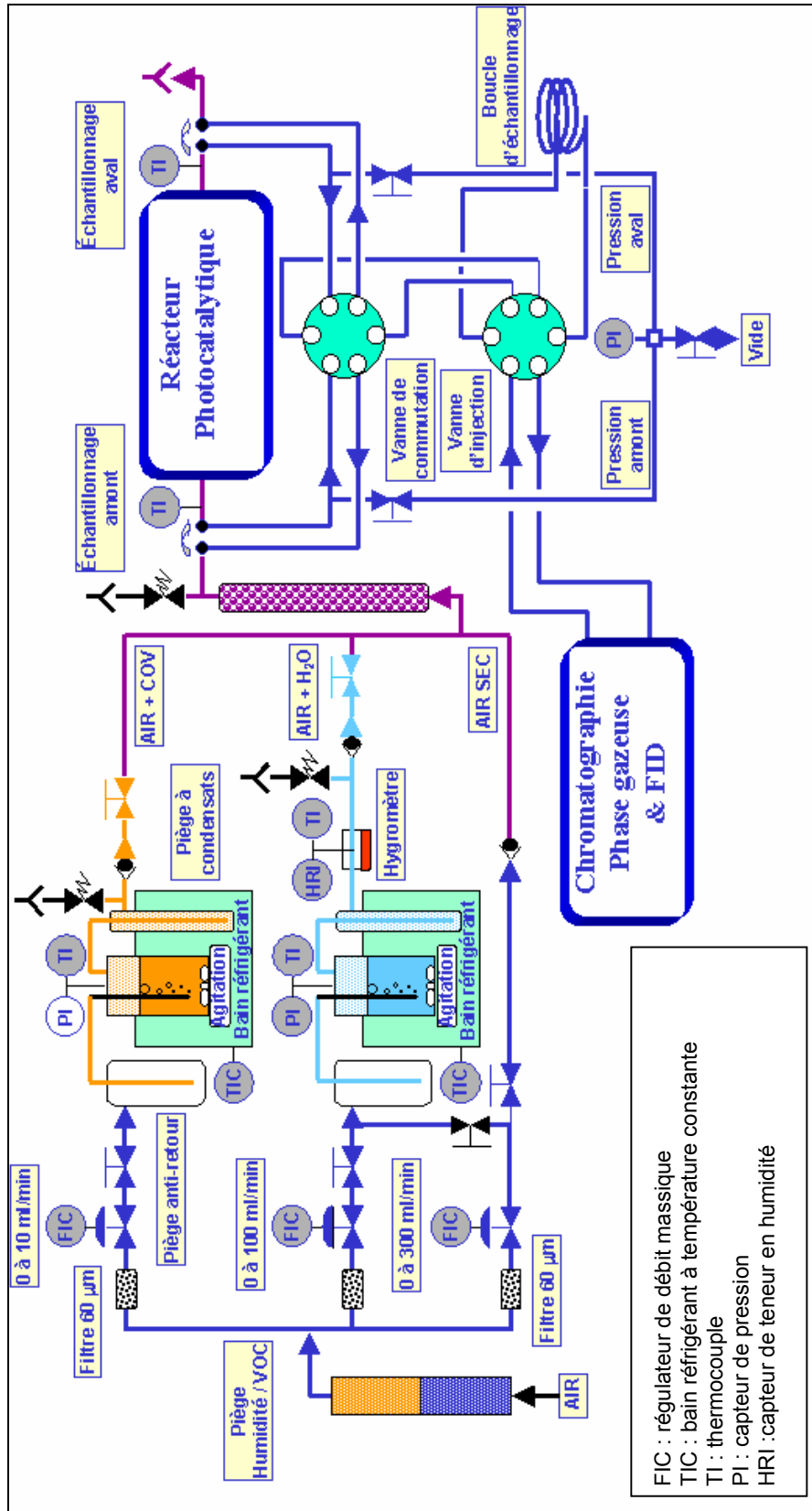
Conclusion

Un dispositif original de tests photocatalytique a été élaboré au laboratoire qui permet d'ajuster de façon simple les paramètres opératoires tels que le débit gazeux, la concentration en entrée de réacteur et le taux d'humidité relative.

Nous avons testé deux techniques d'élaboration de lits photocatalytiques tridimensionnels utilisant le procédé de stéréolithographie : par incorporation du catalyseur dans le support polymère et par imprégnation de celui-ci. Cette dernière méthode conduit à une plus grande efficacité des lits photocatalytiques. C'est donc cette méthode de fabrication qui est utilisée dans la suite du travail.

Annexe 2-1

Schéma détaillé du dispositif de tests photocatalytiques



Annexe 2-2

Profilomètre optique

On dispose d'un profilomètre optique UBM équipé d'une sonde microfocus. Cet appareil de mesure sans contact permet de rendre compte du relief d'un échantillon avec une très grande précision. Elle a été utilisée pour caractériser la photosensibilité de suspensions chargées de TiO₂ Degussa P25 (mesure de l'épaisseur polymérisée).

Le principe (Figure 2-22) est de focaliser un faisceau laser (780 nm) à la surface de l'échantillon par déplacement d'une lentille (3) (la focalisation se fait sur un diamètre de 1 µm). Le faisceau réfléchi par la surface de l'échantillon est récupéré et passe à travers un prisme (2). Lorsque le faisceau est correctement focalisé sur la surface de l'échantillon, le faisceau réfléchi est divisé en deux parties égales par le prisme et les deux photodiodes (5) reçoivent le même signal. Le capteur de niveau (4) enregistre alors le déplacement de la lentille donnant ainsi le profil de la surface de l'échantillon.

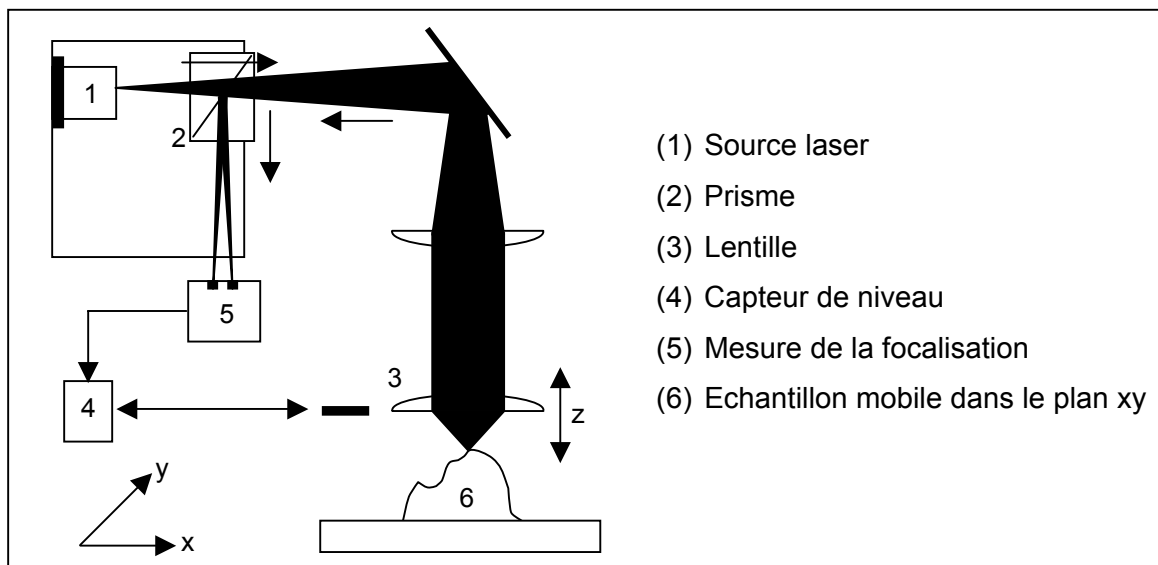


Figure 2-22. Schéma de principe du profilomètre optique.

Cette appareil permet de mesurer des profils d'amplitudes allant jusqu'à 1 mm (gamme +/- 500 µm), avec une précision maximale de 0,5 µm pour les déplacements latéraux et de 0,1 à 0,01 µm pour les déplacements verticaux.

Remarque : le profilomètre optique mesure une épaisseur polymérisée E_p maximale de 1 mm. Au-delà, E_p est mesurée à l'aide d'une caméra CCD (OLYMPUS) qui est un appareil de mesure beaucoup moins précis.

Annexe 2-3

Sphère intégratrice

Le polymère constituant les supports catalytiques et le catalyseur TiO₂ Degussa P25 sont des matériaux diffusant et réfléchissant (Figure 2-23). Pour établir leurs propriétés optiques il est donc nécessaire d'utiliser une sphère intégratrice.

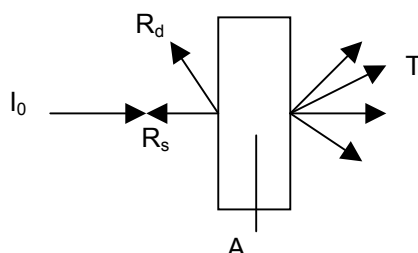


Figure 2-23. Chemin optique des rayons lumineux au sein d'un matériau diffusant. I_0 est l'intensité incidente, T la lumière transmise, A la lumière absorbée, R_s et R_d respectivement la lumière réfléchie spéculaire et diffuse.

Principe de la sphère intégratrice :

La sphère intégratrice est une sphère creuse recouverte d'une matière diffusante blanche et à l'intérieur de laquelle est placé un capteur collectant donnant un signal proportionnel au rayonnement total piégé par la sphère. Celle-ci permet d'estimer la quantité de lumière transmise T, appelée transmittance, et la quantité de lumière réfléchie de façon diffuse et spéculaire (R_d et R_s), appelée réflectance. L'absorbance A se calcule alors par la relation suivante : $A (\%) = 100 - R - T$.

La sphère que nous utilisons est de marque LABSPHERE et de type RSA PE 20 connectée à un spectromètre UV-visible. Le schéma général de l'appareillage est représenté sur la figure 2-24.

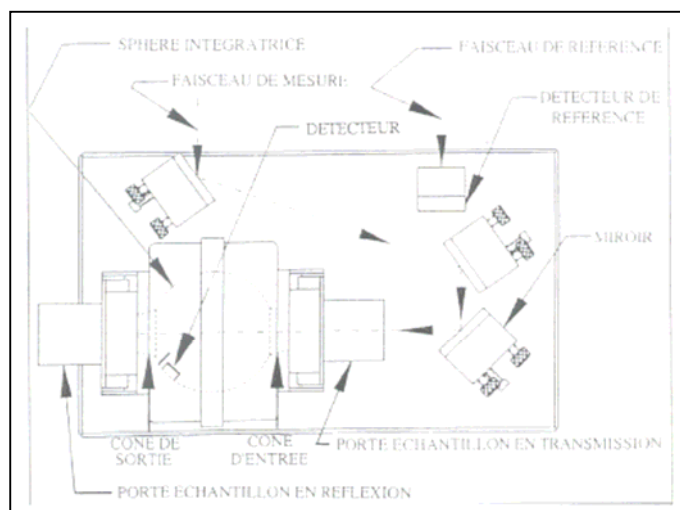


Figure 2-24. Schéma général de la sphère intégratrice.

Deux types de mesures doivent être effectuées :

- une mesure où l'échantillon est placé à 0° par rapport à l'axe de la sphère (Figure 2-25).
- une mesure où l'échantillon est placé à 8° par rapport à l'axe de la sphère (Figure 2-26).

La deuxième mesure à 8° permet d'estimer la réflexion dite spéculaire. A 0° , le rayon réfléchi repart dans la même direction que le rayon incident. Pour les autres grandeurs, la disposition à 0° ou à 8° ne change pas a priori les résultats.

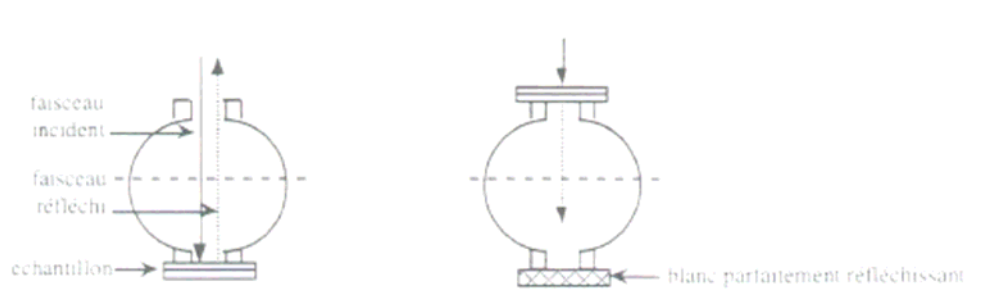


Figure 2-25. Mesure de réflexion (à gauche) et de transmission (à droite) à 0° .

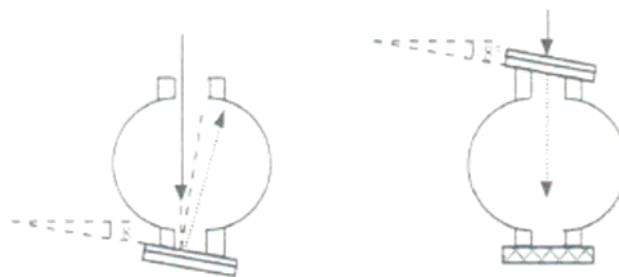


Figure 2-26. Mesure de réflexion (à gauche) et de transmission (à droite) à 8° .

Sur la figure 2-27 sont représentées à titre d'exemple, l'intensité transmise, absorbée et réfléchie d'une plaque de polymère (SI30) d'épaisseur $950 \mu\text{m}$.

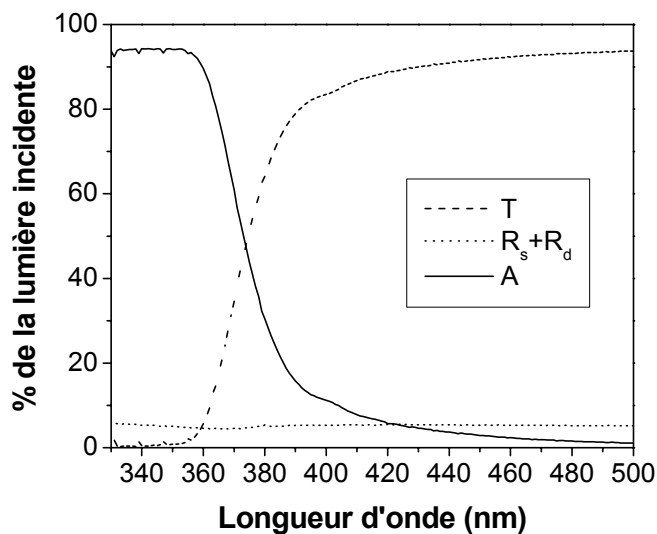


Figure 2-27. Intensité transmise, absorbée et réfléchie par une plaque de polymère SI30 d'épaisseur $950 \mu\text{m}$ en fonction de la longueur d'onde.

Nous observons sur la figure 26 que le polymère absorbe la lumière en-dessous de 400 nm . Par ailleurs, l'absorption de la lumière à 365 nm (longueur d'onde d'émission des lampes UV) est de 75% . Cette forte absorption aux alentours de $330\text{-}370 \text{ nm}$ est due à la présence de photoamorceurs dans la résine qui absorbent à ces longueurs d'onde afin d'amorcer la réaction de polymérisation lors de la mise en forme par stéréolithographie.

Chapitre 3 : Activité comparée de lits photocatalytiques de différentes géométries

L'efficacité du réacteur tubulaire, lorsqu'il est garni avec un lit photocatalytique tridimensionnel, dépend à la fois de la capacité de ce dernier à capter l'irradiation incidente et à sa capacité à favoriser un contact intime entre le catalyseur irradié et le polluant à dégrader. Un tel contact peut être obtenu par la création de turbulences au sein du lit et en évitant le plus possible des chemins préférentiels.

L'objectif du présent chapitre est d'élaborer des structures possédant des géométries favorables permettant d'obtenir un taux de conversion de méthanol maximum à la sortie du réacteur garni dans des conditions de fonctionnement données. Ces lits photocatalytiques sont conçus par la méthode d'imprégnation, c'est-à-dire que les supports sont d'abord fabriqués par stéréolithographie, puis rendus actifs en les recouvrant d'un dépôt de TiO₂ Degussa P25 (Cf. chapitre 2).

La première partie du chapitre est consacrée à la description des différents lits photocatalytiques et à l'évaluation de leur réactivité. Dans ce but, il a été procédé à des tests d'efficacité à l'aide du dispositif expérimental décrit dans la partie précédente.

La deuxième partie du chapitre vise à caractériser le réacteur garni en prenant en compte l'hydrodynamique de l'écoulement conditionnée par la présence des lits. C'est la raison pour laquelle, il a été choisi de représenter le réacteur par une cascade de réacteurs parfaitement agités.

Note : les tests d'efficacité pratiqués sur les lits photocatalytiques ont été réalisés dans les conditions standard de fonctionnement de l'unité de photocatalyse décrites dans le paragraphe 1.5 du chapitre 2.

I. Elaboration de lits photocatalytiques à géométrie favorable

I.1. Description des lits photocatalytiques

Les supports catalytiques sont dans un premier temps dessinés à l'aide du logiciel de CAO TopSolid. Ils ont des formes plus ou moins complexes comme le montre la figure 3-1.

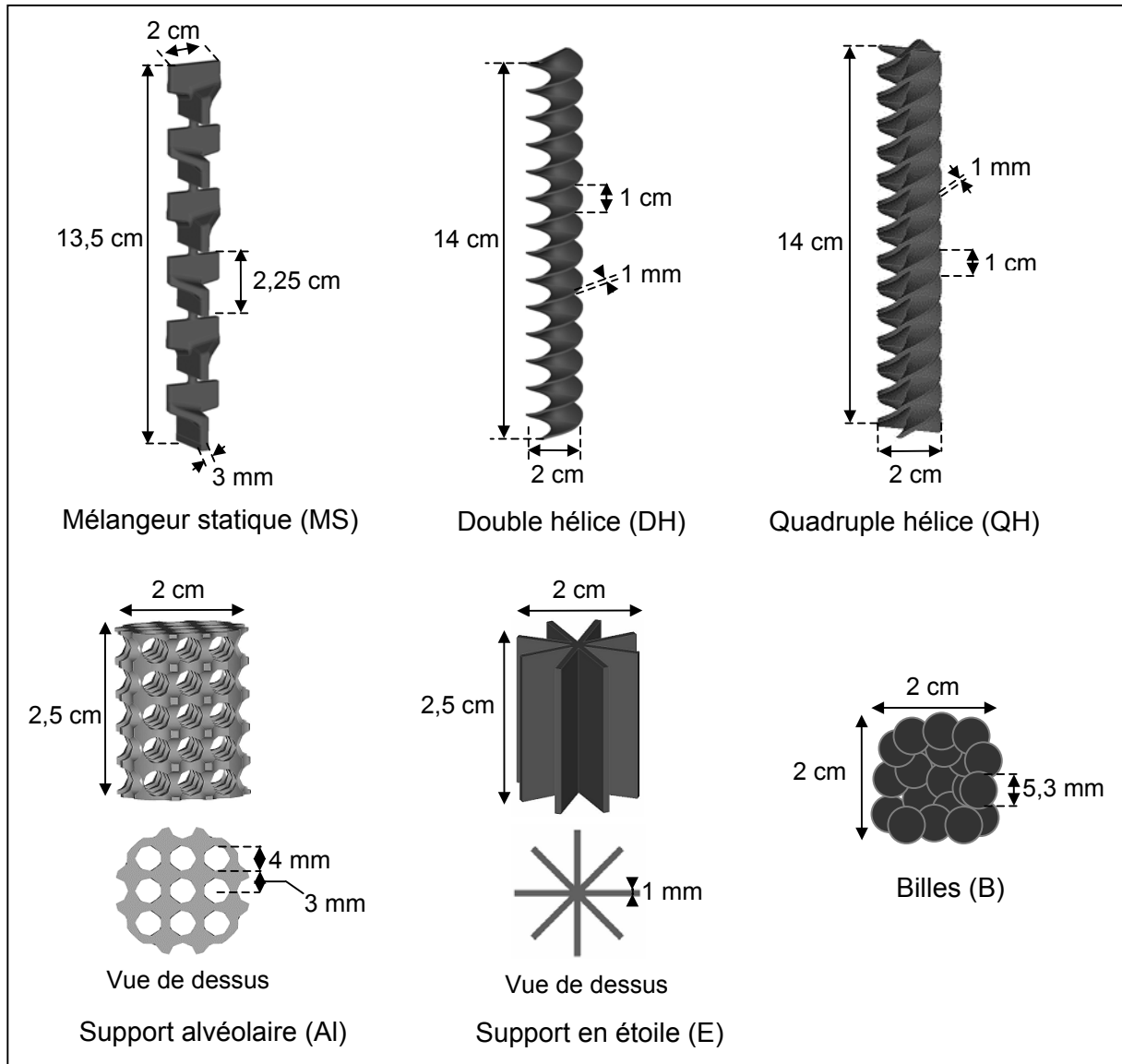


Figure 3-1. Représentation des supports catalytiques.

Le mélangeur statique (MS) : ce type de structure est couramment utilisé pour « casser » l'écoulement et obtenir ainsi un flux gazeux de concentration homogène. Utilisé en tant que support catalytique, il devrait favoriser un bon transfert de matière en effectuant un important brassage du flux gazeux. Cependant sa géométrie ne lui permet sans doute pas d'intercepter la totalité de l'irradiation parvenant jusqu'au tube du réacteur. En effet, en fonction de son orientation par rapport aux lampes, une partie de la lumière passe à côté du support et n'est pas absorbée par le catalyseur.

La double et la quadruple hélices (DH et QH) : ces supports sont inspirés des structures hélicoïdales décrites dans le chapitre 1 (§ III.1.6) [Ritchie et al., 1991]. Ces dernières ont été utilisées avec des réacteurs annulaires où l'irradiation provient d'une lampe en position centrale. Nous avons voulu savoir dans quelle mesure ce type de géométrie favoriserait l'efficacité d'un réacteur tubulaire où l'irradiation provient des côtés. La double hélice est

générée par rotation dans le plan xOy et par translation selon l'axe Oz d'une fine lamelle de longueur égale à 2 cm et d'épaisseur égale à 1 mm (Figure 3-2). Le pas de l'hélice est de 1 cm. La quadruple hélice est générée de la même manière mais à partir de deux lamelles perpendiculaires.

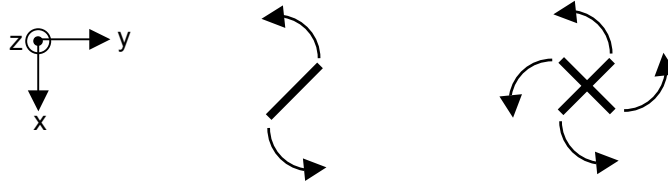


Figure 3-2. Représentation schématique de la construction des supports en hélice DH et QH.

Le support alvéolaire (A) : le support à géométrie alvéolaire est une structure poreuse qui peut être considérée comme un cylindre plein, percé de canaux horizontaux et de canaux verticaux espacés régulièrement. Les canaux verticaux favorisent l'écoulement du flux gazeux tandis que les canaux horizontaux permettent à la lumière de pénétrer à l'intérieur de la structure.

Le support en étoile (E) : il est constitué de huit ailettes disposées régulièrement autour d'un axe central. L'intérêt de ce support, est de permettre une bonne absorption de la lumière incidente, et de celle réfléchi par les ailettes. Cette énergie lumineuse ainsi récupérée pourrait augmenter éventuellement l'activité globale du lit.

Remarque : le support alvéolaire possède une géométrie qui lui permet également de récupérer une portion de la lumière réfléchi au sein de la structure.

Les billes (B) : il s'agit d'un lit de billes en polymère de diamètre moyen égal à 5,3 mm. Elles ont été réalisées de la même façon que les précédents supports, par la technique de stéréolithographie. Ce type de support a été choisi en raison de son utilisation fréquente dans les procédés de photocatalyse.

Les supports sont caractérisés par leur longueur L et leur surface S mais également par le taux volumique ϵ_R ¹ de remplissage du réacteur. Les lits photocatalytiques sont obtenus par imprégnation des supports sur une zone bien déterminée avec une charge surfacique de catalyseur suffisante ($\sigma > 0,9 \text{ mg/cm}^2$). La surface imprégnée s_C est à peu près la

¹ Le taux de remplissage du support ϵ_R dans le réacteur est calculé comme suit : $\epsilon_R = \frac{V_s}{V}$ où V_s est le volume du support catalytique et $V = \Omega L$ le volume du tube occupé par le support ($\Omega = 3,8 \text{ cm}^2$ est la section du tube). Le volume V_s , la longueur L et la surface S des supports sont des données accessibles grâce au logiciel TopSolid.

même pour tous les lits; il lui correspond une longueur h_C qui varie d'un lit à l'autre suivant la forme de ces derniers.

Les lits photocatalytiques sont constitués de deux zones : une zone imprégnée et une autre non imprégnée, donc inerte. Cette dernière, située avant la zone imprégnée, permet à l'écoulement de se stabiliser avant que celui-ci n'atteigne la zone active. Pour le lit alvéolaire et le lit en étoile, cette zone « tampon » consiste en plusieurs pièces superposées les unes sur les autres (quatre au total). Pour les billes, il s'agit de plusieurs billes de verre (diamètre environ égal à 6 mm) formant un lit inerte d'environ 5 cm de long.

Une photographie des lits catalytiques est donnée sur la figure 3-3. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 3-1.

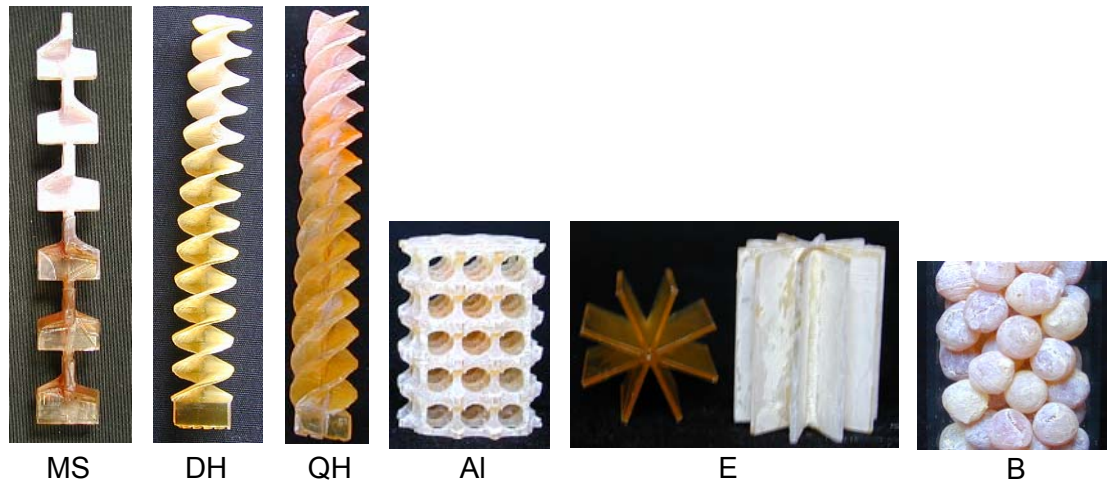


Figure 3-3. Photographies des différents lits photocatalytiques obtenus par imprégnation du support en polymère (la partie active des lits est constituée par le support recouvert d'un dépôt de catalyseur de couleur blanche ; la longueur de cette zone est égale à h_C).

Tableau 3-1. Caractéristiques des lits photocatalytiques obtenus par la méthode d'imprégnation.

	MS	DH	QH	AI	E	B
L (cm)	13,5	14	14	12,5	12,5	7
S (cm ²)	79	120	130	180	185	143
ϵ_R	0,20	0,14	0,26	0,18	0,20	0,41
h_C (cm)	6,7	4,2	4,0	2,5	2,5	2
s_C (cm ²)	39	36	38	38	37	39
σ (mg/cm ²)	0,97	1,03	0,92	1,05	1,47	1,15

I.2. Réactivité des lits photocatalytiques

I.2.1. Mesure du taux de conversion pour une surface de support imprégnée identique

Le réacteur tubulaire a été garni tour à tour avec les lits photocatalytiques possédant la même surface imprégnée. Pour chaque lit, le taux de conversion χ à la sortie du réacteur a été mesuré pour différentes valeurs de la concentration initiale C_0 comprises entre 0,13 et 1 mg/L et pour un débit gazeux Q supposé constant et égal à 425 mL/min. Les résultats sont représentés sur la figure 3-4.

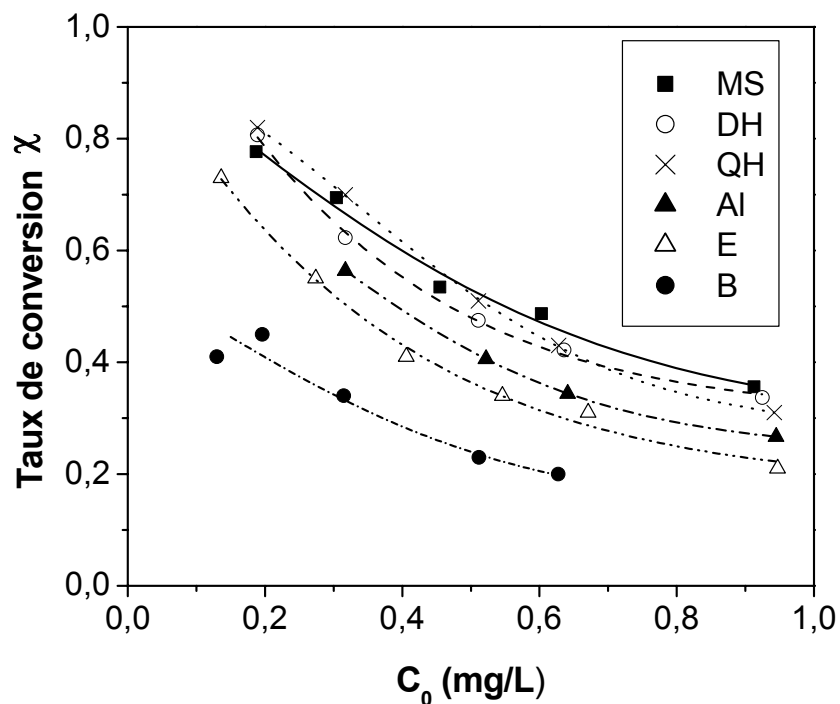


Figure 3-4. Taux de conversion mesurés pour les différents lits photocatalytiques en fonction de la concentration initiale C_0 à l'entrée du réacteur et pour un débit gazeux total Q égal à 425 mL/min.

Le taux de conversion à la sortie du réacteur est plus ou moins important suivant le lit photocatalytique qui le garnit. Cela montre que certains lits présentent une surface plus réactive que d'autres. Cette plus grande réactivité peut être due à une géométrie des lits plus appropriée ou provenir simplement du fait qu'étant imprégnés sur une plus grande longueur (h_C), ils sont soumis à un flux d'irradiation plus élevé. En effet, plus la longueur h_C du lit est grande, plus la longueur utile de lampe $H_{L,utile}$, c'est-à-dire celle donnant un flux incident non négligeable en direction des lits photocatalytiques, est importante (Figure 3-5). Cela rend l'interprétation des résultats peu aisée. Par exemple, les lits hélicoïdaux, imprégnés sur une surface et une longueur à peu près égales, donnent environ le même taux de conversion.

On peut donc supposer que ces deux lits ont une réactivité semblable. De même il est possible de comparer la réactivité du lit alvéolaire avec celle du lit en étoile (même $h_c : A_l > E$). En revanche, on ne peut rien conclure quant à la réactivité relative du mélangeur statique et du lit de billes par rapport aux autres lits. Le seul moyen de comparer l'efficacité des lits photocatalytiques est donc de mesurer le taux de conversion pour une même longueur imprégnée (c'est donc la surface imprégnée s_c qui varie).

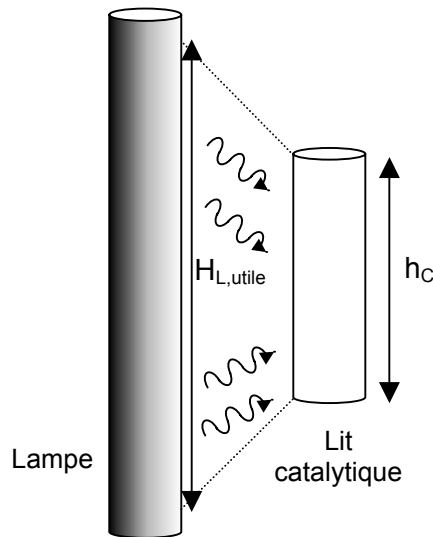


Figure 3-5. Schéma représentant la longueur de lampe $H_{L,utile}$ réellement efficace pour un support catalytique imprégné sur une longueur h_c .

1.2.2. Taux de conversion en fonction de la longueur de support imprégnée

Pour comparer l'efficacité des différents lits photocatalytiques qui garnissent le réacteur, une expérience simple consisterait à déterminer le taux de conversion χ pour une longueur imprégnée fixe ou mieux de tracer ce taux de conversion en fonction de h_c . Le lit qui nécessite la longueur imprégnée la plus petite pour un taux d'abattement donné peut être considéré comme le plus efficace. A défaut de mesures expérimentales, il est possible de calculer χ pour différentes longueurs de lits photocatalytiques (h_c) à partir des courbes de la figure 3-4, en effectuant le raisonnement explicité ci-dessous.

Considérons, par exemple, le cas du mélangeur statique (Figure 3-6) :

- *Taux de conversion pour une longueur h_c :*

Soit une concentration initiale fictive notée C_0 , par exemple égale à 0,8 mg/L. Le taux de conversion associé est χ_0 . Il correspond au taux de conversion de méthanol pour une longueur imprégnée h_c égale à 6,7 cm. La concentration de sortie, notée C_1 , vérifie alors :
 $C_1 = C_0 - \chi_0 C_0$.

▪ Taux de conversion pour une longueur $2h_C$:

En considérant C_1 comme la nouvelle concentration initiale, il est possible d'estimer un taux de conversion correspondant, noté χ_1 . La concentration de sortie est C_2 telle que : $C_2 = C_1 - \chi_1 C_1$.

Le taux de conversion, noté $\chi(2)$ et défini tel que $\chi(2) = 1 - C_2/C_0$, est celui obtenu pour une longueur imprégnée égale à $2h_C$.

Finalement, le taux de conversion peut être prédit pour une longueur de lit égale à nh_C par la relation suivante :

$$\chi(n) = 1 - \frac{C_n}{C_0} \quad (3-1)$$

n est un entier naturel ($n \geq 0$).

Notons que ce raisonnement est valable à condition, d'une part, que le régime hydrodynamique se conserve tout au long du réacteur (c'est-à-dire que la concentration reste à peu près homogène sur une section droite du tube du réacteur) (limitation physique) et d'autre part, que les produits de la réaction n'influencent pas trop la dégradation photocatalytique du méthanol (limitation chimique). Sous réserve que ces phénomènes n'altèrent pas trop la cinétique, on peut comparer qualitativement l'efficacité des différentes structures.

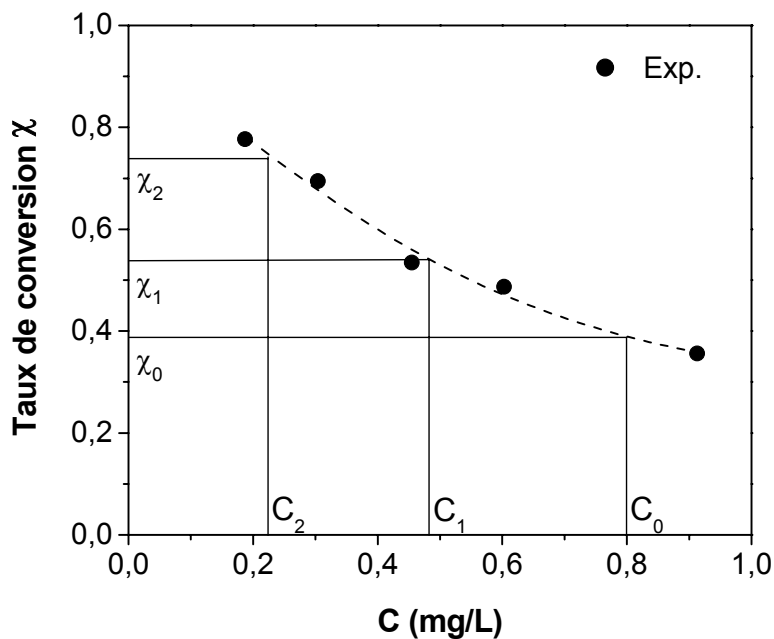


Figure 3-6. Construction graphique permettant d'estimer le taux de conversion en fonction de la longueur h_C partant d'une concentration initiale C_0 (cas du mélangeur statique).

La figure 3-7 représente les taux de conversion estimés par la méthode graphique pour différentes longueurs imprégnées des supports catalytiques lorsque la concentration initiale C_0 est égale à 0,8 mg/L et le débit égal à 425 mL/min. (Les constructions graphiques aboutissant à ce résultat sont montrées dans l'annexe 3-1).

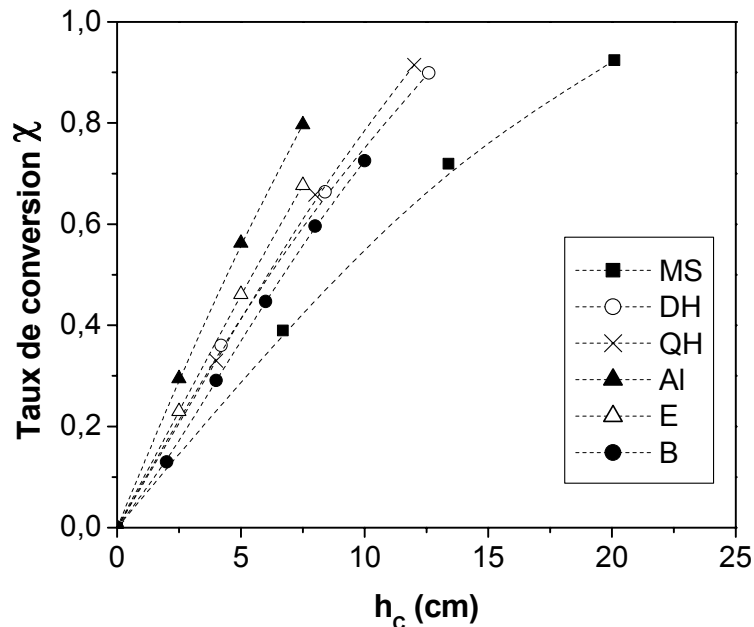


Figure 3-7. Taux de conversion estimés en fonction de la longueur de support imprégnée h_c (méthode graphique) ; $C_0 = 0,8$ mg/L ; $Q = 425$ mL/min.

La figure 3-7 montre que la longueur à imprégner afin d'avoir un taux de conversion désiré, dépend fortement de la géométrie du support catalytique. Plus cette longueur est faible, plus le lit photocatalytique est réactif et le réacteur efficace. On obtient le classement suivant par ordre décroissant de réactivité : AI>E>QH>DH>B>MS. Il semble que le support alvéolaire et le support en étoile possèdent tous deux, la géométrie la plus favorable conduisant à des lits plus réactifs.

Plusieurs interprétations peuvent être avancées pour expliquer ces résultats :

- Certains supports, tels que le mélangeur statique ou les supports hélicoïdaux ont sans doute une géométrie moins favorable pour capter l'irradiation incidente ce qui nuit à leur réactivité.
- En ce qui concerne le lit de billes, qui absorbe certainement la majeure partie du flux d'irradiation arrivant au niveau du tube du réacteur, le manque d'efficacité pourrait provenir d'un temps de résidence plus faible dû à un taux de remplissage relativement élevé et du gaz qui s'écoule donc plus vite dans l'espace vide laissé par le lit. Une autre explication consisterait à supposer que les limitations proviennent à la fois du fait que les zones situées au centre du lit ne voient pas l'irradiation et ne peuvent pas participer à la

dégradation photocatalytique du polluant (méthanol) et du fait que les zones irradiées, situées à la périphérie, ne sont pas suffisamment alimentées en polluant à cause d'un faible transfert de matière radial.

- Par ailleurs, dans le cas de limitations à cause du transfert de matière externe engendrant des gradients de concentration dans la couche limite de diffusion, l'efficacité des lits photocatalytiques dépend de leur capacité à générer de la turbulence locale améliorant ainsi la diffusion du polluant dans cette couche. Notons par ailleurs que la diffusion interne dans les interstices du catalyseur n'est certainement pas limitante dans la mesure où le dépôt de catalyseur a une épaisseur très faible de l'ordre de quelques microns.

I.3. Optimisation de la géométrie des structures alvéolaires et en étoile

Dans le paragraphe précédent, il a été observé que la structure alvéolaire et la structure en étoile donnaient de bons résultats en terme de réactivité. La géométrie de ces structures a été légèrement modifiée afin de voir s'il était possible de gagner encore plus en efficacité. Pour le support alvéolaire, différentes géométries ont été testées en faisant varier le diamètre des canaux entre 2 et 6 mm. Pour le support en étoile, c'est le nombre d'ailettes que nous avons fait évoluer entre 4 et 10.

Les tableaux 3-2 et 3-3 décrivent les structures alvéolaires et étoilées qui ont été testées ; elles sont notées respectivement Al_d et $E_{N_{ailettes}}$, d étant le diamètre des canaux des supports alvéolaires et $N_{ailettes}$ le nombre d'ailettes des étoiles. La partie inerte des lits servant à la stabilisation de l'écoulement est constituée comme précédemment de plusieurs éléments superposés.

Tableau 3-2. Caractéristiques géométriques des structures alvéolaires.

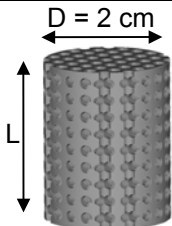
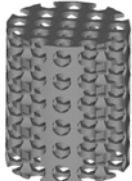
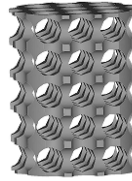

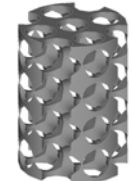
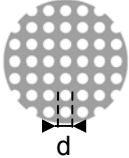




	Al_2	Al_3	Al_4	Al_5	Al_6
Vue en perspective					
Vue de dessus					
d (mm)	2	3	4	5	6
ϵ_R	0,37	0,22	0,18	0,17	0,14
h_C (cm)	2,8	2,4	2,5	3	2,8
s_C (cm ²)	83	51	40	41	29
σ (mg/cm ²)	0,93	0,98	1,05	1,00	1,2

Tableau 3-3. Caractéristiques géométriques des structures en étoile.

	E ₄	E ₆	E ₈	E ₁₀
Vue en perspective				
Vue de dessus				
ε_R	0,10	0,15	0,20	0,24
h_C (cm)	2,5	2,5	2,5	2,5
s_C (cm ²)	20	30	38	44
σ (mg/cm)	1,1	1,15	1,06	1,12

Les lits alvéolaires et en étoile ont été introduits successivement dans le réacteur afin d'être soumis à des tests d'efficacité. Ces tests ont consisté comme précédemment à mesurer le taux de conversion en sortie de réacteur pour différentes valeurs de la concentration initiale C_0 et pour un débit gazeux Q de 425 mL/min.

La figure 3-8 représente les résultats obtenus avec les lits alvéolaires pour des concentrations initiales égales à 0,27 et 0,67 mg/L. Dans la mesure où les lits alvéolaires possèdent des longueurs h_C légèrement différentes², c'est un taux de conversion corrigé par

le rapport $\frac{h_{C,ref}}{h_C}$ qui est représenté en fonction du diamètre des canaux des structures (la

longueur $h_{C,ref} = 2,5$ cm correspond à une longueur prise comme référence). Le taux de

conversion $\chi \frac{h_{C,ref}}{h_C}$ ainsi représenté correspond au taux de conversion qui aurait été mesuré

si les structures alvéolaires avaient été testées avec une même hauteur h_C égale à 2,5 cm.

La figure 3-9 représente quant à elle les résultats obtenus avec les lits en étoiles. Le taux de conversion mesuré pour des concentrations initiales égales à 0,41, 0,67 et 0,94 mg/L, est tracé en fonction du nombre d'ailettes de l'étoile.

²La longueur h_C varie légèrement d'un support alvéolaire à l'autre. Ceci est dû essentiellement à des raisons pratiques au moment de la construction. En effet, il a fallu adapter la taille des supports pour ne pas stopper la construction en plein milieu d'un canal horizontal ce qui aurait eu pour effet de fragiliser les supports sur l'une des bases.

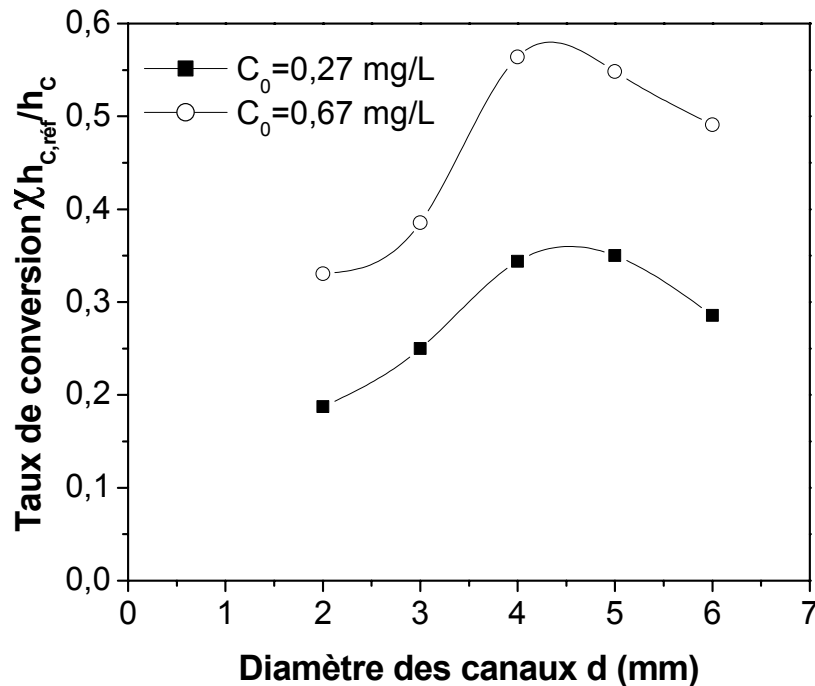


Figure 3-8. Taux de conversion $\chi h_{C,réf}/h_C$ en fonction du diamètre des canaux des structures alvéolaires obtenus pour des concentrations initiales C_0 égales à 0,27 et 0,67mg/L et un débit gazeux Q de 425 mL/min ($h_{C,réf}=2,5$ cm est une longueur de référence).

La figure 3-8 montre qu'il existe un diamètre de canal optimal situé entre 4 et 5 mm pour lequel l'efficacité de dégradation est maximale.

Etant donné que le temps de résidence est plus faible dans les structures Al_2 et Al_3 que dans Al_4 et Al_5 , à cause d'un taux de remplissage plus grand, il est normal de trouver que le rendement au passage à travers les lits Al_2 et Al_3 est plus faible.

Une autre interprétation peut être la suivante : lorsque le diamètre des canaux est petit (Al_2 et Al_3), la pénétration de la lumière à l'intérieur de la structure est défavorisée. La surface interne est très peu irradiée et ne participe quasiment pas à la dégradation photocatalytique. Celle-ci se fait uniquement en périphérie, là où se concentre l'irradiation. La limitation pourrait provenir d'un mauvais transfert de matière radial qui fait que les zones irradiées ne sont pas suffisamment approvisionnées en polluant (cas du lit de billes).

Par ailleurs, le manque de réactivité du lit Al_6 par rapport à Al_4 et Al_5 peut être expliqué par le fait que cette structure absorbe moins de lumière à cause d'une porosité plus grande. Un bon compromis entre un temps de résidence suffisant, une absorption importante et un bon transfert de matière radial serait donc obtenu pour les structures Al_4 et Al_5 .

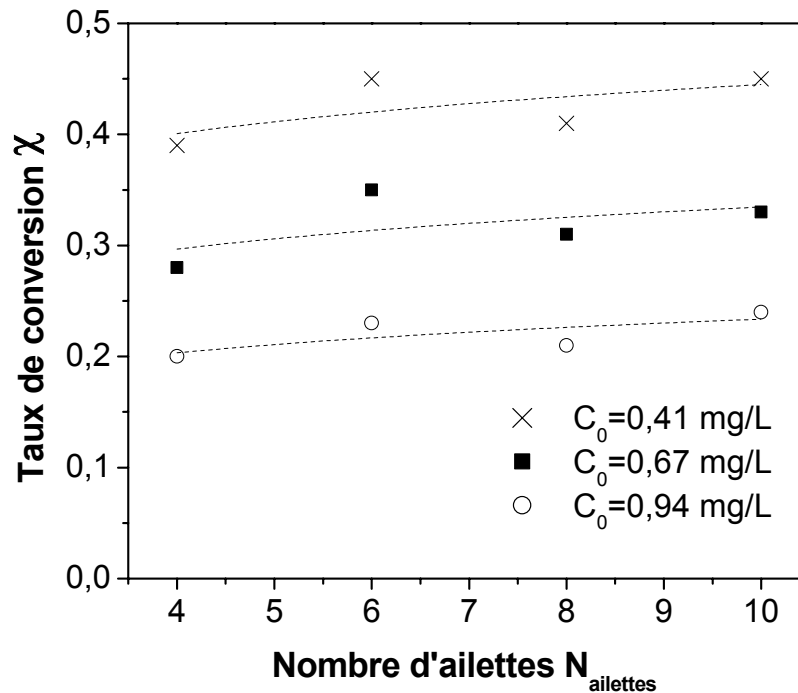


Figure 3-9. Taux de conversion obtenus avec les structures en étoile pour une concentration initiale C_0 égale à 0,41, 0,67 et 0,94 mg/L et un débit gazeux Q de 425 mL/min.

On observe sur la figure 3-9, que l'activité photocatalytique semble légèrement augmenter en fonction du nombre d'ailettes de l'étoile. Cette augmentation est probablement due au fait que l'absorption de la lumière incidente est favorisée par un nombre d'ailettes de plus en plus important.

Les interprétations avancées pour expliquer les résultats concernant les lits alvéolaires et en étoile sont discutées dans le chapitre 4 à partir d'une modélisation de la distribution de l'irradiation dans ces structures particulières.

II. Représentation du réacteur par une cascade de réacteurs parfaitement agités

II.1. Hypothèses de calcul et grandeurs utilisées

La partie du réacteur occupée par le lit photocatalytique (partie imprégnée de longueur h_c) est divisée en J réacteurs qui se déversent les uns dans les autres, du premier au dernier, et sans aucune possibilité de retour du gaz en arrière. Chaque réacteur est constitué d'une

phase fluide, le gaz en écoulement et d'une phase stationnaire, le support recouvert de catalyseur (Figure 3-10).

La théorie qui est présentée dans ce paragraphe repose sur les hypothèses suivantes :

- Les réacteurs constituant la cascade ont tous une longueur égale à $\frac{h_c}{J}$.
- Les volumes de la phase mobile et de la phase stationnaire sont respectivement $V_{G,j}$ et $V_{S,j}$. Ils sont les mêmes pour tous les réacteurs constituant la cascade et tels que :

$$V_{G,j} + V_{S,j} = \frac{V}{J} \text{ où } V = \Omega h_c \text{ représente le volume de réacteur occupé par la zone active}$$

du lit ($\Omega = 3,8 \text{ cm}^2$ est la section du tube du réacteur). La constante $\varepsilon_R = \frac{JV_{S,j}}{V}$ caractérise

le taux de remplissage du réacteur par le lit photocatalytique.

- La concentration dans la phase mobile du réacteur de rang j est supposée uniforme et notée C_j .
- La concentration de méthanol étant très faible, on suppose que sa variation n'a pas d'incidence sur la valeur du débit gazeux Q au sein de la cascade.
- Le débit gazeux Q est considéré comme constant durant toute la traversée de la cascade (régime isotherme et isobare). La vitesse u du gaz dans le garnissage est alors définie par

$$\text{la relation suivante : } u = \frac{u_0}{1 - \varepsilon_R} \text{ avec } u_0 = \frac{Q}{\Omega} \text{ la vitesse en l'absence de lit}$$

photocatalytique.

- La cinétique de dégradation du méthanol peut être représentée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood [Kim et al., 2002]. La vitesse de réaction dans le réacteur de rang j est alors proportionnelle au taux de recouvrement moyen θ_j de la surface catalytique :

$$r_j = k\theta_j \text{ avec } \theta_j = \frac{KC_j}{1 + KC_j}.$$

Le choix a été fait de rapporter la vitesse de réaction r_j à l'unité de longueur du réacteur.

K est la constante d'adsorption du méthanol sur la surface du catalyseur en supposant qu'il n'y a pas de compétition d'adsorption entre le méthanol et d'autres espèces réactives. Elle est exprimée en L/mg.

k est la constante de vitesse apparente de la réaction (mg/m/min). Elle rend compte de l'activité moyenne du lit photocatalytique qui garnit le réacteur. Cette activité dépend de la quantité de photons absorbés, et des phénomènes de transport du polluant en général pouvant influencer la cinétique de dégradation (dispersion du polluant, diffusion dans la couche limite).

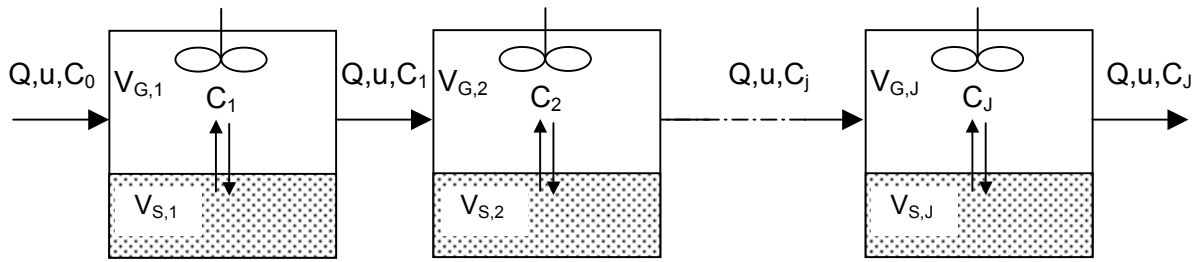


Figure 3-10. Modèle de la cascade de réacteurs parfaitement agités.

II.2. Bilan de matière dans le réacteur de rang j et expression du taux de conversion à la sortie de la cascade

Le bilan de matière au niveau du réacteur de rang j donne :

$$uC_j = uC_{j-1} - \frac{h_c}{J} r_j \quad (3-2)$$

Compte tenu des grandeurs précisées ci-dessus, il vient l'équation bilan globale caractérisant la cascade de réacteurs :

$$C_j = C_{j-1} - \frac{h_c(1-\varepsilon_R)kKC_j}{JQ(1+KC_j)} \quad (3-3)$$

Le taux de conversion théorique χ_j à la sortie de la cascade s'exprime selon la relation :

$$\chi_j = 1 - \frac{C_j}{C_0} \quad (3-4)$$

C_0 et C_j sont les concentrations dans le flux gazeux respectivement à l'entrée et à la sortie de la cascade de réacteurs.

Compte tenu de l'équation (3-3), χ_j dépend des conditions de fonctionnement du réacteur (concentration initiale C_0 et débit gazeux Q), du nombre J de réacteurs constituant la cascade, et des constantes k et K caractérisant la cinétique selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ces trois derniers paramètres doivent être déterminés afin de caractériser l'efficacité du réacteur garni.

II.3. Détermination du nombre J de réacteurs en série

Le nombre J de réacteurs en série constituant la cascade a été déterminé par mesure de la distribution des temps de séjour (DTS) dont le principe est expliqué ci-dessous.

II.3.1. Définition de la DTS

Toutes les molécules arrivant dans un réacteur ne transitent pas forcément de la même façon, ce qui fait qu'elles restent plus ou moins longtemps à l'intérieur avant d'en sortir. On définit alors le temps de séjour t_s d'une molécule, comme le temps qu'elle passe au total dans le réacteur.

La distribution des temps de séjour $E(t_s)$ est donnée par l'équation suivante [Villiermaux, 1995] :

$$E(t_s) = \frac{C(t_s)}{\int_0^{\infty} C(t_s) dt_s} = \frac{y(t_s)}{\sum_0^n y(t_s) \Delta t_s} \quad (3-5)$$

$E(t_s)dt_s$ représente la fraction de fluide ayant un temps de séjour compris entre t_s et $t_s + dt_s$.

$C(t_s)$ est la concentration de molécules sortant du réacteur au temps t_s .

$y(t_s)$ est une grandeur mesurable, proportionnelle à $C(t_s)$, et fonction du détecteur choisi.

Δt_s est l'intervalle de temps entre chaque mesure.

L'indice n est le nombre de mesures effectuées.

La DTS permet de caractériser le type de réacteur en présence : si les molécules possèdent toutes le même temps de séjour, le réacteur est piston et le signal $E(t_s)$ mesuré est un pic très étroit ; si les molécules ont des temps de séjour variables, on obtient un pic plus ou moins étalé et symétrique qui traduit l'écartement par rapport au cas idéal du piston.

II.3.2. Obtention des courbes de DTS par la méthode des traceurs

La méthode des traceurs consiste à injecter une petite quantité d'un gaz traceur à l'entrée du réacteur et de mesurer sa concentration dans le courant de sortie comme une fonction du temps. L'injection doit être aussi rapide que possible pour être considérée comme une injection *Dirac* d'une part et pour ne pas perturber l'écoulement du gaz vecteur d'autre part. Notons que la DTS doit être effectuée sur un réacteur entièrement garni ; dans le cas contraire, on obtient une courbe de DTS qui est due à la fois à la partie du réacteur garnie et à celle non garnie, ce qui fausse les résultats. Etant donné que les lits photocatalytiques ont

des longueurs différentes, il faudrait a priori effectuer la DTS sur des réacteurs de taille adaptée à chaque cas ce qui n'est pas facile d'un point de vue pratique.

Pour résoudre ce problème, nous avons suivi le protocole suivant :

- Le dispositif expérimental utilisé est celui de la figure 3-11. Le réacteur tubulaire mesure 21 cm de long (L') et possède une section Ω de $3,8 \text{ cm}^2$. Les supports catalytiques y sont tour à tour introduits afin d'occuper toute la longueur du tube. Le réacteur est surmonté d'un détecteur TCD (Détecteur de conductivité thermique) qui mesure la différence de conductivité thermique entre le gaz vecteur (N_2) et le gaz traceur (H_2). Pour plus de sensibilité, il faut veiller à ce que les deux gaz possèdent une conductivité très différente à la température du détecteur. Celle-ci a également une influence sur la détection du gaz traceur : elle a été réglée à 50°C . Par ailleurs, un septum a été placé juste en dessous de l'entrée du réacteur pour y injecter le gaz traceur ($t_s = 0 \text{ sec}$) à l'aide d'une seringue de volume $250 \mu\text{L}$. Les mesures ont ainsi été effectuées à un débit de gaz fixé à 70 mL/min (débit maximal permis par l'appareillage).

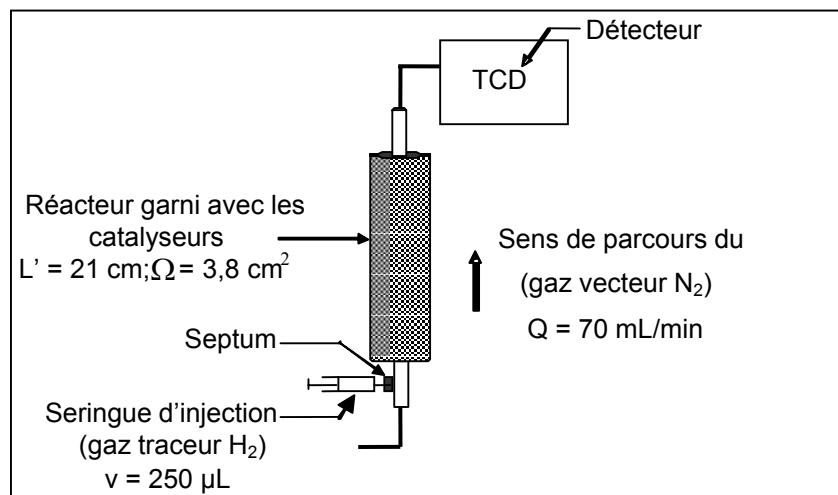


Figure 3-11. Dispositif expérimental ayant servi à la détermination des courbes de DTS.

A partir des points expérimentaux de DTS, il est possible d'estimer le nombre J' qui représente le nombre de réacteurs en série auxquels est équivalent le réacteur garni avec les supports sur une longueur L' :

$$E(t_s) = \left(\frac{J'}{\tau}\right)^{J'} \frac{t_s^{J'-1} \exp\left(-\frac{J't_s}{\tau}\right)}{(J'-1)!} \quad (3-6)$$

$\tau = \frac{L'}{u} = \frac{L'\Omega(1-\varepsilon_R)}{Q}$ est le temps de passage du gaz dans le réacteur garni ; u est la vitesse d'écoulement dans le garnissage correspondant au débit Q .

- Le nombre J' de réacteurs constituant la cascade est lié aux conditions du système par la relation suivante [Villermaux, 1995] :

$$2(J'-1) = \frac{uL'}{D_{ax}} \quad (3-7)$$

D_{ax} est un coefficient caractérisant la dispersion axiale des molécules (tendance des molécules à s'étaler parallèlement au sens de l'écoulement). Il est exprimé en m^2/s . Il dépend a priori de la vitesse d'écoulement du gaz dans le réacteur garni avec les supports catalytiques et de la géométrie de ces derniers. Plus il est élevé, plus l'écoulement s'écarte de l'écoulement piston.

L'équation (3-7) peut s'écrire également pour le nombre J de réacteurs en série correspondant à une hauteur h_c (c'est le nombre que nous cherchons à déterminer) :

$$2(J-1) = \frac{uh_c}{D_{ax}} \quad (3-8)$$

En combinant les équations (8) et (9), on en déduit le nombre J qui s'exprime en fonction de J' , L' et h_c selon :

$$J = 1 + (J'-1) \frac{h_c}{L'} \quad (3-9)$$

Sur les figures 3-12 à 3-14 sont représentés les résultats de DTS obtenus pour les différentes structures garnissant le réacteur de longueur L' . Le tableau 3-4 donne les valeurs du temps de passage τ , de J' et de h_c , nécessaires à la détermination du paramètre J . Ce dernier est peu élevé du fait essentiellement de la longueur petite des lits photocatalytiques (h_c).

Notons par ailleurs, que le nombre J ainsi déterminé est valable uniquement dans les conditions des mesures de DTS, c'est-à-dire pour un débit gazeux Q égal à 70 mL/min. Or ce que nous recherchons, c'est une valeur de J caractérisant les lits fonctionnant à un débit plus élevé égal à 425 mL/min. L'appareillage ne permettant pas de mesurer J pour de tels débits, nous avons pris la valeur de J déterminé à 70 mL/min (Tableau 3-4), en l'arrondissant à l'entier le plus proche³. Cela revient à considérer J indépendant du débit gazeux.

³ La cascade de réacteurs ne peut être constituée que par un nombre entier de réacteurs en série.

Tableau 3-4. Valeurs des grandeurs τ , J' , h_c et J relatifs aux lits photocatalytiques.

Structures	τ (s)	J'	h_c (cm)	J
MS	54,7	12	6,7	4,5
DH	58,8	15	4,2	3,8
QH	50,6	15	4,0	3,7
B	40,1	20	2,0	2,8
Al ₂	43,1	14	2,8	2,7
Al ₃	53,4	14	2,4	2,5
Al ₄	56,1	10	2,5	2,1
Al ₅	56,8	11	3,0	2,4
Al ₆	58,8	11	2,8	2,3
E ₄	61,6	9	2,5	2,0
E ₆	58,1	10	2,5	2,1
E ₈	54,7	9	2,5	2,0
	52,0	13	2,5	2,4

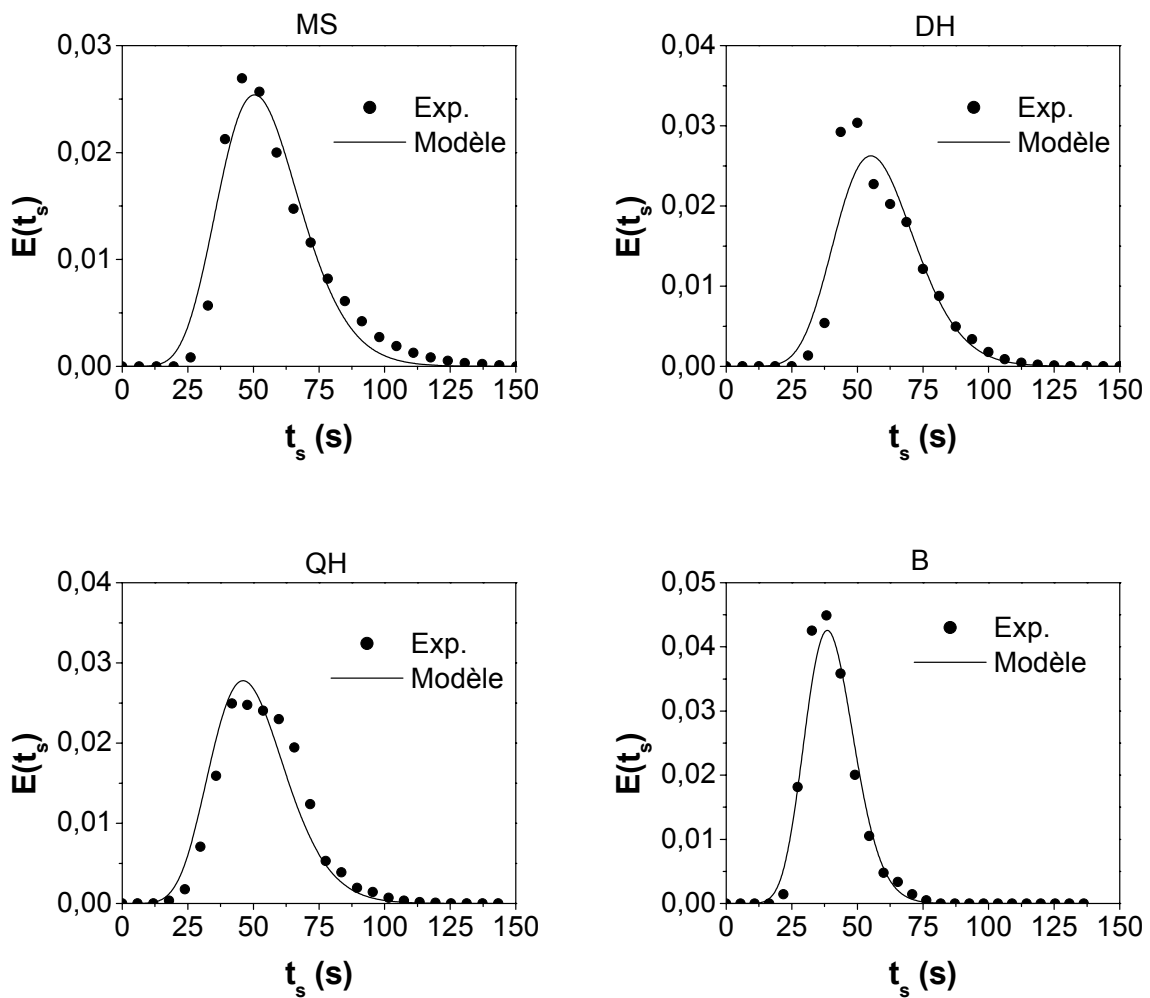


Figure 3-12. Courbes de DTS obtenues pour les supports MS, DH, Q et des billes (B) de verre de diamètre environ égal à 5 mm ; Longueur du lit $L' = 21$ cm ; Débit gazeux $Q = 70$ mL/min.

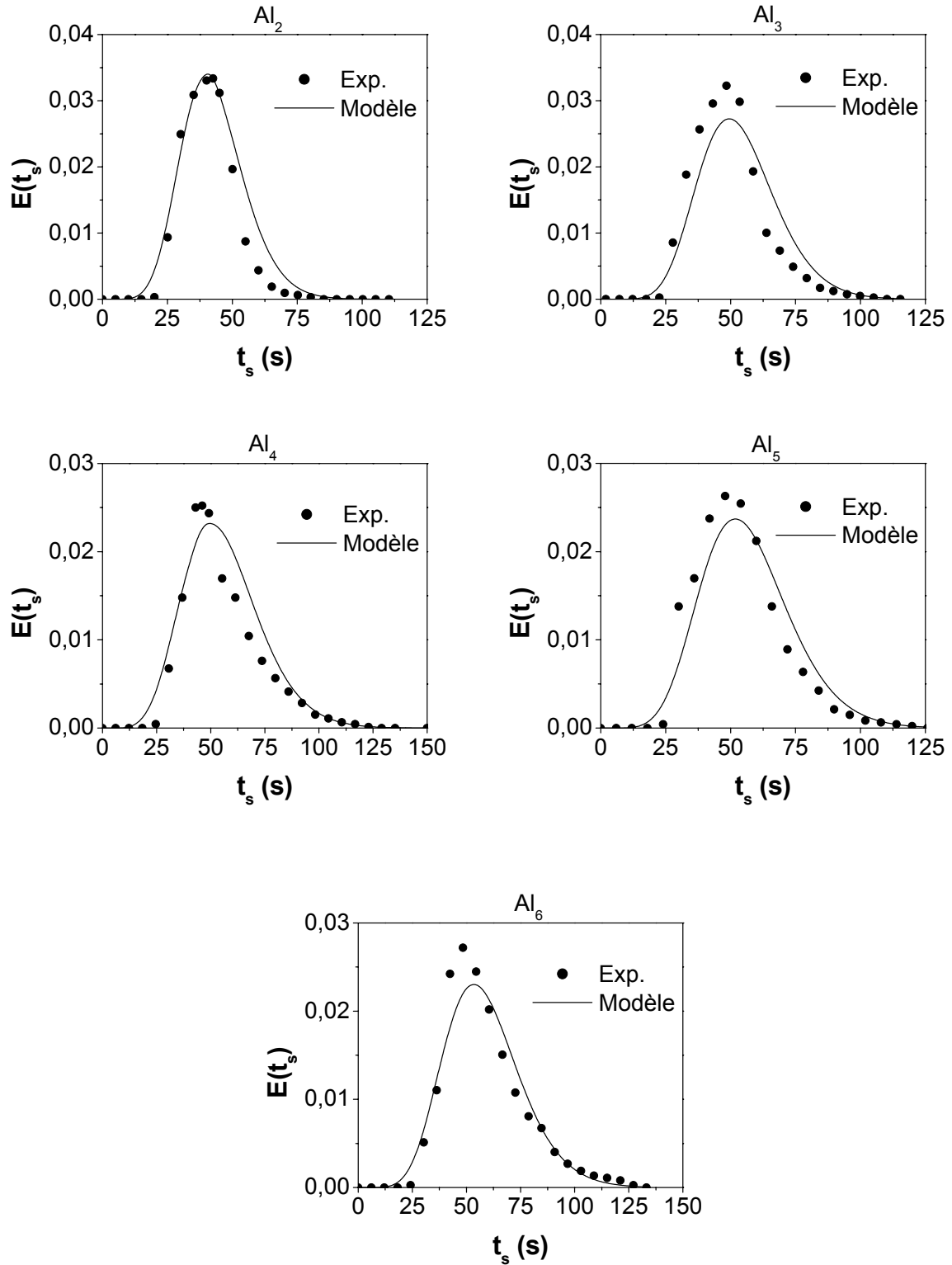


Figure 3-13. Courbes de DTS obtenues pour le réacteur garni avec les supports alvéolaires.

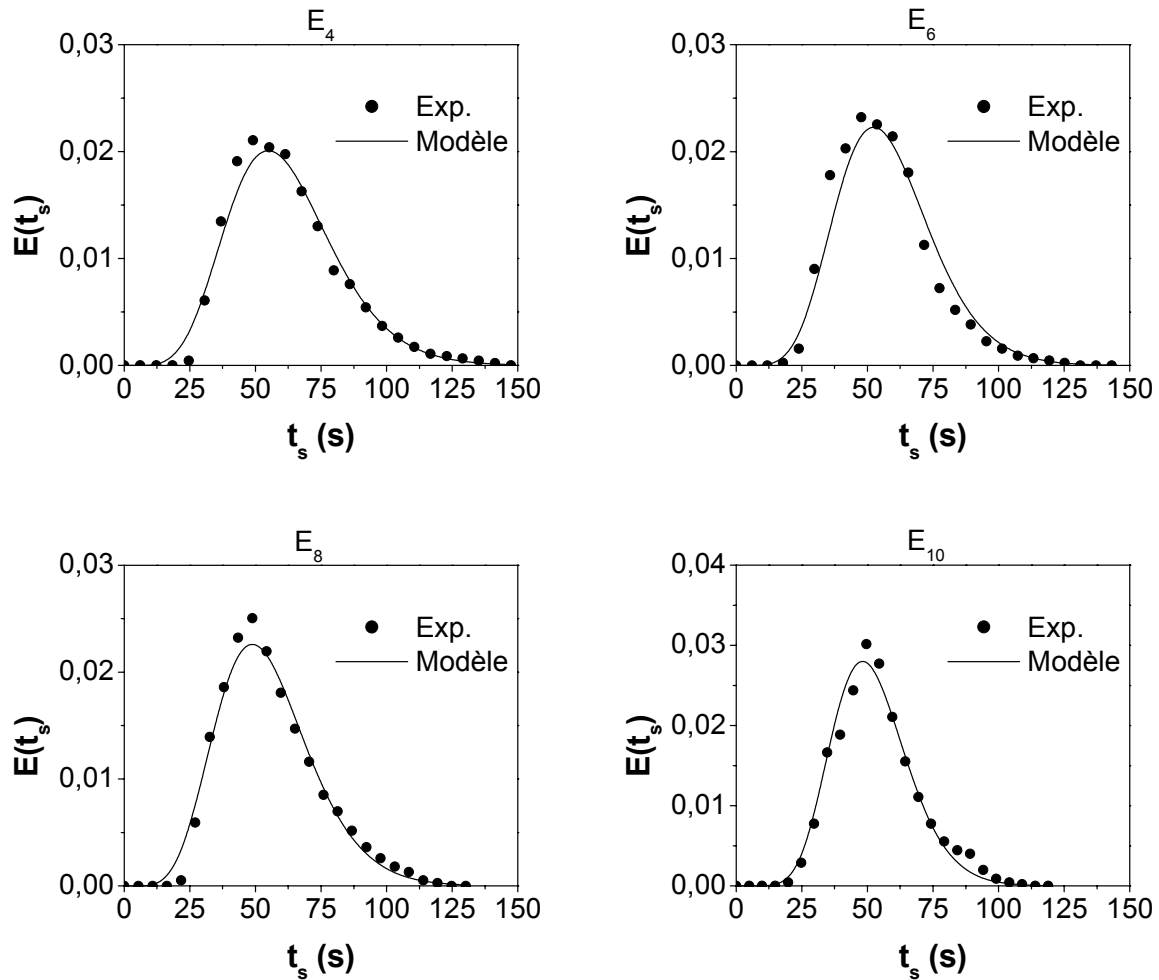


Figure 3-14. Courbes de DTS obtenues pour le réacteur garni avec les supports en étoile.

II.4. Détermination des paramètres cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood

Les mesures de DTS réalisées précédemment ont permis de déterminer le nombre J de réacteurs caractérisant la cascade et intervenant dans le bilan de matière correspondant à un réacteur de la cascade rappelé ci-dessous (Cf. équation (3-3)):

$$C_j = C_{j-1} - \frac{h_c(1 - \varepsilon_R)kKC_j}{JQ(1 + KC_j)}$$

A condition de connaître les valeurs des constantes k et K, on peut estimer un taux de conversion théorique χ_j à la sortie de la cascade : $\chi_j = 1 - C_j/C_0$. Par un raisonnement inverse, ces constantes k et K peuvent être déterminées à partir du taux de conversion expérimental χ pour un débit donné Q et pour différentes valeurs de la concentration initiale C_0 à l'entrée de la cascade, en minimisant les différences quadratique χ^2 entre les valeurs expérimentales et théoriques des taux de conversion :

$$\chi^2 = \sum_i (\chi^i - \chi_j)^2 \quad (3-10)$$

L'indice i représente l'indice des points expérimentaux.

Le tableau 3-5 fournit les couples de valeurs k et K déterminés à partir des mesures du taux de conversion pour chaque lit photocatalytique dans les conditions d'un débit Q égal à 425 mL/min et des concentrations initiales C_0 comprises entre 0,16 et 1,3 mg/L.

Tableau 3-5. Valeurs des constantes d'adsorption K et de vitesse k des différents lits photocatalytiques estimées à un débit de 425 mL/min.

Lits photocatalytiques	K (L/mg)	k (mg/m/min)
MS	6,0	$3,3 \cdot 10^{-3}$
DH	11,2	$3,7 \cdot 10^{-3}$
QH	13,2	$4,6 \cdot 10^{-3}$
B	7,3	$5,7 \cdot 10^{-3}$
Al ₂	7,0	$4,4 \cdot 10^{-3}$
Al ₃	4,8	$5,1 \cdot 10^{-3}$
Al ₄	9,9	$5,8 \cdot 10^{-3}$
Al ₅	8,8	$6,1 \cdot 10^{-3}$
Al ₆	10,9	$4,4 \cdot 10^{-3}$
E ₄	10,2	$4,1 \cdot 10^{-3}$
E ₆	10,2	$5,2 \cdot 10^{-3}$
E ₈	11,6	$5,0 \cdot 10^{-3}$
E ₁₀	13,1	$5,5 \cdot 10^{-3}$

On observe une variation non négligeable de la constante d'adsorption K suivant le type de lit photocatalytique considéré. Or cette constante ne dépend que de la température et de l'affinité chimique entre le catalyseur et le méthanol, et ne devrait donc pas varier avec la géométrie du lit. Ceci peut s'expliquer par la méthode de détermination du couple de valeurs (k ; K) avec une sensibilité moins grande de la constante d'adsorption. En tenant compte de cette remarque, une valeur moyenne de la constante K a été déterminée : elle est égale à 9,6 L/mg. Cette valeur moyenne de K est supérieure à celle déterminée par Kim et al. (2002) à une température de 50°C et sous une humidité relative de 23% (contre 5-7% dans notre cas). Elle est égale à 4 L/mg. Ceci peut être expliqué par une plus grande quantité d'eau présente sous forme vapeur dans leur cas, ce qui induit probablement des phénomènes de compétition d'adsorption plus importants entre le méthanol et l'eau.

En effet, en tenant compte de la présence d'eau, le taux de recouvrement de la surface

catalytique s'écrit :
$$\theta = \frac{K' C}{1 + K' C + K'' C'}$$

où K' est la constante d'équilibre d'adsorption vraie du méthanol sur TiO₂ Degussa P25.

K'' est celle de l'eau sur TiO₂ Degussa P25.

C est la concentration de méthanol dans le flux gazeux.

C' est la concentration d'eau dans ce flux.

Il vient :
$$\theta = \frac{(K' / (1 + K'' C')) C}{1 + (K' / (1 + K'' C')) C}$$
 d'où
$$K = \frac{K'}{1 + K'' C'}$$
.

La constante K est alors définie comme une constante apparente qui, en plus de la température et de l'affinité entre le méthanol et le TiO₂, dépend de la pression de vapeur d'eau dans le réacteur.

En prenant une valeur de constante K égale à 9,6 L/mg, nous avons recalculé les constantes cinétiques k pour chaque lit (Tableau 3-6). Les nouvelles constantes cinétiques permettent une comparaison quantitative des lits photocatalytiques. Par exemple, le lit alvéolaire Al₄, caractérisé par une constante cinétique deux fois plus grande que celle du mélangeur statique est donc deux fois plus efficace pour la dégradation du méthanol.

Tableau 3-6. Constantes de vitesse k recalculées avec une constante d'adsorption K = 9,6 L/mg.

Lits photocatalytiques	k (mg/m/min)
MS	2,8.10 ⁻³
DH	3,9.10 ⁻³
QH	4,6.10 ⁻³
B	5,0.10 ⁻³
Al ₂	4,0.10 ⁻³
Al ₃	3,9.10 ⁻³
Al ₄	5,8.10 ⁻³
Al ₅	6,1.10 ⁻³
Al ₆	4,5.10 ⁻³
E ₄	4,1.10 ⁻³
E ₆	5,3.10 ⁻³
E ₈	5,3.10 ⁻³
E ₁₀	6,0.10 ⁻³

Les figures 3-15 à 3-17 représentent les taux de conversion expérimentaux et théoriques obtenus pour les différents lits photocatalytiques à un débit de 425 mL/min en fonction de la concentration initiale C_0 . On observe globalement un bon accord entre l'expérience et le modèle.

Remarque : le modèle de la cascade permet d'estimer le taux de conversion en fonction de la longueur de lit photocatalytique. Dès lors, il est possible de prévoir la taille du réacteur garni en fonction de la charge d'entrée et du rendement que l'on souhaite. Un exemple de dimensionnement de réacteur est fourni dans l'annexe 3-2.

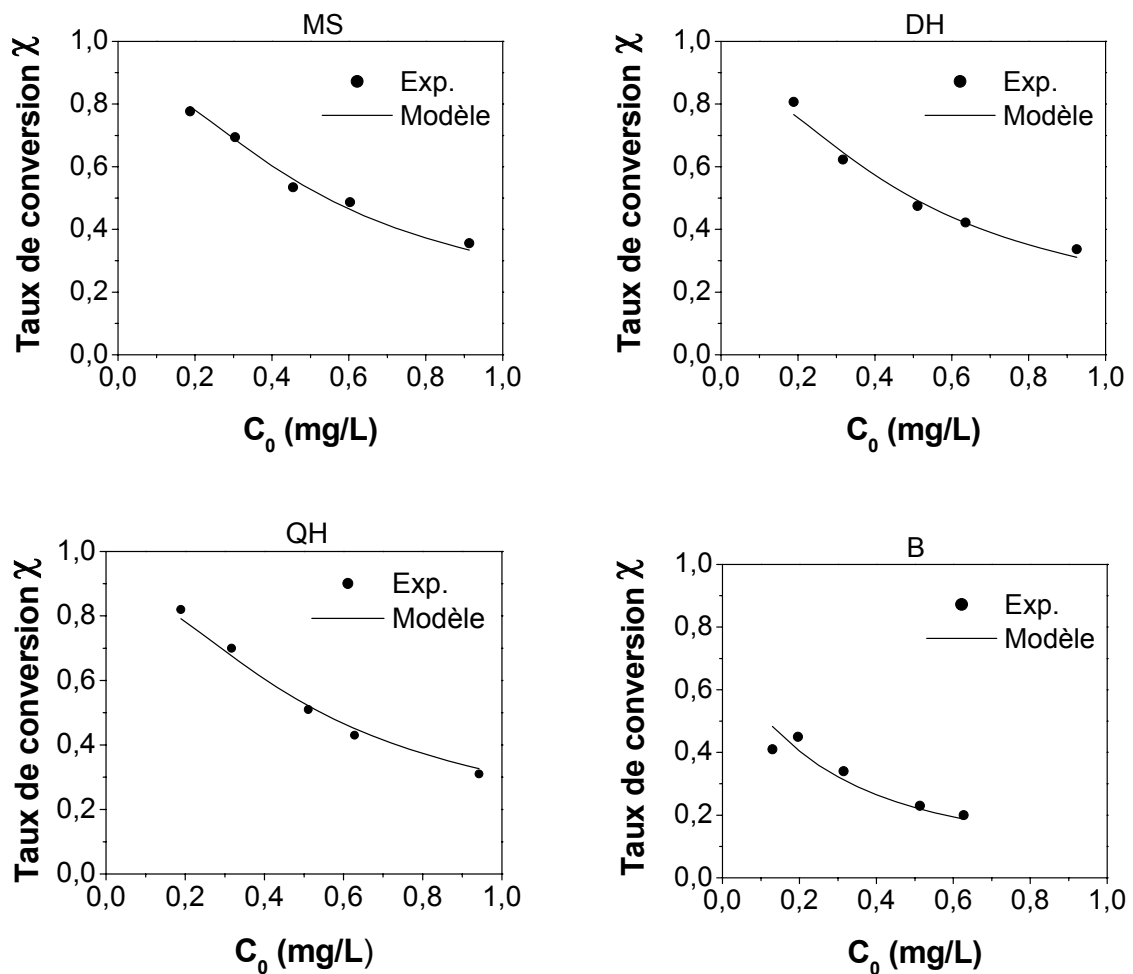


Figure 3-15. Taux de conversion expérimentaux et théoriques obtenus en fonction de la concentration initiale C_0 et à un débit de 425 mL/min ; Cas du Mélangeur statique (MS), de la double hélice (DH), de la quadruple hélice (QH) et du lit de billes (B).

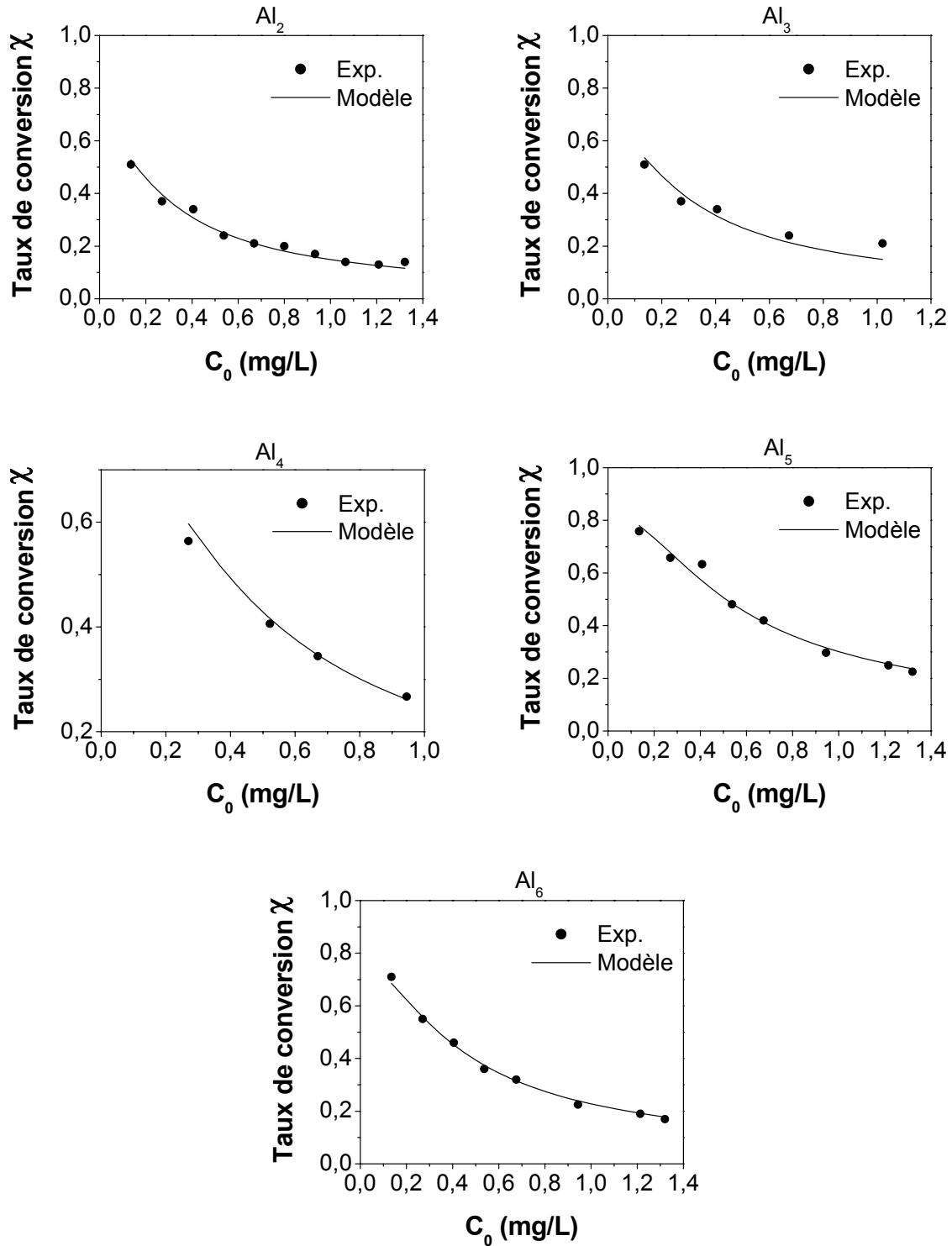


Figure 3-16. Taux de conversion expérimentaux et théoriques obtenus pour les lits alvéolaires en fonction de la concentration initiale C_0 et à un débit de 425 mL/min.

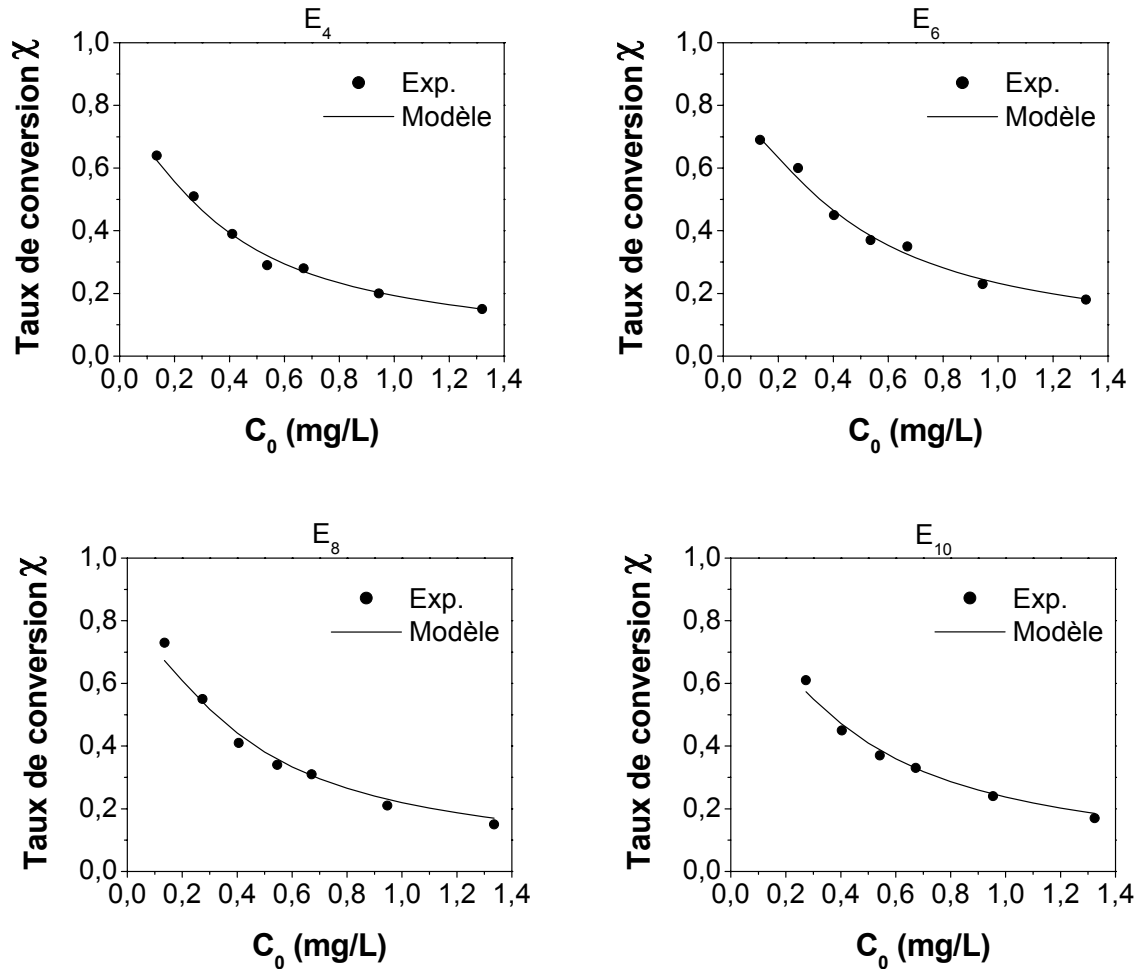


Figure 3-17. Taux de conversion expérimentaux et théoriques obtenus pour les lits en étoile en fonction de la concentration initiale C_0 et à un débit de 425 mL/min.

II.5. Influence du débit sur la réactivité

L'efficacité de dégradation de plusieurs lits photocatalytiques a été testée à des différents débits gazeux afin de mettre en évidence d'éventuelles limitations par le transfert de matière. Sur la figure 3-18 sont représentés les taux de conversion mesurés à la sortie du réacteur garni successivement avec les lits MS, DH, Al₄ et E₁₀, pour différentes valeurs du débit gazeux Q et de la concentration initiale C_0 . Les taux de conversion théoriques ont quant à eux été calculés en considérant les constantes J , k et K déterminées précédemment (les constantes cinétiques k sont celles du tableau 6 déterminées pour une constante d'adsorption K égale à 9,6 L/mg). Un bon accord entre l'expérience et le modèle peut être observé pour un débit égal à 310 mL/min, et ce quel que soit le lit photocatalytique considéré. En revanche, à plus faible débit (110 et 210 mL/min) les taux de conversion théoriques sont supérieurs aux taux de conversion expérimentaux. Cela signifie que la vitesse de dégradation, caractérisée par la constante apparente k , est plus faible à ces débits du fait certainement de limitations par le transfert de matière. Celles-ci semblent cependant disparaître très vite dès que l'on augmente un peu le débit.

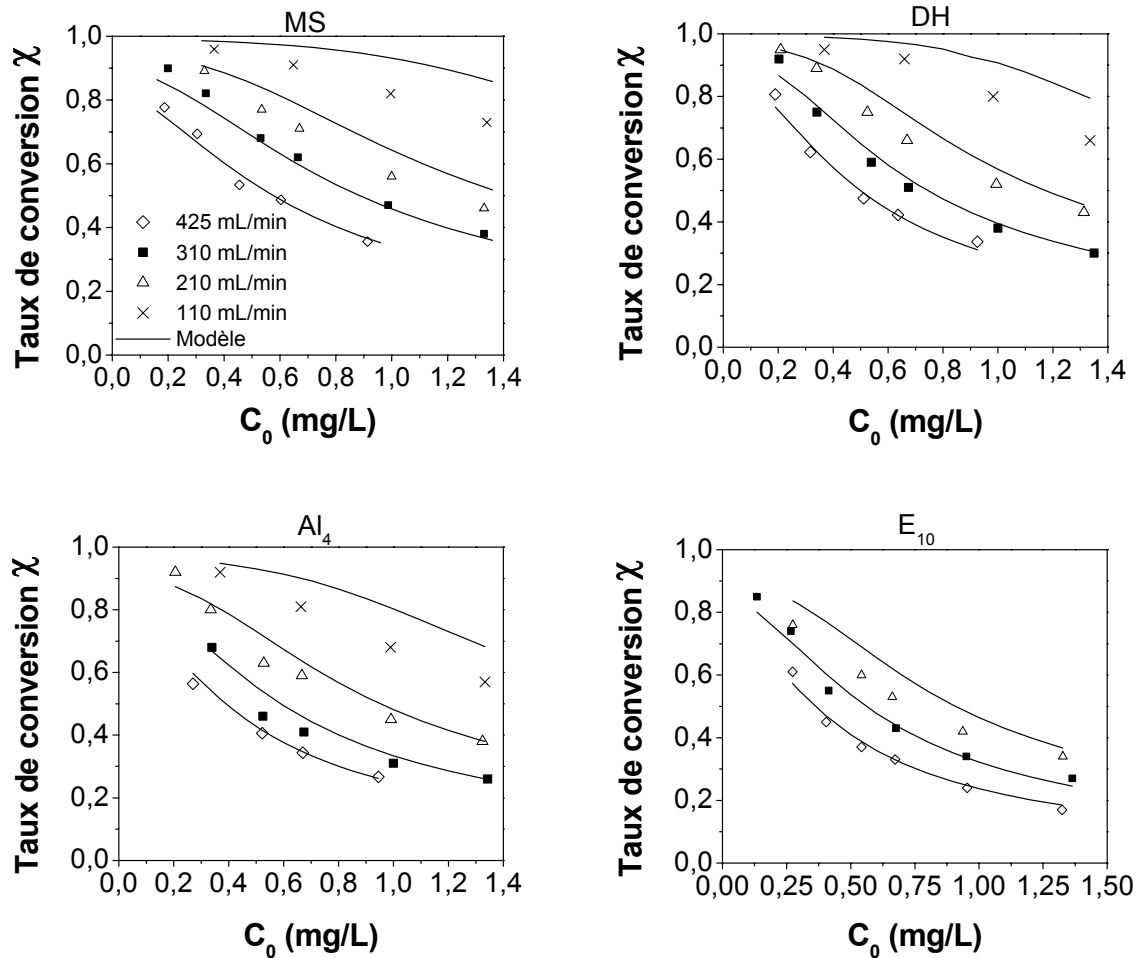


Figure 3-18. Taux de conversion expérimentaux et théoriques obtenus pour les lits MS, DH, Al_4 et E_{10} en fonction de la concentration initiale C_0 et pour des débits allant de 110 à 425 mL/min.

Conclusion

Ce chapitre avait pour but de tester différentes géométries de supports imprégnés afin d'améliorer le rendement du réacteur tubulaire garni avec ces structures. Pour caractériser la réactivité de ces lits photocatalytiques, le réacteur garni a été représenté par une cascade de réacteurs parfaitement agités. Cette représentation présente l'avantage de pouvoir prédire correctement le taux de conversion à la sortie du réacteur garni sans faire d'hypothèse a priori sur les phénomènes pouvant influencer le rendement.

Parmi toutes les structures élaborées, deux en particulier ont montré une réactivité plus importante que les autres. Il s'agit de la structure alvéolaire pour laquelle il existe un diamètre de canal optimal, situé aux alentours de 4-5 mm, et de la structure en étoile pour laquelle l'activité semble être favorisée par un nombre d'ailettes important. Des interprétations qualitatives ont été avancées pour expliquer les raisons de cette réactivité élevée et seront approfondies en établissant la distribution de l'irradiation dans ces structures.

Annexe 3-1

Estimation du taux de conversion en fonction de la longueur de lit photocatalytique par construction graphique

Cette annexe présente les différentes constructions graphiques qui ont permis de prédire le taux de conversion en fonction de la longueur des lits MS, DH, QH, AI, E et B.

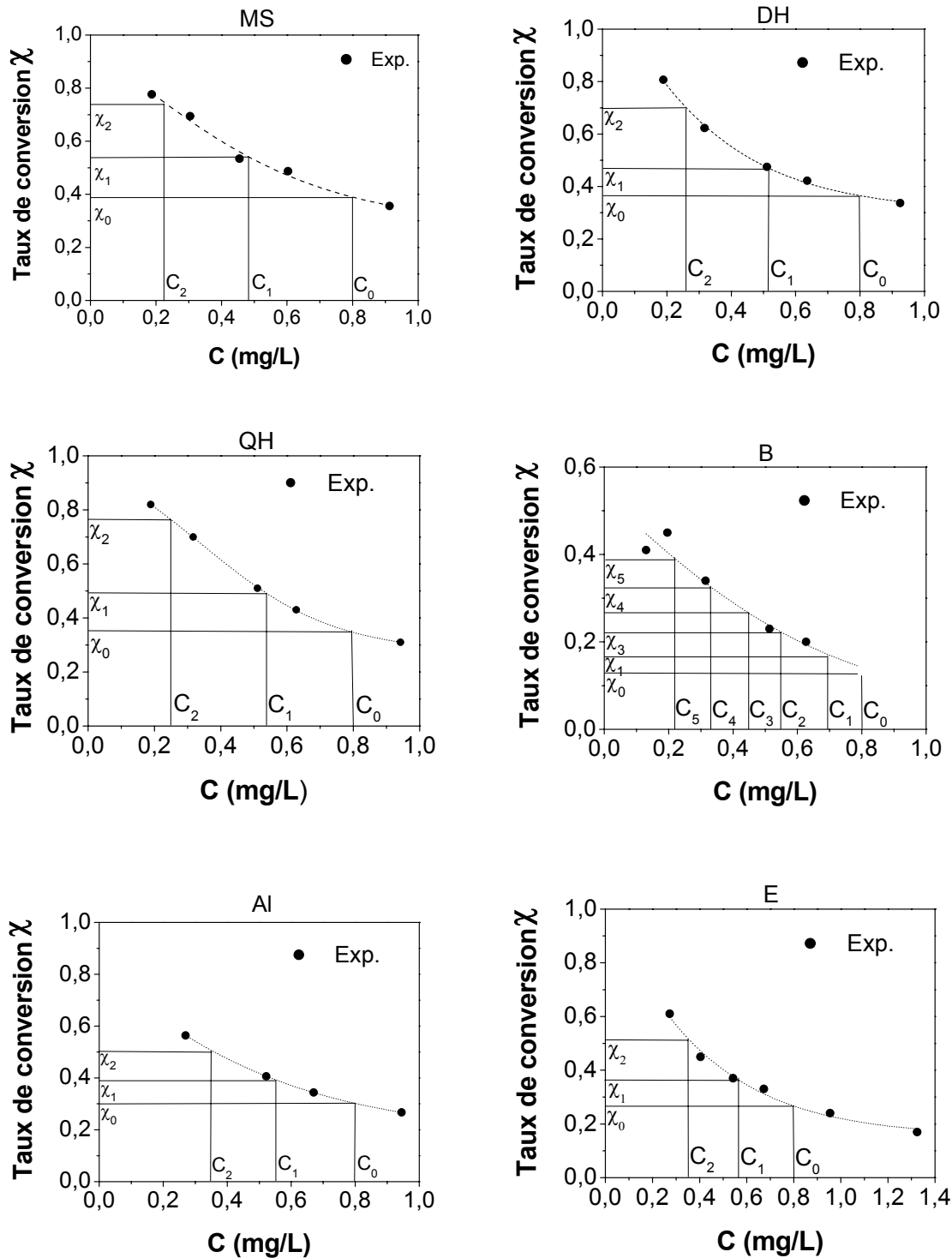


Figure 3-19. Construction graphique permettant d'estimer le taux de conversion pour une longueur de lit catalytique égale à nh_c (n est un entier) à partir d'une courbe expérimentale donnant le taux de conversion en fonction de la concentration initiale pour une longueur donnée h_c ($C_0 = 0,8$ mg/L).

Annexe 3-2

Exemple de dimensionnement d'un réacteur par le modèle de la cascade de réacteurs parfaitement agités

Une fois déterminés les paramètres du modèle (J , K et k), il est possible, connaissant la charge en entrée du réacteur, de prédire le taux de conversion en fonction de la longueur de lit catalytique.

Soient par exemple, les conditions en entrée du réacteur suivantes :

$$C_0 = 0,3 \text{ mg/L et } Q = 1 \text{ m}^3/\text{h.}$$

On souhaite obtenir un taux de conversion en sortie de réacteur, au moins égal à 0,99.

Le réacteur est constitué par un seul tube ($\Omega = 3,8 \text{ cm}^2$) entouré par des tubes fluorescents UV.

Les équations à prendre en considération sont le bilan de matière sur un réacteur de la cascade et le taux de conversion global à la sortie de cette dernière :

$$C_j = C_{j-1} - \frac{h_c(1 - \varepsilon_R)kKC_j}{JQ(1 + KC_j)} \quad \text{et} \quad \chi_J = 1 - \frac{C_J}{C_0}$$

C_{j-1} et C_j sont respectivement les concentrations d'entrée et de sortie du $j^{\text{ème}}$ réacteur.

C_0 et C_J sont les concentrations d'entrée et de sortie de la cascade.

$h_{c,j}$ est la longueur de lit catalytique correspondant à n réacteurs en série. Elle se calcule de la façon suite : $h_{c,j} = j \frac{h_c}{J}$ où h_c est la longueur de lit ayant servi pour les expériences équivalent à J réacteurs en série.

Par exemple, dans le cas du mélangeur statique : $h_c = 6,7 \text{ cm}$ et $J = 4$, d'où $h_{c,j} = 1,675n$.

Les figures ci-dessous représentent les taux de conversion estimés en fonction de la longueur des lits photocatalytiques. La figure 3-20 est pour les lits MS, DH, QH et B.

Les figures 3-21 et 3-22 sont respectivement pour les lits alvéolaires et pour les lits en étoile.

Les points sur les courbes correspondent au taux de conversion après passage dans le 20^{ème} réacteur de la cascade, puis le 40^{ème}, le 60^{ème} et ainsi de suite.

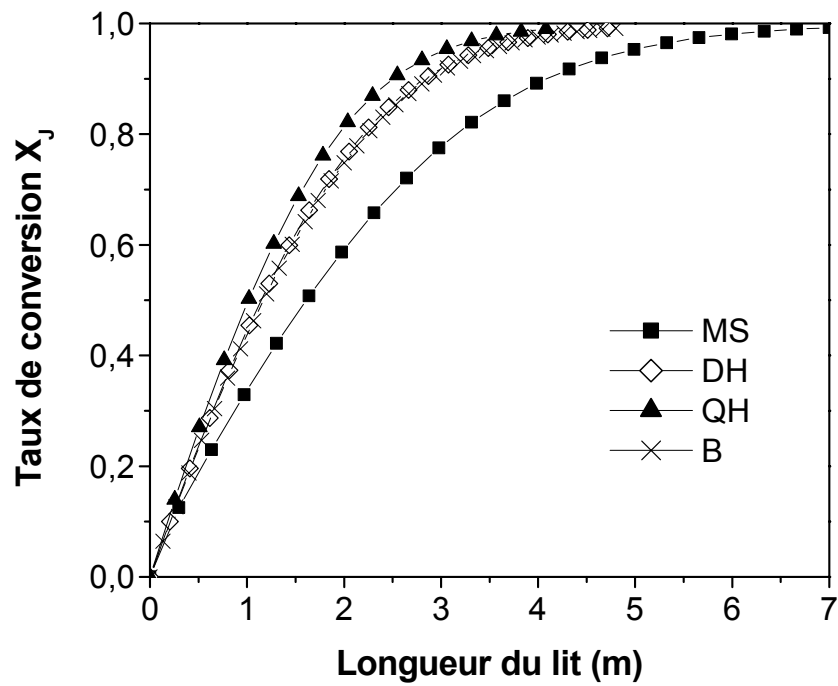


Figure 3-20. Taux de conversion théoriques calculés en fonction de la longueur des lits photocatalytiques MS, DH, QH et B ; $C_0 = 0,3 \text{ mg/L}$ et $Q = 1 \text{ m}^3/\text{h}$.

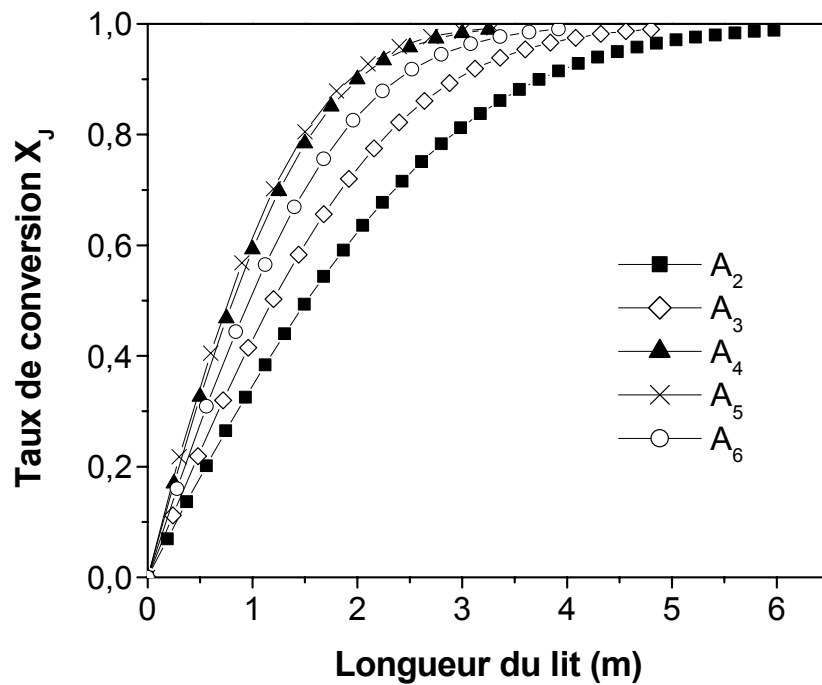


Figure 3-21. Taux de conversion théoriques calculés en fonction de la longueur des lits photocatalytiques alvéolaires ; $C_0 = 0,3 \text{ mg/L}$ et $Q = 1 \text{ m}^3/\text{h}$.

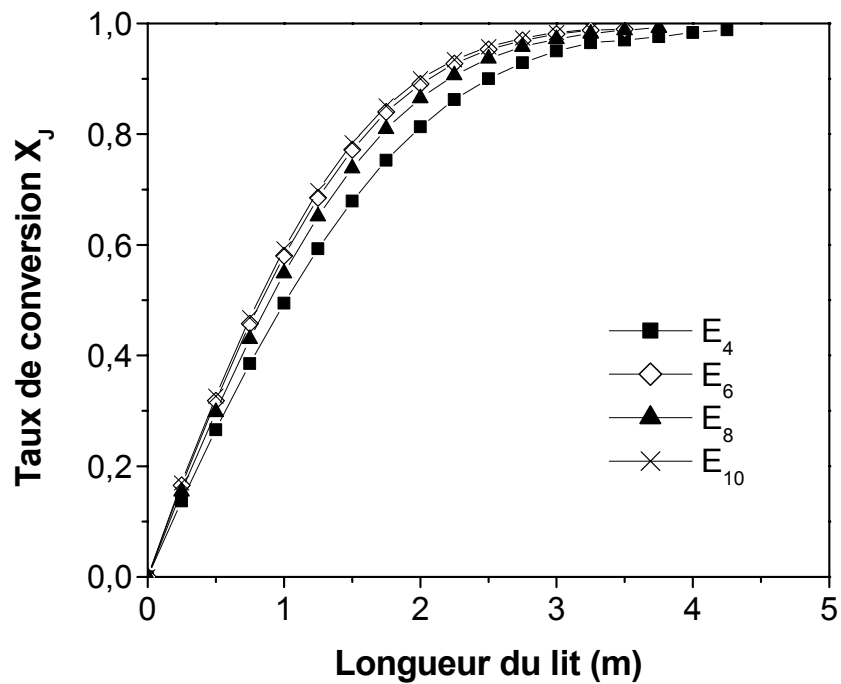


Figure 3-22. Taux de conversion théoriques calculés en fonction de la longueur des lits photocatalytiques en étoile ; $C_0 = 0,3 \text{ mg/L}$ et $Q = 1 \text{ m}^3/\text{h}$.

La figure 3-23 fournit les résultats du dimensionnement. Les longueurs des tubes peuvent aller du simple au double suivant le lit photocatalytique utilisé.

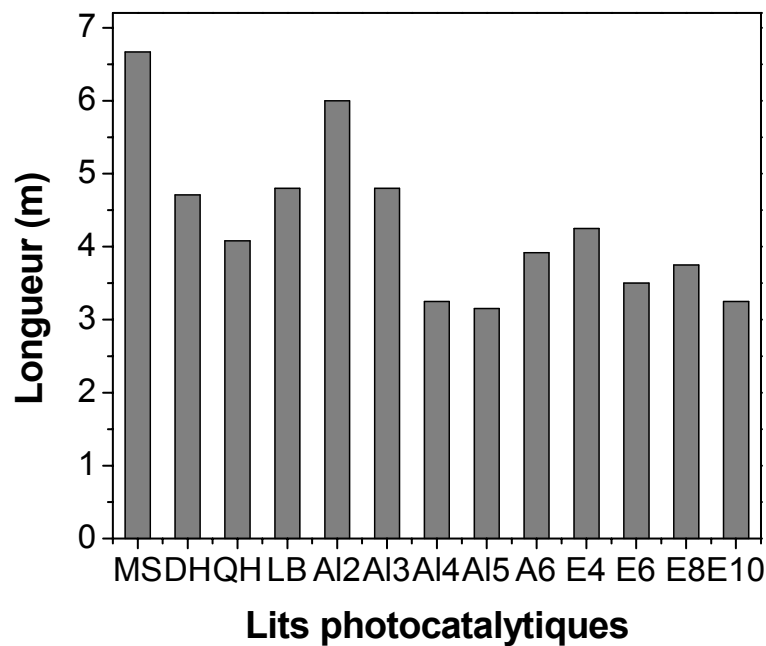


Figure 3-23. Longueur de réacteur nécessaire pour avoir un taux de conversion de 0,99 en fonction du lit photocatalytique ; Conditions : $C_0 = 0,3 \text{ mg/L}$ et $Q = 1 \text{ m}^3/\text{h}$.

Chapitre 4 : Modélisation de l'irradiation au sein des structures alvéolaires et en étoile

L'étude comparative concernant l'efficacité des différents lits photocatalytiques, menée au chapitre précédent, a montré que les structures alvéolaires et les structures en étoile possédaient une géométrie plus favorable en terme de réactivité. En optimisant la géométrie de ces deux types de structures par une variation du diamètre des canaux pour l'une et par une variation du nombre d'ailettes pour l'autre, il a été mis en évidence que la réactivité de ces structures dépend fortement de ces paramètres géométriques. Plusieurs interprétations qualitatives impliquant l'effet du transfert de matière ainsi que la quantité de lumière absorbée et sa répartition à la surface des structures ont été proposées afin d'expliquer ces résultats.

Le but du présent chapitre est de vérifier ces interprétations en caractérisant quantitativement la distribution de l'irradiation au sein des structures alvéolaires et en étoile. Pour ce faire, une modélisation a été réalisée à l'aide d'un programme Fortran conçu au laboratoire. Le principe de calcul repose sur la méthode de Monte Carlo qui consiste à générer un certain nombre de photons en direction des structures puis à comptabiliser et visualiser les impacts sur leur surface.

I. Modélisation de l'irradiation au sein des structures alvéolaires

Le présent paragraphe donne une explication détaillée du code de calcul répertorié par ailleurs dans l'annexe 4-1 sous le nom de « IrradAI ».

I.1. Irradiation sur les bords de la structure

Dans cette partie nous nous attacherons uniquement à modéliser l'irradiation sur la structure en la considérant comme un cylindre plein. Cette étape nous permettra d'introduire la majorité des grandeurs utilisées par la suite. Les tubes seront pris en considération dans le paragraphe suivant lorsque l'irradiation pénètre la structure.

I.1.1 Définition du système

Dans un premier temps, il s'agit de définir les dimensions du système illustré par la figure 4-1. Le cylindre irradié, centré sur O, a un rayon R_C , une hauteur h_C de $-z_C$ à $+z_C$. La lampe centrée sur O' a un rayon R_L et une hauteur h_L de $-z_L$ à $+z_L$. Elle est positionnée à une distance x_L du cylindre.

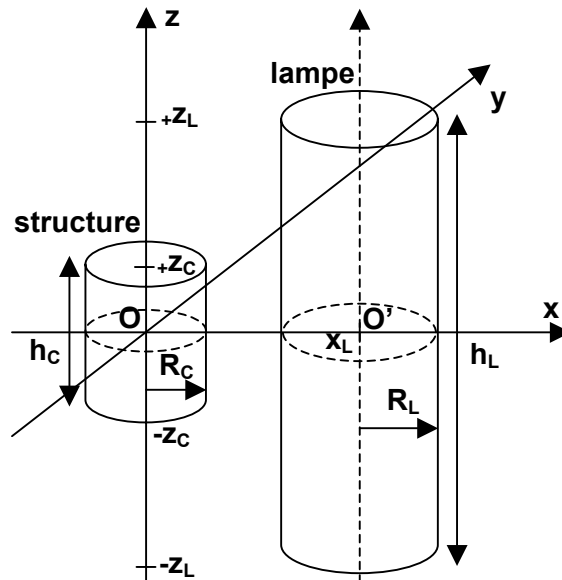


Figure 4-1. Schéma représentant le système « cylindre-lampe ».

I.1.2. Domaine effectif d'émission de la lampe

On se trouve dans le plan xOy . Compte tenu de la disposition du cylindre et de la lampe, seule une portion de la lampe tournée vers le cylindre émet une irradiation susceptible d'être captée par celui-ci. La domaine angulaire effectif, dans le plan xOy , est délimité par deux angles $-\varphi_{Lm}$ et $+\varphi_{Lm}$ (Figure 4-2). La relation entre φ_{Lm} et les dimensions du système est :

$$|\varphi_{Lm}| = \arccos\left(\frac{R_L - R_C}{x_L}\right) \quad (4-1)$$

Une génératrice effective passant par un point G dans le plan xOy se situe donc dans le domaine $(-\varphi_{Lm}, +\varphi_{Lm})$. Elle est repérée par l'angle trigonométrique $\varphi_G = (Ox, \vec{O'}G)$ ou $\varphi_L = (\vec{O'O}, \vec{O'}G)$, la relation entre les deux angles étant $\varphi_G = \pi + \varphi_L$.

Les coordonnées du point d'émission G s'expriment comme suit dans le repère $Oxyz$:

$$\begin{cases} x_G = x_L + R_L \cdot \cos(\varphi_G) \\ y_G = R_L \cdot \sin(\varphi_G) \\ z_G \end{cases}$$

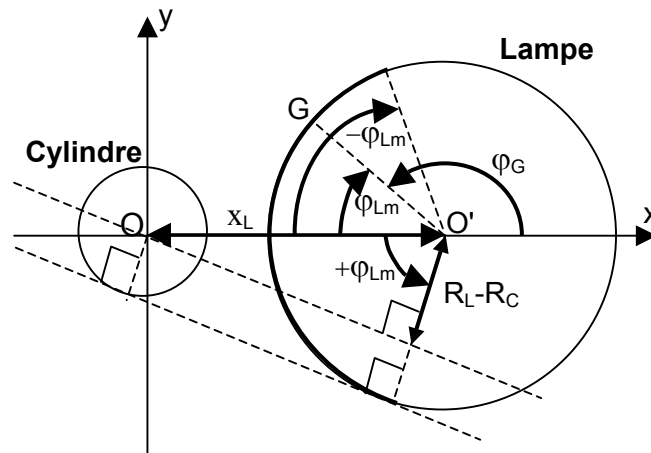


Figure 4-2. Domaine angulaire effectif de la lampe $(-\varphi_{Lm}, +\varphi_{Lm})$ dans le plan xOy .

I.1.3. Domaines angulaires d'interception du cylindre

On considère désormais le repère $Oxyz$. Chaque point G , compris dans le domaine angulaire effectif de la lampe, est le point de départ d'une émission dont le sens et la direction de propagation sont donnés par le vecteur U (Figure 4-3).

U est caractérisé par les angles $\varphi_{LR} = (\vec{O'G}, U_{xy})$ et $\theta = (U, U_{xy})$ (U_{xy} est la projection de U dans le plan xOy). Ces deux angles permettent de repérer la direction et le sens de propagation de l'émission dans l'espace.

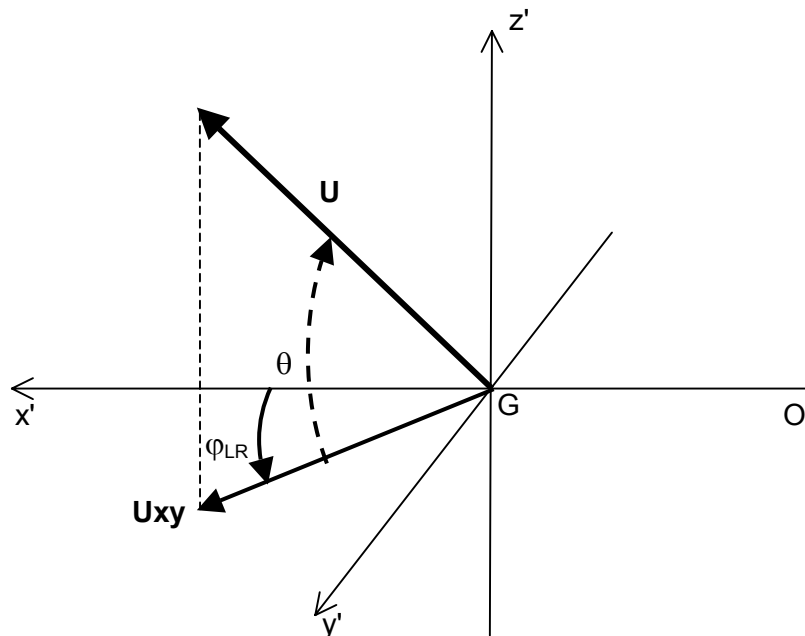


Figure 4-3. Définition des angles d'émission φ_{LR} et θ dans le repère $Oxyz$.

I.1.4. Domaine angulaire horizontal d'interception du cylindre : angle φ_{LR}

φ_{LR} correspond à l'angle d'émission dans le plan xOy . Le domaine de φ_{LR} est $\varphi_{LRm} \pm \Delta\varphi_{LRm}$ (φ_{LRm} correspond à l'angle d'émission quand l'incidence est telle que $U_{xy} = \vec{GO}$). Au-delà ou en deçà de cette valeur limite $\varphi_{LRm} \pm \Delta\varphi_{LRm}$, le rayon incident n'est plus intercepté par le cylindre.

D'après le triangle rectangle $OG'G$ dans la figure 4-4, nous avons :

$$|\Delta\varphi_{LRm}| = \arcsin\left(\frac{R_c}{\|\vec{OG}\|}\right) = \arcsin\left(\frac{R_c}{\sqrt{x_G^2 + y_G^2}}\right) \quad (4-2)$$

De plus toujours dans la figure 4-4, en considérant cette fois le triangle $OO'G$, il vient que :

$$|\varphi_{LRm}| = \arccos\left(\frac{\vec{O'G} \cdot \vec{GO}}{\|\vec{O'G}\| \|\vec{GO}\|}\right) = \arccos\left(\frac{-(x_G - x_L)x_G - y_G^2}{\sqrt{((x_G - x_L)^2 + y_G^2)(x_G^2 + y_G^2)}}\right) \quad (4-3)$$

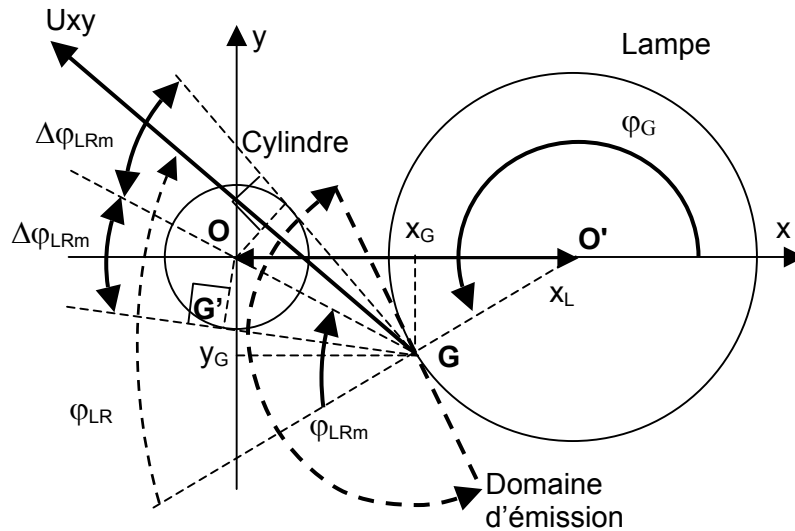


Figure 4-4. Définition de l'angle φ_{LR} repéré dans le plan xOy . U_{xy} est le vecteur projeté de U dans ce plan.

I.1.5. Domaine angulaire vertical d'interception du cylindre : angle θ

On se trouve dans le plan parallèle à celui repéré par l'axe Oz et le vecteur U_{xy} . Le second angle θ est l'angle que fait le vecteur U avec le plan xOy . Le domaine de θ se trouve dans l'intervalle $[-\frac{\pi}{2}; +\frac{\pi}{2}]$. Pour un angle φ_{LR} donné dans le plan xOy , le domaine angulaire vertical de θ d'interception du cylindre est caractérisé par deux angles θ_1 et θ_2 qui représentent les angles maximum au-delà desquels le cylindre n'intercepte plus l'irradiation. Les expressions de ces angles dépendent de la position de l'émission (G) par rapport au cylindre et du vecteur U_{xy} (Figure 4-5).

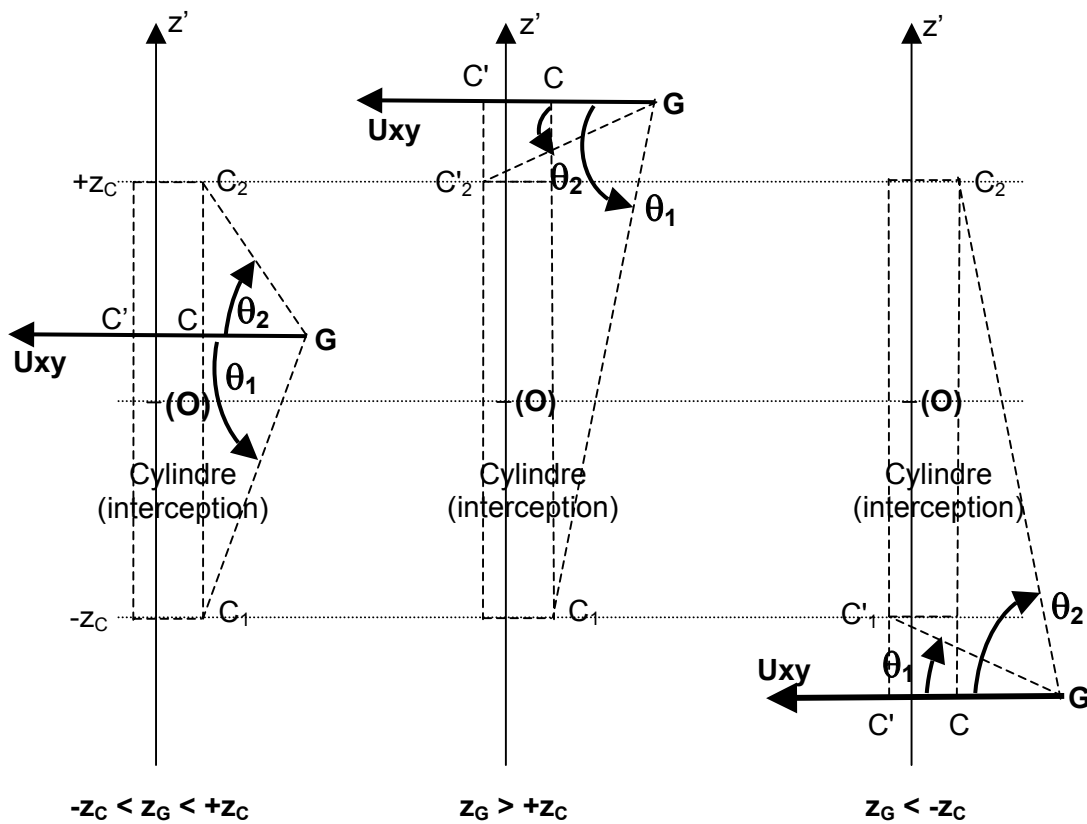


Figure 4-5. Schéma représentant le domaine angulaire vertical de θ (θ_1, θ_2) captant le cylindre dans un plan parallèle à celui d'axes (Oz, U_{xy}) et pour un angle φ_{LR} donné (O et Oz sont hors du plan). Il faut distinguer trois cas en fonction de la position du point émetteur G sur la lampe par rapport au cylindre.

Cas où $-z_c < z_G < +z_c$:

Les angles θ_1 et θ_2 sont donnés par les équations suivantes :

$$\theta_1 = -\arctan\left(\frac{z_G + z_c}{\|\vec{GC}\|}\right) = -\arctan\left(\frac{z_G + z_c}{\sqrt{(x_G - x_c)^2 + (y_G - y_c)^2}}\right) \quad (4-4)$$

$$\theta_2 = \arctan \left(\frac{z_C - z_G}{\|\vec{GC}\|} \right) = \arctan \left(\frac{z_C - z_G}{\sqrt{(x_G - x_C)^2 + (y_G - y_C)^2}} \right) \quad (4-5)$$

Pour connaître la valeur des angles θ_1 et θ_2 , on a besoin de déterminer la norme du vecteur \vec{GC} où C représente le projeté orthogonal des points C_1 et C_2 dans le plan xOy.

Considérant la figure 4-6 qui représente le projeté C dans le plan xOy, nous avons la relation $\vec{GC} = \alpha \vec{U}_{xy}$, avec α positif (même sens que \vec{U}_{xy}) et le plus petit possible car C est le point sur le cylindre le plus proche de G (α le plus grand possible correspond au point C' (Figure 4-5 et 4-6).

On obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} x_C = x_G + \alpha \cdot u_x \\ y_C = y_G + \alpha \cdot u_y \\ x_C^2 + y_C^2 = R_C^2 \end{cases}$$

Le coefficient α a pour expression :

$$\alpha = \frac{-(u_x \cdot x_G + u_y \cdot y_G) - \sqrt{\Delta}}{u_x^2 + u_y^2} \quad (4-6)$$

$$\text{avec } \Delta = (u_x \cdot x_G + u_y \cdot y_G)^2 - (u_x^2 + u_y^2) \times (x_G^2 + y_G^2 - R_C^2)$$

Notons que les coordonnées du point C varient suivant la position du point G sur la lampe (domaine $\pm \varphi_{Lm}$).

Par ailleurs, u_x et u_y sont les coordonnées de \vec{U}_{xy} (vecteur de norme égale à l'unité) dans le plan xOy (Figure 4-6) :

$$\begin{cases} u_x = \cos(\theta) \cdot \cos(\varphi_U) \\ u_y = \cos(\theta) \cdot \sin(\varphi_U) \\ \text{avec } \varphi_U = \varphi_G + \varphi_{LR} \end{cases}$$

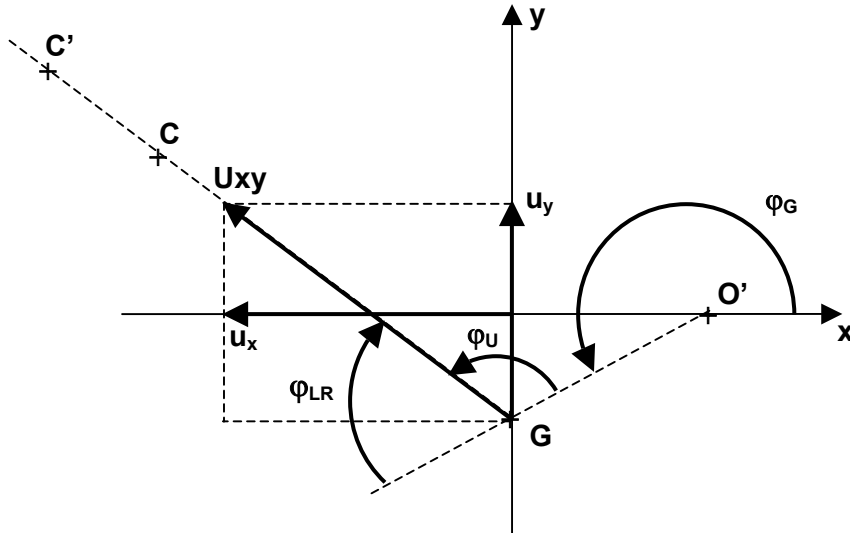


Figure 4-6. Visualisation du point C par une projection dans le plan xOy.

Cas où $z_G > +z_C$:

L'expression de l'angle θ_1 reste inchangée. En revanche, celle de θ_2 devient :

$$\theta_2 = -\arctan\left(\frac{z_G - z_C}{\|\vec{GC}\|}\right) = -\arctan\left(\frac{z_G - z_C}{\sqrt{(x_G - x_{C'})^2 + (y_G - y_{C'})^2}}\right) \quad (4-7)$$

L'angle θ_2 correspond à l'intersection du cylindre au point C_2' . Le point C' est projeté dans le plan xOy.

Pour déterminer la norme du vecteur \vec{GC}' (équation 4-7), il faut considérer le système d'équation ci-dessous :

$$\begin{cases} x_{C'} = x_G + \alpha' \cdot u_x \\ y_{C'} = y_G + \alpha' \cdot u_y \\ x_{C'}^2 + y_{C'}^2 = R_C^2 \end{cases}$$

avec

$$\alpha' = \frac{-(u_x \cdot x_G + u_y \cdot y_G) + \sqrt{\Delta}}{u_x^2 + u_y^2} \quad (4-8)$$

α' est un coefficient le plus grand possible car C_2' est le point du cylindre le plus éloigné de G.

Cas où $z_G < -z_C$:

L'expression de θ_2 est la même que dans le premier cas. L'angle θ_1 devient :

$$\theta_1 = \arctan \left(\frac{-z_G - z_C}{\|\vec{GC}'\|} \right) = \arctan \left(\frac{-z_G - z_C}{\sqrt{(x_G - x_{C'})^2 + (y_G - y_{C'})^2}} \right) \quad (4-9)$$

Le point C' est le point du cylindre projeté du point C₁ dans le plan xOy.

I.1.6. Conditions d'irradiation : cas général

La lampe est positionnée sur l'axe Ox. Les conditions d'irradiation sont les suivantes :

- Le point de départ de l'émission est le point G de coordonnées (x_G, y_G, z_G) .
 - Les coordonnées du vecteur émission U sont :
- $$\begin{cases} u_x = \cos(\theta) \cdot \cos(\varphi_U) \\ u_y = \cos(\theta) \cdot \sin(\varphi_U) \\ u_z = \sin(\theta) \end{cases}$$
- Le cylindre intercepté est d'axe Oz, passant par $(x_a, y_a) = (0, 0)$ et de rayon R_C .
 - Le point d'interception du cylindre est le point I_C de coordonnées (x_0, y_0, z_0) :

$$\begin{cases} x_0 = x_G + \alpha \cdot u_x \\ y_0 = y_G + \alpha \cdot u_y \\ z_0 = z_G + \alpha \cdot u_z \end{cases}$$

Si l'interception se fait sur une face latérale ($|z_0| < z_C$), α s'exprime de la même façon que dans l'équation (4-6) (α est positif (\vec{GI}_C a le même sens de propagation que U) et le plus petit possible car I_C est le point d'interception le plus proche de G).

Dans le cas où l'interception se fait sur les faces haut ou bas du support (plan de côte $\pm z_C$), nous avons :

$$z_0 = +z_C = z_G + \alpha \cdot u_z \quad \text{si } z_G > +z_C \quad \text{d'où } \alpha = (z_C - z_G)/u_z \quad \text{ou}$$

$$z_0 = -z_C = z_G + \alpha \cdot u_z \quad \text{si } z_G > +z_C \quad \text{d'où } \alpha = (-z_C - z_G)/u_z$$

Les coordonnées x_0 et y_0 correspondantes peuvent être déduites en tenant compte du coefficient α donné ci-dessus (calcul réalisé par le sous-programme « impactcylindre »).

I.1.7. Lampe en position quelconque

Jusqu'à maintenant la lampe était positionnée sur l'axe Ox centrée en O'. Lorsque la lampe vient à changer de position, la structure alvéolaire vue par la lampe est différente (Figure 4-7). Les conditions réelles se déduisent de celles calculées dans la position de référence en faisant une rotation d'un angle φ_{rot} autour de Oz. Par ailleurs, la distance entre axes cylindre-lampe reste x_L . Le vecteur unitaire U est repéré par les angles φ_U et θ . θ est inchangé ; en revanche, φ_U devient $\varphi_U + \varphi_{rot}$, d'où les nouvelles coordonnées de u_x , u_y et u_z .

Dans le plan xOy, nous avons la relation suivante : $\vec{OG} = \vec{OO'} + \vec{O'G}$

avec $\vec{OO'}$ (module, argument : $x_L, 0$) et $\vec{O'G}$ (R_L, φ_G).

La rotation φ_{rot} s'ajoute aux arguments et les coordonnées du nouveau point émetteur G_{rot} sont :

$$\begin{cases} x_{Grot} = x_L \cdot \cos(\varphi_{rot}) + R_L \cdot \cos(\varphi_G + \varphi_{rot}) \\ y_{Grot} = x_L \cdot \sin(\varphi_{rot}) + R_L \cdot \sin(\varphi_G + \varphi_{rot}) \\ z_{Grot} = z_G \end{cases}$$

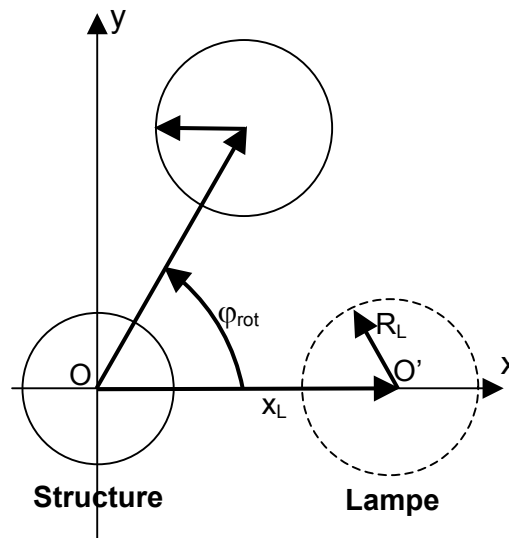


Figure 4-7. Système cylindre-lampe lorsque la lampe a tourné d'un angle φ_{rot} autour de l'axe Oz.

I.1.8. Quantité élémentaire d'irradiation

Le flux $d\phi$ émis par une surface dS_{em} dans un angle solide entourant une direction donnée par le vecteur U a pour expression :

$d\phi = I_u \cdot d\Omega$ où I_u est l'intensité énergétique envoyée par cette même surface dS_{em} et $d\Omega$ est l'élément d'angle solide c'est-à-dire un élément de surface captée sur une sphère de rayon unité.

L'élément d'angle solide $d\Omega$ a pour expression (Figure 4-8) : $d\Omega = (\cos \theta \cdot d\varphi_{LR}) \cdot d\theta$

Un élément de surface dS_{em} a pour expression :

$dS_{em} = R_L \cdot d\varphi_G \cdot dz$ où R_L est le rayon de la lampe et z appartient au domaine $[-z_L ; +z_L]$.

Compte tenu de la loi de Lambert, illustrée par le schéma de la figure 4-9, l'élément de surface dS_{em} émet un flux $d\phi$ égal à :

$$d\phi = \phi^0 \cdot (R_L \cdot \frac{dz}{2z_L} \cdot \frac{d\varphi_G}{2\pi}) \cdot (\cos^2 \theta \cdot \cos \varphi_{LR} \cdot d\varphi_{LR} \cdot \frac{d\theta}{\pi}) \quad (4-10)$$

(φ_G évolue dans le domaine $[0; 2\pi]$, φ_{LR} et θ dans le domaine $[-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}]$).

ϕ^0 est le flux total émis par la lampe.

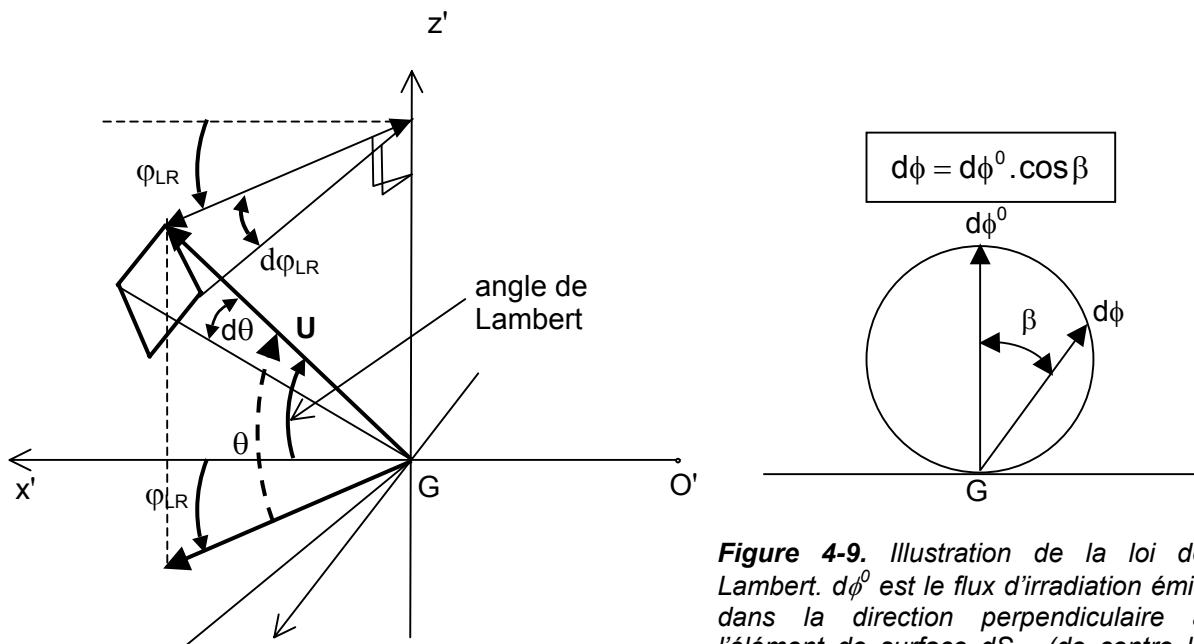


Figure 4-8. Définition du flux $d\phi$ émis par un élément de surface de la lampe dS_{em} (de centre le point G) dans un angle solide $d\Omega$ et dans la direction du vecteur U. L'angle de Lambert est l'angle que fait l'axe $O'x'$ avec le vecteur U. ϕ^0 est le flux total émis par la lampe.

Figure 4-9. Illustration de la loi de Lambert. $d\phi^0$ est le flux d'irradiation émis dans la direction perpendiculaire à l'élément de surface dS_{em} (de centre le point G). $d\phi$ est le flux émis dans une direction faisant un angle β avec celle de $d\phi^0$

I.1.9. Modes de calcul

I.1.9.1. Mode intégral

Ce mode de calcul consiste à effectuer un balayage sur les quatre variables définissant le rayonnement (φ_G et z pour l'origine de l'émission, φ_{LR} et θ pour la direction de l'émission) avec un pas donné sur chaque variable. A chaque situation élémentaire ($\varphi_G, z, \varphi_{LR}, \theta$) correspond une émission $d\phi$ donnant un impact ou une sortie en un emplacement donnée x, y, z sur le cylindre. La distribution de l'irradiation est donnée par une valeur intégrée $\delta\phi$ dans des domaines élémentaires (dx, dy, dz). Cependant, si l'on s'attache à représenter l'irradiation de la sorte, il faut un très petit pas pour une représentation assez fine. Même en excluant z , c'est-à-dire en représentant l'irradiation dans un plan xOy , il faudrait au moins une centaine de valeurs sur Ox et sur Oy d'où un tableau d'au moins 10 000 valeurs. Afin de diminuer le nombre de valeurs à considérer, il est préférable de considérer des domaines liés une seule variable : par exemple, des tranches annulaires (variable : distance à l'axe) ou bien des tranches horizontales (variable : hauteur z).

I.1.9.2. Mode discontinu

Il consiste à envoyer au hasard des photons et à collecter les points d'impact ou de sortie. Après un nombre suffisant d'essais (quelques 10^3), il est possible de visualiser les points discrets obtenus pour une visualisation de l'irradiation. La représentation se fait par projection sur les plans xOy, yOz ou xOz . La distribution de l'irradiation peut être obtenue en faisant un décompte des photons, transformé ensuite en proportion, dans les différentes tranches décrites ci-dessus.

I.1.9.2.1. Principe général

Soit une discrétisation de n photons repérés par le paramètre angulaire β_n dans l'intervalle (β_d, β_f) . Le but est d'arriver à choisir ces photons de façon aléatoire en sélectionnant au hasard une valeur du paramètre β_n . Cependant, il peut arriver que certains photons soient caractérisés par le même paramètre angulaire. Plus il y a de photons possédant le même paramètre angulaire, plus ces photons ont de chances d'être choisis. Cette répartition irrégulière par « paquets » empêche donc un choix aléatoire des photons.

Pour résoudre ce problème, on définit une fonction intensité, notée $I(\beta)$, qui représente l'intégrale des paramètres β_n dans l'intervalle (β_d, β_f) . La figure 4-10 illustre le raisonnement.

$I(\beta)$ prend une valeur maximale pour $\beta_n = \beta_f$. La discrétisation de la fonction $I(\beta_n)$ a une répartition régulière et est donc équiprobable.

Le choix de photons peut donc être fait de façon aléatoire en choisissant au hasard une valeur de $I(\beta_n)$ et en y associant la valeur de β_n correspondante. Il y a deux possibilités : soit la fonction inverse est connue, $\beta(I)$, et on peut estimer β_n connaissant $I(\beta_n)$; à défaut de connaître $\beta_n(I)$, on procède par interpolation, c'est-à-dire que l'on donne plusieurs valeurs à β_n et on calcule plusieurs valeurs de $I(\beta_n)$ jusqu'à encadrer la valeur de départ.

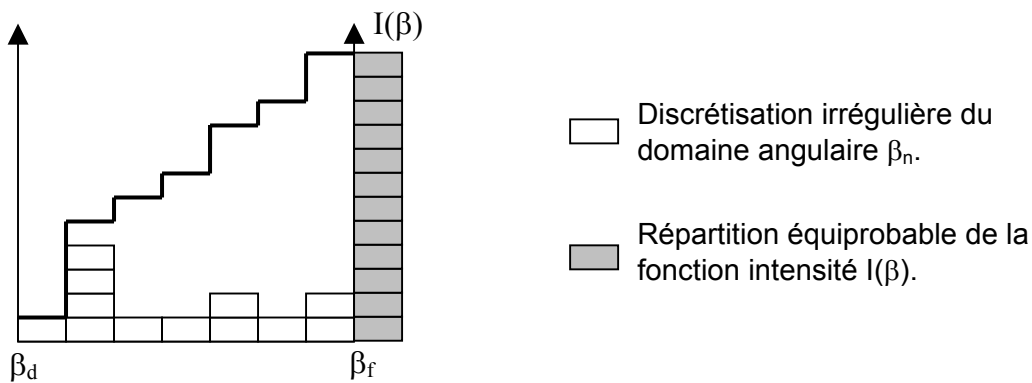


Figure 4-10. Schéma expliquant comment se fait un choix aléatoire d'une valeur du paramètre angulaire β_n et donc d'un photon, à partir d'une distribution de ce paramètre non équiprobable.

Cette méthode s'applique à φ_{LR} et θ . La loi d'émission défini plus haut s'écrit en considérant simplement φ_{LR} et θ :

$$dI(\varphi_{LR}, \theta) = \cos^2 \theta \cdot \cos \varphi_{LR} \cdot d\varphi_{LR} \cdot d\theta \quad \varphi_{LR} \text{ et } \theta \in \left[-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2} \right]$$

Microsoft Office Outlook 2003.Ink

Les variables sont indépendantes donc nous pouvons séparer

les fonctions :

$$dI(\varphi_{LR}) = \cos \varphi_{LR} \cdot d\varphi_{LR}$$

$$dI(\theta) = \cos^2 \theta \cdot d\theta$$

L'intégration de ces fonctions sur $\left[-\frac{\pi}{2}; \varphi_{LR} \right]$ et $\left[-\frac{\pi}{2}; \theta \right]$ donne :

$$I(\varphi_{LR}) = 1 + \sin \varphi_{LR}$$

$$I(\theta) = \frac{1}{2} \left(\theta + \frac{\pi}{2} + \frac{\sin 2\theta}{2} \right)$$

Choix de φ_{LR} :

La fonction inverse de $I(\varphi_{LR})$ est $\text{Arcsin}(I(\varphi_{LR}) - 1)$. Pour une valeur aléatoire A dans le domaine $[0 ; 1]$, on estime la valeur de φ_{LR} :

$$\varphi_{LR} = \text{Arcsin}(2A - 1)$$

Choix de θ :

La fonction inverse pour θ n'est pas une fonction analytique donc nous allons devoir procéder par interpolation. Tout d'abord la probabilité est identique pour deux valeurs opposées de θ , par conséquent il suffit de mener le calcul sur $\left[0; \frac{\pi}{2}\right]$ puis d'affecter un signe

aléatoire à θ . Le domaine de $I(\theta)$ est donc $\left[0; \frac{\pi}{4}\right]$.

Dans un premier temps, il faut créer un découpage de θ en N_1 valeurs θ_i délimitant des intervalles de poids identiques et tels que : $I(\theta_i) = \frac{i}{N_1} \frac{\pi}{4}$

Ensuite on effectue un autre découpage, arbitraire, du domaine de θ en N_2 intervalles et on calcule les termes I_j définis ci-dessous pour des valeurs de référence $\theta_{r,j}$:

$$I_j = I_{j-1} + \frac{\cos^2 \theta_{r,j} + \cos^2 \theta_{r,j-1}}{2} \cdot \delta\theta \text{ avec } I_0 = 0, \delta\theta = \frac{1}{N_2} \frac{\pi}{4} \text{ et } \theta_{r,j} = j \cdot \delta\theta$$

Le calcul s'effectue comme suit en commençant aux indices $i = 1$ et $j = 1$:

Si $I(\theta_1) = \frac{1}{N_1} \frac{\pi}{4} < I_1$, θ_1 est déterminé par interpolation linéaire dans les intervalles $(0 ; \theta_{r,1})$ $(0 ; I_1)$.

Si $I(\theta_1) = \frac{1}{N_1} \frac{\pi}{4} > I_1$, $I(\theta_1)$ est comparé avec I_2 . Si $I(\theta_1) = \frac{1}{N_1} \frac{\pi}{4} < I_2$, θ_1 est estimé par interpolation dans les domaines $(\theta_{r,1}; \theta_{r,2})$ $(I_1 ; I_2)$... On procède de la même façon avec les autres termes θ_i . Ces derniers sont déterminés une fois pour toute, ils correspondent au domaine de θ de 0 à $\frac{\pi}{2}$.

En suivant le raisonnement qui vient d'être expliqué, le choix de θ se fait comme suit : pour une valeur aléatoire A dans $[0 ; 1]$ telle que $I(\theta) = A \cdot \frac{\pi}{4}$, nous savons que θ est dans le

domaine $[\theta_{i-1}; \theta_i]$ correspondant à l'intervalle de $I(\theta) : \left[\frac{(i-1)}{N_1} \cdot \frac{\pi}{4}; \frac{i}{N_1} \cdot \frac{\pi}{4}\right]$. Nous savons

également $l(\theta)$ appartient à $[[l(\theta_{i-1}); l(\theta_i)]]$. Il reste donc à déterminer θ_{i-1} et θ_i en comparant $l(\theta_{i-1})$ et $l(\theta_i)$ aux valeurs l_j .

1.1.9.2.2. Exemple de génération aléatoire d'un photon

Le tirage au sort d'un photon se fait par un choix aléatoire de l'origine de l'émission (φ_G et z) et de sa direction (φ_{LR} et θ). Le photon émis est caractérisé comme suit :

$$\begin{aligned} z &= -z_L + A_1 \cdot (2 \cdot z_L) \\ \varphi_G &= -\varphi_{Lm} + A_2 \cdot (2 \cdot \varphi_{Lm}) \\ \varphi_{LR} &= \text{Arc sin}(2A_3 - 1) \\ \theta &\text{ tel que } l(\theta) = \pm A_4 \frac{\pi}{4} \end{aligned}$$

A_1 , A_2 , A_3 et A_4 sont quatre variables aléatoires entre 0 et 1 générées par le programme et indépendantes les unes des autres.

Remarque : A_2 , A_3 , et A_4 sont choisies afin que les différents angles correspondants soient dans leur domaine effectif. Autrement dit, les photons sont choisis au hasard mais de telle sorte à ce qu'ils atteignent toujours le cylindre enveloppe de la structure.

Exemple de génération : $A_1 = 0,1$ $A_2 = 0,18$ $A_3 = 0,05$ $A_4 = 0,5546$

- $z = -28 + 0,1 \cdot 2 \cdot 28 = -23,8$ cm ($h_L = 56$ cm ; la cote $z = 0$ est le centre de la lampe)
- $|\varphi_{Lm}| = \text{Arc cos}\left(\frac{R_L - R_C}{x_L}\right) = \text{Arc cos}\left(\frac{1,3 - 1}{4}\right) = 85,7^\circ$
 $\varphi_G = -85,7 + 0,18 \cdot 2 \cdot 85,7 = -54,85^\circ$
- $\varphi_{LR} = \text{Arcsin}(2 \cdot 0,05 - 1) = -64,16^\circ$
- Considérons maintenant les nombres $N_1 = N_2 = 1000$

θ est tel que $l(\theta) = 0,5546 \cdot \pi / 4 = 0,43558 \in [l(\theta_{554}); l(\theta_{555})]$

Nous avons l'encadrement : $l_{298} = 0,43459 < l(\theta_{554}) = 0,43511 < l_{299} = 0,43584$
 $l_{299} = 0,43584 < l(\theta_{555}) = 0,43589 < l_{300} = 0,43708$

Nous en déduisons $\theta_{r,298} = 0,46809$ rd et $\theta_{r,299} = 0,46966$ rd et $\theta_{r,300} = 0,47123$ rd

$\theta_{554} \in [\theta_{r,298}; \theta_{r,299}] = [24,90^\circ; 24,97^\circ]$ et $\theta_{555} \in [\theta_{r,299}; \theta_{r,300}] = [24,97^\circ; 25,08^\circ]$

Finalement θ appartient au domaine $[24,90^\circ ; 25,08^\circ]$; il est pris égal à $\pm 24,99^\circ$ (affectation aléatoire du signe + ou -).

Le photon est caractérisé par :

$z = -23,8 \text{ cm}$
$\varphi_G = -54,85^\circ$
$\varphi_{LR} = -64,16^\circ$
$\theta = \pm 24,99^\circ$

I.2. Impact au sein de la structure

I.2.1. Impact virtuel ou réel sur les tubes

Dans cette partie nous allons prendre en compte les tubes (rayon R_T) (Figure 4-11) et visualiser les impacts à l'intérieur de la structure. Le photon est émis à partir de la lampe (point G) dans une direction et un sens repérés par le vecteur $U (u_x, u_y, u_z)$. Nous recherchons soit un impact au sein de la structure (point I_{mp} de coordonnées x_i, y_i, z_i), soit une sortie de la structure sans impact.

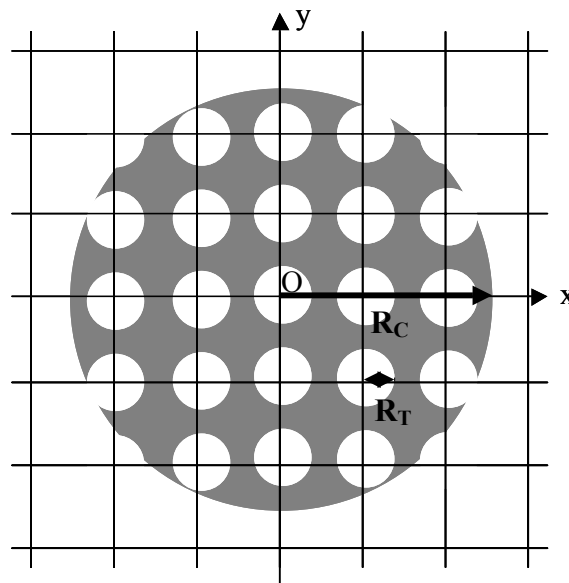


Figure 4-11. Coupe dans le plan xOy d'une structure alvéolaire de rayon R_C et possédant des tubes de rayons R_t .

Le rayonnement effectue des impacts virtuels ou réels dans les tubes de la structure comme le montre la figure 4-12. Les tubes constituent trois familles X,Y,Z d'axes parallèles à Ox , Oy et Oz respectivement. La recherche des impacts virtuels ou réels se fait à l'aide d'un compteur i_{XYZ} qui comptabilise les possibilités d'entrer ou non dans un autre tube. Ce compteur est initialisé à 0 au départ et est incrémenté de 1 chaque fois que l'entrée dans un

tube à partir d'un autre n'est pas possible. Lorsqu'il est égal à 3, toutes les possibilités sont épuisées et l'impact est considéré comme réel. Les exemples de la figure 4-12 sont discutés ci-dessous :

○ Cas 1 :

L'entrée dans la structure correspond à un impact virtuel (point blanc sur le schéma). L'entrée dans un autre tube se fait en dehors de la structure ($\sqrt{x_1^2 + y_1^2} > R_C$) : le photon a traversé la structure sans la voir. C'est une sortie sans impact réel.

○ Cas 2 :

L'entrée dans la structure (par exemple : tube X) correspond toujours à un impact virtuel. Le deuxième point blanc correspond à l'entrée dans un autre tube (par exemple : tube Y), c'est un impact virtuel. Le compteur i_{XYZ} est remis à 0. Lorsque le photon arrive à la limite du tube Y, on regarde la possibilité de passer dans un tube X. Ce n'est pas le cas : le compteur i_{XYZ} est incrémenté de 1. On regarde alors la possibilité de passer dans un tube Z ; comme ce n'est toujours pas le cas, le compteur est encore incrémenté de 1 ($i_{XYZ} = 2$). L'impossibilité de passer dans un autre tube Y à partir d'un premier tube Y met le compteur à 3. C'est un impact réel (point noir sur le schéma).

○ Cas 3 :

Ce cas est similaire au précédent. Le photon arrive à la limite du tube X et n'a pas la possibilité de passer dans aucun autre tube. C'est tout de suite un impact réel ($i_{XYZ} = 3$). A chaque impact virtuel ou réel, le programme vérifie que le photon se trouve toujours à l'intérieur de la structure. Cette étape est explicité plus bas.

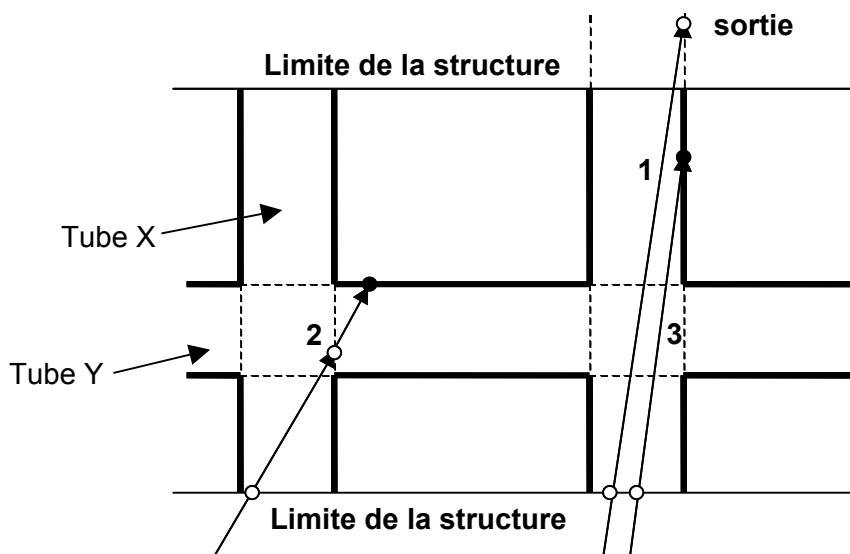


Figure 4-12. Progression d'un photon dans la structure alvéolaire.
Points blancs : entrée dans un tube ou impact virtuel – point noir : impact réel

I.2.2. Localisation d'un photon au sein de la structure

La partie précédente explique comment faire la distinction entre un impact réel et un impact virtuel lorsque le photon progresse à l'intérieur de la structure. Maintenant nous allons voir en détail comment le programme procède pour localiser le photon à l'intérieur des tubes et calculer la position exacte d'un impact éventuel (virtuel ou réel) sur un tube.

I.2.2.1. Recherche du tube le plus proche

Soit un photon qui progresse au sein de la structure. A un instant t , il se trouve au point de coordonnées (x,y,z) . Le but est de déterminer le tube le plus proche dans le sens de propagation du photon. La figure 4-13 schématise le point en question repéré dans un carré entre quatre axes dans le plan xOy (par conséquent la figure fournit un exemple de tube à déterminer d'axe parallèle à Oz). La zone grisée représente la zone de plus grande proximité du tube visualisé ; ce sont les coordonnées (x_a, y_a) de l'intersection de l'axe du tube avec le plan xOy qui nous recherchons. Par ailleurs, la longueur d'un pas (« step ») est égale à la distance entre axes de deux tubes consécutifs.

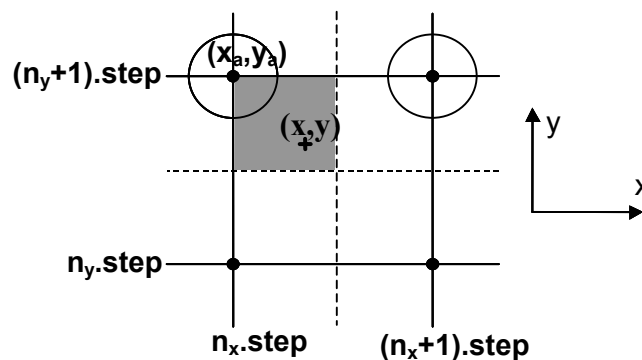


Figure 4-13. Schéma représentant la progression d'un photon de coordonnées instantanées (x,y,z) à l'intérieur de la structure. Le but est de déterminer le tube le plus proche repéré par le couple (x_a, y_a) dans le plan xOy .

Dans un premier temps il s'agit de déterminer les entiers n_x et n_y les plus proches de $x/step$ et à $y/step$ respectivement :

$$\text{si } x - n_x \cdot \text{step} < \frac{\text{step}}{2} \text{ alors } x_a = n \cdot \text{step} \text{ sinon } x_a = (n + 1) \cdot \text{step}$$

De la même façon pour y_a :

$$\text{si } y - n_y \cdot \text{step} < \frac{\text{step}}{2} \text{ alors } y_a = n \cdot \text{step} \text{ sinon } y_a = (n + 1) \cdot \text{step}$$

Pour savoir ensuite si le photon est à l'intérieur ou non du tube, il suffit de calculer la distance qui sépare le photon du centre du tube. Si l'inégalité $(x - x_a)^2 + (y - y_a)^2 < R_T^2$ est vérifiée, le photon se trouve à l'intérieur du tube. Cette étape est effectuée par le sous-programme « *daxetube* ».

1.2.2.2. Point d'impact dans le tube

La figure 4-14 montre le point d'impact (x_i, y_i, z_i) sur un tube à partir d'un photon (x, y, z) se trouvant initialement à l'intérieur de celui-ci. Le sens et la direction de propagation du photon sont donnés par le vecteur $U (u_x, u_y, u_z)$.

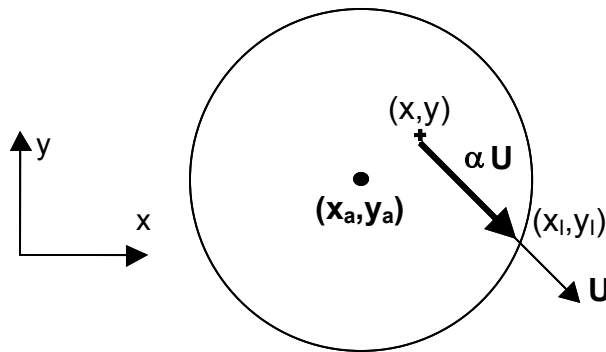


Figure 4-14. Visualisation du point d'impact sur un tube lorsque le photon se trouve à l'intérieur de celui-ci. Il s'agit d'un tube dont l'axe est parallèle à Oz.

Le point d'impact a pour coordonnées :

$$\begin{cases} x_i = x + \alpha \cdot u_x \\ y_i = y + \alpha \cdot u_y \\ z_i = z + \alpha \cdot u_z \end{cases}$$

Dans le plan xOy (tube d'axe parallèle à Oz), x' et y' vérifient l'égalité suivante :

$$(x_a - x_i)^2 + (y_a - y_i)^2 = R_T^2$$

L'équation précédente peut se mettre sous la forme d'une équation du second degré en α :

$$\alpha^2 [u_x^2 + u_y^2] - 2\alpha \cdot [(x - x_a) \cdot u_x + (y - y_a) \cdot u_y] + [(x_a - x)^2 + (y_a - y)^2 - R_T^2] = 0$$

Nous en déduisons l'expression de α :

$$\alpha = \frac{[-(-u_x \cdot (x - x_a) + u_y \cdot (y - y_a))] \pm \sqrt{\Delta}}{u_x^2 + u_y^2} \quad \text{avec}$$

$$\Delta = [u_x \cdot (x - x_a) + u_y \cdot (y - y_a)]^2 - u_x^2 + u_y^2 \cdot [(x - x_a)^2 + (y - y_a)^2 - R_T^2]$$

Comme le photon est à l'intérieur du tube, nous avons l'inégalité suivante :

$$(x_a - x)^2 + (y_a - y)^2 < R_T^2$$

Par conséquent, Δ est positif. Par ailleurs, le produit des racines qui est égal à $[(x - x_a)^2 + (y - y_a)^2 - R_T^2] / (u_x^2 + u_y^2)$ est négatif. Il existe donc une seule racine positive (progression du photon) dont l'expression est :

$$\alpha = \frac{[-(-u_x \cdot (x - x_a) + u_y \cdot (y - y_a))] + \sqrt{\Delta}}{u_x^2 + u_y^2}$$

Ainsi nous connaissons la position exacte de l'impact sur le tube de coordonnées (x_i, y_i, z_i) .

1.2.2.3. Identification de la sortie

Lors d'un impact sur un tube, il faut vérifier la position du photon par rapport au cylindre enveloppe de la structure pour savoir si ce photon se trouve encore à l'intérieur du cylindre ou s'il en est sorti. Pour cela, le sous-programme « *impacttube* » regarde la position du point d'impact sur le tube (x_i, y_i, z_i) par rapport au cylindre en considérant ce dernier comme un tube d'axe Oz centré en (0,0) dans le plan xOy et de rayon R_C .

La sortie peut se faire par les faces latérales ou les faces haut ou bas du cylindre et est repéré par le point de coordonnées (x_s, y_s, z_s) .

- Si la distance à l'axe Oz est supérieure au rayon du cylindre (R_C)

(ie $\sqrt{x_i^2 + y_i^2} > R_C$), l'impact est à l'extérieur du cylindre.

→ si $|z_i| < z_C$: la sortie est latérale au point calculé.

Le point de sortie du cylindre vérifie l'égalité :

$$\sqrt{x_s^2 + y_s^2} = R_C$$

avec $x_s = x_i + \alpha \cdot u_x$
 $y_s = y_i + \alpha \cdot u_y$
 $z_s = z_i + \alpha \cdot u_z$

Le calcul de α se fait de la même que précédemment et n'est par conséquent pas explicité ici.

→ si $|z_i| > z_C$: la sortie a lieu sur une face du cylindre avant d'atteindre une face latérale.

$$z_s = z_i + \alpha \cdot u_z = \pm z_c \text{ et donc } \alpha = \frac{z_s - z_i}{u_z} \text{ (} x_s \text{ et } y_s \text{ sont déduits à partir de cette}$$

expression de α).

- Si cette distance est inférieure à R_c (ie $\sqrt{x_i^2 + y_i^2} < R_c$), le photon est encore à l'intérieur de la structure ou bien il est sorti par une face haut ou bas.
 - si $|z_i| < z_c$: le photon n'est pas sorti et il faut recherché l'entrée dans un autre tube.
 - si $|z_i| > z_c$: la sortie a lieu sur une face du cylindre.

La figure 4-15 illustre différentes possibilités de sortie du photon sans impact.

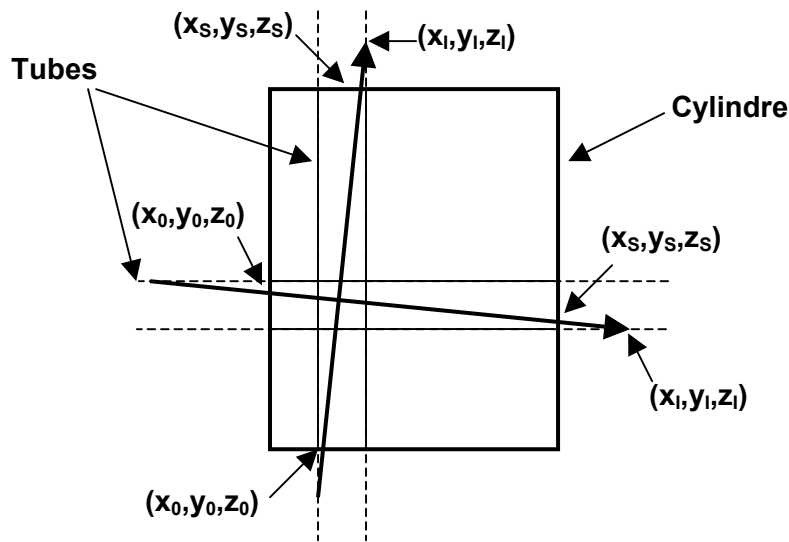


Figure 4-15. Schéma représentant deux possibilités simples de sortie d'un photon sans impact sur la structure : sortie par la face haut et sortie latérale.

1.3. Distribution de l'irradiation dans les structures alvéolaires : résultats des simulations

Dans cette partie sont présentés les résultats des simulations concernant la distribution de l'irradiation au sein des structures alvéolaires. Ces simulations ont permis de voir en particulier l'influence du diamètre des canaux sur la quantité totale de lumière absorbée et sur sa pénétration au sein des supports.

Par ailleurs, dans la mesure où les simulations aboutissent aux mêmes résultats quelque soit le mode de calcul utilisé (mode continu ou mode discontinu), le choix a été fait d'utiliser uniquement le mode discontinu, c'est-à-dire celui qui consiste à générer au hasard un certain nombre de photons et à collecter les impacts et les sorties au sein des structures.

I.3.1. Visualisation des impacts de photons au sein des structures

La figure 4-16 illustre schématiquement à l'aide d'une vue en perspective et d'une coupe dans le plan xOy , le système Al_d -lampes (d est le diamètre des canaux).

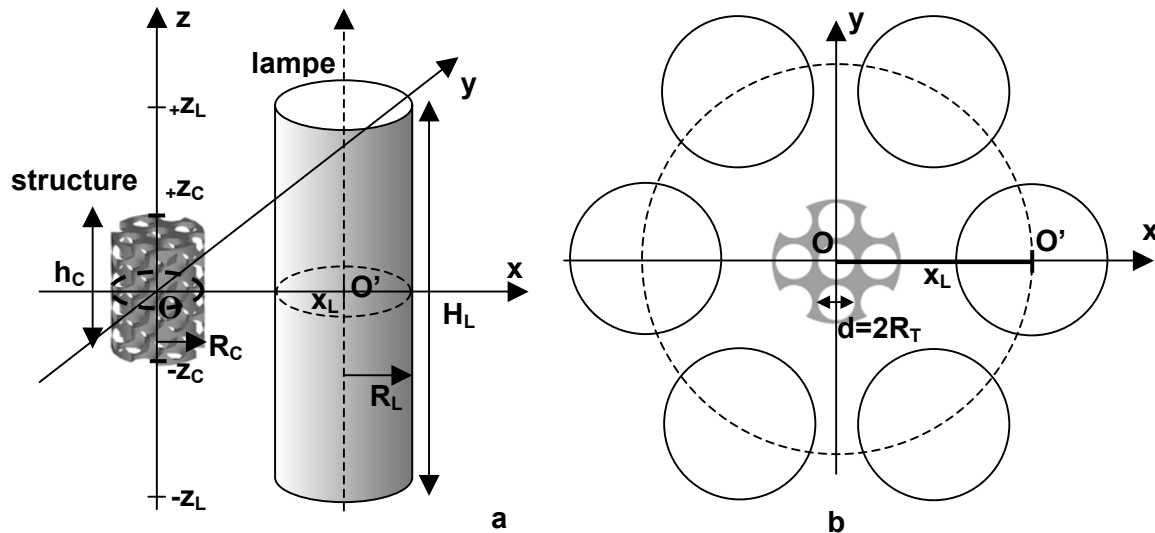


Figure 4-16. Schéma représentant le système Al_6 -lampes pour l'exemple.
a : vue en perspective dans le repère $Oxyz$; **b** : coupe dans le plan xOy .

Les dimensions du système et les conditions d'irradiation sont les suivantes :

- l'irradiation provient de six lampes disposées régulièrement autour du support alvéolaire ($x_L = 3,8$ cm ; $H_L = 56$ cm ; $R_L = 1,3$ cm).
- chaque lampe émet au hasard 1000 photons en direction du cylindre enveloppe qui vont soit être absorbés par la structure, soit sortir du cylindre sans donner d'impact. Il est possible de générer beaucoup plus de photons. Cependant, les temps de calculs sont plus longs et cela n'apporte rien de plus en terme de visualisation de la répartition de l'irradiation.
- une des six lampes est positionnée sur l'axe Ox : $\varphi_{rot} = 0^\circ$.
- le support est d'axe Oz et positionné de telle sorte à ce que l'axe Ox soit confondu avec l'axe d'un tube de la famille X (i.e d'axe Ox) ($h_c = 2,4$ à 3 cm ; $R_c = 1$ cm ; $R_T = d/2 = 1$ à 3 mm).

La figure 4-17 permet de visualiser, par une projection dans le plan xOy , les points d'impact et de sortie de photons au sein des supports alvéolaires.

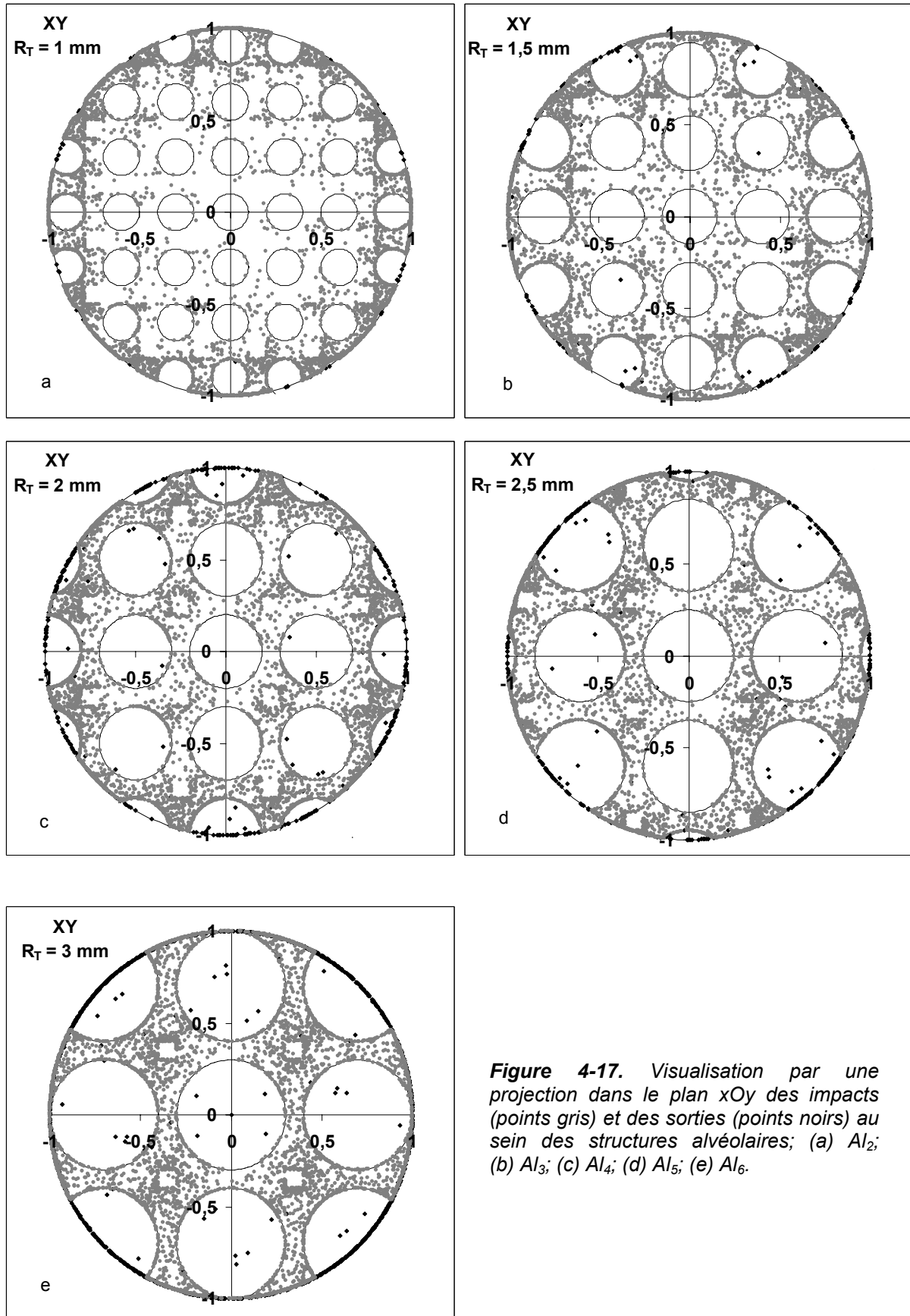


Figure 4-17. Visualisation par une projection dans le plan xOy des impacts (points gris) et des sorties (points noirs) au sein des structures alvéolaires; (a) Al_2 ; (b) Al_3 ; (c) Al_4 ; (d) Al_5 ; (e) Al_6 .

La présence d'une zone centrale, chez Al₂ et Al₃, pauvre en impacts de photons (Figure 4-17a et 4-17b), trahit le fait que la surface interne de ces supports n'est pas très accessible à la lumière ; l'absorption des photons a plutôt lieu en périphérie. Pour Al₄, Al₅ et Al₆ (Figure 4-17c à 4-17e), cette zone est beaucoup plus restreinte voire inexistante. Cela montre qualitativement que plus le diamètre des canaux est grand, plus les photons progressent à l'intérieur de la structure. Cette meilleure accessibilité de la surface interne à la lumière s'accompagne d'une perte d'une partie des photons, qui traversent la structure sans la voir, en témoigne les points de sortie de plus en plus nombreux sur les bords de l'enveloppe.

I.3.2. Profils d'irradiation au sein des structures alvéolaires

I.3.2.1. Obtention des profils d'irradiation par discrétisation

Afin d'établir les profils radiaux d'irradiation au sein des structures alvéolaires, le cylindre, dans lequel sont inscrites ces structures, est discrétisé en anneaux d'épaisseur e constante et de hauteur h_C (Figure 4-18). Le nombre d'anneaux de la discrétisation est noté N_{anneaux} . Chaque anneau possède un rayon interne et externe notés respectivement r_{i-1} et r_i . La relation qui lie les deux rayons est la suivante :

$$r_{i-1} = r_i + e \quad (4-11)$$

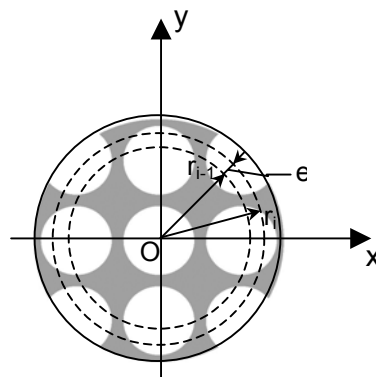


Figure 4-18. Schéma représentant, par une projection dans le plan xOy , la discrétisation du volume cylindrique contenant une structure alvéolaire, en anneaux d'épaisseur e et de hauteur h_C .

Le programme est capable de comptabiliser le nombre d'impacts de photons $N_{\text{impact}}(r_i)$ se produisant dans un anneau de hauteur h_C , délimité par les rayons r_{i-1} et r_i et de calculer la proportion A_i de photons absorbés dans cet anneau selon l'équation suivante (A_i représente une densité d'absorption) :

$$A_i = \frac{N_{\text{impacts}}(r_i)}{N_0 \pi h_C (r_i^2 - r_{i-1}^2)} \quad (4-12)$$

N_0 représente le nombre total de photons en provenance des lampes.

Les profils radiaux d'irradiation sont alors obtenus en représentant les fractions de photons absorbés A_i en fonction des rayons externes r_i des anneaux de la discrétisation. En sommant les différentes fractions A_i pour r_i compris entre 0 et R_C et en multipliant par le volume du cylindre enveloppe égal à $\pi R_C^2 h_C$, on obtient la quantité totale de photons absorbés, notée A , sur l'ensemble de la structure alvéolaire :

$$A = \pi R_C^2 h_C \sum_{r_i=0}^{R_C} A_i = \frac{\pi R_C^2 h_C}{N_0} \sum_{r_i=0}^{R_C} N_{\text{impacts}}(r_i) \quad (4-13)$$

Remarque : L'absorption totale de photons au sein des structures alvéolaires a été par ailleurs déterminée par l'expérience. Les résultats figurent dans l'annexe 4-2, le présent chapitre étant exclusivement destiné à présenter les résultats obtenus par le programme de simulation.

La figure 4-19 représente les profils radiaux d'irradiation déterminés dans les conditions suivantes :

- la disposition des lampes autour des supports alvéolaires est celle de la figure 4-16.
- chacune des six lampes envoie 100 000 photons en direction du cylindre contenant les supports, soit un nombre total de photons N_0 égal à 600 000 (le nombre de photons généré par les lampes peut être très grand dans la mesure où le but n'est pas de visualiser les impacts de photons au sein des supports).
- le cylindre a été discrétisé en cinquante anneaux d'épaisseur e égale à 200 μm (pour obtenir des profils plus précis il est possible d'augmenter le nombre d'anneaux de la discrétisation).

La figure 4-20 représente quant à elle, l'absorptance totale A obtenue pour les différentes structures alvéolaires.

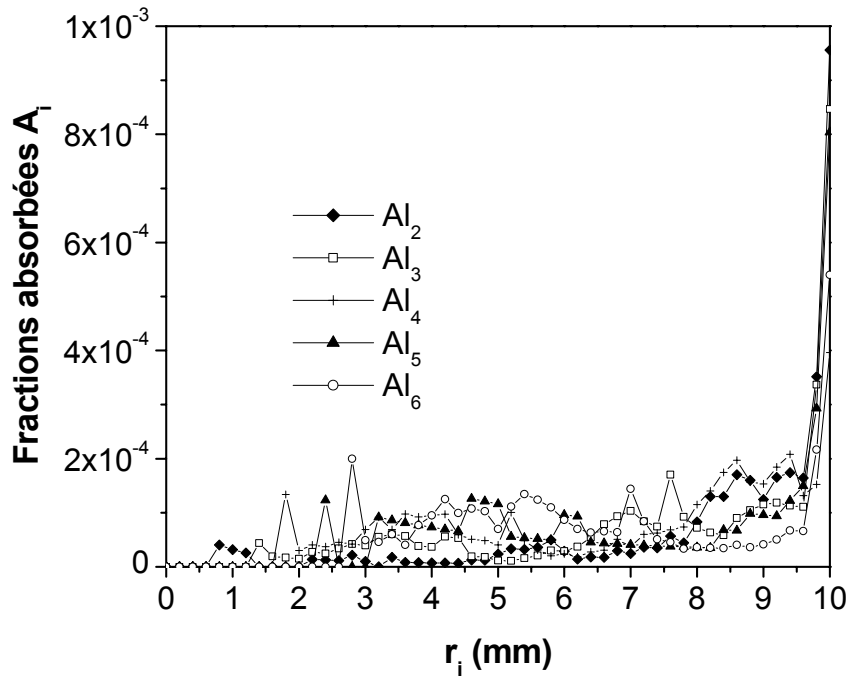


Figure 4-19. Profil radiaux d'irradiation dans les structures alvéolaires : fractions absorbées A_i dans les différents anneaux de hauteur h_C et de rayon interne r_{i-1} et externe r_i (le volume des anneaux est en mm^3); $N_0 = 600\ 000$; $N_{anneaux} = 50$.

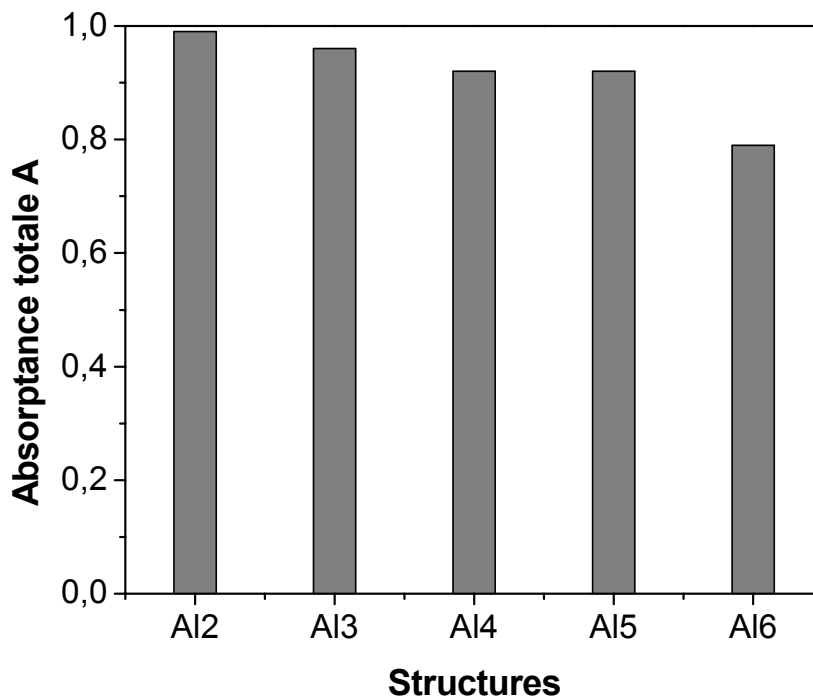


Figure 4-20. Absorptance totale A au sein des différentes structures alvéolaires ; $N_0 = 600\ 000$; $N_{anneaux} = 50$.

Les figures ci-dessus mettent en évidence les points suivants :

- la quantité totale de photons absorbés diminue à mesure que le diamètre des canaux des structures alvéolaires augmente (Figure 4-20). Ainsi, si Al_2 et Al_3 absorbent respectivement 99 et 96 % des photons incidents, Al_4 et Al_5 en absorbent uniquement 92 % et Al_6 seulement 79 %. La fraction non absorbée représente autant de photons qui ne participent pas à la dégradation photocatalytique. Ces résultats quantitatifs viennent confirmer les résultats qualitatifs observés au paragraphe I.3.1 concernant la visualisation des impacts de photons dans les structures alvéolaires.
- la quantité de photons absorbés diminue de façon irrégulière au sein des structures alvéolaires (Figure 4-19), ce qui est logique compte tenu que celles-ci constituent des milieux discontinus, alternant espaces vides et espaces remplis. On observe également que le nombre de photons absorbés à la périphérie du cylindre ($r_i = R_C$) est beaucoup plus important que le nombre de photons absorbés dans chacun des anneaux de rayon inférieur, d'où une grande discontinuité dans la répartition des photons entre la périphérie et le reste de la structure (Figure 4-19). Par exemple, pour la structure alvéolaire Al_2 , 99 % des photons incidents sont absorbés dont environ 35 % sont interceptés à la périphérie ($r_i = R_C$). Le reste des photons est réparti à l'intérieur de la structure ; toutefois, chaque anneau possédant un rayon r_i inférieur à R_C ne reçoit pas plus de 12 % des photons incidents.

1.3.2.2. Représentation des profils d'irradiation par une fonction mathématique

Les profils d'irradiation ayant été déterminés par discrétisation des structures alvéolaires, il est alors possible de représenter l'évolution de l'absorption au sein de ces supports par une fonction analytique. L'intérêt de cette représentation par rapport à celle d'une fonction discrétisée est de pouvoir par exemple l'utiliser dans un bilan de matière (voir paragraphe suivant).

Ainsi, les profils discrétisés de la figure 4-19 ont été représentés par une somme de deux termes exponentiels :

$$A(r) = a_1 \exp\left[-a_2\left(1 - \frac{r}{R_C}\right)\right] + a_3 \exp\left[-\frac{(r - a_4)^2}{a_5}\right] \quad (4-14)$$

Le premier terme exponentiel de l'expression de $A(r)$ sert à reproduire la très forte décroissance de l'absorption survenant à la périphérie des structures. Le second terme exponentiel est de type gaussien. Il sert à rendre grossièrement compte des variations d'absorption au sein des structures.

Notons que l'expression de $A(r)$ ci-dessus n'a pas de signification physique particulière ; elle permet simplement, par une optimisation des coefficients mathématiques a_1 , a_2 , a_3 , a_4 et a_5 , à rendre compte le plus possible des profils d'irradiation chaotiques existant dans les structures alvéolaires.

Les coefficients a_i ($i = 1$ à 5) ont été optimisés pour chaque structure en veillant d'une part à ce que l'intégration de $A(r)$ entre $r = 0$ et $r = R_C$ soit égale à l'absorption totale A , et en veillant d'autre part à minimiser l'écart entre les valeurs discrétisées A_i et celles de $A(r_i)$ ($r = r_i$). Cela donne les relations suivantes :

$$2\pi h_C \int_0^{R_C} rA(r)dr = A \quad (4-15)$$

$$\sum_{r_i=0}^{R_C} \{A_i - A(r_i)\}^2 \quad (4-16)$$

Le tableau 4-1 ci-dessous fournit pour chaque structure les valeurs des cinq coefficients ainsi déterminés.

Tableau 4-1. Coefficients a_1 , a_2 , a_3 , a_4 et a_5 intervenant dans l'équation 4-14.

Structures	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
Al ₂	0,452	44,9	$1,3 \cdot 10^{-4}$	8,4	2,0
Al ₃	0,300	30,1	$8,6 \cdot 10^{-5}$	7,3	7,0
Al ₄	0,084	8,0	$7,9 \cdot 10^{-5}$	3,7	7,0
Al ₅	0,194	20,0	$9,9 \cdot 10^{-5}$	4,8	7,0
Al ₆	0,205	25,0	$1,3 \cdot 10^{-5}$	5,2	6,9

Les figures 4-21a à 4-21e représentent les profils d'irradiation obtenus à l'aide du programme et ceux modélisés par la fonction mathématique.

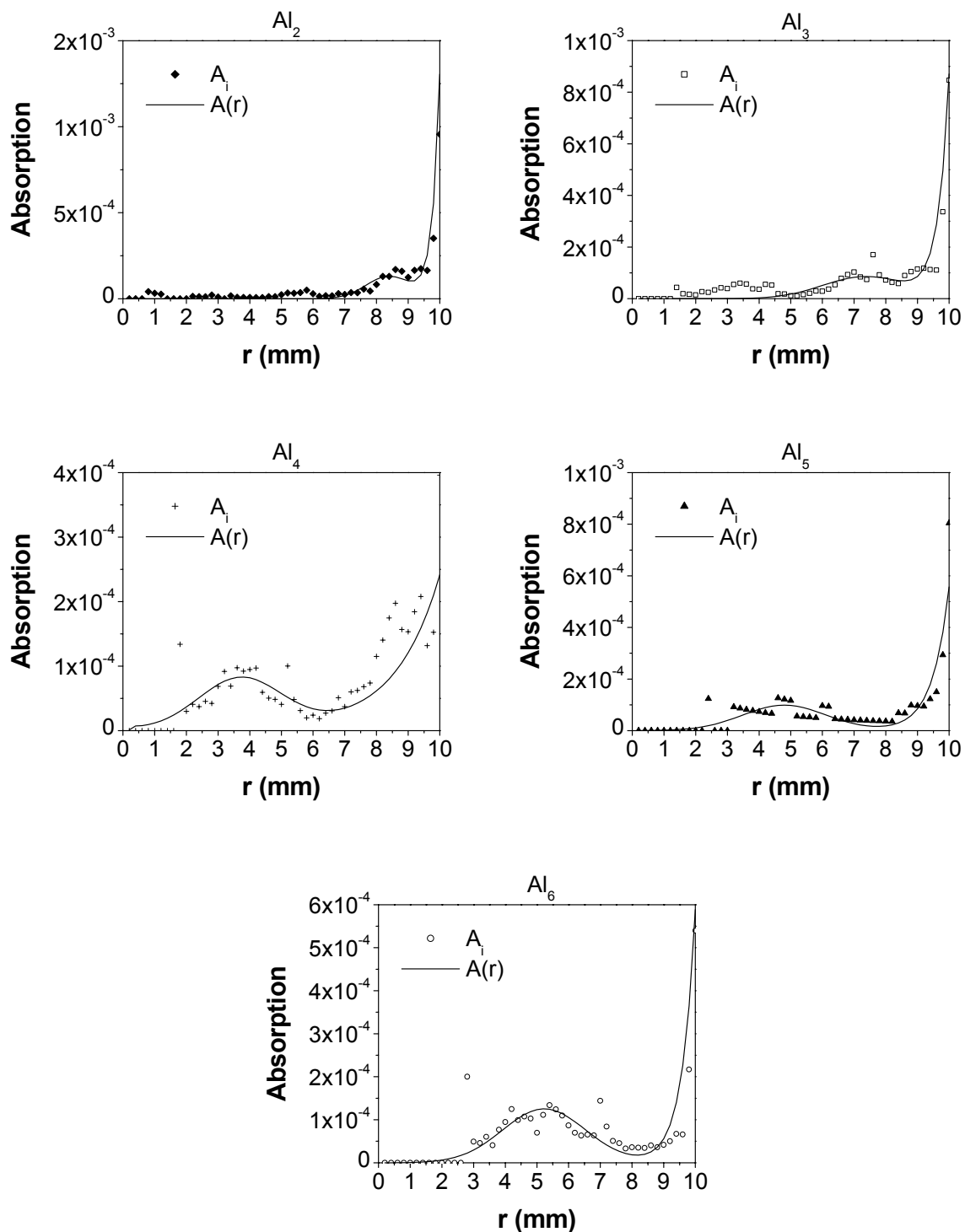


Figure 4-21 Représentation des profils radiaux d'irradiation discrétisés par une fonction mathématique (A_i et $A(r)$ représentent des densité d'absorption rapportées à un volume exprimé en mm^3);
 (a) Al_2 ; (b) Al_3 ; (c) Al_4 ; (d) Al_5 ; (e) Al_6 .

I.4. Influence de la dispersion radiale du polluant sur l'activité photocatalytique des lits alvéolaires

La modélisation de la distribution de l'énergie lumineuse au sein des structures alvéolaires a mis en évidence que la quantité de photons absorbés diminue globalement (exception pour Al₄ et Al₅ qui absorbent une quantité égale) à mesure que le diamètre des canaux augmente. En prenant l'hypothèse que l'activité d'un lit photocatalytique dépend uniquement de la quantité de photons qu'il absorbe, celle des lits alvéolaires devrait être d'autant plus faible que le diamètre des canaux est grand (à l'exception toujours du cas de Al₄ et Al₅). Si Al₆ semble respecter cette hypothèse, étant donné qu'il est moins actif que Al₄ et Al₅, il n'en est pas de même pour Al₂ et Al₃ qui sont beaucoup moins efficaces que Al₄ et Al₅ bien qu'ils absorbent plus de lumière. C'est donc qu'il y a un autre facteur qui influence l'efficacité des lits alvéolaires, du moins lorsque le diamètre des canaux est assez petit (2 ou 3 mm). La dispersion radiale du polluant (méthanol) pourrait être ce facteur. En effet, l'existence d'un profil d'irradiation au sein des structures alvéolaires crée inévitablement un profil radial de concentration du polluant du fait d'une consommation plus importante de ce dernier à la périphérie des structures. Le rôle de la dispersion radiale, induite par les mouvements convectifs du fluide gazeux, est d'amener le réactif (méthanol) depuis les zones « sombres » vers les zones bien éclairées, améliorant éventuellement le rendement lors du passage à travers le lit. Si cette dispersion n'était pas suffisante, d'importants gradients de concentration seraient susceptibles d'apparaître le long de l'axe radial. La concentration de réactif dans les zones éclairées, serait alors très faible voire nulle et l'efficacité des lits photocatalytiques s'en trouverait diminuer. Cette hypothèse est étudiée dans le présent paragraphe.

Le bilan de matière effectué sur un petit volume ($2\pi r.dr.dz$) de réacteur garni s'écrit sous la forme :

$$-u(z)\frac{\partial C(r,z)}{\partial z} + D_{ax}\frac{\partial^2 C(r,z)}{\partial z^2} + D_r\left(\frac{1}{r}\frac{\partial C(r,z)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C(r,z)}{\partial r^2}\right) = r_v(r,z) \quad (4-17)$$

C est la concentration de polluant dans le flux gazeux, dépendant des variables d'espace r et z.

D_{ax} et D_r sont respectivement les coefficients de dispersion axiale et radiale du polluant qui dépendent de la géométrie du garnissage.

$u = \frac{Q}{\Omega(1-\varepsilon_R)}$ est la vitesse interstitielle moyenne d'écoulement du gaz dans le réacteur.

ε_R est le taux de remplissage du lit alvéolaire considéré. Q est le débit gazeux et $\Omega = 3,8 \text{ cm}^2$ la section du tube du réacteur.

La vitesse de réaction r_v suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood :

$$r_v = k_v \frac{KC}{1+KC} \quad (4-18)$$

$K = 9,6 \text{ L/mg}$ est la constante d'équilibre d'adsorption déterminée dans le précédent chapitre. k_v est la constante de vitesse apparente exprimée en mg par unité de temps et de volume de réacteur. Elle est proportionnelle au nombre de photons absorbés¹ et dépend par conséquent du profil d'irradiation au sein des supports :

$$k_v(r) = k_{v0}A(r) \quad (4-19)$$

$A(r)$ est la densité d'absorption le long de l'axe radial représentée par la fonction mathématique déterminée dans le précédent paragraphe.

$k_{v0} = \varphi^0 M_{\text{MeOH}} \frac{N_0}{N_a} \times 10^3$ est une constante de vitesse exprimée en mg/s, avec N_0 qui correspond ici au nombre de photons incidents par unité de temps, φ^0 le rendement quantique de la réaction due à l'absorption des photons, $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ le nombre d'Avogadro, et M_{MeOH} la masse molaire du méthanol.

Dans la mesure où l'on s'intéresse à déterminer si la dispersion radiale, caractérisée par le coefficient D_r , est un facteur limitant ou non pour l'activité photocatalytique, l'équation 4-17 peut être simplifiée et réécrite sous la forme suivante, en négligeant le terme de dispersion axiale²:

$$-u(z) \frac{\partial C(r,z)}{\partial z} - D_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C(r,z)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C(r,z)}{\partial r^2} \right) = k_{v0} A(r) \frac{KC(r,z)}{1+KC(r,z)} \quad (4-20)$$

¹ La constante de vitesse apparente k_v est définie de façon générale comme suit : $k_v = k_{v0} I_a^\alpha$ où I_a est l'intensité absorbée par le catalyseur et k_{v0} une constante de proportionnalité dont l'unité dépend de la valeur de α . Dans l'annexe 4-3, il a été établi que le coefficient α est proche de l'unité dans nos conditions expérimentales.

² En réalité, le terme de dispersion axiale existe (Cf. Chapitre 3). L'équation 4-20 constitue une simplification du problème.

Afin d'intégrer l'équation 4-20 sur r et sur z ($r \in [0 ; R_C]$ et $z \in [0 ; h_C]$, h_C étant la longueur des lits alvéolaires), un programme a été spécialement conçu à l'aide du logiciel Matlab (Cf. annexe 4-1 pour le code du programme). Ce dernier est capable d'établir les profils radiaux de concentration pour différentes cotes z du lit photocatalytique et de calculer le taux de conversion χ^3 pour chacune des structures alvéolaires sous réserve que lui soient fournies les données d'entrée suivantes :

- la concentration initiale, C_0 (mg/m³) ;
- la vitesse interstitielle, u (m/s) ;
- un coefficient de dispersion radiale, D_r (m²/s) ;
- une constante k_{v0} (mg/s) ;
- la constante d'équilibre, K (m³/mg)
- la longueur du lit catalytique, h_C (m) ;
- le profil radial d'irradiation, $A(r)$ (m⁻³)

Dans la réalité, tous les paramètres précités sont connus sauf D_r (dont on cherche à estimer un ordre de grandeur) et k_{v0} .

Afin de déterminer les deux inconnues, la démarche suivante a été adoptée :

- Dans un premier temps, il a été supposé que les lits Al₄, Al₅ et Al₆ bénéficient d'un transfert radial suffisamment important (du fait d'une grande porosité des structures) pour que celui-ci n'influence plus leur activité photocatalytique. En prenant par conséquent un coefficient D_r très grand ($D_r \gg D = 1,5 \cdot 10^{-5}$ m²/s, D étant le coefficient de diffusivité du méthanol dans l'air à une température de 45°C et une pression de 1 atm), une valeur de k_{v0} peut être proposée afin de reproduire le taux de conversion à la sortie des lits catalytiques, obtenu expérimentalement pour un point de fonctionnement particulier. Le point de référence choisi est le suivant : $C_0 = 0,67$ mg/L et $Q = 425$ mL/min. En effectuant les calculs, une valeur de k_{v0} égale à $1,36 \cdot 10^{-5}$ mg/s a été trouvée qui permet de représenter de façon correcte les résultats expérimentaux pour Al₄, Al₅ et Al₆. Les résultats sont représentés sur la figure 4-22.
- Par ailleurs, si les hypothèses de calculs sont conservées pour Al₂ et Al₃, un écart peut être observé entre la théorie et l'expérience (Figure 4-22). En effectuant à nouveau les calculs pour ces deux lits en particuliers, mais cette fois en considérant un coefficient de dispersion radiale D_r très faible (par exemple, $D_r = 1,0 \cdot 10^{-6}$ m²/s), on obtient un meilleur accord avec l'expérience.

³ Le taux de conversion est calculé par l'équation suivante : $X = 1 - C_m/C_0$ où C_m est la concentration moyenne à la cote $z = h_C$ calculée par discrétisation de l'axe radial en un nombre d'anneaux égal à $N_{anneaux}$:

$$C_m = \frac{1}{R_C^2} \sum_{i=1}^{N_{anneaux}} (r_i^2 - r_{i-1}^2) C(i, h_C).$$

Remarque : il est important de signaler que les calculs tiennent compte du fait que les taux de conversion à la traversée des lits catalytiques dépendent également de leur longueur h_c et de la vitesse interstitielle u : plus h_c est grande, et plus le temps de contact t_c entre le polluant et le catalyseur est long ce qui joue en faveur du taux de conversion. A l'inverse, plus la vitesse u est élevée, plus t_c devient petit et plus le taux de conversion diminue.

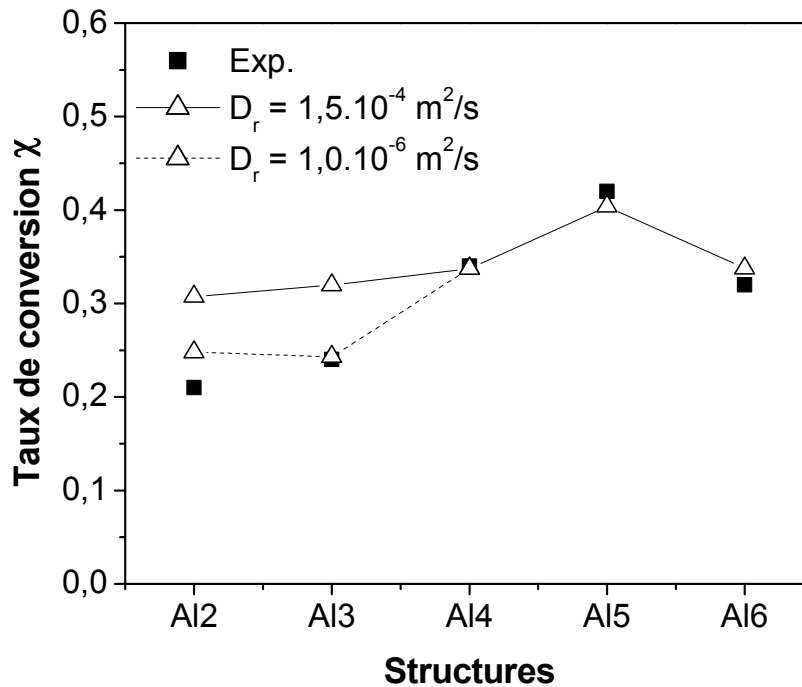


Figure 4-22. Taux de conversion expérimentaux et théoriques obtenus avec les lits alvéolaires pour une concentration initiale $C_e = 0,67$ mg/L et un débit gazeux $Q = 425$ mL/min ; $k_{v0} = 1,36.10^{-5}$ mg/s ; $D_r = 1,0.10^{-7}$ ou $1,5.10^{-4}$ m²/s

Ainsi, d'après les calculs réalisés précédemment, l'hypothèse selon laquelle les lits alvéolaires Al₂ et Al₃ seraient moins efficaces que les lits Al₄, Al₅ et Al₆, à cause d'un transfert radial très faible, est plausible. La figure 4-23 illustre les profils de concentrations qui seraient susceptibles d'exister alors à différentes cotes z du lit alvéolaire Al₂ :

- pour $z = 0$, le polluant arrive au niveau de la zone active avec un profil plat.
- A $z = h_c/2$ et $z = h_c$, la concentration à la périphérie du lit serait quasiment nulle du fait que l'irradiation est concentrée essentiellement dans cette zone; celle au centre du lit serait pratiquement égale à la concentration initiale C_0 . Il en résulterait un profil de concentration extrêmement marqué au sein du lit.

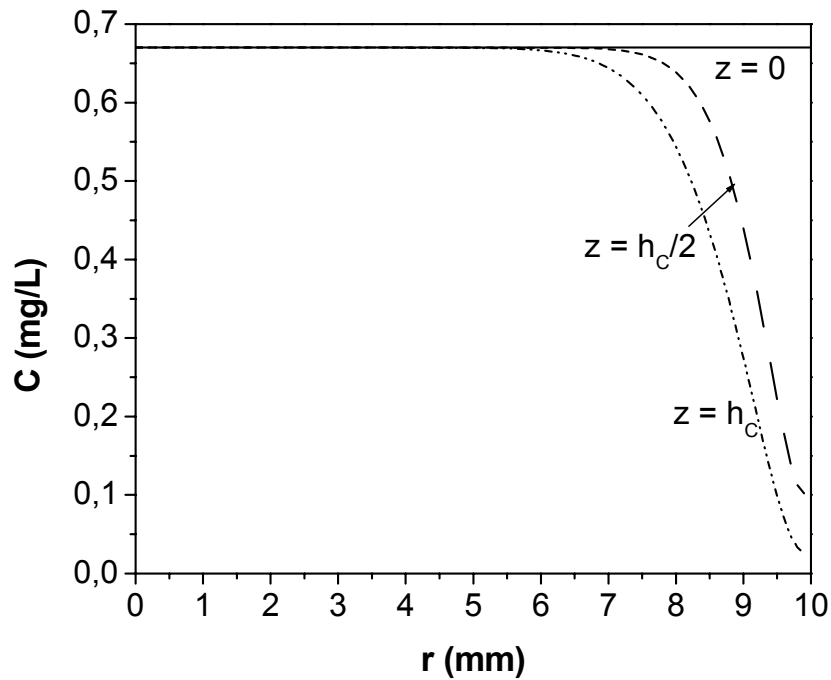


Figure 4-23. Profils radiaux de concentration à mi-longueur et à la sortie du lit alvéolaires Al_2 dans le cas où le transfert radial serait presque inexistant. Conditions de calculs : $C_0 = 0,67$ mg/L ; $Q = 425$ mL/min ; $k_{v0} = 1,36 \cdot 10^{-5}$ mg/s ; $D_r = 1,0 \cdot 10^{-6}$ m²/s

II. Modélisation de l'irradiation au sein des structures en étoile

Cette partie donne une explication du code de calcul ayant permis de modéliser l'irradiation à la surface des supports en étoile (Cf. Annexe 4-1 pour le code). Ce programme, nommé « IrradStar » constitue un aménagement du précédent programme (« IrradAl »).

II.1. Dimensions du système

Les structures en étoile occupent un volume cylindrique de rayon R_C et de demi-hauteur z_C et telle que $h_C = 2z_C$. Elles sont caractérisées par leur nombre d'aillettes, noté $N_{aillettes}$.

Les dimensions du système sont telles que (Cf. figure 4-1) :

- la hauteur du cylindre correspondant à la hauteur d'une structure est $h_C = 2,5$ cm.
- la largeur $L_{aillettes}$ d'une ailette est égale au rayon du cylindre : $L_{aillettes} = R_C = 1$ cm.
- l'épaisseur des ailettes est considérée dans le programme comme infiniment petite (en réalité elle est égale à 1 mm). L'encombrement au centre du support en étoile dû au nombre d'aillettes est donc négligé.

- les lampes sont repérées par l'angle φ_{rot} (voir figure 4-7) ; leur longueur est prise toujours égale à 56 cm.
- la distance entre axe cylindre-lampe est x_L égale à 3,8 cm.

II.2. Repérage d'une ailette

Soit la projection dans le plan xOy d'une structure en étoile possédant un nombre quelconque d'ailettes (Figure 4-24). L'ailette d'indice i_A est repérée par l'angle θ_A qu'elle fait avec l'axe Ox . La relation qui lie i_A et θ_A est la suivante :

$$\theta_A = \frac{(i_A - 1)}{N_{\text{ailettes}}} \times 2\pi \quad (4-21)$$

Par défaut, la première ailette ($i_A = 1$) est toujours placée sur l'axe Ox : $\theta_A = 0^\circ$.

Par ailleurs, on définit la normale (vecteur \vec{V}_A) à l'ailette dans le sens trigonométrique et de composantes :

$$\begin{cases} V_{x_A} = \cos(\theta_A + \frac{\pi}{2}) \\ V_{y_A} = \sin(\theta_A + \frac{\pi}{2}) \\ V_{z_A} = 0 \end{cases}$$

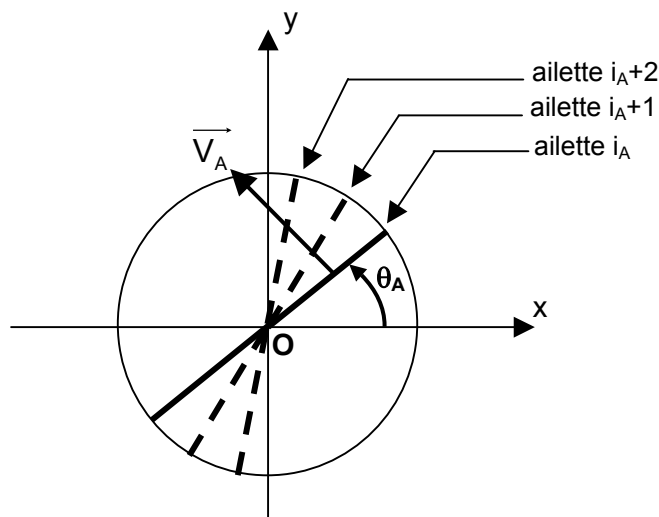


Figure 4-24. Projection dans le plan xOy d'une structure en étoile dont les ailettes sont repérées par l'indice i_A et l'angle θ_A qu'elles font avec l'axe Ox .

II.3. Point d'impact sur le plan d'une ailette

L'émission d'un photon a pour coordonnées d'origine (x_0, y_0, z_0) , de direction et sens donnés par le vecteur U_{xy} .

Le point d'impact I sur le plan de l'ailette a pour coordonnées (x_I, y_I, z_I) telles que :

$$x_I = x_0 + \alpha \cdot u_x$$

$$y_I = y_0 + \alpha \cdot u_y$$

$$z_I = z_0 + \alpha \cdot u_z$$

Comme le point origine O du repère est dans le plan, le vecteur \overrightarrow{OI} est orthogonal à $\overrightarrow{V_A}$ et on a : $(x_I - x_0) \cdot V_{x_A} + (y_I - y_0) \cdot V_{y_A} + (z_I - z_0) \cdot V_{z_A} = 0$ avec $x_0 = y_0 = z_0 = 0$

$$(x_0 + \alpha \cdot u_x) \cdot V_{x_A} + (y_0 + \alpha \cdot u_y) \cdot V_{y_A} = 0$$

$$\text{D'où } \alpha = \frac{-(x_0 \cdot V_{x_A} + y_0 \cdot V_{y_A})}{u_x \cdot V_{x_A} + u_y \cdot V_{y_A}}$$

Connaissant le paramètre α , il est possible d'en déduire les coordonnées du point d'impact I.

II.4. Point d'impact effectif

Les conditions d'un impact effectif sur le plan de l'ailette sont les suivantes :

- Il faut que la distance OI soit inférieure au rayon du cylindre, soit $R_I = \sqrt{x_I^2 + y_I^2} \leq R_C$, où R_I représente la distance OI.
- Le point d'impact I doit avoir une altitude z_I compris entre $-z_C$ et $+z_C$.
- Les deux conditions précédentes portent sur un impact ayant lieu dans une section axiale verticale du cylindre, mais l'ailette n'occupe qu'une demi-section. Si l'on considère le point projeté du point I dans le plan xOy, l'angle trigonométrique $(OI', \overrightarrow{V_A})$ doit être positif, c'est-à-dire que le produit vectoriel $(\overrightarrow{OI'} \wedge \overrightarrow{V_A})$ doit l'être également : $(x_I \cdot V_{y_A} - y_I \cdot V_{x_A}) > 0$.

II.5. Identification de la face impactée

Soit la figure 4-25 représentant une projection dans le plan xOy d'une structure en étoile à quatre ailettes. Les ailettes sont numérotées de 1 à 4 dans le sens trigonométrique.

On définit l'indice « av » repérant la face du côté de la normale (face « avant » dans une rotation dans le sens trigonométrique) et « ar » celui de l'autre face (face « arrière »). Les ailettes sont finalement indicées de la façon suivante : i_A av ou ar.

Considérons un point source E émettant des photons dans le domaine effectif du cylindre.

- Un impact sur la face $i_A = 2$ a lieu sur la face arrière (impact 2ar). Le vecteur propagation U_{xy} au niveau du point d'impact I est tel que le produit scalaire $U_{xy} \cdot V_A$ est positif.
- Un impact sur la face $i_A = 1$ a lieu sur la face avant (impact 1av). Le produit scalaire $U_{xy} \cdot V_A$ est négatif (le point n'est pas représenté sur la figure).

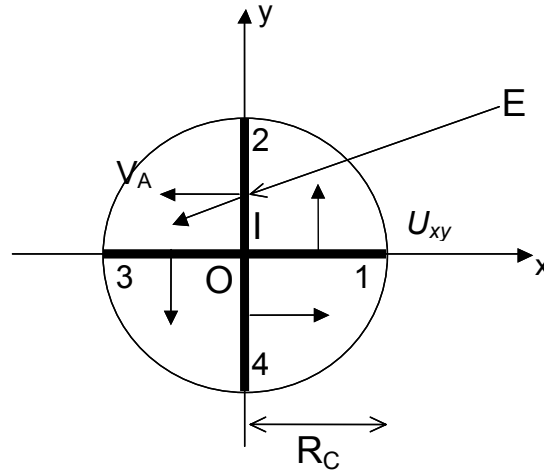


Figure 4-25. Projection dans le plan xOy , exemple d'une structure en étoile à quatre ailettes. Impact sur la face arrière de l'ailette 2 : impact 2ar.

II.6. Impact réel

Comme le montre la figure 4-26, un impact peut être trouvé sur plusieurs ailettes. A partir du point source E, il peut y avoir deux impacts, le premier sur la face arrière de l'ailette 2 (point noir) et sur la face arrière de l'ailette 3 (point blanc). L'impact réel est le premier dans le parcours du photons, soit le plus proche de E (x_0, y_0, z_0). C'est le point noir.

Le point d'impact réel I est tel la somme $(x_I - x_0)^2 + (y_I - y_0)^2 + (z_I - z_0)^2$ est la plus petite possible ou plus simplement $|\alpha|$ le plus petit possible.

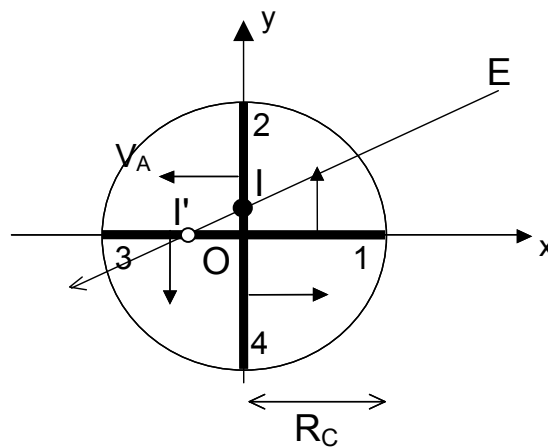


Figure 4-26. Point d'impact réel sur une étoile à quatre ailettes survenant à partir d'un point source E. Le point noir est l'impact réel, le point blanc est un point d'impact virtuel.

II.7. Résultats des simulations

Les simulations présentées ci-dessous, s'attachent essentiellement à évaluer la quantité totale de lumière incidente absorbée par les supports en étoile ainsi que les effets d'écran qui peuvent être très importants sur ce type de structure.

Par ailleurs, le mode de calcul utilisé pour ces simulations est le même que celui employé pour modéliser l'irradiation au sein des supports alvéolaires.

II.7.1. Quantité totale de lumière incidente absorbée par les étoiles

Dans ce paragraphe, sont étudiées tour à tour l'influence du nombre d'ailettes de l'étoile et l'influence de l'orientation de celles-ci par rapport aux lampes (angles θ_A et φ_{rot}), sur la quantité totale de photons absorbés.

II.7.1.1. Influence du nombre d'ailettes de l'étoile

La simulation consiste à générer au hasard des photons à partir des six lampes et à comptabiliser les impacts sur les étoiles.

Les conditions sont les suivantes :

- La première ailette des étoiles est toujours sur l'axe Ox : $\theta_A = 0^\circ$ pour la face 1 (Cf. § II.2).
- Une des six lampes est toujours positionnée sur l'axe Ox : $\varphi_{rot} = 0^\circ$; les lampes sont toutes décalées les unes par rapport aux autres d'un angle de 60° .
- Une lampe émet au hasard 100 000 photons qui atteignent tous, le cylindre enveloppe. Cela représente un total de 600 000 photons. Parmi ces photons, certains sont absorbés par l'étoile, d'autres passent sans être interceptés. Cela donne lieu à une absorptance A définie par la relation suivante :

$$A = 1 - \frac{N_{impacts}}{600\ 000} \quad (4-22)$$

$N_{impacts}$ est le nombre total d'impacts de photons à la surface des ailettes.

La simulation montre que plus l'étoile possède un nombre d'ailettes élevé, plus la quantité totale de photons absorbés augmente (Figure 4-27 : l'axe des ordonnées a été tronqué afin de mieux visualiser l'évolution de l'absorption). Ceci s'explique simplement par le fait que les photons se propageant dans toutes les directions, la probabilité d'impact d'un photon sur l'étoile est plus grande lorsque la surface offerte est plus importante.

Il n'est donc pas étonnant a priori de trouver expérimentalement que l'activité photocatalytique des étoiles augmente un peu en fonction du nombre d'ailettes qu'elles possèdent.

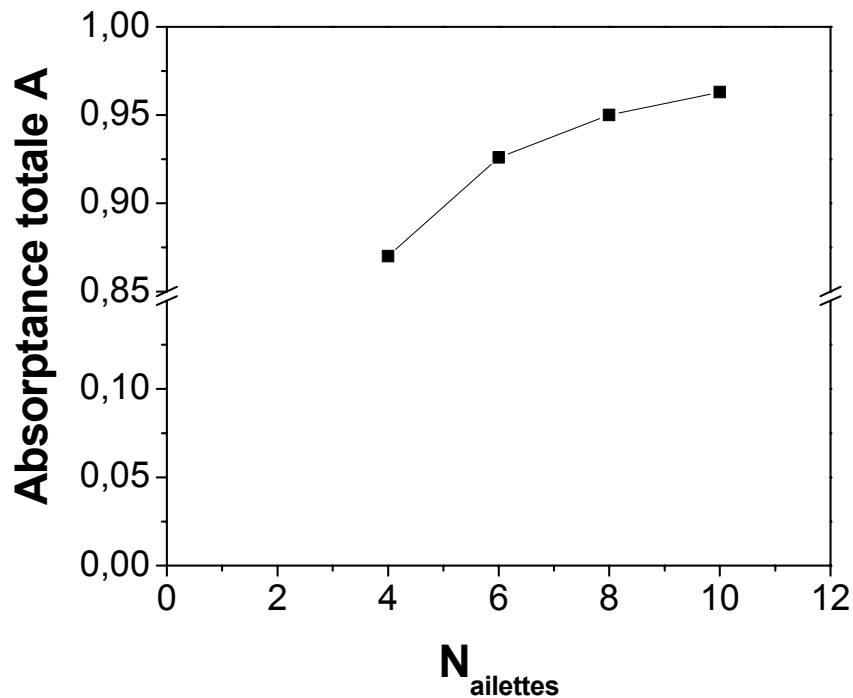


Figure 4-27. Absorption de la lumière incidente en fonction du nombre d'ailettes de l'étoile.

II.7.1.2. Influence de la position des lampes par rapport aux étoiles

Considérons le cas de E₄ qui est sans doute l'étoile pour laquelle la position des lampes a le plus d'influence sur l'absorption des photons.

Comme précédemment, les photons (600 000 au total) proviennent des six lampes placées autour de l'étoile. L'absorbance A (équation 4-22) est cette fois estimée pour différentes positions des lampes. Les résultats sont représentés sur la figure 4-28. L'angle φ_{rot} sur la figure, correspond à celui d'une des six lampes prise comme référence (les positions des autres lampes se déduisent les unes des autres par une rotation d'un angle de 60°).

La simulation montre que la position des lampes autour de l'étoile a très peu d'influence sur la quantité totale de photons absorbés (la variation représente moins de 1 % de la valeur moyenne). Il est très probable que ce soit également le cas pour les autres étoiles.

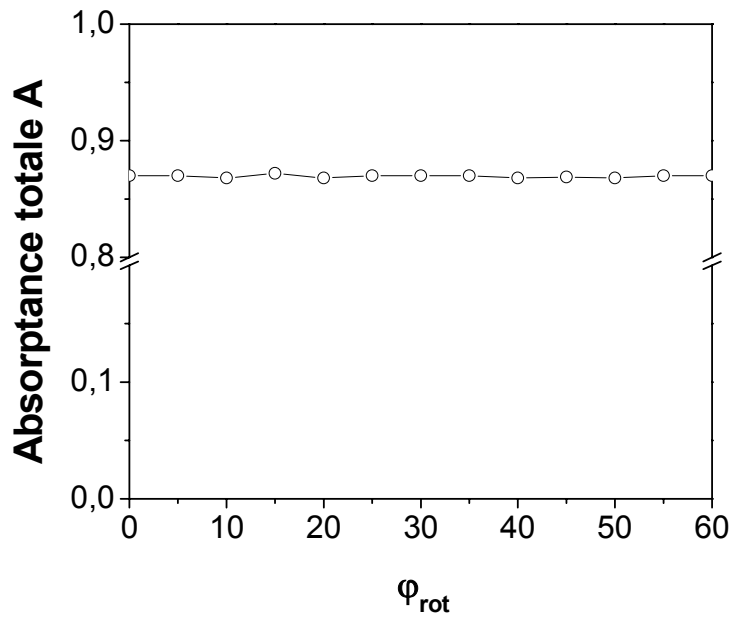


Figure 4-28. Influence de la position des lampes sur la quantité de photons absorbés par l'étoile E_4 ; φ_{rot} est la position d'une des six lampes prise comme référence.

II.7.2. Effets d'écran au sein des structures en étoile

Dans ce paragraphe, des simulations sont proposées dans lesquelles l'irradiation des structures en étoile est assurée par une ou plusieurs lampes. Le but est de visualiser la répartition des photons à la surface des étoiles, qui est très influencée par les effets d'écran d'une ailette sur une autre.

II.7.2.1. Irradiation avec une lampe

Les étoiles sont dans un premier temps irradiées par une seule lampe positionnée sur l'axe Ox telle que $\varphi_{rot} = 0^\circ$.

La lampe génère 100 000 photons qui vont soit être absorbés par les étoiles, soit traverser le cylindre enveloppe sans donner d'impact.

Par ailleurs, afin de visualiser la répartition des photons sur les différentes faces des ailettes, celles-ci ont été découpées en tranches d'épaisseur 1 mm chacune (10 tranches au total par face). Le nombre d'impacts de photons dans chaque tranche est alors comptabilisé par le programme qui retranscrit les résultats sous forme d'un tableau facilement exploitable.

Sur les figures 4-29 à 4-32 sont représentés le nombre d'impacts de photons ($N_{impacts}$) en fonction de la position r (mm) sur les différentes faces des ailettes constituant les étoiles.

A titre indicatif, $r = 0,5$ mm, par exemple, correspond à la première tranche située près du centre de l'étoile.

Remarque : lorsqu'une face ne figure pas, c'est qu'elle ne donne lieu à aucun impact.

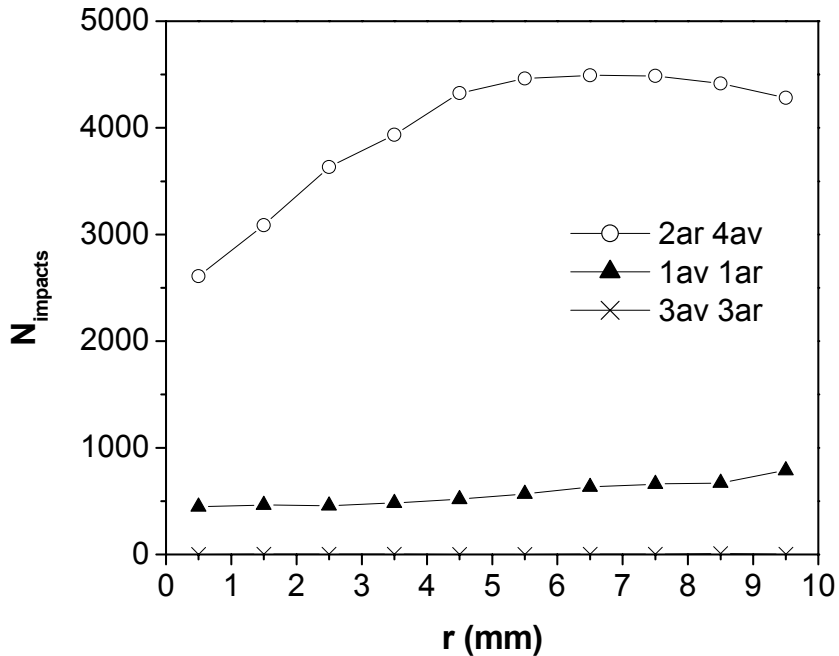


Figure 4-29. Impacts de photons sur les différentes faces de l'étoile E_4 en fonction de la position r (mm) sur ces faces ; conditions : 100 000 photons générés à partir d'une lampe en position $\varphi_{rot} = 0^\circ$.

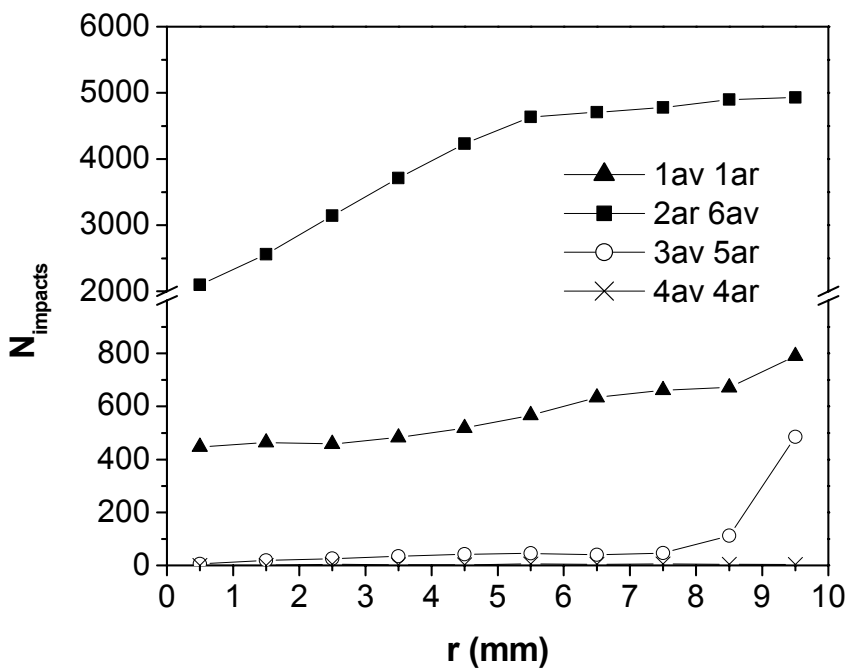


Figure 4-30. Impacts de photons sur les différentes faces de l'étoile E_6 en fonction de la position r (mm) sur ces faces ; conditions : 100 000 photons générés à partir d'une lampe en position $\varphi_{rot} = 0^\circ$.

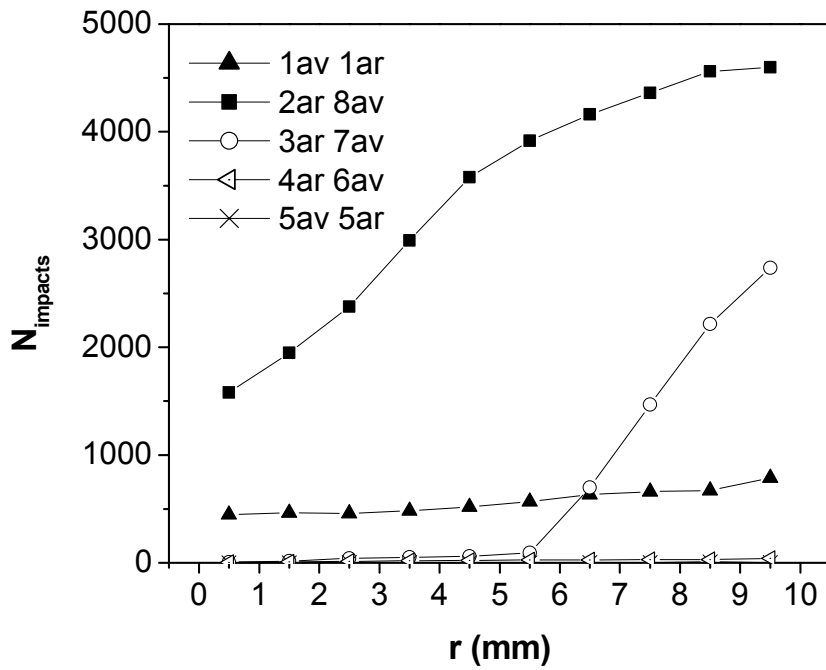


Figure 4-31. Impacts de photons sur les différentes faces de l'étoile E_8 en fonction de la position r (mm) sur ces faces ; conditions : 100 000 photons générés à partir d'une lampe en position $\varphi_{\text{rot}} = 0^\circ$.

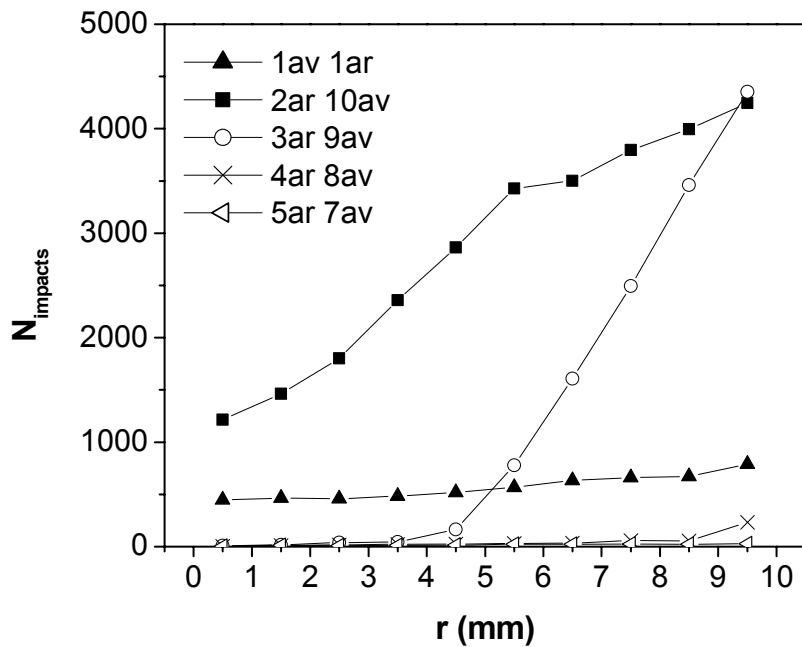


Figure 4-32. Impacts de photons sur les différentes faces de l'étoile E_{10} en fonction de la position r (mm) sur ces faces ; conditions : 100 000 photons générés à partir d'une lampe en position $\varphi_{\text{rot}} = 0^\circ$.

Les simulations effectuées avec une lampe source mettent en évidence des effets d'écran qui induisent une distribution chaotique de l'irradiation à la surface des étoiles.

Considérons le cas particulier de l'étoile E_4 :

Les simulations montrent que le nombre d'impacts de photons est beaucoup plus élevé sur les faces 2ar et 4av. Ceci est cohérent compte tenu du fait que ce sont les faces les plus exposées à l'irradiation incidente étant donnée la configuration du système. Le nombre d'impacts par tranche diminue cependant à mesure que l'on s'approche du centre de l'étoile. Ceci est dû à l'ailette 1 qui intercepte les photons qui pourraient éventuellement donner un impact sur les faces 2ar ou 4av. Le phénomène est illustré sur la figure 4-33.

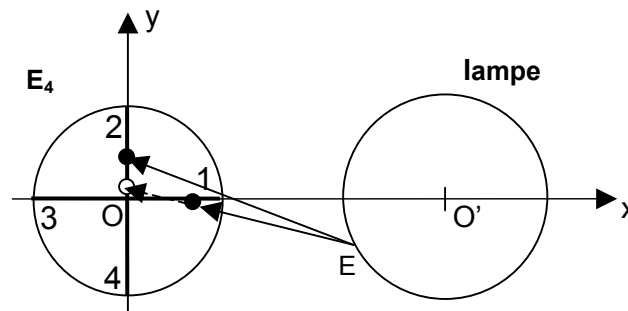


Figure 4-33. Illustration de l'écran de l'ailette 1 sur l'ailette 2 au sein de l'étoile E_4 : deux photons sont émis à partir d'un point E sur la lampe. Le premier atteint la face arrière de l'ailette 2. L'impact est symbolisé par un point noir. Le second est intercepté par l'ailette 1 (impact 1ar) avant d'atteindre l'ailette 2 (impact virtuel symbolisé par un point blanc).

En ce qui concerne l'ailette 1, elle ne peut recevoir que moins de photons, étant donnée sa position par rapport à la lampe. En effet, les faces de l'ailette 1 ne sont vues par la lampe, que sous un angle très restreint comparé aux faces 2ar ou 4av (Figure 4-34).

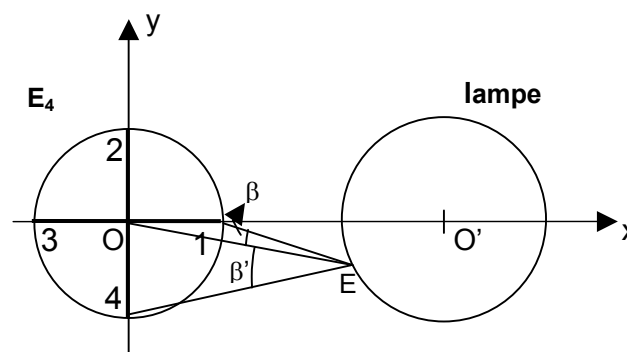


Figure 4-34. Schéma illustrant les angles β et β' sous lesquels sont perçues respectivement les faces 1ar et 4av par un point source E situé sur la lampe : $\beta < \beta'$ (la face 4av reçoit donc plus de photons issus de E que la face 1ar).

Enfin, l'ailette 3 ne subit quasiment aucun impact de photons (moins de 50 pour 100 000 photons générés). Ceci est compréhensible étant donné le masquage très important induit par les ailettes 2 et 4. De plus, son orientation par rapport à la lampe la place dans un cas

aussi défavorable que l'ailette 1. Les quelques impacts sont probablement dus aux photons qui ont une trajectoire de biais par rapport au plan xOy car $z_L > z_C$.

En suivant le même type de raisonnement, il est possible d'expliquer les résultats obtenus pour les autres étoiles.

- Globalement, il peut être observé que ce sont les faces des ailettes les plus exposées à l'irradiation incidente qui subissent logiquement le plus d'impacts de photons. Il s'agit des faces suivantes :

E_4 : 2ar et 4av

E_6 : 2ar et 6av

E_8 : 2ar et 8av

E_{10} : 2ar et 10av

Les simulations montre par ailleurs que le nombre d'impacts de photons par tranche (position r sur une face) aurait tendance à diminuer quand on se rapproche du centre de l'étoile. Ceci est dû à l'effet d'écran exercé par l'ailette 1 (Cf. figure 4-33). Cet effet d'écran est par ailleurs d'autant plus marqué, que l'angle entre l'ailette 1 et celle située immédiatement avant ou après, est petit (par conséquent que le nombre d'ailettes de l'étoile est grand).

- Les autres ailettes situées derrière celles directement exposées, sont complètement ou partiellement masquées et reçoivent par conséquent beaucoup moins de photons. Le nombre d'ailettes masquées croît en fonction du nombre total d'ailettes de l'étoile :

E_4 : écran des ailettes 2 et 4 sur l'ailette 3

E_6 : écran des ailettes 2 et 6 sur les ailettes 3, 4 et 5

E_8 : écran des ailettes 2 et 8 sur les ailettes 3 à 7

E_{10} : écran des ailettes 2 et 10 sur les ailettes 3 à 9

La question se pose de savoir à présent, si ces effets d'écran sont atténués et dans quelles proportions, lorsque l'irradiation est assurée par les six lampes placées autour de l'étoile. Cela est discuté dans le paragraphe suivant.

II.7.2.2. Irradiation avec six lampes

Les simulations ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- La première lampe est située sur l'axe Ox : $\varphi_{\text{rot}} = 0^\circ$ (les autres lampes sont toutes décalées les unes par rapport aux autres d'un angle de 60°).

- Chaque lampe émet 100 000 photons en direction du cylindre enveloppe contenant les étoiles.

Les résultats des simulations sont présentés dans les figures 4-35 à 4-38.

Lorsque les étoiles sont irradiées par six lampes, toutes les faces des ailettes reçoivent une quantité notable de photons. La distribution à la surface des étoiles demeure cependant très inégale malgré le fait que l'irradiation provienne de tous les cotés. En effet, la densité de photons (nombre de photons sur une tranche) a tendance à diminuer en direction du centre des étoiles. De plus, certaines faces d'ailettes reçoivent par endroit deux à trois fois plus de photons que d'autres. Ceci est surtout vrai pour les étoiles E_8 et E_{10} pour lesquels, les effets d'écran sont beaucoup plus importants (Figure 4-37 et 4-38).

Par ailleurs, du fait de cette répartition inhomogène des photons, la vitesse de réaction varie d'un endroit à un autre de la surface des étoiles. Cependant, on peut supposer que cela n'affecte pas l'efficacité globale des étoiles qui dépend essentiellement de la quantité totale de photons absorbés (Cf. § II.7.1.1).

Remarque : ces résultats sont valables pour le cas particulier où la première lampe est en position $\varphi_{rot} = 0^\circ$. La distribution de l'irradiation au sein des étoiles varie bien évidemment en fonction de la position des lampes par rapport aux ailettes (angle φ_{rot}).

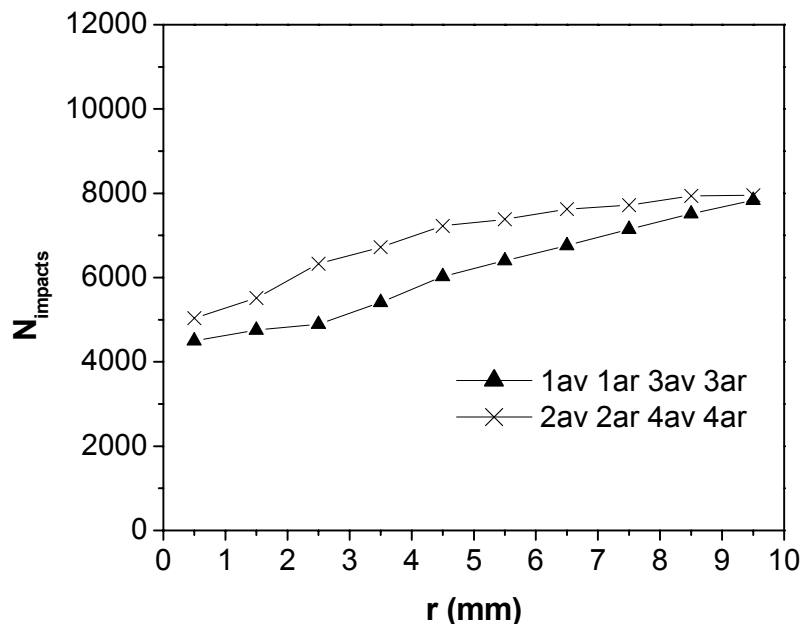


Figure 4-35. Distribution des impacts de photons à la surface de l'étoile E_4 lorsque l'irradiation provient des six lampes ($N_0 = 600\ 000$; la première lampe est en position $\varphi_{rot} = 0^\circ$).

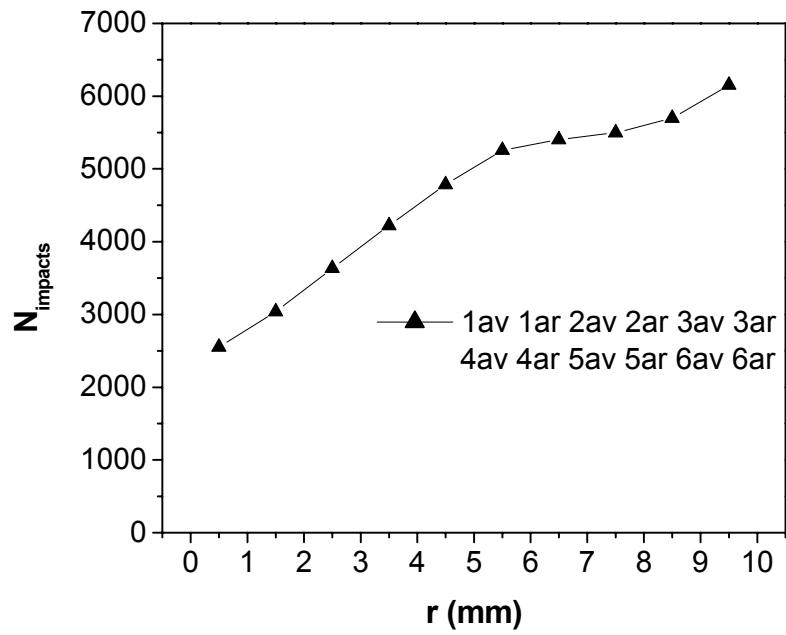


Figure 4-36. Distribution des impacts de photons à la surface de l'étoile E_6 lorsque l'irradiation provient des six lampes ($N_0 = 600\ 000$; la première lampe est en position $\varphi_{\text{rot}} = 0^\circ$).

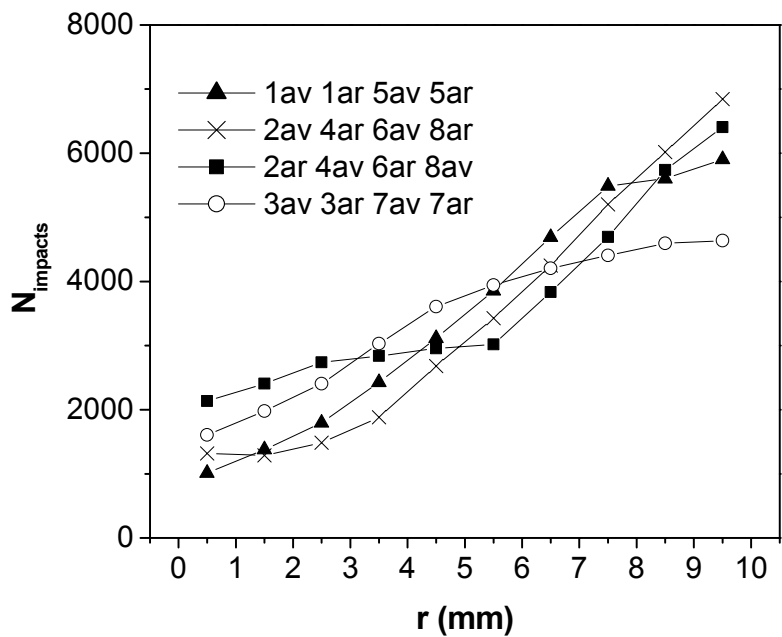


Figure 4-37. Distribution des impacts de photons à la surface de l'étoile E_8 lorsque l'irradiation provient des six lampes ($N_0 = 600\ 000$; la première lampe est en position $\varphi_{\text{rot}} = 0^\circ$).

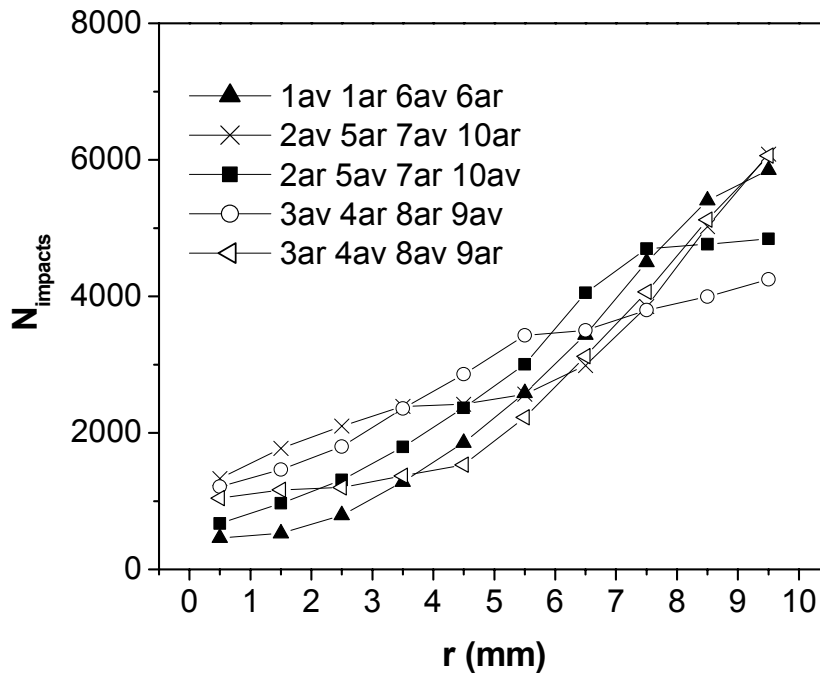


Figure 4-38. Distribution des impacts de photons à la surface de l'étoile E_{10} lorsque l'irradiation provient des six lampes ($N_0 = 600\ 000$; la première lampe est en position $\varphi_{\text{rot}} = 0^\circ$).

Conclusion

La modélisation de l'irradiation au sein des structures alvéolaires et en étoile, par la méthode de Monte Carlo, montre de façon quantitative que l'absorption de la lumière et sa répartition au sein des structures est fortement influencée par le diamètre des canaux dans le cas des structures alvéolaires et par le nombre d'ailettes dans celui des structures en étoile.

Dans le cas des supports alvéolaires, la pénétration de la lumière à l'intérieur de la structure est limitée par le diamètre des canaux et présente un profil d'irradiation d'autant plus marqué que les diamètres des canaux est petit. En tenant compte de ces profils dans un bilan de matière entre l'entrée et la sortie des lits, le calcul du taux de conversion montre que celui-ci peut être affecté par le transfert radial dans le cas de canaux de faible diamètre.

Cette limitation par le transfert radial empêche les zones irradiées d'être suffisamment approvisionnées en polluant. D'autre part, cette simulation montre que l'efficacité des lits alvéolaires est limitée par une perte d'absorption de la lumière qui devient de plus en plus importante à mesure que le diamètre des canaux augmente. Un diamètre de canal de 4 à 5 mm semble être un bon compromis pour obtenir un transfert radial et une absorption

de lumière importants. Ces résultats sont en concordance avec les hypothèses déjà avancées dans le chapitre précédent concernant l'influence de ces différents facteurs.

En ce qui concerne les supports en étoile, le modèle d'irradiation révèle que l'absorption de la lumière incidente est favorisée par un grand nombre d'ailettes. Par ailleurs, du fait des effets d'écran au sein de ces structures, la distribution de l'irradiation à leur surface est très inhomogène; ces effets sont d'autant plus importants que le nombre d'ailettes est élevé.

Finalement, il ressort de cette étude que l'efficacité des lits photocatalytiques dépend principalement de l'intensité de lumière absorbée mais également pour certaines géométries, comme celle du monolithe alvéolaire, de la distribution de lumière à la surface du catalyseur.

Annexe 4-1

Code des programmes Fortran et Matlab

Cette annexe fournit les codes des programmes réalisés avec le logiciel Fortran pour la modélisation de la distribution de l'irradiation dans les structures alvéolaires et en étoile ainsi que le code du programme réalisé avec le logiciel Matlab pour la simulation numérique concernant l'influence de la dispersion radiale dans les structures alvéolaires.

I. Modélisation dans les structures alvéolaires

I.1. Code du programme pour le calcul en mode intégral (ou continu)

```

program IRRADAl

! calcul théorique de l'irradiation d'un support alvéolaire par le
mode continu
! utilise la subroutine Alveolaire
! lampe = tube de rayon RL, hauteur 2*zL, à la distance au cylindre
entre axes xL
! forme : cylindre de rayon RC, hauteur 2*zC
      implicit doubleprecision (A-H,O-Z)
      dimension
Frim pact(200), Frsortie(200), Faim pact(200), Fasortie(200), Fhimp act(200
), Fhsortie(200)
      tab=char(9)
      open(1,file='IrradNidab.txt',status='old')

! Définition du système
! cylindre de rayon RC, limites en z +/-zC
! tubes creux cylindriques de rayon RT et pas step, départ
répétition avec axes au point O
      RC=1.
      zC=12.
      RT=.15
      step=.4
      xL=3.8
      RL=1.1
      zL=15.
rotlampe=60           ! position angulaire (degrés) de la lampe
                      ! relativement à la référence axe sur Ox.
! précision des calculs
      N=10             ! découpage des domaines à considérer
! organisation des résultats

```

```

ND=100          ! découpage des distances à l'axe pour
histogramme impacts, idem angle, hauteur
! initialisation comptages
  do 2 i=1,Nb
    Frimpact(i)=0
    Faimpact(i)=0
    Fhimpact(i)=0
    Frsortie(i)=0
    Fasortie(i)=0
2    Fhsortie(i)=0
    Cirradtot=0
    Cirradtotimp=0
! constantes
  pi=4.D0*datan(1.D0)
  demipi=pi/2.
  phirot=rotlampe*pi/180
  cosrot=dcos(phirot)
  sinrot=dsin(phirot)

! Définition des domaines effectifs des génératrices
! domaine des génératrices effectives repérée par phiL (de -phiLm à
+ phiLm)
  if(RL.gt.RC) then
    phiLm=dacos((RL-RC)/xL)
  else
    phiLm=pi-dacos((RC-RL)/xL)
  endif
! balayage en phiG (=pi+phiL)
  pasphiG=2*phiLm/N      !pas en phiG
  DO 10 iphiG=1,N
    phiG=pi-phiLm+pasphiG*(iphiG-.5)
! coordonnées de la génératrice dans xOy      : xG,yG
  xG=xL+RL*dcos(phiG)
  yG=rL*dsin(phiG)
! domaine angulaire d'interception effectif du cylindre(phiLRinf ,
phiLRsup)
  deltaphiLRm=dasin(rC/dsqrt(xG**2+yG**2))
  cosphiLRmabs=(-(xG-xL)*xG-yG*yG)/dsqrt(((xG-
xL)**2+yG**2)*(xG**2+yG**2))
  if(cosphiLRmabs.GT.1) cosphiLRmabs=.99999D0
  phiLRmabs=dacos(cosphiLRmabs)
  if(phiG.GT.pi) then
    phiLRm=-phiLRmabs
    phiLRinf=phiLRm-deltaphiLRm
    if(phiLRinf.LT.-demipi) phiLRinf=-demipi
    phiLRsup=phiLRm+deltaphiLRm
  else
    phiLRm=phiLRmabs
    phiLRinf=phiLRm-deltaphiLRm
    phiLRsup=phiLRm+deltaphiLRm
    if(phiLRsup.GT.demipi) phiLRsup=demipi
  endif
! balayage en phiLR
  pasphiLR=(phiLRsup-phiLRinf)/N
  do 20 iphiLR=1,N

```

```

write(*,*) iphiG, iphiLR ! suivi sur écran de
contrôle
phiLR=phiLRinf+pasphiLR*(iphiLR-.5)
! calcul préliminaire indépendant de z pour calcul du domaine theta
à z donné
phiUxy=phiG+phiLR
UXYx=dcos(phiUxy)
UXYy=dsin(phiUxy)
bprim=UXYx*xG+UXYy*yG
a=UXYx*UXYx+UXYy*UXYy
c=xG**2+yG**2-RC**2
delta=dsqrt(bprim*bprim-a*c)
alpha=(-bprim-dsqrt(bprim*bprim-a*c))/a
xC=xG+alpha*UXYx
yC=yG+alpha*UXYy
aMC=dsqrt((xG-xC)*(xG-xC)+(yG-yC)*(yG-yC))
alpha=(-bprim+dsqrt(bprim*bprim-a*c))/a
xCp=xG+alpha*UXYx
yCp=yG+alpha*UXYy
aMCp=dsqrt((xG-xCp)*(xG-xCp)+(yG-yCp)*(yG-yCp))
! balayage en hauteur
pasz=2*zL/N
do 30 iz=1,N
! position sur la génératrice, zG
zG=-zL+pasz*(iz-.5)
zabs = dabs(zG)
! domaine angulaire en hauteur
if(zabs.LT.zC) then
thetainf=-datan((zG+zC)/aMC)
thetasup=datan((zC-zG)/aMC)
else
if(zG.gt.zC) then
thetainf=-datan((zG+zC)/aMC)
thetasup=-datan((zG-zC)/aMCp)
else
thetainf=datan((-zG-zC)/aMCp)
thetasup=datan((zC-zG)/aMC)
endif
endif
!balayage angulaire en hauteur
pastheta=(thetasup-thetainf)/N
DO 40 itheta= 1,N
thetaU=thetainf+pastheta*(itheta-.5)
! irradiation issu de génératrice à thetaG, hauteur z, angles phiLR
et theta
! point d'émission xG,yG,zG
! direction et sens de U (en tenant compte de la rotation de la
lampe phirot)(thetaU correspond à l'angle theta dans l'explication
du programme)
phiU=phiG+phiLR+phirot
ux=dcos(thetaU)*dcos(phiU)
uy=dcos(thetaU)*dsin(phiU)
uz=dsin(thetaU)
! coefficient d'intensité d'irradiation (à un facteur près) Cirrad
coslambert=dcos(thetaU)*dcos(phiLR)
omega=dcos(thetaU)*pastheta*pasphiLR

```



```

      Cirrad=domega*coslambert
! coordonnées du point d'émission en tenant compte de la rotation de
la lampe phirot
      xGrot=xL*cosrot+rL*dcos(phiG+phirot)
      yGrot=xL*sinrot+rL*dsin(phiG+phirot)
! interception du cylindre (x0,y0,z0)
      call IMPACTCYLINDRE (RC,zC,xGrot,yGrot,zG,ux,uy,uz,x0,y0,z0)

! impact ou sortie ? en xI,yI,zI
      call ALVEOLAIRE
(RC,RT,step,zC,x0,y0,z0,xI,yI,zI,ux,uy,uz,impact)
! classement des impact/sortie en rayon (-RC,RC), angle (sur 0-pi),
hauteur (0-rC)
! F(r/a/h) (impact/sortie) (i) intégration des irradiations
élémentaires
! donnant impact ou sortie, selon rayon, angle, hauteur
      cirradtot=cirradtot+Cirrad          ! intégration de
l'irradiation du cylindre
      distancealg=dsqrt(xI*xI+yI*yI)
!      distancealg=dsign(distance,xI)
!      distancealgr=Nd*(1+.9999*distancealg/RC)/2
      distancealgr=Nd*(.9999*distancealg/RC)
      idistance=1+idint(distancealgr)
      cosangle =xI/distancealg
      angle =dacos(cosangle)
      angler= .9999*ND*angle/pi
      iangler=1+idint(angler)
      hauteurr=ND*.9999*dabs(zI/zC)
      ihauteur=1+idint(hauteurr)
      if(impact.EQ.1) then
      Frimpact(idistance)=Frimpact(idistance)+Cirrad
      Faimpact(iangler)=Faimpact(iangler)+Cirrad
      Fhimpact(ihauteur)=Fhimpact(ihauteur)+Cirrad
      Cirradtotimp=Cirradtotimp+Cirrad          ! intégration de
l'irradiation effective
      else
      Frsortie(idistance)=Frsortie(idistance)+Cirrad
      Fasortie(iangler)=Fasortie(iangler)+Cirrad
      Fhsortie(ihauteur)=Fhsortie(ihauteur)+Cirrad
      endif
40  continue
30  continue
20  continue
10  continue
      do 3 i=1,ND          ! calcul
valeurs relatives
      Frimpact(i)=Frimpact(i)/Cirradtot
      Faimpact(i)=Faimpact(i)/Cirradtot
      Fhimpact(i)=Fhimpact(i)/Cirradtot
      Frsortie(i)=Frsortie(i)/Cirradtot
      Fasortie(i)=Fasortie(i)/Cirradtot
3   Fhsortie(i)=Fhsortie(i)/Cirradtot
      Fimpact=Cirradtotimp/Cirradtot
      Cirradtotabs=Cirradtot*pasphiG*pasz/4/pi/pi          ! valeur
dans l'absolu
      write(1,*) 'cylindre rayon, demi-hauteur '

```

```

write(1,1001)rC,zC
write(1,*)'tubes rayon, pas'
write(1,1001)R1,step
write(1,*)'lampe rayon, demi_hauteur'
write(1,1001)rL,zL
write(1,*)'distance axes cylindre-lampe'
write(1,1001)xL
write(1,*)'angle rotation lampe degrés'
write(1,1001)rotlampe
write(1,*)'nombre pour découpage'
write(1,1002)N
write(1,*)'nombre pour classement résultats'
write(1,1002)ND
1001 format(2 F8.3)
1002 format(I5)
write(1,*)'irradiation totale, fraction incidente'
write(1,1001)Cirradtotabs,Fimpact
write(1,*)'indice ; r,angle, hauteur pour impact, sortie'
do 100 i=1,ND
100
write(1,101)i,tab,Frimpact(i),TAB,Frsortie(i),tab,Faimpact(i),T
AB,Fasortie(i),tab,Fhimpact(i),TAB,Fhsortie(i)
101 format(i3,A1,f10.8,5(A1,F6.4))
close(1)
end
*****
*****subroutine IMPACTCYLINDRE
(RC,zC,x,y,z,ux,uy,uz,x0,y0,z0)
implicit doubleprecision (A-H,O-Z)
! calcul impact (x0,y0,z0) sur cylindre d'axe Oz, rayon RC, hauteur
zC
! origine en x,y,z hors cylindre
! direction et sens ux,uy,uz
bprim=ux*x+uy*y
a=ux*ux+uy*uy
c=x**2+y**2-RC**2
alpha=(-bprim-dsqrt(bprim*bprim-a*c))/a
z0=z+alpha*uz
z0abs=dabs(z0)
if(z0abs.GT.zC)then !impact sur les faces
haut ou bas
if(z0.GT.zC) then
alpha=(zC-z)/uz
z0=zC
else
alpha=(-zC-z)/uz
z0=-zC
endif
endif
x0=x+alpha*ux
y0=y+alpha*uy
return
end

! SUBROUTINE recherche impact ou sortie partant de l'impact sur
cylindre

```

```

! appelle deux Subroutines complémentaires
*****
subroutine ALVEOLAIRE (RC,RT,step,zC,x0,y0,z0,x,y,z,ux,uy,uz,impact)
! calcul théorique impact de la lumière dans la structure alvéolaire
cylindrique
! forme = cylindre de hauteur 2*zC percé de séries de tubes
cylindriques dans trois directions
! ENTREE
!   Point de départ (sur cylindre) x0,y0,z0
!   Direction et sens irradiation ux,uy,uz
!   RC,RT,step,zC : données géométrique du système
! SORTIE
!   impact oui 1 non 0
!   emplacement impact ou sortie x,y,z
!
!   implicit doubleprecision (A-H,O-Z)
! cylindre de rayon RC, limites en z +/-zC
! tubes creux cylindriques de rayon RT et pas step, départ
répétition avec axes au point 0
    step2=step/2
    RC2=RC*RC
    RT2=RT*RT
    pi=3.14159
! point de départ (devient point courant)
    x=x0
    y=y0
    z=z0
! Direction et sens irradiation
!   ux,uy,uz
! iXYZ : décompte des recherches de passage d'un tube à l'autre, à 3
= IMPACT
    iXYZ=0
100 continue !impact courant dans tube selon Ox ?
    if(iXYZ.eq.3) goto 1010 !IMPACT
!distance à l'axe du tube // Ox le plus proche
    call DAXETUBE (step,step2,y,z,ya,za,daxe2)
! impact dans tube ?
    if (daxe2.gt.RT2) then
        iXYZ=iXYZ+1
        goto 200 !pas d'entrée dans tube // Ox => essai sur tube //
Oy
    endif !point d'impact dans tube // Ox
    call IMPACTTUBE(R1,y,ya,uy,z,za,uz,x,ux)
    daxeprin=x*x+y*y! distance carrée à l'axe du cylindre
    if(daxeprin.gt.R02) then
        goto 1000 !impact extérieur au cylindre : SORTIE LATERALE
    endif
    dabsz=dabs(z)
    if(dabsz.GT.zC) then
        goto 1001 !impact extérieur au cylindre : SORTIE en HAUTEUR
    endif !impact intérieur au cylindre : entrée dans tube //
Oy ?
    iXYZ=1
    goto 200
200 continue !impact courant dans tube selon Oy ?
    if(iXYZ.eq.3) goto 1010 !IMPACT

```

```

!distance à l'axe du tube // Oy le plus proche
  call DAXETUBE (step,step2,z,x,za,xa,daxe2)
! impact dans tube ?
  if (daxe2.gt.R12) then
    iXYZ=iXYZ+1
    goto 300 !pas d'entrée dans tube // Oy => essai sur tube //
Oz
  endif !point d'impact dans tube // Oy
  call IMPACTTUBE (RT,z,za,uz,x,xa,ux,y,uy)
  daxeprin=x*x+y*y! distance carrée à l'axe du cylindre
  if(daxeprin.gt.RC2) then
    goto 1000 !impact extérieur au cylindre : SORTIE LATERALE
  endif
  dabsz=dabs(z)
  if(dabsz.GT.zC) then
    goto 1001 !impact extérieur au cylindre : SORTIE en HAUTEUR
  endif !impact intérieur au cylindre : entrée dans tube //
Oz ?
  iXYZ=1
  goto 300
300 continue !impact courant dans tube selon Oz ?
  if(iXYZ.eq.3) goto 1010 !IMPACT
!distance à l'axe du tube // Oz le plus proche
  call DAXETUBE (step,step2,x,y,xa,ya,daxe2)
! impact dans tube ?
  if (daxe2.gt.R12) then
    iXYZ=iXYZ+1
    goto 100 !pas d'entrée dans tube // Oz => essai sur tube //
Ox
  endif !point d'impact dans tube // Oz
  call IMPACTTUBE (RT,x,xa,ux,y,ya,uy,z,uz)
  daxeprin=x*x+y*y! distance carrée à l'axe du cylindre
  if(daxeprin.gt.RC2) then
    goto 1000 !impact extérieur au cylindre : SORTIE LATERALE
  endif
  dabsz=dabs(z)
  if(dabsz.GT.zC) then
    goto 1001 !impact extérieur au cylindre : SORTIE en HAUTEUR
  endif !impact intérieur au cylindre : entrée dans tube //
Ox ?
  iXYZ=1
  goto 100
1000 continue !SORTIE LATERALE
! emplacement de la sortie x,y,z
  impact=0
  call IMPACTTUBE (RC,x0,0.D0,ux,y0,0.D0,uy,z0,uz)
  x=x0
  y=y0
  z=z0
! la sortie peut être en hauteur avant d'être latérale :
  dabsz=dabs(z)
  if(dabsz.LT.zC) goto 1
1001 continue !SORTIE en HAUTEUR
! emplacement de la sortie x,y,z
  if(z.GT.0) then
    zS=zC

```

```

        else
        zS=-zC
        endif
        alpha=(zS-z)/uz
        x=x+alpha*ux
        y=y+alpha*uy
        z=zS
        goto 1
1010 continue !IMPACT
! emplacement de l'inpact x,y,z
    impact=1

1    continue
!    write(*,999) impact,x,y,z
!999 format(i2,3F8.3)
    return
end
*****
subroutine IMPACTTUBE (R1,x,xa,ux,y,ya,uy,z,uz)
implicit doubleprecision (A-H,O-Z)
! calcul modèle pour tube d'axe Oz
! départ x,y,z dans tube d'axe xa,ya
! calcul du point d'impact x,y,z dans la direction ux,uy,uz
    bprim=ux*(x-xa)+uy*(y-ya)
    a=ux*ux+uy*uy
    if(a.lt.1.D-6) then
        z=1000.
    else
        c=(x-xa)*(x-xa)+(y-ya)*(y-ya)-R1*R1
        alpha=(-bprim+dsqrt(bprim*bprim-a*c))/a
        x=x+alpha*ux
        y=y+alpha*uy
        z=z+alpha*uz
    endif
1    format(A8,6f7.3)
    return
end
*****
subroutine DAXETUBE (step,step2,x,y,xa,ya,daxe2)
implicit doubleprecision (A-H,O-Z)
! calcul modèle pour tube d'axe Oz
! recherche de l'axe xa,ya de tube // Oz le plus proche du point
x,y,z
! distance carrée à l'axe trouvé daxe2
    ixm=idint(x/step)
    if(x.lt.0.D0) ixm=ixm-1
    dx=x-step*ixm
    if (dx.lt.step2) then
        xa=step*ixm
    else
        xa=step*ixm+step
    endif
    iym=idint(y/step)
    if(y.lt.0.D0) iym=iym-1
    dy=y-step*iym
    if (dy.lt.step2) then

```

```

ya=step*iy
else
ya=step*iy+step
endif
daxe2=(x-xa)*(x-xa)+(y-ya)*(y-ya)
1 format(A6,4f7.3)
return
end

```

II.2. Code du programme en mode discontinu

```

program IRRADAL
! calcul théorique de l'irradiation d'un suport alvéolaire en "nid
d'abeille"
! utilise le subroutine ALVEOLAIRE
! lampe = tube de rayon RL, hauteur 2*zL, à la distance au cylindre
entre axes xL
! forme : cylindre de rayon RC, hauteur 2*zC
!
!mode discontinu
! Définition du système et des domaines des génératrices
implicit doubleprecision (A-H,O-Z)
dimension Scos2(1000),thetapond(1000)
dimension
Frim pact(200), Frsortie(200), Faim pact(200), Fasortie(200), Fhimpact(200
), Fhsortie(200)
integer(4) Nessais, Nphotons
tab=char(9)
open(1,file='IrradNidab.txt',status='old')
! DONNEES GEOMETRIQUES
! cylindre de rayon RC, limites en z +/-zC
! tubes creux cylindriques de rayon Rl et pas step, départ
répétition avec axes au point 0
rC=1.
zC=15
RT=.25
step=.6
xL=3.8
RL=1.3
zL=28.0
rotlampe=300 ! position angulaire (degrés) de la lampe
relativement à la référence axe sur Ox.
! nombre de photons cherchés
Nphotons=1000 ! découpage des domaines à
considérer
!pour suivi en ligne, affichage tous les Nperiode
Nperiode=1000
! initialisation comptages
Nessais=0
do 2 i=1,ND ! pour classemnt événements
Frim pact(i)=0
Faim pact(i)=0
Fhimpact(i)=0
Frsortie(i)=0

```

```

    Fasortie(i)=0
2    Fhsortie(i)=0
    Nimpact = 0
    ND = 100                                !découpage des classments
! découpages pour les valeurs pondérées de theta
    N1=1000
    N2=1000
! constantes
    pi=4.D0*datan(1.D0)
    demipi=pi/2.
    phirot=rotlampe*pi/180
    cosrot=dcos(phirot)
    sinrot=dsin(phirot)
! domaine des génératrices effectives repérée par phiL (de -phiLm à
+ phiLm
    if(rL.gt.rC) then
        phiLm=dacos((rL-rC)/xL)
    else
        phiLm=pi-dacos((rC-rL)/xL)
    endif
! tableau des valeurs de theta
! intégration de cos2 theta
    theta=0.
    Scos2t=0
    C1=1.
    pastheta = pi/2/N1
    do 200 iN1=1,N1
        theta=theta+pastheta
        C2=(dcos(theta))**2
        Scos2t=Scos2t+pastheta*(C1+C2)/2.
        Scos2(iN1)=Scos2t
        C1=C2
200    continue
! tableau des valeurs de theta pondérées thetapond(1000)
    pasScos2=pi/4/N2
    Sinf=0                                !domaine de Scos2= (Sinf,Ssup)
    Ssup=Scos2(1)
    iN1=1
    theta=0                                !domaine de theta = (theta,
theta+pastheta)
    Scos2pond=0.
    DO 201 iN2=1,N2-1
        Scos2pond=Scos2pond+pasScos2
202    continue
    if(Scos2pond.LT.Ssup) then
        thetapond(iN2)=theta+pastheta*(Scos2pond-Sinf)/(Ssup-Sinf)
        doagain=0
    else
! passage au domaine suivant
        Sinf=Ssup
        theta=theta+pastheta
        iN1=iN1+1
        Ssup=Scos2(iN1)
        doagain=1
    endif
    if(doagain.EQ.1) goto 202

```

```

201  continue
! écriture des conditions
  write(1,*)'cylindre rayon, demi-hauteur '
  write(1,1001)rC,zC
  write(1,*)'tubes rayon, pas'
  write(1,1001)R1,step
  write(1,*)'lampe rayon, demi_hauteur'
  write(1,1001)rL,zL
  write(1,*)'distance axes cylindre-lampe'
  write(1,1001)xL
  write(1,*)'angle rotation lampe degrés'
  write(1,1001)rotlampe
  write(1,*)'découpages N1 et NE 2 pour choix theta'
  write(1,1002)N1,N2
  write(1,*)'nombre d essais effectifs décomptés, nombre total d
essais'
  write(1,1002)Nphotons,Nessais
1001 format(2 F8.3)
1002 format(2 I8)
!
!   essais
!
  Nessais=0           !décompte des essais
  Ncompteur=0        !décompte des essais
décomptés (atteint Nphotons)
10  continue
  Nessais=Nessais+1
  call random_number(r)
  phiG=pi-phiLm+2*r*phiLm
  call random_number(r)
  zG=-zL+2*r*zL
  call random_number(r)
  sinphiLR=r
  phiLR=dasin(sinphiLR)
  call random_number(r)
  rthetapond=N2*r
  ithetapond=idint(rthetapond)+1
  dithetapond=rthetapond-ithetapond
  theta=thetapond(ithetapond-
1)+dithetapond*(thetapond(ithetapond)-thetapond(ithetapond-1))
  call random_number(r)
  signetheta=r-.5
  theta=dsign(theta,signetheta)
! coordonnées de la génératrice dans xOy   : xG,yG
  xG=xL+rL*dcos(phiG)
  yG=rL*dsin(phiG)
! phiLRdans domaine d'interception cylindre ?
! calcul préliminaire indépendant de z pour calcul du domaine theta
à z donné
! donne solutions d'interception si delta >0
  phiUxy=phiG+phiLR
  UXYx=dcos(phiUxy)
  UXYy=dsin(phiUxy)
  bprim=UXYx*xG+UXYy*yG
  a=UXYx*UXYx+UXYy*UXYy
  c=xG**2+yG**2-RC**2

```



```

        delta2=bprim*bprim-a*c
        if(delta2.LT.0) goto 10                                !pas d'interception
du cylindre
        delta=dsqrt(bprim*bprim-a*c)
        alpha=(-bprim-delta)/a
        if(alpha.LT.0) goto 10                                !pas d'interception
du cylindre dans le bon sens
        xC=xG+alpha*UXYx
        yC=yG+alpha*UXYy
        aMC=dsqrt((xG-xC)*(xG-xC)+(yG-yC)*(yG-yC))
        alpha=(-bprim+delta)/a
        xCp=xG+alpha*UXYx
        yCp=yG+alpha*UXYy
        aMCp=dsqrt((xG-xCp)*(xG-xCp)+(yG-yCp)*(yG-yCp))
        zabs = dabs(zG)
! domaine angulaire en hauteur
        if(zabs.LT.zC) then
            thetainf=-datan((zG+zC)/aMC)
            thetasup=datan((zC-zG)/aMC)
        else
            if(zG.gt.zC) then
                thetainf=-datan((zG+zC)/aMC)
                thetasup=-datan((zG-zC)/aMCp)
            else
                thetainf=datan((-zG-zC)/aMCp)
                thetasup=datan((zC-zG)/aMC)
            endif
        endif
! theta dans domaine d'interception ?
        if(theta.GT.thetasup) goto 10                            !pas d'interception
du cylindre
        if(theta.LT.thetainf) goto 10                            !pas d'interception
du cylindre
! irradiation issu de génératrice à thetaG, hauteur z, angles phiLR
et theta
! point d'émission xG,yG,zG
! direction et sens de U (en tenant compte de la rotation de la
lampe phirot)
        thetaU=theta
        phiU=phiG+phiLR+phirot
        ux=dcos(thetaU)*dcos(phiU)
        uy=dcos(thetaU)*dsin(phiU)
        uz=dsin(thetaU)
! coordonnées du point d'émission en tenant compte de la rotation de
la lampe phirot
        xGrot=xL*cosrot+rL*dcos(phiG+phirot)
        yGrot=xL*sinrot+rL*dsin(phiG+phirot)
! interception du cylindre (x0,y0,z0)
        call impactcylindre(RC,zC,xGrot,yGrot,zG,ux,uy,uz,x0,y0,z0)
! impact ou sortie ? en xI,yI,zI
        call ALVEOLAIRE
(rC,Rl,step,zC,x0,y0,z0,xI,yI,zI,ux,uy,uz,impact)
        Ncompteur=Ncompteur+1
100  write(1,101)impact,tab,xI,tab,yI,tab,zI
!100 write(1,101)impact,tab,x0,tab,y0,tab,z0
101  format(i3,3(A1,F8.4))

```

```

! classements des événements en distance, angle hauteur
  distance=dsqrt(xI*xI+yI*yI)
  distancealg=dsign(distance,xI)
  distancealgr=Nd*(1+.9999*distancealg/RC)/2
  idistance=1+idint(distancealgr)
  cosangle =xI/distance
  angle =dacos(cosangle)
  angler= .9999*ND*angle/pi
  iangle=1+idint(angler)
  hauteurr=ND*.9999*dabs(zI/zC)
  ihauteur=1+idint(hauteurr)
    if(impact.EQ.1) then
      Frimpact(idistance)=Frimpact(idistance)+1
      Faimpact(iangle)=Faimpact(iangle)+1
      Fhimpact(ihauteur)=Fhimpact(ihauteur)+1
      Fimpact=Fimpact+1
    else
      Frsortie(idistance)=Frsortie(idistance)+1
      Fasortie(iangle)=Fasortie(iangle)+1
      Fhsortie(ihauteur)=Fhsortie(ihauteur)+1
    endif
  NNperiode=Ncompteur-Nperiode*(Ncompteur/Nperiode)      !
pour suivi en ligne
  if(NNperiode.EQ.0) write(*,*)Nessais,Ncompteur          !
pour suivi en ligne
  if(Ncompteur.EQ.Nphotons) goto 11          !fin du comptage ?
  goto 10
11  continue          !fin du comptage
! écriture des classements
  do 3 i=1,ND          ! calcul
valeurs relatives
  Frimpact(i)=Frimpact(i)/NPhotons
  Faimpact(i)=Faimpact(i)/NPhotons
  Fhimpact(i)=Fhimpact(i)/NPhotons
  Frsortie(i)=Frsortie(i)/NPhotons
  Fasortie(i)=Fasortie(i)/NPhotons
3  Fhsortie(i)=Fhsortie(i)/NPhotons
  Fimpact=Fimpact/Nphotons
  write(1,*)'fraction incidente'
  write(1,1003)Fimpact
1003 format(f8.3)
  write(1,*)'indice ; r,angle, hauteur pour impact, sortie'
  do 300 i=1,ND
300  write(1,301)i,tab,Frimpact(i),TAB,Frsortie(i),tab,Faimpact(i),T
AB,Fasortie(i),tab,Fhimpact(i),TAB,Fhsortie(i)
301  format(i3,6(A1,F6.4))
  close(1)
  end
*****
subroutine IMPACTCYLINDRE (RC,zC,x,y,z,ux,uy,uz,x0,y0,z0)
implicit doubleprecision (A-H,O-Z)
! calcul impact (x0,y0,z0) sur cylindre d'axe Oz, rayon RC, hauteur
zC
! origine en x,y,z hors cylindre
! direction et sens ux,uy,uz

```

```

bprim=ux*x+uy*y
a=ux*ux+uy*uy
c=x**2+y**2-RC**2
alpha=(-bprim-dsqrt(bprim*bprim-a*c))/a
z0=z+alpha*uz
z0abs=dabs(z0)
x1=x0
y1=y0
z1=z0
if(z0abs.GT.zC)then                                !impact sur les faces
haut ou bas
  if(z0.GT.zC) then
    alpha=(zC-z)/uz
    z0=zC
  else
    alpha=(-zC-z)/uz
    z0=-zC
  endif
endif
x0=x+alpha*ux
y0=y+alpha*uy
return
end
*****
! SUBROUTINE recherche impact ou sortie partant de l'impact sur
cylindre
! appelle deux Subroutines complémentaires
subroutine ALVEOLAIRE (RC,RT,step,zC,x0,y0,z0,x,y,z,ux,uy,uz,impact)
! calcul théorique impact de la lumière dans structure "alveolaire"
cylindrique
! forme = cylindre de hauteur 2*zC percé de séries de tubes
cylindriques dans trois directions
! ENTREE
!   Point de départ (sur cylindre) x0,y0,z0
!   Direction et sens irradiation ux,uy,uz
!   RC,RT,step,zC : données géométrique du système
! SORTIE
!   impact oui 1 non 0
!   emplacement impact ou sortie x,y,z
!
!   implicit doubleprecision (A-H,O-Z)
! cylindre de rayon RC, limites en z +/-zC
! tubes creux cylindriques de rayon RT et pas step, départ
répétition avec axes au point 0
  step2=step/2
  RC2=RC*RC
  RT2=RC*RC
  pi=3.14159
! point de départ (devient point courant)
  x=x0
  y=y0
  z=z0
! Direction et sens irradiation
!   ux,uy,uz
! iXYZ : décompte des recherches de passage d'un tube à l'autre, à 3
= IMPACT

```

```

        iXYZ=0
100  continue  !impact courant dans tube selon Ox ?
        if(iXYZ.eq.3) goto 1010  !IMPACT
!distance à l'axe du tube // Ox le plus proche
        call daxetube (step,step2,y,z,ya,za,daxe2)
! impact dans tube ?
        if (daxe2.gt.RT2) then
            iXYZ=iXYZ+1
            goto 200  !pas d'entrée dans tube // Ox => essai sur tube //
Oy
        endif  !point d'impact dans tube // Ox
        call IMPACTTUBE (RT,y,ya,uy,z,za,uz,x,ux)
        daxeprin=x*x+y*y! distance carrée à l'axe du cylindre
        if(daxeprin.gt.R02) then
            goto 1000  !impact extérieur au cylindre : SORTIE LATERALE
        endif
        dabsz=dabs(z)
        if(dabsz.GT.zC) then
            goto 1001  !impact extérieur au cylindre : SORTIE en HAUTEUR
        endif  !impact intérieur au cylindre : entrée dans tube //
Oy ?
        iXYZ=1
        goto 200
200  continue  !impact courant dans tube selon Oy ?
        if(iXYZ.eq.3) goto 1010  !IMPACT
!distance à l'axe du tube // Oy le plus proche
        call DAXETUBE (step,step2,z,x,za,xa,daxe2)
! impact dans tube ?
        if (daxe2.gt.R12) then
            iXYZ=iXYZ+1
            goto 300  !pas d'entrée dans tube // Oy => essai sur tube //
Oz
        endif  !point d'impact dans tube // Oy
        call IMPACTTUBE (R1,z,za,uz,x,xa,ux,y,uy)
        daxeprin=x*x+y*y! distance carrée à l'axe du cylindre
        if(daxeprin.gt.R02) then
            goto 1000  !impact extérieur au cylindre : SORTIE LATERALE
        endif
        dabsz=dabs(z)
        if(dabsz.GT.zC) then
            goto 1001  !impact extérieur au cylindre : SORTIE en HAUTEUR
        endif  !impact intérieur au cylindre : entrée dans tube //
Oz ?
        iXYZ=1
        goto 300
300  continue  !impact courant dans tube selon Oz ?
        if(iXYZ.eq.3) goto 1010  !IMPACT
!distance à l'axe du tube // Oz le plus proche
        call DAXETUBE (step,step2,x,y,xa,ya,daxe2)
! impact dans tube ?
        if (daxe2.gt.RT2) then
            iXYZ=iXYZ+1
            goto 100  !pas d'entrée dans tube // Oz => essai sur tube //
Ox
        endif  !point d'impact dans tube // Oz
        call impacttube(RT,x,xa,ux,y,ya,uy,z,uz)

```

```

daxeprin=x*x+y*y! distance carrée à l'axe du cylindre
if(daxeprin.gt.RC2) then
goto 1000 !impact extérieur au cylindre : SORTIE LATERALE
endif
dabsz=dabs(z)
if(dabsz.GT.zC) then
goto 1001 !impact extérieur au cylindre : SORTIE en HAUTEUR
endif !impact intérieur au cylindre : entrée dans tube //
Ox ?
iXYZ=1
goto 100
1000 continue !SORTIE LATERALE
! emplacement de la sortie xS,yS,zS
impact=0
! mémorisation point d'impact si sortie en hauteur
call IMPACTTUBE (R0,x0,0.D0,ux,y0,0.D0,uy,z0,uz)
x=x0
y=y0
z=z0
! la sortie peut être en hauteur avant d'être latérale :
dabsz=dabs(z)
if(dabsz.LT.zC) goto 1
1001 continue !SORTIE en HAUTEUR
! emplacement de la sortie xS,yS,zS
impact=0
if(z.GT.0) then
zS=zC
else
zS=-zC
endif
alpha=(zS-z)/uz
x=x+alpha*ux
y=y+alpha*uy
z=zS
goto 1
1010 continue !IMPACT
! emplacement de l'impact x,y,z
impact=1
1 continue
return
end
*****
subroutine IMPACTTUBE (RT,x,xa,ux,y,ya,uy,z,uz)
implicit doubleprecision (A-H,O-Z)
! calcul modèle pour tube d'axe Oz
! départ x,y,z dans tube d'axe xa,ya
! calcul du point d'impact x,y,z dans la direction ux,uy,uz
bprim=ux*(x-xa)+uy*(y-ya)
a=ux*ux+uy*uy
if(a.lt.1.D-6) then
z=1000.
else
c=(x-xa)*(x-xa)+(y-ya)*(y-ya)-RT*RT
alpha=(-bprim+dsqrt(bprim*bprim-a*c))/a
x=x+alpha*ux
y=y+alpha*uy

```

```

        z=z+alpha*uz
    endif
1    format (A8,6f7.3)
    return
end

    subroutine DAXETUBE (step,step2,x,y,xa,ya,daxe2)
    implicit doubleprecision (A-H,O-Z)
! calcul modèle pour tube d'axe Oz
! recherche de l'axe xa,ya de tube // Oz le plus proche du point
x,y,z
! distance carrée à l'axe trouvé daxe2
    ixm=idint(x/step)
    if(x.lt.0.D0) ixm=ixm-1
    dx=x-step*ixm
    if (dx.lt.step2) then
        xa=step*ixm
    else
        xa=step*ixm+step
    endif
    iym=idint(y/step)
    if(y.lt.0.D0) iym=iym-1
    dy=y-step*iym
    if (dy.lt.step2) then
        ya=step*iym
    else
        ya=step*iym+step
    endif
    daxe2=(x-xa)*(x-xa)+(y-ya)*(y-ya)
1    format (A6,4f7.3)
    return
end

```

II. Modélisation dans les structures en étoile

La modélisation de l'irradiation au sein des structures en étoile a été réalisée uniquement par un calcul en mode discontinu dont le code est explicité ci-dessous.

```

program IRRADSTAR
! calcul théorique de l'irradiation d'un support "en étoile"
! utilise la subroutine impactetoile
! lampe = tube de rayon rL, hauteur 2*zL, à la distance au cylindre
entre axes xL
! forme : cylindre de rayon rC, hauteur 2*zC, nombre d'ailettes
NAilette (n° 1 sur +Ox)
!
!mode discontinu
!
    implicit doubleprecision (A-H,O-Z)
    dimension Scos2(1000),thetapond(1000)
    dimension IMPACTR(10,2,100),IMPACTZ(10,2,100),
itab(10),impactabr(10),impactabz(10)

```

```

integer(4)  Nimpacts, Nphotons
tab=char(9)
open(1,file='IrradStar.txt',status='old')
! Définition du système
! cylindre de rayon rC, limites en z +/-zC
  rC=1.
  zC=12.5
  NAilette = 10
  xL=3.8
  rL=1.3
  zL=28
  rotlampe=195      ! position angulaire (degrés) de la lampe
relativement à la référence axe sur Ox.
! nombre de photons émis
  Nphotons=100000
!pour suivi en ligne, affichage tous les Nperiode
!  Nperiode=1000
  Nimpacts=0          ! comptage impacts initialisation
  ND = 10             ! découpage des distances à l'axe
pour classement
  do 21 iAilette = 1,NAilette
  do 22 iFace = 1,2
  do 2 idistance=1,ND
    IMPACTR(iAilette,iFace,idistance)=0
    IMPACTZ(iAilette,iFace,idistance)=0
  2  continue
  22  continue
  21  continue
! découpages pour les valeurs pondérées de theta
  N1=1000
  N2=1000
! constantes
  pi=4.D0*datan(1.D0)
  demipi=pi/2.
  phirot=rotlampe*pi/180
  cosrot=dcos(phirot)
  sinrot=dsin(phirot)
! domaine des génératrices effectives repérée par phiL (de -phiLm à
+ phiLm
  if(rL.gt.rC) then
    phiLm=dacos((rL-rC)/xL)
  else
    phiLm=pi-dacos((rC-rL)/xL)
  endif
! tableau des valeurs de theta
! intégration de cos2 theta
  theta=0.
  Scos2t=0
  C1=1.
  pastheta = pi/2/N1
  do 200 iN1=1,N1
    theta=theta+pastheta
    C2=(dcos(theta))**2
    Scos2t=Scos2t+pastheta*(C1+C2)/2.
    Scos2(iN1)=Scos2t
    C1=C2

```

```

200  continue
! tableau des valeurs de theta pondérées thetapond(1000)
  pasScos2=pi/4/N2
  Sinf=0                !domaine de Scos2= (Sinf,Ssup)
  Ssup=Scos2(1)
  iN1=1
  theta=0              !domaine de theta = (theta,
theta+pastheta)
  Scos2pond=0.
  DO 201 iN2=1,N2-1
  Scos2pond=Scos2pond+pasScos2
202  continue
  if(Scos2pond.LT.Ssup) then
  thetapond(iN2)=theta+pastheta*(Scos2pond-Sinf)/(Ssup-Sinf)
  doagain=0
  else
! passage au domaine suivant
  Sinf=Ssup
  theta=theta+pastheta
  iN1=iN1+1
  Ssup=Scos2(iN1)
  doagain=1
  endif
  if(doagain.EQ.1) goto 202
201  continue
! écriture des conditions
  write(1,*)'cylindre rayon, demi-hauteur '
  write(1,1001)rC,zC
  write(1,*)'nombre d ailettes'
  write(1,1002)NAilette
  write(1,*)'lampe rayon, demi_hauteur'
  write(1,1001)rL,zL
  write(1,*)'distance axes cylindre-lampe'
  write(1,1001)xL
  write(1,*)'angle rotation lampe degrés'
  write(1,1001)rotlampe
  write(1,*)'découpages N1 et N2 pour choix theta'
  write(1,1002)N1,N2
  write(1,*)'discrétisation résultats sur r'
  write(1,1002)ND
  write(1,*)'nombre de photons'
  write(1,1002)Nphotons
1001 format(2 F8.3)
1002 format(2 I8)
!
!  essais
!
  do 10 i=1,Nphotons
11  continue
  call random_number(r)
  phiG=pi-phiLm+2*r*phiLm
  call random_number(r)
  zG=-zL+2*r*zL
  call random_number(r)
  sinphiLR=2.D0*(r-.5D0)
  phiLR=dasin(sinphiLR)

```



```

call random_number(r)
rthetapond=N2*r
ithetapond=idint(rthetapond)+1
dithetapond=rthetapond-ithetapond
theta=thetapond(ithetapond-
1)+dithetapond*(thetapond(ithetapond)-thetapond(ithetapond-1))
call random_number(r)
signetheta=r-.5
theta=dsign(theta,signetheta)
! coordonnées de la génératrice dans xOy : xG,yG
xG=xL+rL*dcos(phiG)
yG=rL*dsin(phiG)
! phiLR dans domaine d'interception cylindre ?
! calcul préliminaire indépendant de z pour calcul du domaine theta
à z donné
! donne solutions d'interception si delta >0
phiUxy=phiG+phiLR
UXYx=dcos(phiUxy)
UXYy=dsin(phiUxy)
bprim=UXYx*xG+UXYy*yG
a=UXYx*UXYx+UXYy*UXYy
c=xG**2+yG**2-RC**2
delta2=bprim*bprim-a*c
if(delta2.LT.0) goto 11 !pas d'interception
du cylindre
delta=dsqrt(bprim*bprim-a*c)
alpha=(-bprim-delta)/a
if(alpha.LT.0) goto 11 !pas d'interception
du cylindre dans le bon sens
xC=xG+alpha*UXYx
yC=yG+alpha*UXYy
aMC=dsqrt((xG-xC)*(xG-xC)+(yG-yC)*(yG-yC))
alpha=(-bprim+delta)/a
xCp=xG+alpha*UXYx
yCp=yG+alpha*UXYy
aMCp=dsqrt((xG-xCp)*(xG-xCp)+(yG-yCp)*(yG-yCp))
zabs = dabs(zG)
! domaine angulaire en hauteur
if(zabs.LT.zC) then
thetainf=-datan((zG+zC)/aMC)
thetasup=datan((zC-zG)/aMC)
else
if(zG.gt.zC) then
thetainf=-datan((zG+zC)/aMC)
thetasup=-datan((zG-zC)/aMCp)
else
thetainf=datan((-zG-zC)/aMCp)
thetasup=datan((zC-zG)/aMC)
endif
endif
! theta dans domaine d'interception ?
if(theta.GT.thetasup) goto 11 !pas d'interception
du cylindre
if(theta.LT.thetainf) goto 11 !pas d'interception
du cylindre

```

```

! irradiation issu de génératrice à thetaG, hauteur z, angles phiLR
et theta
! point d'émission xG,yG,zG
! direction et sens de U (en tenant compte de la rotation de la
lampe phirot)
    thetaU=theta
    phiU=phiG+phiLR+phirot
    ux=dcos(thetaU)*dcos(phiU)
    uy=dcos(thetaU)*dsin(phiU)
    uz=dsin(thetaU)
! coordonnées du point d'émission en tenant compte de la rotation de
la lampe phirot
    xGrot=xL*cosrot+rL*dcos(phiG+phirot)
    yGrot=xL*sinrot+rL*dsin(phiG+phirot)
! interception du cylindre (x0,y0,z0)
    call impactetoile
(NAilette,RC,zC,xGrot,yGrot,zG,ux,uy,uz,iAilette,iFace,ri,zi)
    if(iAilette.EQ.0) goto 10
! classements des événements en ailettes, face, distance
(discretisation en ND éléments)
    distancealgr=Nd*(.9999*ri/rC)
    idistance=1+idint(distancealgr)
    IMPACTR(iAilette,iFace,idistance)=IMPACTR(iAilette,iFace,idista
nce)+1
    distancealgz=Nd*(.9999D0*dabs(zi)/zC)
    idistance=1+idint(distancealgz)
    IMPACTZ(iAilette,iFace,idistance)=IMPACTZ(iAilette,iFace,idista
nce)+1
    Nimpacts=Nimpacts+1
10    continue                                !fin du comptage
    Zimpacts=Nimpacts
    Zphotons=Nphotons
    Fimpact=Zimpacts/Zphotons
    write(1,*)'fraction incidente'
    write(1,1003)Fimpact
1003 format(f10.5)
! réorganisation pour tableau d'impression
! titres
    write(1,*)'série des ND valeurs de r relatif'
    write(1,*)'ailettes, faces 1 et 2 '
    do 1007 iA = 1,NAilette
        j=2*(iA-1)+1
        itab(j)=iA
        itab(j+1)=iA
1007 continue
    write(1,1010) itab
    write(1,*)
    do 1004 iND = 1,ND
        do 1005 iA=1,NAilette
            do 1006 iFace=1,2
                j=2*(iA-1)+iFace
                impactabr(j)=IMPACTR(iA,iFace,iND)
1006 continue
1005 continue
    write(1,1010) impactabr
1004 continue

```

```

        write(1,*)
        do 1014 iND = 1,ND
        do 1015 iA=1,NAilette
        do 1016 iFace=1,2
        j=2*(iA-1)+iFace
        impactabz(j)=IMPACTZ(iA,iFace,iND)
1016 continue
1015 continue
        write(1,1010) impactabz
1014 continue
1010 format(10I7)
        close(1)
        end
*****
subroutine IMPACTETOILE
(NAilette,RC,zC,x0,y0,z0,ux,uy,uz,iAilette,iFace,rIM,zIM)
implicit doubleprecision (A-H,O-Z)
! calcul impact sur étoile (aillette indice iAilette, cotes zI et rI)
! signe de iFace indique la face de l'aillette (2 sens
trigonométrique, 1 sens inverse)
! origine de l'émission x0,y0,z0
! direction et sens émission ux,uy,uz
        pi = 3.14159D0
        iAilette=0
        distanceM=100.
        do 1 iA=1,NAilette
        ziA=iA
        zNAilette=NAilette
! ailette repérée par angle thetaA
! normale V à l'aillette (vx,vy,0)
        thetaA = 2*pi*(ziA-1.)/zNAilette
        vx=dcos(thetaA+pi/2.D0)
        vy=dsin(thetaA+pi/2.D0)
! calcul impact sur plan ailette I(xI,yI,zI)
        alpha=- (vx*x0+vy*y0) / (vx*ux+vy*uy)
        xI=x0+alpha*ux
        yI=y0+alpha*uy
        zI=z0+alpha*uz
! condition en rI et zI de l'impact dans l'enveloppe-cylindre
        rI=dsqrt(xI*xI+yI*yI)
        if(rI.GT.RC) goto 1
        absz=dabs(zI)
        if(absz.GT.zC) goto 1
! vérification impact sur demi-plan
        test=xI*vy-yI*vx
        if(test.LT.0.) goto 1
! vérification pas d'impact auparavant (distance minimale au point
d'émission)
        distance=dabs(alpha)
        if (distance.LT.distanceM) then
        distanceM=distance
        iAilette=iA
        rIM=rI
        zIM=zI
! index face
        iFace=1

```

```

    UV=ux*vx+uy*vy
    if (UV.GT.0) iFace=2
    else
    endif
1   continue
    return
end

```

III. Code du programme Matlab réalisé pour évaluer le transfert radial dans les structures alvéolaires

Les grandeurs a rentrer pour exploiter le programme sont :

- la concentration initiale, C_0 (mg/m³) ;
- la vitesse interstitielle, u (m/s) ;
- un coefficient de dispersion radiale, D_r (m²/s) ;
- une constante k_{v0} (mg/s) ;
- la constante d'équilibre, K (m³/mol) ;
- la longueur du lit catalytique, h_c (m) ;
- le profil radial d'irradiation, $A(r)$ (m⁻³) ;

```

p=path;
path('c:\applimatlab\furman',p);
global C0 Dr K kv0 to R
U0=2.36e-2;
Dr=1e-6;
K=6;
R=1e-2;
kv0=1.3e-5
C0=0,67;
hc=25e-3;
to=hc/U0;
m=1;
nz=101;
nr=101;
rm=linspace(0,1,nr);
zm=linspace(0,1,nz);
sol=pdepe(m,@reacfun,@reacic,@reacbc,rm,zm);
figure
plot(rm,sol(1,:),rm,sol(21,:),rm,sol(51,:),rm,sol(61,:),rm,sol(81,:),
,rm,sol(101,:))
&(calcul de la concentration moyenne  $C_m$  à une cote  $z < h_c$ )
cm=0;
for i=1:101
    cm=cm+(i-1)/100*2*sol(101,i)*.01;
end
X=1-cm/C0

```

```

*****
*****
function [pc, qc, pR, qR]=reacbc(rc, cc, rR, cR, z)
global C0 Dr K kv0 to R
pc=0;
qc=1;
pR=0;
qR=1;
*****
*****
function [c, f, s] = reacfun(r, z, conc, dcdR)
global C0 Dr K kv0 to R Phi0
c=1/to;
f=Dr/R/R*dcdR;
A(r)=(0.086*exp(-6.49*(1-r))+0.000078*exp(-(rR-3)^2/4));
s=-kv0*A(r)*K*conc/(1+K*conc);
& conc est la concentration dans le flux gazeux à une cote z
*****
*****
function u0=reacic(z)
global C0 Dr K kv0 to
if z==0
    u0 =C0;
else
    u0 =C0;
end

```

Annexe 4-2

Détermination expérimentale de l'absorption totale au sein des structures alvéolaires

La proportion totale de lumière absorbée par les structures alvéolaires a été estimée expérimentalement à l'aide du dispositif de la figure 4-39. Le support alvéolaire, dont on veut mesurer l'absorption, est placé à une distance x_L (OO') de la lampe égale à 3,8 cm afin de respecter les dimensions du réacteur photocatalytique (Cf. paragraphe 1.3 du chapitre 2) (a). Une photodiode⁴, placée immédiatement derrière le support alvéolaire, capte l'intensité transmise I_t à travers celui-ci, à une distance égale à $x_L + R_C$. Elle est reliée à une table traçante qui retranscrit le signal en fonction du déplacement (l'intensité lumineuse est donc exprimée en unité arbitraire). Par ailleurs, le capteur est déplacé sur une large zone afin de moyenner les résultats obtenus (b).

Ayant mesuré au préalable l'intensité I_0 (u.a) en l'absence de support devant le capteur, il est alors possible de calculer l'absorption selon l'équation suivante :

$$A = 1 - \frac{I_t}{I_0}$$

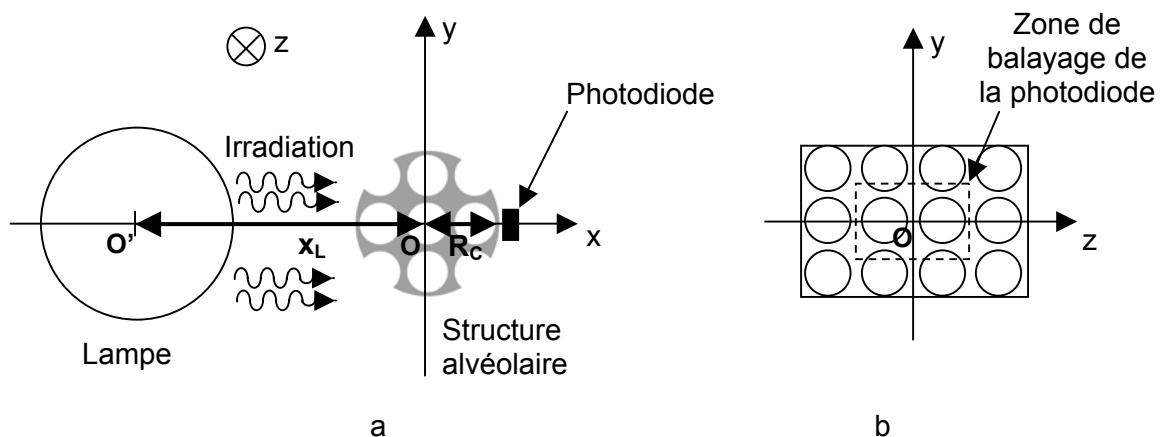


Figure 4-39. (a) Schéma du dispositif ayant servi à la mesure de l'intensité absorbée à travers les structures alvéolaires; (b) Représentation de la zone de balayage de la photodiode placée derrière le support.

⁴ La photodiode est un capteur constitué d'une surface photosensible égale à 9 mm^2 (carré de 3 mm de côté) qui délivre un signal proportionnel à l'intensité lumineuse qu'il perçoit.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4-2. L'absorption calculée pour chaque structure, à l'aide du programme Fortran, y figure également afin de confronter les résultats. On observe qu'il y a une concordance entre les résultats donnés par le modèle d'irradiation et ceux obtenus par la méthode expérimentale.

Tableau 4-2. Absorption au sein des supports alvéolaires estimée par mesures expérimentales et par calculs à l'aide du programme Fortran.

Structures	Al ₂	Al ₃	Al ₄	Al ₅	Al ₆
A (exp.)	~100 %	98 %	95 %	93 %	83 %
A (Fortran)	99 %	96 %	92 %	92 %	79 %

Annexe 4-3

Influence du rendement quantique sur la vitesse de réaction

Soit une surface ds_{cat} de lit catalytique recevant un flux de photons noté $d\phi_a$ exprimé en E/s. La vitesse de réaction dr sur cette surface s'exprime par la relation suivante :

$$dr = \varphi dl_a$$

où $\varphi = \varphi^0 \theta$ est le rendement quantique de la réaction qui dépend du taux de recouvrement θ du polluant de la surface catalytique et de φ^0 , le rendement quantique uniquement due à l'absorption des photons. $dl_a = \frac{d\phi_a}{ds_{cat}}$ est l'intensité absorbée sur la surface ds_{cat} en E/s/m².

$d\phi_a$ est le flux de photons absorbé.

Pour des conditions d'irradiation modérées (flux incident ϕ), le rendement quantique de la réaction φ^0 peut soit être indépendant soit diminuer en fonction de dl_a influençant la vitesse de dégradation photocatalytique (Cf. chapitre 1 § II.3)

Certains auteurs ont observé que la vitesse moyenne de réaction r à la surface du lit était d'ordre α par rapport au flux de photons incident ϕ :

$$r = \kappa \phi^\alpha \theta \quad \text{avec} \quad \alpha \leq 1$$

κ est une constante de vitesse dont l'unité dépend de α .

α exprime la dépendance du rendement quantique moyen à la surface du lit catalytique φ^0 vis-à-vis de ϕ , ce dernier étant proportionnel au flux moyen absorbé ϕ_a .

Le but de ce paragraphe est de déterminer la valeur du coefficient α dans nos conditions expérimentales afin de voir si le rendement quantique moyen φ^0 dépend ou non du flux de photon absorbé.

Compte tenu de l'équation 2-6, en faisant varier le flux incident ϕ entre $\phi = 0$ et $\phi = \phi_{max}$ et en mesurant la vitesse moyenne r dans le réacteur garni, pour un régime différentiel (taux de recouvrement θ constant) en fonction du rapport ϕ/ϕ_{max} , il est possible de déterminer α :

$$r = \kappa' \left(\frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^\alpha \quad \text{avec} \quad \kappa' = \kappa \theta \phi_{max}^\alpha$$

A cet effet, l'expérience suivante a été réalisée :

- Le réacteur a été garni arbitrairement avec le lit photocatalytique QH (quadruple hélice).
- L'irradiation a été réalisée à l'aide de six lampes fournissant chacune 2,8 mW/cm au niveau du tube du réacteur.
- Des grilles de différents maillages (Tableau 4-3) ont été intercalées entre les lampes et le tube du réacteur afin de bloquer une partie du flux incident et moduler ainsi ce dernier (ϕ_{\max} représente le flux de photons maximal en l'absence de grilles). Chaque grille est caractérisée par l'épaisseur de fil e_{fil} constituant son maillage et par la longueur de la maille l . Afin de mesurer le rapport ϕ/ϕ_{\max} associé à chaque grille, celles-ci ont été successivement placées entre une lampe de référence et une photodiode. Celle-ci mesure la variation du flux lumineux généré par la grille (Figure 4-40).

Tableau 4-3. Caractéristiques géométriques des grilles et rapport ϕ/ϕ_{\max} correspondant.

Maillage	Dimensions	ϕ/ϕ_{\max}
Carré	$e_{\text{fil}} = 0,5 \text{ mm}$ $l = 1 \text{ mm}$	0,25
Carré	$e_{\text{fil}} = 0,5 \text{ mm}$ $l = 2 \text{ mm}$	0,5
Losange (*)	$e_{\text{fil}} = 0,5 \text{ mm}$ $l_1 = 7,3 \text{ mm}$ $l_2 = 3,7 \text{ mm}$	0,67
Carré	$e_{\text{fil}} = 0,75 \text{ mm}$ $l = 6 \text{ mm}$	0,8

(*) la maille losange est caractérisée par deux diagonales l_1 et l_2

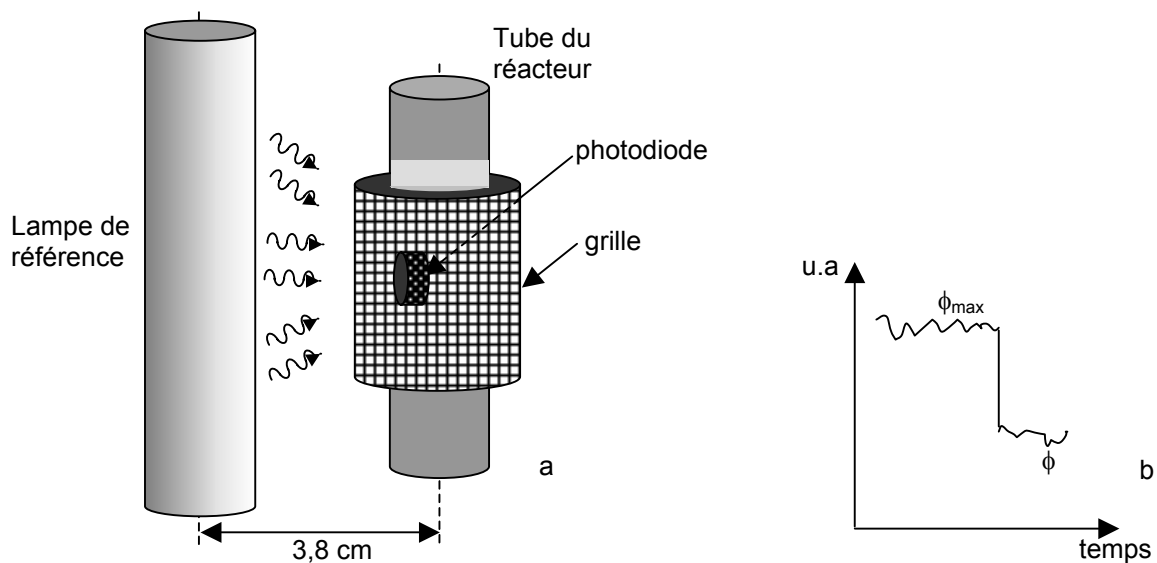


Figure 4-40. **a** : Dispositif servant à la mesure du rapport ϕ/ϕ_{\max} ; **b** : Signal fourni par la table traçante relié à la photodiode.

La concentration initiale C_0 et le débit gazeux Q ont été choisis de façon à obtenir un taux de conversion n'excédant pas 0,2 pour le flux incident maximum ϕ_{\max} , ceci afin de satisfaire à l'approximation du régime différentiel ($C_0 = 2,1$ mg/L et $Q = 425$ mL/min).

Les résultats de l'expérience décrite ci-dessus sont représentés sur la figure 4-41.

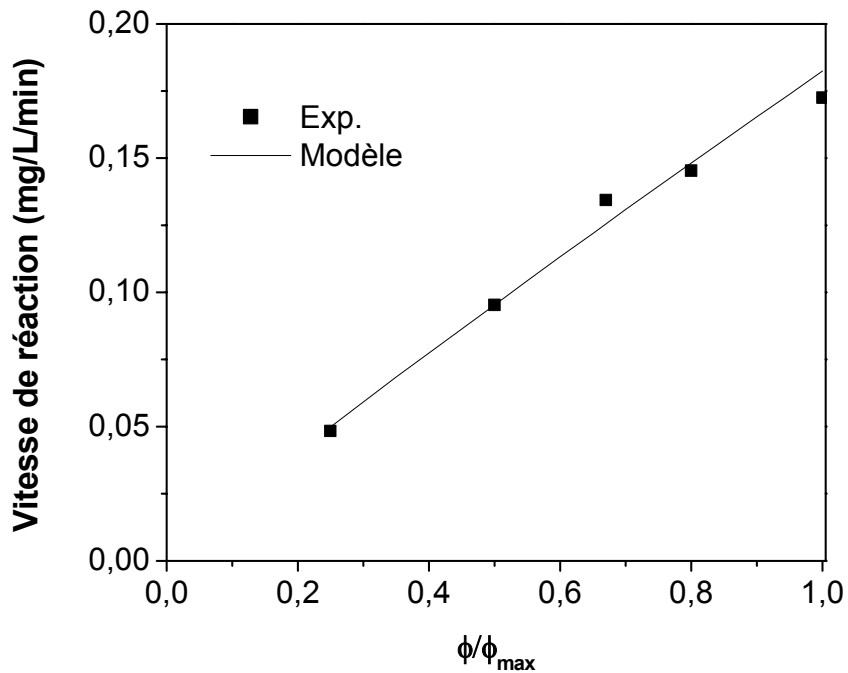


Figure 4-41. Vitesse de réaction mesuré dans les conditions d'un régime différentiel en fonction du rapport ϕ/ϕ_{\max} ; conditions : $C_e = 2,1$ mg/L ; $Q = 425$ mL/min.

En modélisant les points expérimentaux par une loi de puissance, on obtient les valeurs des constantes κ' et α respectivement égales à $5,7 \cdot 10^{-3}$ et 0,93. Dans la mesure où la valeur de ce dernier paramètre est très proche de un, le rendement quantique moyen φ^0 dépend a priori très peu du flux de photons incident ϕ et donc du flux absorbé ϕ_a .

Conclusion générale et perspectives

Afin de rendre le procédé de photocatalyse le plus efficace possible pour le traitement des effluents gazeux, de nombreux travaux de recherche visent à améliorer le procédé et en particulier le photoréacteur.

L'objectif du travail de thèse a consisté à augmenter les performances d'un réacteur tubulaire de traitement photocatalytique de COVs en y introduisant des lits actifs présentant diverses géométries. Ces lits ont été obtenus en imprégnant de TiO_2 des supports catalytiques en polymère préalablement construits par la technique de stéréolithographie, qui est un procédé de prototypage rapide permettant de créer aisément des formes géométriques très variées. L'efficacité de chaque lit photocatalytique a été testée à l'aide d'un dispositif expérimental incluant le réacteur tubulaire et permettant de mesurer le taux de conversion de méthanol (polluant modèle) à la sortie du lit pour des concentrations initiales allant de 0,13 à 1,3 mg/L (100 à 1000 ppm molaire) et pour des débits gazeux compris entre 110 et 425 mL/min.

Parmi les différentes géométries de supports testées, deux structures ont montré une efficacité plus importante : la première est une structure alvéolaire, de forme cylindrique comprenant des canaux horizontaux et des canaux verticaux d'un diamètre de quelques mm. Les canaux verticaux assurent la circulation du flux gazeux alors que les canaux horizontaux permettent l'accès de la lumière à l'intérieur de la structure. En variant le diamètre des canaux des structures, un maximum d'efficacité a été observé pour un diamètre optimal de l'ordre de 4-5 mm. La seconde structure qui a conduit à un réacteur efficace, est de forme étoilée ; elle est constituée de plusieurs ailettes (dix au maximum) disposées régulièrement autour d'un axe central. L'expérience a montré que la réactivité de cette structure s'améliorait légèrement en fonction du nombre d'ailettes.

Afin de cerner les différents facteurs conduisant à une telle efficacité, la distribution de l'irradiation a été modélisée dans ces structures particulières. La méthode employée a été celle de Monté Carlo qui consiste à simuler l'envoi de photons en direction des structures puis à visualiser et compter les impacts à leur surface.

Dans le cas des étoiles, il a ainsi pu être suggéré que l'augmentation de la réactivité était due uniquement à la quantité de lumière absorbée, favorisée par un nombre d'ailettes important.

Dans le cas des lits alvéolaires, la modélisation de l'irradiation a mis en évidence que celle-ci était plutôt localisée à la périphérie des structures laissant place à des profils radiaux d'intensité d'autant plus marqués que le diamètre des canaux est petit. Par ailleurs, les

résultats de la simulation ont montré que l'absorption de la lumière par les structures diminuait à mesure que le diamètre des canaux augmentait. Pour expliquer le maximum d'efficacité atteint pour un diamètre de canaux compris entre 4 et 5 mm, il a été suggéré que pour des petits diamètres de canaux, le transfert de matière radial de polluant n'était pas suffisant pour soutenir la consommation chimique importante ayant lieu à la périphérie des lits. Cette limitation physique peut être à l'origine d'importants gradients de concentration au sein des structures alvéolaires. D'autre part, lorsque le diamètre des canaux devient trop important, l'activité photocatalytique est cette fois limitée par une baisse d'absorption due à une diminution de la surface exposée. Il semble donc que la distribution de l'irradiation à la surface des structures alvéolaires soit un facteur au moins aussi important que l'absorption de la lumière.

D'une manière générale, les facteurs pouvant influencer l'efficacité de dégradation lors du passage à travers les lits photocatalytiques sont nombreux :

- L'absorption de la lumière,
- La dispersion axiale et radiale du polluant gazeux,
- La diffusion du polluant à travers la couche limite présente à la surface du catalyseur; dans nos conditions expérimentales, il a été observé que ce dernier facteur influence très peu l'efficacité des lits quand le débit gazeux est supérieur à 310 mL/min.

L'influence relative de tous ces facteurs sur la dégradation photocatalytique dépend étroitement de la géométrie des lits. Afin de comparer plus facilement la réactivité de ces derniers, le réacteur garni a été représenté par une cascade de réacteurs parfaitement agités. Ce modèle présente le principal avantage de considérer le réacteur garni comme intermédiaire entre un réacteur parfaitement agité et un réacteur piston. La cinétique de dégradation du méthanol a été représentée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood, caractérisé par une constante de vitesse apparente. Cette dernière permet de rendre compte de l'activité moyenne des lits sans qu'il soit nécessaire de connaître l'influence relative des divers facteurs mentionnés ci-dessus.

Le modèle de la cascade de réacteurs permet également de prédire le taux de conversion dans différentes conditions de fonctionnement. A partir de ce modèle, il est ainsi possible de dimensionner des réacteurs de taille industrielle ou des réacteurs plus compacts destinés à être installés dans des systèmes de ventilation pour le traitement de l'air dans les milieux confinés.

Références bibliographiques

Note : les références sont classées par ordre alphabétique du premier auteur de l'article.

A. G. Agrios, K. A. Gray, E. Weitz, *Photocatalytic Transformation of 2,4,5-Trichlorophenol on TiO₂ under Sub-Band-Gap Illumination*, Langmuir, 19 (2003) 1402-1409

K-H. Ahn, Y-B. Park, D-W. Park, *Kinetic and mechanism study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP*, Surface and Coating Technol., 171 (2003) 198-204

R. M. Alberici, W. F. Jardim, *Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide*, Appl. Catal. B : Env., 14 (1997) 55-68

N. Al-Salim, S.A. Bagshaw, A. Bittar, T. Kemmitt, A.J. McQuillan, A.M. Mills, and M.J. Ryan, *Characterization and Activity of Sol-Gel Prepared TiO₂ Photocatalysis Modified With Ca, Sr or Ba Ion Additives*, J. Mater. Chem., 10 (2000) 2358-2363

J.C. André, A. Le Mehaute, O. De Witte, *Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle*, brevet français 84.11.241, (1984)

M. Anpo, M. Matsuoka, K. Hanou, H. Mishima, H. Yamashita, H.H. Patterson, *The relationship between the local structure of copper ions on Cu⁺/zeolite catalysts and their photocatalytic reactivities for the decomposition of NO_x into N₂ and O₂ at 275 K*, Coord. Chem. Rev., 171 (1998) 175-184

C.H. Ao, S.C. Lee, J.Z. Yu, J.H. Xu, *Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂: effects on the presence of NO, SO₂ and VOCs*, Appl. Catal. B : Env., 54 (2004) 41-50

I.M. Arabatzis, N. Spyrellis, Z. Loizos, P. Falaras, *Design and theoretical study of a packed bed photoreactor*, J. Mat. Proc. Technol., 161 (1-2) (2005) 224-228

J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, *FTIR study of gas-phase alcohols photocatalytic degradation with TiO₂ and AC-TiO₂*, Appl. Catal. B : Env., 53 (2004) 221-232

P. Avila, M. Montes, E. E. Miró, *Monolithic reactors for environmental applications A review on preparation technologies*, Chem. Eng. J., 109 (2005) 11-36

P. Avila, A. Bahamonde, J. Blanco, B. Sánchez, A.I. Cardona, M. Romero, *Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalysts*, Appl. Catal. B : Env., 17 (1998) 75-88

P. Ávila, B. Sanchez, A. I. Cardona, M. Rebollar, R. Candal, *Influence of the methods of TiO₂ incorporation in monolithic catalysts for the photocatalytic destruction of chlorinated hydrocarbons in gas phase*, Catal. Today, 76 (2002) 271-278

D. Bahnemann, *Photocatalytic water treatment: solar energy applications*, Solar Energy, 77 (5) (2004) 445-459

D.M. Blake, *Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air Update Number 4 to October (2001)*, Technical report, National Renewable Energy Laboratory

- M. C. Blount, J. L. Falconer, *Steady-state surface species during toluene photocatalysis*, Appl. Catal. B : Env., 39 (1) (2001) 39-50
- A. Bouzaza, A. Laplanche, *Photocatalytic degradation of Toluene in the gas phase: comparative study of some TiO₂ supports*, J. Photochem. Photobio. A: Chem., 150 (2002) 207-212
- A. M. Braum, *Technologie Photochimique*, Presses Polytechniques Romande, Lausanne, (1986)
- J. A. Byrne, B. R. Eggins, N. M. D. Brown, B. McKinney and M. Rouse, *Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water*, Appl. Catal. B: Env., Volume 17(1-2) (1998) 25-36
- D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J. Kee Lee, D. Park, *Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition*, J. Haz. Mat., B73 (2000) 199-206
- Y-C. Chan, J-N. Chen, M-C Lu, *Intermediate inhibition in the heterogeneous UV-catalysis using a TiO₂ suspension system*, Chemosphere, 45 (2001) 29-35
- J. Chen, D. F. Ollis, W. H. Rulkens, H. Bruning, *Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide*, Wat. Res., 33 (1999) 1173-1180
- Y-F. Chen, C-Y. Lee, M-Y Yeng, H-T Chiu, *The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders*, J. of Crystal Growth, 247 (2003) 363-370
- S. S. Chin, K. Chiang, A. G. Fane, *The stability of polymeric in a TiO₂ photocatalysis process*, J. Memb. Sci., 275 (2006) 202-211
- H. Chung Hong Ho, W. L. Cheung, and I. Gibson, *Morphology and Properties of Selective Laser Sintering Bisphenol A Polycarbonate*, Ind. Eng. Chem. Res., 42 (2003) 1850-1862
- J.M. Coronado, M.E. Zorn, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, *Photocatalytic oxidation of ketones in gas phase over TiO₂ thin film: a kinetic study on the influence of water vapour*, Appl. Catal. B: Env. 135 (2003) 1-16
- E.G. Cristoffel, *Laboratory studies of the heterogeneous catalytic processes*, Studies in Surface Science and Catalysis, 42 (1989)
- A. Danion, J. Disdier, C. Guillard, F. Abdemalek, N. Jaffrezic-Renault, *Characterisation and study of a single-TiO₂-coated optical fiber reactor*, Appl. Catal. B : Env., 52 (2004) 213-223
- K. Demeestere, J. Dewulf, T. Ohno, P. H. Salgado, H. Van Langenhove, *Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide*, Appl. Catal. B : Env., 61 (2005) 140-149
- De Nevers, *Air pollution control second edition*, McGraw-Hill Higher Education, (2000)
- M.F.J. Dijkstra, H. Buwalda, A.W.F. de Jong, A. Michorius, J.G.M. Winkelman, A.A.C.M. Beenackers, *Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification*, Chem. Eng. Sci., 56 (2001), 547-555
- N. Doucet, O. Zahraa, M. Bouchy, *Kinetics of the photocatalytic degradation of benzene*, Catal. Today, sous presse (2006)

- O. Dufaud, Thèse de doctorat de l'INPL, *Prototypage rapide de composites céramiques fonctionnels*, (2002)
- O. Dufaud, S. Corbel, *Oxygen diffusion in ceramic suspension for stereolithography*, Chem. Eng. J., 92(1-3) (2003) 55-62
- D. Dumitriu, A.R. Bally, C. Ballif, P. Hones, P.E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, V.I. Pârvulescu, *Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ films prepared by sputtering*, Appl. Catal. B : Env., 25 (2000) 83-92
- D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M. A. Malati, *Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts*, Appl. Catal. B : Env., 37 (2002) 91-105
- M. Farsari, F. Claret-Tournier, S. Huang, C.R. Chatwin, D.M. Budgett, P.M. Birch, R.C.D. Young, J.D. Richardson, *A novel high-accuracy microstéréolithography method employing an adaptive electro-optic mask*, J. Mat. Technol., 107 (2000) 167-172
- P. Fernández, J. Blanco, C. Sichel, S. Malato, *Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors*, Catal. Today, 101 (2005) 345-352
- J.C. Ferreira, *Rapid tooling of die DMLS inserts for shoot-squeeze moulding (DISA) system*, J. Mat. Proc. Technol., 155-156 (2004) 1111-1117
- P. Fu, Y. Luan, X. Dai, *Preparation of activated carbon fibers supported TiO₂ photocatalyst and evaluation of the photocatalytic reactivity*, J. Mol. Catal. A : Chem., 221 (2004) 81-88
- R. Gorges, S. Meyer, G. Kreisel, *Photocatalysis in microreactors*, J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 167 (2004) 95-99
- M. Greul, T. Pintat, M. Greulich, *Rapid prototyping of functional metallic parts*, Computers in Industry, 28 (1995) 23-28
- C. Griffith, J.D. Daufenbach, S. Mac Millin, *Desktop manufacturing : LOM versus pressing*, Am. Ceram. Soc. Bulletin, 73 (8) (1994) 109-113
- M.L. Griffith, M.E. Schlienger, L.D. Arwell, M.S. Olivier, M.D. Baldwin, M.T. Ensz, M. Essien,
- H. Guo, F. Murray and S. C. Lee, *The development of low volatile organic compound emission house—a case study*, Build and Env., 38 (12) (2003) 1413-1422
- S. Hager, R. Bauer, G. Kudielka, *Photocatalytic Oxidation of Gaseous Chlorinated Organics Over Titanium Dioxide*, Chemosphere, 41(8) (2000) 1219-1225
- J-M. Hermann, *Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catal. Today, 53 (1999) 115-129
- C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, *Ceramic Suspension Suitable for Stereolithography*, J. Eur. Cer. Soc., 18 (1998) 583-590
- M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chem. Rev., 95 (1995) 69-96
- L. Hongmin, L. Zhiwei, Y. Xiaojiang, S. Wenfeng, *Kinetic analysis of photocatalytic oxidation of gas-phase formaldehyde over titanium dioxide*, Chemosphere, 60 (2005) 630-635

- Md. M. Hossain, G. B. Raupp, *Polychromatic radiation field model for a honeycomb monolith photocatalytic reactor*, Chem. Eng. Sci., 54 (1999) 3027-3034
- C.W. Hull, *Apparatus for production of three dimensional objects by stereolithography*, US Pat. 4,475,330, (1984)
- Y. Hu, C. Yuan, *Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols*, J. Crystal Growth, 274 (2005) 563-568
- International Journal of Photoenergy (IJP), Article ID, (2006)
- W. A. Jacoby, D. M. Blake, *Photocatalytic reactor with flexible supports*, Pat. Num. US5449443, (1995)
- W.K. Jo, K.H. Park, *Heterogenous photocatalysis of aromatic organic compounds (OCs) for non occupational indoor air application*, Chemosphere, 57 (2004) 555-565
- S. J. Kalita, S. Bose, H. L. Hosick, A. Bandyopadhyay, *Development of controlled porosity polymer-ceramic composite scaffolds via fused deposition modeling*, Mat. Sci. Eng., C23 (2003) 611-620
- M. Kang, J. Ho Lee, *Preparation of TiO₂ film by the MOCVD method and analysis decomposition of TCE using in situ FT-IR spectroscopy*, J. Mol. Catal. A : Chem., 193 (2003) 273-283
- S. Kataoka, M. I. Tejedor-Tejedor, J. M. Coronado, M. A. Anderson, *Thin-film transmission IR spectroscopy as an in situ probe in the gas-solid interface in photocatalytic processes*, J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 163 (2004) 323-329
- Y.P. Kathuria, *Microstructuring by selective laser sintering of metallic powder*, Surface Coating Technol., 116-119 (1999) 643-647
- N. Keller, G. Rebmann, E. Barraud, O. Zahraa, V. Keller, *Macroscopic carbon nanofibers for use as photocatalyst support*, Catal. Today, 101 (3-4) (2005) 3223-329
- S. B. Kim, S. C. Hong, *Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds*, Appl. Catal. B : Env., 35 (2002) 305-315
- Y.V. Kolen'ko, B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, *Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method*, Appl. Catal. B : Env., 54 (2004) 51-58
- S. A. Larson, J. A. Widegren, and J. L. Falconer, *Transient Studies of 2-Propanol Photocatalytic Oxidation on Titania*, J. Catal., 157 (1995), 611-625
- B.H. Lee, J. Abdullah, Z.A. Khan, *Optimization of rapid prototyping parameters for production of flexible ABS object*, J. Mat. Proc. Technol., 169 (1) (2005) 54-61
- K. Lee, N.H. Lee, S.H. Shin, H.G. Lee, S.J. Kim, *Hydrothermal synthesis and photocatalytic characterization of transition metals doped nano TiO₂ sols*, Mat. Sci. And Eng., B129 (2006) 109-115
- J.F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J.P. Franck, Y. Jacquin, C. Marcilly, G. Matino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Surgier, H. Van Langeghem, *Catalyse de contact*,

conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels (Institut Française du Pétrole) Ed. Technip. (1978)

M. Lewandowski, D.F. Ollis, *A Two-Site kinetic model simulating apparent deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics on titanium dioxide (TiO₂)*, Appl. Catal. B : Env., 43 (2003) 309-327

X.Z. Li, F.B. Li, C.L. Yang, W.K. Ge, *Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation*, J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 141 (2001) 209-217

F.B. Li et X.Z. Li, 2002, *The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst*, Chemosphere, 48 (2002) 1103-1111

A. Licciulli, C. Esposito Corcione, A. Greco, V. Amicarelli, A. Maffezzoli, *Laser stereolithography of ZrO₂ toughened Al₂O₃*, J. Euro. Ceram. Soc., 25 (2005) 1581-1589

J. Liqiang, S. Xiaojung, X. Baifu, W. Baiqi, C. Weimin, F. Honggang, *The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity*, J. of Solid State Chem., 177 (2004) 3375-3382

N. N. Lichtin, M. Avudaithai, E. Berman, A. Grayfer, *TiO₂-photocatalysed oxidative degradation of binary mixtures of vaporized organic compounds*, Solar Energy, 56 (5) (1996) 377-385

V. Loubère, S. Moneret, S. Corbel, *Microstéréolithographie utilisant un écran générateur de masque*, Revue internationale de CFAO et d'informatique graphique, 13 (1998) 31-43

S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richer, *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*, Appl. Catal. B : Env., 37 (2002) 1-15

S. Malato, *Solar detoxification*, chapitre 6, Edition de l'UNESCO, (2001)

K. Maeda, T.H.C. Childs, *Laser sintering (SLS) of hard metal powders for abrasion resistant coatings*, J. Mat. Proc. Technol., 149 (2004) 609-615

S.H. Massod, W.Q. Song, *Development of new metal/polymer materials for rapid tooling using Fused deposition modelling*, Materials and design, 25 (2004) 587-594

O.A. McLoughlin, S.C. Kehoe, K.G. McGuigan, E.F. Duffy, F. Al Touati, W. Gernjak, I. Oller Alberola, S. Malato Rodríguez, L.W. Gill, *Solar disinfection of contaminated water: a comparison of three small-scale reactors*, Solar Energy, 77 (2004) 657-664

Y. Meng., X. Huang, Y. Wu, X. Wang, Y. Qian, *Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities*, Env. Poll., 117 (2002) 307-313

M. Mehrvar, W. A. Anderson, M. Moo-Young, *Preliminary analysis of a tellerette packed-bed photocatalytic reactor*, Adv. Env. Res., 6 (2002) 411-418

A. Mills et S. Le Hunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*, J. of Photochem. Photobiol. A: Chem., 108 (1997) 1-35

M. Mohseni, *Gas phase trichloroethylene (TCE) photooxidation and byproduct formation: photolysis vs titania/silica based photocatalysis*, Chemosphere, 59 (2005) 335-342

- R. Molinari, M. Mungari, E. Drioli, A. Di. Paola, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello, *Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification*, Catal. Today, 55 (2000) 71-78
- M. Ni, M. K.H. Leung, D. Y.C. Leung, K. Sumathy, *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production*, Ren. Sust. Ener. Rev., (2005)
- C. Nicoletta, M. Rovatti, *Mathematical modeling of monolith reactors for photocatalytic oxidation of air contaminants*, Chem. Eng. J., 69 (1998) 119-126
- B. Ódonnchadha, A. Tansey, *A note on rapid metal composite tooling by selective laser sintering*, J. Mat. Proc. Technol., 153-154 (2004) 28-34
- D. F. Ollis, H. Al-Ekabi, *Photocatalytic purification and treatment of water and air*, Elsevier Science Publisher (1993)
- D. F. Ollis, *Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water*, Surface Chem. and Catal., 3 (6) (2000) 405-411
- S. M. Ould-Mame, O. Zahraa, M. Bouchy, *Photocatalytic Degradation of Salicylic Acid on Fixed TiO₂ – Kinetic Studies*, Inter. J. Photoener., 2 (2000) 59-66
- N.J. Peil, M.R. Hoffmann, *Mathematical Model of a Photocatalytic Fiber-Optic cable Reactor for Heterogeneous Photocatalysis*, Env. Sci. Technol., 32 (1998) 398-404
- J. Peral, D.F. Ollis, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas phase organics for air purification : Acetone, I-butanol, butyraldehyde, and m-xylène oxidation*, J. Catal., 136 (1992) 554-565
- D.T. Pham, R.S. Gault, *A comparison of rapid prototyping technologies*, Int. J. Mach. & Manu., 38 (1998) 1257-1287
- Piazza R., *Thermal forces: colloids in temperature gradients*, J. of physics : Condensed Matter, 16 (2004) 4195-4211
- P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, *Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis*, Catal. Today, 63 (2000) 363-369
- C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand, *Kinetic study of ketones photocatalytic oxidation in gas phase using TiO₂-containing paper : effect of water vapor*, J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 163 (2004) 425-431
- G. B. Raupp, A. Alexiadis, Md. M. Hossain, R. Changrani, *First-principles modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification*, Catal. Today, 69 (2001) 41-49
- K. T. Ranjit and B. Viswanathan, *Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ catalysts*, J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 108(1) (1997) 79-84
- D. G. Ritchie, *Photocatalytic fluid purification apparatus having helical nontransparent substrate*, Pat. Num. US5069885, (1991)
- E. Saadjian, *Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques*, Polytechnica, 2^{ème} édition (1998)

- B. Sanchez, A. I. Cardona, M. Romero, P. Avila, A. Bahamonde, *Influence of temperature on gas-phase photoassisted mineralization of TCE using tubular and monolithic catalysts*, Catal. Today, 54 (1999) 369-377
- M.L. Sauer, D.F. Ollis, *Photocatalysed Oxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Humidified Air*, J. Catal., 158 (1996) 570-582
- J. Say, R. Bonnacaze, A. Heller, S. Sitkiewitz, E. Heller, P. Haugsjaa, *Apparatus for photocatalytic fluid purification*, Pat. Num. US6063343, (2000)
- G. Scacchi, M. Bouchy, J-F Foucaut, O. Zahraa, *Cinétique et catalyse*, Lavoisier, Tec&Doc (1996)
- N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol : chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semi-conductors*, J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 85 (1995) 247-255
- N. Serpone, *Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogenous photocatalysis*, J. Photochem. Photobiol A : Chem., 104 (1997) 1-12
- A. Sirisuk, C. G. Hill Jr., M. A. Anderson, *Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings*, Catal. Today, 54 (1999) 159-164
- SRI Consulting Report, (2001)
- J. N. Stuecker, J. E. Miller, R. E. Ferrizz, J. E. Mudd, J. Cesarano, III, *Advanced Support structures for Enhanced Catalytic Activity*, Ind. Eng. Chem. Res., 43 (2004) 51-55
- C. Su, B.-Y. Hong, C.-M. Tseng, *Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide*, Catal. Today, 96 (2004) 119-126
- R.D. Sun, A. Nakajima, I. Watanabe, K. Hshimoto, *TiO₂-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds*, J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 136 (2000) 111-116
- M. J. Tari, A. Bals, M. Y. Lin and H. Thomas Hahn, *Rapid prototyping of composite parts using rein molding and laminated object manufacturing*, Composites Part A, 29A (1998) 651-661
- K. Thrimurthulu, P. M. Pandley, N. Venkata Reddy, *Optimum part deposition orientation in fused deposition modelling*, Int. J. Mach. Tools & Manu., 44 (2004) 585-594
- M. Trillas, J. C. Peral, X. Domknech, *Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂*, Appl. Catal. B : Env., 5 (1995) 377-387
- Tsekov, Smirniotis, *Radiation field in continuous annular photocatalytic reactors : role of lamp size*, Chem. Eng. Sci., 52, (1997) 1667-1671
- T. Tsuru, T. Kann-no, T. Yoshioka, M. Asaeda, *A photocatalytic membrane reactor for gas-phase reactions using porous titanium oxide membranes*, Catal. Today, 82 (2003) 41-48
- J. Villermaux, *Génie de la réaction chimique, Conception et fonctionnement des réacteurs*, Lavoisier, TEC&DOC, 2^{ème} tirage corrigé (1995)

- K-H. Wang, H-H. Tsai, Y-H. Hsieh, *The kinetic of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bead*, Appl. Catal. B : Env., 17 (1998) 313-320
- K-H. Wang, J-M. Jehng, Y-H. Hsieh, C-Y. Chang, *The reaction pathway for the heterogeneous photocatalysis of thrichloroethylene in gas phase*, J. Haz. Mat., B90 (2002) 63-75
- C-Y. Wang, J. Rabani, D. Bahnemann, J. K. Dohrmann, *Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation in the presence of various TiO₂ photocatalysts*, J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 148 (2002) 169-176
- W. Wang, Y. Ku, *The light transmission and distribution in an optical fiber coated with TiO₂ particles*, Chemosphere, 50 (2003) (1) 999-1006
- W. Wang, Y. Ku, *Photocatalytic degradation of gazeous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor*, J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 159 (2003) (2) 47-59
- J. L. Williams, *Monolithic structures, materials, properties and uses*, Catal. Today, 69 (2001) 3-9
- T. Wohlers, Wohlers associates, *State of the Industry ad Technology Update*, (2003)
- G. Wu, N. A. Langrana, R. Sadanji, S. Danforth, *Solid freeform fabrication of metal components using fused deposition of metals*, Materials and Design, 23 (2002) 97-105
- C. Wu, Y. Yue, X. Deng, W. Hua, Z. Gao, *Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations*, Catal. Today, 93-95 (2004) 863-869
- J.-F. Wu, C.-H. Hung, C.-S. Yuan, *Kinetic modeling of promotion and inhibition of temperature on photocatalytic degradation of benzene vapor*, J. of Photochem. Photobiol. A : Chem., 170 (2005) 299-306
- Y. Xu, C. H. Langford, *Enhanced Photoactivity of Titanium(IV) Oxide Supported on ZSM5 and Zeolite A at Low Coverage*, J. Phys. Chem., 99 (1995) 11501-11507
- P. Yang, C. Lu, N. Hua, Y. Du, *Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ et Eu³⁺ ions for photocatalysis*, Materials Letters, 57 (2002) 794-801
- R. Ye, J. E. Smugeresky, B. Zheng, Y. Zhou, E. J. Lavernia, *Numerical modeling of the thermal behaviour during the LENS[®] process*, Mat. Sci. Eng., A 428 (2006) 47-53
- S. Yi, F. Liu, J. Zhang, S. Xiong, *Study of the key technologies of LOM for funcitonal metal parts*, J. Mat. Proc. Technol., 150 (2004) 175-181
- K. Youl Jung, S. Bin Park, *Anatase-phase titania: preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene*, J. of Photochem. Photobiol. A : Chem., 127 (1-3) (1999) 117-122
- H. Yumoto, S. Matsudo, K. Akashi, *Photocatalytic decomposition of NO₂ on TiO₂ films prepared by arc ion plating*, Vacuum, 65 (2002) 509-514
- O. Zahraa, C. Dorion, S.M. Ould-Mame and M. Bouchy, *Titanium dioxide films for photocatalytic studies of water pollutants*, J. Adv. Ox. Technol., 4 (1999) 40-46

S. Zhang, N. Fujii, Y. Nosaka, *The dispersion effect of TiO₂ loaded over ZSM-5 zeolite*, J. Mol. Catal. A : Chem., 129 (1998) 219-224

Z. Zhang, B. Zhou, Y. Zheng, P. Gu, *Model layout for solid ground curing rapid prototyping processes*, Robo. Comp. Int. Manu., 18 (2002) 41-51

J. Zhao, X. Yang, *Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review*, Build. Env., 38 (2003) 645-654

H.H. Zhu, L. LU, J.Y.H. Fuh, *Development and characterisation of direct laser sintering of Cu-based metal powder*, J. Mat. Proc. Technol., 140 (2003) 314-317

G-M. Zuo, Z-X Cheng, H. Chen, G-W. Li, T. Miao, *Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds*, J. Haz. Mat., B128 (2006) 158-163

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Sylvie BEGIN-COLIN, Professeur, IPCMS, ECPM, Strasbourg

Monsieur Didier ROBERT, Maître de Conférences, Université Paul Verlaine, IUT, Saint-Avold

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur FURMAN Mark

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Conception et fabrication par stéréolithographie d'un catalyseur monolithique en vue
de l'intensification du procédé photocatalytique pour la dépollution de l'air"**

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 28 novembre 2006

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

Conception et fabrication par stéréolithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photocatalytique pour la dépollution de l'air

Ce travail a pour objet d'améliorer les performances d'un réacteur photocatalytique tubulaire de traitement des COVs, en le garnissant avec des supports structurés et imprégnés de TiO_2 . Grâce à un montage adapté, l'efficacité du réacteur est suivie en mesurant le taux de conversion du méthanol, choisi comme polluant modèle. Différentes géométries de support catalytique ont été fabriquées par stéréolithographie. Parmi toutes les géométries testées, la structure alvéolaire, constituée de canaux verticaux pour le passage du fluide et de canaux horizontaux pour le passage de la lumière, permet une efficacité optimale du réacteur. La modélisation du réacteur, tenant compte de la distribution de la lumière dans le support, montre que le transfert de matière est limitant lorsque le diamètre des canaux est plus petit que 4 mm. En revanche, lorsque le diamètre des canaux est supérieur à 5 mm, le manque d'efficacité est dû à une diminution de l'absorption de la lumière incidente.

Mots clés : Photocatalyse, composés organiques volatils, méthanol, dioxyde de titane, modélisation, stéréolithographie, Langmuir-Hinshelwood

Conception and fabrication by stereolithography of a monolithic catalysts in view to increase the efficiency of the photocatalytic process for air treatment

The aim of the work is to improve the efficiency of a photocatalytic tubular reactor for VOCs abatement, while loading it with structured catalytic supports impregnated of TiO_2 . Thanks to a photocatalytic set-up, the efficiency of the reactor is followed by measuring the conversion rate of a model pollutant: methanol. Different geometries of support have been made by stereolithography. Among all tested geometries, the alveolar structure, composed of vertical channels for light penetration, and horizontal channels for the circulation of the gas flow, leads to an optimal degradation of the pollutant. The modelling of the reactor, taking into account the light distribution, shows that the mass transfer is limiting when the diameter of the channels is smaller than 4 mm. On the other hand, when the diameter of the channels is bigger than 5 mm, the lack of efficiency is due to a reduction of the absorption of the incident light by the catalytic surface.

Keywords: Photocatalysis, volatile organic compounds, methanol, titanium dioxide, modelling, stereolithography, Langmuir-Hinshelwood